

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Bachelorarbeit

Im Studiengang Physik

vorgelegt von

Viktor Adam

geboren in

Wolodarskoje, Kasachstan

Mai 2016

Design und Charakterisierung einer Wasserclusterquelle für den Einsatz an FLASH

Diese Bachelorarbeit wurde am
Max-Planck-Institut für Kernphysik Heidelberg
in der Arbeitsgruppe „Quantendynamik und -Kontrolle“ und am
Freie-Elektronen-Laser in Hamburg unter Betreuung von
Priv.-Doz. Dr. Robert Moshammer
durchgeführt.

Abstract

Here english text.

Zusammenfassung

Hier deutscher Text.

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation	9
2 Experimentelle Realisierung	11
2.1 Reaktionsmikroskop	11
2.1.1 Spektrometer	12
2.1.2 Detektor	13
2.2 Cluster	17
2.2.1 Definition	17
2.2.2 Überschallexpansion	19
2.2.3 Clusterbildung	22
3 Technische Umsetzung	27
3.1 Quelle	27
3.2 Skimmer	31
3.3 Jetstufen	33
4 Experiment	35
4.1 Messungen an FLASH	35
4.1.1 Aufbau	35
4.1.2 Flugzeitspektren	36
4.1.3 Detektorbilder	37
4.1.4 Auswertung	40
4.2 Testmessungen der neuen Wasserdüse	42
4.2.1 Ausrichtung der Jetdüse	42
4.2.2 Heiztest	44
4.3 Wassercluster	46
5 Zusammenfassung	47
6 Anhang	49

1 Motivation

Siehe S 105 TuBerlinICDmit wasser2011design

Wasser ist auf der Erde ein allgegenwärtiges Molekül, das den Grundstein allen Lebens darstellt. Deswegen ist es eine Aufgabe der Wissenschaft, möglichst alle Vorgänge, die in und wegen Wasser vorkommen, bis ins Detail zu verstehen. Bereits gewonnenes Wissen darüber findet Anwendung in Bereichen, die von medizinischer Strahlentherapie, bis hin zu Kernkraftwerktechnologien reichen. Auch diese Arbeit steht gewissermaßen unter einem medizinischen Zeichen, denn das Ziel ist grundlegende Relaxationsvorgänge und Gleichgewichtsreaktionen in Wasser auf Grundlagenbasis untersuchen. Und da der menschliche Körper zu ca. 70% aus Wasser besteht und gerade die DNA sich in wässriger Umgebung befindet, ist es wichtig die genannten Vorgänge auch in Bezug auf die Wechselwirkung mit ihr zu untersuchen und mögliche Schlussfolgerungen für die Medizin zu ziehen.

Bei Experimenten über die Fragmentation von Wasserclustern wurde beobachtet, dass sich erstaunlich oft protonisierte Wassercluster bilden, wie das Zundel-Ion (H_5O_2^+), das Eigen-Ion ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$) und den kleinsten Repräsentant davon, das Oxonium-Ion (H_3O^+). Grundlegend für deren Entstehung ist der sogenannte Protonentransfer, über dessen Dynamik noch nicht viel bekannt ist. Es existieren allerdings eine Vielzahl von theoretischen Studien und Vorhersagen über die Protonentransferdynamik für verschiedene Größen von Wasserclustern. Natürlich steigt die Genauigkeit der Berechnungen mit sinkender Komplexität der Cluster, weswegen es von Vorteil ist, zuerst Wasserdimere in dieser Hinsicht zu untersuchen. Diese sind der beste Ansatzpunkt um Protonentransferdynamik zu untersuchen(**Wiederholung**), da für die Bildung des einfachsten protonierten Clusters, dem Oxonium-Ion, nur zwei Wassermoleküle erforderlich sind:



Schafft man es die **Zeitskala?** des Protonentransfers an diesem Beispiel zu messen(**aufzulösen**), setzt man damit einen wichtigen Vergleichswert für die

1 Motivation

Theorie, da alle vorkommenden Protonentransfers darauf aufbauen. Schnorr *et al.* von der Gruppe Pfeifer am MPIK Heidelberg haben vor, genau diese Messung am DESY in Hamburg durchzuführen [SSA⁺]. Das DESY stellt den Freie-Elektronen-Laser in Hamburg (FLASH) zur Verfügung, mit dem XUV-Pulse einer Pulsdauer von wenigen 10 fs erzeugt werden können. Die **Dauer?** des Protonentransfers wird auf die selbe Größenordnung geschätzt und kann damit mit diesem Laser aufgelöst werden. Das Ziel dieser Bachelorarbeit ist es die noch fehlende Wasser-Jet-Quelle zu konstruieren, welche die für das Experiment benötigten Wasserdimere in angemessenem Anteil produziert. *Hier erwähnen dass schon versucht wurde, aber nicht praktikabel war oder gut funktioniert hat; Warum neue Düse?* Doch die Anwendungsmöglichkeiten der Wasserdüse sind nicht nur auf dieses eine Experiment beschränkt. Ein weiteres Beispiel findet man in dem Proposal von Schnorr *et al.* [SAS⁺]. Im diesem wird die von Gokhberg et al [GKKC14] veröffentlichte Idee, der gezielten Auslösung eines intermolekularen Coulomb-Zerfalls (englisch: intermolecular atomic decay, kurz: ICD) aufgegriffen. Unser Ziel wird es sein, in der entworfenen Wasserdüse, Wasser mit einem massereichen Edelgas (Xe) koexpandieren zu lassen um Xe-H₂O Moleküle zu formen. Diese sollen dann im Flash mit einem Laser zu ICD angeregt werden. Die Wellenlänge des Lasers muss dazu resonant zu einem bestimmten Übergang in Xenon sein. Dadurch, dass das Xenon einen viel größeren Wirkungsquerschnitt, als das Wasser hat (bei 100eV: 20Mbarn zu 1.8Mbarn) scheint es realistisch, das Xenon gezielt durch den Laser anzuregen, und den ICD-Prozess damit in Gang zu setzen. Und wenn die Wellenlänge nicht resonant verstimmt wird, soll kein ICD mehr stattfinden. Diese Technik wurde, u.a. auch von Gokhberg *et al.* [GKKC14], vorgeschlagen zur Tumorbehandlung eingesetzt zu werden, denn die zweiten ICD-Elektronen besitzen meist eine Energie von unter 15 eV und sind dafür bekannt Molekülbindungen effizient zu zerstören. Dazu müssten in der Praxis Zielmoleküle, mit einem den Querschnitt dominierenden Bestandteil, in die betroffene Region injiziert werden, um dort gezielt ICD anregen zu können. Diese Technik würde der Medizin bei der Tumorbehandlung weiterhelfen, doch leider ist die experimentelle Erfahrung im ICD-Feld zurzeit noch weit von der praktischen Anwendung entfernt. Wenn das Experiment glückt, wäre es das erste Mal, dass ICD gezielt auf molekularer Ebene ausgelöst und gestoppt werden kann.

Am Ende der Motivation noch kurz die Inhaltsangabe machen

2 Experimentelle Realisierung

2.1 Reaktionsmikroskop

Wie theoretisch und experimentell vielfach bestätigt, führt die Interaktion von starken Lasern mit Atomen oder Molekülen zu deren Ionisation und der Entstehung von geladenen Fragmenten ([HS11]). Um die Kinematik dieser Reaktionen im Detail verstehen zu können, müssen die Impulsvektoren aller beteiligten Fragmente bekannt sein. Reaktionsmikroskope (REMs) sind hochauflösende Impulsspektrometer, mit denen die dreidimensionalen Impulsverteilungen der Fragmente vermessen werden können und somit ein kinematisch vollständiges Verständnis der Reaktion liefern.

Das folgende Kapitel wird das Funktionsprinzip und die einzelnen Komponenten des REMs erklären und sich dabei an den Doktorarbeiten von Schnorr [Sch14] und Fechner [Fec14] orientieren.

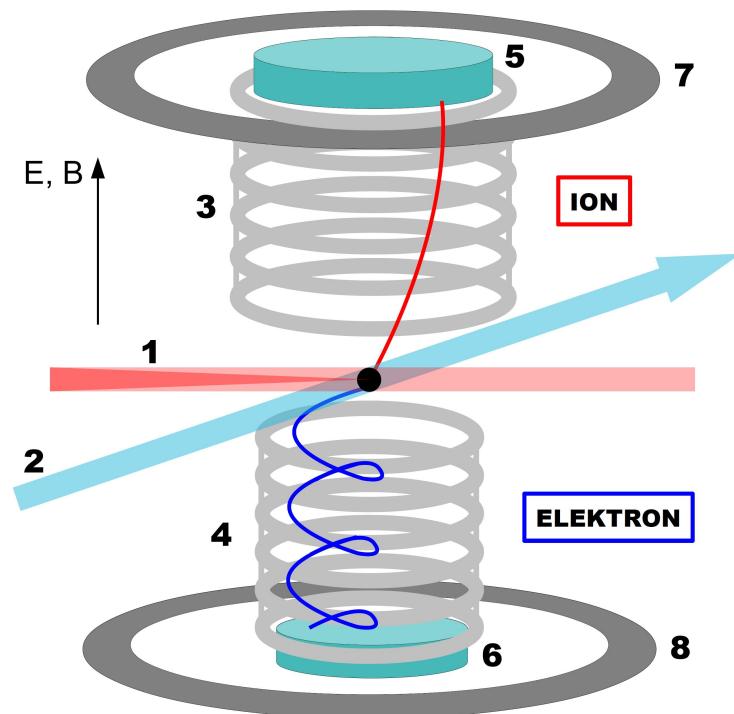


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Reaktionsmikroskopes: 1: Fokussierter Laserstrahl. 2: Kalter Überschallgasjet. (siehe Kapitel 2.2.2) 3: Spektrometer Ionenseite. 4: Spektrometer Elektronenseite. (siehe Kapitel 2.1.1) 5: Ionendetektor. 6: Elektronendetektor. (siehe Kapitel 2.1.2) 7 und 8: Helmholtz-Spulenpaar. [Sch11] (schöne Verweise überlegen)

2.1.1 Spektrometer

In der Mitte einer Ultrahochvakuumkammer ($p \approx 10^{-12}$ mbar) wird ein stark fokussierter Laser¹ im 90° Winkel mit einem kalten Gasjet gekreuzt. Im Laserfokus werden Targetatome/-moleküle ionisiert und es entstehenden positiven Ionen und Elektronen. Das Spektrometer besteht aus mehreren koaxial angebrachten und äquidistant angeordneten Metallringen, die über eine Widerstandskaskade leitend verbunden sind. Legt man an den Enden eine Spannung an, entsteht ein sehr homogenes elektrisches Feld im Inneren. Das elektrische

¹Außer Photonen werden auch Elektronen und Ionen als Projektil verwendet.
[UMD⁺03]

2.1 Reaktionsmikroskop

Feld beschleunigt die Ionen und Elektronen in entgegengesetzte Richtungen auf einen zeit- und ortsauflösenden Detektor.

Da bei einer Ionisation Elektronen und Ionen aus dem gleichen Target stammen ist der Impuls erhalten. Ionen und Elektronen besitzen eine enorme Massendifferenz und das wirkt sich in sehr verschiedenen Energien und Geschwindigkeiten der Elektronen, verglichen mit den Ionen aus. Um die leichteren und schnelleren Elektronen auf den Detektor zu lenken, ist ein sehr viel stärkeres elektrisches Feld vonnöten, als dies bei Ionen der Fall ist. Die Ortsauflösung des Detektors wird aber mit zunehmendem **E-Feld** schlechter, weil dann die Flugzeiten und die Auf trefforte von verschiedenen Ionen zu ähnlich werden. Um alle Ionen und Elektronen mit hoher Auflösung zu detektieren, wird im REMI, mit einem externen Helmholtzspulenpaar, ein Magnetfeld erzeugt. Dieses zwingt die Elektronen auf Spiralbahnen um die Spektrometerachse, während der Effekt für Ionen klein ist. Trotz der somit komplizierteren Flugbahnen, kann aus dem Auf treffort und der Flugzeit der dreidimensionale Impuls der Fragmente berechnet werden.

2.1.2 Detektor

Der orts- und zeitauflösende Detektor besteht aus zwei Komponenten, dem(?) Micro-Channel Plate (kurz: MCP) und der Delayline-Anode. Das MCP detektiert den Auf treffzeitpunkt des geladenen Teilchens und verstärkt das Signal für die Delayline-Anode. Die Delayline-Anode detektiert im Anschluss den Auf treffort des Teilchens. **In Abbildung (2.2) ist der Detektor schematisch dargestellt.**

In den Folgenden beiden Abschnitten wird die Funktionsweise der beiden Komponenten näher besprochen.

2 Experimentelle Realisierung

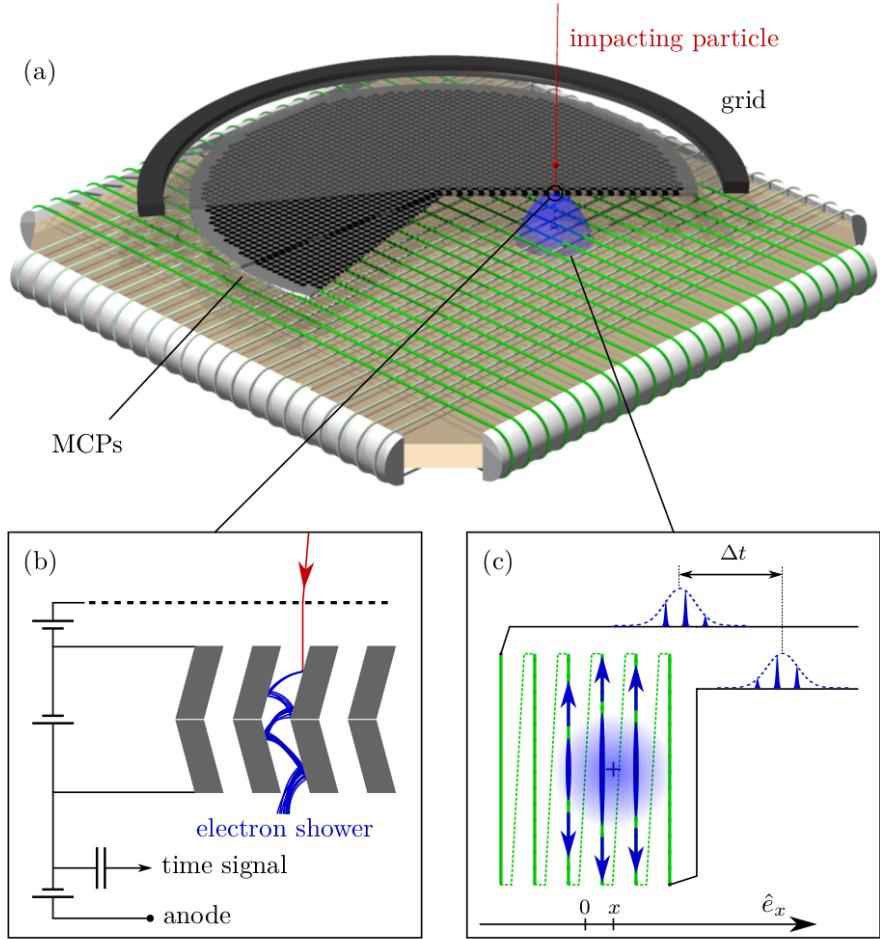


Abbildung 2.2: a) Orts- und Zeitauflösender Detektor eines Reaktionsmikroskopies. b) Zwei gestapelte MCPs. Geladenes Teilchen (roter Pfeil) trifft auf die MCP Innenwand und löst Sekundärelektronen aus. Durch die anliegende Spannung beschleunigt, lösen diese Elektronen bei Kontakt mit der Innenwand weitere Elektronen aus, bis der Elektronenschauer aus dem MCP austritt c) Prinzip der Positionsbestimmung der Delay-Line-Anode. Elektronenschauer trifft auf den Kupferdraht und sorgt für eine lokal erhöhte Ladungsdichte. Diese breitet sich entlang des Drahtes aus und kann an beiden Drahtenden nachgewiesen werden. Die Zeitdifferenz dieser Signale ist eindeutig mit dem Auftreffort verknüpft. [Fec14]

Multi-Channel Plate

Ein MCP ist eine ca. 1mm dünne Glasplatte, die homogen mit mikroskopisch kleinen Kanälen (Innendurchmesser $\approx 25\mu\text{m}$) versehen ist. Die Kanäle auf dem MCP sind typischerweise um 8° gegen die Oberflächennormale geneigt, um zu gewährleisten, dass eintretende Teilchen die Innenwand treffen. Zwischen den beiden Oberflächen der MCP wird eine Hochspannung von typischerweise 1200V angelegt. Trifft ein geladenes Teilchen auf die Innenwand eines solchen Kanals, werden Sekundärelektronen ausgelöst. Durch die Spannung werden die Elektronen in Richtung Delayline-Anode beschleunigt und treffen dabei weitere Male auf die Innenwand, sodass kaskadenartig ein Elektronenschauer entsteht (siehe Abb. 2.2.b). **Die Oberflächen des MCP sind mit einem geeigneten Halbleiter beschichtet, der die Austrittsarbeit von Elektronen verringert und damit die Effizienz erhöht. Warum auf Oberfläche?**

In der Regel werden mehrere MCPs gestapelt, um die Verstärkung zu erhöhen. Die Kanäle werden beim Stapeln verschieden orientiert angeordnet, um die Anzahl der Wandkontakte der Elektronen zu maximieren. Durch das Auslösen des Elektronenschauers fällt die Spannung über dem MCP schlagartig ab. Dieses Signal wird ausgelesen und stellt, durch die Differenz mit dem externen Triggersignal des Lasers, die Flugzeit des Teilchens dar.

Delayline-Anode

Der austretende Elektronenschauer trifft anschließend auf die Delayline-Anode [SW88], während sie sich durch die abstoßende Coulombkraft unter den Elektronen aufweitet. Eine solche Delayline-Anode besteht aus einem Kupferdraht, der in gleichmäßigen Abständen um eine isolierende Keramik gewickelt wurde. Trifft der Elektronenschauer auf das Kupferkabel der Delayline-Anode, entsteht eine lokal erhöhte Ladungsdichte, welche sich zu beiden Enden des Drahtes ausbreitet und dort detektiert wird. Die Zeitdifferenz Δt zwischen den Signalen hängt linear mit der Auftreffposition des Elektronenschauers zusammen (siehe Abb. 2.2.c). Um die Auftreffkoordinate zu bestimmen, nutzt man die Formel

$$x = c_{w,x} \Delta t , \quad (2.1)$$

wobei x die Position senkrecht zu den Wicklungen beschreibt und $c_{w,x} = \text{const}$ die effektive Signalausbreitungsgeschwindigkeit in diese Richtung ist. Um einen zweidimensionalen Auftreffort zu erhalten, wird eine zweite Kupferdrahtwick-

2 Experimentelle Realisierung

lung rechtwinklig zu der ersten orientiert angebracht (siehe Abb. 2.2 a)). **Dadurch, dass das (Ladungs-)Signal die gesamte Drahtlänge durchläuft, ist die Summe der beiden Zeitsignale an den Enden vordefiniert.** Mithilfe dieser Zeitsummenbedingung können auch mehrere Teilchen gleichzeitig(?, oder $\pm 8\text{ns}$) ortsaufgelöst werden.

Könnte noch beschreiben, dass es einen zweiten Draht gibt, Hintergrund, und dann Spannung an der Anode anliegt, die die Elektronen beschleunigt.

2.2 Cluster

Da bei typischen Reaktionen liegen die zu messenden Impulse der erzeugten Ionen in der Größenordnung von einer atomaren Einheit, und damit die Energien im meV-Bereich. Um diese Vorgänge mit einem REMI aufzulösen ist ein kalter Targetstrahl essentiell, da die mittlere kinetische Energie von Gasen bei Raumtemperatur bei ca. 40 meV liegt [Kur07]. Ein Überschall-Gasjet kann eine innere Temperatur der Teilchen von unter einem Kelvin erreichen. Der Prozess der Überschallexpansion fördert zudem die Entstehung von Clustern, wie sie für die in Kapitel 1 vorgestellten Experimente erforderlich sind.

In den folgenden Abschnitten wird näher auf Cluster und deren Entstehung durch Überschallexpansion eingegangen.

2.2.1 Definition

Als Cluster bezeichnet man Agglomerate aus Atomen oder Molekülen. Diese können bei kleinen Exemplaren zwei bis mehrere Hundert Teilchen enthalten und bei großen Clustern aus bis zu ca. 10^6 Teilchen bestehen. Je nach Größe besitzen Cluster verschiedene Eigenschaften und bilden damit eine Brücke zwischen der Atomphysik, der Molekülphysik und der Festkörperphysik. Cluster können im Allgemeinen auf zwei Wege **produziert** werden. Einerseits kann man sie aus ihren einzelnen Bestandteilen zusammensetzen (z.B. **ultrakalte Stöße**, Kondensation aus der Gasphase), andererseits können sie durch Abspaltung von größeren Agglomeraten gewonnen werden (z.B. Abspaltung durch Teilchenbeschuss) [Bar07].

Bei kleinen Clustern lassen sich alle Eigenschaften anhand der Atom- und Molekülphysik beschreiben. Ähnlich wie beim Atom besitzen kleine Cluster diskrete Energieniveaus. Bis zu einer gewissen Größe strukturieren sich die Cluster beim Hinzukommen eines weiteren Atoms vollständig um und verändern auf diese Weise ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sobald das Cluster eine Größe von etwa 100 Atomen oder Molekülen erreicht, kann man allmählich die Anordnung in einer Gitterstruktur wie bei Festkörpern beobachten. Auch die anfangs diskreten Energieniveaus gehen langsam in ein kontinuierliches Energieband über ([BMP88] [Gen08]). Mikrokristalle sind Cluster, die aus ca 1000 Atomen oder Molekülen bestehen. Diese besitzen einige Eigenschaften von Festkörpern. Bei Clustern in der Größe von etwa 50000 Konstituenten kann man von Festkörpern sprechen, da sie diesen in allen Eigenschaften

2 Experimentelle Realisierung

ähneln [Gen08]. Cluster können aus fast jeder Art von Atomen oder Molekülen erzeugt werden. Homogene **Aggregate** werden nach ihren Bindungstypen und mittleren Bindungsenergie (BE) pro Atom oder Molekül unterschieden [Jor84]. Zur Gruppe der schwachgebundenen Cluster zählen die durch van-der-Waals Wechselwirkung **stabilisierten** Cluster. Van-der-Waals Cluster sind mit einer mittleren Bindungsenergie von $BE \leq 0,3$ eV, die am schwächsten gebundenen Cluster. Die Dipol-Wechselwirkung erlaubt es Moleküle ohne permanentes Dipolmoment oder Edelgase zu Clustern, wie z.B. He_n zu formen. Die Größe dieser Cluster bleibt wegen der schwachen Bindung meist bei $n < 10$.

Die Gruppe der moderat gebundenen Cluster enthält Molekülcluster und wasserstoffbrückengebundene Cluster. *Die höhere Energie erlaubt typische Clustergrößen von $n \approx 10^2$.* Cluster wie $(HF)_n$ oder $(H_2O)_n$ werden durch Wasserstoffbrückenbindungen realisiert. Die Dipol-Dipol-Anziehung hält diese Cluster mit einer mittleren Bindungsenergie von $BE \approx 0,3 - 0,5$ eV zusammen. Polare organische Moleküle bilden durch Van-der-Waals-Wechselwirkung und schwache kovalente Anteile sogenannte Molekülcluster mit einer mittleren Bindungsenergie von $BE \approx 0,3 - 1$ eV. $(I_2)_n$ oder $(As_4)_n$ sind Repräsentanten molekularer Cluster.

Einen Übergang zwischen den moderat und den stark gebundenen Clustern stellen die metallischen Cluster dar. Diese bilden untereinander eine metallische Verbindung mit einem halbvollen Band delokalizierter Bindungselektronen. Die mittlere Bindungsenergie beträgt hierbei $BE \approx 0,5 - 3$ eV.

Zu den stark gebundenen Clustern zählen kovalente und ionische Cluster. Kovalente Cluster sind auch als konventionelle Moleküle bekannt. Durch Elektronenpaarbindungen werden mittlere Bindungsenergien (**plural?**) von $BE \approx 1 - 4$ eV erreicht. Fullerene sind **namhafte** kovalente C_n -Cluster. Bei ionischen Clustern weisen die Bestandteile einen großen Unterschied in Elektronegativität auf. (**führt EN zu Coulomb-WW?**) Die resultierende Coulombwechselwirkung führt zu einer mittleren Bindungsgesnergie von $BE \approx 2 - 4$ eV. Zu Vertretern dieser Cluster gehören $(NaCl)_n$ und $(CaF_2)_n$.

Jortner ist die Referenz zu allen. Jedesmal wiederholen oder reicht am Anfang? Das Ziel der Arbeit ist Wassermikrocluster zu erzeugen.. Sollte in Motivation erwähnt werden

2.2.2 Überschallexpansion

Die Überschallexpansion ist ein adiabatischer Prozess, bei dem Gas durch eine kleine Öffnung von einem Bereich mit hohem Druck, in einen Bereich mit niedrigem Druck strömt. Dabei wird auf Grund von Stößen der Translationsimpuls der Gaspartikel ausgerichtet. Die kinetische Energie der ungerichteten Bewegung (Wärme) wird in gerichtete Bewegungsenergie (Geschwindigkeit) umgewandelt. Da bei adiabatischen Prozessen kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, bedeutet dies eine Abkühlung des Gases [BS22]. Dieser thermodynamische Effekt ermöglicht Endgeschwindigkeiten von über 1000 m/s bei Endtemperaturen von unter 1 K [Mül12]. Solche niedrigen Temperaturen ermöglichen es schwache van-der-Waals Cluster, wie ${}^4\text{He}_2$ zu erzeugen, obwohl ein solches Heliumdimer mit einer Bindungsenergie von $1,013 \cdot 10^{-7}$ eV (BE $\hat{\equiv} 1,176$ mK [LB07]) die bisher schwächste bekannte **Molekülbindung** besitzt [LMK⁺⁹³].

Die nachfolgende genauere Betrachtung der Prozesse und Formeln, die bei der Clusterbildung durch Überschallexpansion eine Rolle spielen, folgt den Darstellungen von Miller [SBL88] und Müller [Mül13].

Expandiert Gas mit Volumen V aus einem Reservoir mit Temperatur t_0 und Druck p_0 adiabatisch ($\delta S = 0$), folgt die Druckabnahme der thermodynamischen Gesetzmäßigkeit

$$pV^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const}, \text{ mit } \gamma = c_p/c_v = (f+2)/f. \quad (2.2)$$

Der Exponent γ hängt von der Anzahl der aktiven Freiheitsgrade² f ab und kann als Quotient aus der isobaren und isochoren Wärmekapazität, c_p und c_v , experimentell bestimmt werden.

Nimmt man an, dass bei der Überschallexpansion die gesamte thermische Energie in kinetische Energie umgewandelt wird, erhält man folgende Formel für die Endgeschwindigkeit des Gasjets.

$$v_\infty = \sqrt{2 \int_{T_0}^{T_\infty \ll T_0} c_{p,\text{mol}} dT} = \sqrt{\frac{2R}{W} \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) T_0} \quad (2.3)$$

Wobei der Zusammenhang für ideale Gase

$$c_{p,\text{mol}} = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \left(\frac{R}{W} \right) \quad (2.4)$$

² $f = 3$ für einatomige Gase, $f = 5$ für zweiatomige Gase, $f = 6$ für Wasser [Mül13]

2 Experimentelle Realisierung

verwendet wurde. R steht für die universelle Gaskonstante, W kennzeichnet das Molekulargewicht des verwendeten Gases und T_0 steht für die Düsentemperatur. Bei Gasgemischen muss man die, nach ihrem atomaren Anteil gewichteten, Mittelwerte $\bar{c}_{p,mol}$ und \bar{W}_{mol} verwenden. Vergleicht man die Endgeschwindigkeit v_∞ mit der Schallgeschwindigkeit c für ideales Gas

$$v_\infty = \sqrt{\frac{R\gamma}{W} T_0 \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right)} = c \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma - 1} \right) \frac{T_0}{T}} \text{ mit } c = \sqrt{\frac{R\gamma}{W} T} \quad (2.5)$$

sieht man, dass v_∞ größer ist als c , weil die Temperatur des expandierten Gases T sehr viel kleiner ist, als die Düsentemperatur T_0 und der Faktor $\sqrt{(2/\gamma - 1)} = 2,45$ (mit $\gamma = 8/6$ bei Wasser) den Unterschied verstärkt. Die Machzahl

$$M(\vec{r}) = v(\vec{r})/c(p(\vec{r})) \quad (2.6)$$

ist bei der Überschallexpansion eine wichtige Größe, die skalar in vielen thermodynamischen Rechnungen eine Rolle spielt und vektoriell betrachtet das Strömungsfeld an jedem Ort \vec{r} charakterisiert.

Sofern das Verhältnis von Stagnationsdruck zu Hintergrunddruck $p_0/p_b > 2.1$ beträgt breitet sich das Gas nach Austritt aus der Düse mit Überschallgeschwindigkeit aus, was eine Machzahl $M > 1$ bedeutet [SBBL88]. Das hat zur Folge, dass der Gasstrom zunächst unabhängig von jeglichen externen Randbedingungen ist. Dieser Effekt röhrt daher, dass sich Information „nur“ mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet und der Teilchenstrom schneller als diese ist. Doch obwohl der Gasstrom nichts von Randbedingungen „weiß“, muss er sich nach ihnen richten. Deswegen bilden sich nach kurzer Zeit Schockwellen aus, die aus Teilchen bestehen, die an begrenzenden Wänden oder ähnlichen „Randbedingungen“ abprallen und auf ihrem Rückweg den Strom regulieren. Bei der Überschallexpansion bilden sich mehrere dieser Schockwellen aus (siehe Abbildung 2.3). Schockwellen sind nichtisentropische Gebiete und zeichnen sich durch starke Dichte-, Temperatur-, Geschwindigkeits- und Druckgradienten aus. Durch diese Eigenschaften kann man Schockwellen mit diversen Lichtstreutechniken sichtbar machen [MGG⁺09] (siehe Abbildung 2.4).

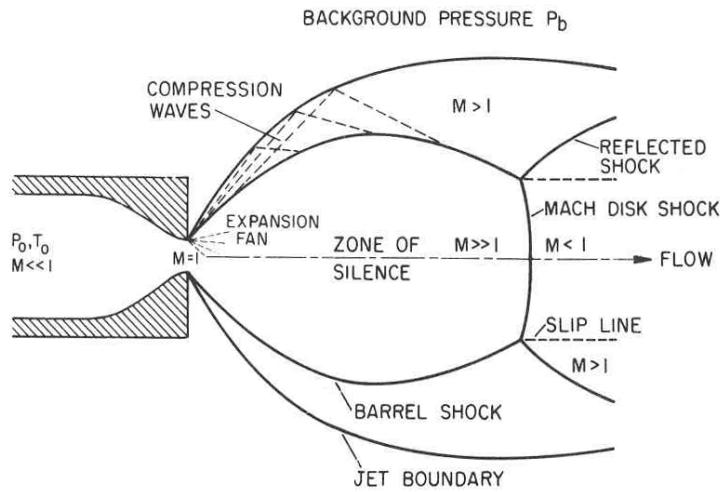


Abbildung 2.3: Übersicht der Überschallexpansion mit Schockwellenstruktur [SBBL88]

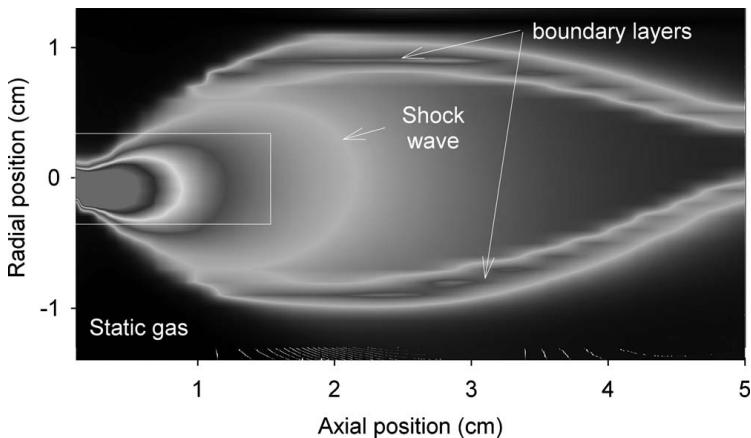


Abbildung 2.4: Druckverteilung bei einem Argon-Jet mit einer 20 μm breiten schlitzförmigen Düsenöffnung. Die gekennzeichnete Schockwelle in der Mitte begrenzt den isentropen Bereich, also die zone of silence [MGG⁺09]

Der von den Schockwellen eingegrenzte Bereich wird *zone of silence* genannt, weil er von Randbedingungen unbeeinflusst ist und sich die Teilchen in diesem Bereich überschallschnell fortbewegen. Die Lage der Schockstrukturen wird maßgeblich durch das Verhältnis von Stagnationsdruck p_0 zu Hintergrunddruck p_b der Kammer bestimmt. Eine wichtige Schockstruktur ist die sogenannte

2 Experimentelle Realisierung

Mach-Scheibe, die normal zur Ausbreitungsrichtung des Gases liegt. Trifft der Jet auf eine Schockstruktur, wird ein enormer Druck auf dessen **Konstituenten** ausgeübt. Enthält der Gasstrom z.B. empfindliche Cluster, besteht die Gefahr, dass diese zerstört werden. Das kann verhindert werden, indem man den gewünschten Teil des Teilchenstroms mit einem Skimmer (siehe Kapitel 3.2) vor der Machscheibe herausschält.

Die Position der Mach-Scheibe lässt sich mittels der empirischen Formel

$$\frac{x_m}{d} = 0.67 \sqrt{\left(\frac{p_0}{p_b}\right)} \quad (2.7)$$

bestimmen, wobei x_m die besagte Mach-Scheibenposition, ausgehend von der Düse und d die Größe der Düsenöffnung ist.

2.2.3 Clusterbildung

Vergleiche mit TUBerlinICD mit Wasser2011design

Das zur Clusterproduktion verwendete reine Wasser wird bei Temperaturen um 100 °C und einem entsprechendem Dampfdruck von ca. 1 bar durch eine kurze konische Düse geleitet (Abb. 2.5).

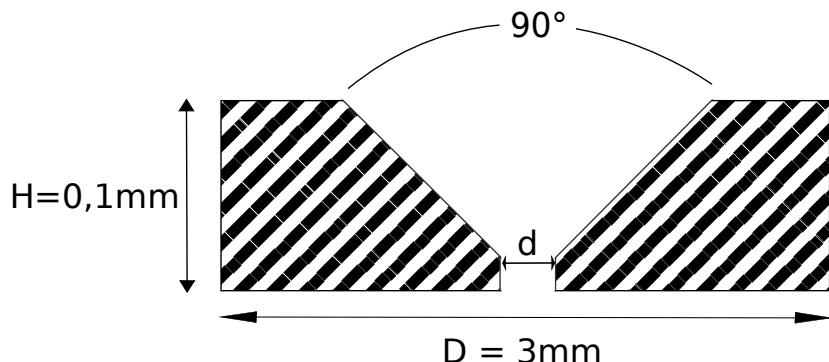


Abbildung 2.5: Abmessungen der von uns benutzten Platin-Blenden von Plano als Düse. Als Düsenöffnung d haben wir 30 µm und 50 µm benutzt. D ist der Durchmeser des Plättchens und H die Höhe. Pfeile normal nachen!

Nachdem es den engsten Querschnitt durchquert hat, kommt es zu einer starken Expansion und damit einhergehend zu einer starken Abkühlung des Gases

(Joule-Thomson-Effekt). Durch das Abkühlen werden die Relativgeschwindigkeiten der Gasmoleküle sehr klein, sodass sich ein gerichteter Teilchenstrom einstellt. Wenn die thermische Energie der Moleküle unter die Bindungsenergie eines Dimers sinkt, kann es durch Dreikörperstöße zur Agglomeration zweier Moleküle kommen. Der dritte Körper ist bei diesem Prozess wichtig zur Bewahrung der Energie und Impulserhaltung. Die entstandenen Dimere dienen nun als Kondensationskeim, an den sich weitere Moleküle anlagern können. Allerdings, gibt jeder weiter sich anlagernde Moleküle die Bindungsenergie frei, durch die sich das Cluster aufheizt. Damit wird die Stabilität natürlich eingeschränkt, was dazu führt dass einige Moleküle wieder abdampfen. Wenn ein hoher Gasdruck herrscht, sprich eine große Teilchendichte existiert, gibt es mehr Teilchen die durch Stöße mit dem Cluster die überschüssige Energie abtransportieren können und somit die Clusterbildung unterstützen. Die Größe der Cluster die bei einer Überschallexpansion lässt sich durch eine Boltzmannverteilung beschreiben, deren Breite proportional zur mittleren Clustergröße $\langle N \rangle$ ist.

Um auf die Clusterverteilungen in idealen Gasen schließen, benutzt man den empirischen Skalenparameter Γ von Hagena [Hag87]:

$$\Gamma = n_0 d^q T_0^{sq-f/2} \quad (0 < q \leq 1). \quad (2.8)$$

Für axialsymmetrische Flüsse gilt $s = (f - 2)/4$ und q ist ein Parameter der experimentell bestimmt werden muss. n_0 , T_0 und d sind die Quellendichte, die Düsentemperatur und der Düsendurchmesser.

Um Γ unabhängig von den Einheiten zu machen wird der reduzierte Skalenparameter

$$\Gamma^* = \Gamma / (r_{ch}^{q-3} T_{ch}^\alpha) \quad (2.9)$$

eingeführt mit $\alpha = q - 3$. Dabei sind

$$r_{ch} = \frac{m_{atom}}{\rho^{1/3}} \quad \text{und} \quad T_{ch} = \frac{\Delta h_{atom,0}}{k_B} \quad (2.10)$$

r_{ch} bringt hierbei die Eigenschaften des Gases in die Gleichung ein, wobei m die Atommasse und ρ die Festkörperdichte ist. T_{ch} ist die charakteristische Temperatur mit der Sublimationsenthalpie $\Delta h_{atom,0}$ bei 0 K und der Boltzmannkonstante k_B . Für Wasser wurden die Werte $r_{ch} = 3,19 \text{ \AA}$ und $T_{ch} = 5684 \text{ K}$ ermittelt [BSSB02]. Die mittlere Clustergröße ergibt sich nach Hagena als

$$\langle N \rangle = D \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^a, \quad (2.11)$$

2 Experimentelle Realisierung

wobei a und D experimentell ermittelt werden müssen. Hagena hat sich damals für $D = 33$ und $a = 2,35$ entschieden. Im Jahre 1996 haben Buck und Krohne herausgefunden, dass man die Parameter a und D abhängig von Γ^* wählen sollte um ein genaueres Ergebnis für $\langle N \rangle$ zu erhalten [BK96]. Für große Werte von $\Gamma^* > 1800$ bestätigen Sie die Originalformel von Hagena. Für einen mittleren Bereich $350 \leq \Gamma^* \leq 1800$ Sie die Formel angepasst zu

$$\langle N \rangle = 38,4 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1,64}, \quad (2.12)$$

und für $\Gamma^* < 350$ empfehlen Sie ein Polynom dritten Grades zu verwenden,

$$\langle N \rangle = \exp(2,23 + 7 \cdot 10^{-3} \Gamma^* + 8,3 \cdot 10^{-5} \Gamma^* + 2,55 \cdot 10^{-7} \Gamma^*). \quad (2.13)$$

Hier teil mit schnellerer Formel aus ICDBerlin ergänzen!

Wie schon angedeutet, lässt sich das Prinzip der Skalenparameter auch auf Wasser anwenden, obwohl sich die Thermodynamik von Wasser durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen doch sehr von der, der schwach gebundenen idealen Gasen, unterscheidet. In der Publikation von Bobbert *et al.* [BSSB02] wurden die freien Parameter aus Gleichung (2.11) für Wasser zu $a = 1,886(64)$, $D = 11,60(1,62)$ und $q = 0,634(68)$ bestimmt. Um Γ unabhängig von der Form der Düse berechnen zu können, wird der effektive Düsendurchmesser

$$d_{eff} = G(f) d / \tan(\beta); \quad \text{mit } G(f) = 0,5(f+1)^{-(f+1)/4} A^{f/2}, \quad (2.14)$$

wobei β der halbe Öffnungswinkel der Düse, d der Düsendurchmesser und A eine von Ashkenas und Sherman berechnete Kontante ist, die, bei einem dreidimensional achsensymmetrischen Fluss, den Wert $A = 3,83$ hat [BSSB02]. Damit ergibt sich für Wasser mit 6 Freiheitsgraden bei ca. 100°C $G(f = 6) = 0,933$. Zur Anwendung der Theorie kann man an dieser Stelle eine Beispielrechnung durchführen. Nehmen wir an, es herrscht eine Reservoirtemperatur von 100°C und dementsprechend einen Druck von 1 bar bzw. eine Teilchendichte $n_0 = 1,9 \cdot 10^{25}$ Moleküle/cm³. Die Düsen haben den Öffnungsduchmesser 50 bzw. 30 µm und einen halben Öffnungswinkel von 45° . Der effektive Düsendurchmesser ergibt sich gemäß Gleichung (2.14) zu 46 µm respektive 28 µm. Mit $s = 1$ und der Verwendung von d_{eff} in Gleichung (2.8) erhält man $\Gamma = 3,3 \cdot 10^{17}$ bzw. $2,4 \cdot 10^{17} (\text{cm} \cdot \text{K})^{q-3}$. Mit Gleichung (2.9) folgt dann $\Gamma^* = 8535$ bzw. 6231 was schließlich mit (2.11) zu $\langle N \rangle = 662$ bzw. 365

2.2 Cluster

führt. Das ist eine zu große mittlere Teilchendichte, wenn wir nur hauptsächlich Dimere erzeugen wollen. Wenn man sich die Formeln ansieht, kann man erkennen, dass eine höhere Düsentemperatur und gleichzeitig niedrigerer Teilchendruck zu kleineren Clustern führen. Das ist kein Widerspruch, denn Reservoir und Spitze werden bei uns separat geheizt und man kann ein Trägergas, z.B. Helium, hinzufügen, und damit den Partialdruck vom Wasserdampf erniedrigen und gleichzeitig durch die Gesamtdruckerhöhung für einen höheren Fluss sorgen. Ein weiterer nützlicher Effekt des Trägergases ist, dass dieses bei Dreiköpferkollisionen mit zwei Wassermolekülen, den Impuls abtransportieren kann. Durch Variation der Masse des Gases lässt sich damit der Clusterprozess optimieren.

3 Technische Umsetzung

Der Hauptbestandteil dieser Arbeit bestand darin, eine stabile und praktikable Wasserclusterquelle zu konstruieren, die einen vakuumseitiges Reservoir besitzt und während des Betriebes wiederbefüllt werden kann, damit die bestmöglichen Voraussetzungen für Experimente damit herrschen. (Hier etwas sinnvolles ausdenken + kleine Inhaltsübersicht)

3.1 Quelle

Das Design wurde gewissermaßen durch die Arbeiten von Mucke [Muc11] und Wechselberger [Wec14] inspiriert und durch eigene Überlegungen verfeinert. Die dezidierte Wasserclusterquelle ist in Abbildung 3.1 im Querschnitt dargestellt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, hat die Quelle an sich eine Länge von 114 mm und einen Außendurchmesser von 35mm, welcher auf den maximalen Innendurchmesser des Manipulatorbalgs abgestimmt ist **haha**. Die in braun angedeuteten Haltestangen sorgen für eine starre Verbindung zwischen Quelle und Flansch und schützen die Rohrleitungen, in dunkelgrün, davor, durch die Last der Quelle zu verbiegen. Die Haltestangen haben eine Länge von 240 mm, die in Rücksicht auf die Jetkammer gewählt wurden und es ermöglichen beliebig nahe an den Skimmer heranzufahren (**Hier Bild Düse mit Jetkammer referenzieren und das Bild in Anhang stecken?**). Die gesamte Quelle wird mit Heizdraht von außen geheizt. Dabei wird die Spitze und das Reservoir separat umwickelt, damit diese Bauteile separat geheizt werden können. Da das Reservoir durch die Heizpatrone schon eine effektive Lösung zum erhitzten des Wassers hat ist die Umwicklung nicht besonders notwendig, und wird vorraussichtlich nur leicht betrieben um die Kondensation an den Wänden zu hemmen. Die Heizdrahtwicklung an der Spitze ist hingegen für die Stabilität der Quelle essentiell. Die Spitze wird so geheizt, dass sie immer etwa 10-20 Kelvin über der Reservoirtemperatur ist, damit keine Wassertropfen an den Wänden kondensieren und damit für schubartige Austöße aus der Düse oder

3 Technische Umsetzung

sogar zur Vereisung der Düse führen würden.

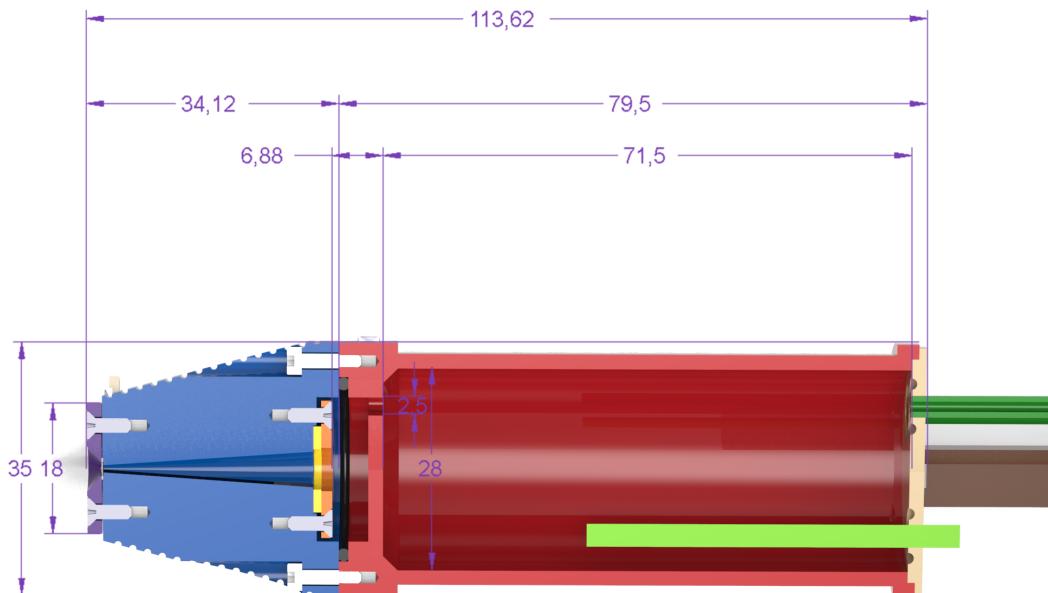


Abbildung 3.1: Querschnitt der konstruierten Wasserclusterquelle ohne Heizdraht (maßstäblich). Maße in mm. Die Wasserclusterquelle ist aus Edelstahl. Die einzelnen Bauteile sind farbig hervorgehoben (von links nach rechts): lila: Düsenhalteplatte; blau: Spitze; gelb: Filter; orange: Filterhalteplatte; schwarz: O-Ring; rot: Reservoirkammer; hellgrün: Heizpatrone; beige: Reservoirrückwand; dunkelgrün: Rohrleitungen; braun: Haltestangen; Die Düse selbst ist zwischen der Spitze und der Düsenhalteplatte zu erkennen.

(ICDBerlin schaun..Seite 100)

Iwie fehlt hier die überleitung Das Reservoir ist über eine Trennwand, die oben ein kleines Loch bestitzt, mit der Spitze verbunden. Da Wasser in das Reservoir gefüllt wird, welches nicht durch das Loch ausfließen darf, ist die Orientierung der Düse beim Einbau zu betrachten. Die Reservoirkammer wird von außen mit einer Heizdrahtwicklung geheizt und hat an der Rückseite drei Swagelok-Rohre mit jeweils 3mm Außendurchmesser. Zwei dieser Rohre dienen der Wasserbefüllung und sind außerhalb des Vakuums mit durchsichtigen

PVC-Schläuchen mit Spritzen verbunden. Eines der Rohre geht relativ mittig in das Reservoir ein und das Andere befindet sich knapp unter der Kante des erwähnten Loches. Durch das tieferstehende Rohr wird das Wasser mit einer Spritze per Hand gegen den Betriebsdruck eingeführt und das höherstehende Rohr saugt gleichzeitig mit einer weiteren Spritze dasselbe Volumen ab bis im transparenten Silikonschlauch Wasser zu erkennen ist. Sobald dies der Fall ist, ist der Maximalfüllstand erreicht und das Befüllen beendet. In dem Reservoir finden maximal 36 ml Wasser Platz. **Formeln/Rechnung dazu?** So tief, wie es die Schweißung zugelassen hat, befindet sich eine 50W(?) Heizpatrone von Watlow, welche das Wasser erhitzt wird, sodass der gewünschte Wasserdampfdruck eingestellt wird. Der Dampfdruck des Wassers entspricht auch etwa dem Stagnationsdruck hinter der Düse, wobei man beachten muss, dass die konische Form der Aushöhlung den Druck bis zur Düse erhöhen wird. Wie sehr dieser Effekt eine Rolle spielt muss experimentell geprüft werden. Es besteht die Möglichkeit den Stagnationsdruck zu erhöhen, indem man ein zusätzliches Gas koexpandieren lässt. Diese Funktion erfüllt das höchstgelegene Swagelok-Rohr. Mit dieser Methode kann man die Expansionsbedingungen für eine bestimmte Clustergröße optimieren, oder auch gemischte Cluster produzieren. Am vorderen Ende des Reservoirs, nahe der Trennwand, sind von außen zwei Pt-100-Thermofühler angebracht, um die Temperatur des Reservoirs abschätzen zu können und um Referenzwerte für den aktuellen Zustand zu liefern, damit bestimmte Einstellungen reproduzierbar sind. In Abbildung 3.2 sieht man den vorderen Teil der Wasserclusterquelle, der als Spitze bezeichnet wird etwas mehr im Detail. Die Spitze wird gegenüber dem Reservoir mit einem O-Ring gedichtet und ringsum verschraubt.(**ist das deutsch?**) Bei Betrieb entsteht im Reservoir Wasserdampf, das durch das Loch in der Trennwand in die Spitze strömt. In der Spitze ist eine konische Aushöhlung durch die der Wasserdampf zu der Düse kommt. Vor der konischen Aushöhlung ist ein bleigedichteter, gesinterter Filterring mit 5µm bzw. 10µm Porenweite zum Einsatz vorgesehen. Zwischen der Trennwand und dem Filterring ist ein kleiner Hohlraum in den theoretisch ein Feststoff hineingegeben werden kann, um dotierte Cluster (englisch: doped clusters) über das Pick-Up-Verfahren zu produzieren. Nachdem das Gas die konische Aushöhlung durchquert hat, muss es die Düse passieren um ins Vakuum zu expandieren (**Detailaufnahme**). Als Düse wird eine Platin/Iridium-Blende von Plano mit 50µm bzw. 30µm Lochdurchmesser verwendet (siehe Abb. 2.5)(**warum diese Abmessungen, schon immer so, Preise?**), die mit einem dünnen Bleiring gedichtet und mit einer Halteplatte

3 Technische Umsetzung

fest angepresst wird.

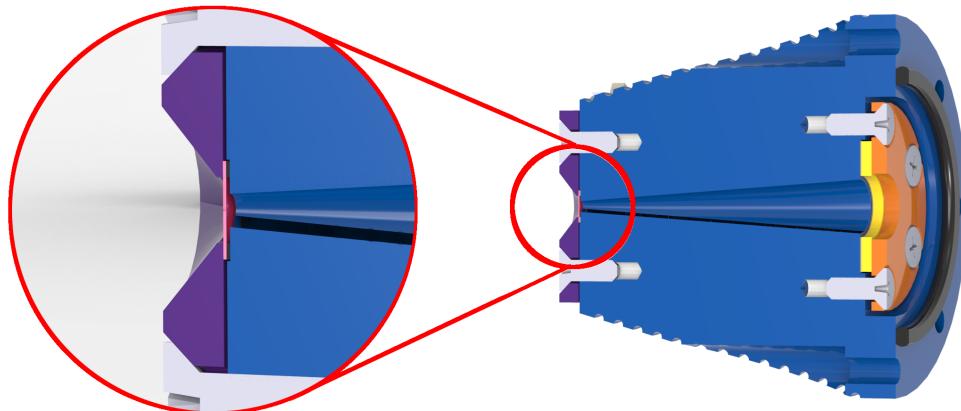


Abbildung 3.2: Leicht gekippte Detailansicht der Spitze. Von links nach rechts:
lila: Düsenhalteplatte; pink: Düse; blau: Spitze; gelb: Filter;
orange: Filterhalteplatte; schwarz: O-Ring;

Die ganze Spitze verjüngt sich in Richtung der Düse und wird von außen gleichmäßig durch einen Heizdraht geheizt. Dadurch, dass sich bis zur Spitze hin immer weniger Edelstahl zwischen Heizdraht und dem Gas in der Aushöhlung befindet, stellt sich ein Wärmegradient ein. Vorne an der Spitze befinden sich abermals 2 Pt-100-Thermofühler, die dazu dienen die ungefähre Temperatur der Düse abschätzen zu können und Referenzwerte liefern mit denen man die Heizbedingungen an der Spitze wieder rekonstruieren zu kann. Die drei anfangs erwähnten Rohrleitungen werden direkt durch den Flansch nach außen geführt mit dem die gesamte Konstruktion an einem xyz-Manipulator befestigt wird. Der xyz-Manipulator ermöglicht es den Targetjet in alle Raumrichtungen zu justieren. Der Manipulator und die Wasserclusterquelle werden als Einheit an der ersten Jetstufe montiert. Die Stromleitungen, die für die Verkabelung von Thermofühlern, Heizdrähten und der Heizpatrone verwendet werden, werden durch mehrpolige Durchführungen in dem Manipulatorflansch übersetzt.

Eine für spätere Anwendungen vielleicht interessante Eigenschaft ist, dass dieser Jet auch in vertikaler Position betrieben werden kann.

Die genauen Konstruktionszeichnungen der Düse sind im Anhang beigefügt.

3.2 Skimmer

Wie schon im Kapitel 2.2.2 Überschallexpansion beschrieben unterteilt sich der Gasstrom in den Bereich der „zone of silence“ und den von Schockwellen und turbulenten Strömungen dominierten Restbereich. Die experimentell geeigneten Clustertargets müssen aus der zone of silence extrahiert werden. Dies wird mit einem Skimmer realisiert. Ein Skimmer ist eine speziell entworfene konische Apertur, die einen schmalen Molekülstrahl durchlässt und die Zerstörung dessen Intensität und Clusterbeschaffenheit durch an den Wänden reflektierten Streustrahlen weitestgehend verhindert.

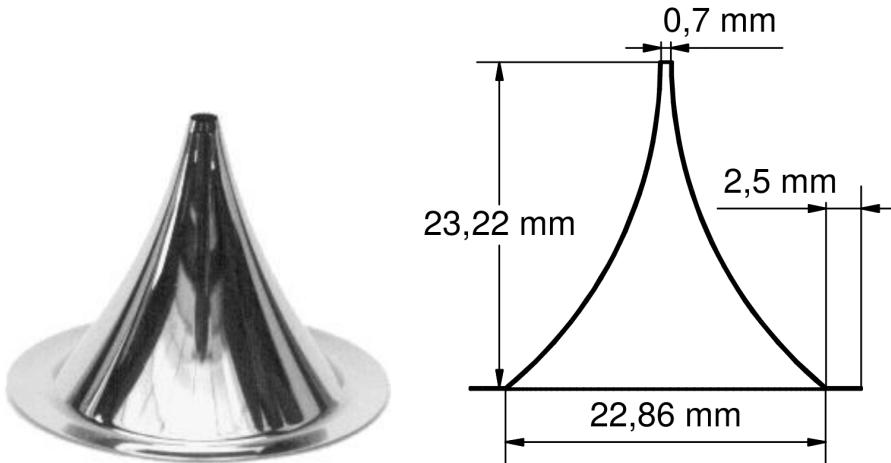


Abbildung 3.3: links: Bild eines Skimmers von Beam Dynamics Inc. rechts: typische Größenordnung der Abmessungen eines Skimmers. [Rau04]

In Abbildung 3.3 sieht man einen beispielhaften Skimmer, der auch ein Gefühl für die Größenordnungen der Abmessungen vermittelt. Die Wandstärke des aus Nickel bestehenden Skimmers beträgt an der Spitze unter $10\mu\text{m}$ (**Webseite angeben?**). Im Gegensatz zu früheren Ausführungen ist er nicht mehr kegelförmig, sondern wird nach oben hin schmäler. Der flache Winkel an der kleinen Öffnung bewirkt, dass der abgeschälte Teil sanft abgelenkt wird und in den Molekülstrahl zurückreflektiert werden kann. Durch die Verbreiterung nach unten bekommen die abgeschälten Moleküle bzw. Atome eine größere

3 Technische Umsetzung

Geschwindigkeit normal zur Strahlachse und werden somit daran gehindert zurückzustreuen.

Die perfekte Position der Düse lässt sich abschätzen wenn man die Innenwandung des Skimmers zu einem Kegel verlängert. An der Spitze des imaginären Kegels soll die Düse positioniert werden, denn so können die, in erster Näherung radial austretenden Atome oder Moleküle weder an der Skimmerinnenwand noch an der Skimmeraußenwand reflektiert werden (siehe Abb. 3.4, mitte). Und da sich die Skimmerspitze in der zone of silence befindet, wird die größtmögliche Menge der „guten“ Moleküle durchgelassen, wennauch damit auch die schlechteste Fokussierung des Strahls in Kauf genommen wird.

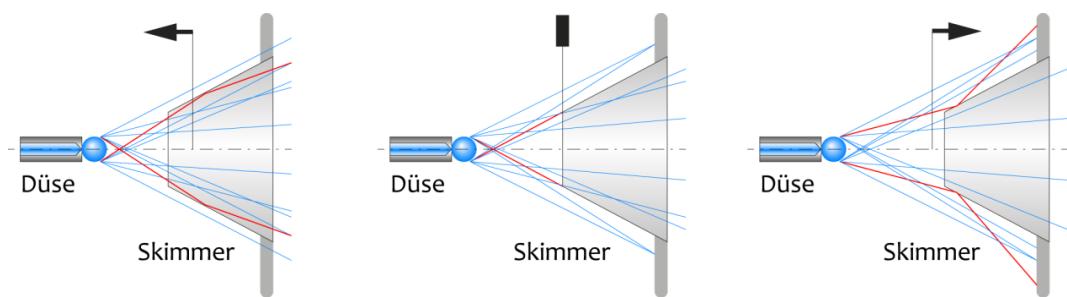


Abbildung 3.4: Strahlverlauf bei verschiedenen Entfernungen zum Skimmer.
links: Zu nahe, Reflektionen an der Skimmerinnenwand; mitte: Richtig, Teilchen werden weder Innen noch Außen am Skimmer gestreut; rechts: Zu weit entfernt, man büßt Intensität ein;
Stichworte ok? [Mül12]

Wenn die Düse zu nah am Skimmer positioniert wird, erhält man zwar eine noch größere Intensität des Moleküljets, aber die Teile des Strahls, die an den Innenwänden des Skimmers reflektiert werden streuen wieder in den Strahl selbst und stoßen da mit anderen Targetteilchen (vgl. Abb. 3.4, erstes Bild). Dadurch wird die Eigenschaft, dass die Targetteilchen nur sehr geringe Relativgeschwindigkeiten haben, zerstört und der Jet somit unbrauchbar für eine Verwendung im REMI. Denn wie schon im Kapitel 2.2 erläutert wurde, ist ein Jet mit geringer (unbekannter) Impulsverteilung essentiell, damit die Impulse der Reaktionsfragmente nicht im Hintergrund verschwinden. Sitzt die Düse allerdings zu weit weg von dem Skimmer, wird ein zu großer Teil des Molekülstrahls „abgeskimmt“ und die Intensität des Targetstrahls leidet darunter (siehe Abb. 3.4, drittes Bild). Da wir ohnehin nur eine Ausbeute von wenigen Prozent an Dimeren erhoffen, würde das die Messzeit nur unnötig in die

Länge ziehen. Hat man einmal die optimale Entfernung der Düse zum Skimmer berechnet, wird die xy-Positionierung durch Maximierung der Drücke in den Jetstages zwei und drei vorgenommen.

3.3 Jetstufen

Muss ich erklären dass gepumpt wird und wie gepumpt wird? Bei Betrieb der Wasserclusterquelle erwarten wir einen Druck von $p_b \approx 10^{-4}$ mbar in der ersten Jetstufe. Wie der Name schon suggeriert gibt es davon mehrere. Der Grund dafür ist, dass man später bei dem Experiment von einem Druck von ca. 1 bar in der Düse auf etwa $\approx 10^{-12}$ mbar in der Hauptkammer kommen möchte. Realisiert wird das durch beliebig viele differentielle Pumpstufen, auch als Jetstufen bezeichnet. In dem experimentellen Aufbau, in dem die eingangs besprochenen Experimente stattfinden werden sind 6 Jetstufen im Einsatz (siehe Abb. 3.5).

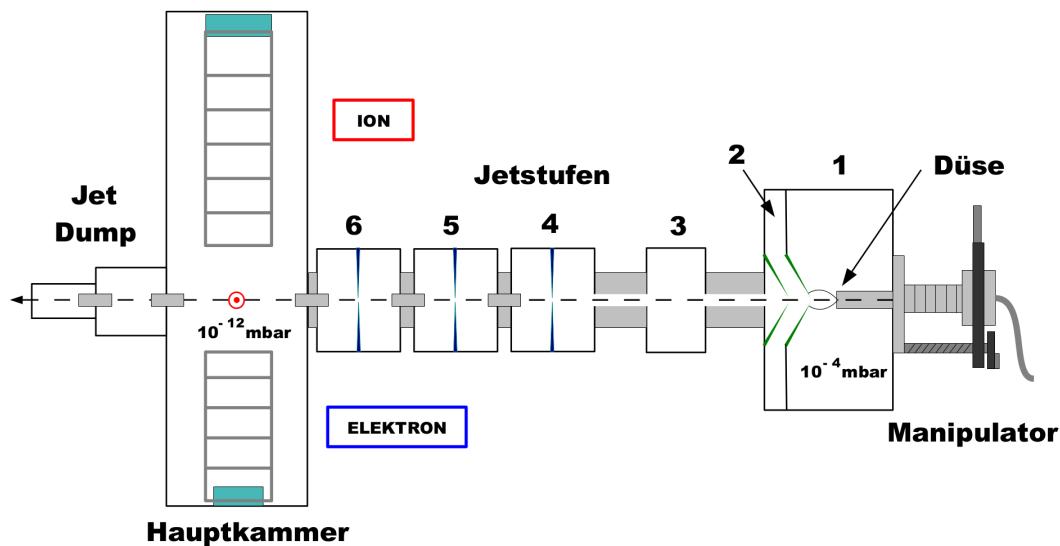


Abbildung 3.5: Querschnitt durch den REMI-Aufbau in Hamburg. Die Nummern 1-6 kennzeichnen die Jetstages. In der Hauptkammer des REMI ist der Laserfokuspunkt mit dem roten Punkt gekennzeichnet und die Detektoren in türkis angedeutet. Der Jetstrahl ist als graue gestrichelte Linie gekennzeichnet. [Sch11]

3 Technische Umsetzung

In dem experimentellen Aufbau, den ich in dieser Arbeit zu Testzwecken in Betrieb nehmen werde, sind auch 6 Jetstufen verbaut. **macht keinen sinn das doppelt zu nennen, oder?** Um die Düse vor dem Skimmer zu positionieren sind vorerst nur die ersten drei Jetstufen von Interesse. Die Z-Einstellung wurde schon im vorigen Abschnitt 3.2 behandelt. Um die xy-Positionierung zu optimieren müssen die Drücke in den Jetstufen zwei und drei maximiert werden. Das hat den Nutzen, dass man somit eine Position findet an der besonders viel des Molekularstrahls den Skimmer passiert. Geht man von einer perfekt radia- len Ausbreitung in der Zone der Ruhe aus, was in erster Näherung in der Nähe der Düse vertretbar ist, ist es in Bezug auf die konische Form des Skimmerspitze ersichtlich, dass diese Position eine zentrische Ausrichtung zur Skimmeröffnung darstellt. In der zweiten Jetsufe befindet sich ein weiterer Skimmer, der aber eine leicht größere Öffnung als der Erste besitzt. Die beiden Skimmer sind auf einer Achse ausgerichtet, sodass man den zweiten Skimmer nicht auch noch in Bezug auf den ersten ausrichten muss. Seine Hauptfunktion besteht darin, die Bereiche des Targetsstrahls abzuschälen, die die größte Bewegung orthogonal zur Strahlachse besitzen. Dadurch wird eine gewisse konstante Strahldichte auf dem Weg zum Laserfokus gewährleistet. (**Der Satz ist zu larifari**) Die restlichen Jetstufen 4-6 sind mit verstellbaren Schlitzen ausgestattet, die es erlauben den Strahl weiter in seiner räumlichen Ausdehnung zu beschneiden und damit auch den Hauptkammerdruck zu wahren. Nach allen Einstellmaßnahmen besitzt der Targetstrahl am Fokuspunkt ungefähr einen Durchmesser von 1mm (?) und vernachlässigbar geringe **transversale Impulskomponenten**. Nach dem der Strahl die Reaktionskammer passiert hat ist ein sogenannter Auffänger (englisch: dump) in der Strahlachse positioniert, der dafür sorgt, dass die restlichen Moleküle des Strahls aus dem System abgepumpt werden (siehe Abbildung 3.5).

Noch erklären was ein Jet überhaupt ist?

4 Experiment

4.1 Messungen an FLASH

4.1.1 Aufbau

Im Juni 2014 wurden von (**wem?**) der Gruppe Pfeifer am MPIK Heidelberg bereits Messungen mit Wasserclustern an FLASH in Hamburg durchgeführt. (**Was war eigentlich das Ziel des Experiments?**) Der Aufbau der benutzten Wasserclusterquelle ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Diese Quelle ist dafür ausgelegt Festkörper wie Iod im Reservoir 4 zu verdampfen und mit einem Trägergas aus Reservoir 1 in das Reaktionsmikroskop zu führen. Bei den Experimenten mit Wasser wurde ohne Trägergas gearbeitet. Das Wasser wurde im beheizbaren Reservoir 4 auf 100 °C erhitzt und der entstehende Wasserdampf in **Bauteil 8** durch eine Düse ins Vakuum expandiert.

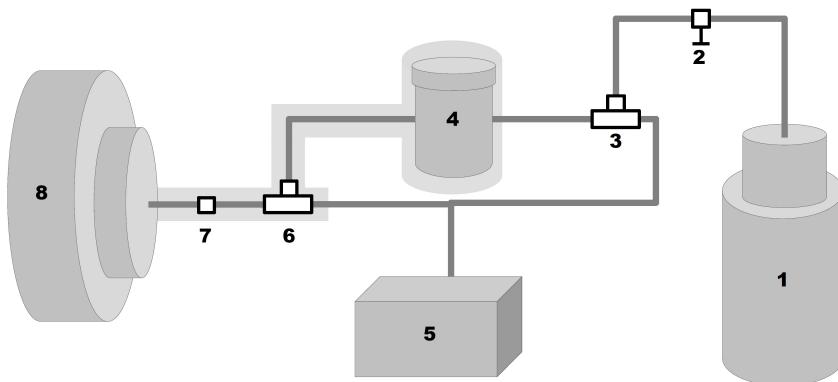


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Quelle. 1: Reservoir des Trägergases. 2: Druckminderer. 3 und 6: Dreiegehähne. 4: Reservoir zur Verdampfung von Feststoffen. 5: Pumpe zum Spülen von Feststoffreservoir und Trägergaszuleitung. 7: Filter. 8: Erste Jetstufe des REMI. Die Komponenten 4,6,7 und deren Zu-
leitung sind mit Heizband umwickelt (grau angedeutet).

4 Experiment

Zur Analyse der gemessenen Daten wird ein speziell auf Reaktionsmikroskope angepasster Analysecode in das Programm Go4 (GSI Object Oriented On-line Off-line system) eingebettet. Go4 bietet unter Anderem viele Optionen Messdaten zu selektieren und darzustellen. **Die Flugzeitspektren und Detektorbilder in diesem Kapitel zeigen die Messdaten vom Juni 2014.** Beschreiben was die nächsten Kapitel beinhalten

4.1.2 Flugzeitspektren

Flugzeitspektren (TOF-Spektren¹) stellen die Häufigkeit detekterter Ionen in Abhängigkeit der Flugzeit dar. Die Flugzeit eines geladenen Teilchens mit Masse m und Ladung Q ist abhängig von der Spektrometerlänge L_S und der angelegten Spannung U .

$$L_S = \frac{1}{2}at^2 \quad \rightarrow \quad t = \sqrt{\frac{2L_S}{a}}, \quad (4.1)$$

wobei die Beschleunigung im elektrischen Feld gegeben ist durch

$$F = m \cdot a = \frac{QU}{L_S} \quad (4.2)$$

Setzt man a in Gleichung 4.1 ein erhält man für die Flugzeit den Zusammenhang

$$t = L_S \sqrt{\frac{2m}{QU}} \sim \sqrt{\frac{m}{Q}}. \quad (4.3)$$

Die Flugzeit der Ionen ist proportional zu der Wurzel ihres Masse zu Ladungsverhältnisses. In der Praxis weichen die berechneten Flugzeiten meist von den Messwerten ab, da bei einem Experiment nie solche idealen Bedingungen herrschen, wie sie in der Theorie angenommen werden. Kann ein markanter Peak aus dem Spektrum einem Ion zugeordnet werden, so ist aufgrund der Proportionalität in Gleichung 4.3 die Berechnung der Flugzeiten unbekannter Peaks unter experimentellen Bedingungen möglich.

¹Häufig wird die ans Englische angelehnte Abkürzung **Time-Of-Flight-Spektrum** benutzt

4.1 Messungen an FLASH

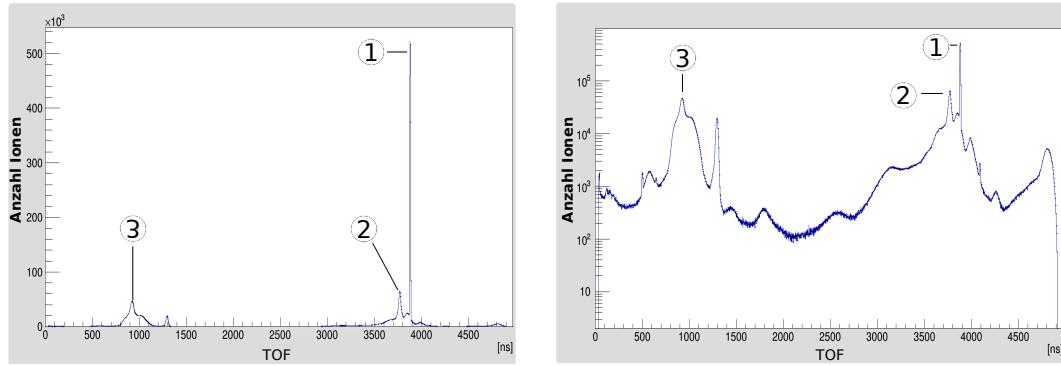


Abbildung 4.2: Häufigkeiten der gemessenen Flugzeiten mit einem **Wasserjet** in linearer (links) und logarithmischer (rechts) Darstellung.

Der dominierende Peak 1 wurde Wasser mit $m = 18 \text{ u}$ zugeordnet. Peak 2 entspricht OH. Peak 3 stellt H^+ dar. **wie kriege ich das Bild größer? Einfach untereinander? Macht keinen Sinn peak 2 und 3 zu haben. Und wenn doch sollte ich H_2 wohl auch erwähnen.**

Durch Auswertung des Flugzeitspektrums kann man also genau untersuchen, welche Teilchen sich im **Reaktionsvolumen** befinden. Betrachtet man das Spektrum aller detektierten Ionen, kann man zwischen scharfen Peaks aus dem Gasjet und einem breiten Untergrund von Restgasionen unterscheiden. Ionen die aus dem Gasjet entstehen haben aufgrund der Überschallexpansion eine geringe Temperatur und damit eine geringe Geschwindigkeitsverteilung (siehe Kapitel 2.2.2). Ionisiert der FEL² Restgas in der Spektrometerkammer, weisen die Restgasionen breitere Peaks im Spektrum auf, da diese sich auf Raumtemperatur befinden und somit eine breite Geschwindigkeitsverteilung besitzen. In Abbildung 4.2 kann mit linearer Darstellung drei deutliche Peaks erkennen. In logarithmischer Darstellung erkennt man neben den drei markanten Peaks noch viele breite und schwach ausgeprägte Peaks im Untergrund. Diese werden **hauptsächlich** von Restgasatomen verursacht.

4.1.3 Detektorbilder

Trägt man alle Auftrefforte der detektierten Ionen in einem zweidimensionalen Histogramm auf (siehe Abbildung 4.3), erkennt man deutlich die Spur des

²Freie Elektronen Laser

4 Experiment

FELs. Alle Teilchen aus dem Gasjet haben näherungsweise die gleiche Geschwindigkeit. Werden diese Teilchen am Laserfokuspunkt im Zentrum des Diagramms ionisiert treffen sie aufgrund ihrer gerichteten Anfangsgeschwindigkeit mit einem Offset in Jet-Richtung (hier negative x-Richtung) auf den Detektor. **Man sieht nur einen Punkt, weil Wasser bei weitem dominiert, aber das ist hier nicht so wichtig, oder?**

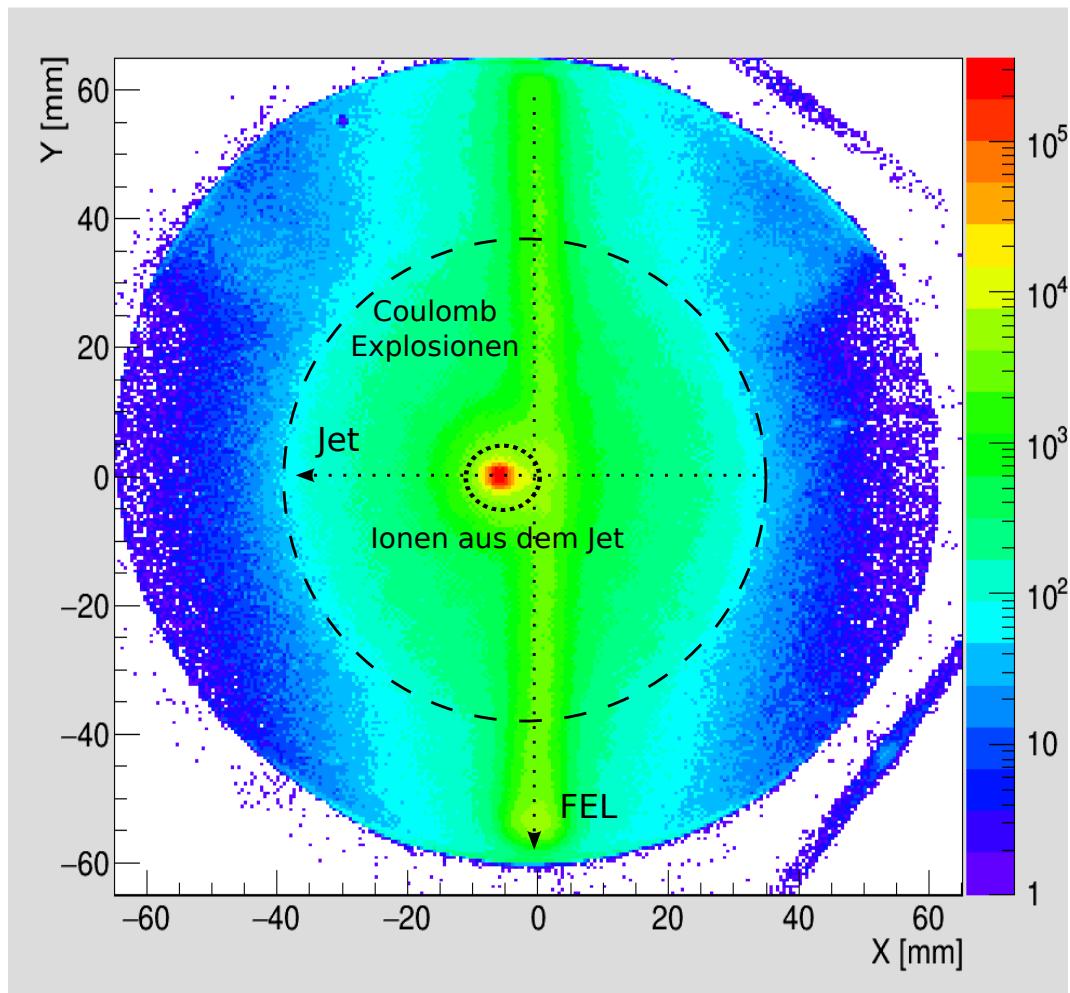


Abbildung 4.3: Detektorbild während des H₂O-Experiments. Die vertikale Linie in y-Richtung stammt **von dem vom FEL ionisierten Restgas**. Die hohen Zählraten in dem gepunktet markierten Bereich sind auf Ionen aus dem Düsenstrahl zurückzuführen. Moleküle die durch eine Coulomb Explosion in zwei geladene Ionen dissoziieren erhalten dabei große Impulse in alle Raumrichtungen. Aus diesem Grund sind sie in dem großen gestrichelten Kreis auf dem Detektor verteilt.

Ich könnte aus dem Offset die Jetgeschwindigkeit berechnen, sofern Fokuspunkt wirklich im Zentrum des Detektors ist

4 Experiment

4.1.4 Auswertung

Untersucht man das Flugzeitspektrum aus dem Bereich der Jet-Ionen (siehe Abbildung 4.4), kann man nachvollziehen welche Ionen aus dem Teilchenstrahl entstehen.

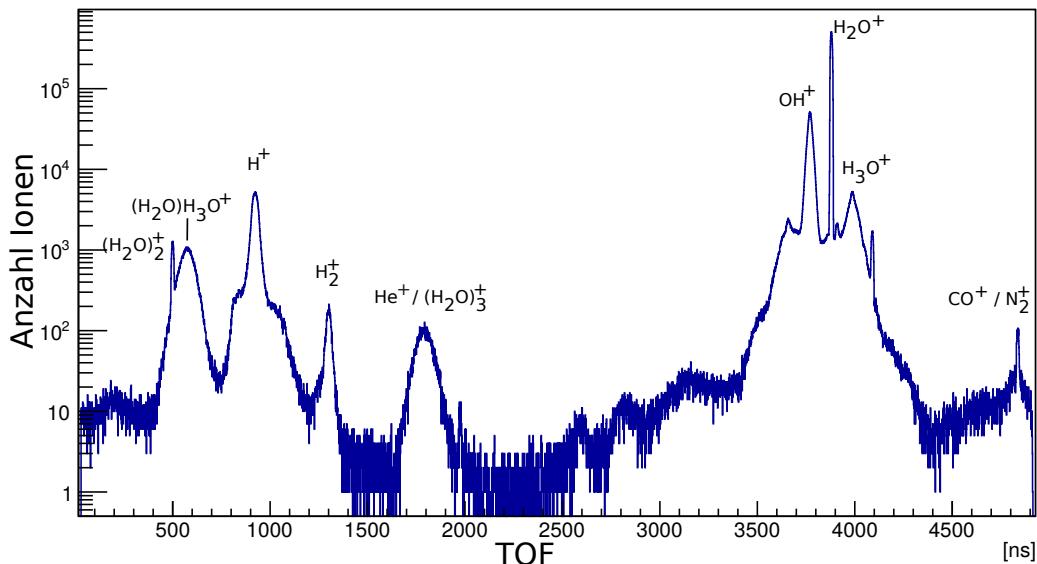


Abbildung 4.4: Flugzeitspektrum der Ionen aus dem Jet. Die eingetragenen Ionen wurden in Relation zu dem dominanten Wasserpeak bestimmt.

Nähert man die Peaks mit einer Gaußkurve und integriert über diese, erhält man die **Zählraten** der einzelnen Maxima. Ist das Gesamtintegral des TOF-Spektrums bekannt, kann man daraus die Anteile der verschiedenen Ionen an der Gesamtverteilung berechnen (siehe Tabelle 4.1).

Kurz auf Tabelle eingehen.. alles wie erwartet. Dominante Ionen sind aus O und H gebaut, kommen also wahrsch von Wasser. Dann Kurve zur neuen Düse kriegen. Wie man an der Zusammenstellung des Spektrums erkennen kann, ist die Wasserdimerausbeute bei diesem Experiment mit 0,21 % sehr gering. Diese Wasserclusterquelle ist somit ungeeignet für die geplanten Experimente mit Wasser (siehe Kapitel 1)

4.1 Messungen an FLASH

<i>TOF</i> [ns]	σ <i>TOF</i> [ns]	Ion	Masse <i>m</i> [u]	Integral	Anteil [%]
Untergrund					1129882 12,27
4836	7	N_2^+	28	1656	0,02
1300	18	H_2^+	2	10608	0,07
1792	46	$\text{He}^+ / (\text{H}_2\text{O})_3^+ ?$	4 / 55	11079	0,12
500	7	$(\text{H}_2\text{O})_2^+$	36	19545	0,21
575	49	$(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$	37	108612	1,12
923	20	H^+	1	314055	2,37
3988	20	$(\text{H}_3\text{O})^+$	19	206706	2,40
3770	15	$(\text{OH})^+$	17	1547230	16,95
3880	4	$(\text{H}_2\text{O})^+$	18	5784400	61,49
Gesamteinträge:					9205120

Tabelle 4.1: Auswertung der Ionenanteile aus Abbildung 4.4. Die Zeile „Untergrund“ fasst schwach ausgeprägte und/oder sehr breite Peaks (N^+ , O^+ , O_2^+ etc.) zusammen. Wie gehe ich hier mit sichtbaren Peaks um, die ich nicht zuordnen kann? Soll ich erwähnen, dass ich für die meisten der nicht genannten Peaks kein sinnvolles Ion gefunden habe? Kann Helium größeren Anteil als H2 haben? Wassertrimere haben eigentlich $m=54u$ und sollten eine scharfe Verteilung haben! Kann noch erklären wieso bei einem Peak zwei Ionen in Frage kommen.

4.2 Testmessungen der neuen Wasserdüse

Im Kapitel 2.2 wurden die physikalischen Grundlagen zusammengefasst, die nun verwendet werden, um die in Kapitel 3.1 **behandelte** Molekülstrahlapparatur aufzubauen

Bevor die Jetdüse für erste Tests in Betrieb genommen werden kann, müssen Heizdrahtwicklungen und Thermofühler angebracht werden.

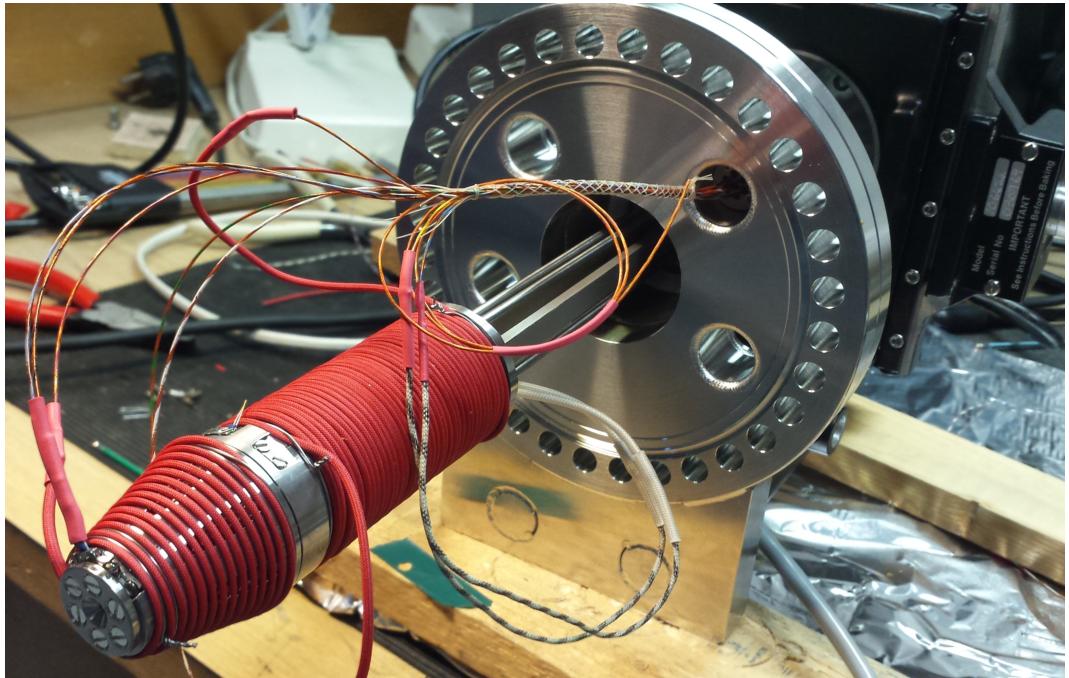


Abbildung 4.5: Einsatzbereite Jetdüse **im** Manipulator. An Spitze und Reservoir sind Heizdrahtwicklungen in roter Material-Isolierung zu erkennen.

4.2.1 Ausrichtung der Jetdüse

Der experimentelle Aufbau, in dem die Jetdüse getestet wird besitzt insgesamt acht Druckstufen (siehe Abbildung 3.5). In der ersten Jetstufe kann der Abstand in Austrittsrichtung (Z) und die Lage (X,Y) zwischen Düse und Skimmer, durch einen Manipulator während des Betriebes von außen verändert werden. Zunächst wird die Düse mit 2 bar Argon betrieben, da dieses unkomplizierter zu handhaben ist als Wasser und weniger Gefahr für die Turbomolekularpumpen am Aufbau darstellt.

4.2 Testmessungen der neuen Wasserdüse

Für optimale **experimentelle Bedingungen** wird der Kernstrahl der Expansion mit dem Skimmer extrahiert. Da sich der Jetdump in der Verlängerung der Symmetriearchse des Skimmers befindet, kann man an dem dort gemessenen Druck feststellen, wie gut der Gasstrahl den Teststand durchquert. Sobald der Druck im Jetdump ein Maximum erreicht ist die optimale Einstellung für die Position der Düse gefunden. Zunächst ist zu beachten, dass ein kalter Teilchenstrahl vor der Machscheibe, also in der zone of silence entnommen werden muss. Bei einem Argondruck von $p_0 = 2$ bar stellt sich in der ersten Jetstufe ein Hintergrunddruck von $p_b = 3.7 \cdot 10^{-3}$ mbar ein. Nach Formel 2.7 beträgt die Entfernung x_m zwischen Machscheibe und der Düse, je nach verwendetem Düsendurchmesser

$$\frac{x_m}{d} = 0.67 \sqrt{\left(\frac{p_0}{p_b}\right)} = 0.67 \sqrt{\left(\frac{2000 \text{ mbar}}{3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}}\right)} \quad (4.4)$$

$$\Rightarrow x_m = \begin{cases} 0.0246 \text{ m für } d = 50 \mu\text{m} \\ 0.0146 \text{ m für } d = 30 \mu\text{m} \end{cases} .$$

Solange die Z-Einstellung am Manipulator x_m unterschreitet, richtet sich die genaue Position nach der gewünschten Strahlintensität in der Hauptkammer. Es ist allerdings günstig die Expansion so lange nicht mit Kanten zu stören, wie noch eine Kühlung der Moleküle durch Stöße erfolgt. Wie man in Abbildung ref sehen kann, nehmen die Drücke in den einzelnen Druckstufen antiproportional zu Z zu.

Abbildung einfügen und was zur Abbildung sagen.. linearer Verlauf.. etc

Setzt man die Düse auf eine feste Z-Position, hier 15.2 mm vor dem Skimmer bei einer Düsenöffnung von 50 μm , kann man die Druckverläufe am Dump für Düsenpositionen neben der Achse vermessen (siehe 4.6).

4 Experiment

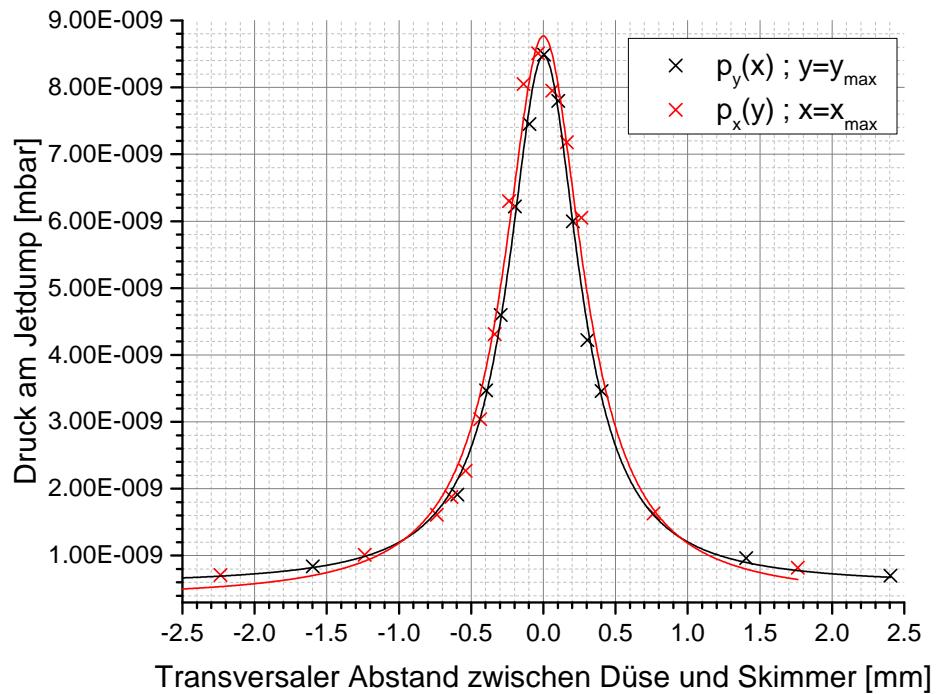


Abbildung 4.6: Der Graph zeigt den Druckverlauf am Dump in Abhängigkeit der Düsenposition in X- und Y-Richtung bei einem festen Abstand zum Skimmer von 15.2 mm. Die Nullposition wurde am Maximum ausgerichtet. Um die Symmetrie zu verdeutlichen wurde eine Lorentzkurve an die Messpunkte gefittet.

4.2.2 Heiztest

Die neue Jetdüse muss zur Wasserclusterproduktion mit stabilen Temperaturen betrieben werden können. Um ein Maß für die benötigen Zeitskalen beim Heizen und Abkühlen zu erhalten wurde die Düse ohne **Gaslast** beheizt und dabei der Temperaturverlauf an Spitze und Reservoir aufgezeichnet (siehe Abbildung 4.7) neu formulieren.

4.2 Testmessungen der neuen Wasserdüse

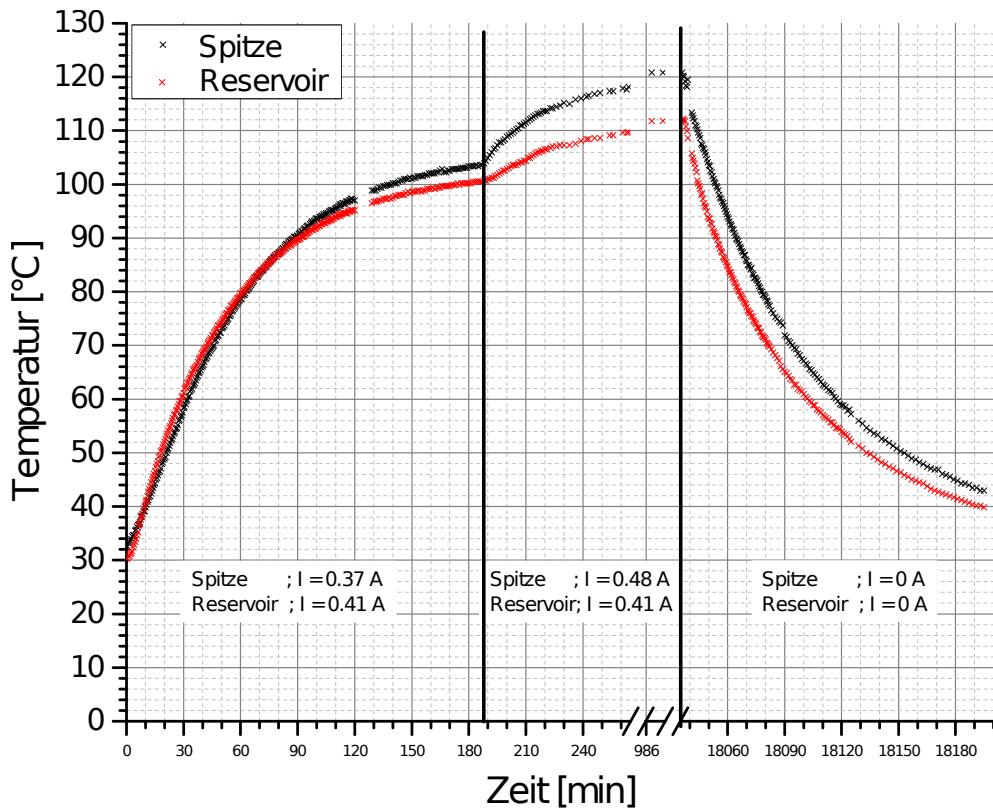


Abbildung 4.7: Der Graph zeigt den Temperaturverlauf an Spitze und Reservoir der Jetdüse zu definierten Heizströmen. Im ersten Abschnitt des Graphs wurde der Temperaturverlauf bei gleichen Heizströmen untersucht. Der zweite Abschnitt zeigt die Entwicklung der Temperatur bei gleichem Heizstrom am Reservoir, aber höherem Heizstrom an der Düse. Die Plateautemperatur beträgt bei dieser Konfiguration 121 °C an der Spitze und 112 °C am Reservoir (erwähnen dass das sinnvolle Temperaturen für Wasserbetrieb sind?). Der dritte Abschnitt löst die Abkühlung der Düse auf.

Der Heiz- und Abkühlvorgang wird gut durch beschränktes Wachstum beschrieben. Bei beiden Vorgängen ist nach drei Stunden etwa **90 % der End-**

4 Experiment

temperatur erreicht. Bei Heizbetrieb stellt sich ein Plateau ein, sobald sich die zugeführte Wärme der Heizwicklung und die abgestrahlte Wärme der Jetdüse im Gleichgewicht befinden. Bis dieser Zustand eintritt dauert es mehrere Stunden, da die Düse aus Edelstahl 1.4301 besteht. Dieses gehört mit einem niedrigen Wärmeleitkoeffizienten von $\alpha = 15 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ zu den am schlechtesten wärmeleitenden Metallen. Um die Wartezeit zu beschleunigen müssen die Heizströme reguliert werden. Heizt man mit einem Strom von $I = 0.8 \text{ A}$ an beiden Komponenten, misst man bereits nach 15 Minuten $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ am Reservoir und $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ an der Spitze. Wechselt man nun auf niedrigere Heizströme von $I_{\text{Spitze}} = 0.45 \text{ A}$ und $I_{\text{Reservoir}} = 0.41 \text{ A}$ erreicht man in innerhalb einer Stunde über 98 % der Plateautemperatur aus Abbildung 4.7. (**klingt ganz cool aber ist auf nur 2 Messungen mit genau diesen Parametern bezogen**)

4.3 Wassercluster

Muss nochmal Bernd fragen was jetzt mit Quadrupol gemacht wird. Er vermutet schlecht belüftet und filamente kaputt. Neue Quadrupol ist da. **Wenn** morgen ausgetauscht wird, könnten am Mittwoch erste Messungen mit Wasser gemacht werden.

5 Zusammenfassung

6 Anhang

Hier alle Konstruktionszeichnungen und Referenzen

Literaturverzeichnis

- [Bar07] Silko Barth. *Untersuchung des interatomaren Coulomb-Zerfalls in schwach gebundenen Systemen*. PhD thesis, 2007.
- [BK96] Udo Buck and Reinhard Krohne. Cluster size determination from diffractive he atom scattering. *The Journal of chemical physics*, 105(13):5408–5415, 1996.
- [BMP88] Giorgio Benedek, Thomas Patrick Martin, and Gianfranco Pacchioni. *Elemental and molecular clusters*. Springer-Verlag Berlin, 1988.
- [BS22] L. Bergmann and C. Schaefer. *Vielteilchensysteme*. Walter de Gruyter (Berlin, 1922).
- [BSSB02] C Bobbert, S Schütte, C Steinbach, and U Buck. Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 19(2):183–192, 2002.
- [Fec14] Lutz Fechner. *High resolution experiments on strong-field ionization of atoms and molecules*. PhD thesis, Heidelberg, Univ., Diss., 2014, 2014. Mit Zsfassungen in dt. und engl. Sprache.
- [Gen08] Stephan General. Massenspektroskopische untersuchung von was-
serstoffclustern am münsteraner cluster-jet-target, 2008.
- [GKKC14] Kirill Gokhberg, Přemysl Kolorenč, Alexander I Kuleff, and Lorenz S Cederbaum. Site-and energy-selective slow-electron production through intermolecular coulombic decay. *Nature*, 505(7485):661–663, 2014.

Literaturverzeichnis

- [Hag87] Otto F Hagena. Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 4(3):291–299, 1987.
- [HS11] I.V. Hertel and C.P. Schulz. *Atome, Moleküle Und Optische Physik 2: Moleküle Und Photonen- Spektroskopie Und Streuphysik*. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag GmbH, 2011.
- [Jor84] Joshua Jortner. Level structure and dynamics of clusters. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 88(3):188–201, 1984.
- [Kur07] Moritz Kurka. Zwei-und drei-photonen doppelionisation von helium und neon am freie-elektronen-laser in hamburg, 2007.
- [LB07] Lawrence Lohr and S M Blinder. The weakest link: Bonding between helium atoms. *Journal of Chemical Education*, 84(5):860, 2007.
- [LMK⁺93] Fei Luo, George C. McBane, Geunsik Kim, Clayton F. Giese, and W. Ronald Gentry. The weakest bond: Experimental observation of helium dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 98(4), 1993.
- [MGG⁺09] A. Moudens, R. Georges, M. Goubet, J. Makarewicz, S. E. Lokshtanov, and A. A. Vigasin. Direct absorption spectroscopy of water clusters formed in a continuous slit nozzle expansion. *The Journal of Chemical Physics*, 131(20), 2009.
- [Muc11] Melanie Mucke. *Employing electron-electron coincidence techniques to investigate the autoionisation of clusters*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2011.
- [Mül12] Walter Müller. Entwicklung, aufbau und test einer molekülstrahlapparatur zur ausrichtung von molekülen, 2012.
- [Mül13] Jan Philippe Müller. *Ultraschnelle Dynamik in dotierten und reinen Wasserclustern*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2013.
- [Rau04] Tobias Rausmann. *Arbeiten zum Aufbau eines Clustertargets für 4π-Experimente an Speicherringen und Untersuchungen zur Clusterproduktion*. PhD thesis, Diplomarbeit, IKP WWU Münster, 2004.

Literaturverzeichnis

- [SAS⁺] K. Schnorr, S. Augustin, G. Schmid, S. Meister, H. Lindenblatt, A. Rudenko, C.D. Schröter, T. Pfeifer, and R. Moshammer. Inter-molecular coulombic decay in mixed water–rare-gas clusters.
- [SBBL88] Giacinto Scoles, Davide Bassi, Udo Buck, and Derek Lainé. *Atomic and molecular beam methods*, volume 1. Oxford university press New York, 1988.
- [Sch11] Georg Schmid. Charakterisierung eines iod-Überschallgasjets für ein reaktionsmikroskop am freie-elektronen-laser in hamburg, 2011.
- [Sch14] Kirsten Schnorr. *XUV pump-probe experiments on electron rearrangement and interatomic coulombic decay in diatomic molecules*. PhD thesis, Heidelberg, Univ., Diss., 2014, 2014. Mit Zsfassungen in dt. und engl. Sprache.
- [SSA⁺] K. Schnorr, G. Schmid, S. Augustin, A. Rudenko, D. Rolles, M. Kübel, C. Jendrzejewski, M.F. Kling, B. Erk, R. Boll, C.D. Schröter, T. Pfeifer, and R. Moshammer. On the dynamics of proton transfer through a hydrogen bond.
- [SW88] Stanley E Sobottka and Mark B Williams. Delay line readout of microchannel plates. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 35(1):348–351, 1988.
- [UMD⁺03] Joachim Ullrich, Robert Moshammer, Alexander Dorn, Reinhard Dörner, L Ph H Schmidt, and H Schmidt-Böcking. Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes. *Reports on Progress in Physics*, 66(9):1463, 2003.
- [Wec14] Natascha Desirée Wechselberger. Untersuchung der aufbruchskanäle von uracil-wasser-clustern nach bestrahlung mit vuv-licht, 2014.

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg den,

.....

Viktor Adam