

Einfluss der Rotationsquantenzahl
auf die Ionen-Molekül-Reaktionen
zustandsselektierter HBr^+ -Ionen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl. Chem. Stefan Athenstädt
aus Potsdam

Marburg/Lahn, 2007

Erstgutachter: Prof. Dr. K.-M. Weitzel
Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Seubert

Tag der Disputation: 13.07.2007

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
angenommen am: 06.07.2007

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Weitzel im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg im Zeitraum von März 2003 bis Mai 2007.

Mein Dank geht an erster Stelle an Herrn Prof. Dr. Weitzel für die interessante Themenstellung, die Betreuung und Unterstützung, die fachlichen Ratschläge und Diskussionen aber auch für die wissenschaftlichen Freiräume, die mir zum Forschen gewährt wurden.

Herrn Prof. Dr. Seubert danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Gerlich, welcher das in dieser Arbeit verwendete Ionenführungssystem zur Verfügung stellte.

Ein Dankeschön geht auch an die Mitglieder der Arbeitsgruppe, welche alle durch ihre Unterstützung ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Insbesondere genannt seien:

Frau Waschk, welche sowohl dienstlich als auch privat stets helfend zur Stelle war;

Frau Dr. Nolde, welche ihr Büro mit der schönen Aussicht mit mir teilte und in der Endphase der Arbeit, diese kritisch korrekturlas;

Herr Dipl. Chem. Peukert, der in seiner Diplomarbeit sehr engagiert eine Vielzahl an experimentellen Daten ermittelte

und Herr Dipl. Ing. Schlemmer, welcher mir u. a. bei den abschließenden Apparaturumbauten mit hilfreichen Ideen und deren praktischer Durchführung half.

Ein wesentlicher Beitrag bei den Modifikationen und Reparaturen der Apparatur kam von den Elektronikern unter Herrn Kröschel und den Feinmechanikern unter Herrn Bepperling, bei welchen ich mich hiermit sehr herzlich für die stets prompte Hilfe bedanke.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie, vor allem an meine Eltern und meine Frau, für ihre Geduld und Unterstützung, durch welche mir die Arbeit sehr erleichtert wurde.

Veröffentlichung:

S. Athenstädt, F. Unger, K.-M. Weitzel: *Rotational dependence of the proton transfer reaction $HBr^+(N^+) + CO_2 \rightarrow HOCO^+ + Br$* , Z. Phys. Chem. **221**, 571, (2007)

Vorträge:

Ionen-Molekül-Reaktionen zustandsselektierter Ammoniak-Ionen

Frühjahrstagung (2003) der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V. in Hannover

Ion-Molecule Reactions of State-selected Ammonia Ions

Bunsen-Discussion-Meeting (2004) der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie in Marburg

Poster:

Ionen-Molekül-Reaktionen zustandsselektierter Ammoniak-Isotopomere

Bunsentagung (2003) der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V. in Kiel

Ion-Molecule Reactions of State-selected Hydrogen Bromide Ions

Bunsentagung (2006) der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V. in Erlangen

Ion-Molecule Reactions of State-selected Hydrogen Bromide Ions

Frühjahrstagung (2006) der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V. in Frankfurt

1	Einleitung	6
2	Theorie	10
	2.1 Zustandsselektive Ionenpräparation	10
	2.1.1 Präparation der HBr^+ -Ionen	13
	2.1.2 Präparation der NH_3^+ -Ionen	21
	2.2 Ionenführung durch elektrische Wechselfelder	24
	2.3 Kinetische Modelle bimolekularer Reaktionen	44
3	Experiment	50
	3.1 Lasersystem	51
	3.1.1 Excimer- und Farbstofflaser	51
	3.1.2 Kalibrierung der Laserwellenlänge	57
	3.1.3 Messung der Laserpulsenergie während des Experiments	58
	3.2 Vakuumapparatur	59
	3.2.1 Ionisationskammer	61
	3.2.2 Reaktionskammer	62
	3.2.3 Detektionskammer	65
	3.3 Datenerfassung	66
	3.4 Ionenführungssystem und rf-Generator	67
	3.4.1 Drahtvierpol	67
	3.4.2 rf-Spannungsversorgung	69
	3.5 Simulation von Ionen-Trajektorien	72
	3.6 Betrachtung des Coulomb-Effekts	73
	3.7 Elektrostatische Linsensysteme und deren Spannungsversorgung	79
	3.8 Bestimmung der kinetischen Energie der Ionen	83
	3.8.1 Messmethoden	83
	3.8.2 Umrechnung von Labor- in Relativstoßenergien	89
	3.9 Datenanalyse	92
	3.10 Verwendete Gase	97
4	Ergebnisse und Diskussion	98
	4.1 Die Reaktionen mit NH_3^+ -Ionen	98
	4.2 Die endotherme Reaktion von HBr^+ -Ionen mit CO_2	115
	4.3 Die exotherme Reaktion von HBr^+ -Ionen mit CO	131
5	Zusammenfassung	138
6	Ausblick	142
7	Literaturverzeichnis	144
8	Anhang	154
	8.1 Geschwindigkeitskonstanten und Wirkungsquerschnitte	154
	8.2 Igor-Makros	156
	8.3 SIMION-Benutzerprogramme	182
	8.4 MathCAD-Skript	189

1 Einleitung

Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase werden aufgrund ihrer elementaren Bedeutung bereits seit über einem halben Jahrhundert von Wissenschaftlern intensiv studiert. Rückblickend war es die zunehmende Verbreitung von Quadrupol-Massenspektrometern Anfang der 60iger Jahre, die es vielen Wissenschaftlern erst ermöglichte, geladene Teilchen und deren Reaktionen mit neutralen Reaktionspartnern zu studieren. Dies führte zu einer Vielzahl von Veröffentlichungen (siehe Übersichtsartikel [1,2]) und zu einer, auch heute noch andauernden, ständigen Weiterentwicklung der Experimentalkonzepte. Damit einhergehend konnte ein immer tiefer gehendes Verständnis von Ionen-Molekül-Reaktionen und den dabei ablaufenden Prozessen gewonnen werden.

Eine wichtige Rolle spielen diese Reaktionen beispielsweise im interstellaren Raum [3-6], in der oberen Atmosphäre der Erde [7-9] – der Ionosphäre – aber auch in der Plasmachemie [10-12]. Die Relevanz von Ionen und deren Wechselwirkung mit Molekülen sei hierbei jedoch nicht nur auf die Gasphase beschränkt; für eine Vielzahl an biologischen Vorgängen sind Ionen und deren Reaktivität von entscheidender Bedeutung [13,14]. Weiterhin wird die Wechselwirkung von Ionen mit Oberflächen intensiv untersucht [15-17] und teilweise auch industriell, z. B. beim Ionenätzen [18] genutzt. Thematisch sollen in dieser Arbeit jedoch Gasphasenreaktionen bei Drücken um 10^{-4} mbar und darunter im Vordergrund stehen.

Für Ionen-Molekül-Reaktionen im Druckbereich von 10^{-2} mbar bis zu einigen mbar ist eine Vielzahl an Arbeiten veröffentlicht worden, in denen vor allem Reaktionen thermischer Ionen bei 298 K studiert wurden. Der Begriff „thermisch“ bedeutet hierbei, dass die Translations-, Rotations-, Vibrations- und elektronische Energie durch die jeweilige Temperatur der Ionen bzw. des Gases, aus denen die Ionen erzeugt werden, vorgegeben ist. Die große Anzahl an Veröffentlichungen liegt zum einen darin begründet, dass zumindest exotherme Ionen-Molekül-Reaktionen hier mit der größten Effizienz verlaufen. Zum anderen sind die experimentellen Anforderungen hinsichtlich des Vakuums verhältnismäßig gering. Mehrfachstöße, welche bei relativ hohen Drücken im 10^{-2} mbar-Bereich und darüber auftreten können, stellen unter thermischen Bedingungen kein Problem dar, da die Energie der Ionen nicht verfälscht wird [19]. Diese Studien zu thermischen Reaktionen führten zu einer Vielzahl neuer Erkenntnisse insbesondere auch über die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen.

Für ein tiefer gehendes Verständnis ist es jedoch entscheidend, die einzelnen Energiekomponenten des Ions – Translations-, Vibrations-, Rotations- und elektronische Energie – gezielt zu variieren und die Auswirkung auf den Verlauf der Reaktion zu beobachten. Die Triebkraft solcher Studien ist hierbei neben einem tieferen

Verständnis der Reaktionsmechanismen vor allem auch das Bestreben, Reaktionen durch gezielte Manipulation der Quantenzustände eines der Reaktanden steuern und kontrollieren zu können [20].

Die Untersuchung der Abhängigkeit einer Reaktion von der Translations- und somit Stoßenergie der Ionen ist experimentell über einen großen Energiebereich vom meV- bis zum keV-Bereich relativ einfach zu verwirklichen, da sich die geladenen Teilchen durch elektrische Felder beschleunigen und abbremsen lassen. Für ein Verständnis des Reaktionsablaufs auf molekularer Ebene sind diese Experimente allein allerdings nicht ausreichend. Hierzu ist die Präparation der Ionen in genau definierten elektronischen, Vibrations- und Rotationszuständen unerlässlich. Für die Erzeugung solcher, als zustandsselektiert bezeichneten Ionen hat sich nach ersten Arbeiten von Zare und Mitarbeitern [21] die Multiphotonenionisation unter Verwendung von Laserlicht besonders etabliert. Heutzutage ist es somit möglich der Vielzahl an thermischen Experimenten eine zunehmende Anzahl an Veröffentlichungen, die den Einfluss der Quantenzustände des Ions analysieren, gegenüberzustellen:

Dutuit und Mitarbeiter veröffentlichten z. B. eine Arbeit über den Einfluss der elektronischen Anregung auf die endotherme Ladungstransferreaktion von elektronisch angeregten Sauerstoff-Ionen auf Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie Stickstoff [22]. Hierbei wurde eine Zunahme der Reaktionseffizienz mit steigender elektronischer Anregung beobachtet. Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass die Zuführung von Energie eine endotherme Reaktion fördert.

Hinsichtlich der Schwingungsanregung von Ionen sind verschiedene Effekte in der Literatur beschrieben. Zare und Mitarbeiter untersuchten die Reaktion von schwingungszustandsselektierten Ammoniak-Ionen mit Methan [23], neutralem Ammoniak und perdeutertem Ammoniak [24]. Die dabei beobachteten Atomabstraktionsreaktionen sind alle exotherm und werden durch Schwingungsanregung gefördert. Im Gegensatz dazu ergaben Studien von Anderson und Mitarbeitern über die Reaktion von Formaldehyd-Ionen mit Carbonylsulfid [25], dass die exotherme Wasserstoff-Ionen-Transferreaktion mit steigender Schwingungsanregung abnimmt, wogegen der endotherme Ladungstransfer zunimmt. Als letztes Beispiel sei die Arbeit von Kompa und Mitarbeitern [26] über die Ladungstransferreaktion schwingungszustandsselektierter Stickstoff-Ionen mit neutralem Sauerstoff genannt. Oberhalb einer bestimmten Stoßenergie nimmt die Effizienz der Reaktion mit steigender Schwingungsenergie zu, unterhalb dieser Energie dagegen ab.

Eine Vielzahl an Arbeiten zu Rotationseffekten in Ionen-Molekül-Reaktionen wurde von Viggiano und Mitarbeitern veröffentlicht [27], wobei die Ionen hier nicht zustandsselektiert erzeugt wurden, sondern deren Rotationsenergie durch Änderung der Temperatur definiert wurde. Die exotherme Ladungstransferreaktion von Krypton-Ionen

mit Chlorwasserstoff [28] zeigt z. B. eine Abnahme der Effizienz mit steigender Rotationsenergie. Der selbe Effekt wurde bei der ebenfalls exothermen Wasserstoffabstraktion in der Reaktion von atomaren Sauerstoff-Ionen mit Deuteriumwasserstoff festgestellt [29].

Zu Ionen-Molekül-Reaktionen mit rotationszustandsselektierten Ionen existieren bisher nur wenige Arbeiten. Gerlich und Mitarbeiter berichten z. B. von einer Behinderung der exothermen Reaktion von Wasserstoff-Ionen mit neutralem Wasserstoff bei Rotationsanregung [30]. Den gleichen Effekt beschreiben Schlemmer et al. in ihrer Studie zu der ebenfalls exothermen Atomabstraktionsreaktion von Acetylen-Ionen im ersten Schwingungszustand ($\nu^+ = 1$) mit Wasserstoff [31].

All diese Untersuchungen mit rotationszustandsselektierten Ionen wurden bisher jedoch nur an exothermen Reaktionen durchgeführt. Übereinstimmend ergaben hierbei alle Experimente eine Abnahme der Reaktionsausbeute mit steigender Rotationsenergie.

Dies führt zu der Frage, welche Rotationsabhängigkeit bei einer endothermen Reaktion zu beobachten sein wird. Steht die zusätzlich zugeführte Rotationsenergie der Reaktion zur Verfügung? Kann dadurch eine Energiebarriere überwunden werden und die Reaktion effizienter ablaufen? Oder führt die zunehmende Rotation der Ionen grundsätzlich zu einer Behinderung der Reaktion, da durch eine schnellere Rotation des Ions, dieses sich immer wieder aus einer optimalen Reaktionsposition herausdreht?

Bisher existieren hierzu noch keinerlei Erkenntnisse. Deshalb wird zur Beantwortung der Fragen in dieser Arbeit die mit 52 meV schwach endotherme Protonentransferreaktion von zustandsselektierten Bromwasserstoff-Ionen im Schwingungsgrundzustand ($\nu^+ = 0$) mit Kohlenstoffdioxid für verschiedene Rotationsquantenzahlen N^+ der Ionen untersucht.



Die HBr^+ -Ionen werden hierbei durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI) in genau definierten Quantenzuständen erzeugt [32]. Das elektronische Niveau ($^2\Pi_{3/2}$) sowie der Schwingungszustand ($\nu^+ = 0$) der Ionen sind exakt wählbar, die Rotationsanregung erfolgt in 2 bis 3 dominante Niveaus, wobei deren Besetzungsverteilung genau bekannt ist [33]. Infolgedessen scheint es vollkommen gerechtfertigt, die Ionen als zustandsselektiert zu bezeichnen, auch wenn diese nicht in nur exakt einem Rotationszustand vorliegen.

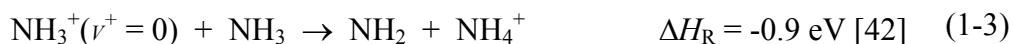
Vergleichend dazu soll weiterhin die exotherme Protonentransferreaktion der HBr^+ -Ionen mit Kohlenstoffmonoxid untersucht werden.



Dies ermöglicht zum einen die Analyse des Reaktionsverhaltens der HBr^+ -Ionen mit den selben Quantenzahlen wie in Reaktion (1-1) in einer exothermen Reaktion, zum anderen können diese Ergebnisse zumindest qualitativ mit bereits vorhandenen Veröffentlichungen zu exothermen Systemen verglichen werden.

Da die Rotationsenergie der Ionen, je nach Anregung im Bereich von etwa 1 meV bis 26 meV liegt, sind erst bei geringen kinetischen Energien der HBr^+ -Ionen von einigen 100 meV besonders deutliche Rotationseffekte zu erwarten. Dies hat entsprechend hohe experimentelle Anforderungen zur Folge, da einerseits die langsamen Edukt-Ionen sehr leicht durch Störfelder in ihrer Flugbahn beeinflusst werden und andererseits Produkt-Ionen infolge der Reaktion so ungünstig gestreut werden können, dass sie nicht detektiert werden. Um diese Probleme zu umgehen, wird in dieser Arbeit ein von Gerlich zur Verfügung gestelltes Ionenführungssystem [34] verwendet. Die Technik zur Führung von Ionen mittels hochfrequenter Wechsellspannungen ist seit einigen Jahren etabliert [35-37] und gewährleistet, dass alle Ionen, unabhängig von ihrer Masse, der Detektion zugeführt und somit quantitativ erfasst werden.

Die hier verwendete Hochvakuumapparatur wurde von Waiczies während seiner Dissertation entwickelt und aufgebaut [38]. Als Vorarbeit zur Untersuchung von Rotationseffekten sollen zu Beginn dieser Arbeit die abschließende Charakterisierung und die daraus resultierenden Modifizierungen der Apparatur beschrieben werden. Dazu wird die literaturbekannte (z. B. [39-41]), exotherme Protonentransferreaktion (1-3) von Ammoniak-Ionen mit neutralem Ammoniak gewählt und deren Abhängigkeit von der Stoßenergie der NH_3^+ -Ionen untersucht.



Auch hier werden die Ionen zustandsselektiv in einem resonanzverstärkten Mehrphotonenionisationsschritt erzeugt [21,43] und liegen in einer schmalen Rotationszustandsverteilung vor [44,45].

2 Theorie

Die Grundlage für die in dieser Arbeit genutzten Methode zur Ionenpräparation ist die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, auf die im Unterkapitel 2.1 kurz eingegangen werden soll, um anschließend im selben Kapitel konkret den Prozess der zustandsselektiven Ionisierung zu beschreiben. Daraufhin werden in 2.2 einige theoretische Grundlagen zur Funktionsweise von Ionenführungssystemen gegeben sowie Überlegungen basierend auf der Theorie inhomogener Hochfrequenzfelder hinsichtlich der Arbeitsparameter dargelegt. Schließlich sollen in Unterkapitel 2.3 grundlegende kinetische Modelle zur Beschreibung von Ionen-Molekül-Reaktionen vorgestellt und kurz diskutiert werden.

2.1 Zustandsselektive Ionenpräparation

Prinzipiell lassen sich Molekül-Ionen über eine Vielzahl an Möglichkeiten erzeugen. So kann das neutrale Ausgangsmolekül mit Elektronen beschossen werden (Elektronenstoß-Ionisation, EI [46-49]), in eine elektrische Entladung [50,51] gebracht werden oder mit geladenen Atomen oder Molekülen (Chemische Ionisation, CI [52-54]) bzw. Photonen wechselwirken (Photoionisation, PI [55,56]). Bei all diesen Prozessen muss ein Energiebetrag zur Verfügung stehen, der mindestens der Ionisierungsenergie des zu ionisierenden Moleküls entspricht. Typischerweise liegt dieser Wert bei kleinen Molekülen zwischen 6 und 15 eV [57,58].

Stoßprozesse wie EI und CI haben zwar einen hohen Wirkungsgrad, sind allerdings nicht zustandsselektiv, was zum einen in der Energieverteilung der Stoßpartner und zum anderen in der nicht selektiven Energieübertragung begründet ist. Im Plasma einer elektrischen Entladung ist aufgrund der hohen deponierten Energie ebenfalls keine Zustandsselektivität erreichbar. Des Weiteren kann es bei den bisher genannten Methoden auch zu Fragmentation der Ionen kommen. Als Methode der Wahl verbleibt die Photoionisation, bei welcher das Molekül mit Laserlicht bestrahlt wird und dabei ein oder mehrere Photonen absorbiert. Bei der Aufnahme mehrerer Photonen wird das Molekül meist in einem ersten Schritt elektronisch angeregt, um dann im zweiten Schritt ionisiert zu werden.

Im Allgemeinen kann es nur zu einer Wechselwirkung zwischen Licht und Materie kommen, wenn die Energie E des Lichts genau der Energiedifferenz zweier Niveaus N_1 und N_2 entspricht.

$$E = \Delta E = E_{N_1} - E_{N_2} \quad (2-1)$$

Ist diese Resonanzbedingung erfüllt, gibt es 3 Prozesse die erfolgen können, wobei für diese Arbeit nur der erste relevant ist.

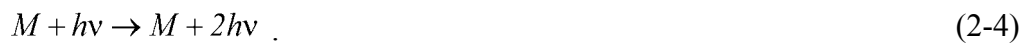
Unter Absorption eines Photons kann das nicht angeregte Teilchen M in einen angeregten Zustand übergehen, dargestellt als M^* .



Dieses Teilchen M^* kann dann unter Emission entweder selbstständig in den Grundzustand zurückkehren



oder durch ein weiteres Photon zur induzierten Emission angeregt werden:



Bei genauerer Betrachtung muss zusätzlich zu der Resonanzbedingung gelten, dass das Übergangsmoment R ungleich Null ist. Dieses kann unter Verwendung der Wellenfunktionen Ψ der beteiligten Zustände und des Dipolmomentoperators $\hat{\mu}$ berechnet werden.

$$R = \int \Psi_{N_1}^* \hat{\mu} \Psi_{N_2} d\tau \quad (2-5)$$

Mithilfe der daraus resultierenden spektroskopischen Auswahlregeln kann relativ einfach entschieden werden, ob ein bestimmter Übergang erlaubt ist oder nicht.

Sind die Auswahlregeln erfüllt, so kann unter Absorption eines oder mehrerer Photonen das Zielmolekül ionisiert werden. Je nach Anzahl der beteiligten Photonen kann folglich zwischen Ein- und Mehrphotonenionisation unterschieden werden. Verläuft die Mehrphotonenionisation unter Nutzung eines Zwischenniveaus, so handelt es sich um eine resonanzverstärkte Multiphotonenionisation. Dieser Vorgang wird abgeleitet vom englischen „resonance enhanced multiphoton ionization“ auch als REMPI-Prozess bezeichnet. Diesem Akronym wird üblicherweise in Klammern die Anzahl der Photonen zum Erreichen des Zwischenniveaus, sowie die Anzahl der zur Ionisierung benötigten Photonen vorangestellt. In einem (2+1) REMPI-Prozess werden beispielsweise 2 Photonen resonant aufgenommen und eines anschließend zur Ionisation genutzt. In nachfolgender Abb. 2-1 sind verschiedene Ionisationsprozesse schematisch dargestellt.

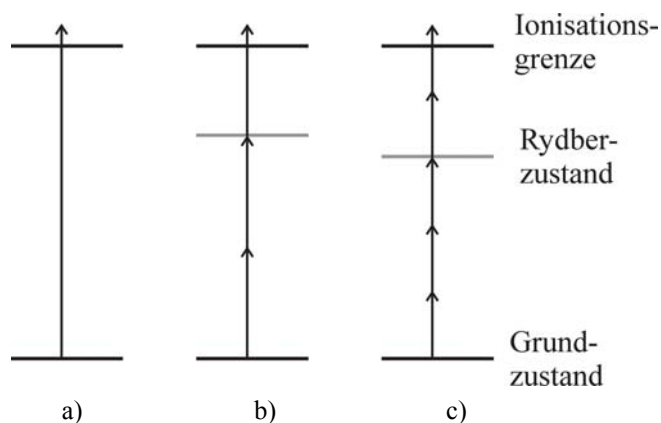


Abb. 2-1 Schematische Darstellung verschiedener Ionisationsprozesse:
a) Einphotonenabsorption, b) (2+1) REMPI, c) (3+2) REMPI.

Wichtig ist, dass bei dem REMPI-Prozess ein real existierendes Zwischenniveau angeregt wird und es sich nicht, wie z. B. bei der Raman-Spektroskopie um ein virtuelles Niveau handelt. Dieses reale Zwischenniveau ist populierbar und hat des Weiteren eine gewisse Lebensdauer im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-6} s [59].

Für den Zusammenhang zwischen der Laserintensität I und der Anregungswahrscheinlichkeit W bei einer Ionisation mit n resonant absorbierten Photonen gilt unter Verwendung des n -Photonenabsorptionsquerschnitts σ_n

$$W \sim \sigma_n \cdot I^n \quad (2-6)$$

Der Absorptionsquerschnitt σ_n besitzt die Einheit $\text{m}^{2n} \text{s}^{n-1}$ und nimmt für 1, 2 bzw. 3 absorbierte Photonen größenordnungsmäßig Werte von 10^{-21} m^2 , $10^{-59} \text{ m}^4 \text{ s}$ bzw. $10^{-94} \text{ m}^6 \text{ s}^2$ an [60]. Würde der reale Zwischenzustand in Abb. 2-1 b) nicht existieren, so wäre die Wahrscheinlichkeit dieses Ionisierungsprozesses aufgrund des geringen Absorptionsquerschnitts deutlich geringer, da dann nicht mehr 2 sondern 3 Photonen bei einem (2+1) Prozess gleichzeitig absorbiert werden müssten.

Die bisher beschriebenen Ionisationsprozesse sind mit den verschiedensten Lasersystemen zugänglich, unabhängig von ihrer spektralen Breite. Für die zustandsselektive Präparation von Ionen wird jedoch Laserlicht mit einer geringen spektralen Bandbreite von z. B. 0.15 cm^{-1} und kleiner benötigt. Dieser selektive REMPI-Prozess erfolgt dann üblicherweise über einen sogenannten Rydbergzustand als resonantes Niveau. Rydbergzustände stellen hochangeregte Niveaus kurz unterhalb der Ionisierungsgrenze dar, aus welchen die Ionisierung durch Absorption eines einzelnen Photons erfolgen kann. Da Rydberg- und ionischer Zustand sehr ähnlich sind, bleibt bei diesem Schritt die Schwingungsquantenzahl zum überwiegenden Teil erhalten. Bei der Rotationsquantenzahl kommt es zwar zu Änderungen, diese können jedoch mithilfe von Auswahlregeln gut abgeschätzt oder experimentell ermittelt werden. Die resonante

Mehrphotonenionisation stellt somit eine ideale und dementsprechend viel genutzte Methode zur Präparation zustandsselektierter Ionen dar [61].

In den nachfolgenden beiden Unterkapiteln soll nun konkret auf die zustandsselektive Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Ionen HBr^+ und NH_3^+ eingegangen werden. Die dabei vorgestellten REMPI-Spektren wurden in vorhergehenden Studien der Arbeitsgruppe durch Variation der Laserwellenlänge und Aufzeichnen der jeweiligen Intensität des NH_3^+ - bzw. HBr^+ -Ionensignals ermittelt [32,43]. Dieses Spektrum enthält nach entsprechender Auswertung direkte Informationen über die Quantenzahlen des Moleküls im Rydbergzustand. Aussagen über die Eigenschaften des Ions sind jedoch nur über eine weitere Anregung dieses Teilchens oder indirekt über Auswahlregeln zugänglich.

2.1.1 Präparation der HBr^+ -Ionen

Die zustandsselektive Erzeugung der HBr^+ -Ionen wurde bereits intensiv in früheren Arbeiten untersucht [32] und erfolgt in einem (2+1) REMPI-Prozess über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand. In Abb. 2-2 ist dieser Vorgang dargestellt, in dem HBr^+ -Ionen mit mindestens 98 % [62] im Schwingungsgrundzustand ($\nu = 0$) erzeugt werden.

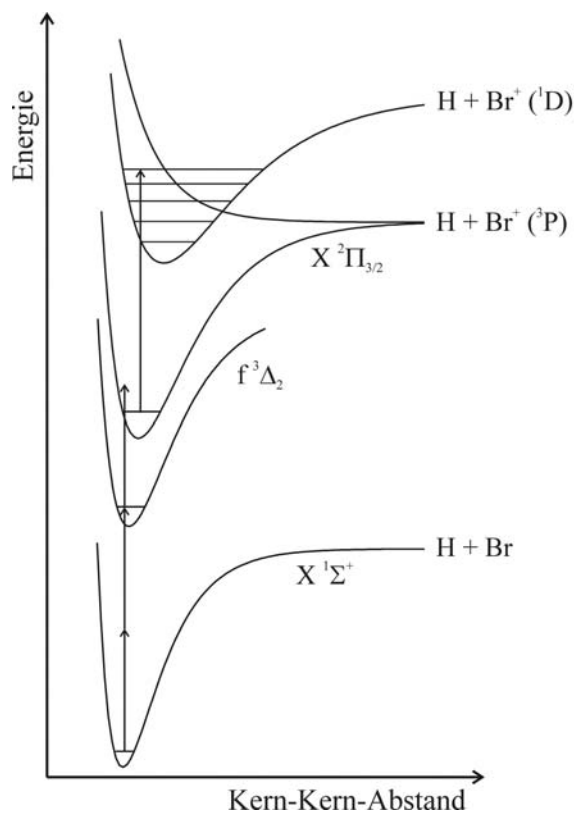


Abb. 2-2 Schematische Darstellung des (2+1) REMPI-Prozesses zur Präparation der HBr^+ -Ionen.

Alle durch Pfeile symbolisierten optischen Übergänge werden durch Laserlicht der selben Wellenlänge hervorgerufen. Die Pfeile wurden nur der besseren Darstellung wegen mit unterschiedlichen Längen eingezeichnet.

Die Abbildung verdeutlicht ebenfalls die als Ein-Photonenkonkurrenzprozess ablaufende Bildung von Br^+ -Ionen. Da für die $^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi_{3/2}$ Anregung, welcher die Prädissoziation zu Br^+ folgt, ein weiteres Photon resonant aufgenommen werden muss, läuft dieser Prozess im Vergleich zur Bildung von HBr^+ mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit ab. Im Experiment gilt es deshalb, einen Kompromiss bzgl. der Laserpulsenergie einzugehen. Ist diese zu hoch, werden unnötig viele Br^+ -Ionen erzeugt, wodurch die HBr^+ -Ionenausbeute sinkt. Zu geringe Energien vermindern zwar den Br^+ -Ionenanteil, doch auch die HBr^+ -Ionenausbeute geht zurück.

Das in Abb. 2-3 dargestellte REMPI-Spektrum [32] des HBr zeigt eine sehr gut aufgelöste Rotationsstruktur, sodass gezielt durch Variation der Laserwellenlänge, die Rotationsanregung beeinflusst werden kann. Dabei gibt es im Rahmen der experimentellen Auflösung keine Unterschiede in den Spektren der beiden Isotope H^{79}Br und H^{81}Br .

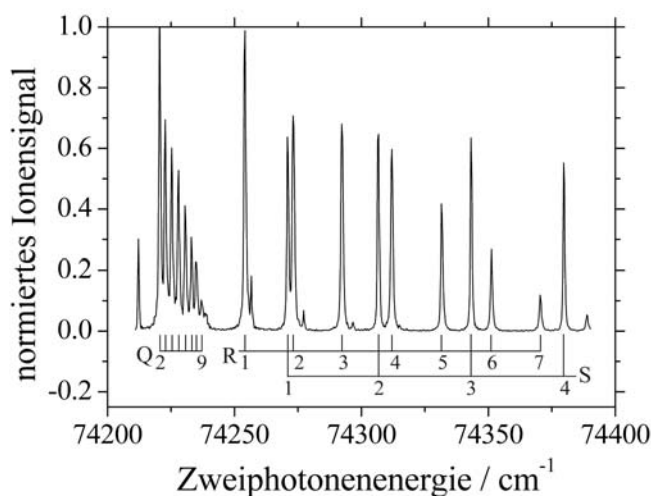


Abb. 2-3 (2+1) REMPI-Spektrum von H^{79}Br , welches über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand erzeugt wurde.

Die in diesem REMPI-Spektrum verwendete Bezeichnung der Zweige als Q-, R- und S-Zweig resultiert aus unterschiedlichen Änderungen der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J während des resonanten Anregungsprozesses. Die Quantenzahl J kann sich hierbei nicht beliebig ändern, sondern muss den spektroskopischen Auswahlregeln gehorchen. Im Falle eines Zweiphotonenübergangs darf sich J nur um ganzzahlige Werte zwischen -2 und +2 ändern. Dabei ist jeder dieser 5 Zahlen ein Buchstabe zugewiesen, wie aus Tab. 2-1 ersichtlich. Dieser Buchstabe gibt jedoch nur die Änderung der Gesamtdreh-

impulsquantenzahl wieder, nicht aber deren konkreten Wert. Deshalb wird der Buchstabe um eine Zahl ergänzt, welche dem Ausgangsniveau des Übergangs entspricht. Die Bezeichnung R(1) weist beispielsweise auf einen Übergang hin, der aus $J = 1$ mit $\Delta J = +1$ und somit in das Niveau $J = 2$ erfolgt.

Tab. 2-1 Erlaubte Werte für ΔJ und die zugehörige spektroskopische Notation.

Änderung von J	Bezeichnung
+2	S
+1	R
0	Q
-1	P
-2	O

Der Gesamtdrehimpuls setzt sich aus zwei Komponenten, dem senkrecht auf der Kernverbindungsachse stehenden Vektor des Rotationsdrehimpulses und dem elektronischen Gesamtdrehimpuls zusammen.

$$\vec{J} = \vec{N} + \vec{Q} \quad (2-7)$$

Dabei steht \vec{Q} für den elektronischen Gesamtdrehimpuls und \vec{N} für den Rotationsdrehimpuls, welcher teilweise auch als Moleküldrehimpuls bezeichnet wird. Für die Angabe der Rotationsanregung des Rydbergzustands bzw. des Ions ist somit offensichtlich die Verwendung der Quantenzahl N , anstelle von J sinnvoller. Bei Molekülen, die nicht elektronische angeregt sind, entfällt die elektronische Komponente, so dass J und N identisch werden.

Eine weitere Auswahlregel, welche bei einem Zweiphotonenprozess relevant ist, gilt der Parität. Diese darf sich nicht ändern, sodass nur (+) – (+) – und (-) und (-) – Übergänge erlaubt sind.

Am Beispiel des in dieser Arbeit genutzten Übergangs vom $^1\Sigma^+$ -Grundzustand in das $f^3\Delta_2$ -Rydbergniveau sollen die bisher genannten Zusammenhänge kurz verdeutlicht werden. Grundlegend ist dabei das Verständnis von Termsymbolen, worauf hier jedoch nicht im Detail eingegangen, sondern auf die entsprechende Literatur verwiesen wird [63]. Bezüglich der Nomenklatur der Rydbergzustände sei erwähnt, dass dem jeweiligen Termsymbol ein Buchstabe vorangestellt ist. Ein Großbuchstabe deutet dabei

auf den Erhalt der Spinmultiplizität hin. Ist dies nicht der Fall, wird ein Kleinbuchstabe verwendet.

In Abb. 2-4 ist eine schematische Darstellung des Grund- und Rydbergzustands inkl. einiger Rotationsniveaus zur Veranschaulichung der Zweiphotonenanregung dargestellt.

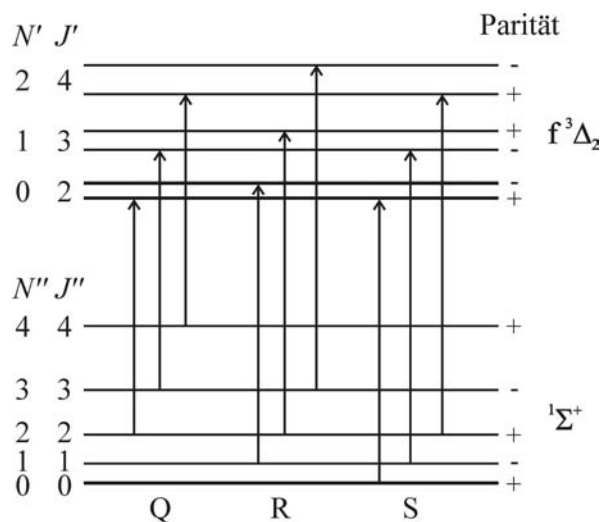


Abb. 2-4 Schematische Darstellung der resonanten $f^3\Delta_2 \leftarrow ^1\Sigma^+$ Zweiphotonenanregung nach [64].

Wie anhand der Pfeile ersichtlich, erfolgt der Übergang den Auswahlregeln entsprechend immer unter Erhalt der Parität. Bezüglich der Aufspaltung der Rotationsniveaus im angeregten Zustand in zwei Niveaus entgegengesetzter Parität sei auf [64] oder [63] verwiesen. Wie für $\Omega=0$ laut (2-7) erwartet, sind N und J im Grundzustand identisch. Im Rydbergzustand jedoch beträgt die elektronische Gesamtdrehimpulsquantenzahl $\Omega=2$, wie der tief gestellten Zahl im Termsymbol zu entnehmen ist. Demzufolge ergibt sich für $N=0$, ein Wert für J von 2. Eine direkte Folge daraus ist, dass im REMPI-Spektrum kein R(0)-Übergang zu sehen ist.

Dem resonanten Zweiphotonenprozess aus Abb. 2-4 folgt die Ionisation des Teilchens unter Aufnahme eines Photons. Das dabei freiwerdende Photoelektron hat einen Gesamtdrehimpuls j_e , welcher bei der Änderung des Molekülgesamtdrehimpulses J für den Ionisationsschritt berücksichtigt werden muss. In einem ersten Ansatz setzt sich ΔJ aus der Differenz der Molekülgesamtdrehimpulse im Ion J^+ und im Rydbergzustand J zusammen [44,65].

$$\Delta J = J^+ + J \quad (2-8)$$

Für J^+ wiederum gilt

$$J^+ = J' + j_e, J' + j_e - 1, \dots, |J' - j_e| \quad (2-9)$$

Die Quantenzahl J' beinhaltet die Auswahlregel für optische Einphotonenprozesse, die besagt, dass sich der Gesamtdrehimpuls entweder nicht oder um ± 1 ändern muss.

$$J' = J + 1, J, J - 1 \quad (2-10)$$

Mit (2-9) und (2-10) ergibt sich aus (2-8)

$$\Delta J = j_e + 1, j_e, j_e - 1, \dots - j_e - 1. \quad (2-11)$$

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j_e des Photoelektrons setzt sich in Analogie zu Molekülen aus der Bahn- (l_e) und der Spindrehimpulsquantenzahl (s_e) zusammen. Letztere hat immer den Wert $1/2$, so dass mit

$$j_e = l_e \pm s_e = l_e \pm \frac{1}{2} \quad (2-12)$$

für die Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl während des Ionisationsschritts die Auswahlregel

$$\Delta J = l_e + \frac{3}{2}, l_e + \frac{3}{2} - 1, \dots, l_e - \frac{3}{2} \quad \text{bzw.} \quad |\Delta J| \leq l_e + \frac{3}{2} \quad (2-13)$$

gilt. Nach Wales et al. [66] dominiert dabei $\Delta J = \pm 1/2$, wobei eine negative Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl leicht bevorzugt wird.

Auch der Ionisationsschritt soll schematisch veranschaulicht werden, was in Abb. 2-5 erfolgt.

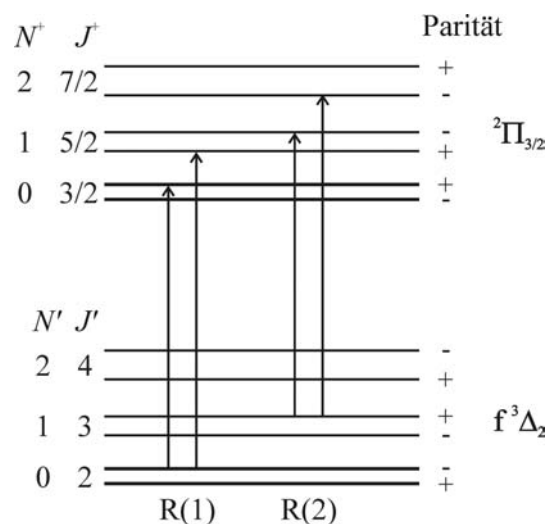


Abb. 2-5 Schematische Darstellung des ${}^2\Pi_{3/2} \leftarrow f^3\Delta_2$ Einphotonenionisationsschritts, wobei die Länge der Pfeile nicht der Energie des absorbierten Photons entspricht. nach [64].

Dargestellt sind beispielhaft die dominierenden Übergänge für eine R(1)- und R(2)-Anregung des Rydbergzustands, welche zu $N^+ = 0, 1$ bzw. $N^+ = 1, 2$ im Ion führen. Die Länge der dargestellten Pfeile entspricht in diesem Fall allerdings nicht der Energie des absorbierten Photons. Dessen Energie ist deutlich größer als der zur Ionisierung benötigte Betrag. Die über die Ionisierungsgrenze hinausgehende Energie wird vom Photoelektron in Form von kinetischer Energie aufgenommen.

Neben diesen theoretischen, auf Auswahlregeln basierenden Aussagen über besetzte Rotationszustände im Ion, existieren für das HBr^+ -Ion auch Prädissoziationsuntersuchungen, welche eine direkte Aussage über die Rotationsverteilung im Ion geben [33]. Die Abb. 2-6 zeigt die Besetzungsverteilungen im Ion für die R(1)- und R(2)-Pumplinie. Das Wort hier verwendete Wort „Pumplinie“ stammt daher, dass bei einer konkreten Wellenlänge des Laserlichts die Moleküle entsprechend des REMPI-Spektrums (Abb. 2-3) in ein definiertes Rotationsniveau des Rydbergzustands „gepumpt“ werden. Mit R(1)-Pumplinie ist beispielsweise das Pumpen der HBr -Moleküle in das $J' = 2$ Niveaus des $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustands ausgehend von $J'' = 1$ im Grundzustand gemeint (siehe auch Abb. 2-4). Da die anschließende Ionisierung automatisch zu definierten Rotationszuständen im Ion führt (siehe Abb. 2-5), ist es ausreichend, das Ion unter Angabe von Pumplinien zu charakterisieren, welche sich eigentlich auf die Anregung von Rotationsniveaus im Rydbergzustand beziehen.

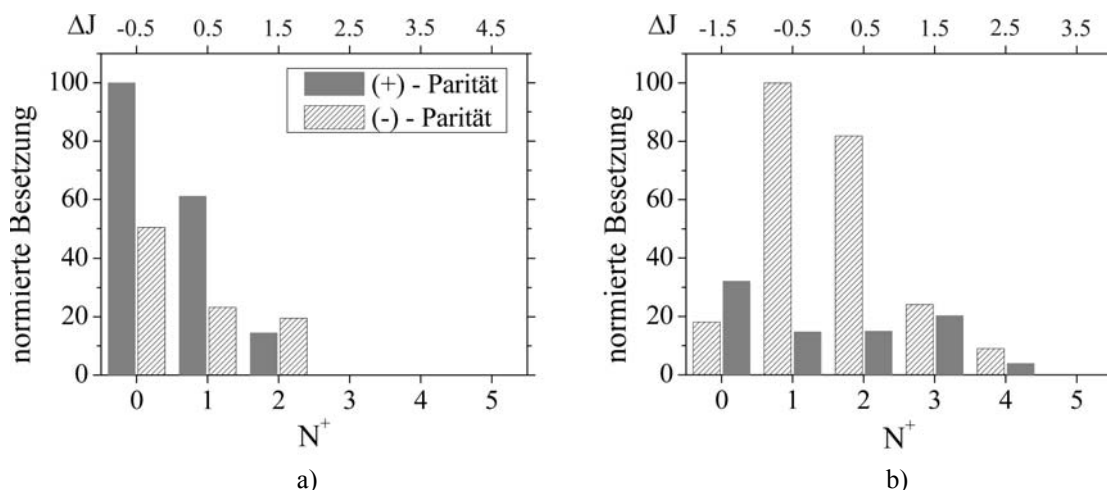


Abb. 2-6 Besetzungsverteilung im HBr^+ für die a) R(1)- und b) R(2)-Pumplinie, nach [33].

Deutlich zu erkennen ist die bereits erwähnte Dominanz der $\Delta J = \pm 1/2$ Übergänge, gefolgt von $\Delta J = \pm 3/2$ mit viel geringerer Intensität. Diese Spektren zeigen eindrucksvoll, dass mithilfe der (2+1) REMPI Ionen mit einer schmalen und definierten Rotationsverteilung zugänglich sind. Im Folgenden werden diese Ionen als zustandsselektiert bezeichnet. Die selektive Präparation ist die Voraussetzung für die in dieser

Arbeit untersuchten Rotationsabhängigkeit von Reaktionen. Zur Ionenpräparation wurden dabei vor allem die R(1)- bis R(5)-Pumplinie genutzt. Die zugehörigen Zweiphotonenwellenzahlen und Wellenlängen zur Anregung sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 2-2 Energien der R(1)- bis R(5)-Pumplinie, die Wellenzahlenangaben sind auf Vakuum, die Wellenlängen dagegen auf Luft bezogen.

Pumplinie	Zweiphotonenwellenzahl / cm^{-1}	Wellenlänge / nm	Verdoppelte Wellenlänge / nm
R(1)	74254.70	269.263	538.527
R(2)	74273.10	269.205	538.409
R(3)	74292.40	269.197	538.393
R(4)	74312.10	269.127	538.253
R(5)	74331.40	269.075	538.150

Da sowohl die Besetzungsverteilung im HBr^+ -Ion als auch die Rotationskonstante mit $B = 7.88 \text{ cm}^{-1}$ [32] für den $^2\Pi_{3/2}$ -Ionenzustand bekannt ist, kann die mittlere Rotationsenergie $\langle E_{rot} \rangle$ des Ions für eine bestimmte R-Pumplinie berechnet werden. Wie weiter unten beschrieben, kann davon ausgegangen werden, dass die unterschiedlichen Paritäten der Rotationsniveaus im Ion keinen Einfluss auf die Reaktivität haben und somit die Besetzungszahlen verschiedener Parität für ein Niveau addiert werden können. Für die R(1)-Pumplinie soll im Folgenden die Berechnung von $\langle E_{rot} \rangle$ vorgeführt werden: Die Besetzungsverteilung getrennt nach (+) / (-) Paritäten, sowie die Summe daraus und der prozentuale Anteil des jeweiligen Rotationsniveaus an der Gesamtverteilung sind in Tab. 2-3 angegeben.

Tab. 2-3 Besetzungsverteilung und prozentuale Anteile eines Rotationsniveaus an der Gesamtbesetzung.

N^+	normierte Besetzung (+)	normierte Besetzung (-)	Gesamtbesetzung	proz. Anteil an Gesamtvert.
0	100	50.4	150.4	0.56
1	61.1	23.2	84.3	0.31
2	14.5	19.5	34.0	0.13

Die Rotationsenergie eines Moleküls im Rotationsniveau N^+ kann in ausreichend guter Näherung auf Grundlage des quantenmechanischen Modells des „Starren Rotators“ über

$$E_{rot} = B \cdot N \cdot (N + 1) \quad (2-14)$$

berechnet und anschließend mit dem prozentualen Anteil des jeweiligen Niveaus entsprechend Tab. 2-3 multipliziert werden. Die Summe dieser einzelnen prozentualen Rotationsenergien ergibt die mittlere Rotationsenergie des Ions $\langle E_{rot} \rangle$ bei Anregung über die R(1)-Pumplinie. Die entsprechenden Zahlenwerte sind aus Tab. 2-4 zu entnehmen.

Tab. 2-4 prozentuale Rotationsenergien der über die R(1)-Pumplinie besetzten Niveaus im Ion.

N^+	proz. Anteil an Gesamtvert.	E_{rot} / meV	E_{rot} anteilig / meV	Summe $\langle E_{rot} \rangle / \text{meV}$
0	0.56	0.000	0.000	1.355
1	0.31	1.954	0.613	
2	0.13	5.862	0.742	

Auf selbem Wege wurde auch $\langle E_{rot} \rangle$ für die R(2)- bis R(5)-Pumplinie berechnet. Die Werte sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 2-5 mittlere Rotationsenergien $\langle E_{rot} \rangle$ des Ions für verschiedene Pumplinien.

Pumplinie	$\langle E_{rot} \rangle / \text{meV}$	Pumplinie	$\langle E_{rot} \rangle / \text{meV}$
R(1)	1.355	S(0)	2.027
R(2)	4.903	S(1)	5.037
R(3)	10.023	S(2)	10.582
		S(3)	16.917
		S(4)	25.119

Für höhere R-Pumplinien stehen leider keine experimentellen Werte für die Besetzungsverteilung zur Verfügung. Hier wird stattdessen auf die publizierten Werte für die Anregung unter Verwendung des S-Zweigs zurückgegriffen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmen die mittleren Rotationsenergien für R(1) bis R(3) sehr gut mit denen für S(0) bis S(2) überein, sodass für $\langle E_{rot} \rangle$ von R(4) und R(5) die Werte von S(3)

und S(4) verwendet werden können. Die Paritäten sind zwar genau entgegengesetzt, wie bereits beschrieben, spielt dies aber bei der Berechnung von $\langle E_{rot} \rangle$ keine Rolle. Diese Annahme wurde auch experimentell geprüft, in dem die Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}$ mit Ionen durchgeführt wurde, welche zum einen über die R(1)- und zum anderen über die S(0)-Pumplinie erzeugt wurden. Beide Anregungen führen zur selben Rotationsenergie des Ions, allerdings mit genau entgegengesetzten Paritäten. Ein Einfluß auf die Reaktion wurde nicht festgestellt.

2.1.2 Präparation der NH_3^+ -Ionen

Die zustandsselektive Darstellung der NH_3^+ -Ionen erfolgt ebenfalls in Analogie zu den HBr^+ -Ionen in einem (2+1) REMPI-Prozess. Dabei dient der in der Literatur sehr gut charakterisierte \tilde{C}' -Rydbergzustand [21,43,67-71] im Grundzustand der Inversionsschwingung ν_2 ($\nu = 0$) als resonanter Zwischenzustand. Dessen Lebensdauer ist ebenfalls bekannt und beträgt einige Pikosekunden [43,72,73]. Der Ionisationsschritt ausgehend von diesem Zustand erfolgt mit einer Ausbeute von fast 100 % unter Beibehalt des Schwingungsniveaus [21,74]. Nachfolgend ist das entsprechende REMPI-Spektrum dargestellt.

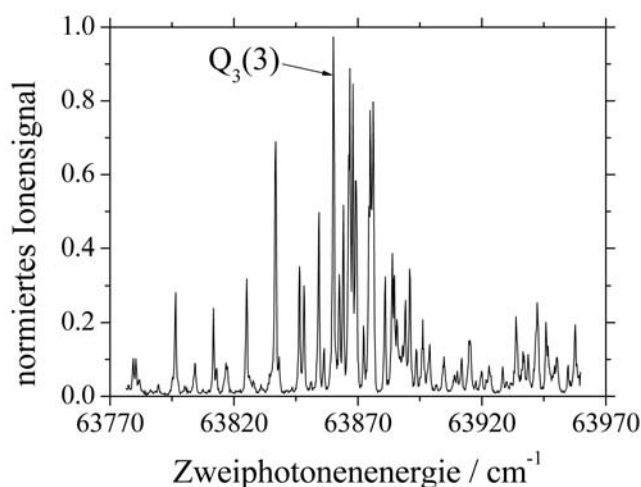


Abb. 2-7 (2+1) REMPI-Spektrum von NH_3^+ -Ionen, welche über den \tilde{C}' ($\nu = 0$)-Rydbergzustand erzeugt wurden [43].

Im Vergleich zum HBr -REMPI-Spektrum fallen die deutlich größere Linienvielfalt und die dichtere Lage der einzelnen Peaks auf, was auf die höhere Anzahl an Atomen im Molekül zurückzuführen ist. Nichtsdestotrotz ist die Auflösung ausreichend, um Ionen rotationsselektiv zu erzeugen. Ein weiterer Unterschied zum HBr -Spektrum ist die Dominanz des Q-Zweigs [43,75], also von Übergängen in den Rydbergzustand, die

ohne Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl erfolgen. Von anderen Zweigen werden nur wenige Übergänge beobachtet.

Bei mehratomigen Molekülen ist die Angabe von Termsymbolen nicht sinnvoll, sodass die spektroskopischen Auswahlregeln in diesem Fall über Symmetriebetrachtungen gewonnen werden [45]. An dieser Stelle soll darauf jedoch nicht im Detail eingegangen werden, sondern nur die für diese Arbeit relevanten Auswahlregeln kurz vorgestellt werden. Diese sind bezüglich der Anregung vom Grund- in den Rydbergzustand identisch mit denen für die Anregung der HBr-Moleküle, da es sich bei beiden Prozessen um Zweiphotonenprozesse handelt. Für die Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J sind somit Werte von -2, -1, 0, 1 und 2 erlaubt [76]. Zusätzlich muss jedoch beim Ammoniak die Quantenzahl K eingeführt werden, welche aus der Projektion von J auf die Molekülachse resultiert. Dabei ist mit Molekülachse per Definition die C_3 -Achse gemeint, welche „durch“ das N-Atom und das freie Elektronenpaar verläuft. Die Quantenzahl K kann Werte von 0 bis J annehmen. Die beiden Extremfälle $K = 0$ und $K = J$ entsprechen einem Gesamtdrehimpuls senkrecht zur bzw. entlang der Molekülachse. Für die Zweiphotonenanregung in den \tilde{C}' -Rydbergzustand gilt für die Änderung von K : $\Delta K = 0$ [76].

Bei dieser resonanten Anregung wird ein Elektron des freien Elektronenpaares aus dem 2p in das 3p-Orbital angeregt. Damit einhergehend ist die Änderung der trigonalen in eine planare Struktur, auf welcher sich senkrecht stehend das vom angeregten Rydbergelektron besetzte p_z -Orbital befindet [73,75,77]. Diese planare Struktur bleibt auch beim Ionisationsschritt, also der Entfernung des Rydbergelektrons, erhalten. Die Auswahlregeln für die Ionisation ausgehend vom \tilde{C}' -Rydbergzustand lauten nach [76,78]

$$N_{max}^+ = J'' + l_e'' \quad \text{und} \quad N_{min}^+ = |J'' - l_e''| \quad (2-15)$$

und

$$|K^+ - \lambda''| = K'' \quad (2-16)$$

Dabei ist λ'' die Projektion der Bahndrehimpulsquantenzahl l_e'' des Rydbergelektrons auf die Symmetrieachse. Da das Rydbergorbital nur $p\sigma$ Charakter hat, ergibt sich für $l_e'' = 1$ und aus Symmetriebetrachtungen folgt $\lambda'' = 0$.

Somit ergeben sich folgende finalen Auswahlregeln:

$$\Delta N = J - 1, J, J + 1 \quad (2-17)$$

und

$$\Delta K = 0 . \quad (2-18)$$

Diese gelten jedoch nur näherungsweise und geben nur die wahrscheinlichsten Übergänge an.

In dieser Arbeit wurde der $Q_3(3)$ -Übergang zur Präparation der NH_3^+ -Ionen genutzt, da dieser die größte Ionenausbeute zur Folge hat (siehe Abb. 2-7). Die zur Charakterisierung des resonanten Anregungsschritts verwendete Symbolik entspricht dem Schema

$$\Delta^K \Delta J_{J''} (K'') . \quad (2-19)$$

ΔK und ΔJ stehen für die Änderung der jeweiligen Quantenzahl bei der Anregung in den Rydbergzustand und J'' und K'' sind die Ausgangsquantenzahlen im Molekülgrundzustand. ΔJ wird dabei üblicherweise durch Buchstaben entsprechend Tab. 2-1 angegeben. Im konkreten Fall des $Q_3(3)$ -Übergangs erfolgt somit eine Anregung ausgehend von $J'' = 3$, $K'' = 3$ im Grundzustand in den \tilde{C}' -Rydbergzustand ohne Änderung der Quantenzahlen ($\Delta J = 0$, $\Delta K = 0$). Für das Ion ergibt sich schließlich nach (2-17) und (2-18), die dominante Besetzung von drei Niveaus mit $N^+ = 2, 3$ und 4 mit $K^+ = 3$.

Genau wie die HBr^+ -Ionen sind folglich auch die NH_3^+ -Ionen zustandsselektiv mit einer schmalen Rotationsverteilung über den (2+1) REMPI-Prozess zugänglich. In nachfolgender Tabelle ist die konkrete Zweiphotonenenergie sowie die Wellenlänge für die Anregung des $Q_3(3)$ -Niveaus angegeben.

Tab. 2-6 Energien der $Q_3(3)$ -Pumplinie; die Wellenzahlenangaben sind auf Vakuum, die Wellenlängen dagegen auf Luft bezogen.

Pumplinie	Zweiphotonenwellenzahl / cm^{-1}	Wellenlänge / nm	Verdoppelte Wellenlänge / nm
$Q_3(3)$	63860.05	313.08	626.16

Im Gegensatz zu den HBr^+ -Ionen liegen für die NH_3^+ -Ionen keine experimentellen Ergebnisse aus Prädissoziationsexperimenten über die Rotationsverteilung vor. Ursächlich hierfür sind die ungünstigen Franck-Condon-Faktoren für den Übergang vom planaren, ionischen Grundzustand in nicht planare, elektronische angeregte Zustände des Ions [43,74].

2.2 Ionenführung durch elektrische Wechselfelder

Obwohl bereits etwa 1950 von Paul und Mitarbeitern [79] erste Quadrupolmassenspektrometer entwickelt und eingesetzt wurden, dauerte es weitere 20 Jahre, bis diese Technik auch zur reinen Führung von Ionen ohne jegliche Massenseparation genutzt wurde. Erste Arbeiten zu Ionenführungssystemen wurden von Gerlich im Jahre 1971 [80] bzw. von Teloy und Gerlich 1974 [81] veröffentlicht. Ionenführungssysteme werden aufgrund ihrer Arbeitsweise gelegentlich auch als Axialspeicher oder häufiger, übernommen aus dem Englischen, als „ion guide“ bezeichnet. Im Folgenden sollen einige wichtige Grundlagen zur Führung von Ionen mithilfe von elektrischen Wechselfeldern gegeben werden. Für detaillierte Informationen sei auf den umfangreichen Übersichtsartikel [36] von D. Gerlich verwiesen, welcher die theoretischen Grundlagen für das in dieser Arbeit genutzte Ionenführungssystem liefert.

Das grundlegende Prinzip der Führung von Ionen ist die Wechselwirkung von geladenen Teilchen mit inhomogenen elektrischen Wechselfeldern. Da diese üblicherweise im Bereich einiger MHz liegen, wird anstelle von Hochfrequenz- auch von Radiofrequenzfeldern, oder kurz rf-Feldern gesprochen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Abkürzung rf immer als Bezug auf die Wechselspannung genutzt, so wird beispielsweise die Frequenz sowie die Amplitude der Wechselspannung immer mit rf-Frequenz bzw. rf-Amplitude bezeichnet.

Der Unterschied zwischen homogenen und inhomogenen rf-Feldern soll anhand der auf SIMION-Rechnungen (siehe Kapitel 3.5) basierenden Abb. 2-8 verdeutlicht werden. Hier sind jeweils zwei Elektroden dargestellt, an welche die gleiche Wechselspannung, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen angelegt wird. In Abb. 2-8 a) sind beide Elektroden ähnlich einem Plattenkondensator parallel zueinander angeordnet. Das elektrische Feld, welches ein geladenes Teilchen zwischen diesen beiden verspürt, ist homogen, d. h. unabhängig vom Ort, an dem sich das Teilchen befindet. In Abb. 2-8 c) ist die zugehörige Trajektorie eines Ions dargestellt, welches sich in z-Richtung zwischen den Elektroden bewegt. Es vollzieht eine von der rf-Frequenz und -Amplitude abhängige oszillierende Bewegung, wobei es im zeitlichen Mittel seine Position nicht ändert. Dabei ist es egal, welche x- bzw. y-Koordinate das Teilchen an seiner Startposition hat. Die Trajektorie ist, abgesehen von den x,y-Koordinaten, immer identisch. Werden jedoch beide Elektroden etwas verbogen, wie in Abb. 2-8 b) dargestellt, so ist das elektrische Feld nicht mehr ortsunabhängig. Es ist folglich inhomogen. Die Auswirkung auf die Flugbahn des Ions wird aus Abb. 2-8 d) ersichtlich. Das geladene Teilchen verspürt aufgrund des Feldgradienten eine Kraft, welche es zum Ort des niedrigeren elektrischen Feldes hinzieht. Daraus resultiert eine Trajektorie, die sich aus einer schnellen oszillierenden und einer langsamen linearen Bewegung zusammensetzt.

Da das Feld immer in Richtung der nach innen gebogenen Elektrode geringer wird, führt die langsame Bewegung stets in Richtung dieser Elektrode.

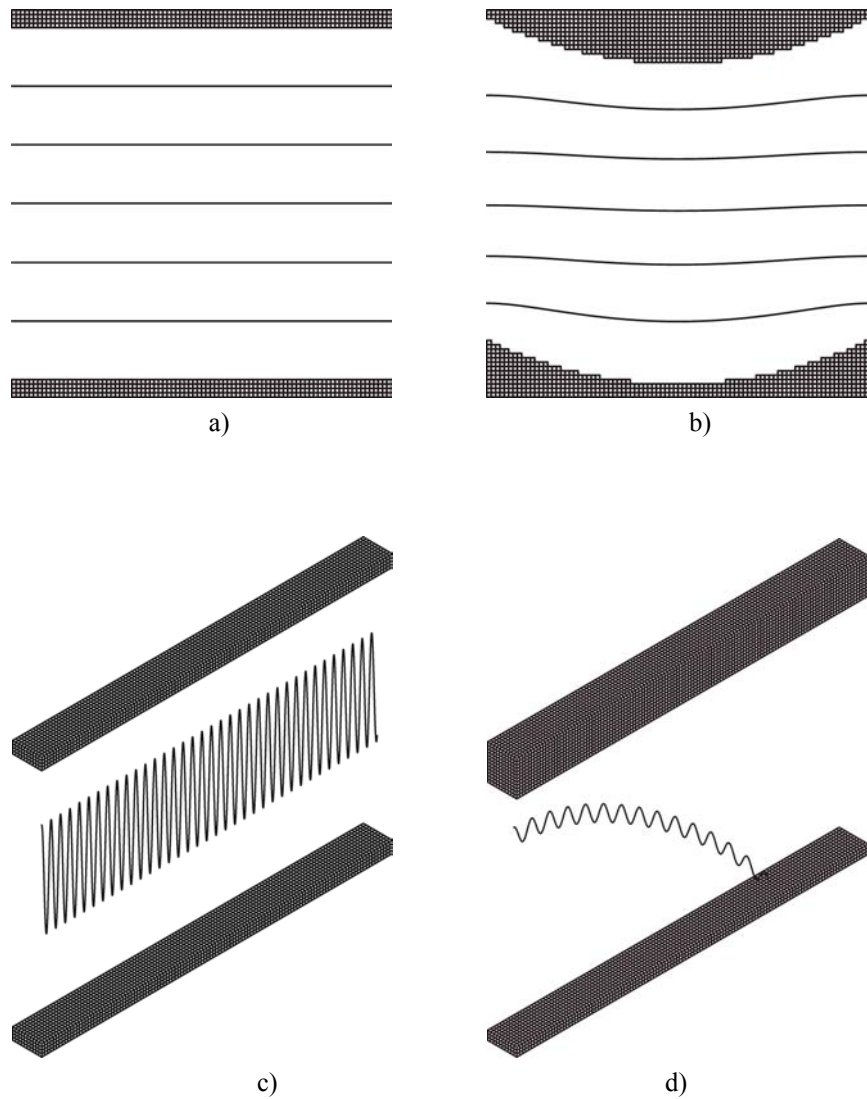


Abb. 2-8 Veranschaulichung eines a) homogenen und b) inhomogenen rf-Feldes und die jeweils resultierenden Ionen-Trajektorien. a) zwei parallele und b) zwei gebogene Elektroden; c) Flugbahn im homogenen und d) im inhomogenen elektrischen Feld.

Die elektrischen Felder für die Elektrodenanordnungen in Abb. 2-8 a) und b) sind zum besseren Verständnis in Abb. 2-9 dargestellt. Bei der Graustufenskalierung entspricht ein dunkler Ton einem hohen und ein heller einem geringen Feld.

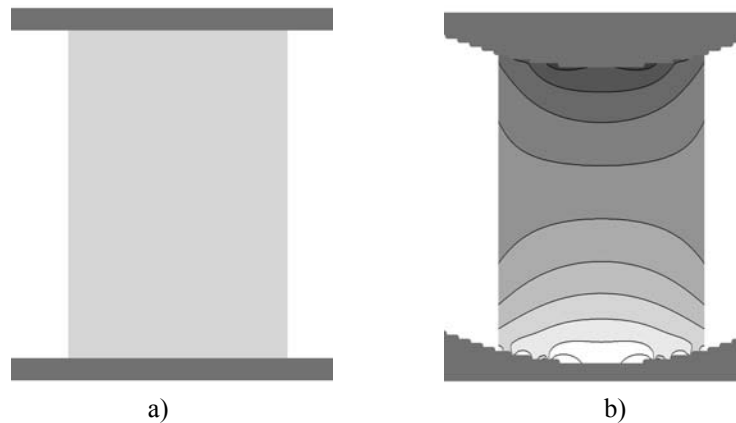


Abb. 2-9 Die elektrischen Felder für die in Abb. 2-8 gezeigten Elektrodenanordnungen: a) für ein homogenes Feld, b) für ein inhomogenes Feld

Die Trajektorien in Abb. 2-8 dienen nur der Illustration homogener und inhomogener Felder sowie der schnell oszillierenden und der sich zeitlich langsam ändernden Bewegungskomponente. Für Ionenführungssysteme sind solche Ionenflugbahnen im Allgemeinen ungeeignet, da das Ion durch das rf-Feld ständig beschleunigt und wieder abgebremst wird. Die kinetische Energie wird somit geändert und die Untersuchung einer im Ionenführungssystem ablaufenden Reaktion kann nicht mehr für eine definierte Stoßenergie erfolgen. Um eine Beeinflussung der Energie des Ions zu vermeiden, muss das Führungssystem unter adiabatischen, also Energie erhaltenden Bedingungen betrieben werden. Dies kann erreicht werden, indem die rf-Frequenz so hoch gewählt wird, dass die oszillierende Bewegungskomponente, welche umgekehrt quadratisch proportional zur Frequenz ist, ausreichend klein ist und das Ion nur noch die langsamere Bewegung vollzieht. In Abb. 2-10 wird der Einfluss der Frequenz auf die schnell oszillierende Komponente der Ionenflugbahn für verschiedene rf-Frequenzen bei gleicher rf-Amplitude dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, dass bei hohen Frequenzen, also unter adiabatischen Bedingungen die Änderung der Ionen-Trajektorie gering ist im Vergleich zur Variation des elektrischen Feldes; die kinetische Energie des Ions wird somit nicht beeinflusst. Da das Ion der zu schnellen Änderung des elektrischen Feldes nicht mehr folgen kann, spürt es nur noch eine gemittelte, als effektives Potenzial bezeichnete Kraft.

Für die nachfolgend dargestellte SIMION-Simulation wurden Elektroden verwendet, wie sie in Abb. 2-9 dargestellt sind und bei konstanter rf-Amplitude die rf-Frequenz variiert.

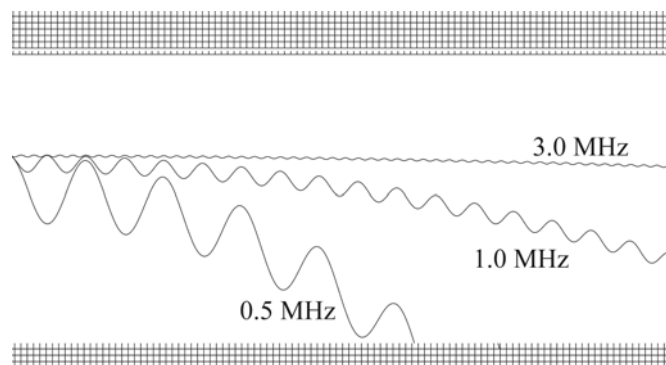


Abb. 2-10 Ionenflugbahnen für unterschiedliche rf-Frequenzen im inhomogenen Feld. Höhere Frequenzen führen zu einer geringeren Oszillation.

Das in Abb. 2-8 gezeigte Elektrodensystem ist offensichtlich nicht als Führungssystem geeignet. Die Trajektorien führen immer zu der nach innen gebogenen Elektrode, da das Feld direkt an der Oberfläche dieser Elektrode am geringsten ist. Zur Ionenführung muss diese Kollision mit den Elektroden verständlicherweise vermieden werden. Dazu ist eine Elektrodenform zu wählen, bei der das elektrische Feld zu den Stäben hin zunimmt. Erreicht werden kann dies beispielsweise, indem beide Elektroden aus Abb. 2-8 a) nach außen gebogen werden. Es ergibt sich die in Abb. 2-11 a) illustrierte Anordnung. Ebenfalls dargestellt ist das elektrische Feld, welches das geforderte Minimum zwischen den Elektroden hat.

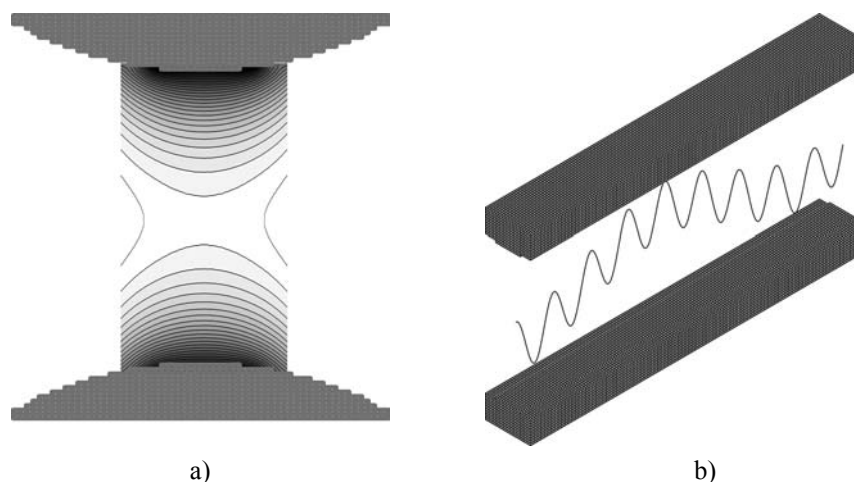


Abb. 2-11 a) 2-dimensionales Ionenführungssystem. b) Ionen-Trajektorie unter nicht-adiabatischen Bedingungen.

Im Zusammenhang mit Abb. 2-9 b) wird deutlich, dass eine perfekte Oberfläche der Elektroden in Abb. 2-11 – ohne Verunreinigungen oder Kratzer – besonders wichtig ist, um nicht lokale Potenzialminima oder –maxima in Elektrodennähe zu erzeugen und damit die Ionen-Trajektorien zu beeinflussen. Allerdings funktioniert die in Abb. 2-11 dargestellte Anordnung zur Ionenführung nur in zwei Dimensionen. Eine Bewegungs-

komponente in x-Richtung führt zum Verlust des Ions. Verhindert werden kann dies durch den Aufbau eines Multipols mit $2n$ Elektroden, wobei n eine ganzzahlige Zahl größer 1 ist. Durch Anlegen einer zu den Nachbar Elektroden um 180° phasenverschobenen Wechselspannung an jeder der Elektroden ergibt sich ein dreidimensionales Ionenführungssystem.

Im Querschnitt sollten die Elektroden für eine ideale Ionenführung eine hyperbolische Form haben. Dies resultiert aus Randbedingungen, die für die analytische Lösung der Laplace-Gleichung notwendig sind, wobei an dieser Stelle nicht weiter auf die Theorie eingegangen, sondern nur auf [36,82,83] verwiesen werden soll. Die Laplace-Gleichung dient der Berechnung von Potenzialfeldern, welche bekannt sein müssen, um die Bewegungsgleichung der geladenen Teilchen bestimmen zu können. Für die einfachste Elektrodenanordnung eines Multipols ($n = 2$) ergibt sich somit der in Abb. 2-12 dargestellte Quadrupol.

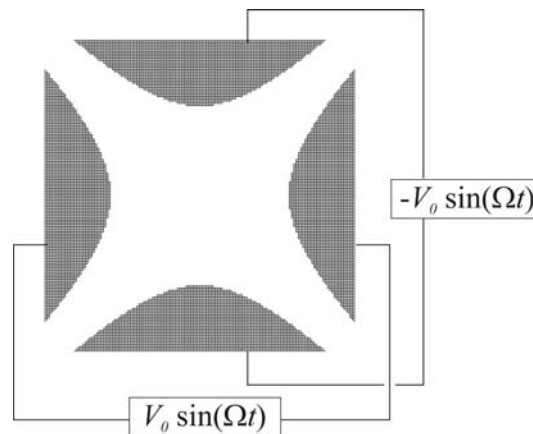


Abb. 2-12 Schematische Darstellung eines Quadrupols mit hyperbolischer Elektrodenform.

In der Praxis sind solche hyperbolischen Elektroden schwer mit der benötigten Perfektion herstellbar, sodass üblicherweise runde Stäbe verwendet werden. Diese ergeben in ausreichend guter Näherung identische Felder.

Für das effektive Potenzial V_{eff} eines Multipols gilt bei achsnaher Injektion der Ionen im Allgemeinen

$$V_{eff} = \frac{n^2 \cdot e^2 \cdot V_0^2}{4 \cdot m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2} \cdot r^{2-n-2}, \quad (2-20)$$

wobei e der Elementarladung ($1.60218 \cdot 10^{-19}$ C), V_0 der rf-Amplitude, m der Masse des Ions und Ω über $\Omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ der rf-Frequenz f entspricht. Der Wert r_0 entspricht dem Radius des von den Elektroden eingeschlossenen Kreises, also dem halben Abstand gegenüberliegender Elektroden. Die einheitenlose Größe r ist der auf r_0 normierte

Radius. Um sicherzustellen, dass die geladenen Teilchen nicht mit den Elektroden kollidieren, wird in allen Gleichungen $r = 0.8$ eingesetzt, was nichts anderes bedeutet, als dass den Ionen maximal 80 % von r_0 für Ihre Bewegungen zu Verfügung stehen.

Für den Quadrupol mit $n = 2$ folgt aus (2-20)

$$V_{\text{eff}} = \frac{e^2 \cdot V_0^2}{m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2} \cdot r^2. \quad (2-21)$$

Das effektive Potenzial, welches ein Ion im Quadrupol verspürt, nimmt somit quadratisch in Richtung der Elektroden hin zu. Dabei darf die transversale, also zu den Elektroden gerichtete Energiekomponente der Ionenbewegung nicht größer als das effektive Potenzial sein, da das Ion sonst gegen die Stäbe fliegt.

Wie bereits oben beschrieben, sind adiabatische Bedingungen die Voraussetzung für die Energie konservierende Führung von Ionen. Zur Quantifizierung der Adiabaticität eines Systems wird der Adiabaticitäts-Parameter η eingeführt, welcher definiert ist als

$$\eta = \frac{2 \cdot e \cdot |\nabla E_0|}{m \cdot \Omega^2}. \quad (2-22)$$

Hierbei steht $|\nabla E_0|$ für den Feldgradienten, also die räumliche Änderung des elektrischen Feldes und somit für die Inhomogenität. Für $|\nabla E_0| = 0$ ergibt sich der anfangs besprochene Fall eines homogenen rf-Feldes. Beim Quadrupol ist $|\nabla E_0|$ ungleich Null und konstant. Es folgt schließlich

$$\eta = \frac{4 \cdot e \cdot V_0}{m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2}, \quad (2-23)$$

wobei auf eine Herleitung verzichtet wird.

Eine analytische Diskussion für welche η -Werte adiabatische Bedingungen vorliegen ist nicht möglich, allerdings wurde von Gerlich [37] empirisch ein Wert von maximal 0.3 ermittelt. Für $\eta \leq 0.3$ kann von Energie konservierendem Verhalten des Ionenführungssystem ausgegangen werden, was von Gerlich sowohl theoretisch als auch praktisch überprüft wurde.

Unter Einführung der charakteristischen Energie ε

$$\varepsilon = \frac{1}{2 \cdot n^2} m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2, \quad (2-24)$$

können die Gleichung (2-21) und (2-23) vereinfacht formuliert werden als

$$V_{\text{eff}} = \frac{1}{8} \cdot \frac{e^2 \cdot V_0^2}{\varepsilon} r^2 \quad (2-25)$$

und

$$\eta = \frac{1}{2} \cdot \frac{e \cdot V_0}{\varepsilon} \quad (2-26)$$

Dabei entspricht ε der kinetischen Energie eines geladenen Teilchens, welches auf dem Radius r_0 in Phase mit der rf-Spannung das Ionenführungssystem durchfliegt. Die Energie eines adiabatisch geführten Teilchens muss selbstverständlich sehr viel kleiner als ε sein.

Bisher wurden nur adiabatische Eigenschaften beschrieben, dabei jedoch nicht auf die Stabilität der Trajektorien eingegangen. Mit Stabilität ist hierbei gemeint, dass ein Ion welches in das Führungssystem injiziert wird, dieses auch wieder in Axialrichtung verlässt und nicht gegen die Elektroden fliegt. Ist die rf-Amplitude z. B. sehr klein, herrschen zwar adiabatische Bedingungen, das effektive Potenzial ist allerdings ebenfalls gering und das Ion kollidiert mit den Elektroden, wenn dessen Transversalenergie zu hoch ist. Für das Quadrupol ($n=2$) sind die Bedingungen für stabile Trajektorien sehr gut bekannt und aus dem sogenannten (a, q) -Diagramm in Abb. 2-13 ersichtlich.

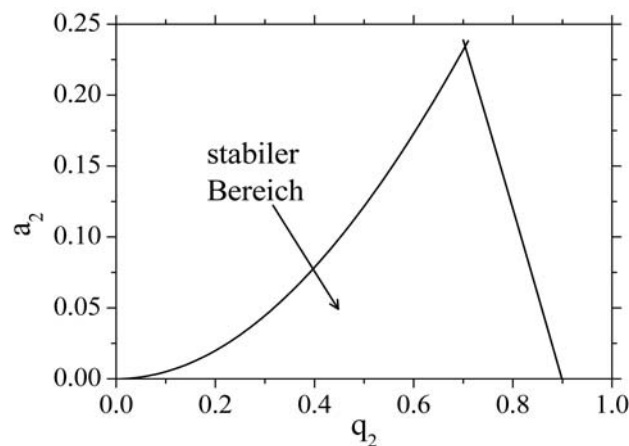


Abb. 2-13 (a, q) -Diagramm für stabile Ionen-Trajektorien.

Innerhalb des dreieckförmigen Bereichs liegen Bedingungen vor, welche eine stabile Flugbahn der Ionen gewährleisten.

Genutzt wird das (a, q) -Diagramm vor allem in der Massenspektrometrie, also der massenselektiven Ionenführung. Der Unterschied zu einem reinen Ionenführungssystem besteht in der zusätzlichen, der rf-Spannung überlagerten Gleichspannung U_0 . Das Vor-

zeichen der Gleichspannung einer Elektrode ist dabei immer umgekehrt im Vergleich zur benachbarten, was in Abb. 2-14 verdeutlicht ist.

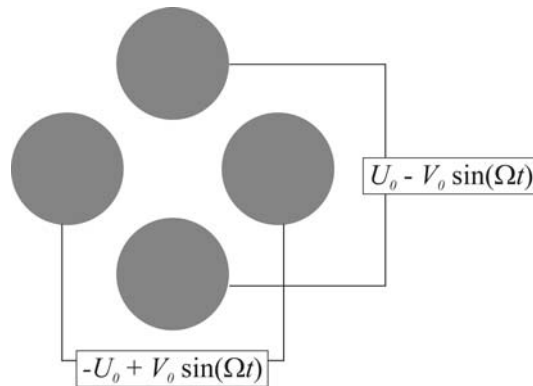


Abb. 2-14 Schematische Anordnung und Beschaltung der Elektroden eines massenselektiv arbeitenden Quadrupols. Hierbei steht U_0 für die Gleich- und V_0 für die Wechselspannung.

Die Größen a und q hängen direkt von der Gleich- bzw. Wechselspannung ab und sind definiert als

$$a_n = 4n \cdot (n-1) \frac{e \cdot U_0}{m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2} \quad (2-27)$$

und

$$q_n = 2n \cdot (n-1) \frac{e \cdot V_0}{m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2} . \quad (2-28)$$

Bezogen auf den Quadrupol folgt daraus

$$a_2 = \frac{8 \cdot e \cdot U_0}{m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2} \quad (2-29)$$

und

$$q_2 = \frac{4 \cdot e \cdot V_0}{m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2} . \quad (2-30)$$

Für unterschiedliche Verhältnisse von U_0 zu V_0 ergeben sich für ein Ion mit einer bestimmten Masse entweder stabile oder instabile Flugbahnen, was für die Separation geladener Teilchen unterschiedlicher Massen genutzt wird. Der Bereich stabiler Trajektorien im (a,q) -Diagramm kann in zwei Regionen unterteilt werden, wie in Abb. 2-15 dargestellt.

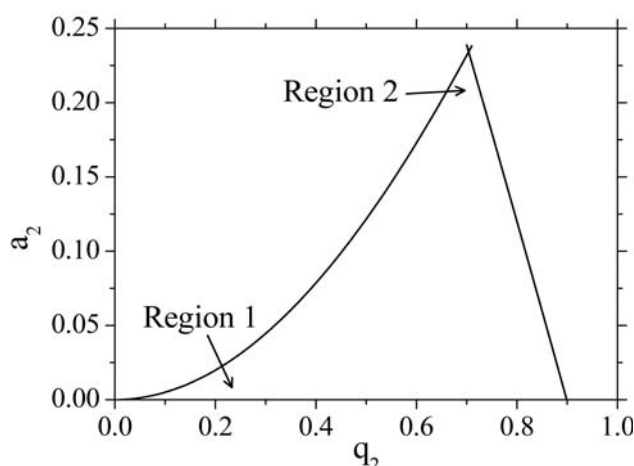


Abb. 2-15 (a, q) -Diagramm mit adiabatischer Region 1 und der nicht adiabatischen Region 2 mit hoher Massenauflösung.

Die Region 2 wird vor allem für die Massenanalyse genutzt. In diesem Bereich ist eine hohe Massenauflösung garantiert, allerdings unter Beeinflussung der kinetischen Energie der Ionen. Für adiabatische Arbeitsbedingungen ist dieser Bereich somit ungeeignet, hierfür muss Region 1 gewählt werden. Für Ionenführungssysteme wird üblicherweise nur eine rf-Spannung an die Elektroden gelegt. U_0 und somit auch a_2 sind folglich Null und der Arbeitsbereich in Region 1 auf die x-Achse für q_2 -Werte kleiner 0.3 beschränkt. An dieser Stelle sei noch einmal auf den Adiabazitätsparameter η verwiesen, welcher für eine Energie konservierende Ionenführung ebenfalls kleiner 0.3 sein muss. Die Gleichheit der beiden Grenzwerte ist nicht weiter verwunderlich, wenn die Gleichungen (2-23) und (2-30) verglichen werden. Für das Quadrupol gilt offensichtlich

$$\eta = q_2 = \frac{4 \cdot e \cdot V_0}{m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2} \quad (2-31)$$

Hinsichtlich der Frage der Stabilität von Ionenflugbahnen lässt sich an dieser Stelle folglich feststellen, dass bei einem Quadrupol adiabatische Bedingungen stabile Trajektorien zur Folge haben.

Über das effektive Potenzial und die charakteristische Energie sind noch weitere, für die Nutzung des Ionenführungssystem interessante Parameter zugänglich. Wie bereits beschrieben, muss die maximale transversale Energiekomponente E_m eines Ions kleiner als das effektive Potenzial sein, damit das Ion nicht verloren geht. Das bedeutet nichts anderes, als dass das effektive Potenzial und somit die minimale rf-Amplitude $V_{0,min}$ für eine gegebene transversale Energie E_m unter Verwendung eines gewählten Wertes für den Adiabazitätsparameter η (maximal 0.3) berechnet werden kann, wie in (2-32) dargestellt.

$$V_{0,min} = 8 \frac{n-1}{n} \frac{E_m}{\eta \cdot r^n} \quad (2-32)$$

Die minimale rf-Frequenz f_{min} ergibt sich nach (2-34) für eine gegebene Masse m über die charakteristische Energie ε . Diese kann wiederum für gewünschte Werte von E_m und η über (2-33) berechnet werden.

$$\varepsilon = 8 \frac{(n-1)^2}{(n \cdot \eta \cdot r)^2} E_m \quad (2-33)$$

$$f_{min} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot n^2}{m \cdot r_0^2}} \quad (2-34)$$

Um $V_{0,min}$ und f_{min} für die adiabatische Führung von Ionen zweier unterschiedlicher Massen m_1 und m_2 (mit $m_1 < m_2$) zu berechnen, wird η in (2-33) und (2-32) durch η' ersetzt, welches definiert ist als

$$\eta' = \eta \cdot \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{2}{2n-2}}. \quad (2-35)$$

In Gleichung (2-34) wird dann die größere Masse m_2 eingesetzt.

Für das in dieser Arbeit verwendete Ionenführungssystem mit $n = 2$ und $r_0 = 2$ cm ergibt sich für die gleichzeitige adiabatische ($\eta \leq 0.3$) und sichere ($r \leq 0.8$) Führung von Ionen der Massen $m_1 = 30$ u und $m_2 = 80$ u bei einer angenommenen gemeinsamen Transversalenergie E_m von 0.5 eV eine minimal erforderliche rf-Amplitude von 28 V bei einer rf-Frequenz von 0.28 MHz. Unter diesen Bedingungen bewegen sich die schweren Ionen auf dem Maximalradius von $0.8 \cdot r_0$, die leichteren benötigen dagegen einen deutlich geringeren Radius von $0.49 \cdot r_0$. Wird bei konstantgehaltener rf-Frequenz die rf-Amplitude um nur 1 V erhöht bzw. verringert, so wird das leichtere Teilchen nicht mehr adiabatisch ($V_0 = 29$ V $\Rightarrow \eta_{m1} = 0.31$) bzw. das schwere nicht mehr sicher ($V_0 = 27$ V $\Rightarrow r_{m2} = 0.83$) geführt. Die Führung beider Ionensorten ist folglich nur für exakt ein rf-Frequenz-Amplituden-Paar gewährleistet.

Wird jedoch die Frequenz f um den Faktor X erhöht

$$f_{neu} = X \cdot f, \quad (2-36)$$

so ergibt sich ein rf-Spannungsbereich

$$V_0 \cdot X \leq V_{0,neu} \leq V_0 \cdot X^n, \quad (2-37)$$

in welchem beide Ionensorten sicher und adiabatisch geführt werden. In nachfolgender Abbildung ist der Zusammenhang zwischen X , f und V_0 bezogen auf obiges Beispiel graphisch dargestellt. Mit größer gewähltem X nimmt die rf-Frequenz linear und der rf-Amplitudenbereich quadratisch zu.

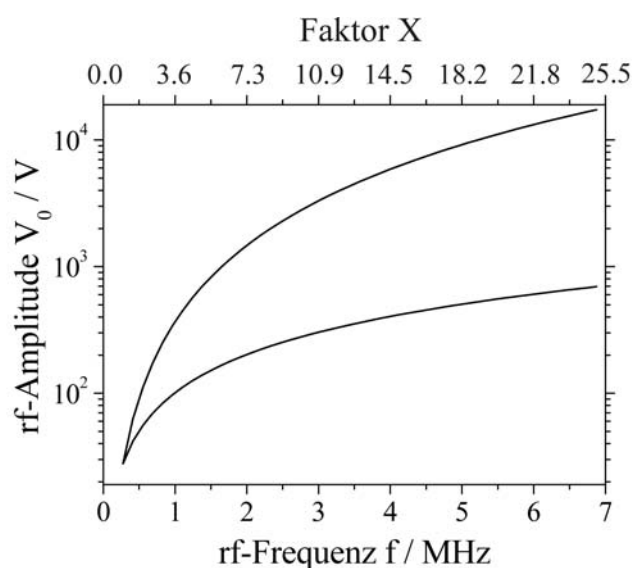


Abb. 2-16 Zusammenhang zwischen größer werdender Frequenz und ebenfalls größer werdendem rf-Spannungsbereich, in welchem eine adiabatische und sichere Führung unter dem im Text genannten Bedingungen gewährleistet ist. Die obere Linie entspricht der maximalen, die untere, der minimalen rf-Spannung.

Bezogen auf das angeführte Beispiel ergibt sich für $X=18$ ein rf-Frequenz von 4.9 MHz und eine von 500 V bis 9000 V beliebig wählbare rf-Amplitude. Die untere Grenze dieses Bereichs ergibt sich dadurch, dass für das schwerere Ion der Masse m_2 der reduzierte Radius r größer 0.8 wird. Die obere Grenze dagegen besteht durch die Forderung einer adiabatische Führung des leichten Ions. Die Anforderungen an das Ionenführungssystem können allerdings verringert werden, wenn die Energie der Produkt-Ionen einer Reaktion nicht relevant ist und somit, im Gegensatz zu den Edukten, auf eine adiabatische Führung der Produkte verzichtet werden kann. Dann muss nur noch die Bedingung $r \leq 0.8$ berücksichtigt werden.

Der direkte Zusammenhang zwischen effektivem Potenzial und maximaler transversaler Energie der Ionen kann auch zur Kalibrierung des Ionenführungssystems und zu einer Abschätzung der transversalen Energie, die die Ionen besitzen, genutzt werden. Die bisherigen Betrachtungen sind von einem maximalen Radius von $0.8 \cdot r_0$ ausgegangen, welcher den Ionen für eine sichere Führung zur Verfügung steht. Unter idealen Bedingungen können die Ionen den Elektroden jedoch viel näher kommen, ohne mit diesen zu kollidieren. Dies bedeutet, dass die Teilchen eine höhere, als nach (2-20) berechnete transversale Energie besitzen können und trotzdem vom Ionenführungssystem transmittiert werden. Unter Einführung des kritischen Radius r_c , welchen die Ionen maximal bei ihrer Flugbahn nutzen dürfen

$$r_c = 1 - 0.81 \frac{1}{2n} \frac{e \cdot V_0}{\varepsilon} \quad (2-38)$$

ergibt sich für das kritische effektive Potenzial V_c bei achsnaher Injektion der Ionen

$$V_c = \frac{1}{8} \frac{e^2 \cdot V_0^2}{\varepsilon} r_c^2 . \quad (2-39)$$

Ist die transversale Energie eines Ions größer als V_c , so geht dieses verloren und wird nicht transmittiert.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die rf-Spannung nur benötigt wird, um Ionen mit transversalen Bewegungskomponenten einzufangen. Hätten alle Ionen nur eine axiale Bewegungsenergie, würden all diese Teilchen auch bei einer rf-Amplitude von 0 V das Ionenführungssystem verlassen. Das Anlegen einer rf-Spannung mit einer bestimmten Frequenz dient folglich dem Einsammeln von nicht in Axialrichtung fliegenden Ionen. Beide Parameter (rf-Frequenz und -Spannung) zusammen ergeben somit eine direkte Information über die Transversalenergie der geführten Ionen.

Im Idealfall ergibt sich aus der experimentellen Aufnahme des Ionensignals bei verschiedenen rf-Amplituden unter Verwendung von (2-39) die mittlere transversale Energie, wie im Folgenden kurz skizziert.

In Abb. 2-17 ist eine qualitative Transmissionskurve in Abhängigkeit der rf-Spannung dargestellt (wie später beschrieben, ist diese Kurve charakteristisch für Multipole mit $n > 2$). Das Maximum der ersten Ableitung dieser Kurve liegt bei einer rf-Amplitude von 100 V. Für $\Omega = 2\pi \cdot 5$ MHz, $r_0 = 2$ cm, $n = 2$ ergibt sich für H^{79}Br^+ -Ionen mit einer Masse von $m = 1.328 \cdot 10^{-25}$ kg nach (2-39) ein Werte für V_c von rund 30 meV. Dieser Wert entspricht der mittleren transversalen Energie der Teilchen. Es sei jedoch angemerkt, dass die so erhaltene Angabe nur die Größenordnung des transversalen Bewegungsanteils angibt. Genaue Angaben sind nur bei einem perfekten

Ionenführungssystem, ohne Potenzialstörungen im Inneren erhältlich. Verunreinigungen oder eine nicht perfekte Anordnung der Elektroden führen jedoch schon zu Störungen dieser Messung um einige 10 bis 100 meV und verfälschen das Ergebnis.

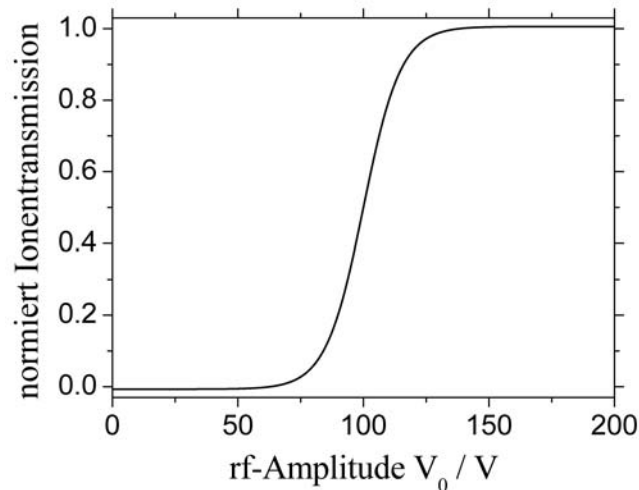


Abb. 2-17 Qualitative Ionen transmissionskurve eines Ionenführungssystems in Abhängigkeit von der rf-Amplitude.

Die Überprüfung auf Potenzialstörungen kann durch das Erzwingen definierter transversaler Energien erfolgen. Dazu wird an die Elektroden die Gleichspannung U_0 angelegt. Wie bereits im Zusammenhang mit dem (a, q) -Diagramm beschrieben, handelt es sich hierbei um eine Gleichspannung, deren Vorzeichen von einer Elektrode zur benachbarten wechselt. Die positiv geladenen Ionen werden nun achsnah, mit möglichst geringer axialer Energie in das Ionenführungssystem injiziert, um dadurch eine vernachlässigbare transversale Bewegungsenergie zu besitzen. Im Führungssystem spüren sie das anziehende negative Potenzial des einen Elektrodenpaares und werden nur durch das effektive Potenzial daran gehindert, mit einer der negativen Elektroden zu kollidieren. Variiert man für einen bestimmten Wert von U_0 – beispielsweise 0.1 V – die rf-Spannung, so ist für kleine rf-Amplituden das effektive Potenzial zu klein (< 0.1 V) und die Ionen fliegen gegen die Elektroden. Ab einer bestimmten Amplitude ist das effektive Potenzial größer 0.1 V und die Ionen werden transmittiert. Somit ergibt sich eine apparatspezifische rf-Amplitude, bei der Ionen mit einer transversalen Energie von 0.1 eV das Ionenführungssystem auf einer stabilen Flugbahn durchqueren. Üblicherweise wird diese Messung für verschiedene Werte von U_0 (beispielsweise 0.1 V, 0.2 V, ...) durchgeführt, um das Ionenführungssystem zu charakterisieren.

Die aus [36] entnommene Abb. 2-18 illustriert dies für ein Ionenführungssystem mit $n = 4$.

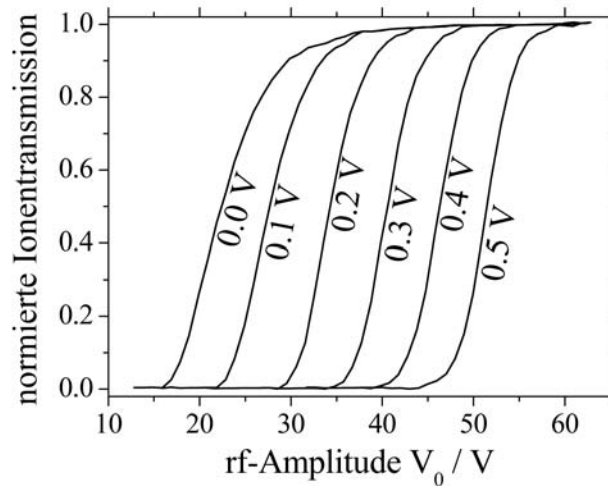


Abb. 2-18 Transmissionskurven eines realen Ionenführungssystems mit $n = 4$ für verschiedene U_0 -Spannungen.

Im Idealfall - ohne Potenzialstörungen - entspricht das aus der rf-Amplitude berechnete kritische, effektive Potenzial V_c der Gleichspannung U_0 , wie in Abb. 2-19 für hohe Werte ersichtlich.

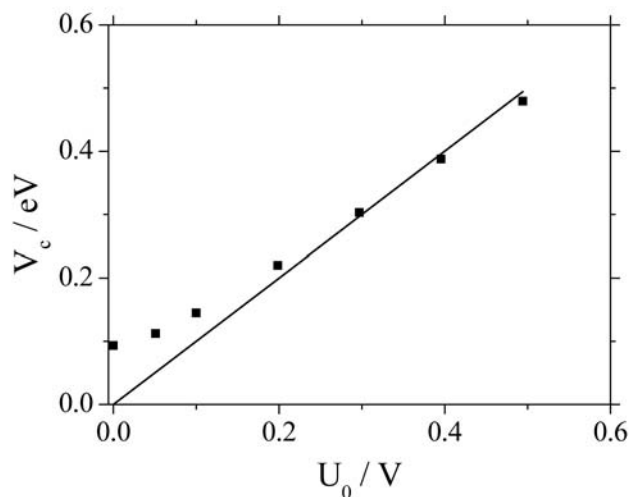


Abb. 2-19 Auftragung des aus der rf-Amplitude berechneten kritischen Potenzials gegen die U_0 -Spannung. Die Punkte resultieren aus den in Abb. 2-18 dargestellten experimentellen Werten durch Umrechnung von V_0 bei 50%iger Transmission in V_c nach (2-39) und (2-40). Die Gerade entspricht dem Idealfall $V_c = U_0 \cdot e$.

Für kleine Werte der Gleichspannung ist das kritische Potenzial jedoch mit dieser nicht mehr identisch. Diese Abweichung spiegelt die Störungen des elektrischen Potenzials

im Ionenführungssystem wieder und ist die Ursache für die Ungenauigkeit dieser Messmethode zur Bestimmung der transversalen Energien. Allerdings gibt es keine Alternative zu dieser Vorgehensweise, sodass dies die einzige Möglichkeit ist, um zumindest größenordnungsmäßig die Transversalenergien zu erfassen.

Eine wichtige Eigenschaft, welche unter den Multipolen nur der Quadrupol aufweist, ist die fokussierende Arbeitsweise, welche in Abb. 2-20 veranschaulicht wird. Zusätzlich sind zum Vergleich die Ionen-Trajektorien in einem Oktopol dargestellt.

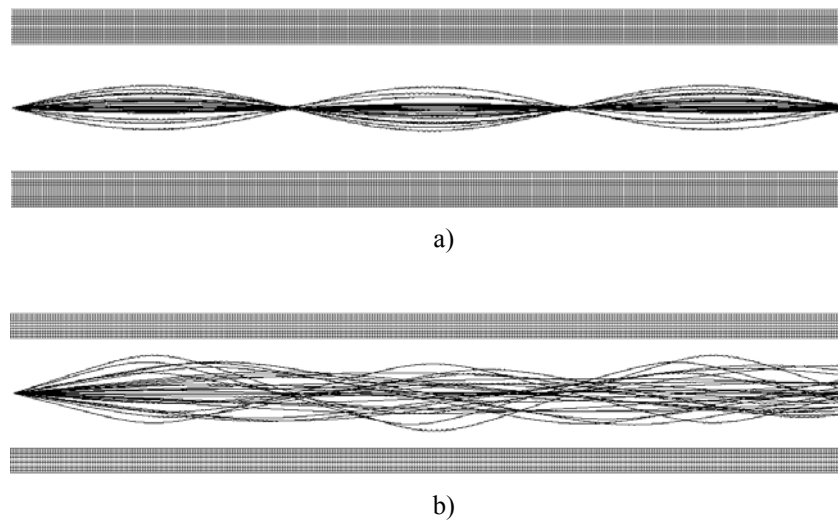


Abb. 2-20 a) Fokussierende Eigenschaften des Quadrupols; alle anderen Multipole mit $n > 2$ haben diese Eigenschaft nicht. Als Beispiel sind in b) die Trajektorien in einem Oktopol dargestellt.

Wie aus der Abbildung sehr offensichtlich hervorgeht, gibt es für die Flugbahnen im Quadrupol Knotenpunkte, an denen sich alle Trajektorien schneiden. Die Lage dieser Knotenpunkte ist abhängig von Parametern wie rf-Amplitude, rf-Frequenz aber auch der kinetischen Energie der Ionen. Für Multipole $n > 2$ ist dies nicht der Fall, wie Abb. 2-20 b) beispielhaft für $n = 4$, also den Oktopol zeigt.

Der Grund für die Fokussierung ist, dass die Flugbahn der Ionen vom Potenzial eines Elektrodenpaars in der x- von dem des anderen Paares in der y-Ebene beeinflusst wird. Für Multipole mit $n > 2$ ist dies nicht der Fall, hier wird von einem Elektrodensystem immer die x- und y-Bewegung des Ions beeinflusst. Am offensichtlichsten ist dies beim Vergleich zwischen Quadrupol und Oktopol. Die 4 Elektroden gleichen Potentials im Oktopol sind so angeordnet, wie die 4 Elektroden des Quadrupols, wobei letztere natürlich zwei entgegengesetzte Potenziale haben (siehe Abb. 2-21). Somit beeinflussen die 4 Oktopol-Elektroden das Ion immer in x- und y-Richtung; eine Fokussierung kommt folglich nicht zustande.

Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht dies unter Gegenüberstellung eines Quadrupols und eines Oktupol gleichen Innendurchmessers, wobei das Quadrupol 50 % verkleinert dargestellt ist. Die Grautöne geben Elektroden gleichen Potentials an, die gestrichelte Linie soll jeweils die Richtung darstellen, in welcher die Ionen von den Elektroden gleichen Potentials beeinflusst werden.

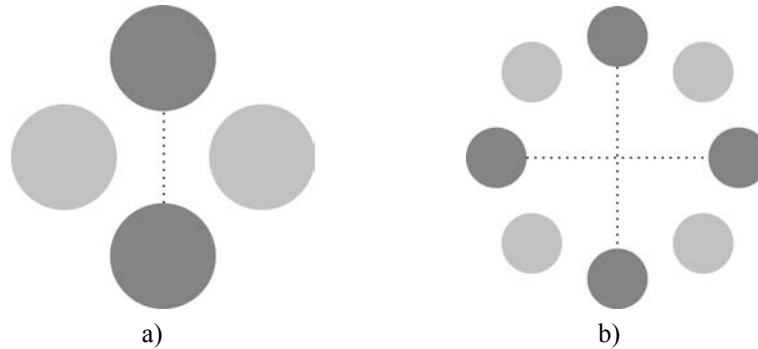


Abb. 2-21 Vergleich a) Quadrupol und b) Oktupol bzgl. der Beeinflussung der Ionen-Trajektorien in x- und y-Richtung.

Die Anzahl der Oszillationen (siehe Abb. 2-20 a), welche die Ionen im Quadrupol durchföhren kann auch analytisch erfasst werden. An dieser Stelle ist die Oszillation der langsamen Ionenbewegung gemeint, nicht zu verwechseln mit der eingangs genannten schnellen Oszillation in Phase mit der rf-Spannung.

Für die Kreisfrequenz ω der langsamen Oszillation gilt

$$\omega = \frac{1}{2} \Omega \sqrt{0.5 \cdot q_2^2 \pm a_2} . \quad (2-40)$$

Für den Fall, dass $U_0 = 0$ V vereinfacht sich dies, wegen $a_2 = 0$ zu

$$\omega = \frac{1}{2} \Omega \sqrt{0.5} \cdot q_2 . \quad (2-41)$$

Für eine gegebene Flugzeit t durch den Quadrupol kann mit (2-41) direkt die Anzahl der Oszillationen N während des Fluges durch das Ionenföhrungssystem berechnet werden.

$$N = \frac{t \cdot \omega}{\pi} \quad (2-42)$$

Falls U_0 ungleich Null ist, so ergibt sich für die x- und y-Richtung eine verschiedene Anzahl an Oszillationen und somit zwei Werte für N : N_x und N_y .

Für eine exakte Abbildung der Ionen vom Quadrupol-Eingang auf den -Ausgang muss N – zumindest in der Theorie – eine ganze Zahl sein. Für ungeradzahlige Werte von N werden die Ionen nicht mehr auf den Ausgang fokussiert und infolgedessen kommt es zu einer Diskriminierung der Ionen. In der Praxis ist es allerdings ent-

scheidend, die Ionen in das Akzeptanzvolumen des Ausgangslinsensystems zu fokussieren. Dieses muß von der Position her nicht identisch mit dem Ausgang des Quadrupols sein, wodurch in Abweichung von der Theorie durchaus ungeradzahlige N -Werte ermittelt werden können.

An dieser Stelle soll nun die Auswirkung verschiedener Größen auf die Fokussierung veranschaulicht werden. Die folgenden Abbildungen Abb. 2-22 a) bis d) zeigen den Einfluss verschiedener rf-Frequenzen, rf-Amplituden, Ionenmassen und kinetischer Energien der Ionen.

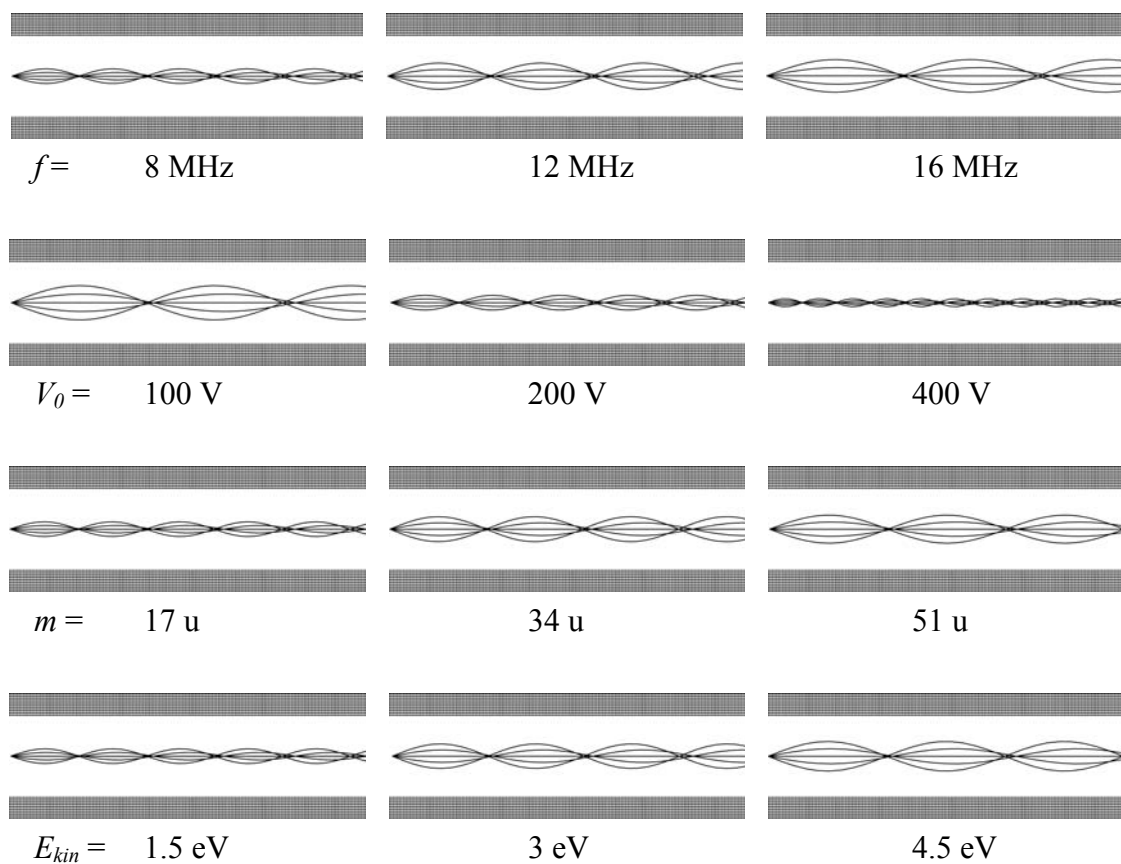


Abb. 2-22 Von oben nach unten: Auswirkung unterschiedlicher rf-Frequenzen, rf-Amplituden, Ionenmassen und kinetischer Energien der Ionen auf die Fokussierung.

Aufgrund der fokussierenden Eigenschaften des Quadrupols ergeben sich durch abwechselndes Fokussieren und Defokussieren des Ionenstrahls oszillierende Ionen-signale, sobald mindestens einer der in Abb. 2-22 aufgeführten Parameter variiert wird.

Wegen der hohen Relevanz für die Experimente in dieser Arbeit, soll auf den Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der Ionen und dem fokussierenden Effekte näher eingegangen werden. Wie aus der untersten Reihe in Abb. 2-22 bereits ersichtlich, werden die Ionenflugbahnen zu kleineren kinetischen Energien bei

Konstanthalten der restlichen Parametern immer weniger raumgreifend, entfernen sich also immer weniger von der Quadrupolachse. Dies hat zur Folge, dass unterhalb einer bestimmten kinetischen Energie die Ionen trotz ungünstiger Fokussierung das Führungssystem verlassen können. Somit kann bei Variation der rf-Amplitude statt des oszillierenden nur ein plateauartiges Ionensignal detektiert werden.

In Abb. 2-23 ist dies auf der Grundlage von SIMION-Simulationen (siehe Kapitel 3.5) veranschaulicht. In diesen Simulationen wurden bei einer konstanten rf-Amplitude 100 Ionen in ein Quadrupol injiziert und die Anzahl der transmittierten Ionen gezählt. Anschließend wurde die rf-Amplitude um 10 V erhöht und die Simulation erneut gestartet. Dies wurden für einen Bereich von 0 V bis 400 V durchgeführt und die dabei erhaltenen Datenpunkte mit einer Spline-Funktion verbunden. In Abb. 2-23 sind die Ergebnisse für Ionen mit einer kinetischen Energie von 1 eV und 5 eV dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Peaks des oszillierenden Ionensignals zu kleineren Energien immer weiter zusammenrücken und die Kurve immer mehr einen sigmoidalen Verlauf annimmt. Die Abbildungen rechts neben dem Graphen zeigen beispielhaft Ionentrajektorien an den markierten Punkten I bis IV. Hier ist deutlich zu sehen, dass der fokussierende Effekt zu geringeren kinetischen Energien hin immer weniger die Ionentransmission beeinflusst, da die Ionen auch bei ungünstiger Fokussierung das Quadrupol verlassen können.

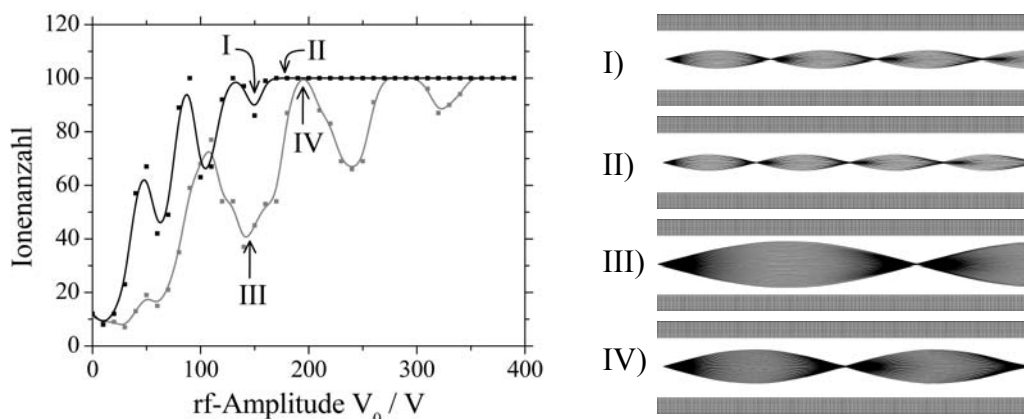


Abb. 2-23 links: Anzahl der transmittierten Ionen bei Injektion in den Quadrupol mit einer kinetischen Energie E_{lab} von 1 eV (schwarz) bzw. 5 eV (grau). Rechts: Ionentrajektorien an den im Graphen angegebenen Punkten. Am rechten Ende des Quadrupols befindet sich die Ausgangslinse.

Bisher wurden nur die fokussierenden Eigenschaften hinsichtlich der Beeinflussung von Ionen diskutiert, welche in den Quadrupol injiziert werden. Auf Ionen, die z. B. aufgrund einer Reaktion im Ionenführungssystem gebildet werden, und deren Flugbahnen soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Produkt-Ionen können prinzipiell überall entlang des Quadrupols entstehen. Es gibt somit keinen für alle Produkt-Ionen identischen Startpunkt im Ionenführungssystem, welcher fokussierend auf eine definierte andere Position abgebildet werden kann. Demzufolge wird bei Variation der rf-Amplitude kein oszillierendes Produkt-Ionensignal beobachtet, wie es im Zusammenhang mit injizierten Ionen weiter oben beschrieben wurde. Stattdessen ergibt sich immer ein plateauartiger Verlauf, welcher ab einer bestimmten rf-Amplitude eine maximal Produkt-Ionentransmission aufweist, wie in Abb. 2-24 dargestellt. Im rechten Teil sind erneut Trajektorien dargestellt, hier jedoch nur für Produkt-Ionen mit einer kinetischen Energie von 1 eV. Für andere kinetische Energien ist die Variation der Ionenflugbahnen mit der rf-Amplitude qualitativ vergleichbar.

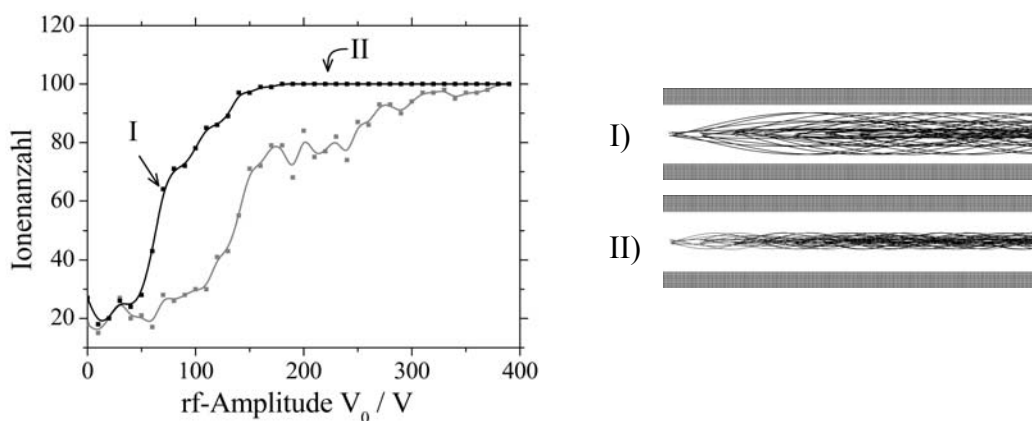


Abb. 2-24 links: Anzahl der transmittierten Ionen, welche im Quadrupol mit einer kinetischen Energie E_{lab} von 1 eV (schwarz) bzw. 5 eV (grau) entstehen. Rechts: Ionentrajektorien an den im Graphen angegebenen Punkten. Am rechten Ende des Quadrupols befindet sich die Ausgangslinse.

Abschließend soll kurz die Möglichkeit aufgezeigt werden, wie die axiale kinetische Energie der Ionen im Ionenführungssystem variiert werden kann. Wird an alle Elektroden eine Gleichspannung U_{pb} gleichen Vorzeichens angelegt, so oszilliert die rf-Spannung nicht mehr um 0 V, sondern um U_{pb} und das Ion verspürt ein Feld, welches entlang der Quadrupolachse wirkt und das Ion je nach Potenzial beschleunigt oder abbrems. Diese Gleichspannung wird üblicherweise vom Englischen entliehen als „pole bias“ bezeichnet und darf nicht mit U_0 verwechselt werden, welches zur Massenseparation genutzt und mit wechselndem Vorzeichen an die Elektroden angelegt wird. Den Potenzialverlauf im Ionenführungssystem mit „pole bias“-Spannung veranschaulicht

licht Abb. 2-25 für einen Bereich von 5 mm um die Achse unter Verwendung von Graustufen. Je dunkler der Grauton, desto größer ist das elektrische Feld, weiß entspricht einem Feld von etwa 0 V/cm.

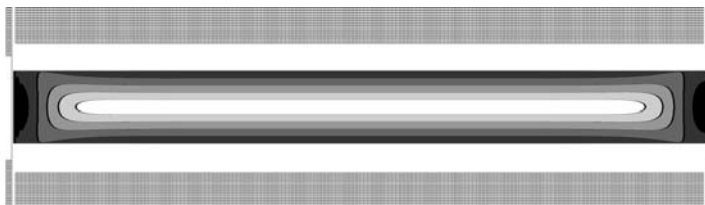


Abb. 2-25 Potenzialverlauf im Quadrupol ($r_0 = 1$ cm) mit einer „pole bias“ Spannung von 5 V. Am Ein- und Ausgang befinden sich mit Netzen versehene Linsen, an welchen ein Potenzial von 0 V anliegt.

Es ist offensichtlich, dass das elektrische Feld entlang des Ionenführungssystems nicht über die gesamte Strecke gleich ist, sondern zu Beginn ansteigt und kurz vor dem Ende wieder abfällt. Ein Ion mit einer kinetischen Energie im Laborkoordinatensystem von beispielsweise 10 eV würde bei einem „pole bias“ von 5 V in einem Quadrupol mit $r_0 = 1$ cm auf einer Strecke von etwa 1.5 cm auf 5 eV abgebremst und ca. 1.5 cm vor dem Ende wieder auf 10 eV beschleunigt werden. Da die Untersuchung der Stoßenergieabhängigkeit von Ionen-Molekül-Reaktionen nur bei konstanter kinetischer Energie sinnvoll ist, müsste die Reaktionszone auf den entsprechenden Bereich mit der konstanten „pole bias“-Spannung begrenzt werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Ionenführungssystem (siehe 3.4.1) erfolgte die Reaktion jedoch über die gesamte Länge; die kinetische Energie der Ionen wurde deshalb über das Linsensystem (siehe 3.7) und nicht über die „pole bias“-Spannung variiert.

2.3 Kinetische Modelle bimolekularer Reaktionen

Zur kinetischen Beschreibung von Ionen-Molekül-Reaktionen ist der Wirkungsquerschnitt σ bzw. die Geschwindigkeitskonstante k die wichtigste Größe. Dabei ist die experimentelle Ermittlung einer Größe ausreichend, die jeweils andere lässt sich bei bekannter Relativgeschwindigkeit zwischen Ion und Neutralteilchen berechnen. Zur theoretischen Berechnung dieser Größen für bimolekulare Reaktionen wurde vor etwa 100 Jahren von Langevin [84] ein einfaches Modell zur Ionen-Molekül-Einfangtheorie entwickelt, welches von Gioumouis und Stevenson [85] weiterentwickelt wurde. Dieses Modell wird demnach entweder als Langevin-Gioumouis-Stevenson-Modell, kurz LGS-Modell, oder häufig auch nur als Langevin-Modell bezeichnet. Die Grundlage dieser Theorie ist die Betrachtung der anziehenden elektrostatischen Wechselwirkung des Ions mit einem im neutralen und unpolaren Reaktionspartner induzierten Dipol. Für das attraktive Potenzial V im Abstand r dieser beiden Teilchen gilt unter Verwendung der Elementarladung e und der Polarisierbarkeit α des Neutralteilchens (Targets):

$$V = -\frac{1}{2} \frac{\alpha \cdot e^2}{r^4} \quad (2-43)$$

Führt die Flugbahn des als punktförmige Ladung angenommenen Ions nicht direkt auf das ebenfalls punktförmig angenommene Target zu, so vollführen beide Teilchen eine rotationsartige Annäherungsbewegung. Der Drehimpuls L dieser Bewegung ist konstant und definiert als

$$L = \mu \cdot v_{c.m.} \cdot b \quad (2-44)$$

Hierbei ist μ die reduzierte Masse des Reaktionssystems, berechenbar über die Massen m der Teilchen mit $m_{Ion} \cdot m_{Target} / (m_{Ion} + m_{Target})$, v_{cm} die Relativgeschwindigkeit zwischen Ion und Target und b der Stoßparameter. Für b gibt es ein Maximum, oberhalb dessen es zu keinem Stoß, sondern nur zu einer Streuung der beiden Teilchen kommt. Dieser kritische Wert b_c kann mithilfe von e , α und der relativen Stoßenergie E_{cm} berechnet werden.

$$b_c = \left(\frac{2 \cdot e \cdot \alpha}{E_{c.m.}} \right)^{0.25} \quad (2-45)$$

Anschaulich stellt b_c nichts anderes als den maximalen Radius um das Neutralteilchen dar, auf welchen sich das Ion annähern muss, damit es zu einem Stoß und infolge dessen evtl. zu einer Reaktion kommt.

Die daraus berechenbare Fläche stellt den maximalen Einfangwirkungsquerschnitt nach Langevin σ_L dar und ergibt sich zu

$$\sigma_L = \pi \cdot b^2 = \left(\frac{2 \cdot e \cdot \alpha}{E_{c.m.}} \right)^{0.5} \quad (2-46)$$

Dieser Wert stellt im Vergleich zu experimentellen Werten immer einen maximalen Wirkungsquerschnitt dar, welcher bei der Analyse von Ionen-Molekül-Reaktionen nur wiedergefunden wird, wenn für das jeweilige System Stoß- und Wirkungsquerschnitt identisch sind. Es kommt in diesem Fall also bei jedem Stoß zu einer Reaktion, was häufig bei exothermen Protonen- und Ladungstransferreaktionen beobachtet wird.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_L erfolgt per Definition über

$$k = \int_0^{\infty} v_{c.m.} \cdot \sigma(v_{c.m.}) \cdot f(v_{c.m.}) dv_{c.m.} \quad (2-47)$$

Die Größe $v_{c.m.}$ steht hierbei für die Relativgeschwindigkeit zwischen Ion und Neutralteilchen und $f(v_{c.m.})$ für die Verteilungsfunktion dieser Geschwindigkeit. Im Falle der Langevin-Geschwindigkeitskonstanten kürzt sich jedoch die Geschwindigkeit heraus, sodass sich der stoßenergieunabhängige k_L -Wert über

$$k_L = \sigma_L \cdot v_{c.m.} \quad (2-48)$$

zu

$$k_L = 2 \cdot \pi \cdot e \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\mu_{System}}} \quad (2-49)$$

ergibt. Die Größe μ_{System} entspricht der reduzierten Masse des Reaktionssystems.

Bei der Reaktion von Ionen mit polaren Molekülen können unter Umständen auch k -Werte experimentell bestimmt werden, die oberhalb des Langevin-Limits liegen. Dies offenbart die Grenzen der Langevin-Theorie, welche das Dipolmoment des Neutralteilchens nicht berücksichtigt. Um dies zu korrigieren, wurde die „locked dipole“-Theorie entwickelt [86], welche von einem vollständig in Richtung des Ions ausgerichteten Dipol des Targets ausgeht. Der Unterschied zur k -Wertberechnung nach Langevin besteht in der additiven Ergänzung eines Terms, welcher das Dipolmoment μ_D entsprechend berücksichtigt.

$$k_{L,D} = 2 \cdot \pi \cdot e \cdot \left[\sqrt{\frac{\alpha}{\mu_{System}}} + \mu_D \cdot \left(\frac{2}{\pi \cdot \mu_{System} \cdot E_{c.m.}} \right) \right] \quad (2-50)$$

Da die Annahme eines stationär ausgerichteten Dipols nicht sehr realistisch ist und die nach (2-50) berechneten Werte im Allgemeinen zu groß sind, wurde die „locked dipole“-Theorie von Su und Bowers weiterentwickelt [87]. Die daraus entstandene „averaged dipole orientation“-, kurz ADO-Theorie, wichtet den Einfluss des Dipolmoments über die molekülspezifische „dipole locking“-Konstante c .

$$k_{ADO} = 2 \cdot \pi \cdot e \cdot \left[\sqrt{\frac{\alpha}{\mu_{System}}} + c \cdot \mu_D \cdot \left(\frac{2}{\pi \cdot \mu_{System} \cdot E_{c.m.}} \right) \right] \quad (2-51)$$

Diese „dipole locking“-Konstante kann für gegebene Werte von μ_D und α aus folgendem Graphen abgelesen werden, wobei die c -Werte nur für eine Temperatur von 300 K zu verwenden sind.

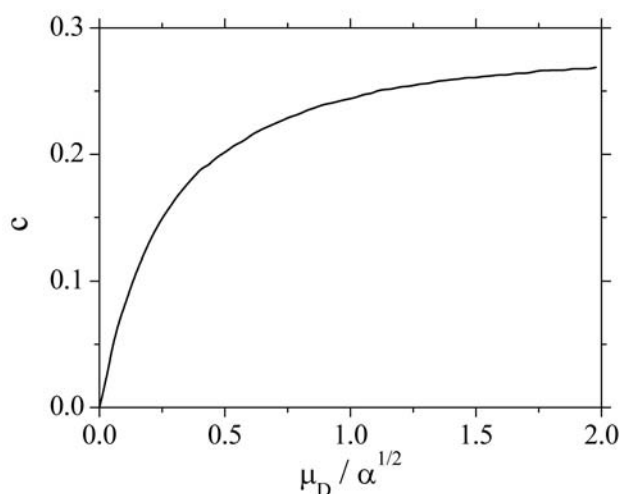


Abb. 2-26 Graph nach [87] zu Bestimmung der „dipole locking“-Konstante c für gegebene Werte von μ_D und α . Diese c -Werte sind jedoch nur für $T = 300$ K gültig.

Wie aus den Gleichungen (2-50) und (2-51) ersichtlich, sind die k -Werte der „locked dipole“- und der ADO-Theorie abhängig von der relativen Stoßenergie.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, dass noch weitere Theorien entwickelt wurden, welche den Dipol des neutralen Moleküls und dessen Ausrichtung zum Ion berücksichtigen. Hier seien nur „Adiabatic Capture Centrifugal Sudden Approximation“- (ACCSA) [88] und „Statistical Adiabatic Channel Model“- (SACM) Theorie [89,90] als Stichworte genannt. Letztere Theorie berücksichtigt beispielsweise die Rotation des Neutralteilchens, welche insbesondere bei geringen Temperaturen ($T < h \cdot c \cdot B / k$, mit B der Rotationskonstante des Neutralteilchens) die berechnete Geschwindigkeitskonstante beeinflusst.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass die hier aufgeführten Formeln zur Berechnung von theoretischen k -Werten alle dem Centimeter-Gramm-Sekunde-System (cgs) zugrunde liegen und dementsprechend die Einheiten in diesem System angegeben werden müssen.

In der nachfolgenden Abbildung sind zur Veranschaulichung k -Werte, die nach den einzelnen Theorien berechnet wurden, für die Reaktion $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$ dargestellt.

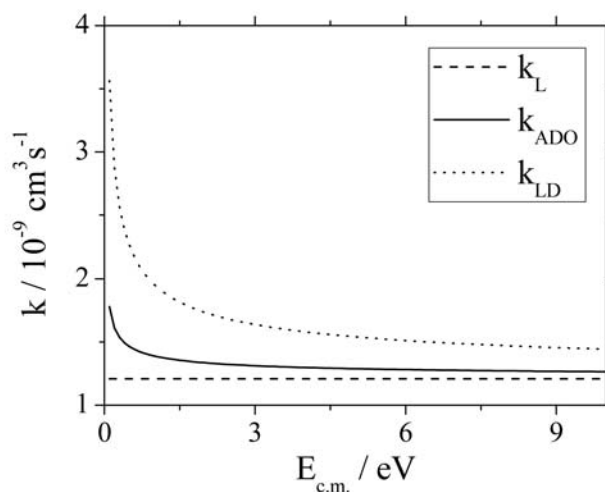


Abb. 2-27 Nach der Langevin-, „locked dipole“- und ADO-Theorie berechnete Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$.

Hierbei wurden zur Berechnung folgende Werte verwendet :

$$e = 4.803 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ s}^{-1}$$

$$E_{c.m.} = (0.1 \dots 10) \text{ eV} = (1.57 \cdot 10^{-10} \dots 1.57 \cdot 10^{-8}) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-4}$$

$$\mu_{System} = 1.411 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$\alpha = 2.26 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\mu_D = 1.471 \text{ Debye} = 4.607 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^2$$

Der Einfluss der relativen Stoßenergie wird in Abb. 2-27 sehr gut deutlich. Während k_L über den gesamten Energiebereich konstant bleibt, nehmen sowohl k_{LD} als auch k_{ADO} zu kleinen Stoßenergien hin deutlich zu. Im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen spiegelt der Verlauf der letzten beiden Theorien nur die Stoßenergieabhängigkeit bei exothermen Reaktionen wieder.

Zur Beschreibung von endothermen Ionen-Molekül-Reaktionen existieren keine theoretischen Modelle, stattdessen werden konkrete Reaktionen teilweise mithilfe empirischer Modelle wie z.B. (2-52) charakterisiert (z. B. von Armentrout und Mitarbeitern [91-93]).

$$\sigma(E) = \sigma_0 \sum g_i (E - E_0 + E_i + E_{rot})^N / E \quad (2-52)$$

Die Summation erfolgt hierbei über alle Schwingungszustände i des Edukt-Ions. Die Variable g_i steht für die jeweilige Besetzung dieser Zustände, folglich muß die Summe über alle g_i 1 sein. Relevant für die Berechnung sind weiterhin die Rotationsenergie E_{rot} , die Schwingungsenergie E_i , die Translationsenergie E und die Energiebarriere der Reaktion E_0 . Die Variablen N und σ_0 stellen Parameter dar, die in einem Fit variiert werden.

Qualitativ ergibt sich für endotherme Reaktionen die in Abb. 2-28 dargestellte Abhängigkeit zwischen k -Wert und der relativen Stoßenergie.

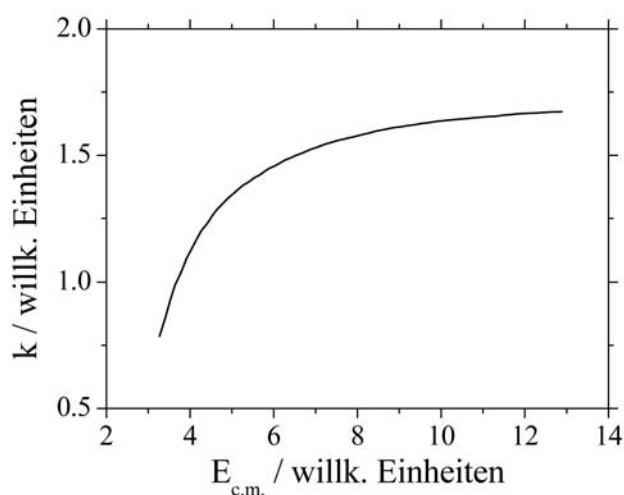


Abb. 2-28 Qualitativer Zusammenhang für endotherme Reaktionen zwischen der Stoßenergie und der Geschwindigkeitskonstante.

3 Experiment

Die nachfolgenden Unterkapitel beschreiben die einzelnen Komponenten des in Abb. 3-1 schematisch dargestellten Versuchsaufbaus sowie die Auswertung und Analyse der erhaltenen Messwerte.

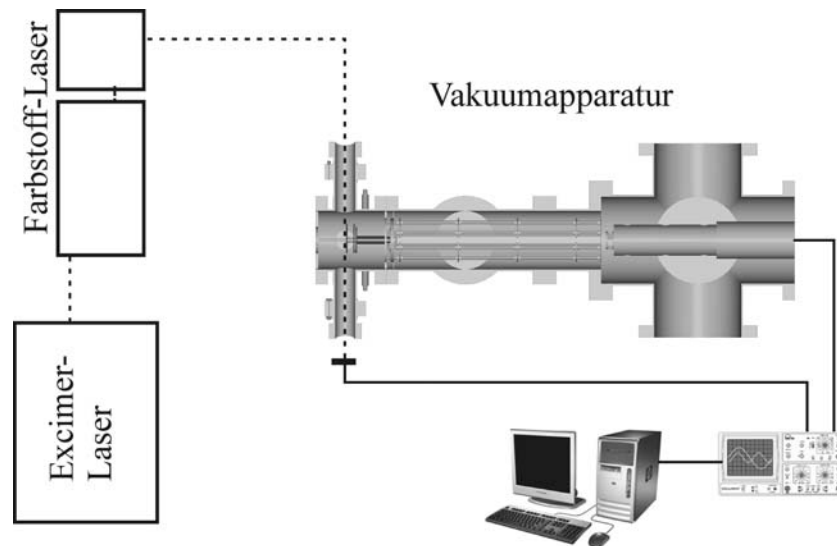


Abb. 3-1 Schematische Skizze des kompletten Versuchsaufbaus aus Lasersystem, Vakuumanne sowie Datenerfassung. Durch gestrichelte Linien wird der Strahlengang des Laserlichts angedeutet.

Zuerst wird im Folgenden das Lasersystem vorgestellt (3.1), dann ein detaillierter Überblick über die drei Kammern der Vakuumanne gegeben (3.2) und anschließend die Datenerfassung beschrieben (3.3). Daraufhin wird der Aufbau des Ionenführungssystems sowie der zugehörigen Elektronik in Kapitel 3.4 erläutert. Das zur Berechnung von Ionen-Trajektorien genutzte Programm SIMION, sowie das damit konstruierte Linsensystem wird in 3.5 und 3.7 beschrieben. In 3.6 wird auf die Problematik des Coulomb-Effekts und die dadurch bedingte Beeinflussung der kinetischen Energie der Ionen eingegangen. Die Bestimmung der kinetischen Energie erfolgt wie in Kapitel 3.8 dargelegt, an welches sich die Datenanalyse und somit die Bestimmung von Wirkungsquerschnitten und Geschwindigkeitskonstanten in 3.9 anschließt. Zum Abschluss werden die in dieser Arbeit verwendeten Gase mit ihren charakteristischen Angaben aufgeführt (3.10).

3.1 Lasersystem

Für sämtliche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde ein Lasersystem bestehend aus einem Excimer-Gaslasers (Firma: Lambda Physik, Typ: LPX 120i) und einem Farbstofflaser (Firma: Lambda Physik, Typ: Scanmate 2EC) genutzt. In diesem Kapitel soll kurz auf die Funktionsweise und die charakteristischen Parameter dieser Laser eingegangen werden.

3.1.1 Excimer- und Farbstofflaser

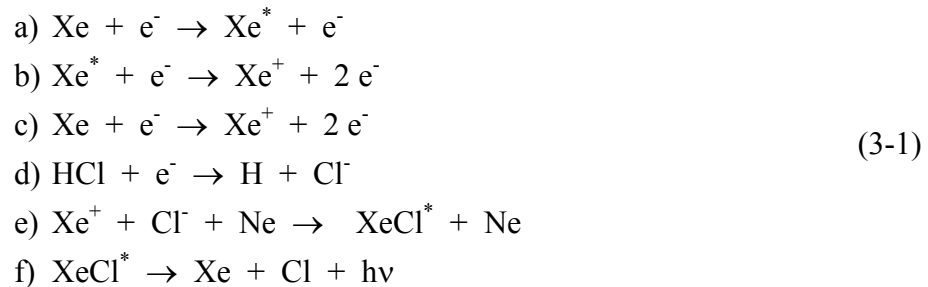
Die Abkürzung Excimer ergibt sich aus den englischen Wörtern ‚**excited dimer**‘, welche für ‚angeregtes Dimer‘ stehen und somit auch schon das grundlegende Funktionsprinzip dieser Laserklasse angeben. Als Laserspezies dient hierbei eine angeregte Verbindung, bei deren Übergang in den Grundzustand Energie in Form von UV-Licht frei wird. Im Falle des hier verwendeten Excimer-Lasers handelt es sich dabei um XeCl^* , welches Licht mit einer Wellenlänge von 308 nm emittiert. Der Stern (*) soll darauf hinweisen, dass diese Verbindung im elektronisch angeregten Zustand vorliegt. Die Bezeichnung Excimer ist bei XeCl^* offensichtlich nicht ganz korrekt, es handelt sich vielmehr um einen angeregten Komplex (engl.: excited complex), sodass richtigerweise von einem Exciplex-Laser gesprochen werden müsste. Allerdings ist der Begriff Excimer gebräuchlicher, sodass dieses Wort im Folgenden weiterhin verwendet wird.

Von entscheidender Bedeutung für das Aufrechterhalten der Besetzungsinversion und somit für den Laserprozess, ist der nur schwach bindende Grundzustand von XeCl . Dessen Bindungsenergie liegt bei 255 cm^{-1} [94], entspricht also ungefähr kT , wodurch XeCl im elektronischen Grundzustand thermisch instabil ist.

Zur Erzeugung des angeregten Komplexes erfolgt eine elektrische Entladung von üblicherweise 22 kV in einer Gasmischung bestehend aus 60 mbar Xenon (Messer-Griesheim), 80 mbar eines Excimer-Gasgemisches (Messer-Griesheim) aus 5 % Chlorwasserstoff (UHP) in Helium (4.6) und 3060 mbar Neon (AirLiquide, 5.0).

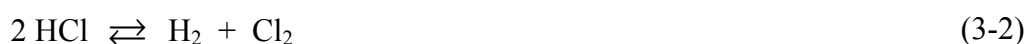
Als Halogendonator wird Chlorwasserstoff und nicht das augenscheinlich besser geeignete, reine Chlor genutzt, da letzteres sehr stark UV-Licht absorbiert und so die Effizienz des Excimer-Lasers deutlich mindern würde.

Neben einer Vielzahl von Reaktionen, die nach der elektrischen Entladung in der Gasmischung ablaufen, sind es die folgenden, welche im Wesentlichen die Bildung des angeregten Komplexes bestimmen [94,95]:



Die Bildung des angeregten Komplexes XeCl^* erfolgt zum überwiegenden Teil ausgehend vom Xe^+ , da der direkte Reaktionsweg vom Xe^* zum XeCl^* endotherm und somit energetisch ungünstig ist [94]. Die Reaktion (3-1) e) verdeutlicht den Einfluss des Puffergases Neon, welches als Stoßpartner zur Aufnahme eines Teils der Energie dient und dadurch erst die Bildung des angeregten Komplexes ermöglicht. Die Effizienz und Geschwindigkeit dieses Reaktionsschrittes beeinflusst direkt die Pulslänge und –leistung des erzeugten Laserlichts und hängt maßgeblich von der Art des Stoßpartners ab. Bei Verwendung von z. B. Helium verläuft die Reaktion (3-1) e) langsamer [96]. Dies hat einen kürzeren Laserpuls mit geringerer Leistung zur Folge. Diese Leistungsabnahme resultiert daraus, dass bei einem langsameren Reaktionsverlauf das Cl^- länger im System verbleibt. Diese Spezies stellt allerdings den stärksten UV-Lichtabsorber dar, sodass eine längere Anwesenheit des Cl^- die Lichtintensität mindert. Neon ist somit im Vergleich zu Helium das geeignetere Puffergas und gewährleistet üblicherweise eine 1.5 – 2fach höhere Laserpulsenergie [97,98].

Eine Optimierungsmöglichkeit des Excimer-Lasers besteht darin, dem HCl-He-Gasgemisch noch 1 % Wasserstoff hinzuzufügen. Untersuchungen von McKee et al. [99] haben gezeigt, dass dadurch die schnelle Abnahme der Laserleistung innerhalb einiger 100 Laserschüsse nach Befüllung mit einer neuen Gasmischung vermieden werden kann. Wie in [100] beschrieben, wird durch Zugabe von Wasserstoff nachfolgende Gleichgewichtsreaktion zugunsten der Bildung von Chlorwasserstoff verschoben und die Absorption des UV-Lichts durch das Chlorgas verringert.



Abschließend seien noch die charakteristischen Parameter genannt, mit denen der Excimer-Laser während der Experimente genutzt wird. Der Laser wird mit einer Repetitionsrate von 10 Hz betrieben und erzeugt bei einer Hochspannung von 22 kV Laserpulse mit einer Energie von etwa 100 mJ, deren Halbwertsbreite 15 ns [64] beträgt. Bei der minimalen Betriebsspannung von 16.1 kV ist die Laserpulsenergie mit 50 mJ halb so groß, für Spannungen zwischen den beiden Grenzen skaliert die Energie

linear zwischen 100 und 50 mJ. Geringere Frequenzen bis 1 Hz sind problemlos nutzbar, verlängern die Messdauer allerdings erheblich ohne zusätzlichen Nutzen zu bringen. Diese Frequenzen wurden nur gelegentlich zu Test- oder Justierzwecken genutzt. Höhere Frequenzen beschleunigen zwar die Messungen, allerdings wird dabei deutlich mehr Energie in die zu pumpenden Farbstofflaser deponiert und die Gefahr dessen Küvetten zu beschädigen steigt.

Für die zustandsselektive Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Ionen (NH_3^+ und HBr^+) sind variierbare Laserlichtwellenlängen um 313 nm bzw. 270 nm vonnöten. Die Umwandlung der Excimer-Laserstrahlung in Laserlicht mit den genannten Eigenschaften erfolgt in einem sehr verlustreichen Prozess unter Nutzung eines Farbstofflasers mit anschließender Frequenzverdopplung des Laserlichts.

Allgemein wird in Farbstofflasern ein Fluoreszenzfarbstoff als optisches Medium eingesetzt, welcher z. B. in Methanol, Ethanol oder DMSO gelöst ist. Aufgrund der Größe der Farbstoffmoleküle besitzen diese eine Vielzahl an Schwingungs- und Rotationszuständen. Da diese einander überlagern, kommt es bei einer optischen Anregung des Farbstoffs zu einer breitbandigen Fluoreszenz. Diese Eigenschaft erlaubt es, den Farbstofflaser über etliche 10 nm durchzustimmen, d. h. die Wellenlänge des Laserlichts innerhalb dieses Bereiches auf einen frei wählbaren, definierten Wert einzustellen. Grundlegend für alle Laserfarbstoffe ist, dass die Fluoreszenz- und Absorptionsbande in verschiedenen Wellenlängenbereichen liegt und sich nicht überlappt. Die Vielzahl an Laserfarbstoffen und die Eigenschaft mit jedem dieser Farbstoffe einen Wellenlängenbereich von 50 nm oder mehr nutzen zu können, ermöglicht es, mit Excimer-gepumpten Farbstofflasern einen Bereich von ca. 200 nm bis 1000 nm abzudecken [101]. In dieser Arbeit wurden Rhodamin 101 und Coumarin 153 (Firma: Radiant Dyes) genutzt, deren Formeln in Abb. 3-2 dargestellt sind.

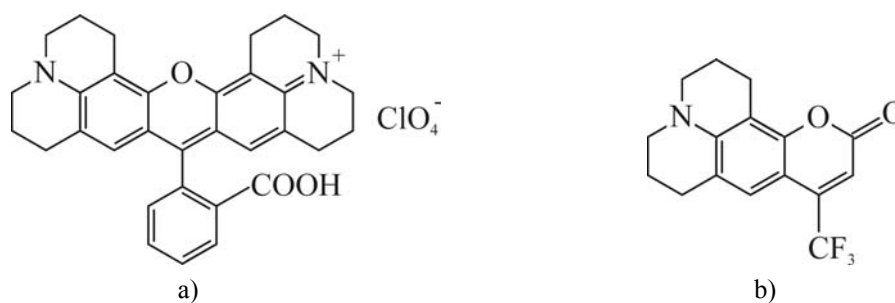


Abb. 3-2 Strukturformeln von a) Rhodamin 101 und b) Coumarin 153.

Die laserrelevanten Eigenschaften dieser Farbstoffe sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 3-1 Eigenschaften der verwendeten Laserfarbstoffe, gelöst in Methanol [101].

Farbstoff	Bereich / nm	Peak / nm	Konzentration / g/l	Effizienz / %
Rhodamin 101	614 - 672	623	0.75	12
Coumarin 153	522 - 600	540	4.2	15

Durch Zugabes von 1,4-Diazabicyclo(2.2-2)oktan (DABCO) zum Coumarin-Farbstoff kann dessen Lebensdauer um den Faktor 2 bis 3 verlängert werden, wobei DABCO hierzu äquimolar zum Farbstoff eingesetzt wird. Die Wirkung basiert auf dem Quenchen von sowohl angeregten Triplettzuständen des Farbstoffs, als auch von Singlettsauerstoff [100,102,103].

Der in dieser Arbeit genutzte Farbstofflaser besitzt zwei Küvetten, eine kleinere, welche als Oszillator und Vorverstärker dient und eine größere, welche den Hauptverstärker darstellt. Jede dieser beiden Küvetten ist Teil eines eigenständigen Pumpkreislaufs, in welchem der Farbstoff kontinuierlich durch die jeweilige Küvette gepumpt wird.

Von dem aus dem Excimer-Laser kommenden Pumplaserstrahl werden durch einen teilreflektierenden Spiegel etwa 10 % ausgekoppelt (Oszillatorpumpestrahl) und durch eine Zylinderlinse in die kleinere Küvette fokussiert. Dort wird der Farbstoff zur Lichtemission angeregt. Die stimulierte Emission wird dadurch verstärkt, dass sich links und rechts von der Küvette zwei Spiegel befinden. Als Konkurrenzprozess kann es dabei zu einer Verstärkung der spontanen Emission kommen, häufig vom englischen „amplified spontaneous emission“ abgeleitet als ASE abgekürzt. Der Anteil der ASE sollte durch sorgfältige Justierung des Oszillators minimiert werden, da dieses Licht nicht im Experiment genutzt werden kann. Bei dem linken der beiden Spiegel handelt es sich genaugenommen um keinen Spiegel im eigentlichen Sinne, sondern um ein Gitter, welches die Strahlung komplett reflektiert. Dieser Resonatoraufbau ist als Littrow-Anordnung bekannt. Der Winkel des Gitters zum einfallenden Strahl und somit die Wellenlänge des Laserlichts kann durch einen Schrittmotor variiert werden. Die Ansteuerung des Schrittmotors erfolgt über einen zum Farbstofflaser gehörenden Computer. Dieser wiederum wird vom eigentlichen Messrechner ferngesteuert (siehe IGOR-Makros „ScanmateScan“ und „Set_Scanmate“ in 8.2). Ein Teil des so im Oszillator erzeugten Laserlichts wird in einem komplizierten Prismensystem aus-

gekoppelt und durchläuft auf waagrechtem Wege die Vorverstärkerküvette erneut und anschließend die Hauptverstärkerküvette. Hierbei wird das Licht jeweils weiter verstärkt, wobei zuerst erneut nur 10 % des Excimer-Laserlichts zum Pumpen verwendet werden (Vorverstärkerpumpstrahl). Dieses vorverstärkte Farbstofflaserlicht wird dann durch das restliche Pumplicht im Hauptverstärker auf die endgültige Laserpulsenergie verstärkt. Zusammenfassend sind in Abb. 3-3 die Komponenten des Farbstofflasers sowie der Strahlengang schematisch dargestellt.

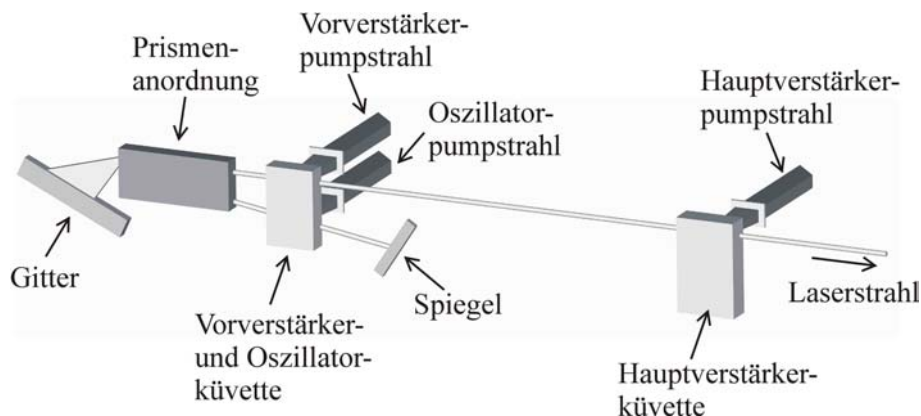


Abb. 3-3 Schematische Darstellung der Komponenten des Farbstofflasers sowie des Strahlengangs. Die Pumpstrahlen durchlaufen jeweils eine ebenfalls dargestellte Zylinderlinse.

Die Effizienz der Farbstoffe im Experiment liegt üblicherweise bei knapp 10 % und ist somit etwas niedriger als die in Tab. 3-1 angegebenen Werte. Dies mag u. a. an einer nicht perfekten Laserjustage liegen. Auf eine weitere Optimierung wurde allerdings verzichtet, da höhere Energien für die Experimente nicht benötigt werden und teils sogar negative Effekte mit sich bringen (siehe Diskussion von Coulomb-Effekten in Kapitel 3.6).

Nach Verlassen des Farbstofflasers wird die Frequenz des Laserlichts mittels eines β -Bariumboratkristalls (abgekürzt als BBO-Kristall) verdoppelt und so auf die im Experiment benötigte Wellenlänge gebracht. Diese Frequenzverdopplung erfolgt in einem optisch nichtlinearen Prozess, wie er bei einigen Kristallen, wie z. B. Litiumtriborat (LBO), Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) und BBO, unter Einstrahlung hoher Lichtintensitäten zu beobachten ist [104]. Wird das Licht in einem bestimmten, von der Wellenlänge sehr stark abhängigen Winkel eingestrahlt, so kommt es zum o. g. Verdopplungseffekt. Aufgrund dieser Winkelabhängigkeit ist der Winkel des BBO-Kristalls zum einfallenden Strahl mithilfe eines Schrittmotors variierbar. Dieser kann ebenfalls in Analogie zum Gitter vom Messplatzrechner aus angesteuert werden (siehe IGOR-Makros „CrystalScanProc_mit_Diode“ und „SetCrystalPos“ in 8.2). Da der Prozess der Frequenzverdopplung mit nur etwa 10 % Effizienz erfolgt, muss das er-

haltene frequenzverdoppelte Licht von dem verbliebenen Laserlicht mit der fundamentalen Wellenlänge abgetrennt werden. Dies erfolgt unter Ausnutzung der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex im sogenannten Prismenseparator, in dem 4 Pellin-Broca-Prismen entsprechend Abb. 3-4 angeordnet sind.

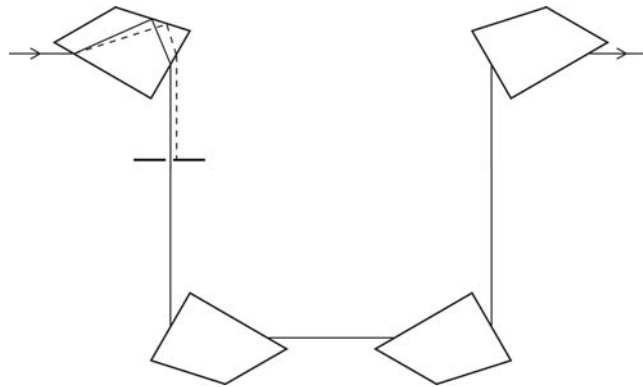


Abb. 3-4 Prismenseparator aus 4 Pellin-Broca-Prismen zur Abtrennung der Fundamentalen vom frequenzverdoppelten Licht. Das Licht mit der Fundamentalwellenlänge ist gestrichelt dargestellt und wird durch eine Blende herausgefiltert.

Ausgehend von der Energie des Excimer-Pumpstrahls ist bei dem eingesetzten Farbstofflaser im Mittel also eine Effizienz von 1 % bei der Erzeugung des für die Experimente benötigten Laserlichts erreichbar. Die Energie des frequenzverdoppelten Lichts lag bei den NH_3^+ -Experimenten üblicherweise zwischen 200 und 500 μJ , bei den Arbeiten mit HBr^+ -Ionen wurde diese größtenteils auf 100 μJ reduziert.

Die Variation der Laserpulsenergie zu kleineren Werten kann dabei auf 2 Wegen erreicht werden. Zum einen kann die Hochspannung des Excimer-Pumplasers von maximal 22 kV auf minimal 16.1 kV reduziert werden, was allerdings nur zu einer Halbierung der Laserpulsenergie führt. Zum anderen kann der Winkel des BBO-Kristalls verändert werden. Dies erlaubt eine deutlich größere Variation der Laserpulsenergie ausgehend von 0 μJ bis zur maximalen Energie.

Bei den NH_3^+ -Experimenten wurde das aus dem Prismenseparator kommende Laserlicht über zwei Prismen zur Apparatur geführt und dann mittels einer Linse mit einer Brennweite $f = 200$ mm in die Ionisationskammer (siehe 3.2.1) fokussiert. Dieses Setup wurde bei den HBr^+ Arbeiten dahingehend geändert, dass die Prismen durch Spiegel (Firma: LaserOptik, Typ: HR266 / 45° mit HfO_2) ersetzt wurden und eine Linse mit einer größeren Brennweite von $f = 250$ mm verwendet wurde. Ursache für den Austausch der Prismen ist die mit über 99 % deutlich bessere Reflexion der Spiegel [105]. Der Grund für den Wechsel der Linse war der Wunsch nach einem größeren Laserfokus zur Minimierung von Coulombeffekten (siehe Kapitel 3.6) und Nebenreaktionen beim Ionisierungsprozess (z. B. Bildung von Br^+ , siehe 2.1.1).

3.1.2 Kalibrierung der Laserwellenlänge

Die Wellenlängenkalibrierung, welche regelmäßig überprüft wurde, kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen kann die Kalibrierung unter Ausnutzung des optogalvanischen Effekts von Neon erfolgen (OG-Kalibrierung), zum anderen ist die Aufnahme eines literaturbekannten REMPI-Spektrums und anschließenden Abgleichs mit bereits tabellierten Linien im Spektrum möglich. Die erste Methode ist zwar aufgrund der schmalen Absorptionslinien des Neons genauer, allerdings ist die zweite Variante immer noch ausreichend genau und wird wegen des deutlich geringeren Aufwandes bevorzugt.

Für die OG-Kalibrierung wird die OG-Lampe (Firma: LOT-Oriel), das zugehörige Steuergerät (Firma: LAS, Typ: OCUPuls) sowie ein Delaygenerator (Firma: Stanford Research Inc., Typ: DG353) für die zeitliche Synchronisation des gesamten Aufbaus benötigt. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 3-5 zu sehen.

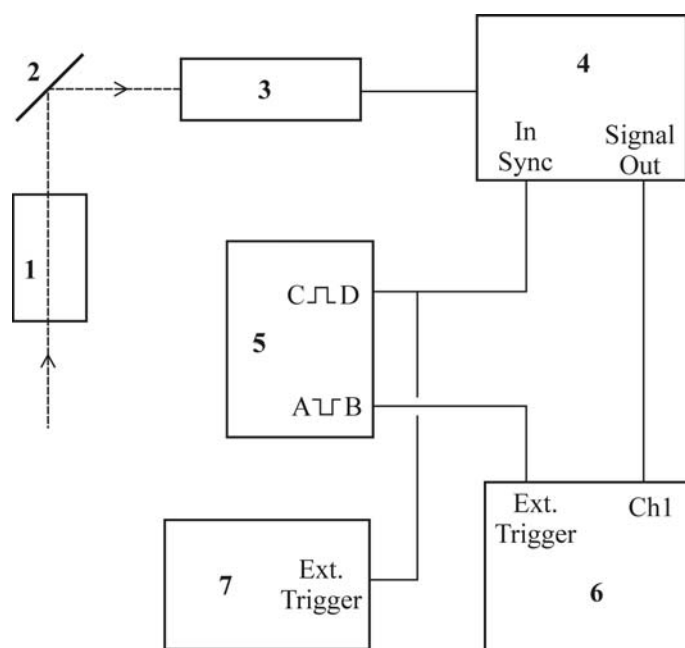


Abb. 3-5 Schematischer Aufbau zur OG-Kalibrierung. Der Laserstrahl – gestrichelt dargestellt – wird hinter der Vorverstärker-Küvette (1) mithilfe einer Glasscheibe (2) ausgekoppelt und auf die Kathode einer OG-Lampe (3) gelenkt. Weitere Geräte: (4) OG-Steuergerät, (5) Delaygenerator, (6) Oszilloskop, (7) Excimer-Steuergerät

Zur Kalibrierung werden mit einer Glasscheibe etwa 8 % des Laserlichts hinter dem Vorverstärker ausgekoppelt und auf die Kathode einer mit Neon gefüllten Lampe gelenkt. Die Kathode dient hierbei in Verbindung mit der Anode zum Zünden einer Glimmentladung. Wird beim Variieren der Wellenlänge des Lasers, dieser auf eine Wellenlänge gestellt, welche einer Absorptionslinie des Neons entspricht, so wird

dieses angeregt. Dabei kommt es zu einer messbaren Änderung des Stroms in der Gasentladung, was als optogalvanischer Effekt bezeichnet wird. Diese Stromänderung wird über das OG-Steuergerät in eine Spannung umgewandelt, deren Wert auf dem Oszilloskop entweder manuell oder rechnergesteuert ausgelesen werden kann. Durch Auftragung dieses Spannungswertes gegen die Laserwellenlänge ergibt sich ein sog. OG-Spektrum, aus welchem im Vergleich mit dem literaturbekannten Spektrum von Neon [106] die Abweichung von der realen zur eingestellten Wellenlänge des Farbstofflasers ermittelt werden kann.

3.1.3 Messung der Laserpulsenergie während des Experiments

Das Laserlicht durchläuft rechtwinklig zur Apparaturachse die Ionisationskammer (beschrieben in Kapitel 3.2.1) und fällt anschließend auf einen Detektor. Für den überwiegenden Teil der Experimente wurde an dieser Stelle eine Photodiode eingesetzt, deren Spannungssignal zum Triggern des Oszilloskops genutzt wurde. Da das auf die Photodiode treffende Laserlicht viel zu intensiv ist, ist der resultierende Photostrom in der Sättigung und die damit verbundene Spannung nicht proportional zum einfallenden Licht. Um quantitative Aussagen über die Laserleistung direkt während der Messung machen zu können, wurde die Diode gegen einen pyroelektrischen Detektor (Firma: gentec, Typ: QE4SP-S-MT-DO) ausgetauscht. Dieser ist schnell genug, um für das mit 10 Hz laufende Experiment als Trigger zu dienen und liefert desweiteren Spannungssignale, deren Intensität eine genaue Aussage über die Laserpulsenergie erlaubt. Die Umrechnung der Spannung U_{Laser} [V] in die Energie E_{Laser} [μ J] erfolgt wellenlängenabhängig nach Gleichung (3-3) mit $S = 0.7$ für eine Wellenlänge von $\lambda \approx 270$ nm.

$$E_{Laser} = \frac{U_{Laser}}{203.03 \frac{V}{J \cdot S}} \cdot 10^6 \quad (3-3)$$

3.2 Vakuumapparatur

Ausgangspunkt für die Experimente war die von Waiczies im Rahmen seiner Doktorarbeit [38] aufgebaute Hochvakuumapparatur zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen, deren Aufbau in Abb. 3-6 dargestellt ist.

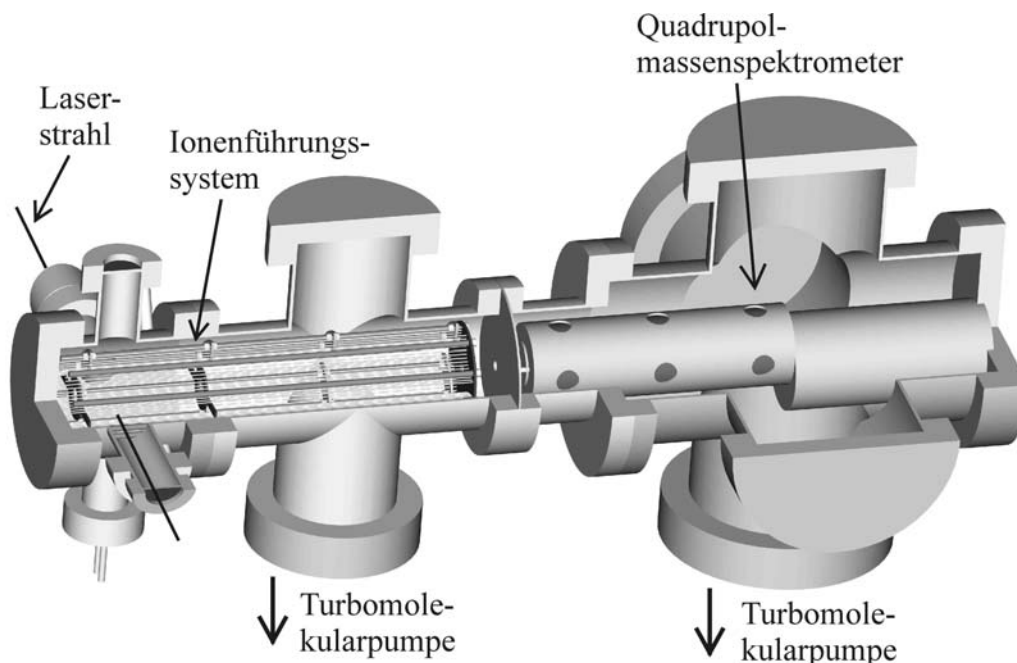


Abb. 3-6 Darstellung der Vakuumapparatur, wie sie von Waiczies entwickelt und aufgebaut wurde.

Aufgrund verbesserter und neu hinzugewonnener Erkenntnisse während der Experimente wurde diese Apparatur im Laufe der Zeit nach und nach modifiziert. In der alten Apparatur war die Ionenerzeugung nicht von der Reaktionszone separiert, was den Nachteil hat, dass die Reaktion der Ionen mit dem Neutralpartner direkt nach der Erzeugung der Ionen, also schon während der Beschleunigung auf eine bestimmte kinetische Energie, erfolgen konnte. Die Berücksichtigung dieser Reaktionsstrecke, in welcher die kinetische Energie also nicht konstant war, verkomplizierte die Auswertung. Des Weiteren konnte der Druck des zu ionisierenden Gases nicht beliebig erhöht werden, da es sonst zu unerwünschten Eigenreaktionen zwischen den ionisierten und nicht ionisierten Gasteilchen der selben Sorte kommen würde. Auch dies erschwerte die experimentellen Arbeiten, da aufgrund geringer Drücke des zu ionisierenden Gases auch nur geringe Ionenzahlen erzeugt werden konnten. Dies alles machte eine Abtrennung des Ortes der Ionenerzeugung vom Reaktionsbereich erforderlich.

Zusätzlich wurde der Durchmesser der Linse am Ende des Ionenführungssystems von 1 cm auf 2 cm erhöht. Dies stellt sicher, dass auch Ionen, welche sich auf relativ weit von der Achse entfernten, spiralförmigen Flugbahnen bewegen, der Detektion zugeführt werden. Als Folge des doppelt so großen Durchmessers musste allerdings ein fokussierendes Linsensystem zwischen Ionenführungssystem und Quadrupol-Massenspektrometer gebaut werden, da die Eingangslinsen des Massenspektrometers nur einen Durchmesser von etwa 0.7 cm besitzen.

Die umgebaute, aktuelle Vakuumapparatur ist in Abb. 3-7 zu sehen. In dieser Konfiguration erfolgten vor allem die Untersuchungen der Reaktionen von HBr^+ -Ionen.

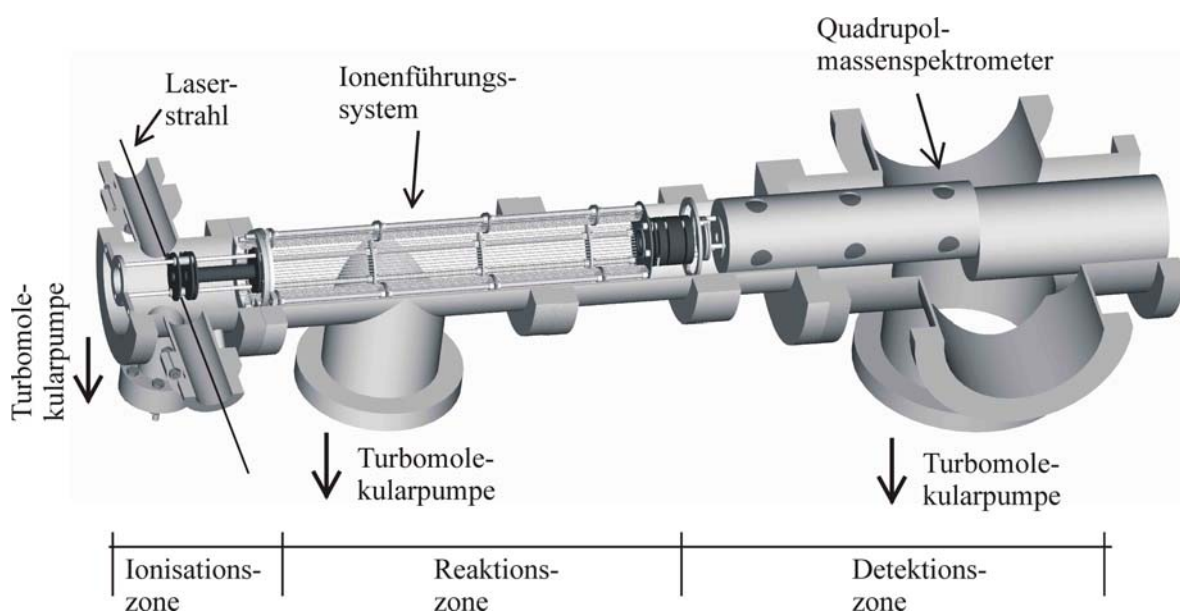


Abb. 3-7 Die aktuell genutzte Vakuumapparatur.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, besteht die Apparatur aus 3 Kammern: der Ionisations-, Reaktions- und Detektionskammer, welche in den folgenden 3 Kapiteln näher beschrieben werden.

3.2.1 Ionisationskammer

Wie in Abb. 3-8 dargestellt, gehört zur Ionisationskammer das elektrostatische Linsensystem (siehe auch 3.7), der Gaseinlass und eine Turbomolekularpumpe. Nicht gezeigt ist das oberhalb auf der Apparatur montierte Druckmessgerät.

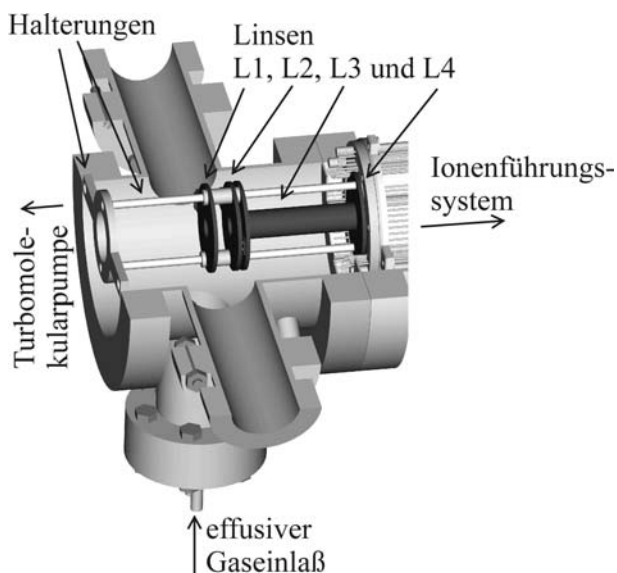


Abb. 3-8 Die Ionisationskammer und deren Komponenten.

Das zu ionisierende Gas gelangt effusiv durch ein Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm in die Kammer. Dort wird es anschließend zwischen den elektrostatischen Linsen L1 und L2 im Fokus des Laserlichts ionisiert. Die Ionen werden dann mit einer von der L1-Spannung abhängigen kinetischen Energie durch die Linsen L3 und L4 (siehe auch Kapitel 3.7) in Richtung Reaktionszone beschleunigt.

Evakuiert wird die Ionisationskammer durch eine Turbomolekularpumpe der Firma Leybold (Typ TW1600), welche einen Enddruck um $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht. Übliche Gasdrücke während einer Protonentransfer-Messung liegen bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Die Druckmessung erfolgt über ein Ionisationsvakuummeter (Firma: Leybold, Typ: ITR90). Der von diesem Gerät angegebene Druck ist zwar gasartabhängig und zusätzlich mit einem Fehler von 25% behaftet [107], allerdings ist dies in der Ionisationskammer nicht problematisch, da der exakte Druck für die Experimente nicht relevant ist.

3.2.2 Reaktionskammer

Von der Ionisationskammer gelangen die erzeugten Ionen durch das elektrostatische Linsensystem (3.7) in die Reaktionskammer. Diese ist von der vorherigen Kammer durch eine aus Teflon angefertigte Druckstufe abgetrennt, um zu verhindern, dass der neutrale Reaktionspartner in die Ionisationskammer strömt. Weiterhin wird verhindert, dass das zu ionisierende Gase in den Reaktionsraum diffundiert. Der einzige Gasaustausch, kann durch die nur 1 cm durchmessende Linse L4 erfolgen, wodurch ein Druckunterschied von einem Faktor 20 und besser zwischen den Kammern erreicht wird.

Der wichtigste Bestandteil der Reaktionszone ist der in Kapitel 3.4 näher beschriebene Drahtvierpol, welcher als Ionenführungssystem (siehe auch 2.2) dient. In diesen gelangt das Reaktionsgas effusiv durch ein Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm.

Auch diese Kammer wird mithilfe einer Turbomolekularpumpe (Firma: Alcatel, Typ: 5150) evakuiert, wobei ein Enddruck von etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht wird. Der Druck während einer Messung liegt je nach untersuchter Reaktion zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ und $3 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Druckmessung erfolgt hierbei ebenfalls, wie in der Ionisationskammer, mit einem Heißkathodenmessgerät (Firma: Leybold, Typ: ITR90). Aufgrund der bereits o. g. Gasartabhängigkeit, wird dieses jedoch gegen ein zusätzlich angebrachtes Baratron-Druckmessgerät (Firma: mks, Typ: 627B U5M Q D 1 B) kalibriert, da genaue Druckangaben in der Reaktionszone für die kinetische Analyse (siehe 3.9) elementar wichtig sind. Das Baratron ist ein kapazitives Absolutdruckmessgerät und arbeitet prinzipbedingt gasartunabhängig. Weiterhin hat es nur einen sehr geringen Fehler von 5 % [108].

Zur Kalibrierung wird das jeweilige Reaktionsgas in die Kammer gelassen und mit beiden Messgeräten verschiedene Drücke im oberen 10^{-5} mbar und im 10^{-4} mbar Bereich gemessen und dann die Baratron- gegen die ITR-Werte aufgetragen. Der Anstieg ergibt anschließend den Korrekturfaktor, welcher für das ITR auch für Drücke unterhalb 10^{-5} mbar verwendet wird, da die Druckmesswerte zu kleineren Drücken hin ein lineares Verhalten aufweisen. Bei hohen Drücke kann u. U. eine Abweichung der ITR-Werte vom linearen Verlauf beobachtet werden. Dies ist auf die Alterung bzw. Verschmutzung der Kathode oder Anode zurückzuführen. Gerade wegen der regelmäßigen Kalibrierung stellt dieses Verhalten jedoch kein Problem dar. Die naheliegende, direkte Druckmessung mit dem Baratron während eines Experiments ist allerdings nicht möglich, da das vom Drahtvierpol ausgehende Hochfrequenzfeld dieses Messgerät stört.

Der nachfolgende Graph zeigt eine solche Kalibrationsmessung. Für Drücke unterhalb von 10^{-4} mbar besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Baratron- und ITR-Werten. Wird dieses lineare Verhalten zu höheren Drücken hin extrapoliert, wird deutlich, dass oberhalb von 10^{-4} mbar die Kurve der Messdaten etwas abflacht. Wie bereits beschrieben, ist dies auf die Alterung der ITR-Kathode zurückzuführen.

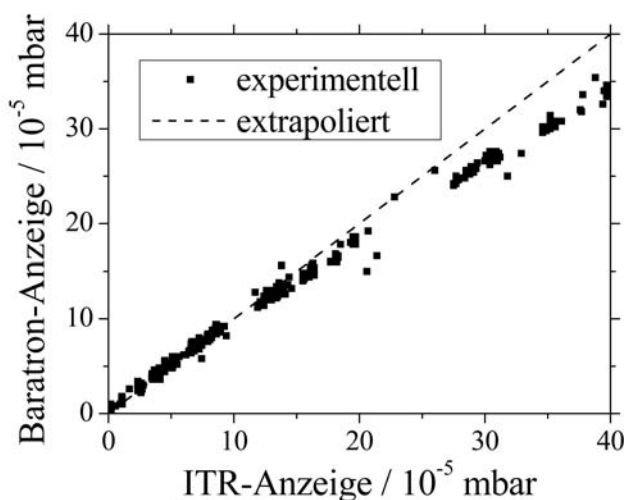


Abb. 3-9 Auftragung der Baratron-Druckmesswerte gegen die des ITRs zur Ermittlung des ITR-Druckkorrekturfaktors. Die gestrichelte Linie ist eine Extrapolation des linearen Bereiches für angezeigten Werten des ITRs kleiner 10^{-4} mbar

Wichtig für die Untersuchung der in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionen ist das Vorliegen von Einzelstoßbedingungen in der Reaktionskammer, da nur so sichergestellt ist, dass keine Sekundärreaktionen erfolgen und somit weder das zu untersuchende Reaktionssystem noch die anschließende Auswertung gestört wird. Die Überprüfung bzw. Abschätzung ob Einzelstoßbedingungen vorliegen, kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Eine praktische Möglichkeit besteht darin, für verschiedene Drücke des neutralen Reaktionsgases die Reaktion zu untersuchen und jeweils die Geschwindigkeitskonstante zu berechnen. Solange diese konstant und vom Druck unabhängig ist, kann von Einzelstoßbedingungen ausgegangen werden. Eine Abweichung von diesem Verhalten bei hohen Drücken ist ein Hinweis auf Nebenreaktionen, welche die Hauptreaktion beeinflussen. Dies wurde bei allen Experimenten überprüft, wobei nie eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante beobachtet werden konnte. Im Gegensatz zu diesem praktischen Ansatz kann eine Abschätzung auch auf theoretischem Wege erfolgen. Hierzu wird die freie Weglänge der Ionen für verschiedene Drücke des neutralen Reaktionsgases berechnet und mit den Abmessungen der Reaktionszone verglichen. Sofern die Ionen eine deutlich größere kinetische Energie als die thermischen Neutralteilchen haben, können letztere näherungsweise als stationär betrachtet werden

und die relative Geschwindigkeit v_{rel} zwischen neutralen und ionischen Teilchen entspricht der absoluten Geschwindigkeit $v_{abs, Ion}$ der Ionen. Es folgt für die freie Weglänge λ_{fw}

$$\lambda_{fw} = \frac{v_{abs, Ion}}{\sigma \cdot N \cdot v_{rel}} = \frac{I}{\sigma \cdot N} \quad (3-4)$$

mit σ dem Stoßquerschnitt und N der Teilchenzahldichte, welche über das Ideale Gasgesetz aus dem jeweiligen Druck in der Reaktionskammer berechnet werden kann. Werden die Ionen und Neutralteilchen als harte Kugeln betrachtet, so erfolgt ein Stoß, wenn sich beide auf den Abstand $d = r_{Ion} + r_{Neutral}$ genähert haben, wie in Abb. 3-10 schematisch illustriert.

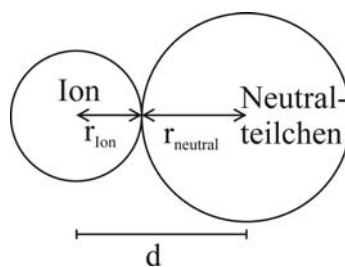


Abb. 3-10 Stoß des Ions und Neutralteilchens bei der Annäherung auf den Abstand d .

Der Stoßquerschnitt σ kann nun über

$$\sigma = \pi (r_{Ion} + r_{Neutral})^2 \quad (3-5)$$

berechnet werden. Für das System $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$ ergibt sich mit $r_{Ion} = r_{Neutral} = 1.01 \text{ \AA}$ im Vergleich zu den anderen Reaktionen dieser Arbeit der größte Stoßquerschnitt mit $\sigma = 3.22 \text{ \AA}^2$ und somit die kürzeste freie Weglänge. Doch auch bei hohen Drücken von beispielsweise $5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ ist die mittlere freie Weglänge mit $\lambda_{fw} = 2.56 \text{ m}$ immer noch um einen Faktor 6 größer als die Länge der Reaktionszone. Die Tatsache, dass keine Reaktion bei solch hohen Drücken untersucht wurde und dass des Weiteren die Stoßquerschnitte der anderen Reaktionen kleiner sind, weist ganz klar auf Einzelstoßbedingungen hin.

Allerdings ist bei diesem theoretischen Ansatz zu berücksichtigen, dass Ionen-Molekül-Reaktionen Wirkungsquerschnitte haben, die teils deutlich über den nach dem „harte Kugeln“ Modell berechneten Stoßquerschnitten liegen. Da bei den hier analysierten Reaktionen auch meist absolute Wirkungsquerschnitte berechnet wurden, können diese anschließend zur Überprüfung in (3-5) eingesetzt werden. Doch auch unter Verwendung der experimentell ermittelten Wirkungsquerschnitte ist die berechnete freie Weglänge um ein Vielfaches größer, als die Dimension der Reaktionszone.

3.2.3 Detektionskammer

Durch ein elektrostatisches Linsensystem (siehe 3.7) am Ausgang des Drahtvierpols gelangen die Edukt- und Produkt-Ionen in die Detektionskammer. Diese ist, genau wie die beiden ersten Kammern, von der vorherigen durch eine Druckstufe getrennt. Hier kann der Gasaustausch nur durch das 2 cm durchmessende Linsensystem erfolgen. Dies ermöglicht einen Druckunterschied um den Faktor 10 bis 20 zwischen dem Reaktions- und Detektionsbereich. Diese Druckdifferenz ist wichtig, um Ionen-Molekül-Reaktionen in der Detektionszone zu vermeiden; hier sollen ausschließlich die Ionen der im Ionenführungssystem stattfindenden Reaktion ihrer Masse entsprechend analysiert werden.

Diese Analyse erfolgt mit einem kommerziellen Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma ABB-Extrel, Typ: MEXM0120. Zur Detektion wird ein Channeltron-Detektor (Firma: DeTech, Typ: 305A-H) eingesetzt, welcher in der ‚conversion dynode‘ Anordnung (CD) genutzt wird. Dieser englische Begriff besagt, dass die aus dem Quadrupol kommenden Ionen nicht direkt in das Channeltron fliegen, sondern von einer Dynode mit einem Potenzial von -4 kV angezogen werden und beim Aufschlagen auf diese Dynode Elektronen freisetzen. Diese werden dann in das Channeltron beschleunigt und dort durch ein lawinenartiges Herausschlagen weiterer Elektronen zu einem messbaren Signal verstärkt. Der Vorteil der CD-Anordnung liegt darin, dass es zu keiner Diskriminierung der Signale schwerer Ionen kommt [109].

Zur Evakuierung wurde anfänglich eine Turbomolekularpumpe der Firma Leybold des Typs TMP450 verwendet, welche aufgrund eines Defekts durch eine Pumpe der selben Firma, aber des Typs TW300 ersetzt wurde. Im Messbetrieb beträgt der von einem Heißkathodenmessgerät (Firma: Granville-Phillips) gemessene Druck in dieser Kammer maximal $2 \cdot 10^{-5}$ mbar; außerhalb des Messbetriebs wird ein Enddruck um $4 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht.

3.3 Datenerfassung

Der vom Channeltron-Detektor ausgegebene Ionenstrom wird über ein BNC-Kabel zuerst mittels eines Strom-zu-Spannungs-Verstärkers (Firma: Advanced Research Instruments, Typ: PMT-5R) in eine Spannung umgewandelt und anschließend auf einem Oszilloskop (Firma: LeCroy, Typ: 9350A) dargestellt, welches u.a. zur Mittelung des Ionensignals über eine einstellbare Anzahl an Laserpulsen genutzt wird. Da das Oszilloskop über die Photodiode bzw. den pyroelektrischen Detektor getriggert wird, enthalten die aufgenommenen Ionensignale Informationen über die Flugzeit (abgekürzt als TOF, vom englischen „time of flight“), so dass im Endeffekt TOF-Spektren aufgenommen werden. Allerdings ist der Flugzeitunterschied zwischen den Produkt- und Edukt-Ionen nicht groß genug, um in diesen TOF-Spektren beide Spezies zeitaufgelöst erkennen zu können. Es muss weiterhin eine Massenseparation durch das QMS erfolgen. Die Halbwertsbreite dieser TOF-Signale enthält keine direkt zugängliche quantitative Aussage über die Energieverteilung der Ionen im oder direkt hinter dem Ionenführungssystem, wofür zwei Gründe verantwortlich sind. Zum einen wird die Energieverteilung durch das Quadrupol-Massenspektrometer verfälscht (siehe auch 2.2, (a,q) -Diagramm Region 1) und zum anderen hat der verwendete Verstärker eine sehr schlechte zeitliche Auflösung, was zu einer deutlichen Verbreiterung der Signale führt. Zusätzlich wird durch diesen Verstärker das Maximum des Ionensignals um etwa 7 % auf der Zeitachse verschoben, wie der Vergleich mit aufgenommenen Ionensignalen ohne Verwendung eines Verstärkers ergab.

Das Oszilloskop wird über die GPIB-Schnittstelle mit dem Messplatzrechner verbunden und von dort mithilfe des Programms „IGOR PRO 3.16“ der Firma Wavemetrics unter Verwendung selbstgeschriebener Makros (siehe IGOR-Makro „ScanProc_mit_Diodensignal_gpbi“ im Anhang 8.2) gesteuert bzw. ausgelesen. Die anschließende Auswertung erfolgt teilweise mit dem selben Programm, zur restlichen Auswertung und Darstellung der Werte wird auf „Origin“ der Firma OriginLab und „Grapher“ von Golden Software, Inc. zurückgegriffen. „Origin“ wird im Rahmen der Auswertung auch zum Fitten von Funktionen an experimentelle Daten genutzt, hierbei kommt standardmäßig der Levenberg-Marquardt-Algorithmus unter Minimierung der Fehlerquadrate zum Einsatz. Zusätzlich wurden auch „Mathcad Professional“ der Firma MathSoft Engineering & Education, Inc. zum Erstellen mathematischer Modellrechnungen und „AutoCAD“ der Firma Autodesk für die Konstruktion der Vakuumapparatur und deren Bestandteile eingesetzt.

3.4 Ionenführungssystem und rf-Generator

Die folgenden zwei Unterkapitel beschreiben zum einen den Drahtvierpol, der als Ionenführungssystem eingesetzt wurde und zum anderen die dazugehörige rf-Spannungsversorgung. Letztere wurde während der Experimente komplett überarbeitet und konnte hinsichtlich der Leistung und Flexibilität deutlich verbessert werden.

3.4.1 Drahtvierpol

Als Ionenführungssystem wurde ein von D. Gerlich zur Verfügung gestellter Drahtvierpol [34] eingesetzt. Der Begriff „Drahtvierpol“ ergibt sich aus der Bauweise dieses Gerätes. Es handelt sich um einen Quadrupol, dessen 2 Elektrodenpaare nicht wie üblich aus massiven, zylindrischen Stäben bestehen, sondern aus einer Vielzahl an Drähten, welche hyperbolisch angeordnet sind. In Abb. 3-11 ist eine der vier identisch aufgebauten Elektroden zu sehen.

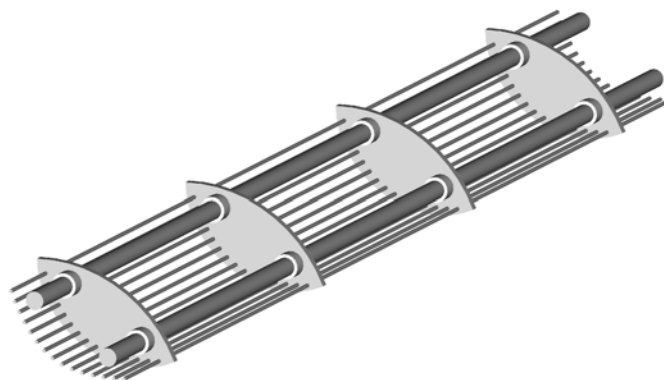


Abb. 3-11 Abbildung einer Drahtvierpol-Elektrode.

Bei den zwei dickeren Stäben handelt es sich um 6 mm Gewindestangen, welche der Stabilisierung des Drahtvierpols dienen und elektrisch isoliert, auf Massepotenzial liegend befestigt sind. Zur Fixierung der fünfzehn 1 mm durchmessenden, rund 37 cm langen Drähte werden die 4 elliptischen Metallscheiben genutzt. Diese stehen in direktem Kontakt mit den Drähten und liegen somit auf dem selben Potenzial wie die jeweilige Elektrode. Um eine Verformung des Drahtvierpols bei thermischer Belastung zu verhindern, sind die Drähte nur an einem Ende fest mit einer dieser Metallscheiben verbunden, die anderen 3 Scheiben haben nur Bohrungen durch welche die Drähte gesteckt werden. Somit sind diese in 2 Richtungen fixiert, können sich allerdings ungehindert in Längsrichtung ausdehnen oder zusammenziehen.

Der zusammengesetzte Drahtvierpol ist in Abb. 3-12 dargestellt; der offene Durchmesser, also der Abstand gegenüberliegender Elektroden beträgt 4 cm.

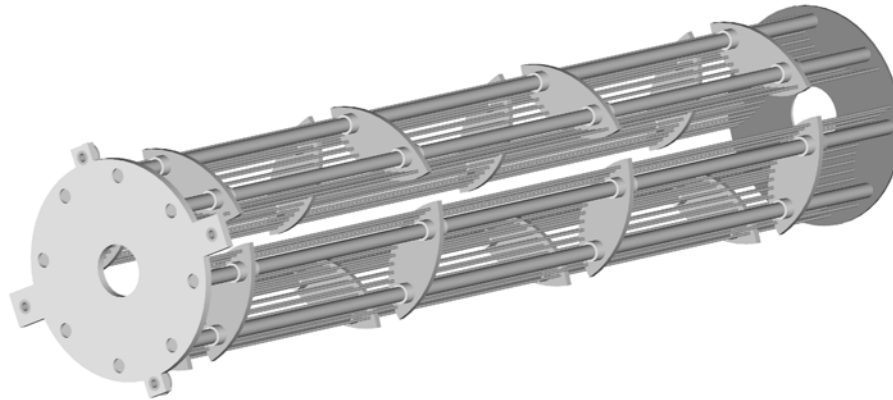


Abb. 3-12 Der komplette Drahtvierpol, bestehend aus den 4 Elektroden sowie Eingangs- und Ausgangslinse.

Die 4 einzelnen Elektroden sind am Anfang und Ende mithilfe der Gewindestangen in ihrer Position zu einander fixiert, indem die Gewindestangen elektrisch isoliert an der Drahtvierpol-Eingangs- bzw. -Ausgangslinse befestigt wurden. Das Potenzial dieser beiden Linsen wurde immer identisch zur angelegten „pole bias“-Spannung gewählt, um Feldverzerrungen innerhalb des Drahtvierpols zu verhindern (siehe Abb. 2-25 b).

Die Bauweise des Drahtvierpols hat im Vergleich zu einem herkömmlichen Quadrupol-Ionenführungssystem verschiedene Vorteile [34]. Die Konstruktion aus einzelnen Drähten ermöglicht es recht einfach eine hyperbolische Elektrodenform zu erhalten, welche die optimale Form für Multipole darstellt (siehe Kapitel 2.2). Des Weiteren ermöglicht die offene Bauweise, wozu auch der Freiraum zwischen den einzelnen Drähten beiträgt, eine effiziente Möglichkeit den Druck zu kontrollieren. Das in die Reaktionskammer effusiv einströmende neutrale Gas kann sich gleichmäßig im gesamten Drahtvierpol verteilen, ohne dass es zu Druckgradienten kommt. Ein zusätzlicher Vorteil der Drähte ist die im Vergleich zu einer massiven Elektrode geringere Oberfläche. Dies minimiert Stöße des neutralen Gases mit den durch die rf-Spannung aufgeheizten Elektroden und verhindert somit auch ein deutliches Erwärmen des Reaktionsgases. Der im Vergleich zu anderen Quadrupolen große Elektrodenabstand von 4 cm verringert die Anforderung hinsichtlich eines perfekten Aufbaus. Durch den großen Abstand der Elektroden zu den Ionen ist der Einfluss von Feldinhomogenitäten durch z. B. verschmutzte Elektroden oder nicht perfekt angeordnete Drähte minimal. Ein letzter Punkt ist die einfache Wartung und Reparatur des Drahtvierpols. Die einzelnen Bestandteile lassen sich mit geringem Aufwand austauschen.

3.4.2 rf-Spannungsversorgung

Anfänglich wurde ein rf-Generator basierend auf Arbeiten von Anderson [110] bzw. Gerlich und Mitarbeitern [111] eingesetzt. Dessen Blockschaltbild ist in Abb. 3-13 dargestellt.

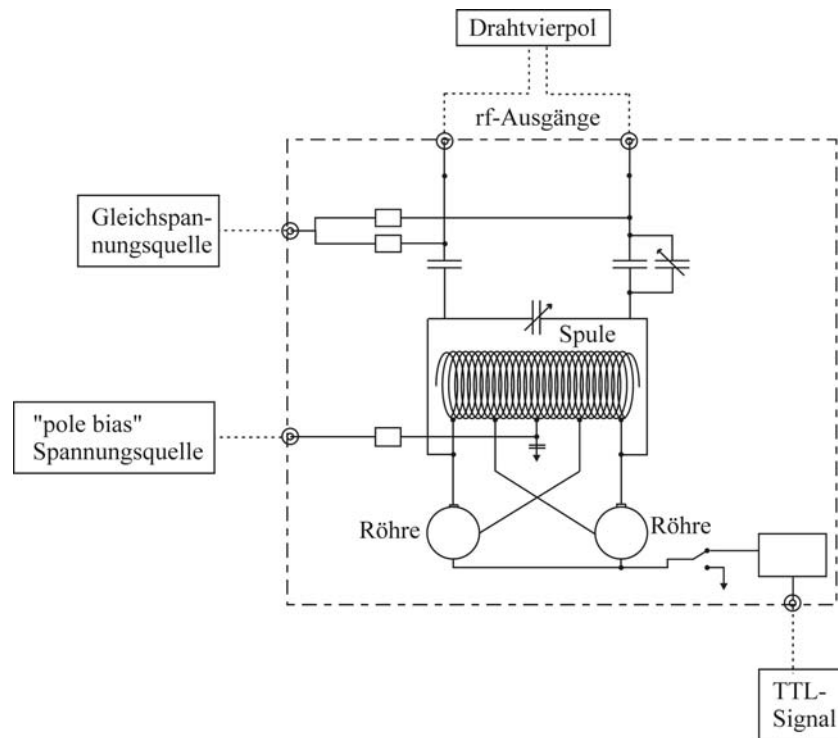


Abb. 3-13 Schematischer Aufbau der rf-Spannungsquelle auf Grundlage der Arbeiten von Anderson und Mitarbeitern. Gestrichelte Linien deuten BNC-Kabel an, durch welche die Spannungen in und aus den rf-Generator gelangen. nach [38]

Der Aufbau besteht aus einer stabilisierten Gleichspannungsquelle, welche eine variable Spannung von bis zu 500 V zur Verfügung stellen kann und dem rf-Generator, dessen wichtigste Bestandteile zwei Röhren (Typ 6146B) und eine Spule (aus 2 mm starkem, verzinnem Kupferdraht, Spulendurchmesser 6 cm, -länge 16 cm mit insges. 39 Windungen) sind. Durch Anlegen der Gleichspannung kommt es zu einer selbst-erregenden Spannungsozillation innerhalb des rf-Generator-Schaltkreises. Die Frequenz dieser Ozillation hängt von der Eigenfrequenz des gesamten Systems bestehend aus rf-Generator, Drahtvierpol sowie sämtlichen Kabeln und Bauteilen der Ozillationsschaltung ab. Variiert werden kann sie durch Umlöten der Abgriffe an der Spule. Die Amplitude der resultierenden rf-Spannung ist abhängig von der zum Betrieb des rf-Generators genutzten Gleichspannung und kann somit über die Gleichspannungsquelle eingestellt werden. Zusätzlich kann über einen weiteren Eingang am rf-Generator

eine „pole bias“-Spannung an den Drahtvierpol angelegt werden. Weiterhin kann durch Anlegen bzw. Nichtanlegen eines TTL-Signals an den Steuereingang der rf-Generator gepulst betrieben werden. Dies ermöglicht, dass der Drahtvierpol z. B. zwischen zwei Laserpulsen ausgeschaltet und somit von Ionen entleert werden kann. Um das beobachtete, störende Einstreuen des rf-Signals auf die übrige, im Labor befindliche Elektrotechnik zu verhindern oder zumindest zu minimieren, wurden die Zuleitungen vom rf-Generator zum Drahtvierpol mit einem Drahtgeflechschlauch (TycoElectronics, RAYCHEM RAY-101-7.5, für Frequenzen kleiner 10 MHz Abschirmung von 75 dB oder besser) ummantelt. Diese Maßnahme macht sich u.a. in einem starken Rückgang des hochfrequenten Rauschens im Ionensignal und somit in einer deutlichen Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bemerkbar. Die nachfolgende Abbildung zeigt Ionensignale, welche ohne und mit Ummantelung der Drahtvierpolzuleitungen aufgenommen wurden und verdeutlicht die effektive Abschirmung der rf-Spannung.

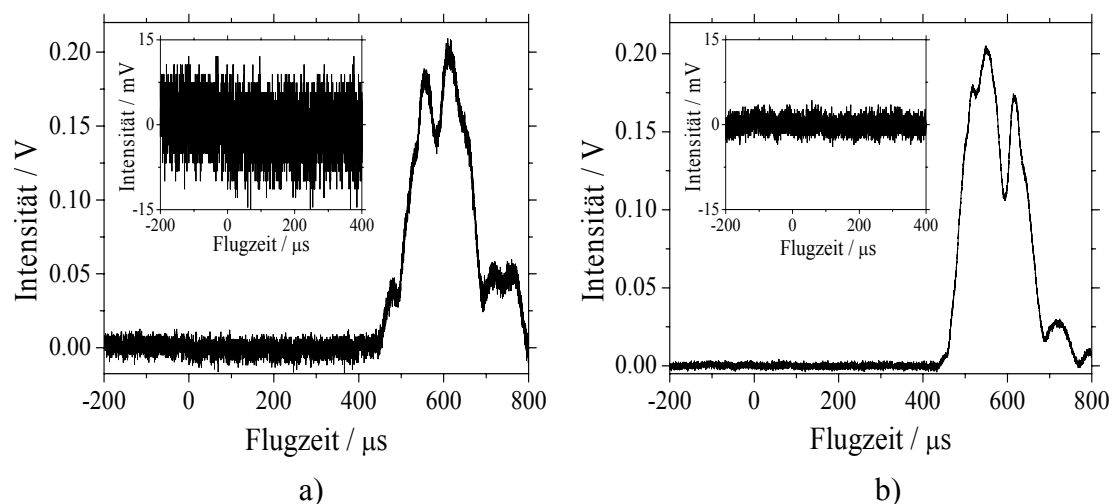


Abb. 3-14 Ionensignal des HBr^+ -Ions a) ohne und b) mit Abschirmung der rf-spannungsführenden Leitungen zum Ionenführungssystem. Zum besseren Vergleich ist ein Teil der Basislinie vergrößert dargestellt.

Der Vorteile des bisher beschriebenen Aufbaus ist die relativ einfache und preiswerte Konstruktion der Spannungsversorgung und des rf-Generators. Des Weiteren kann der Drahtvierpol problemlos ohne eine aufwendig zu konstruierende rf-Anpassungsschaltung in Betrieb genommen werden. Als nachteilig erwies sich jedoch die unflexible Frequenzänderung, sowie die maximal erreichbare rf-Amplitude von nur 250 V (entsprechend einer Peak-zu-Peak-Spannung von 500 V).

Als alternative rf-Spannungsquelle wurde von der Elektronikwerkstatt ein grundlegend anderes System bestehend aus Frequenzgenerator (Firma: HP, Typ: 8116A), Verstärker (Firma: RM, Typ: KL-500), Stehwellenmessgerät und rf-Anpassungs-

schaltung entwickelt. In Abb. 3-15 ist diese Anordnung als Blockschaltbild vereinfacht dargestellt.

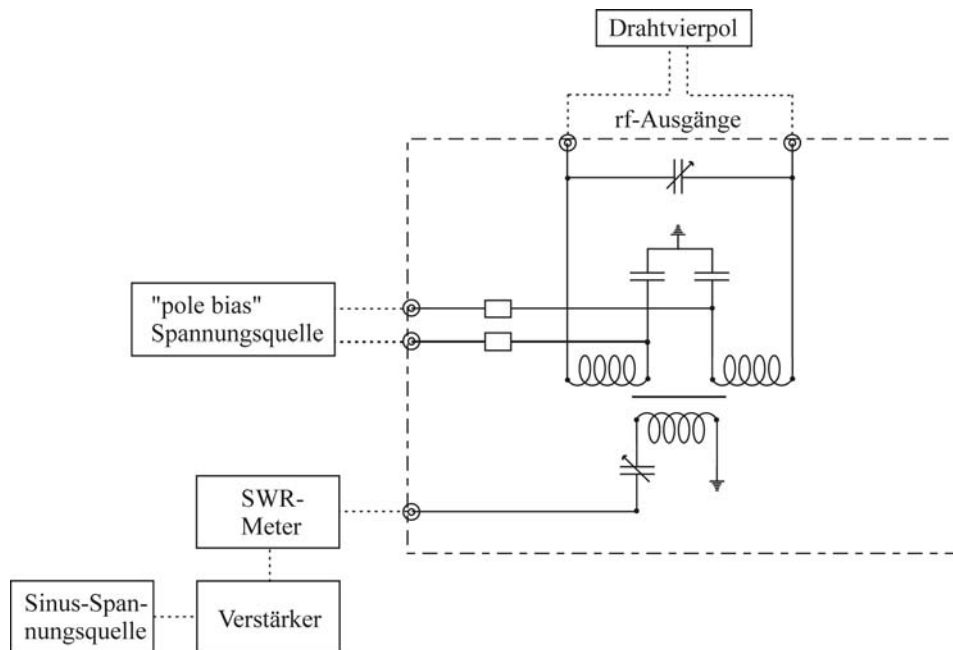


Abb. 3-15 Aktuelle rf-Spannungsquelle bestehend aus Frequenzgenerator, Verstärker, Stehwellenmessgerät (SWR-Meter) und rf-Anpassungsschaltung.

Der Vorteil dieses Aufbaus liegt in der einfachen Frequenzwahl, wobei diese auf einen Bereich von 4.5 bis 7.0 MHz, einstellbar in 0.01 MHz-Schritten, begrenzt und üblicherweise im Messbetrieb auf 5 MHz gestellt ist. Andere Bereiche sind prinzipiell mit geringem Aufwand konstruierbar, waren im Rahmen dieser Arbeit aber nicht von Interesse. Ein weiterer Vorteil liegt in den, mit bis zu 600 V deutlich größeren rf-Spannungsamplituden. Weiterhin ermöglicht diese Schaltung auf beide Elektrodenpaare eine Gleichspannung $\pm U_0$ zu geben. Dadurch können Informationen über die Transmissionseigenschaften des Drahtvierpols für verschiedene transversale Energien der Ionen gewonnen werden (siehe auch Kapitel 2.2).

Unabhängig von der verwendeten rf-Spannungsversorgung ist es wichtig, bei jeder Messung die aktuell am Ionenführungssystem anliegende rf-Spannung mithilfe der Tastköpfe zu messen, da bereits kleine Änderungen aufgrund der von der rf-Amplitude abhängigen fokussierenden Eigenschaft des Drahtvierpols (siehe 2.2) zur Diskriminierung einer Ionensorte führen können. Diese Messung der rf-Spannungs- und rf-Frequenzwerte erfolgte je nach Amplitude mit 10:1- (Firma: LeCroy, Typ: PP002) oder 100:1- (Firma: Testec, Typ: TT-HV250) Tastköpfen, mit welchen die Spannung für jedes Elektrodenpaar einzeln direkt an der Vakuumdurchführung gemessen und über ein zweites, mit 1 MOhm abgeschlossenes Oszilloskop (Firma: LeCryo, Typ: 9360) an-

gezeigt wurde. Da die Kapazität der Tastköpfe den kompletten rf-Schaltkreis beeinflusst, sollten diese immer, egal ob genutzt oder nicht, an der Apparatur angeschlossen bleiben.

3.5 Simulation von Ionen-Trajektorien

Sämtliche theoretischen Betrachtungen und Analysen bzgl. der Flugbahnen von Ionen wurden mit dem Programm SIMION 7.0 der Firma Scientific Instrument Services, Inc. durchgeführt [112]. Dieses Programm ermöglicht es, elektrostatische Linsensysteme maßstabsgerecht darzustellen und die Trajektorien der Ionen für verschiedene Potenziale an den Linsen zu berechnen. Die Linsensysteme können in SIMION entweder in einem Linseneditor gezeichnet oder mithilfe geometrischer Befehle in einer Geometriedatei beschrieben werden, wobei letzteres bei komplexen Linsensystemen die einfachere Möglichkeit ist. Dabei kann von Symmetrieoperationen Gebrauch gemacht werden. Weist ein Linsensystem eine Zylindersymmetrie entlang der Längsachse auf, so reicht ein zweidimensionales Bild entlang dieser Achse und die Angabe, dass es sich um eine zylindrische Symmetrie handelt, um ein dreidimensionales Bild zu erhalten. Die Rechenzeit welche SIMION dann zur Berechnung der elektrischen Felder in diesem Linsensystem benötigt, beträgt bei dieser Vorgehensweise nur einen Bruchteil von der, die SIMION zur Berechnung eines komplett dreidimensional gezeichneten Linsensystems bräuchte.

Mithilfe des Programms können somit Linsensysteme ausgiebig getestet und optimiert werden, bevor sie in der Hochvakuumapparatur zum Einsatz kommen. Der Vergleich zwischen simulierten und anschließend experimentell gemessenen Flugzeiten zeigte bei verschiedenen Anwendungstests immer sehr gute Übereinstimmungen zwischen beiden Werten, so dass SIMION schließlich auch zur Ermittlung von Flugzeiten genutzt werden kann, welche experimentell nicht direkt zugänglich sind.

Da SIMION nur statische Spannungen berücksichtigen kann, musste die rf-Spannung im Ionenführungssystem über ein zusätzlich geschriebenes Benutzerprogramm ergänzt werden (siehe 8.3 im Anhang). Dieses Programm wird automatisch von SIMION bei jedem Zeitschritt während einer Simulation aufgerufen und gibt entsprechend

$$V(t) = V_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \pi) \quad (3-6)$$

für jede gegebene Zeit t , die aktuelle Spannung $V(t)$ für ein Elektrodenpaar zurück. Das Potenzial des anderen Elektrodenpaars ergibt sich durch Änderung des Vorzeichens.

Des Weiteren ermöglichen Benutzerprogramme eine komplette Kontrolle der Parameter der Ionen, wie z. B. aktuelle Position, Geschwindigkeit, Masse, Ladung, ... usw. All diese können bei Bedarf auch direkt während des Fluges von selbstgeschriebenen Routinen ausgelesen und geändert werden.

3.6 Betrachtung des Coulomb-Effekts

Da für die Experimente dieser Arbeit eine bekannte und genau definierte kinetische Energie der Edukt-Ionen entscheidend ist, soll in diesem Kapitel auf die Problematik der Coulombabstoßung gleichgeladener Teilchen und der daraus resultierenden Beeinflussung deren kinetischer Energie eingegangen werden. Dem Coulomb-Gesetz zur Folge stoßen sich zwei einfach positiv geladene, als Punktladungen betrachtete Ionen mit einer Kraft F_C gegenseitig ab. Unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 mit $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$, sowie der Elementarladung e und des Abstands r der beiden Ionen, ergibt sich für F_C

$$F_C = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} . \quad (3-7)$$

Diese Kraft führt zu einer Beschleunigung der Ionen und folglich auch zu einer Änderung der kinetischen Energie dieser Teilchen, was im Folgenden nur noch als „Coulomb-Effekt“ bezeichnet wird. Für die Untersuchungen dieser Arbeit stellt sich nun die Frage unter welchen Bedingungen der Coulomb-Effekt vernachlässigbar gering ist, um die Experimente nicht meßbar beeinflussen.

Entscheidend für die Beantwortung dieser Frage ist zum einen die Größe des Laserfokus und zum anderen die Anzahl der darin erzeugten Ionen. Unter der Annahme eines kugelförmigen Laserfokus errechnet sich der Durchmesser d dieses Ionisationsvolumens aufgrund der Beugungsbegrenzung nach

$$d = 2 \cdot 1.22 \cdot \lambda \frac{f}{D} . \quad (3-8)$$

Mit der Laserwellenlänge $\lambda = 269 \text{ nm}$, der Brennweite der Linse $f = 250 \text{ mm}$ und dem Laserstrahldurchmesser $D = 2 \text{ mm}$ ergibt sich ein Wert von $d = 82 \text{ }\mu\text{m}$. Da diese Größe während des Experiments konstant ist, stellt nur die Anzahl der erzeugten Ionen eine variable Größe dar. Diese muß durch eine geeignete Wahl der Laserleistung und / oder des Drucks des zu ionisierenden Gases so gewählt werden, dass es zu keiner meßbaren Beeinflussung der kinetischen Energie der Ionen kommt.

Zur theoretischen Abschätzung des Zusammenhangs zwischen Ionenanzahl und Einfluss des Coulomb-Effekts wurden zwei Varianten gewählt. Zum einen wurde mithilfe des Programms MathCAD eine Modellrechnung erstellt und zum anderen Simulationen mit SIMION durchgeführt. Bei beiden Methoden wird zu Beginn eine vom Benutzer vorgegebene Anzahl an Ionen zufällig in einem kugelförmigen Volumen mit einem Durchmesser von $80 \text{ }\mu\text{m}$ verteilt. Die kinetische Startenergie der Teilchen ergibt sich aus einer als gaußförmig angenommenen Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung bei einer Temperatur von 300 K .

Im Folgenden sollen beide Methoden kurz vorgestellt und miteinander verglichen werden.

Das MathCAD-Modell basiert auf Gleichung (3-7). Für eine sehr kleine Wegstrecke ds kann von einer konstanten Beschleunigung a der Ionen ausgegangen werden, folglich gilt

$$a = \frac{F_C}{m} \quad (3-9)$$

mit m der Masse des Ions. Für die Flugzeit dt , die für das Zurücklegen der Strecke ds benötigt wird, ergibt sich

$$dt = \sqrt{\frac{2 \cdot ds}{a}} \quad (3-10)$$

Damit folgt für die Geschwindigkeit dv

$$dv = a \cdot dt = \sqrt{a \cdot 2 \cdot ds} \quad (3-11)$$

Schließlich resultiert daraus die Änderung der kinetischen Energie dE

$$dE = \frac{1}{2} \cdot m \cdot dv^2 = F_C \cdot ds \quad (3-12)$$

Die Integration liefert unter Berücksichtigung, dass r und s Weglängen sind

$$E = \int F_C dr = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (3-13)$$

Die im Anhang gezeigte MathCAD Rechnung erstellt, wie oben beschrieben, eine vorgegebene Anzahl an Ionen an willkürlichen Koordinaten in dem ebenfalls vorgegebenen Kugelvolumen. Anschließend wird zufällig eine Startrichtung festgelegt, in welche sich jedes Ion direkt nach der Erzeugung bewegt. Daraufhin wird die Coulomb-Wechselwirkung jedes Ions mit allen übrigen Ionen vektoriell berücksichtigt und der Betrag des resultierenden Vektors berechnet. Dieser Wert wird dann als kinetische Energie des Ions betrachtet. Der Mittelwert der Energien aller Teilchen wird dahingehend beurteilt, wie stark dieser Wert von den eigentlich erwarteten 39 meV abweicht. Das Modell erfasst somit die Ionenverteilung am Zeitpunkt 0 – direkt nach der Erzeugung aller Ionen – und beruht auf der Annahme, dass die Coulomb-Wechselwirkung aller Ionen miteinander zu genau einem Zeitpunkt direkt nach der Entstehung deren jeweilige kinetische Energie festlegt und dieser sich anschließend nicht mehr ändert.

Die SIMION-Simulation berücksichtigt dagegen zu jedem Zeitpunkt der Expansion der Ionenwolke die gegenseitigen Wechselwirkungen der Ionen, was allerdings mit deutlich höherer Rechenzeit verbunden ist. In Analogie zur MathCAD-Modellierung

werden die Ionen mit willkürlichen Startwinkeln an zufälligen Koordinaten innerhalb eines vom Benutzer vorgegebenen, kugelförmigen Bereichs erzeugt. Dieser Bereich ist im Abstand von 2 cm vollständig von Elektroden umgeben. Während der Simulation wird an diese Elektroden eine Spannung von 0 V angelegt, sodass sichergestellt ist, dass die Ionen in einem potenzialfreien Bereich geboren werden und es dadurch zu keiner zusätzlichen Beeinflussung der kinetischen Energie kommt. Desweiteren dienen die Elektroden in der Simulation als Detektoren, da die kinetische Energie der Ionen erfasst wird, sobald diese mit der Elektrode kollidieren. Der Abstand von 2 cm wurde so gewählt, dass hier die Ionenwolke bereits soweit expandiert ist, dass die Coulomb-Wechselwirkung der Ionen untereinander vernachlässigbar gering wird.

An dieser Stelle muß jedoch darauf hingewiesen werden, dass SIMION nur einen qualitativen Einblick in Coulomb-Effekte gewährt. Es wird im Handbuch darauf hingewiesen, dass keine quantitativen Rückschlüsse möglich sind, da das Programm nicht für die exakte Modellierung der Verhältnisse im Laserfokus ausgelegt ist. Nichtsdestotrotz erscheint es aufgrund der Möglichkeit die Expansion der Ionenwolke zu erfassen sinnvoll, dieses Programm in Verbindung mit dem MathCAD-Modell einzusetzen.

Beide Methoden ergeben übereinstimmend, dass die mittlere kinetische Energie der Ionen zu hohen Ionenzahlen hin zunimmt. Dabei führt die Berechnung mit MathCAD zu der Erkenntnis, dass unterhalb einer Anzahl von 1000 Ionen, welche im 82 µm durchmessenden Laserfokus erzeugt werden, der Coulomb-Effekt vernachlässigbar ist. In Abb. 3-16 ist die mittlere kinetische Energie der Ionen gegen die Ionenanzahl aufgetragen. Dieser Graph zeigt deutlich, dass die kinetische Energie ab 1000 Ionen sehr stark mit steigender Ionenanzahl zunimmt.

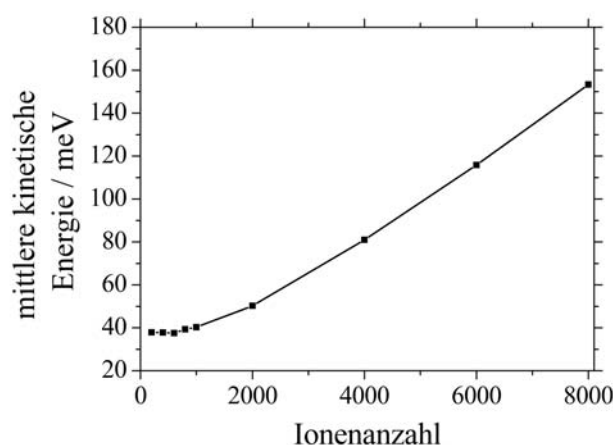


Abb. 3-16 Beeinflussung der mittleren kinetische Energie der Ionen mit steigender Ionenanzahl durch den Coulomb-Effekt.

Der nachfolgende Graph basiert auf einer MathCAD-Rechnung mit 6000 NH_3^+ -Ionen und veranschaulicht, wie sich die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen durch die Coulomb-Wechselwirkung ändert.

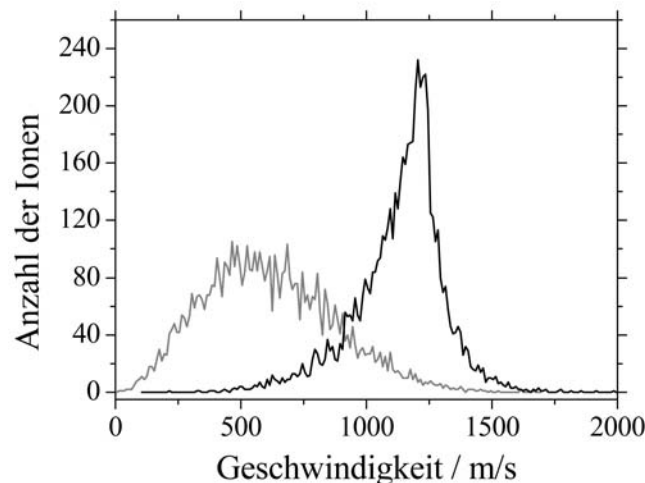


Abb. 3-17 Einfluss des Coulomb-Effekts auf die Geschwindigkeitsverteilung von 6000 NH_3^+ -Ionen. Verteilung ohne (grau) und mit Coulomb-Effekt (schwarz).

Unter Vernachlässigung des Coulomb-Effekts ergibt die Simulation erwartungsgemäß ein Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung mit einer häufigsten Geschwindigkeit von 542 m/s. Die Berücksichtigung des Coulomb-Effekts führt zum einen zu einer Erhöhung der häufigsten Geschwindigkeit auf etwa 1220 m/s, zum anderen wird aber auch die Halbwertsbreite der Verteilung deutlich schmaler. Dieser Effekt wird von allen MathCAD-Rechnungen bestätigt und wird bei steigender Ionenanzahl immer deutlicher. Für Ionenanzahlen, bei welchen die mittlere kinetische Energie nicht wesentlich beeinflusst wird – also weniger als 1000 Ionen –, unterscheiden sich die Geschwindigkeitsverteilungen mit und ohne Coulomb-Effekt dagegen nicht.

Nachfolgend soll kurz der Einfluß der kinetischen Startenergie der Ionen in der Simulation untersucht werden. Dazu wurden die Ionen mit einer kinetischen Energie von 0 eV und 39 meV, sowie einer „Maxwell-Boltzmann“-verteilten Energie erzeugt. Der Wert von 39 meV entspricht hierbei $3/2 \cdot k_B \cdot T$, also der mittleren kinetischen Energie, die ein ideales Gas bei 300 K besitzt. Die Geschwindigkeitsverteilung welche sich durch den Coulomb-Effekt für 6000 NH_3^+ -Ionen unter den gegebenen Startbedingungen ergibt, ist in Abb. 3-18 dargestellt.

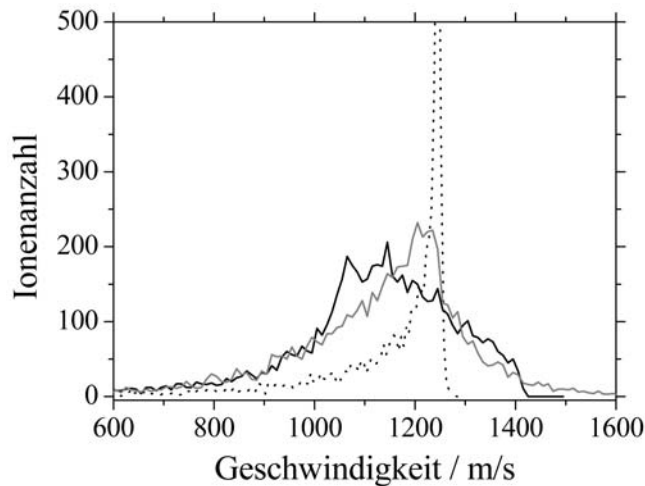


Abb. 3-18 Geschwindigkeitsverteilungen für 6000 NH_3^+ -Ionen mit einer Startenergie von a) 0 eV (gepunktet) und b) 39 meV (grau), sowie c) einer „Maxwell-Boltzmann“-entsprechenden Verteilung (schwarz).

Die drei Kurven unterscheiden sich nur geringfügig in der häufigsten Geschwindigkeit und stimmen in ihren Mittelwerten gut überein. Weiterhin besitzen die Kurven b) und c) etwa die gleiche Halbwertsbreite, wogegen die Vernachlässigung der Startenergie im Fall a) zu einer deutlich schmaleren Verteilung führt. Folglich kann die Startenergie vernachlässigt werden, wenn nur die gemittelte Energie der Ionen von Interesse ist.

Aufgrund der, vor allem für große Ionenanzahlen, sehr zeitaufwendigen Berechnungen mit SIMION liegen hierfür deutlich weniger Werte vor, als für die MathCAD-Rechnungen. Diese zeigen jedoch, dass bei nur 200 Ionen deren mittlere kinetische Energie bereits erhöht wird, wenn auch nur um 4 meV. Für 600 Ionen ist dieser Betrag bereits auf 14 meV angestiegen und nimmt für eine noch höhere Ionenanzahl deutlich zu.

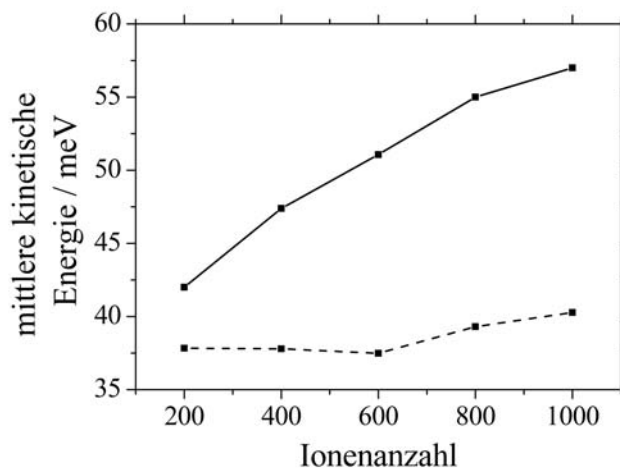


Abb. 3-19 Mit MathCAD (getrichelt) und SIMION (durchgezogen) berechnete mittlere kinetische Energie in Abhängigkeit von der Ionenanzahl.

In Abb. 3-20 sind in Analogie zur MathCAD-Rechnung die Geschwindigkeitsverteilungen mit und ohne Berücksichtigung des Coulomb-Effekts vergleichend dargestellt, wobei die Simulation allerdings nur mit 1000 NH_3^+ -Ionen durchgeführt wurde.

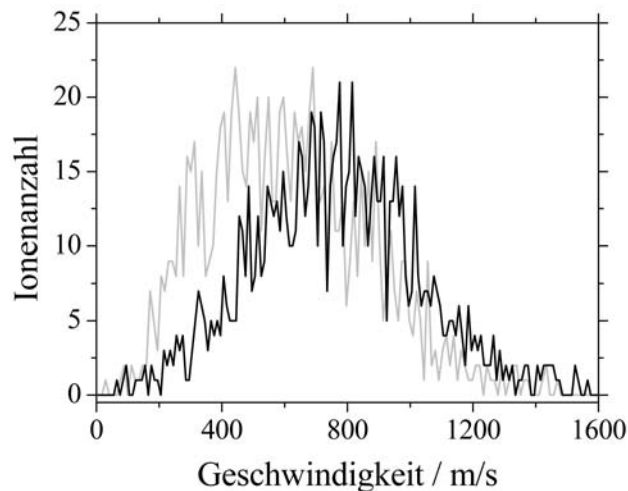


Abb. 3-20 Einfluss des Coulomb-Effekts auf die Geschwindigkeitsverteilung von 1000 NH_3^+ -Ionen laut SIMION-Simulation. Verteilung ohne (grau) und mit Coulomb-Effekt (schwarz). Die starken Schwankungen resultieren aus der nur einmaligen Durchführung der Simulation bei einer geringen Anzahl von 1000 Ionen.

Diese Abbildung zeigt, dass sich in Analogie zur einfacheren MathCAD-Rechnung (siehe Abb. 3-17) die Verteilung bei Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung zu höheren Geschwindigkeiten verschiebt. Desweiteren scheint sich ebenfalls die Halbwertsbreite zu verringern, was ebenfalls in Einklang mit der MathCAD-Rechnung steht. Ein genauere Vergleich der beiden Methoden hinsichtlich der Veränderung der Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung aufgrund von Coulomb-Effekten ist wegen der geringen Anzahl an Ionen in der Simulation hier nicht möglich. Mit entsprechendem Rechenaufwand sind jedoch auch höhere Ionenzahlen zugänglich, was in einer zukünftigen, tiefergehenden Analyse des Coulomb-Effekts erfolgen kann. Nichtsdestotrotz zeigen die Gemeinsamkeit, dass das einfachere MathCAD-Modell, welches das Verhalten der Ionenwolke während der Expansion nicht erfasst, qualitativ zu den gleichen Ergebnissen führt, wie die komplexere SIMION-Rechnung.

Im Vergleich zu den von Peukert angegebenen Daten zum Einfluss des Coulomb-Effekts [113], zeigen die in dieser Arbeit mit MathCAD und SIMION durchgeführten Rechnungen (siehe Abb. 3-16) eine deutlich geringere Beeinflussung der kinetischen Energie der Ionen. Erklärbar ist dieser Unterschied mit den verschiedenen Vorgehensweisen bei der Erstellung der Modelle, wobei die hier vorgestellten Methoden komplexer sind und somit vertrauenswürdiger erscheinen.

Abschließend ist festzuhalten, dass alle theoretischen Rechnungen darauf hinweisen, dass die Anzahl der Ionen im Experiment unter 1000 liegen sollte, damit durch den Coulomb-Effekt die kinetische Energie dieser Teilchen nicht verfälscht wird. Wie von Peukert in [113] berechnet, werden in den Experimenten etwa 100 bis 400 Ionen pro Laserpuls erzeugt. Diese Zahl ist klein genug, um sicherzustellen, dass der Coulomb-Effekt die Messungen nicht (laut MathCAD) oder wenn überhaupt nur minimal (laut SIMION) beeinflusst. Dies wird insofern von experimentellen Werten unterstützt, als dass die bewusste Variation der Ionenanzahl durch z. B. das Verdoppeln der Laserpulsenergie von üblicherweise $100 \mu\text{J}$ auf etwa $200 \mu\text{J}$ keine Auswirkung auf die experimentellen Ergebnisse zeigt. Dagegen kann bei deutlich höheren Laserpulsenergien von $1000 \mu\text{J}$ eine Variation der experimentellen Ergebnisse beobachtet werden, die durch eine erhöhte kinetische Energie der Ionen erklärbar ist.

3.7 Elektrostatische Linsensysteme und deren Spannungsversorgung

Zur Ioneninjektion in den Drahtvierpol wird das in Abb. 3-21 dargestellte Linsensystem bestehend aus den vier Edelstahl-Linsen L1, L2, L3 und L4 verwendet. Der Abstand zwischen den Linsen L1 und L2 beträgt 1 cm, alle weiteren Linsen sind im Abstand von 0.2 cm montiert. Der Innendurchmesser der vier Linsen beträgt jeweils 1 cm.

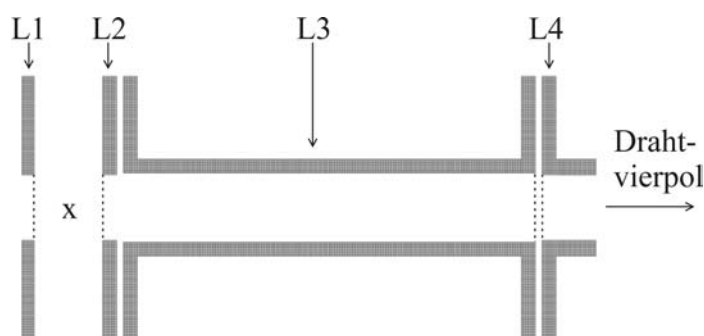


Abb. 3-21 Linsensystem zur Injektion der Ionen in den Drahtvierpol; das X kennzeichnet den Ionisationspunkt. Die Linsen L1, L2, L4 sowie L3 am rechten Ende sind mit Kupfernetzen versehen.

Das Potenzial der Linse L1 wird entsprechend den Anforderungen des Experiments angepasst, L2 ist grundsätzlich auf 0 V, also Massepotenzial eingestellt. Beide Linsen wurden mit Kupfernetzen (95 % Transmission, Firma: InterNet, Inc., Typ: BM 0020-03) versehen, wodurch das elektrische Feld hin zu Linse L2 Linsen linear abnimmt. Ebenso skaliert die kinetische Energie E_{lab} der zwischen diesen Linsen erzeugten Ionen linear mit der Spannung U_{L1} an L1.

Die Linse L4 wurde so konstruiert, dass sie wenige Millimeter in den Drahtvierpol hineinragt. Dies stellt sicher, dass alle aus dem Linsensystem kommenden Ionen in den Drahtvierpol gelangen. Des Weiteren wurde diese Linse ebenfalls mit einem Kupfernetz versehen, dies soll sicherstellen, dass keine Störungen durch das rf-Feld nach außen dringen und somit die Ionen-Trajektorien im Linsensystem negativ beeinflussen können. Die Spannung an L4 während einer Messung wird identisch zur „pole bias“-Spannung des Drahtvierpols gewählt. Diese beträgt üblicherweise 0 V.

Die Linse L3 stellt ein 6 cm langes Flugrohr dar. Dieses erlaubt es abhängig vom angelegten Potenzial die zwischen L1 und L2 erzeugten Ionen zu bündeln und zu fokussieren. Um diese fokussierende Eigenschaft zu erhalten, musste am Ende von L3 ein weiteres Kupfernetz angebracht werden. Allerdings wird diese Linse nur bei Routine- und Testmessungen fokussierend genutzt, nicht jedoch bei den Untersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen. Bei diesen wird ein Potenzial von 0 V an Linse L3 angelegt. Ursächlich hierfür ist die Diffusion des Neutralgases aus der Reaktions- in die Ionisationszone. Da dies nicht zu verhindern ist, kann es schon im Linsensystem und folglich auch innerhalb der Linse L3 zu Reaktionen kommen. Werden die Ionen beim Durchqueren von L3 beschleunigt, so erfolgt hier die Reaktion mit einer Stoßenergie, die nicht der gewünschten Energie entspricht und somit das Ergebnis verfälscht. Eine weitere Funktion der Linse L3 stellt die Diskriminierung von Ionen mit deutlich transversalen Anteilen in ihrer Bewegungskomponente dar. Diese schräg zur Apparaturachse fliegenden Ionen würden ohne L3 ebenfalls schräg in den Drahtvierpol injiziert und könnten dort möglicherweise vom Ionenführungssystem nicht eingefangen werden, was eine Verfälschung der Ergebnisse nach sich ziehen würde. Befinden sich die Linsen L2, L3 und L4 auf einem Potenzial von 0 V, so ergibt sich aufgrund der Geometrie des Linsensystems ein maximaler Winkel von 4° in Relation zur Apparaturachse, mit welchem die Ionen im ungünstigsten Falle injiziert werden.

Zur Ionisierung des Gases wird der Laserstrahl zwischen die Linsen L1 und L2 fokussiert, wobei sich der Laserfokus möglichst direkt auf der Apparaturachse befinden sollte, um die Ionen mit einer minimalen transversalen Richtungskomponente in den Drahtvierpol zu injizieren. Hierbei ist der Abstand des Ionisationspunkts zu L1 bzw. L2, welcher unmittelbaren Einfluss auf die kinetische Energie der erzeugten Ionen hat, nicht von primärer Relevanz. Für jede Position zwischen L1 und L2 kann die Spannung an L1 so angepasst werden, dass die Ionen nach Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke eine gewünschte kinetische Energie besitzen. Da der Abstand des Ionisationsortes zu den Linsen L1 bzw. L2 nicht direkt mit der notwendigen Genauigkeit messbar ist, wird die kinetische Energie der Ionen mithilfe der „retarding field“ Methode im Linsensystem hinter dem Drahtvierpol bestimmt (siehe 3.8.1).

Wichtig wird der Abstand des Laserfokus zu L2 jedoch bei kleinen Spannungen an L1. Der bei der Erzeugung der Ionen möglicherweise auftretende Coulombeffekt führt zu einer zusätzlichen Beschleunigung dieser Teilchen. Wenn der Ionisierungspunkt relativ weit von der Linse L2 entfernt ist, kann diese zusätzliche Coulombenergie bei Ionen, die eine ausgeprägte Bewegungskomponente senkrecht zur Apparaturachse besitzen, dazu führen, dass sie an der Linse L2 diskriminiert werden. Nachfolgend illustriert Abb. 3-22 dies für eine angenommene Coulombenergie von 40 meV.

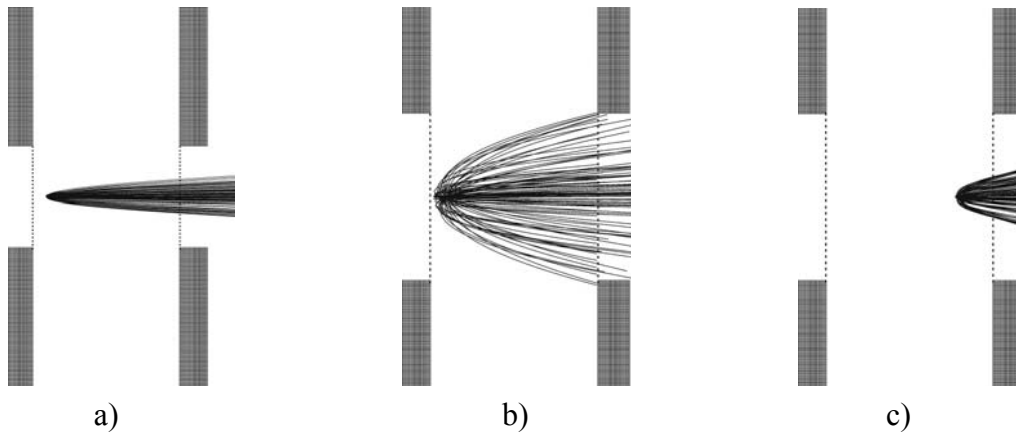


Abb. 3-22 Trajektorien für 100 Ionen, die auf eine Energie von a) $E_{kin} = 9$ eV und b), c) $E_{kin} = 0.9$ eV beschleunigt werden. a) Ionisation erfolgt im Abstand von 0.9 cm zu L2 (rechte Linse), Spannung an L1 = 10 V, b) Ionisationsort identisch mit a, Spannung an L1 = 1 V, c) Ionisation erfolgt im Abstand von 0.2 cm von L2, Spannung an L1 = 4.5 V.

Das Linsensystem hinter dem Drahtvierpol ist in Abb. 3-23 schematisch dargestellt und besteht aus 5 Edelstahl-Linsen L5 bis L9, mit einem Innendurchmesser von 2 cm. Dieser im Vergleich zum Linsensystem vor dem Drahtvierpol doppelt so große Durchmesser stellt sich, dass auch Ionen die auf relativ großen spiralförmigen Trajektorien das Ionenführungssystem durchqueren der Detektion zugeführt werden.

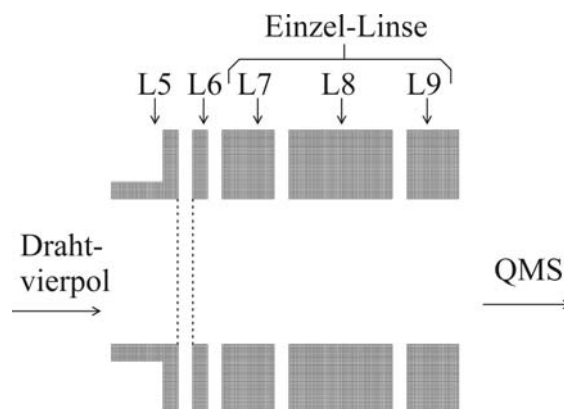


Abb. 3-23 Linsensystem für den Ionen transfer in das QMS und zur Ermittlung der kinetischen Energie der Ionen.

Eine wichtige Funktion dieses Linsensystems ist die Fokussierung der aus dem 2.0 cm durchmessenden Ausgang des Drahtvierpols kommenden Ionen in das nur 0.7 cm durchmessende Linsensystem am Eingang des QMS. Eine zweite Funktion ist die Bestimmung der kinetischen Energie der Edukt- und gegebenenfalls Produkt-Ionen. Letzteres - die Energie der Produkte - stand jedoch nicht primär im Vordergrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Die Linse L5 ist in Analogie zu L4 des Linsensystems vor dem Drahtvierpol konstruiert worden. Die Gründe dafür wurden bereits im Zusammenhang mit L4 genannt. Daran schließt sich die nur 2 mm dicke Linse L6 an, welche zur Bestimmung der kinetischen Energie mittels „retarding field“ Methode dient (siehe 3.8.1). Da hierfür homogene elektrische Felder zwischen L5 und L6 benötigt werden, ist die Linse 6 ebenfalls mit einem Kupfernetz versehen. Die drei daran anschließenden Linsen L7, L8 und L9 bilden eine sogenannte Einzel-Linse und fokussieren die Ionen in das QMS.

Während der Experimente wird das an L5 und L4 anliegende Potenzial so gewählt, dass es identisch mit dem „pole bias“-Potenzial des Drahtvierpols ist. Wie sowohl theoretisch mit SIMION berechnet als auch direkt im Experiment überprüft, fokussieren die restlichen Linsen mit den Einstellungen $U(L6) = -7 \text{ V}$, $U(L7) = U(L9) = -3 \text{ V}$ und $U(L8) = 0 \text{ V}$ die Ionen über einen breiten Bereich kinetischer Energien optimal in das Massenspektrometer. Diese Spannungen wurden durch umfangreiche Messreihen ermittelt, bei denen das Ionensignal für verschiedene Spannungen an den Linsen L6 bis L9 aufgenommen wurde (u. a. in [113]). In Abb. 3-24 ist das Ergebnis einer mit SIMION durchgeführten Simulation zur Sammlungseffizienz des Linsensystems unter Verwendung der oben angegebenen Potenziale dargestellt. Auch ein Unterschied um den Faktor 100 bei den kinetischen Energien der Ionen verschlechtert die Fokussierung in das QMS nicht.

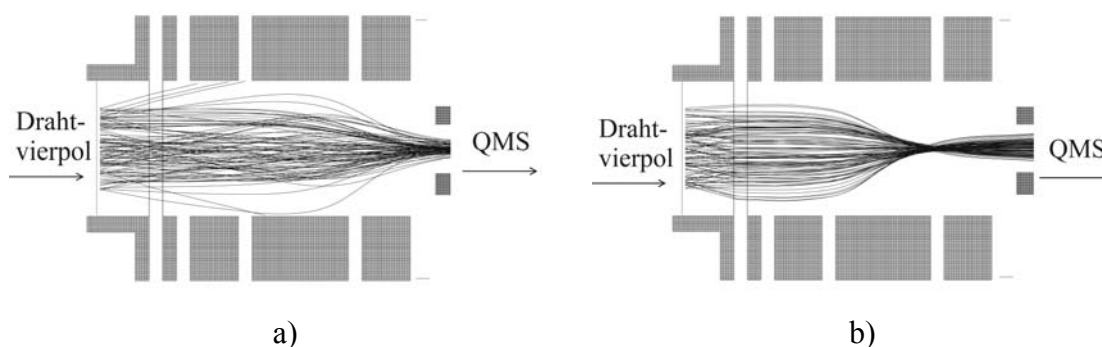


Abb. 3-24 Ionen-Trajektorien für a) $E_{kin} = 10 \text{ eV}$ und b) $E_{kin} = 0.1 \text{ eV}$ bei konstant gehaltenen Spannungen am Linsensystem hinter dem Drahtvierpol.

Die Kontrolle aller Linsenspannungen erfolgt über den Messplatzrechner, welcher mit einer PCI-Karte der Firma Measurement Computing Corp. des Typs PCI-DAC6703 ausgerüstet ist. Diese Karte besitzt 16 Ausgänge, welche jeweils eine Spannung von +10 V bis -10 V mit einer Auflösung von 16 bit ausgeben können. Die Spannungen werden anschließend über einen von der Elektronikwerkstatt konstruierten Verstärker um den Faktor 3 verstärkt und mittels BNC-Kabel an die elektrostatischen Linsen über Hochvakuumdurchführungen angelegt. Die Einstellung der Spannungen erfolgt über selbstgeschriebene IGOR-Makros (z. B. „SetLensVoltage“ aus dem Anhang).

3.8 Bestimmung der kinetischen Energie der Ionen

Die genaue Kenntnis der kinetischen Energie der Ionen ist für die Untersuchungen in dieser Arbeit von grundlegendem Interesse, da alle analysierten Ionen-Molekül-Reaktionen auch unter der Fragestellung der Abhängigkeit der Reaktionseffizienz von der Stoßenergie betrachtet wurden. Aufgrund der Relevanz dieser Größe wurden verschiedene Möglichkeiten zur Ermittlung der kinetischen Energie entwickelt, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.

3.8.1 Messmethoden

Die einfachste, allerdings auch fehleranfälligste Messmethode besteht darin, den Spiegel sowie die Linse auf der Verschiebeeinheit vor der Apparatur soweit nach links bzw. rechts zu verschieben, bis das Laserlicht auf die Linse L2 bzw. L1 trifft. An diesen Positionen kann kein Licht hinter der Apparatur detektiert werden und die maximalen Verschiebepositionen, bei der der Laserstrahl zwischen die Linsen fokussiert wird, ist bekannt. Werden diese Positionen auf der Verschiebeeinheit markiert, kann durch Ausmessen des Abstands der Verschiebeeinheit von einer dieser Positionen der Laserstrahl an einer gewünschten Stelle zwischen den Linsen fokussiert werden. Nachfolgend ist dies schematisch dargestellt.

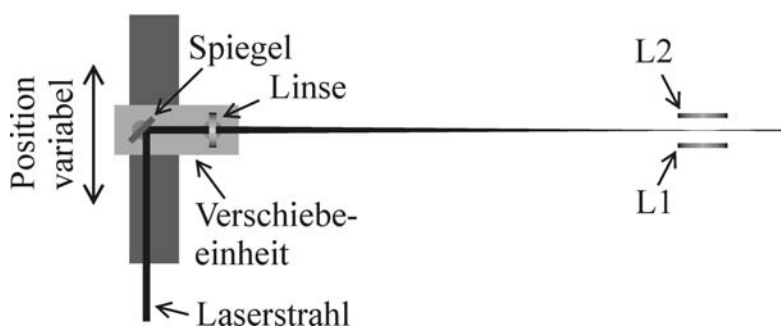


Abb. 3-25 Bestimmung der kinetischen Energie mittels Verschiebung von Spiegel und Linse.

Da der Abstand A_{L1-L2} der Linsen L1 und L2 genau 1 cm beträgt, ergibt sich die kinetische Energie E_{kin} der Ionen über die Formel

$$E_{kin} = E_{Feld} \cdot A_{L1-L2} \cdot x = U_{L1} \cdot x \quad (3-14)$$

Hierbei steht x für den Abstand des Fokuspunktes zur Linse L2 in cm, E_{Feld} für das elektrische Feld zwischen den Linsen in V/cm und U_{L1} für die Spannung an Linse L1.

Der Nachteil dieser Methode ist die relativ ungenaue Positionierung des Laserfokus. Bei Verwendung eines Messschiebers bzw. einer Schieblehre ist die Position der Verschiebeeinheit zwar auf 0.1 mm genau messbar, allerdings gilt dies nicht automatisch auch für die Lage des Laserfokus. Nur wenn der Laserstrahl perfekt parallel zu den Linsen verläuft, ist diese Messmethode verlässlich. Kleinste Verschiebungen des Laserstrahls, z. B. durch die Justage des Farbstofflasers führen aber schon zu einem anderen Auftreffen auf die Optiken (Spiegel + Linse) und somit zu einer Veränderung der Laserfokusposition in der Apparatur. Es müssten somit vor jeder Messung die maximalen Positionen der Verschiebeeinheit sowie die Parallelität des Strahls zu den Linsen erneut bestimmt werden, damit die Position dieser Einheit auch eine verlässliche Angabe über die Laserfokusposition liefert.

Die zweite Methode zur Bestimmung der kinetische Energie liefert Ergebnisse, welche direkt von der Laserfokusposition zwischen den Linsen abhängen und somit auch sehr sensibel bzgl. einer Änderung derselbigen sind. Dabei gibt die Variation des Potentials an Linse L6 Auskunft über die Energie der Ionen. Aus dem Englischen übernommen wird dies als „retarding field“-Messung bezeichnet. Wird unter der Annahme eines idealen, monoenergetischen Ionenstrahls mit einer Energie von 5 eV das Potential an der Linse L6 von 0 V bis 10 V variiert, so können die Ionen bei einem Potential oberhalb von 5 V die Linse nicht passieren und werden somit auch nicht detektiert. Es ergibt sich das in Abb. 3-26 a) dargestellte Diagramm für die Auftragung der am Detektor registrierten Ionenintensität gegen das L6-Potenzial.

In der Realität dagegen haben die Ionen eine gewisse Energieverteilung. Es gibt somit Ionen mit einer kinetischen Energie geringer als 5 eV und solche mit etwas höherer Energie. In einer realen Messung ergibt sich folglich nicht ein stufenförmiger, sondern der in Abb. 3-26 b) gezeigte, sigmoide Graph.

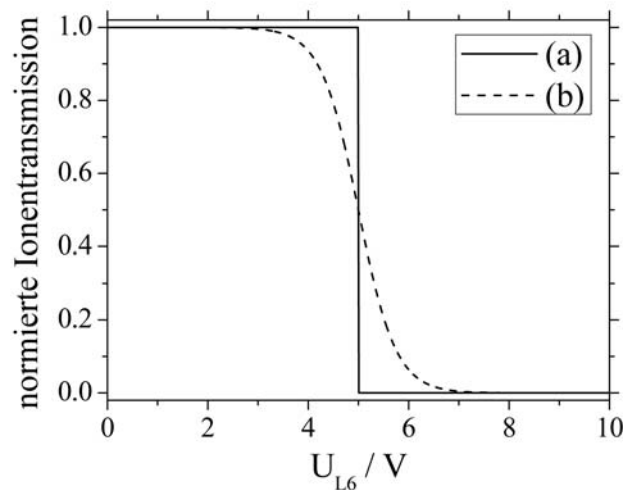


Abb. 3-26 Auftragung der Ionenintensität gegen das Potenzial an Linse L6 für einen (a) monoenergetischen und (b) nicht monoenergetischen Ionenstrahl mit einer mittleren Energie von 5 eV.

Für die Auswertung experimenteller Daten wird der sigmoidale Kurvenverlauf mit einer Funktion der Form

$$f(x) = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{(x - x_0)}{b}\right)} + A_2 \quad (3-15)$$

gefittet. Entscheidend für die Wahl dieser Funktion war weniger eine physikalische Bedeutung der Parameter, sondern vielmehr der Verlauf des zugehörigen Graphen, welcher die für eine „retarding field“-Messung erwarteten Charakteristika (Abb. 3-26 b)) aufweist. Die anschließende Ableitung der Fitfunktion ergibt die mittlere kinetische Energie im Laborsystem (siehe auch 3.8.2), sowie deren Verteilung. Dargestellt ist dies in Abb. 3-27.

Bei dieser experimentellen Bestimmung der kinetischen Energie der Edukt-Ionen erwies es sich als notwendig, das an der Linse L6 anliegende Potenzial auch an L7 anzulegen und das Potenzial beider Linsen gleichermaßen zu verändern. Wurde nur die Spannung der Linse L6 variiert und an Linse L7 das üblicherweise genutzte Potenzial von -3 V gelegt, so ergab sich eine deutlich größere Halbwertsbreite der kinetischen Energie. Gründe hierfür sind vor allem Felddurchgriffe durch das Netz an Linse L6 in Richtung Linse L5, sowie die ungünstigen Trajektorien, welche sich für die Ionen ergeben, die L6 passieren und dann auf -3 eV beschleunigt werden.

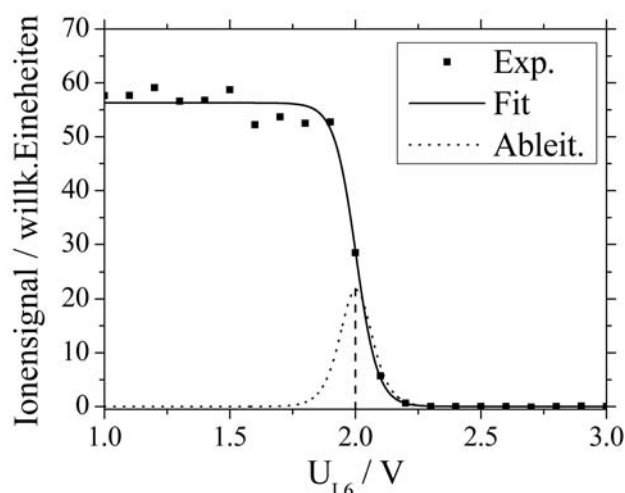


Abb. 3-27 Fit experimenteller Daten der „retarding field“-Messung, sowie die erste Ableitung des Fits zur Bestimmung der mittleren kinetischen Energie. Der gestrichelte, senkrechte Strich verdeutlicht das Maximum der Ableitung bei 2.0 V.

Die dritte Messmethode ist ebenfalls direkt abhängig vom Ionisationsort zwischen den Linsen L1 und L2. Sie wurde basierend auf Überlegungen von DeTuri et al. zur Überprüfung eines Ionenführungssystems auf lokale Potenzialbarrieren [114] entwickelt. Übertragen auf diese Arbeit werden lineare Flugzeitgleichungen verwendet, um aus experimentell bestimmten Flugzeiten der Ionen für verschiedene Spannungen an Linse L1 auf den exakten Ionisationsort zu schließen. Im Gegensatz zur „retarding field“-Messung liefert diese Methode, welche vom englischen „time of flight“ abgekürzt als TOF-Messung bezeichnet wird, keine direkt Aussage über die kinetische Energie der Ionen, sondern vielmehr über den Ort der Ionisierung, also den Abstand zu Linse L1 bzw. L2. Aus dieser Erkenntnis ergibt sich dann selbstverständlich die kinetische Energie der Ionen für ein bestimmtes Potenzial an L1 über (3-14). Für diese Methode wird die Gesamtstrecke, welche die Ionen von der Ionisation bis zur Detektion zurücklegen in 3 Bereiche unterteilt und die zugehörige Flugzeit jeweils über lineare Flugzeitgleichungen [115] beschrieben. Der erste Bereich ist die Beschleunigungsstrecke vom Ionisationspunkt bis zur Linse L2, welche auf dem Massepotenzial liegt. Für die Flugzeit $TOF1$ entlang dieser Strecke gilt für ein Ion der Masse m_{Ion}

$$TOF1 = \frac{\sqrt{2 \cdot m_{Ion}}}{e \cdot E_{feld}} \sqrt{E_{lab}} \quad (3-16)$$

mit

$$E_{lab} = 0.039 eV + e \cdot U_{L1} \cdot x \quad (3-17)$$

Die Variable x in (3-17) steht hierbei für den Abstand des Ionisationspunktes zur Linse L2, E_{Feld} in (3-16) ist das elektrische Feld zwischen L1 und L2 und e die Elementarladung. Die kinetische Energie von 0.039 eV resultiert aus der thermischen Energie, die die Ionen vor der Beschleunigung besitzen.

Der zweite Bereich erstreckt sich zwischen den Linsen L2 und L4, ist also im wesentlichen die Linse L3 mit einer Länge l_{L3} von etwa 6 cm. Da das Potenzial an L3 0 V beträgt, fliegt das Ion auf diesem Stück mit der Geschwindigkeit weiter, die es durch die Beschleunigung erfahren hat. Für die Flugzeit ergibt sich

$$TOF2 = \frac{l_{L3} \cdot \sqrt{m_{Ion}}}{\sqrt{2E_{lab}}} \quad (3-18)$$

Das letzte Teilstück beginnt an der Linse L4 und endet am Detektor. Für die Messung müssen alle Linsen L4 bis L9, sowie der „pole bias“ auf ein negatives Potenzial U_{Offset} gelegt werden (beispielsweise -15 V), da sonst der nachfolgende Fit nicht zu einer eindeutigen Lösung konvergiert. Es ergibt sich somit die *TOF3*-Flugzeitgleichung

$$TOF3 = \frac{l_{eff} \cdot \sqrt{m_{Ion}}}{\sqrt{2(E_{lab} - U_{Offset})}} \quad (3-19)$$

Die Variable l_{eff} entspricht hierbei einer effektiven Länge, welche jedoch keinerlei wichtige physikalische Bedeutung für das Experiment besitzt. Würden die Ionen die gesamte Strecke von Linse L4 bis zum Detektor auf einem Potenzial von U_{Offset} fliegen, so entspräche l_{eff} dem dabei zurückgelegten Weg. In der Realität werden die Ionen aber nach der Linse L9 durch die Potenziale an der Einzel-, Eintritts- und Austrittslinse des QMS abgebremst oder beschleunigt. Weiterhin wird ihre Energie durch die „pole bias“-Spannung des Quadrupolmassenspektrometers beeinflusst. Da diese Faktoren, welche die Geschwindigkeit der Ionen verändern, jedoch konstant sind, wirkt sich deren Einfluss nur auf l_{eff} aus. Die Flugzeit *TOF2* durch die Linse L3 kann nicht mit *TOF3* zu einer Formel zusammengefasst werden, da an L3 links kein Netz ist (siehe Abb. 3-21) und somit die Ionen nach passieren von Linse L2 über eine nicht genau definiert Strecke auf -15 V beschleunigt werden würden. Um dies zu vereinfachen befindet sich L3 auf dem selben Potenzial wie L2 und muss somit durch eine eigene Flugzeitgleichung charakterisiert werden.

Die Summe aus *TOF1*, *TOF2* und *TOF3* entspricht der Gesamtflugzeit durch die Apparatur, wobei diese Zeit direkt von der Energie der Ionen und somit vom Ionisationspunkt abhängt. Zur experimentellen Messung der Flugzeiten muss ein anderer Verstärker (Firma: MTS, Typ: TVV-558) verwendet werden, da das PMT-5R-Modell zwar einen sehr hohen Verstärkungsfaktor besitzt, dieser allerdings zu Lasten

der zeitlichen Auflösung geht. Für die Auswertung ist jedoch die genaue Kenntnis der Flugzeit entscheidend. Um ein möglichst schmales und somit intensives Ionensignal erfassen zu können, muss weiterhin die „pole bias“-Spannung des QMS auf -105 V gesetzt werden. Dies verschlechtert zwar die Massenauflösung, diese ist aber für die TOF-Messung nicht relevant. Anschließend werden die Flugzeiten für verschiedene L1-Spannungen ohne Änderung anderer Parameter aufgenommen.

Zur Auswertung werden die so erhaltenen Flugzeiten gegen das Potenzial der Linse L1 aufgetragen und für eine gegebene Ionenmasse und U_{Offset} -Spannung die Variablen l_{eff} , l_{L3} und vor allem x , der Abstand zur Linse L2, angefitet. In Abb. 3-28 ist ein solcher Fit sowie die zugrunde liegenden experimentellen Daten dargestellt. Aus diesem Graphen ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentell gemessenen Flugzeiten und den aus dem Fit erhaltenen Werten ersichtlich. Dies bestätigt die Richtigkeit der Modellierung mithilfe linearer Flugzeitgleichungen.

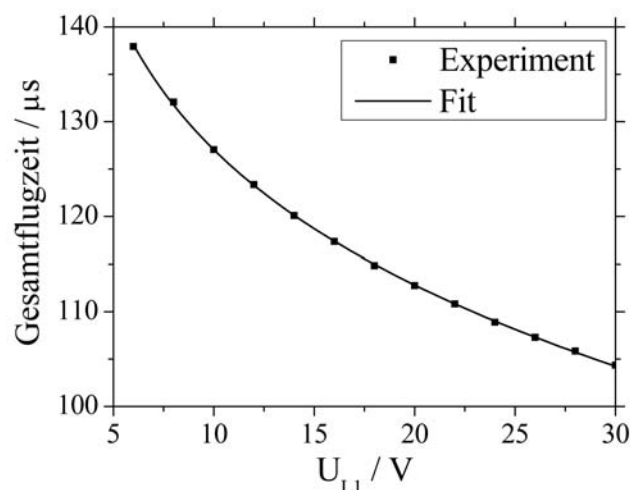


Abb. 3-28 Bestimmung des Ionisationsortes und somit der kinetischen Energie der Ionen über die TOF-Methode.

Die auf diesem Wege erhaltenen Werte für den Ionisationsort stimmen sehr gut mit denen der „retarding field“-Messungen überein, wobei sie tendenziell immer auf eine geringfügig höhere kinetische Energie der Ionen hindeuten. Da dieser Trend jedoch nur minimal ist, soll hier keine weitere Diskussion über Ursachen der Abweichung erfolgen.

Das über die Bestimmung des Ionisationspunktes hinausgehende Potenzial dieser Methode soll hier nur kurz angedeutet werden. So ist es möglich, die einzelnen Flugabschnitte die das Ion passiert zu vermessen. Variiert man beispielsweise nicht das Potenzial an L1, sondern die „pole bias“-Spannung des Ionenführungssystems und fittet die Flugzeit, so erhält man bei entsprechender Anpassung der verwendeten Fit-Funktion die Länge des Drahtvierpols. Auf dem selben Wege kann auch die Länge von L3, oder die des QMS oder eines anderen Bestandteils der Ionenoptik vermessen werden. Zu

beachten ist nur, dass die so erhaltenen Werte, aufgrund von inhomogenen elektrischen Feldern, von den realen Abmessungen abweichen können.

Eine vierte Möglichkeit zur Charakterisierung der Energie der Ionen besteht prinzipiell in der Verwendung des Ionenführungssystems als Analysator. Durch Variation der „pole bias“-Spannung von beispielsweise 0 V bis 10 V zur Untersuchung von Ionen mit einer kinetischen Energie von etwa 5 eV, sollte sich ein Diagramm entsprechend Abb. 3-26 b) ergeben. Diese oft in der Literatur genutzte Methode (z. B. [26,116-118]) ist jedoch bei der Verwendung des Drahtvierpols aufgrund der fokussierenden Eigenschaften (siehe 2.2) problematisch. Bei der Variation der „pole bias“-Spannung wird die kinetische Energie der Ionen im Drahtvierpol beeinflusst und somit auch der Fokuspunkt. Als Folge dessen ergibt sich ein oszillierendes Ionensignal, welches eine Analyse bzgl. der kinetischen Energie der Ionen mit der notwendigen Genauigkeit deutlich erschwert.

Während der Experimente wurde als Routinemessung die kinetische Energie der Edukt-Ionen täglich mithilfe der „retarding field“-Methode bestimmt. Diese Werte wurden gelegentlich mit der dritten Methode unter Verwendung der Flugzeiten überprüft, wobei jedoch nie deutliche Abweichungen der beiden Werte beobachtet werden konnten.

3.8.2 Umrechnung von Labor- in Relativstoßenergien

Die auf den vorgestellten Wegen erhaltenen kinetischen Energien der Ionen beziehen sich immer auf das Laborkoordinatensystem. Aussagekräftiger für eine Reaktion ist jedoch die relative Stoßenergie zwischen den Ionen und Neutralteilchen. Dabei wird zur Berechnung der Massenschwerpunkt des Reaktionssystems betrachtet. Abgeleitet aus dem Englischen wird dieses Koordinatensystem demzufolge als „center of mass“ oder abgekürzt als c.m.-System bezeichnet.

Grundlage des einfachsten Modells ist die Annahme eines monoenergetischen Ionenstrahls, welcher auf stationäre Neutralteilchen (Target) trifft. Für die Energie des Massenschwerpunkts gilt dann

$$E_{c.m.} = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot v_{ion,rel}^2 \quad (3-20)$$

mit der reduzierten Masse μ des Systems

$$\mu = \frac{m_{ion} \cdot m_{target}}{m_{ion} + m_{target}} \quad (3-21)$$

und $v_{Ion,rel}$ der Relativgeschwindigkeit des Ions zum Neutralteilchen, welche bei stationären Neutralteilchen identisch mit der Absolutgeschwindigkeit der Ionen ist. Somit ergibt sich für die Umrechnung vom Labor- in das c.m.-System:

$$E_{c.m.} = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot \frac{2E_{Ion,lab}}{m_{Ion}} = \frac{m_{Target}}{m_{Ion} + m_{Target}} \cdot E_{Ion,lab} , \quad (3-22)$$

wobei die Symbolik $E_{Ion,lab}$ und E_{lab} gleichwertig in dieser Arbeit verwendet werden. Beide Angaben beziehen sich auf die Energie des Ions im Laborkoordinatensystem.

Im Gegensatz dazu wird in einem realistischeren Modell von monoenergetischen Ionen ausgegangen, welche auf Neutralteilchen treffen, die jedoch eine der Temperatur entsprechende Geschwindigkeitsverteilung haben. Üblicherweise wird hier von einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ausgegangen. Dies hat eine Dopplerverbreiterung der nach (3-22) berechneten c.m.-Stoßenergie $E_{c.m.}$ zur Folge. Nach Chantry [119] ergibt sich eine gaußförmige Verteilung mit dem Maximum bei $E_{c.m.}$ und einer Halbwertsbreite $W_{1/2}$ von

$$W_{1/2} = \sqrt{11.1 \cdot \gamma \cdot k_B \cdot T_0 \cdot E_{c.m.}} . \quad (3-23)$$

Hierbei ist γ definiert als

$$\gamma = \frac{m_{Ion}}{m_{Ion} + m_{Target}} \quad (3-24)$$

und k_B steht für die Boltzmann-Konstante ($1.3807 \cdot 10^{-23}$ J/K) sowie T_0 für die Temperatur der Neutralteilchen.

In Abb. 3-29 sind zur Veranschaulichung Energieverteilungen für verschiedene Reaktionen und unterschiedliche c.m.-Stoßenergien dargestellt.

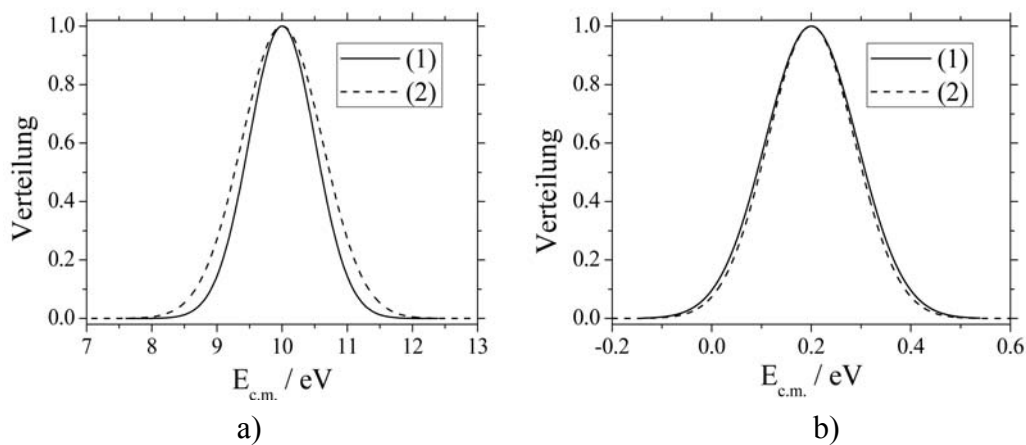


Abb. 3-29 Energieverteilung bei einer nominellen Stoßenergie von a) $E_{c.m.} = 10$ eV und b) $E_{c.m.} = 0.2$ eV. (1) entspricht der Reaktion $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$ und (2) der Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}$.

Abb. 3-29 a) zeigt die Energieverteilung bei einer nominellen Stoßenergie von $E_{c.m.} = 10$ eV für die Reaktionen $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$ und $\text{HBr}^+ + \text{CO}$. Die Halbwertsbreite beträgt 1.20 eV bzw. 1.46 eV. Wie aus (3-23) ersichtlich, ist für die unterschiedlichen Halbwertsbreiten die jeweilige Masse des Neutralteilchens entscheidend. Je größer diese relativ zur Masse des Ions ist, desto schmaler wird die Verteilung der c.m.-Stoßenergie. In Abb. 3-29 b) ist die Stoßenergieverteilung für eine deutlich geringere Energie von $E_{c.m.} = 0.2$ eV dargestellt. Auffällig ist, dass für diese geringen Stoßenergien die Halbwertsbreite in der selben Größenordnung wie die Stoßenergie liegt. Sie beträgt 0.17 eV für die Reaktion $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$ und 0.21 eV für das System $\text{HBr}^+ + \text{CO}$.

Zuletzt soll noch der Einfluss der Energieverteilung der Ionen diskutiert werden. Diese werden aus dem entsprechenden Neutralgas durch Ionisation erzeugt. Dabei, sowie bei der anschließenden Beschleunigung durch die elektrostatischen Linsen, wird die Energieverteilung der gebildeten Ionen nicht verändert, sie besitzen also weiterhin die selbe Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, wie die nicht ionisierte Teilchen. Unter Berücksichtigung der Energieverteilung der Ionen und der Neutralteilchen ergibt sich schließlich eine c.m.-Stoßenergie mit dem Maximum bei

$$E_P = \frac{m_{\text{target}}}{m_{\text{ion}} + m_{\text{target}}} \left(E_{c.m.} + \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T \right) \quad (3-25)$$

mit einer Halbwertsbreite von

$$W_{1/2b} = \frac{m_{\text{target}}}{m_{\text{target}} + m_{\text{ion}}} \cdot 1.8 \cdot k_B \cdot T \quad (3-26)$$

Die Variable T steht hierbei für die Temperatur des Gases, welches ionisiert wird.

Der Vergleich von berechneten Werten für E_P mit $E_{c.m.}$ bzw. von $W_{1/2b}$ mit $W_{1/2}$ zeigt, dass bei Raumtemperatur der Einfluss der Energieverteilung der Ionen vernachlässigbar gering ist. Zur Abschätzung, ob diese Vernachlässigung für eine bestimmte Temperatur T_x und somit einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung des zu ionisierenden Gases zulässig ist, kann folgende Ungleichung verwendet werden:

$$E_{c.m.} \geq 14.6 \cdot \left(\frac{m_{\text{ion}}}{m_{\text{target}} \cdot m_{\text{ion}}} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right) \cdot k_B \cdot T \quad (3-27)$$

Ist sie erfüllt, so muss nur die Energieverteilung des neutralen Reaktionspartners berücksichtigt werden.

Abschließend ist festzuhalten, dass für die in dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen der Stoß- bzw. Rotationsenergieabhängigkeit die Verteilung der c.m.-Stoßenergie kein Problem darstellt. Sie kann in der Berechnung der Geschwindigkeits-

konstante k aus dem Wirkungsquerschnitt σ in guter Näherung vernachlässigt werden, sofern die kinetische Energie der Ionen nicht in der Größenordnung der thermischen Energien liegt (siehe auch 3.9). Relevant werden diese Betrachtungen der Energieverteilung nur, wenn beispielsweise die Reaktionsenthalpie einer endothermen Reaktion bestimmt werden sollte. Hier würde die experimentell ermittelte Schwellenergie, ab der es zu einer Reaktion kommt, durch die Breite der Energieverteilung verfälscht werden.

3.9 Datenanalyse

Das Ziel der Datenanalyse ist die Bestimmung von absoluten Wirkungsquerschnitten und Reaktionskonstanten. Bei den NH_3^+ -Reaktionen stand hierbei die Abhängigkeit dieser Größen von der Stoßenergie der Ionen im Vordergrund. Bei den HBr^+ -Systemen wurde zusätzlich der Zusammenhang zur Rotationsanregung untersucht.

Grundlage aller Auswertungen ist die Bestimmung der prozentualen Produktausbeute, abgekürzt vom englischen „fractional abundance“ als fa . Diese wird ermittelt, indem sowohl die Edukt- als auch die Produkt-Ionensignale aufgenommen werden und die Fläche des Eduktsignals durch die Gesamtfläche aller Signal dividiert wird.

$$fa_{\text{Produkt-Ion}} = \frac{I_{\text{Produkt-Ion}}}{I_{\text{Produkt-Ion}} + I_{\text{Edukt-Ion}}} \quad (3-28)$$

In dieser Formel wird I für die Intensität der Ionensignale verwendet, diese entspricht jedoch der Fläche des Peaks.

Zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts σ bzw. der Reaktionskonstante k wurden zwei verschiedene analytische Ansätze gewählt. Einer basiert auf der Lösung der Differentialgleichung, welche die bimolekulare Reaktion beschreibt, im anderen wird ein Ansatz entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz gewählt. Prinzipiell gibt es auch weitere Ansätze, die beispielsweise darauf hinauslaufen, dass ein realistisch abgeschätzter σ - oder k -Wert so lange variiert wird, bis von ihm die experimentell erhaltenen Produktausbeuten wiedergegeben werden. Die Präferenz liegt jedoch bei den hier verwendeten Ansätzen, da diese gradliniger und besser nachvollziehbar erscheinen.

Für den ersten Ansatz wird zur analytischen Lösung des Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzes für die Reaktion 2. Ordnung $\text{AH}^+ + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{BH}^+$ von folgendem Ansatz ausgegangen

$$\frac{\partial [\text{AH}^+]}{\partial t} = -k \cdot [\text{AH}^+] \cdot [\text{B}] \quad (3-29)$$

Über die Einführung der Variable x , welche dem Stoffumsatz nach der Zeit t entspricht, ergibt sich für die integrierte Form

$$k \cdot t = \frac{l}{[AH^+]_0 - [B]_0} \cdot \ln \frac{[B]_0 ([AH^+]_0 - x)}{[AH^+]_0 ([B]_0 - x)} \quad (3-30)$$

Hierbei ist t die Reaktionszeit, welche in diesem Experiment identisch mit der Flugzeit durch den Drahtvierpol ist.

Die Berechnung der Fortschrittsvariable x erfolgt unter Verwendung der experimentell ermittelten prozentualen Ausbeute an Produkt-Ionen.

$$x = [AH^+]_0 \cdot fa_{BH^+} \quad (3-31)$$

Die in eckigen Klammern geschriebenen Größen stellen die Anzahl der Teilchen der Edukte pro m^3 dar. Für den neutralen Reaktionspartner erfolgt die Berechnung der Teilchenzahldichte unter Verwendung des in der Reaktionszone gemessenen Drucks über das Ideale Gasgesetz. Dabei ist zu beachten, dass der von der Heißkathode gemessene Druck korrigiert werden muss, wie in 3.2.2 beschrieben. Die Teilchenzahldichte der Ionen ist dagegen nicht so einfach bestimmbar. Folgende Überlegung liefert zumindest eine grobe Maximalabschätzung dieses Wertes. Je nach Laserleistung und Gasdruck in der Ionisationskammer schwankt die Ionenanzahl zwischen einigen hundert und einigen tausend Ionen pro Laserpuls. Unter Annahme eines definitiv viel zu hohen Wertes von 10^5 Ionen die im Laserfokus erzeugt und in den Drahtvierpol injiziert werden, ergibt sich eine Teilchenzahldichte von rund $2 \cdot 10^8 m^{-3}$. Dabei wurde angenommen, dass den Ionen nur ein zylindrisches Volumen im Ionenführungssystem mit dem Radius von 2 cm und der Länge von 37 cm (siehe Abmessungen Drahtvierpol, 3.4.1 und 3.2.2) zur Verfügung steht. Wird nun die Ionenzahldichte mit der Teilchenzahldichte des Neutralgases für Drücke zwischen 10^{-6} mbar ($2.4 \cdot 10^{16} m^{-3}$) und 10^{-4} mbar ($2.4 \cdot 10^{18} m^{-3}$) verglichen, so ist offensichtlich, dass der Wert für die Ionenzahldichte um mehrere Größenordnungen kleiner ist. Dabei wurde in dieser Abschätzung absichtlich eine solch hohe Ionenzahl verwendet, wie sie im Experiment nicht erreichbar ist. Als Ergebnis dieser Überlegungen kann Gleichung (3-30) vereinfacht werden zu

$$k \cdot t = -\frac{l}{[B]_0} \cdot \ln(fa_{AH^+}) \quad (3-32)$$

Unter Annahme monoenergetischer Teilchen, bezogen sowohl auf die ionischen als auch neutrale Eduktteilchen, kann der Wirkungsquerschnitt unter Verwendung der Relativgeschwindigkeit der Ionen $v_{c.m.}$ durch Umformung von (2-48) berechnet werden.

$$\sigma = \frac{k}{v_{c.m.}} \quad (3-33)$$

Der zweite, in der Literatur häufig genutzte Berechnungsansatz des Wirkungsquerschnitts geht von einem „Lambert-Beer“-ähnlichen Ansatz aus (z. B. [19,120-123]). Dabei wird die Abschwächung des Edukt-Ionensignals beim Durchlaufen der mit dem Neutralgas gefüllten Reaktionszone genutzt. In Analogie zum „Lambert-Beerschen“-Gesetz gilt dann

$$I = I_0 \cdot \exp(-\sigma \cdot n \cdot \ell) . \quad (3-34)$$

Dabei sind I und I_0 die Intensitäten der Edukt-Ionen mit und ohne neutralem Reaktionspartner im Ionenführungssystem, n ist die Teilchenzahldichte des Neutralgases und ℓ die effektive Länge der Reaktionszone. Letztere ist im Normalfall nicht identisch mit der realen Länge der Reaktionszone, da Gas z. B. links und rechts aus dieser Zone diffundiert und es somit auch noch über einen gewissen Bereich außerhalb der Reaktionszone zu Reaktionen kommen kann. Bestimmt werden kann die effektive Länge z. B. durch die Analyse einer Reaktion, deren Wirkungsquerschnitt bekannt ist.

Die Umformung von (3-34) nach σ liefert

$$\sigma = -\ln \frac{I}{I_0} \cdot \frac{1}{n \cdot \ell} = -\frac{1}{[B]_0 \cdot \ell} \ln(f\alpha_{AH^+}) . \quad (3-35)$$

Der Vergleich von (3-35) mit (3-32) unter Verwendung von (3-33) und $v_{c.m.} = \ell / t$ zeigt die Gleichheit beider Ansätze zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten.

Bei der Verwendung von (3-35) oder (3-32) muss die effektive Länge bzw. die Flugzeit bekannt sein. Dabei ist es jedoch in erster Näherung ausreichend, wenn eine der beiden Größen bekannt ist, da die jeweils andere über die Geschwindigkeit der Ionen berechnet werden kann. Diese Größe wiederum ist für eine definierte kinetische Energie bekannt.

An dieser Stelle soll kurz darauf eingegangen werden, wie sich eine Verteilung der c.m.-Geschwindigkeiten auf die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k bzw. des Wirkungsquerschnitts σ auswirkt. Bei den bisherigen Umrechnungen zwischen k und σ (siehe (3-33)) wurde diese immer näherungsweise vernachlässigt und die Überführung einer Größe in die andere dadurch vereinfacht. Erfolgt die Berechnung von k jedoch streng nach der Definition

$$k = \int_0^{\infty} v_{c.m.} \cdot \sigma(v_{c.m.}) \cdot f(v_{c.m.}) dv_{c.m.} , \quad (2-47)$$

so wird offensichtlich, dass aus Wirkungsquerschnitten zwar Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden können, die Umkehrung jedoch nicht direkt möglich ist. Des Weiteren erfolgt die Berechnung von σ ohne Verwendung von Größen, auf welche die Geschwindigkeitsverteilung einen Einfluss hat (siehe (3-35)). Der Wirkungsquerschnitt kann somit direkt aus dem experimentell erhaltenen prozentualen Anteil der Edukt-Ionen berechnet werden und stellt dann den integralen Wirkungsquerschnitt dar, welcher aus einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung resultiert. Diese ergibt sich hauptsächlich durch die in Kapitel 3.8.2 beschriebene Dopplerverbreiterung aufgrund der thermischen Bewegung der Neutralteilchen in der Reaktionszone. Unter Annahme der in 3.8.2 eingeführten gaussförmigen Verteilung der c.m.-Geschwindigkeiten ergeben sich für (2-47) k -Werte, welche größer als die näherungsweise nach (2-48) berechneten sind. In Abb. 3-30 ist die prozentuale Abweichung der „locked-dipole“-Geschwindigkeitskonstante ohne ($k_{LD,ohne}$) und mit ($k_{LD,mit}$) Berücksichtigung der Energieverteilung beispielhaft für die Reaktionen $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$ und $\text{HBr}^+ + \text{CO}$ bei verschiedenen mittleren c.m.-Stoßenergien dargestellt.

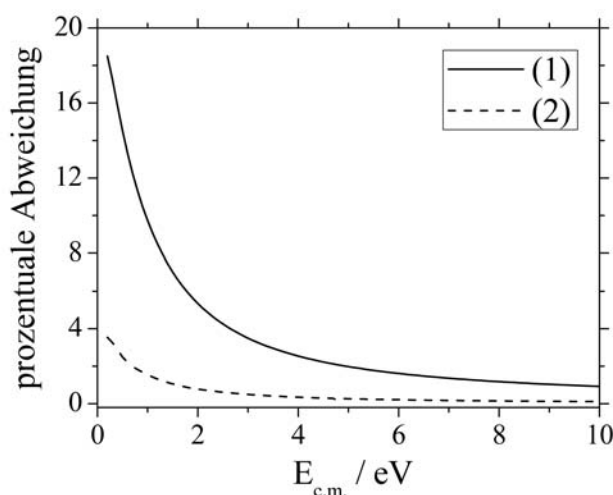


Abb. 3-30 Prozentuale Abweichung der „locked-dipole“-Geschwindigkeitskonstante durch Berücksichtigung der Verteilung der c.m.-Geschwindigkeiten. Die mit (1) bezeichnete Kurve gilt für die Reaktion $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$ und die mit (2) nummerierte für die Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}$.

Für geringe c.m.-Stoßenergien steigt beim $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$ System der Fehler durch Nichtberücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung stark an. Bei $E_{c.m.} = 0.1 \text{ eV}$ ist der vereinfacht nach (2-48) berechnete k -Wert sogar fast 20 % kleiner als der aus (2-47) resultierende. Im Gegensatz dazu ist für die Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}$ die Abweichung deutlich geringer und erreicht im dargestellten Bereich etwa 4 %. Der Grund für diese deutlich unterschiedlichen Auswirkungen auf die „locked dipole“- k -Werte liegt in den verschiedenen Dipolmomenten der neutralen Reaktionspartner, denn nur durch einen, das

Dipolmoment enthaltenden additiven Term unterscheidet sich der „locked dipole“- vom energieunabhängigen Langevin- k -Wert. So hat NH_3 mit 1.47 D ein über 10 mal größeres Dipolmoment als CO mit 0.11 D. Für CO_2 , welches kein Dipolmoment besitzt, ergibt sich folglich kein Unterschied für die k -Werte mit und ohne Geschwindigkeitsverteilung.

Interessanter ist jedoch der Einfluss bei der Umrechnung von experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitten in k -Werte. Der prozentuale Unterschied zwischen den k -Werten mit und ohne Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung ist für alle Wirkungsquerschnitte konstant und nur von der jeweiligen c.m.-Stoßenergie abhängig. Dies folgt direkt aus dem Quotienten von k unter Berücksichtigung (k_{mit}) und mit Vernachlässigung der Verteilung (k_{ohne}), in welchem nur die Geschwindigkeit und deren Verteilung verbleibt.

$$\frac{k_{mit}}{k_{ohne}} = \frac{\int_0^{\infty} v_{c.m.} \cdot \sigma(v_{c.m.}) \cdot f(v_{c.m.}) dv_{c.m.}}{\int_0^{\infty} v_{c.m.} \cdot \sigma(v_{c.m.}) dv_{c.m.}} = \frac{\int_0^{\infty} v_{c.m.} \cdot f(v_{c.m.}) dv_{c.m.}}{\int_0^{\infty} v_{c.m.} dv_{c.m.}} \quad (3-36)$$

In Abb. 3-31 sind die sich ergebenden prozentualen Fehler für einen c.m.-Stoßenergiebereich von 0.1 eV bis 10 eV dargestellt.

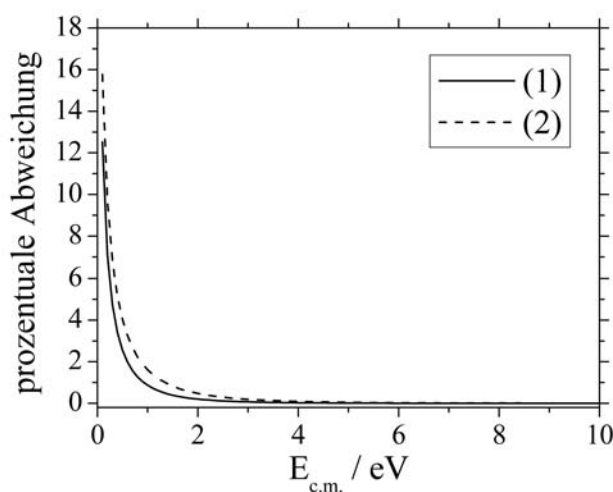


Abb. 3-31 Prozentuale Abweichung der k -Werte aus experimentellen Wirkungsquerschnitten durch Berücksichtigung der Verteilung der c.m.-Geschwindigkeiten.

In Analogie zu Abb. 3-30 ist für kleine Stoßenergien ein sehr starker Anstieg des Fehlers zu erkennen. So beträgt dieser für $E_{c.m.} = 0.1$ eV etwa 15%, ist bei dreifach höherer Stoßenergie (0.3 eV) jedoch schon auf rund 5 % abgefallen. Weiterhin ist auffällig, dass die Werte für die Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}$ etwas größer sind, als die für das System $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$. Der Grund hierfür sind die aus den Massen resultierenden unter-

schiedlichen Werte für γ (siehe (3-24)), welche direkt die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung beeinflussen.

Das Fazit für die Auswertung ist, dass die vereinfachte k - und σ -Berechnung nach (2-48) bzw. (3-33) für c.m.-Stoßenergien oberhalb 0.2 eV mit vernachlässigbaren Fehlern behaftet ist. Für kleinere Stoßenergien, sollte die korrekte Berechnung jedoch berücksichtigt werden.

3.10 Verwendete Gase

In folgender Tabelle sind die in dieser Arbeit verwendeten Gase aufgeführt. Zusätzlich sind Reinheit und Zulieferer genannt. Der Stickstoff wird nur beim Herunterfahren der Apparatur zum Belüften verwendet. Dies soll das Einbringen von Luftfeuchtigkeit und sonstigen Verunreinigungen in die Apparatur verringern und somit ein schnelleres Evakuieren bei der Wiederinbetriebnahme ermöglichen.

Tab. 3-2 Angabe der Reinheit und des Lieferanten der in dieser Arbeit genutzten Gase.

Gas	Reinheit	Lieferant
NH ₃	3.8	Messer-Griesheim
ND ₃	99% d3	Messer-Griesheim
HBr	4.5	Linde
CO ₂	4.5	AirLiquide
CO	3.7	Messer-Griesheim
N ₂	4.6	Messer-Griesheim

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel ist in zwei Abschnitte unterteilt, welche chronologisch die Experimente und Entwicklungen der Apparatur widerspiegeln. Zuerst wird in 4.1 die bereits literaturbekannte Protonentransferreaktion von Ammoniak-Ionen mit neutralen Ammoniak-Molekülen in Abhängigkeit von der c.m.-Stoßenergie beschrieben sowie absolute Geschwindigkeitskonstanten und Wirkungsquerschnitte angegeben. Diese Reaktion dient vor allem der Erarbeitung von Verbesserungsmöglichkeiten hinsichtlich des Aufbaus der Apparatur sowie der Datenaufnahme. Nach der Durchführung dieser Modifikationen erfolgten die in 4.2 beschriebenen Untersuchungen mit HBr^+ -Ionen. Hierbei steht die Frage des Einflusses von Rotationsanregung und c.m.-Stoßenergie im Vordergrund. Analysiert wird dies an den Protonentransferreaktionen mit Kohlenstoffdioxid und -monoxid unter Bestimmung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten und Wirkungsquerschnitten.

4.1 Die Reaktionen mit NH_3^+ -Ionen

Die exotherme Protonentransferreaktion von zustandsselektierten NH_3^+ -Ionen mit neutralen NH_3 -Molekülen



dient der abschließenden Charakterisierung der Apparatur, wie sie von Waiczies [38] aufgebaut (siehe Abb. 3-6) und unter Verwendung der rf-Spannungsversorgung aus Abb. 3-13 mit $f = 4.3 \text{ MHz}$ und $V_0 \approx 140 \text{ V}$ eingesetzt wurde. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse liefern die Grundlagen für die Weiterentwicklung der Apparatur bis hin zum aktuellen Aufbau (siehe Abb. 3-7). Gewählt wurde diese Reaktion, da sie im Laufe der letzten Jahrzehnte sowohl theoretisch [124-130] als auch experimentell [1,24,39,40,42,73,131-140] intensiv analysiert wurde und dementsprechend gut charakterisiert ist. So ist das Ergebnis aller Publikationen, dass die dominante Reaktion immer der mit 0.9 eV exotherme Protonentransfer (4-1) ist. Weiterhin ist die vom Protonentransfer nicht unterscheidbare Wasserstoffabstraktion



ebenfalls zu beobachten. Untersuchungen mit isotoopenmarkiertem ($^{15}\text{NH}_3$ [139]) bzw. deuteriertem (ND_3 [140]) Ammoniak ergaben, dass dieser Reaktionskanal über einen weiten Stoßenergiebereich von thermischen Bedingungen bis zu einigen 100 eV zu beobachten ist, wenn auch in deutlich geringerem Maße als der Protonentransfer. Ein

Hinweis auf den geringen Einfluss der Wasserstoffabstraktion sind die thermischen k -Werte des Protonentransferkanals, welche in allen o. g. Veröffentlichungen mit $1.5 \cdot 10^{-9}$ bis $2.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ nahe beim ADO- k -Wert von $2.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ liegen. Diese Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen, stoßlimitierten k -Werten ist ein klarer Hinweis auf die Dominanz der Protonentransferreaktion [140]. Weiterhin folgen die k -Werte bei höheren Stoßenergien zumindest qualitativ dem theoretischen Verlauf aus Abb. 2-27.

Einen dritten, thermodynamisch neutralen Reaktionskanal stellt der Ladungstransfer



dar. Unter thermischen Bedingungen ist diese Reaktion nicht zu beobachten. Erst ab kinetischen Energien von etwa $E_{c.m.} = 0.5 \text{ eV}$ tritt der Ladungstransfer auf [24].

In dieser Arbeit wird nicht zwischen den einzelnen Reaktionskanälen unterschieden, sondern vereinfacht nur von der Protonentransferreaktion (4-1) ausgegangen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da vorrangig die Untersuchung der Ionen-Molekül-Reaktion bei geringen c.m.-Stoßenergien kleiner 1 eV im Vordergrund steht. Für den Ladungstransferkanal steht folglich nicht genug Energie zur Verfügung, um die Studien zum Protonentransfer deutlich beeinflussen zu können. Der Prozess der Wasserstoffabstraktion ist nicht zu verhindern, hat aber, wie bereits beschrieben, nur einen geringen Anteil an der Reaktion von NH_3^+ -Ionen mit neutralem NH_3 .

Nachfolgend sind Massenspektren der Protonentransferreaktion für zwei verschiedene c.m.-Stoßenergien dargestellt.

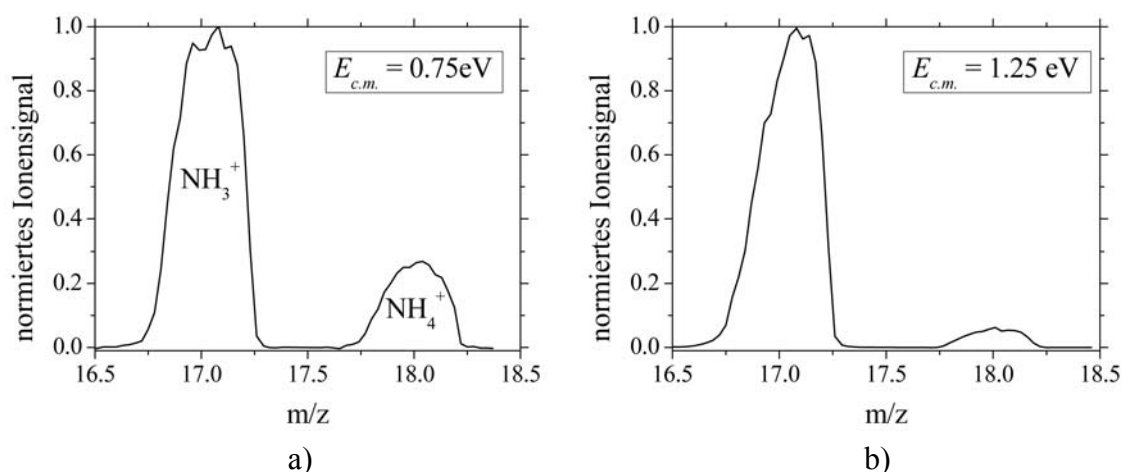


Abb. 4-1 Massenspektren der Reaktion $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_4^+$ für a) $E_{c.m.} = 0.75 \text{ eV}$ und b) $E_{c.m.} = 1.25 \text{ eV}$.

Wie aus den Massenspektren ersichtlich ist, sind an der Umsetzung erwartungsgemäß nur zwei Ionenspezies beteiligt: NH_3^+ mit $m/z = 17$ und das Protonentransferprodukt

NH_4^+ mit $m/z = 18$. Zur Überprüfung auf andere Produkte wurde das Massenspektrum unter verschiedenen experimentellen Bedingungen, wie z. B. variabler Laserpulsenergie, verschiedenen NH_3 -Drücken und unterschiedlichen Stoßenergien über den gesamten Massenbereich des QMS von $m/z = 1$ bis 120 aufgenommen. Dabei konnten keinerlei Nebenprodukte, wie beispielsweise $\text{NH}_3^+\cdot\text{NH}_3$ oder $\text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_3$, oder Verunreinigungen nachgewiesen werden.

Weiterhin ist aus den Massenspektren in Abb. 4-1 bereits ein zumindest qualitativer Zusammenhang zwischen der Effizienz der Reaktion und der Stoßenergie erkennbar. Wie für diese exotherme Reaktion erwartet, nimmt die relative Produktausbeute bei hohen Stoßenergien ab. So sinkt bei der Variation der Stoßenergie von 0.75 eV auf 1.25 eV die prozentuale NH_4^+ -Ausbeute deutlich von 25 % auf 5 %.

Die Überprüfung auf Einzelstoßbedingungen erfolgte ebenfalls unter verschiedenen experimentellen Bedingungen durch Variation des Druckes und der Bestimmung des jeweiligen k -Wertes, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Für eine c.m.-Stoßenergie von 0.5 eV ist dies beispielhaft für einen Druckbereich von $3.0\cdot 10^{-5}$ mbar bis $7.0\cdot 10^{-5}$ mbar in Abb. 4-2 dargestellt. Die Punkte stellen hierbei experimentelle prozentuale Ausbeuten dar. Im Mittel ergibt sich aus diesen ein k -Wert von $9.2\cdot 10^{-10}$ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Die Berechnung von prozentualen Ausbeuten entsprechend dieser Geschwindigkeitskonstante für beliebige Drücke ergibt die durchgezogene Linie.

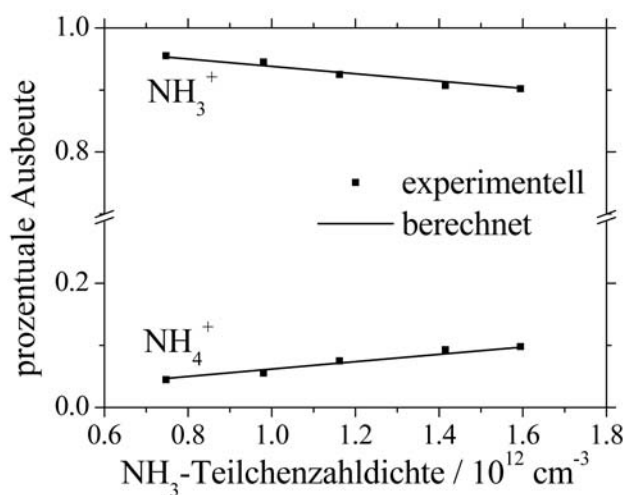


Abb. 4-2 Test auf Einzelstoßbedingungen. Auftragung der experimentellen prozentualen Ausbeuten bei verschiedenen Drücken (Punkte) und den aus dem gemittelten k -Wert von $9.2\cdot 10^{-10}$ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ berechneten Ausbeuten (Linie).

Die sehr gute Übereinstimmung der experimentellen mit den berechneten Werten in Abb. 4-2 ist ein eindeutiger Beleg für Einzelstoßbedingungen. Käme es zu Mehrfachstoßen und somit zu Nebenreaktionen, würde dies die prozentualen Ausbeuten direkt

beeinflussen. Dadurch würden die experimentellen, als Punkte dargestellten Werte, beispielsweise zu hohen Drücken hin vom linearen Verlauf der Gerade abweichen. Dies konnte jedoch selbst bei Drücken im 10^{-4} mbar Bereich nicht beobachtet werden.

Wie anfangs dieses Kapitels beschrieben, wurden die NH_3^+ -Experimente überwiegend unter Verwendung des Originalaufbaus von Waiczies durchgeführt, wobei allerdings das über der Reaktionszone befindliche Heißkathodenmessgerät der Firma Leybold gegen eines der Firma Granville-Phillips ausgetauscht werden musste. Infolgedessen galt es auch den Kalibrierfaktor für NH_3 neu zu bestimmen (siehe Kapitel 3.2.2). Dazu sind in Abb. 4-3 die angezeigten Werte des Baratron's gegen die der Heißkathode aufgetragen.

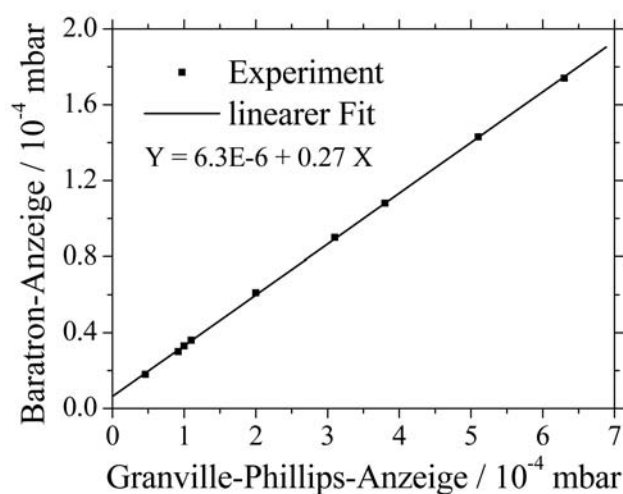


Abb. 4-3 Druckkalibrierung der Heißkathode von Granville-Phillips für NH_3 . Aufgetragen sind die angezeigten Werte des Baratron-Absolutdruckmessgerätes gegen die des Ionisationsvakuumeters.

Es ergibt sich folglich ein Kalibrierfaktor von 0.27. Dass dieser Wert von dem in [38] von Waiczies angegebenen Faktor von 0.82 stark abweicht, ist mit einem unterschiedlich weit fortgeschrittenen Alterungsprozess der Kathode im Leybold- bzw. Granville-Phillips-Messgerät zu erklären.

Für die Berechnung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten nach (3-32) ist neben der Teilchenzahldichte vor allem die Reaktionszeit t eine entscheidende Größe, welche es zu bestimmen gilt. Dazu wurde die in Abb. 3-6 dargestellte Apparatur dahingehend umgebaut, dass anstelle des Quadrupolmassenspektrometers ein Channeltron-Detektor direkt hinter den Drahtvierpol montiert wurde. Dies ermöglicht die Messung der Flugzeiten, welche die Ionen in Abhängigkeit von deren jeweiliger kinetischer Energie zum Durchqueren des Drahtvierpols und somit der Reaktionszone benötigen. Diese Zeit stellt direkt die Reaktionszeit t dar.

Allerdings kann dieser Aufbau nicht für eine zeitlich aufgelöste Detektion von Ionen unterschiedlicher Massen genutzt werden, da die Flugstrecke der Ionen zwischen Drahtvierpolausgang und Detektor mit etwa 1 cm zu kurz ist. Wäre der Weg zum Detektor deutlich länger, würden Ionen verschiedener Masse sich messbar in ihrer Flugzeit unterscheiden und somit getrennt detektierbar sein. Dies ist das grundlegende Prinzip eines linearen TOF-Massenspektrometers (siehe z. B. [43,64,141]).

Des Weiteren sollte der Druck in der Reaktionszone nicht höher als $1 \cdot 10^{-5}$ mbar sein, um den Detektor nicht zu zerstören. Dieser Druck stellt jedoch für die Analyse von Ionen-Molekül-Reaktionen eher die untere Grenze bzgl. der Teilchenzahldichte des Neutralgases dar.

Die Flugzeiten in Abhängigkeit von der Laborenergie der NH_3^+ -Ionen ist in Abb. 4-4 dargestellt. Wie bei allen anderen NH_3^+ -Studien fand die Ionisierung genau mittig zwischen den Linsen L1 und L2 statt, welche einen Abstand von 1 cm hatten.

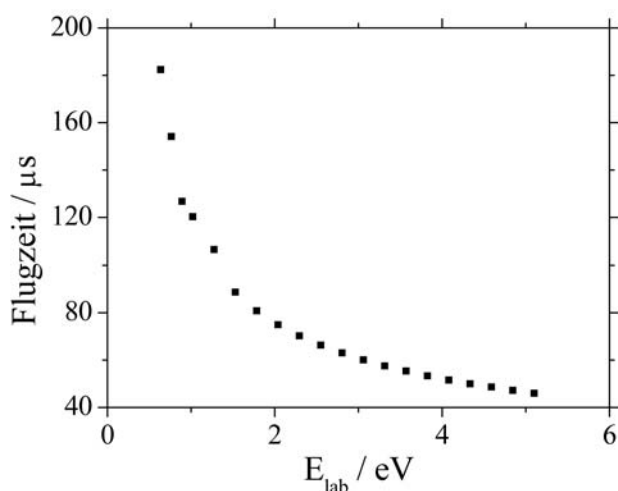


Abb. 4-4 Gemessene Flugzeiten der NH_3^+ -Ionen vom Ionisationspunkt bis zum Drahtvierpolausgang in Abhängigkeit der kinetischen Energie E_{lab} im Laborkoordinatensystem. Diese Zeiten entsprechen direkt den zur Berechnung von k -Werten benötigten Reaktionszeiten t .

Bei genauerer Betrachtung entsprechen die gemessenen Zeiten nicht exakt den Reaktionszeiten, da bei der Messung die Ionen zusätzlich zur Strecke durch den Drahtvierpol noch ca. 1 cm zwischen Drahtvierpolausgang und Detektor zurücklegen müssen. Bedingt durch die am Detektor anliegende Hochspannung von -2 kV bis -2.5 kV, werden die Teilchen auf diesem Wegstück jedoch durch ein Feld von 2000 V/cm bis 2500 V/cm beschleunigt, wodurch die Flugzeit weniger als $0.13 \mu\text{s}$ beträgt. Dieser Fehler in der Bestimmung der Reaktionszeiten ist vernachlässigbar gering, sodass auf eine Korrektur der gemessenen Zeiten verzichtet wird.

Um aus den in Abb. 4-4 angegebenen Werten auch Flugzeiten für beliebige Ionisationsorte zwischen den Linsen L1 und L2 ermitteln zu können, ist es entscheidend, die Flugzeiten in einem theoretischen Modell in Abhängigkeit vom Ionisationspunkt zu erfassen. Wird dann während der Experimente der Ionisationspunkt beispielsweise um 2 mm zu Linse L1 verschoben, muss so nicht erst die Apparatur umgebaut werden, um erneut die Flugzeiten zu messen. Es wird einfach die Modellrechnung entsprechend angepasst. Das dafür theoretische Modell kann basierend auf linearen Flugzeitgleichungen erstellt werden (siehe auch 3.8.1, dritte Messmethode). Dazu werden zwei Gleichungen benötigt, eine für die Beschleunigungsstrecke vom Ionisationspunkt bis zur Linse L2 und eine zweite für die Driftstrecke der Länge $l_{DVP} = 0.32$ m ab L2 bis zum Drahtvierpolausgang. Die Formeln dazu wurden bereits in 3.8.1 eingeführt und lauten

$$TOF1 = \frac{\sqrt{2 \cdot m_{lon}}}{e \cdot E_{feld}} \sqrt{E_{lab}} \quad (3-16)$$

mit

$$E_{lab} = 0.039 eV + e \cdot U_{L1} \cdot x \quad (3-17)$$

und

$$TOF2 = \frac{l_{DVP} \cdot \sqrt{m_{lon}}}{\sqrt{2E_{lab}}} \quad (4-4)$$

Die Gegenüberstellung der theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werte in Abb. 4-5 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für hohe kinetische Energien, jedoch deutliche Abweichungen für kleine Energien.

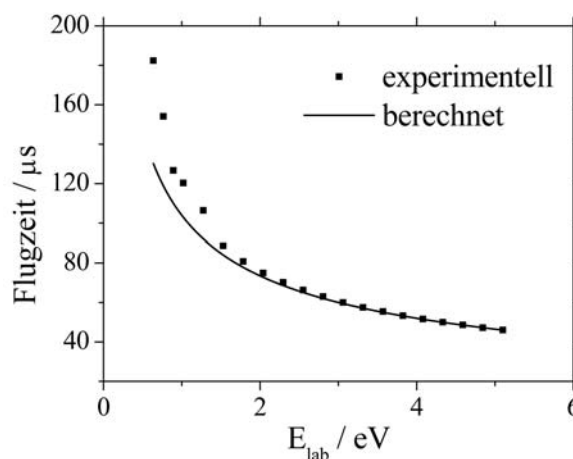


Abb. 4-5 Gegenüberstellung von experimentellen Flugzeiten aus Abb. 4-4 und von theoretisch berechneten Werten. Die angegebenen kinetischen Energien beziehen sich auf das Laborkoordinatensystem.

Ein optimaler Fit wird dagegen erzielt, wenn die Beschleunigungsflugzeit durch einen multiplikativen Term ergänzt wird, welcher aufgrund seiner Form vor allem die Werte bei kleinen Energien erhöht. Aus (3-16) wird somit für die NH_3^+ -Experimente:

$$TOF1 = \frac{\sqrt{2 \cdot m_{lon}}}{e \cdot E_{feld}} \sqrt{E_{lab}} \cdot \frac{a}{(E_{lab})^b} \quad (4-5)$$

Die Parameter a und b werden mittels Minimierung der Fehlerquadratsumme ermittelt und ergeben sich zu $a = 0.676$ und $b = 1.071$. Im nachfolgenden Graphen sind die optimierten Flugzeiten zusätzlich zu den Daten aus Abb. 4-5 veranschaulicht.

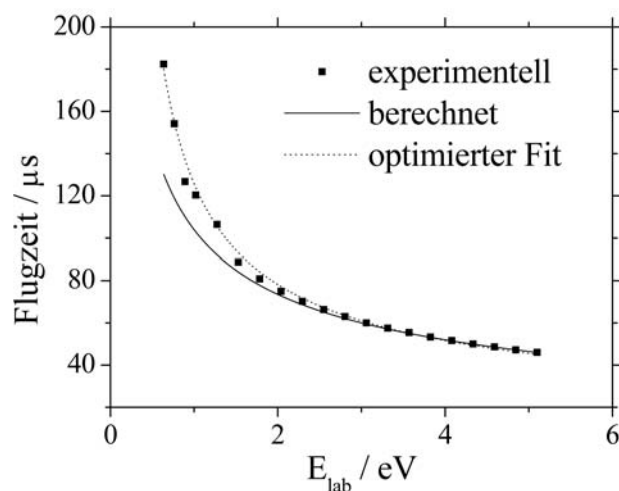


Abb. 4-6 Daten aus Abb. 4-5 sowie die nach Modifizierung der Flugzeitgleichungen berechneten Werte.

Die Zulässigkeit der Modifikation der Flugzeitgleichung liegt darin begründet, dass während der NH_3^+ -Experimente die Linsen L1 und L2 direkt im Drahtvierpol angebracht waren. Wie Simulationen mit SIMION veranschaulichen, beeinflusst das rf-Feld das eigentlich homogene Feld zwischen den beiden Linsen und verzerrt es, wie in Abb. 4-7 verdeutlicht. Für diese Simulation wurde eine Spannung von 1 V an Linse L1 angenommen sowie eine rf-Amplitude von 140 V. Abb. 4-7 zeigt, dass zu dem Zeitpunkt, an dem die Maximalspannung von 140 V an den Drahtvierpolelektroden anliegt, nur ein knapp 1 mm breiter Bereich existiert, in welchem das elektrische Feld den erwarteten Wert von 1 V/cm hat. Da der Fokus des Laserstrahls in diesen Bereich jedoch nicht mit der notwendigen Genauigkeit positionierbar ist, können die Ionen auch außerhalb des 1 V/cm-Bereichs entstanden und so deren kinetische Energie durch das rf-Feld beeinflusst worden sein. Die nachfolgende Abbildung stellt eine Schnittansicht mit den Drahtvierpolelektroden sowie den Linsen L1 und L2 dar. Die Größe des elektrischen Feldes zwischen den Linsen ist durch die Graustufenskalierung veranschaulicht. Diese

geht von Weiß, einem Feld 1 V/cm entsprechend, bis zu Schwarz, welches einem Feld von 40 V/cm zugeordnet ist.

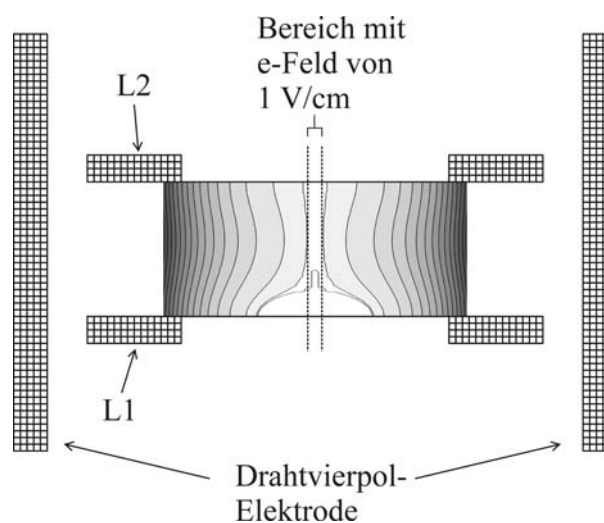


Abb. 4-7 Darstellung des elektrischen Feldes (e-Feld) zwischen den Linsen L1 und L2. Die Inhomogenität wird dadurch hervorgerufen, dass die beiden Linsen im Ionenführungssystem montiert sind und das rf-Feld das Feld zwischen ihnen verzerrt.

Zusätzlich hat das rf-Feld einen direkten, allerdings schwer quantifizierbaren Einfluss auf das statische Potenzial der Linsen. Dieses oszilliert in Abhängigkeit von der rf-Amplitude einige 10 meV um die eigentlich anliegende statische Spannung.

Die Genauigkeit des Fits (4-5) kann auch im Nachhinein unter Verwendung von TOF-Spektren, wie sie während der Untersuchung der Reaktion $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$ erhalten wurden, überprüft werden. Dabei gilt es zum einen die zeitliche Verschiebung der Ionensignale von 7 %, bedingt durch den langsamen Verstärker zu berücksichtigen und zum anderen die Flugzeit der Ionen durch das Quadrupolmassenspektrometer mit einzubeziehen. Letzteres ist unter erneuter Zuhilfenahme der linearen Flugzeitgleichungen mit Berücksichtigung der bei allen Messungen verwendeten „pole bias“-Spannung im QMS von -5 V und einer Länge des QMS von $l_{\text{QMS}} = 29 \text{ cm}$ berechenbar.

Mit

$$TOF_{\text{QMS}} = \frac{l_{\text{QMS}} \cdot \sqrt{m_{\text{Ion}}}}{\sqrt{2(E_{\text{lab}} - (-5 \text{ eV}))}} \quad (4-6)$$

resultieren folgende Flugzeiten durch das QMS in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Ionen:

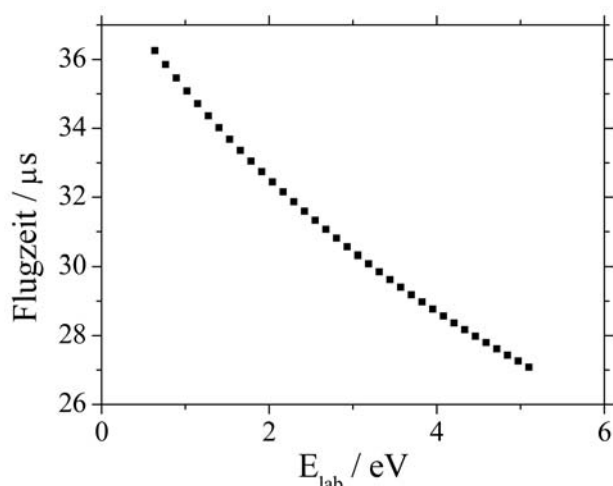


Abb. 4-8 Flugzeiten der NH_3^+ -Ionen durch das QMS für verschiedene kinetische Energien der Ionen bezogen aufs Laborkoordinatensystem.

Im nachfolgenden Graphen sind berechnete und experimentelle Flugzeiten durch die gesamte Apparatur – also sowohl Drahtvierpol als auch QMS – aufgetragen.

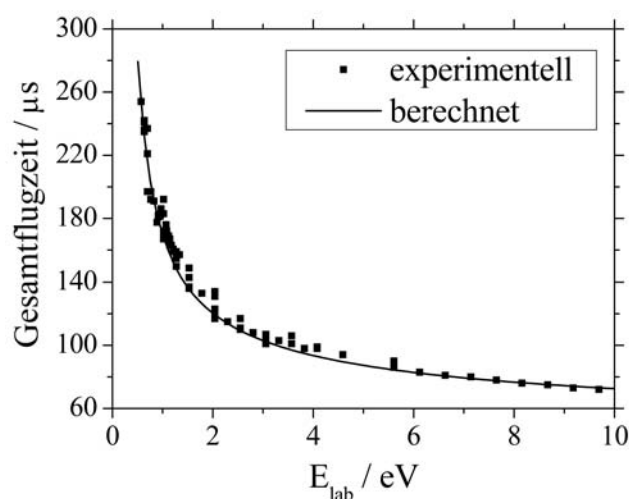


Abb. 4-9 Auftragung von Fit und gemessenen Gesamtflugzeiten durch den Drahtvierpol und das QMS für verschiedene kinetische Energien im Laborkoordinatensystem.

Die hier dargestellten experimentellen Flugzeiten wurden einer Vielzahl an TOF-Spektren entnommen, welche mithilfe des langsamen Verstärkers während der Analyse der Protonentransferreaktion von NH_3^+ (siehe 3.3, TOF-Spektren) aufgezeichnet wurden. Die ebenfalls eingezeichneten berechneten Werte ergeben sich aus den nach (4-6) erhaltenen Flugzeiten durch das QMS und den optimierten Flugzeiten nach (4-5). Aufgrund der zeitlichen Verzögerung des langsamen Verstärkers von 7 % muss die Summe aus (4-5) und (4-6) mit 1.07 multipliziert werden, um mit den experimentellen

Flugzeiten vergleichbar zu sein. Der Vergleich von experimentellen mit berechneten Flugzeiten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Demzufolge kann über den hier hergeleiteten mathematischen Zusammenhang zwischen Flugzeit im Drahtvierpol und der Gesamtflugzeit von der Ionisierung bis zur Erfassung des Ionensignals jederzeit die Flug- und somit Reaktionszeit im Ionenführungssystem ohne Einsatz des Channeltron-Detektors anstelle des QMS ermittelt werden.

Die Berechnung der k -Werte der Protonentransferreaktion von NH_3^+ mit NH_3 erfolgt nach Gleichung (3-30) bzw. (3-32) und ergibt für den untersuchten c.m.-Stoßenergiebereich von 0.25 eV bis 5.00 eV den in Abb. 4-10 dargestellten Graphen.

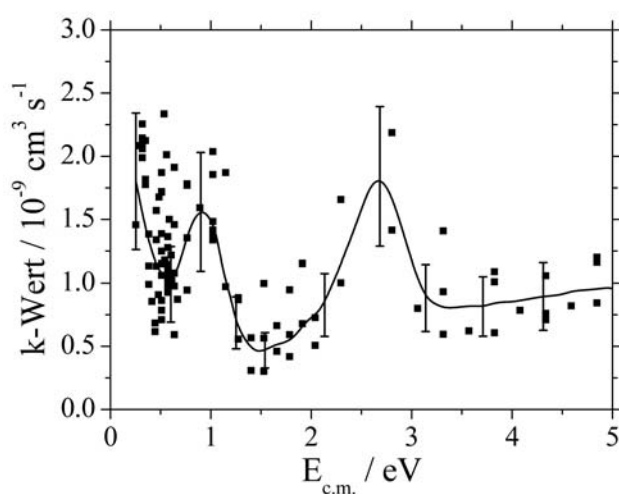


Abb. 4-10 $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$: Als Punkte dargestellte, absolute k -Werte der Reaktion in einem c.m.-Stoßenergiebereich von etwa 0.25 eV bis 5.00 eV. Des Weiteren ist eine Ausgleichskurve angegeben, um die Stoßenergieabhängigkeit besser zu veranschaulichen.

Jeder dieser einzelnen Datenpunkte stellt den Mittelwert einer Messreihe dar, bei der nur der NH_3 -Druck variiert wurde. Für jede dieser Messreihen ergibt sich ein Graph, wie er beispielhaft in Abb. 4-2 zu sehen ist. Die Mittelung der k -Werte jedes einzelnen Drucks ergibt den für diese Messreihe repräsentativen k -Wert. Diese Messmethodik ermöglicht jederzeit eine Überprüfung der Reaktion hinsichtlich des Vorliegens von Einzelstoßbedingungen, da eine starke Abweichung der k -Werte bei höheren Drücken sofort bemerkt wird.

Zusätzlich ist in Abb. 4-10 der Verlauf der k -Werte mithilfe einer durchgezogenen Linie veranschaulicht. Hierbei handelt es sich allerdings um keinen Fit, also keine mathematische Funktion, sondern um eine Ausgleichskurve, die unter Berücksichtigung aller Datenpunkte als Spline-Interpolation eingezeichnet wurde. Der überwiegende Teil der k -Werte liegt innerhalb eines Bereiches von $\pm 30\%$ um diese Ausgleichskurve, womit diese Prozentangabe auch gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der Messwerte

widerspiegelt. Der Hauptgrund für die relativ schlechte Reproduzierbarkeit dürfte der bereits beschriebene starke Einfluss des rf-Feldes auf das Potenzial der Linsen L1 und L2 sowie das elektrische Feld zwischen diesen beiden Linsen sein. Da die rf-Amplitude gerätebedingt nicht bei jeder Messung exakt den selben Wert hatte, war von Messung zu Messung der Einfluss des rf-Feldes ein wenig anders, was zu der Streuung der Ergebnisse führt.

Da das Hauptinteresse der Untersuchung der Reaktion bei kleinen Stoßenergien galt, ist die Anzahl der Werte bei Stoßenergien größer 2 eV recht gering, sodass in diesem Bereich die Ausgleichskurve und die Reproduzierbarkeit nicht repräsentativ sind. Im Anhang in Tab. 8-1 sind einige Wertepaare der Ausgleichskurve aus Abb. 4-10 angegeben.

Besonders auffällig am Verlauf der k -Werte sind die zwei dominanten Maxima bei $E_{c.m.} = 0.9$ eV und 2.6 eV. Diese sind jedoch nicht kinetisch, sondern apparativ bedingt und können auf die in Kapitel 2.2 beschriebenen fokussierenden Eigenschaften des Drahtvierpols zurückgeführt werden. Wie aus Abb. 2-22 ersichtlich ist, verschiebt sich der Fokuspunkt bei Variation der kinetischen Energie der Ionen. Wie die SIMION-Simulationen in Abb. 4-11 für die entsprechenden kinetischen Energien im Laborkoordinatensystem von $E_{lab} = 1.8$ eV und $E_{lab} = 5.2$ eV bei $f = 4.3$ MHz und $V_0 = 140$ V zeigen, werden beide Trajektorien auf die selben Koordinaten am Drahtvierpolausgang fokussiert. Die Simulation veranschaulicht, dass unter den gegebenen Bedingungen die NH_3^+ -Ionen so ungünstig fokussiert werden, dass sie die 1 cm durchmessende Öffnung am Ende des Ionenführungssystems verfehlen und mit der Ausgangslinse kollidieren. Die NH_4^+ -Ionen dagegen können überall auf der Strecke zwischen Linse L2 und der Ausgangslinse entstehen und unterliegen folglich keiner Fokussierung auf einen Punkt (siehe auch Kapitel 2.2). Zu einer energieabhängigen Diskriminierung der Produkt-Ionen kann es daher nicht kommen. Die Folge davon ist, dass die experimentell beobachtete prozentuale Ausbeute an NH_4^+ -Ionen steigt, was sich in der anschließenden Auswertung in zu hohen k -Werten niederschlägt.

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine Schnittansicht entlang des Drahtvierpols. Ebenfalls dargestellt sind die Linsen L1 und L2 sowie die Drahtvierpolausgangslinse mit einem offenen Durchmesser von 1 cm.

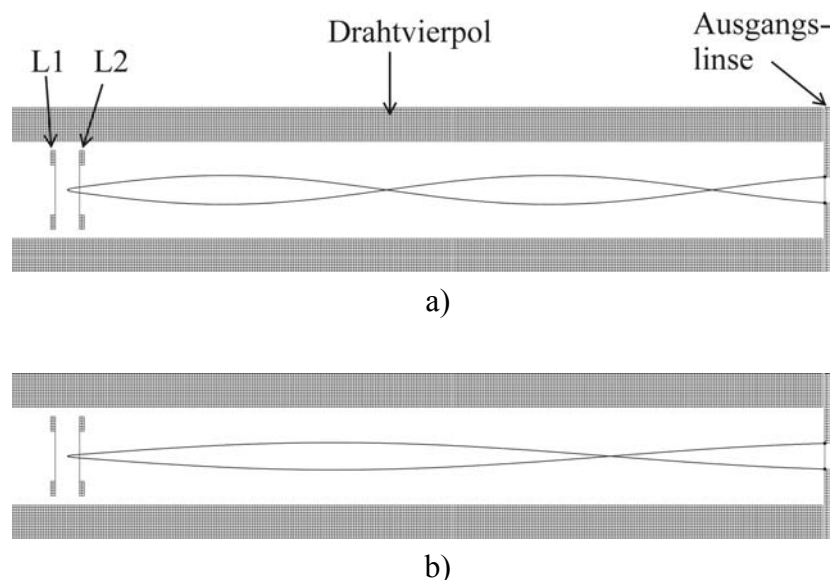


Abb. 4-11 SIMION-Simulation der NH_3^+ -Trajektorien für kinetische Energie von a) $E_{lab} = 1.8 \text{ eV}$ und b) $E_{lab} = 5.2 \text{ eV}$. Beide Flugbahnen enden am Drahtvierpolausgang bei den selben Koordinaten.

Eine kontinuierliche Anpassung der rf-Amplitude, um die NH_3^+ -Ionen immer optimal auf den Drahtvierpolausgang fokussieren zu können, war während dieser Experimente technisch nicht vorgesehen. Der Grund hierfür war das hauptsächliche Interesse an der Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen bei geringen Stoßenergien von $E_{c.m.} < 1 \text{ eV}$. Für diese Energien ist eine Variation der rf-Amplitude nicht notwendig, sofern diese entsprechend hoch gewählt wird (siehe Kapitel 2.2). Folglich konnte keine experimentelle Bestimmung von k -Werten unter Berücksichtigung der fokussierenden Arbeitsweise des Drahtvierpols über den gesamten, in Abb. 4-10 angegebenen Energiebereich erfolgen. Der richtige Verlauf der k -Werte in Abhängigkeit von der Stoßenergie kann allerdings in guter Näherung abgeleitet werden, indem die Maxima ignoriert und die Datenpunkte davor und danach verbunden werden, wie in Abb. 4-12 veranschaulicht. Diese Vorgehensweise liegt darin begründet, dass sich k -Wertmaxima durch ungünstige NH_3^+ -Fokussierung immer mit k -Wertminima als Resultat optimaler Fokussierung abwechseln. Das Verbinden der minimalen k -Werte ergibt somit näherungsweise den Werteverlauf, der sich bei einer ständig optimalen Fokussierung ergeben würde.

Zusätzlich sind in Abb. 4-12 experimentell bestimmte Werte von Ryan [137] und Lindinger et al. [40] angegeben, wobei in diesen Experimenten die Protonentransferreaktion nicht mit zustandsselektierten Molekül-Ionen analysiert wurde.

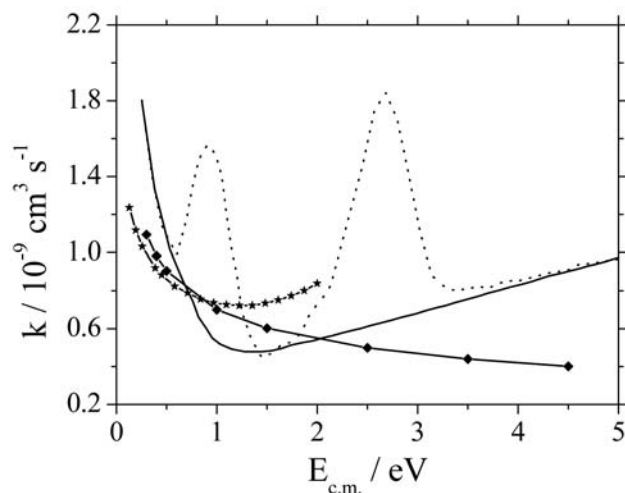


Abb. 4-12 Abhängigkeit der k -Werte von der c.m.-Stoßenergie im Bereich von 0.25 eV bis 5.00 eV unter Berücksichtigung der fokussierenden Eigenschaften des Drahtvierpols (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie stellt die Ausgleichskurve aus Abb. 4-10 dar, Sterne bzw. Rauten stehen für die Werte von Ryan bzw. Lindinger et al..

Für c.m.-Stoßenergien kleiner 1.5 eV ist eine sehr gute Übereinstimmung der k -Werte festzustellen, zu höheren Energien existiert jedoch eine größer werdende Abweichung zu den Werten von Lindinger et al., wogegen die Daten von Ryan den selben Verlauf andeuten, jedoch nicht über $E_{c.m.} = 2$ eV hinausgehend bestimmt wurden. Die von Lindinger et al. ermittelten Werte nehmen zu hohen Stoßenergien immer weiter ab, auch wenn die Abnahme pro 1 eV geringer wird. Die Werte konvergieren augenscheinlich gegen einen k -Wert von etwa $3.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Im Gegensatz dazu wird die in dieser Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstante oberhalb $E_{c.m.} = 1.5$ eV wieder größer und nimmt von $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $E_{c.m.} = 1.5$ eV auf $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $E_{c.m.} = 5$ eV zu. Der zusätzliche Vergleich mit den k -Werten der stoßenergieabhängigen ADO- und „locked-dipole“-Theorie (k_{ADO} , k_{LD}) in Abb. 4-13 verdeutlicht auch den unerwarteten Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit, wogegen die Werte aus [40] mit der theoretischen Stoßenergieabhängigkeit übereinstimmen.

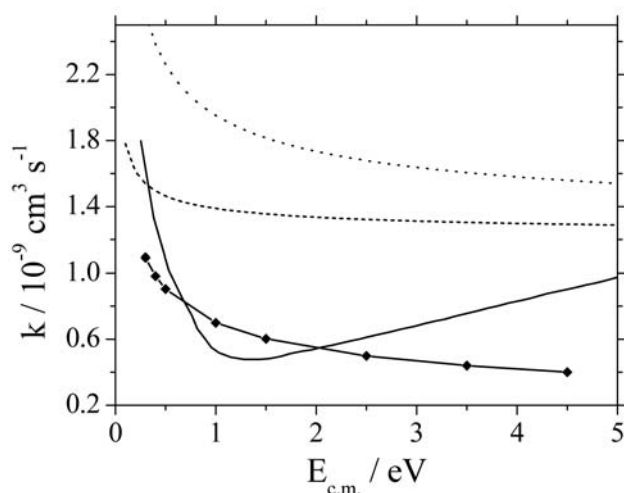


Abb. 4-13 Gegenüberstellung der absoluten k -Werte dieser Arbeit (Linie) und der von Lindinger et al. (Rauten) publizierten mit den theoretischen Werten der ADO-(gestrichelt) und „locked dipole“-Theorie (gepunktet).

Den Grund für die unterschiedlichen k -Wertabhängigkeiten bei großen Stoßenergien quantifizieren Untersuchungen von Baer et al. [39] mit zustandsselektierten NH_3^+ -Ionen in Form der Angabe von absoluten Wirkungsquerschnitten der Protonen- und Ladungstransferreaktion. In dieser Arbeit konnte zwischen den NH_3^+ -Ionen, welche nicht mit NH_3 reagierten, und den NH_3^+ -Ionen, welche durch einen Ladungstransfer entstanden sind, durch Bestimmung der kinetischen Energie dieser Ionen unterschieden werden. Die Ladungstransferprodukte haben eine deutlich geringere kinetische Energie, da der Ladungstransfer isenthalpisch verläuft und das Elektron auf ein thermisches NH_3 übertragen wird.

Für die Darstellung in Abb. 4-14 wurden die bisher angegebenen k -Werte dieser Arbeit nach (3-33) in Wirkungsquerschnitte umgerechnet. Wie in Kapitel 3.9 erläutert, ist für Stoßenergien oberhalb $E_{c.m.} = 0.2$ eV diese vereinfachte Umrechnung ohne eine Verfälschung der Ergebnisse möglich. Die Abbildung zeigt, dass bei c.m.-Stoßenergien oberhalb von 1 eV ein nicht vernachlässigbarer Wirkungsquerschnitt für die Ladungstransferreaktion experimentell beobachtet werden kann. Unter der Annahme, dass die beim Ladungstransfer entstehenden langsamen NH_3^+ -Ionen auch dem Protonentransferkanal zur Verfügung stehen, ergibt sich dadurch eine mögliche Beeinflussung der in dieser Arbeit bestimmten Wirkungsquerschnitte. Wie bereits beschrieben, erfolgt beim Ladungstransfer keine wesentliche Beeinflussung der kinetischen Energie des neutralen Edukt-Teilchens. Folglich besitzt das gebildete Ion eine kinetische Energie von etwa 39 meV – entsprechend $T = 300$ K – und hat einen dementsprechend hohen Wirkungsquerschnitt bei der Protonentransferreaktion. Dieser, durch den Ladungstransfer verfälschte, Wirkungsquerschnitt des Protonentransfers kann aufgrund der Angabe absoluter Wirkungsquerschnitte für die beiden Reaktionskanäle von Baer et al. [39] be-

rechnet werden. Dieser ist ebenfalls in Abb. 4-14 dargestellt und liegt für c.m.-Stoßenergien oberhalb von 2 eV, genau wie die Werte dieser Arbeit, bei Wirkungsquerschnitten um 10 \AA^2 . Dies kann eine Erklärung für die unerwartete Stoßenergieabhängigkeit sein, da der Ladungstransfer im Rahmen dieses Experiments nicht als eigenständiger Reaktionskanal erfasst werden kann.

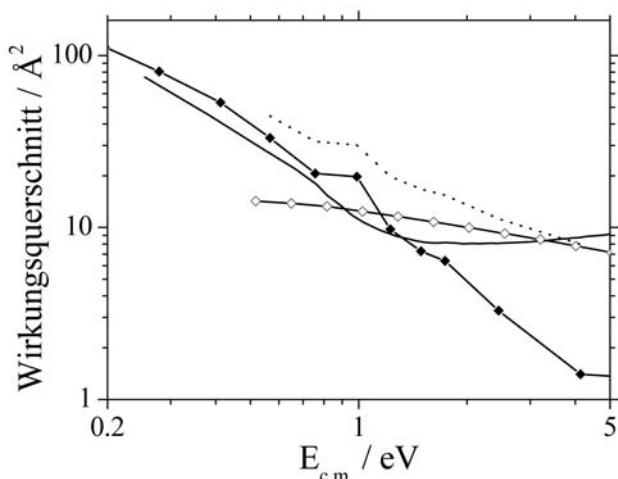


Abb. 4-14 Darstellung absoluter Wirkungsquerschnitte dieser Arbeit (durchgezogene Linie ohne Symbole) sowie aus [39] für den Ladungstransfer (leere Rauten), Protonentransfer (ausgefüllte Rauten) und der daraus berechnete „verfälschte“ Wirkungsquerschnitt der Protonentransferreaktion (gestrichelt).

Abschließend zeigt sich unter Berücksichtigung der Ladungstransferreaktion auch hier wieder eine sehr gute Übereinstimmung zwischen publizierten und den in dieser Arbeit bestimmten Werten.

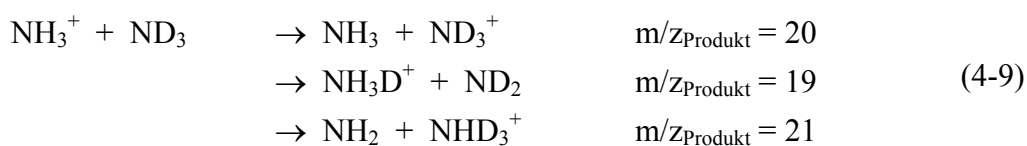
Zur genaueren Untersuchung des Ladungstransfers sollten die Reaktionen



und



genutzt werden. In diesen Systemen lassen sich Protonen- und Ladungstransferreaktion sowie Wasserstoff- bzw. Deuteriumabstraktion problemlos unterscheiden, da jeweils Edukt- und Produkt-Ionen unterschiedliche Massen besitzen. Nachfolgend ist dies beispielhaft für Reaktion (4-7) aufgeführt, in welcher das Edukt-Ion mit $m/z_{\text{Edukt}} = 17$ vorliegt.



Die fehlende Trennung von Ionisations- und Reaktionszone führte jedoch zu den im Folgenden kurz beschriebenen Komplikationen, in deren Folge die Analyse der unterschiedlichen Reaktionskanäle unterblieb. Werden das NH_3 - und ND_3 -Gas in die Apparatur gelassen, so kommt es zu einem sofortigen Isotopenaustausch, in dessen Folge ein Gemisch von Ammoniakisotopomeren entsteht, wie in (4-10) unter Vernachlässigung der Stöchiometrie dargestellt.



Als problematisch erwies sich dann die zustandsselektive Präparation nur einer Ionenspezies. Die \tilde{C}' -Rydbergzustände der Isotopomere sind zwar in ihrer energetischen Lage ausreichend getrennt [67], allerdings existieren weitere, in einem (2+1) REMPI Prozess zugängliche Zustände, welche zur Ionisierung führen. Nachfolgendes Spektrum in Abb. 4-15 zeigt, dass bei einer Wellenlänge von 313.09 nm (entsprechend des $\text{Q}_3(3)$ -Übergangs von NH_3) nicht nur NH_3^+ gebildet wird, sondern alle Isotopomer-Ionen entstehen. NH_3 und ND_3 lagen bei dieser Messung in einem Verhältnis der Teilchenzahldichten von 1:1 vor.

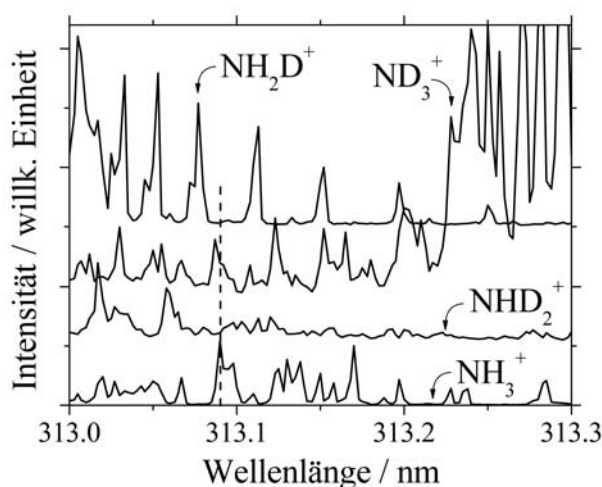


Abb. 4-15 Auftragung der Ionensignalintensität der Ammoniakisotopomere gegen die Laserwellenlänge (bezogen auf Luft). Die senkrechte, gestrichelte Linie entspricht der NH_3 - $\text{Q}_3(3)$ -Pumplinie.

Für die Untersuchung der Reaktion (4-7) ist eine relativ hohe Teilchenzahldichte des neutralen Reaktionspartners ND_3 notwendig und eine geringe Anzahl an NH_3 -Teilchen, welche nur zur Ionisierung benötigt werden. Dieses Verhältnis ist hinsichtlich der beobachteten Ionisierungsprozesse in Abb. 4-15 jedoch ungünstig. Wird dagegen der NH_3 -Druck erhöht, werden mehr NH_3^+ -Ionen erzeugt, allerdings führt dies wiederum zu einem nicht unerheblichen Anteil an Reaktion von NH_3^+ mit NH_3 .

Zusätzlich besteht das Problem, dass beispielsweise das Reaktionsprodukt NH_4^+ die selbe Masse von $m/z = 18$, wie das unerwünscht ionisierte NH_2D besitzt.

Prinzipiell ließen sich alle Effekte in einem Modell erfassen, wodurch eine Auswertung möglich wäre. Aufgrund des damit verbundenen Aufwands und vor allem durch die nicht auszuschließende Einführung neuer Fehler, unterblieb die Analyse der Reaktionen (4-7) und (4-8).

Abschließend ist festzustellen, dass die hier vorgestellten Experimente mit zustandsselektierten NH_3^+ -Ionen die von Waiczies in seiner Dissertation [38] erhaltenen Ergebnisse bestätigen und ergänzen. Sie zeigen aber auch, dass für nachfolgende Untersuchungen eine Trennung von Ionisations- und Reaktionskammer sowie der Aufbau einer hinsichtlich der rf-Amplitudeneinstellung flexibleren rf-Spannungsversorgung wichtig ist. Mit der Auslagerung der Linsen L1 und L2 aus dem Drahtvierpol in eine abgetrennte Ionisationskammer wird auch gleichzeitig der störende Einfluss des rf-Feldes auf das Linsensystem behoben. Zusätzlich erscheint eine Vergrößerung des offenen Durchmessers der Drahtvierpolausgangslinse zur Minimierung von Diskriminierungseffekten notwendig.

All diese Modifikationen wurden vorgenommen. Der aufgrund der Erkenntnisse der NH_3^+ -Experimente modifizierte, aktuelle Aufbau der Apparatur ist in den Kapiteln 3.2, 3.4.2 und 3.7 beschrieben.

4.2 Die endotherme Reaktion von HBr^+ -Ionen mit CO_2

Zur experimentellen Untersuchung des Einflusses der Rotationsanregung auf den Wirkungsquerschnitt bzw. die Geschwindigkeitskonstante einer Ionen-Molekül-Reaktion wurde die endotherme Protonentransferreaktion (4-11) von zustandsselektierten HBr^+ -Ionen mit Kohlendioxid gewählt.



Im Rahmen dieser Arbeit wird für das Produkt-Ion die Schreibweise HOCO^+ anstelle von HCO_2^+ bevorzugt, da dies die Molekülkonfiguration besser wiedergibt. Hierzu existieren mehrere Veröffentlichungen, in denen die Struktur aufgrund von ab initio Rechnungen bestimmt wurde [142-144]. Das besondere Interesse an den Eigenschaften des HOCO^+ -Ions liegt darin begründet, dass dieses mutmaßlich eine große Bedeutung als Zwischenprodukt von Gasphasenreaktionen in interstellaren Wolken besitzt [145-147]. Das HOCO^+ -Ion liegt planar vor, im Gegensatz zum CO_2 beträgt der O-C-O aber Winkel nicht 180° sondern etwa 174° . Folglich sind eine cis- und eine trans-Form des Ions denkbar, energetisch liegt zweitere jedoch niedriger. In Abb. 4-16 ist die Struktur des HOCO^+ -Ions auf der Grundlage der Daten aus [142] dargestellt.

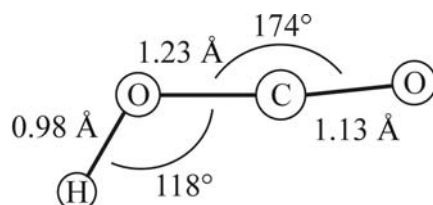


Abb. 4-16 Struktur des HOCO^+ -Ions basierend auf ab initio Rechnungen.

Die in (4-11) angegebene Reaktionsenthalpie ΔH_R von 5.4 kJ/mol bzw. 52 meV ergibt sich aus den tabellierten Standardbildungsenthalpien für 0 K der Edukte und Produkte mithilfe der Formel

$$\Delta H_R = \left[\Delta H_{f,0K}^o(\text{Br}) + \Delta H_{f,0K}^o(\text{HOCO}^+) \right] - \left[\Delta H_{f,0K}^o(\text{HBr}^+) + \Delta H_{f,0K}^o(\text{CO}_2) \right] \quad (4-12)$$

unter Verwendung folgender Daten:

$$\Delta H_{f,0K}(\text{Br}) = 117.9 \text{ kJ/mol [148]}$$

$$\Delta H_{f,0K}(\text{HOCO}^+) = 590 \text{ kJ/mol [149]}$$

$$\Delta H_{f,0K}(\text{HBr}^+) = 1096 \text{ kJ/mol [148]}$$

$$\Delta H_{f,0K}(\text{CO}_2) = -393.14 \text{ kJ/mol [148].}$$

Für $\Delta H_{f,0K}(HOCO^+)$ sind allerdings unterschiedliche Werte in der Literatur genannt. Wird der in [150,151] oder [152] angegebene Wert von $\Delta H_{f,0K}(HOCO^+) = 599$ kJ/mol in der Rechnung verwendet, so ergibt sich eine deutlich größere Reaktionsenthalpie von 14.0 kJ/mol bzw. 146 meV.

Erste quantenchemische Berechnungen auf Hartree-Fock-Niveau deuten auf eine Enthalpie von etwa 100 meV hin [153], was in Einklang mit dem nach (4-12) berechneten Bereich für ΔH_R steht.

Wichtig bei dieser Berechnung ist die Verwendung der Standardbildungsenthalpie von HBr für $T = 0$ K, da im zustandsselektiven Ionisierungsprozess HBr^+ -Ionen entstehen, in welchen nur 2 bis 3 Rotationsniveaus besetzt sind. Diese Rotationsverteilung entspricht thermisch gesehen einer Molekültemperatur von nahe 0 K. Da das CO_2 -Gas effusiv bei Raumtemperatur in die Apparatur gelangt, müsste für dieses der Wert der Standardbildungsenthalpie bei $T = 298$ K eingesetzt werden. Im Gegensatz zum HBr ist aber der Unterschied in den Enthalpien bei 298 K und 0 K nur gering, weshalb die komplette Rechnung einheitlich für 0 K durchgeführt wird. Weiterhin kann über die interne Energie der Produkte keinerlei Aussage gemacht werden, weshalb auch für diese die Standardbildungsenthalpien bei 0 K verwendet werden.

Der schwach endotherme Charakter der Reaktion ist das ausschlaggebende Kriterium für das besondere Interesse an dieser Reaktion. Der Einfluss der Rotation sollte hierbei besonders gut zu studieren sein, insbesondere die Fragestellung, ob die, durch die Rotationsanregung in das System gebrachte Energie von einigen 10 meV, der Reaktion zur Verfügung steht oder nicht. Abb. 4-17 zeigt schematisch das Energieprofil der Reaktion sowie die energetische Lage der Edukte im Experiment, deren Energie der c.m.-Stoßenergie entspricht.

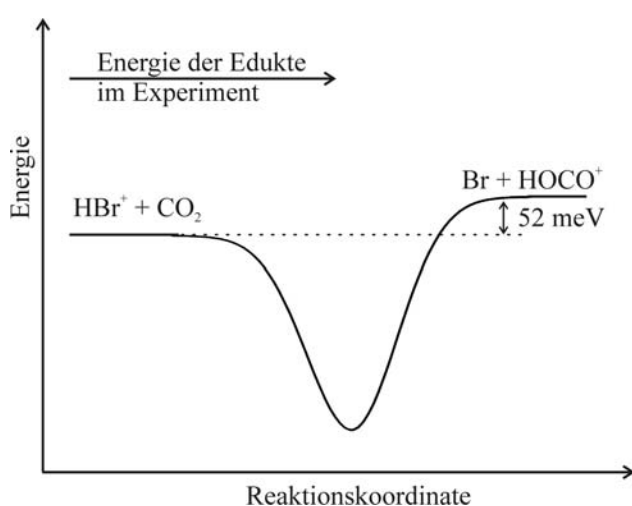


Abb. 4-17 Schematisches Energieprofil von Reaktion Abb. 4-11, wobei keine Aussage bzgl. der Lage des Übergangszustands getroffen werden soll. Die energetische Lage der Edukte ist abhängig von deren c.m.-Energie.

Ein weiterer Grund für die Wahl dieser Reaktion sind die bereits vorhandenen Erkenntnisse über deren Verlauf. So ergaben sowohl frühere Arbeiten der Arbeitsgruppe [154] als auch Untersuchungen von Ferguson und Mitarbeitern [155,156], dass bei Stoßenergien unterhalb $E_{c.m.} = 3$ eV nur die Protonen- und keine Ladungstransferreaktion beobachtbar ist.

In Abb. 4-18 ist ein typisches Massenspektrum, wie es bei der Reaktion (4-11) erhalten wird, dargestellt.

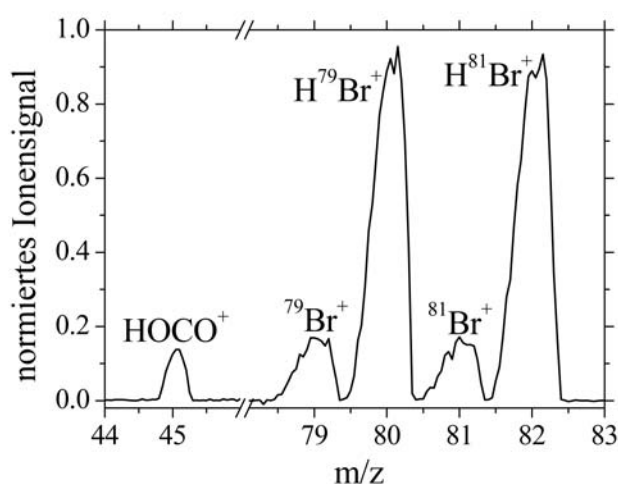


Abb. 4-18 Massenspektrum mit Edukt- und Produkt-Ionen der Protonentransferreaktion von HBr^+ mit CO_2 . Zusätzlich sind Br^+ -Ionen zu sehen, welche in geringem Maße als Nebenprodukt bei der Ionisation der HBr -Moleküle auftreten.

Im Massenspektrum sind neben den Edukt-Ionen H^{79}Br^+ und H^{81}Br^+ , welche 1:1 im natürlichen Isotopenverhältnis von Brom vorliegen, und dem Produkt-Ion HOCO^+ auch $^{79}\text{Br}^+$ - und $^{81}\text{Br}^+$ -Ionen zu sehen. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, entstehen diese in einem Dreiphotonenprozess als Nebenprodukt der Ionisation von HBr . Die Annahme eines Dreiphotonenprozesses wurde experimentell untersucht, indem die Laserpulsenergie variiert und die jeweilige Intensität des Br^+ -Ionensignals aufgezeichnet wurde. Zur Überprüfung dieser Vorgehensweise wurde zusätzlich zum Br^+ - auch das HBr^+ -Ionensignal aufgenommen. Die Daten beider Messungen sind in Abb. 4-19 in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. Nach (2-6) ergibt sich bei dieser Auftragung eine Gerade, deren Anstieg der Anzahl der resonant aufgenommenen Photonen entspricht. Abb. 4-19 belegt sehr anschaulich, dass zur Bildung von Br^+ -Ionen 3 Photonen benötigt werden. Das Kontrollexperiment mit HBr^+ -Ionen ergibt dagegen erwartungsgemäß einen Zweiphotonenprozess.

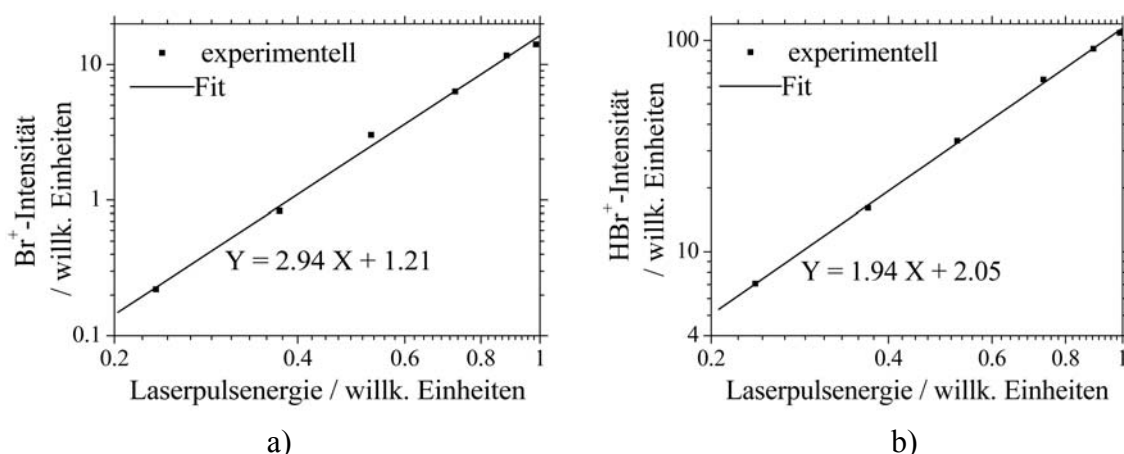


Abb. 4-19 Bestimmung der Anzahl der resonant aufgenommenen Photonen beim Ionisationsprozess für a) Br und b) HBr.

An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass meist der ermittelte Anstieg kleiner ist, als die Anzahl der resonant aufgenommenen Photonen [157]. So wird beispielsweise bei einem Zweiphotonenprozess häufig ein Anstieg von etwa 1.5 ermittelt. Dieser Zusammenhang ist auch als $I^{3/2}$ -Gesetz bekannt und wurde sowohl theoretisch als auch praktisch analysiert. Zur Erklärung dieses Zusammenhangs wird die Form des Laserfokus herangezogen, welche in Abb. 4-20 dargestellt ist.

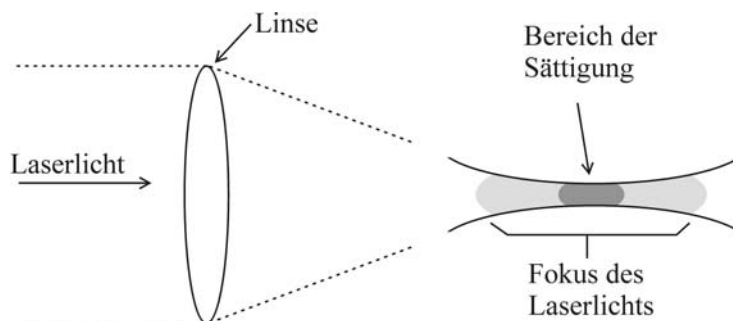


Abb. 4-20 Fokussierung des Laserlichts. Im Zentrum des Fokus kann es zur Sättigung des Ionisierungsprozesses kommen. Nach [157]

Bei entsprechend hoher Laserenergie existiert in der Mitte des Fokus ein Bereich, in welchem die Photonendichte so hoch ist, dass eine Sättigung hinsichtlich des Ionisierungsprozesses erreicht wird. Dies führt dann zu der genannten $I^{3/2}$ - anstatt I^2 -Abhängigkeit. Bei kleineren Laserenergien reicht dagegen die Photonenzahl – auch in der Mitte des Fokus – nicht für die Beobachtung von Sättigungseffekten aus. Boesl et al. [158] haben dies beispielsweise bei der (2+1) REMPI von Benzol untersucht und für geringe Laserleistungen eine I^2 , für hohe dagegen eine $I^{3/2}$ -Abhängigkeit des Ionensignals von der Laserleistung beobachtet. Ein weiteres Beispiel ist die Arbeit über resonante Mehrphotonenionisation von Methylamin [43], in welcher für Zwei- und

Dreiphotonenprozesse ebenfalls kleinere Werte für die Intensitätsabhängigkeit ermittelt wurde. Der in dieser Arbeit ermittelte I^n -Zusammenhang zwischen Ionenintensität und Laserpulsenergie kann auf die geringen Laserpulsenergien von max. 100 μJ in Verbindung mit der großen Brennweite der Linse ($f = 250 \text{ mm}$) zurückgeführt werden.

Die Br^+ -Ionen stören die analysierte Protonentransferreaktion nicht, verringern aber die Anzahl der im Experiment zur Verfügung stehenden HBr^+ -Ionen. Ein Schritt zur Minimierung des Br^+ -Ionensignals ohne Verlust an HBr^+ -Ionen stellte der Austausch der vor der Vakuumkammer befindlichen Linse mit einer Brennweite von 200 mm gegen eine mit 250 mm dar. Dadurch wird das Laserlicht weniger stark fokussiert und der Dreiphotonenprozess unwahrscheinlicher, ohne jedoch den Zweiphotonenprozess wesentlich zu beeinflussen. Weiterhin erfolgte die Ionisierung mit relativ geringen Laserpulsenergien von ca. 100 μJ , wodurch die Br^+ -Ausbeute noch weiter minimiert wurde. Zusätzlich stellt diese Laserpulsenergie sicher, dass die Gesamtanzahl der erzeugten Ionen gering genug ist, um keine störenden Coulomb-Effekte hervorzurufen (siehe Kapitel 3.6).

Im Gegensatz zu den NH_3^+ -Experimenten konnte bei der Untersuchung der Stoßenergieabhängigkeit der Reaktion (4-11) die rf-Amplitude mit der im Rahmen dieser Arbeit neu konstruierten rf-Spannungsversorgung immer einer optimalen Fokussierung der Ionen entsprechend angepasst werden. Vor jeder Messung wurden routinemäßig sogenannte rf-Scans durchgeführt. Bei diesen wird die rf-Amplitude von 0 V bis zur maximalen Amplitude von etwa 500 V linear ansteigend variiert und zeitgleich das HBr^+ -Ionensignal bei einer konstanten rf-Frequenz von 5 MHz aufgezeichnet. In Abb. 4-21 sind beispielhaft zwei rf-Scans für verschiedene kinetische Energien der HBr^+ -Ionen dargestellt. Während der Protonentransferexperimente wurde immer die rf-Amplitude gewählt, die ein maximales HBr^+ -Ionensignal zur Folge hat.

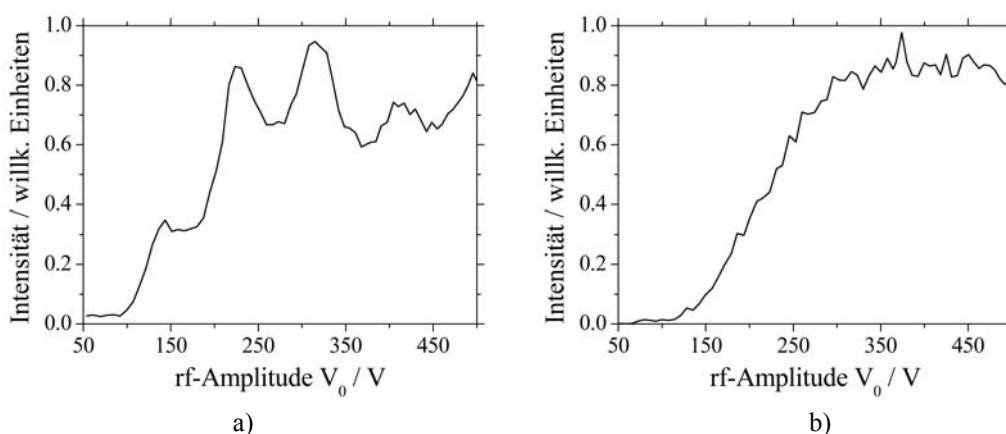


Abb. 4-21 rf-Scans; Auftragung der HBr^+ -Ionensignalintensität gegen die rf-Amplitude für a) $E_{\text{lab}} = 2.4 \text{ eV}$ (entspricht $E_{\text{c.m.}} = 0.84 \text{ eV}$) und b) $E_{\text{lab}} = 0.8 \text{ eV}$ (entspricht $E_{\text{c.m.}} = 0.28 \text{ eV}$).

Die Graphen in Abb. 4-21 zeigen sehr eindeutig ein mit der rf-Amplitude oszillierendes Ionensignal, wie auch laut Kapitel 2.2 aufgrund der fokussierenden Eigenschaft des Drahtvierpols erwartet. Des Weiteren bestätigen diese Messungen die nicht vorhandene Notwendigkeit zur Variation der rf-Amplitude bei geringen Stoßenergien, sofern die Amplitude einen gewissen Mindestwert hat (siehe auch 2.2). Abb. 4-21 b) zeigt, dass bei einer kinetischen Energie von 0.8 eV ab einer rf-Amplitude von 300 V eine maximale Ionentransmission unabhängig von der rf-Amplitude gewährleistet ist.

Wie der nachfolgende Graph belegt, kann im Gegensatz zu den Edukt-Ionen bei den Produkt-Ionen keine Fokussierung beobachtet werden. Dieser experimentell bestimmte, sigmoidale Verlauf der Signalintensität entspricht auch der Erwartung entsprechend Kapitel 2.2.

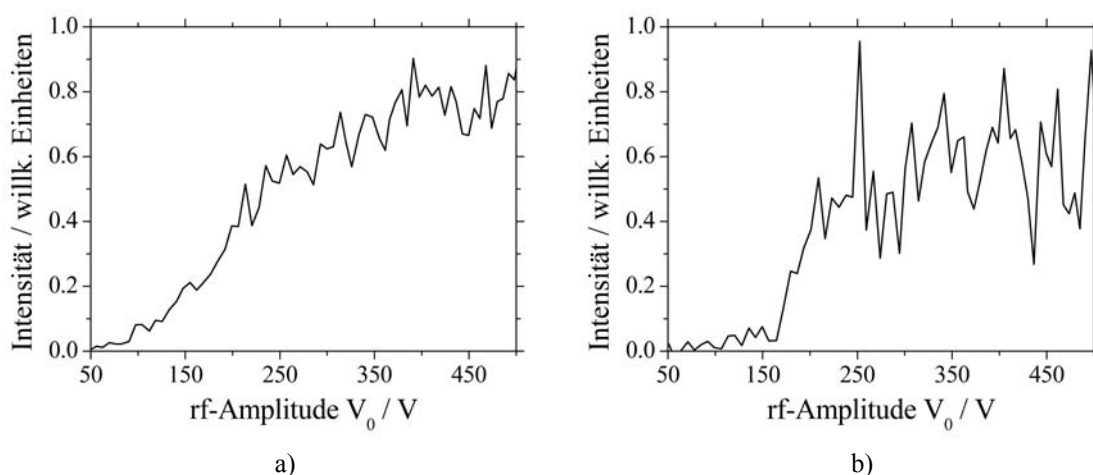


Abb. 4-22 rf-Scans in Analogie zu Abb. 4-21, wobei hier die HOCO^+ -Ionensignalintensität aufgetragen ist. Diese Produkt-Ionen entstehen bei der Reaktion mit HBr^+ -Ionen, welche eine kinetische Energie von a) 2.4 eV und b) 0.8 eV im Laborkoordinatensystem besitzen.

Wie bei allen Ionen-Molekül-Reaktionen ist auch hier für die quantitative Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten respektive Wirkungsquerschnitten eine möglichst exakte Bestimmung der Teilchenzahldichte entscheidend. Dazu wurde das über der Reaktionskammer befindliche ITR-Heißkathodenmessgerät gegen das Baratron-Absolutdruckmessgerät kalibriert, wie in 3.2 beschrieben. Die Auftragung der angezeigten Baratron-Werte gegen die des ITR führt zu nachfolgender Abbildung und liefert einen Korrekturfaktor von 1.14.

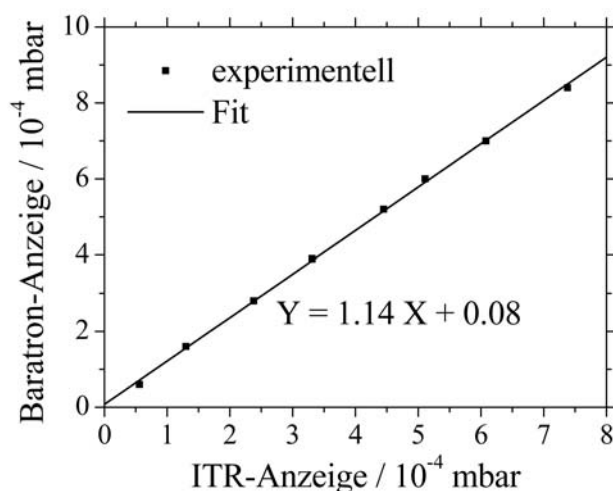


Abb. 4-23 Druckkalibrierung der ITR-Heißkathode für CO_2 . Aufgetragen sind die angezeigten Werte des Baratron-Absolutdruckmessgerätes gegen die des Ionisationsvakuumeters.

Alle Protonentransferexperimente wurden bei einem CO_2 -Druck von etwa $1.36 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt, wobei diese Druckangabe den bereits gasartkorrigierten Wert darstellt. Der HBr-Druck in der Ionisationskammer lag um $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, allerdings wurde für das ITR über dieser Kammer keine Kalibrierung durchgeführt. Entscheidend ist nur, dass der Druck nicht so hoch ist, dass entweder zu viele Ionen erzeugt und es somit zu störenden Coulomb-Effekten (siehe Kapitel 3.6) kommt oder andererseits die Protonentransferreaktion von ionisierten mit neutralen HBr-Molekülen in der Ionisationskammer beobachtet werden kann.

Die Flugzeit der Ionen durch den Drahtvierpol und somit die Reaktionszeit wurde mit einer auf Grundlagen von DeTuri et al. [114] basierenden Methode bestimmt und soll hier kurz beschrieben werden.

Wie in Kapitel 3.8.1 im Zusammenhang mit der „dritten Messmethode“ zur Bestimmung der kinetischen Energie der Edukt-Ionen beschrieben, kann über lineare Flugzeitgleichungen auch die Länge bestimmter Flugstrecken ermittelt werden. Dazu muss die kinetische Energie der Ionen auf dem zu vermessenden Teilstück in mehreren Schritten unter Konstanthalten aller übrigen Potenziale variiert werden. Im konkreten Fall wurde die „pole bias“-Spannung des Drahtvierpols in 2 V-Schritten von -10 V bis 4 V variiert und die Flugzeiten durch die gesamte Apparatur unter Verwendung des MTS-Verstärkers aufgezeichnet. Diese Messung wurde für drei verschiedene kinetische Energien der Ionen durchgeführt ($E_{\text{lab}} = 7.5$ eV, 11.25 eV, 15 eV). Für den anschließenden Fit wird die Gesamtflugzeit TOF_{ges} in vier Zeiten unterteilt. Die erste ist die Zeit, die das Ion für die Beschleunigung zwischen Linse L1 und L2 benötigt, dann folgt eine Flugzeit bis zum Drahtvierpol, bei der das Ion die Strecke l_1 mit konstanter Geschwindigkeit durchfliegt. Daran schließt sich die Flugzeit durch den Drahtvierpol

an. Diese dritte Zeit wird durch Variation der „pole bias“-Spannung U_{pb} beeinflusst und ergibt durch das Fitten die Länge l_{DVP} des Ionenführungssystems. Die vierte Flugzeit ist die Zeit, die das Ion anschließend für die Strecke l_2 bis zum Detektor benötigt und bei der es um 5 eV im QMS beschleunigt wird. Die Formel für die Gesamtflugzeit lautet folglich:

$$TOF_{ges} = \frac{\sqrt{2 \cdot m_{lon}}}{e \cdot E_{feld}} \sqrt{E_{lab}} + \frac{l_1 \cdot \sqrt{m_{lon}}}{\sqrt{2 \cdot E_{lab}}} + \frac{l_{DVP} \cdot \sqrt{m_{lon}}}{\sqrt{2 \cdot (E_{lab} - U_{pb} \cdot e)}} + \frac{l_2 \cdot \sqrt{m_{lon}}}{\sqrt{2 \cdot (E_{lab} + 5eV)}} \quad (4-13)$$

mit

$$E_{lab} = 0.039eV + e \cdot U_{L1} \cdot x \quad (3-17)$$

Für eine gegebene Ionisationsposition im Abstand x zur Linse L2 werden bei einer Spannung U_{L1} an Linse L1 die Längen l_1 , l_2 und vor allem l_{DVP} durch den Fit ermittelt. Die nachfolgenden Graphen in Abb. 4-24 für $U_{L1} = 10$ V, 15 V und 20 V zeigen, dass sich die Gesamtflugzeiten sehr gut mit Gleichung (4-13) beschreiben lassen.

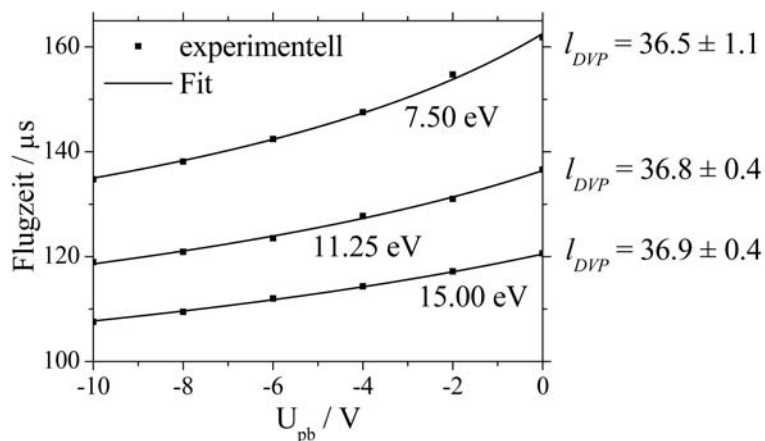


Abb. 4-24 Fit der Flugzeiten durch die gesamte Apparatur zur Bestimmung der Länge des Drahtvierpols und somit zur Ermittlung der Flugzeit durch das Ionenführungssystem für kinetische Energien der HBr⁺-Ionen im Laborkoordinatensystem von 7.5 eV, 11.25 eV und 15 eV. Die aus dem Fit resultierende Länge l_{DVP} ist jeweils rechts neben dem Fit angegeben.

Es ergibt sich folglich eine Länge von rund 37 cm, was sehr gut mit den realen Abmessungen übereinstimmt. Diese Übereinstimmung war jedoch nicht von vornherein zu erwarten, da die vorgestellte Messmethodik eine effektive Länge – also eine direkt auf die Trajektorien der Ionen bezogene Wegstrecke – ermittelt. Es stellt sich hier die Frage, ob bei kleineren kinetischen Energien die mit dieser Methode bestimmte Flugstrecke größer wird, da die langsam oszillierenden Bewegungen im Drahtvierpol in

ihrem Radius größer werden und somit der Weg durch das Ionenführungssystem länger wird. Weiterführende Messungen zur Beantwortung dieser Frage erfolgten jedoch nicht.

Unter Verwendung der nun bekannten Flugstrecke im Drahtvierpol lässt sich in Analogie zu den NH_3^+ -Experimenten die Flugzeit in Abhängigkeit der kinetischen Energie nach (4-4) berechnen. Diese Werte sind in Abb. 4-25 dargestellt.

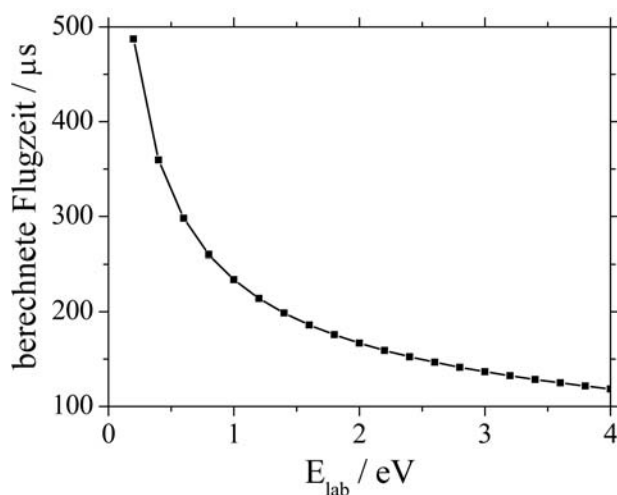


Abb. 4-25 Flugzeiten der HBr^+ -Ionen durch den Drahtvierpol in Abhängigkeit der kinetischen Energie E_{lab} (bezogen auf das Laborkoordinatensystem).

Mit bekannter Teilchenzahldichte und Reaktionszeit können nun Rotations- und Stoßenergieeffekte der Protonentransferreaktion quantitativ erfasst werden. Die experimentelle Vorgehensweise zur Untersuchung von Rotationseinflüssen bei verschiedenen Stoßenergien bestand darin, die Ionen bei konstanter Stoßenergie über die R(1)- bis R(5)-Pumplinie zustandsselektiv zu präparieren und jeweils die Reaktion mit dem CO_2 hinsichtlich der prozentualen Ausbeute zu erfassen. Dies wurde dann für verschiedene Stoßenergien im c.m.-Stoßenergiebereich von 0.28 eV bis 0.85 eV wiederholt. Die andere Möglichkeit der Messung – bei jeweils gleich bleibender Rotationsanregung die Stoßenergie zu variieren – wurde ebenfalls getestet und ergab erwartungsgemäß dieselben Ergebnisse.

In Abb. 4-26 sind die absoluten Wirkungsquerschnitte der Protonentransferreaktion gegen die c.m.-Energie unter Verwendung von HBr^+ -Ionen aufgetragen, welche über die R(1)- bis R(5)-Pumplinie erzeugt wurden. Dies entspricht einer mittleren Rotationsenergie von 1.4 meV bis 25.1 meV, wie in Kapitel 2.1.1 berechnet. Die Reproduzierbarkeit der angegebenen Werte liegt bei 25 % für Stoßenergien oberhalb von 0.28 eV und steigt auf 50 % für $E_{\text{c.m.}} = 0.28 \text{ eV}$. Im Anhang sind in Tab. 8-2 die dargestellten Werte tabellarisch zusammengefasst.

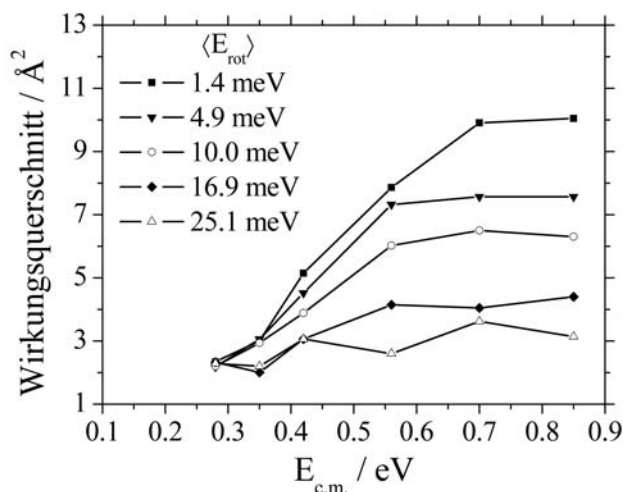


Abb. 4-26 $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Br} + \text{HOCO}^+$: Absolute Wirkungsquerschnitte der Reaktion in Abhängigkeit der c.m.-Stoßenergie für unterschiedlich starke Rotationsanregung der HBr^+ -Ionen.

Der Wirkungsquerschnitt in Abb. 4-26 nimmt offensichtlich bei Rotationsenergien unterhalb 16.9 meV mit der Stoßenergie deutlich zu und konvergiert gegen einen Maximalwert für die höchsten Stoßenergien. Wie stark der Anstieg der Kurven ist sowie die Höhe des angestrebten Maximalwerts hängt hierbei eindeutig von der Rotationsanregung ab. Je geringer die mittlere Rotationsenergie der HBr^+ -Ionen ist, desto stärker steigt der Wirkungsquerschnitte bei zunehmender Stoßenergie an und desto größer ist der Maximalwirkungsquerschnitt.

Die nachfolgende Abbildung stellt die in Abb. 4-26 angegebenen Wirkungsquerschnitte als Funktion der mittleren Rotationsenergie $\langle E_{rot} \rangle$ für verschiedene c.m.-Stoßenergien dar, um die Rotationsabhängigkeit in Verbindung mit der Stoßenergie besser zu veranschaulichen.

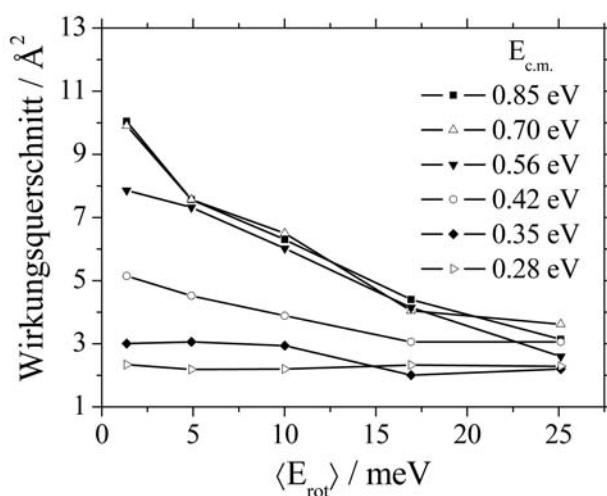


Abb. 4-27 Absolute Wirkungsquerschnitte als Funktion der mittleren Rotationsenergie für verschiedene Stoßenergien.

Für die geringste Stoßenergie von 280 meV ist kaum eine Änderung des Wirkungsquerschnitts bei steigender Rotationsanregung zu sehen. Im deutlichen Gegensatz dazu nimmt der Wirkungsquerschnitt bei der höchsten c.m.-Stoßenergie von 850 meV um etwa 65 % von 10 \AA^2 auf 3.5 \AA^2 ab. Für die Stoßenergien zwischen den beiden Extremwerten besteht ein nicht linearer Zusammenhang hinsichtlich des stärker werdenden Einflusses der Rotationsanregung zu höheren Stoßenergien. Hier sei auf Abb. 4-26 verwiesen, in welcher dieser Zusammenhang deutlicher zu erkennen ist.

Zusätzlich zu den bisher dargestellten Untersuchungen, wurde die Reaktion auch bei einer noch geringeren Stoßenergie von 160 meV analysiert, wie in Abb. 4-28 ersichtlich. Hier sind relative Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der mittleren Rotationsenergie für $E_{c.m.} = 160 \text{ meV}$, 280 meV und 350 meV dargestellt.

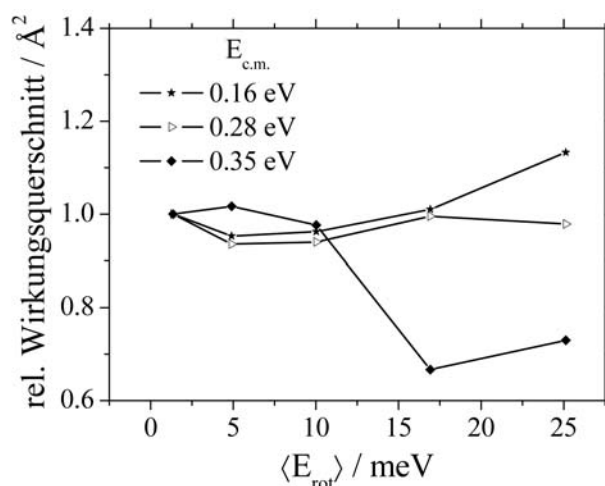


Abb. 4-28 Darstellung relativer Wirkungsquerschnitte als Funktion der mittleren Rotationsenergie für c.m.-Stoßenergien von 160 meV, 280 meV und 350 meV.

Die Experimente bei $E_{c.m.} = 160 \text{ meV}$ fanden jedoch unter geänderten experimentellen Bedingungen mit einer rf-Frequenz von 3.3 MHz und einer rf-Amplitude von etwa 150 V unter Verwendung der alten rf-Spannungsversorgung statt. Auf eine Angabe absoluter Wirkungsquerschnitte wird deshalb verzichtet, und es werden statt dessen nur relative Werte verglichen. Dabei wird jede Messreihe, bestehend aus fünf Wirkungsquerschnitten für die Rotationsanregung der HBr^+ -Ionen von der R(1)- bis zur R(5)-Pumplinie, durch den Wirkungsquerschnitt bei der geringsten mittleren Rotationsenergie (R(1)) dividiert. Durch diese Vorgehensweise werden sämtliche experimentellen Einflüsse auf die verschiedenen Messreihen annulliert und es verbleibt im Vergleich der Messreihen miteinander die reine Aussage über die relative Rotationsabhängigkeit (unter der Annahme, dass innerhalb einer Messreihe keine experimentellen Parameter schwanken).

Die Werte in Abb. 4-28 weisen in Ergänzung der bisher dargestellten Ergebnisse sogar einen leichten Anstieg des Wirkungsquerschnitts mit der Rotationsenergie bei einer c.m.-Stoßenergie von 160 meV auf. Dies deutet daraufhin, dass unterhalb einer gewissen Stoßenergie zusätzliche Rotationsenergie die Reaktion fördert und oberhalb dieser Schwellenergie diese hemmt.

Eine erste, mögliche Erklärung der experimentellen Beobachtungen ist die Annahme eines stoßenergieabhängigen Reaktionsmechanismus, welcher bei geringen c.m.-Stoßenergien kleiner 0.3 eV über einen längerlebigen Komplex verläuft. In diesem kann sich die Rotationsenergie des HBr^+ -Ions verteilen und steht somit der Reaktion zur Verfügung. Folglich kann eine Erhöhung des Wirkungsquerschnitts mit steigender Rotationsanregung der Ionen beobachtet werden. Dagegen ist bei c.m.-Stoßenergien größer 0.3 eV der gebildete Komplex nicht langlebig genug, um die Rotationsenergie in den Reaktionsverlauf einfließen zu lassen. Hierbei überwiegt der reaktionsbehindernde Einfluss der Rotation, da bei steigender Rotationsanregung der Ionen, diese sich immer schneller aus einer optimalen Lage relativ zum CO_2 herausdrehen. Über diese Position der Reaktionspartner kann hier, aufgrund fehlender quantenchemischer Rechnungen, keine Aussage getroffen werden. Es ist aber mit Sicherheit davon auszugehen, dass die Reaktionswahrscheinlichkeit auch von der relativen Lage der Teilchen zueinander abhängig ist.

Eine zweite, eher klassische Betrachtungsweise der experimentellen Beobachtungen führt über den Drehimpuls des Ions bzw. Reaktionssystems. Hier stellt sich zuerst die Frage, ob der Drehimpuls des Ions in der selben Größenordnung, wie der des Reaktionssystems aus $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2$ liegt. Aufgrund der Impulserhaltung würde in diesem Fall der Gesamtdrehimpuls des Komplexes, welcher sich im ersten Reaktionsschritt bildet, maßgeblich vom Drehimpuls des Ions beeinflusst. Zur Beantwortung dieser Frage werden im Folgenden die beiden Drehimpulse berechnet und gegenübergestellt.

Wie in 2.3 beschrieben erfolgt die Annäherung des Ions an den neutralen Reaktionspartner meist in einer Rotationsbewegung, sodass das Reaktionssystem einen Drehimpuls L besitzt. Dieser ist nach (2-44) definiert als

$$L_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2} = \mu_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2} \cdot v_{\text{c.m.,HBr}^+-\text{CO}_2} \cdot b_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2} \quad (4-14)$$

und kann mit

$$v_{\text{c.m.,HBr}^+-\text{CO}_2} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{\text{c.m.}}}{\mu_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2}}} \quad (4-15)$$

und

$$b_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2} = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \quad (4-16)$$

umgeformt werden zu

$$L_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{c.m.} \cdot \mu_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2} \cdot \sigma}{\pi}} \quad (4-17)$$

Mit $\mu_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2} = 4.375 \cdot 10^{-26}$ kg kann für gegebene Stoßenergien $E_{c.m.}$ und Wirkungsquerschnitte σ der Drehimpuls berechnet werden. Wenn für σ , wie in diesem Fall, experimentelle Werte vorliegen, so werden diese in der Berechnung verwendet. Alternativ könnten auch Wirkungsquerschnitte basierend auf den kinetischen Theorien aus Kapitel 2.3 verwendet werden, wobei diese dann, für die hier untersuchte endotherme Reaktion, nur einer groben Abschätzung von L dienen können.

Der Betrag des Drehimpulsvektors des Ions, im Folgenden vereinfacht als L_{HBr^+} bezeichnet, ergibt sich direkt aus der mittleren Rotationsenergie und der Rotationskonstante über

$$L_{\text{HBr}^+} = \sqrt{N^+ \cdot (N^+ + 1)} \cdot \hbar = \sqrt{\frac{\langle E_{rot} \rangle}{B_{\text{HBr}^+}}} \cdot \hbar \quad (4-18)$$

Die Auftragung des Drehimpulses des Reaktionssystems gegen die c.m.-Stoßenergie unter Verwendung der Wirkungsquerschnitte für $\langle E_{rot} \rangle = 1.4$ meV ergibt den Graphen in Abb. 4-29. Zusätzlich ist darin der Drehimpuls des Ions bei Präparation über die R(5)-Pumplinie durch eine waagerechte Linie angegeben.

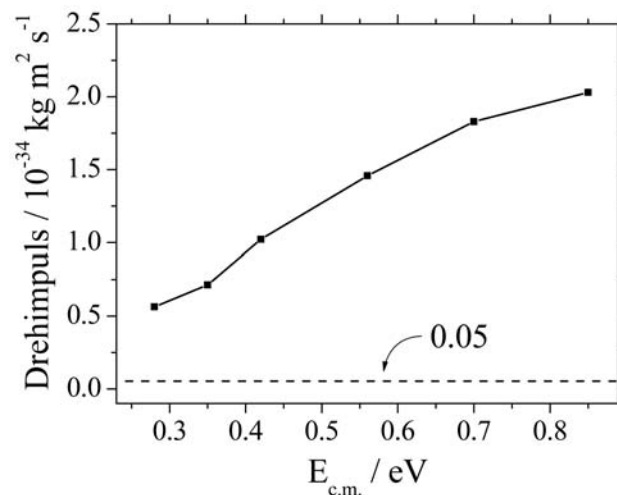


Abb. 4-29 Drehimpuls des Reaktionssystems $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2$ als Funktion der c.m.-Stoßenergie sowie der Drehimpuls des Ions, welches über die R(5) Pumplinie erzeugt wurde (gestrichelte, waagerechte Linie).

Diese Abbildung zeigt eindeutig, dass selbst bei der höchsten Rotationsanregung, das Ion einen deutlich kleineren Drehimpuls als das Reaktionssystem besitzt. Folglich ist der Einfluss auf den Gesamtdrehimpuls des aus den Edukten entstehenden Komplexes vernachlässigbar und dies kann nicht die Ursache für die beobachteten Rotationseffekte bei verschiedenen Stoßenergien sein.

Der dritte Erklärungsansatz, basierend auf Überlegungen von Sathyamurthy [159], vereint die ersten beiden Ansätze teilweise. Statt der Drehmomente sollen nun die zugehörigen Winkelgeschwindigkeiten vom Reaktionssystem ($\omega_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2}$) und den HBr^+ -Ion (ω_{HBr^+}) verglichen werden. Die Berechnung dieser Größen erfolgt definitionsgemäß unter Verwendung der jeweiligen Trägheitsmomente, wie in (4-19) und (4-20) vorgeführt.

$$\omega_{\text{HBr}^+} = \frac{L_{\text{HBr}^+}}{I_{\text{HBr}^+}} = \frac{L_{\text{HBr}^+}}{\mu_{\text{HBr}^+} \cdot r_{\text{HBr}^+}^2} \quad (4-19)$$

$$\omega_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2} = \frac{L_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2}}{I_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2}} = \frac{L_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2}}{\mu_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2} \cdot b_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2}^2} \quad (4-20)$$

Die Größen in (4-20) wurden bereits weiter oben beschrieben, in (4-19) werden $\mu_{\text{HBr}^+} = 1.640 \cdot 10^{-27}$ kg und $r_{\text{HBr}^+} = 1.471 \cdot 10^{-10}$ m [57] eingesetzt. Die daraus resultierenden Winkelgeschwindigkeiten zeigt Abb. 4-30, wobei die gestrichelten Geraden den Winkelgeschwindigkeiten der HBr^+ -Ionen für die verschiedenen Pumplinien R(1) bis R(5) entsprechen.

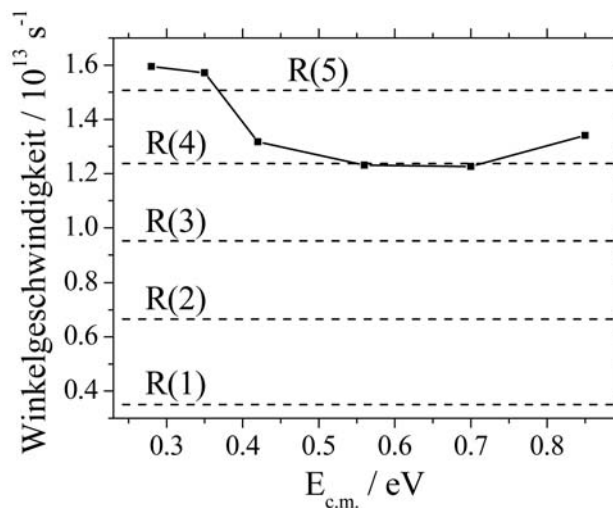


Abb. 4-30 Auftragung der Winkelgeschwindigkeiten des Reaktionssystems (Punkte) und der HBr^+ -Ionen (gestrichelte Geraden), welche über die Pumplinien R(1) bis R(5) erzeugt wurden.

Wie diese Abbildung sehr eindrucksvoll zeigt, ist die Winkelgeschwindigkeit, die über die R(5)-Pumplinie erzeugten Ionen, über den gesamten c.m.-Stoßenergiebereich annähernd gleich groß oder größer als die Winkelgeschwindigkeit des Reaktionssystems. Für Ionen, die mithilfe der R(4)-Linie präpariert wurden, sind in einem Bereich von etwa 0.4 eV bis 0.85 eV $\omega_{\text{HBr}^+-\text{CO}_2}$ und ω_{HBr^+} nahezu identisch. Dagegen ist die Winkelgeschwindigkeit der Ionen, die mit einer noch geringeren Rotationsenergie erzeugt wurden, immer geringer als die des HBr^+-CO_2 -Systems. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass die Kurve in der Abbildung nicht den Anspruch einer rein quantitativen Aussage erhebt. Sie lässt aber auf jeden Fall die Schlussfolgerung zu, dass die betrachteten Winkelgeschwindigkeiten in der gleichen Größenordnung liegen und deshalb in ihren Effekten vergleichbar sind.

In [159] wird für die Reaktion zweier Neutralteilchen theoretisch vorhergesagt, dass der Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion bei steigender Rotationsanregung abnimmt, da die zusätzliche Rotation eines der Reaktanden, diesen immer wieder aus einer reaktionsoptimalen Position herausdreht. Wird die Rotationsanregung jedoch weiter erhöht, nimmt auch die Winkelgeschwindigkeit dieses Reaktanden weiter zu und erreicht schließlich den Wert der Winkelgeschwindigkeit des Gesamtreaktionssystems. Ist dieser Punkt erreicht, so rotiert der Reaktand relativ zum Reaktionspartner nicht mehr, sondern steht still. Unter diesen Bedingungen sollte der Wirkungsquerschnitt der Reaktion wieder den Wert annehmen, wie er ohne Reaktionsanregung des Reaktanden war.

Werden diese Überlegungen auf die hier beschriebene Protonentransferreaktion übertragen, so liefert Abb. 4-30 eine Erklärung für die beobachteten Rotationseffekte. Bei hohen mittleren Rotationsenergien von 16.9 meV oder 25.1 meV sind die Winkelgeschwindigkeiten über den gesamten c.m.-Stoßenergiebereich in etwa identisch. Bewegt sich in diesem Fall das HBr^+ -Ion in eine reaktionsgünstige Position um das CO_2 , so verändert das Ion – trotz der hohen Rotationsanregung – die relative Lage zum Reaktionspartner nicht und es kommt zu einer Reaktion. Je stärker sich jedoch die Winkelgeschwindigkeiten unterscheiden, desto stärker rotiert das Ion relativ zum CO_2 gesehen und desto schneller rotiert das Ion aus einer optimalen Position heraus. Unter diesen Bedingungen ist die c.m.-Stoßenergie entscheidend für den Wirkungsquerschnitt der Reaktion. Entsprechend des endothermen Charakters des Protonentransfers wird dieser dann durch hohe Energien begünstigt.

In Analogie zu den NH_3^+ -Experimenten kann auch hier die vereinfachte Umrechnung von Wirkungsquerschnitten in Geschwindigkeitskonstanten nach (2-48) erfolgen. Dies ermöglicht den Vergleich mit publizierten Geschwindigkeitskonstanten, welche von Ferguson und Mitarbeitern in einem nicht rotationszustandselektiven Experiment erhalten wurden [160]. In Abb. 4-31 sind einige der in dieser Arbeit bestimmten Werte sowie die Daten von Ferguson als Funktion der c.m.-Stoßenergie dargestellt.

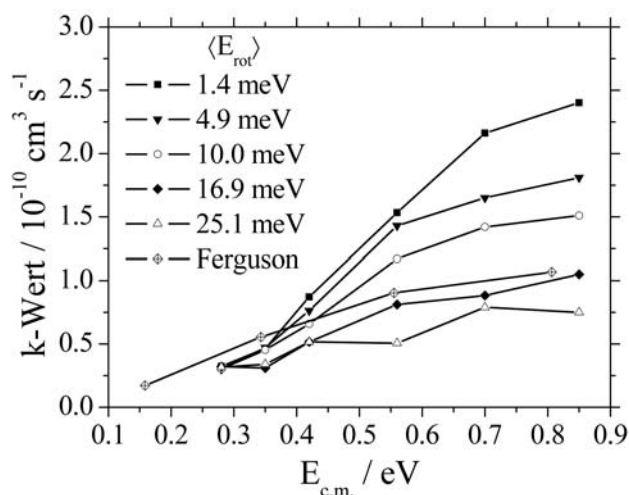


Abb. 4-31 Absolute Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit für verschiedene Rotationsenergien und aus [160] entnommene Werte in Abhängigkeit der c.m.-Stoßenergie.

Eindeutig erkennbar ist der gemeinsame Trend zwischen den publizierten und den hier bestimmten k -Werten, welche mit steigender Stoßenergie größer werden. Auffällig ist die sehr gute Übereinstimmung von Fergusons Werten mit den bei $\langle E_{rot} \rangle = 25.1 \text{ meV}$ erhaltenen k -Werten hinsichtlich der Stoßenergieabhängigkeit. Die beiden Kurven verlaufen identisch und unterscheiden sich nur in ihrer absoluten Lage um ca. 30 %, was jedoch innerhalb der Fehlergrenzen beider Experimente liegt.

Wird die Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ und die zugehörige Rotationsenergie der HBr^+ -Ionen in Fergusons Experiment berücksichtigt, ergibt sich eine mittlere Rotationsenergie von $2 \cdot 1/2 k_B T = 26 \text{ meV}$. Dies entspricht in etwa der Rotationsenergie von 25.1 meV , welche die HBr^+ -Ionen besitzen, die über die R(5)-Pumplinie erzeugt wurden und erklärt somit die Gleichheit beider Datensätze.

Der Vergleich der k -Werte mit denen der Langevin-, ADO- oder „locked dipole“-Theorie ist nur bedingt sinnvoll, da diese Theorien für exotherme Reaktionen aufgestellt wurden. Für die Protonentransferreaktion von HBr^+ mit CO_2 ergibt sich beispielsweise ein Langevin- k -Wert von $7.48 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, welcher um einen Faktor 3 größer ist, als die größten hier gemessenen k -Werte. Dieser Unterschied ist aufgrund des endothermen Charakters der Reaktion allerdings nicht weiter verwunderlich.

4.3 Die exotherme Reaktion von HBr^+ -Ionen mit CO

Zur Überprüfung des Einflusses der Rotationsanregung bei einer exothermen Reaktion mit zustandsselektierten HBr^+ -Ionen wurde erneut eine Protonentransferreaktion gewählt. Hierbei schien die Reaktion mit Kohlenmonoxid geeignet, welche mit 39.57 kJ/mol bzw. 0.41 eV exotherm ist.



Genau wie das HOCO^+ -Ion wurde auch das HCO^+ -Ion aufgrund seiner interstellaren Bedeutung intensiv theoretisch und experimentell untersucht ([161] und dortige Literaturangaben 5 - 27). Darüber hinaus spielt dieses Ion bei Verbrennungsprozessen von Kohlenwasserstoffen eine entscheidende Rolle [162,163]. Auch aus historischer Sicht nimmt dieses Ion eine besondere Stellung ein, da es das erste im Weltall entdeckte mehratomige Ion ist [164]. Strukturell unterscheidet sich das HCO^+ - vom HOCO^+ -Ion dadurch, dass das H-Atom an den Kohlenstoff und nicht den Sauerstoff gebunden ist, da dies die energetisch günstigere Konfiguration darstellt [165]. Abb. 4-32 zeigt die entsprechende Geometrie des Ions.



Abb. 4-32 Struktur des HCO^+ -Ions basierend auf ab initio Rechnungen in [165].

Die Reaktionsenthalpie der Reaktion (4-12) wurde in Analogie zu Reaktion (4-11) bestimmt. Dabei wurden die folgenden thermodynamischen Werte verwendet:

$$\Delta H_{f,0\text{K}}(\text{Br}) = 117.9 \text{ kJ/mol} [148]$$

$$\Delta H_{f,0\text{K}}(\text{HCO}^+) = 824.66 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{f,0\text{K}}(\text{HBr}^+) = 1096 \text{ kJ/mol} [148]$$

$$\Delta H_{f,0\text{K}}(\text{CO}_2) = -393.14 \text{ kJ/mol} [148].$$

Auch hier variieren die tabellierten Standardbildungsenthalpien des Protonentransferprodukts, im Gegensatz zum HOCO^+ jedoch nur in geringem Maße. Der angegeben Werte von 824.66 kJ/mol resultiert aus $\Delta H_{f,0\text{K}}(\text{HCO}) = 43.12 \text{ kJ/mol}$ [150,166] unter Addition der Ionisierungsenergie von $IE_{\text{HCO}} = 781.53 \text{ kJ/mol}$ [148]. Demgegenüber steht der Wert aus [149] mit $\Delta H_{f,0\text{K}}(\text{HCO}^+) = 829.3 \text{ kJ/mol}$, welcher zu einer Reaktionsenthalpie von -0.36 eV führt. Dieser Wert weicht jedoch nur gering von dem in (4-21) angegebenen ab, sodass für die Reaktion $\Delta H_{\text{R}} = -0.41 \text{ eV}$ verwendet wird.

Nachfolgend ist ein Massenspektrum dargestellt, welches alle bei der Reaktion auftretenden Ionenspezies zeigt.

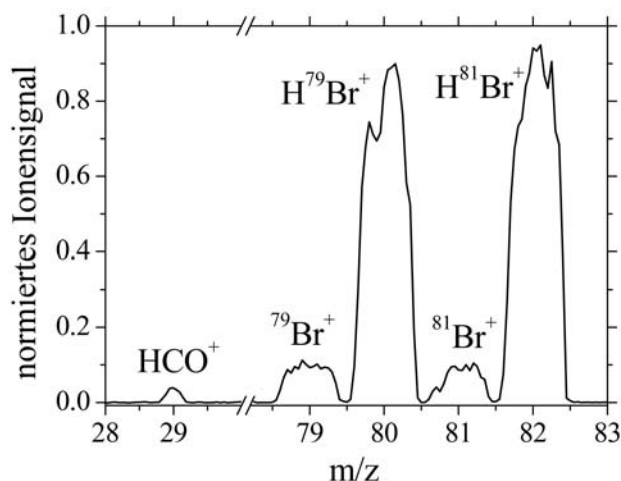


Abb. 4-33 Massenspektrum der Reaktion (4-21).

Neben Br⁺- und HBr⁺-Ionen ist offensichtlich nur das Protonentransferprodukt HCO⁺ mit m/z = 29 zu sehen. Dies bestätigt die Erwartungen, da die Reaktion bereits in einer früheren Arbeit der Arbeitsgruppe untersucht wurde [154]. Die damaligen Experimente erfolgten allerdings bei einer nicht genau definierten kinetischen Energie $E_{lab} > 10$ eV. Zusätzlich lässt der Vergleich der Ionisierungsenergien von CO₂ (13.8 eV [148]) und CO (14.0 eV [148]) darauf schließen, dass die Ladungstransferreaktion mit dem CO erst bei noch höheren Stoßenergien als bei der Reaktion HBr⁺ + CO₂ zu beobachten sein wird, was ebenfalls im Einklang mit dem dargestellten Massenspektrum steht.

Die Untersuchung der Reaktion (4-21) erfolgte unter den selben experimentellen Bedingungen wie im endothermen HBr⁺-System. Der Ionisierungspunkt befand sich etwa 2 mm von Linse L2 entfernt, die Laserpulsenergie lag um 100 μJ, die rf-Frequenz betrug 5 MHz und die rf-Amplitude wurde entsprechend der kinetischen Energie der HBr⁺-Ionen so gewählt, dass die maximale Transmission durch das Ionenführungssystem gewährleistet ist. Der CO-Druck betrug etwa $1.2 \cdot 10^{-4}$ mbar, wobei in dieser Angabe der experimentell bestimmte Kalibrierfaktor für CO von 0.95 bereits einberechnet ist.

Das Vorliegen von Einzelstoßbedingungen wurde bei Drücken von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-4}$ mbar überprüft. Wie nachfolgende Abbildung zeigt, stimmen die experimentell ermittelten, prozentualen Ausbeuten über den gesamten Druckbereich sehr gut mit den berechneten Ausbeuten für einen k -Wert von $1.54 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ überein.

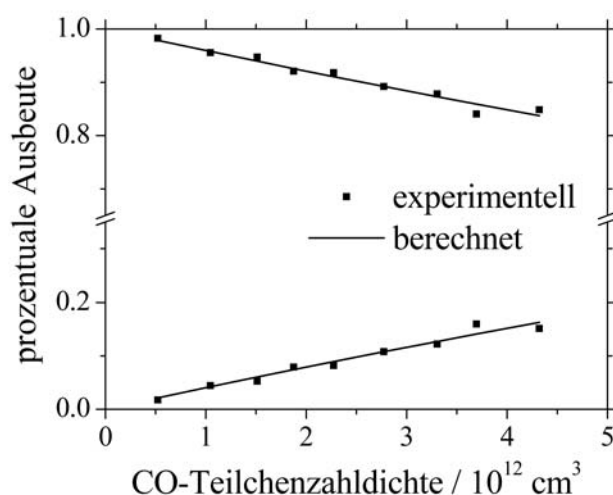


Abb. 4-34 $\text{HBr}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Br} + \text{HCO}^+$: Test auf Einzelstoßbedingungen bei der Reaktion in einem Druckbereich von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-4}$ mbar.

In Analogie zum vorhergehenden Kapitel wird nun zuerst auf die Stoßenergieabhängigkeit der Reaktion für verschiedene Rotationsanregungen eingegangen. Dazu sind in Abb. 4-35 absolute Wirkungsquerschnitte als Funktion der c.m.-Stoßenergie im Bereich von 0.15 eV bis etwa 0.62 eV dargestellt.

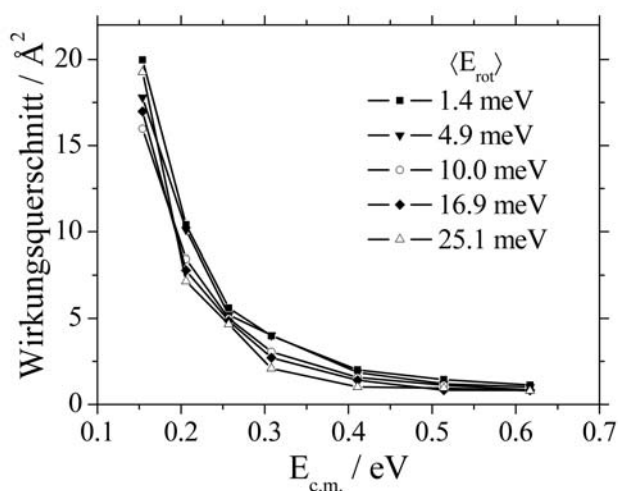


Abb. 4-35 Absolute Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der c.m.-Stoßenergie für unterschiedlich starke Rotationsanregung der HBr^+ -Ionen.

Die dargestellten Werte dieser Abbildung sind tabellarisch im Anhang in Tab. 8-3 zusammengefasst. Es ergibt sich die für eine exotherme Reaktion charakteristische, starke Zunahme des Wirkungsquerschnitts bei kleinen Stoßenergien, wobei die experimentell ermittelten Werte ungefähr um einen Faktor 10 unterhalb des Langevin-Limits liegen. Weiterhin ist im Vergleich zur endothermen Reaktion der HBr^+ -Ionen mit CO_2 keine

mit der Stoßenergie variierende Rotationsabhängigkeit erkennbar, wie auch Abb. 4-36 zeigt. Hier sind die Wirkungsquerschnitte als Funktion von $\langle E_{rot} \rangle$ aufgetragen.

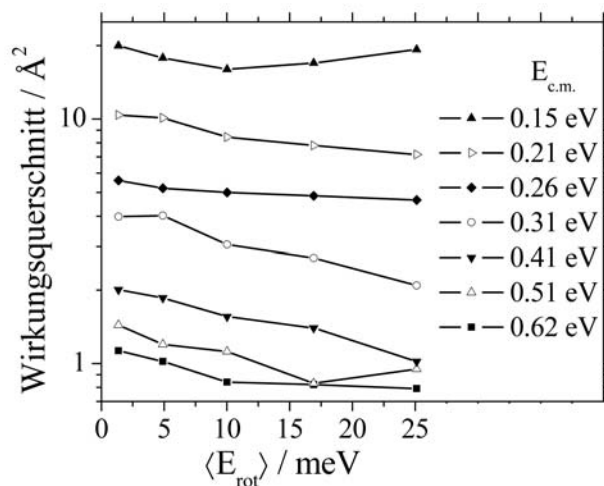


Abb. 4-36 Absolute Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der mittleren Rotationsenergie für verschiedene c.m.-Stoßenergien.

Für die endotherme Protonentransferreaktion mit CO_2 zeigt Abb. 4-27 bei dieser Art der Auftragung der Werte eine deutliche Abnahme des Wirkungsquerschnitts, vor allem bei hohen Stoßenergien. Dagegen ist in Abb. 4-36 eine geringere Abnahme des Wirkungsquerschnitts bei steigender Rotationsanregung zu sehen. Dies ist, prozentual betrachtet, für alle untersuchten Stoßenergien in etwa gleich, was in nachfolgender Abbildung noch deutlicher wird. Darin sind alle Kurven aus Abb. 4-36 auf den Wirkungsquerschnitt der geringsten mittleren Rotationsenergie normiert dargestellt.

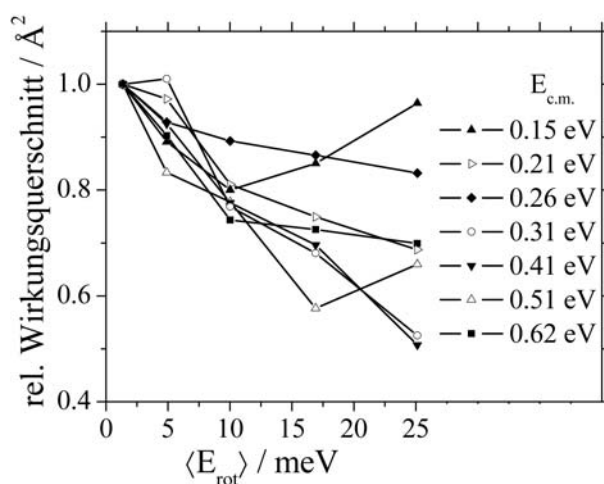


Abb. 4-37 Auf den Wirkungsquerschnitt bei der geringsten Rotationsanregung normierte Darstellung der Werte aus Abb. 4-36.

Dieser Graph zeigt eindeutig, dass alle Wirkungsquerschnitte bei Erhöhung der mittleren Rotationsenergie der HBr^+ -Ionen von 1.3 meV auf 25.1 meV im Mittel um 30 % abnehmen. Der Anstieg des Wirkungsquerschnitts bei der kleinsten Stoßenergie wird hierbei vernachlässigt und als im Rahmen der Messfehler liegender Ausreißer betrachtet, welcher durch die Normierung zu stark betont wird.

Die Abnahme des Wirkungsquerschnitts mit steigender Rotationsenergie steht offensichtlich im Einklang mit der Annahme der Äquivalenz zwischen Rotations- und Stoßenergie. Jedoch in Anbetracht der Tatsache, dass auch bei der endothermen Reaktion mit CO_2 eine Abnahme des Wirkungsquerschnitts bei höherer Rotationsanregung beobachtet wird, ist fraglich, ob diese Äquivalenzschlussfolgerung korrekt ist. Genauso gut können Rotations- und Stoßenergie den Reaktionsverlauf unterschiedlich beeinflussen – wobei es bei exothermen Ionen-Molekül-Reaktionen zu einer gleichsinnigen, negativen Störung der Reaktion kommt.

Durch die Auftragung der Wirkungsquerschnitte gegen die Gesamtenergie E_{tot} der HBr^+ -Ionen, also der Summe aus Stoß- und mittlere Rotationsenergie, in Abb. 4-38 wird die gleichsinnige Auswirkung der beiden Energien noch einmal verdeutlicht. Alle Werte liegen in etwa auf der selben Kurve, was nichts anderes bedeutet, als dass die Rotations- und Translationsenergie den gleichen Einfluss auf den Wirkungsquerschnitt haben.

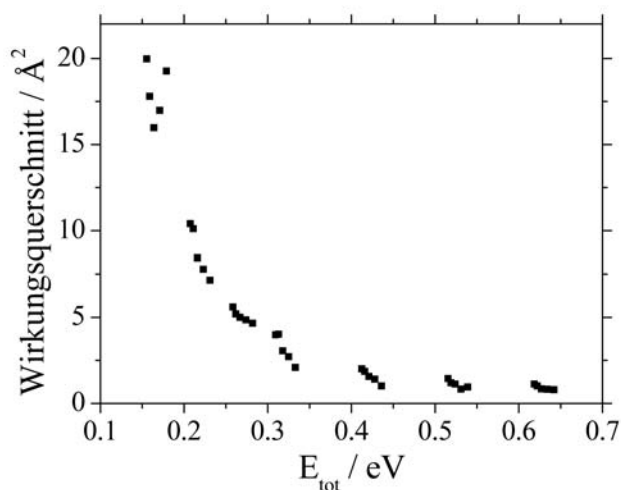


Abb. 4-38 Darstellung der absoluten Wirkungsquerschnitte als Funktion der Gesamtenergie E_{tot} der HBr^+ -Ionen.

Auch für diese Reaktion werden die Winkelgeschwindigkeiten des Reaktionssystems und der HBr^+ -Ionen verglichen, um die Gültigkeit des Modells „der gleichen Winkelgeschwindigkeiten“ aus Kapitel 4.2 zu überprüfen. Die jeweiligen Geschwindigkeiten sind in Abb. 4-39 dargestellt. In Analogie zu Abb. 4-30 entsprechen die gestrichelten

Geraden den Winkelgeschwindigkeiten der HBr^+ -Ionen für die Pumplinien R(1), R(3) und R(5). Die Punkte stehen für die berechneten Werte des Reaktionssystems.

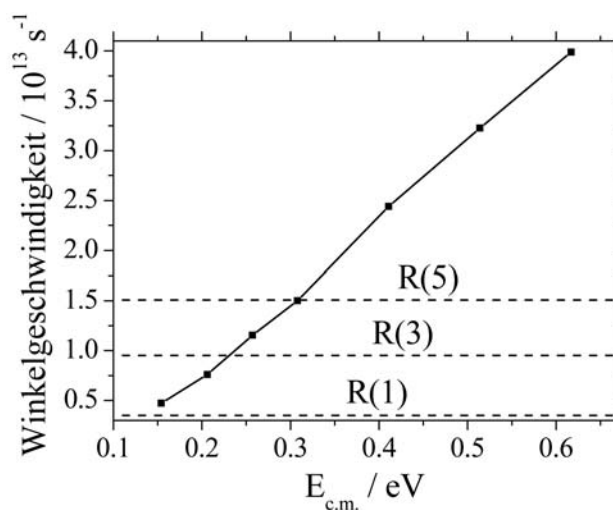


Abb. 4-39 Auftragung der Winkelgeschwindigkeiten des Reaktionssystems (Punkte) und der HBr^+ -Ionen (gestrichelte Geraden).

Im Gegensatz zur endothermen Protonentransferreaktion steigt für die exotherme die Winkelgeschwindigkeit des Reaktionssystems offensichtlich stark mit steigender c.m.-Stoßenergie an. Dies hat zur Folge, dass auch bei der höchsten Rotationsanregung der HBr^+ -Ionen, diese ab einer c.m.-Stoßenergie von etwa 0.3 eV eine kleinere Winkelgeschwindigkeit als das Reaktionssystem haben und folglich auch die Ionen mit der höchsten Rotationsenergie die Reaktion behindern. Da die Berechnungen jedoch nicht exakt die Realität widerspiegeln werden, kann es sein, dass die tatsächliche Winkelgeschwindigkeit des Systems sogar größer ist als $1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Somit würde jegliche Rotationsanregung über den gesamten Stoßenergiebereich die Reaktion behindern.

Die Aussage der nicht quantitativen Gültigkeit des Modells betrifft selbstverständlich auch Abb. 4-30, welche die Situation der endothermen Reaktion darstellt. Der entscheidende Unterschied ist jedoch, dass in Abb. 4-39 die Winkelgeschwindigkeit des Systems stark ansteigt und somit bei geringer Erhöhung der Stoßenergie schnell deutlich oberhalb der Winkelgeschwindigkeit der Ionen liegt. Im Gegensatz dazu ändert sich die Winkelgeschwindigkeit des endothermen Systems nur gering. Sie verläuft eher parallel zu den Winkelgeschwindigkeiten des Ions über den gesamten Stoßenergiebereich. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass die Wirkungsquerschnitte der endothermen Reaktion eine sehr stoßenergieabhängige Rotationsabhängigkeit zeigen, die der exothermen Reaktion jedoch nicht.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig eine endotherme Ionen-Molekül-Reaktion mit rotationszustandsselektierten Ionen hinsichtlich ihrer Rotationsabhängigkeit untersucht und dabei neue Erkenntnisse über die Auswirkung unterschiedlich starker Rotationsanregung der Ionen gewonnen. Hierzu wurde die Reaktion von HBr^+ -Ionen mit neutralem CO_2 gewählt, bei welcher nur der Protonentransfer beobachtet werden konnte. Vergleichend dazu wurde ebenfalls die exotherme Protonentransferreaktion von HBr^+ -Ionen mit CO analysiert. Für beide Reaktionen wurden absolute Wirkungsquerschnitte und Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der mittleren Rotationsenergie der Ionen im Bereich von 1 meV bis 25 meV bestimmt. Dies erfolgte für verschiedene c.m.-Stoßenergien im Bereich von etwa 0.2 eV bis 0.9 eV.

Als Vorarbeit zu diesen Experimenten wurde die von Waiczies entwickelte Hochvakuumapparatur [38] basierend auf Erkenntnissen aus der Untersuchung der exothermen Protonentransferreaktion von Ammoniak-Ionen mit neutralem Ammoniak modifiziert. Die Ionen wurden hierbei in einem (2+1) REMPI-Prozess unter Verwendung des $Q_3(3)$ -Übergangs zustandsselektiv im Schwingungsgrundzustand präpariert [43,67].

Der Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion nimmt von 73 \AA^2 bei der geringsten c.m.-Stoßenergie von 0.25 eV auf 9 \AA^2 bei $E_{c.m.} = 5 \text{ eV}$ ab. Diese Werte stimmen sehr gut mit publizierten Werten [39,40] überein, sofern der ab $E_{c.m.} = 1 \text{ eV}$ zunehmende Einfluss der Ladungstransferreaktion berücksichtigt wird. Als störend bei diesen Experimenten erwies sich der fokussierende Einfluss des Ionenführungssystems, welcher zu einem oszillierenden Verhalten der Wirkungsquerschnitte führte, sofern diese über einen größeren Stoßenergiebereich von einigen eV analysiert wurden. Des Weiteren erwies sich eine Abtrennung von Ionisations- und Reaktionszone als notwendig.

Aus den Erkenntnissen bei der Untersuchung dieser Protonentransferreaktion ergaben sich schließlich folgende Modifikationen der Apparatur:

- Aufbau einer Ionisationskammer inkl. eines Linsensystem zur Ioneneinjektion in den Drahtvierpol
- Einbau eines Transferlinsensystem direkt hinter dem Drahtvierpol, um alle Ionen optimal der massenselektiven Detektion zuführen zu können
- Einstellung aller Linsenspannungen sowie Ansteuerung des Quadrupolmassenspektrometers und Lasers vom Messplatzrechner
- Neukonstruktion einer rf-Spannungsversorgung mit variabler rf-Frequenz- und Amplitudeneinstellung

Für die anschließende Untersuchung der endothermen Reaktion von HBr^+ -Ionen mit CO_2 erfolgte die zustandsselektive Präparation der Ionen im Schwingungsgrundzustand des $^2\Pi_{3/2}$ -Zustandes ebenfalls in einem (2+1) REMPI-Prozess [32] und resultierte in einer schmalen Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus mit 2 bis 3 dominanten Niveaus [33]. Diese endotherme Reaktion zeigt einen deutlichen und vor allem stoßenergieabhängigen Einfluss der Rotationsanregung auf den Wirkungsquerschnitt. Bei der höchsten c.m.-Stoßenergie von 0.85 eV nimmt der Wirkungsquerschnitt um 65 % von 10 \AA^2 auf 3.5 \AA^2 ab, wenn die Stoßenergie von 1.4 meV auf 25.1 meV erhöht wird. Solch eine starke Abnahme des Wirkungsquerschnitts wurde in dieser Arbeit erstmalig beobachtet und ist deutlich größer als publizierte Rotationseffekte bei exothermen Reaktionen (z. B. [31]). Im Gegensatz dazu ist der Wirkungsquerschnitt bei einer Stoßenergie von 0.28 eV in etwa unabhängig von der Rotationsanregung der HBr^+ -Ionen und liegt bei 2.5 \AA^2 . Bei der geringsten c.m.-Stoßenergie von 0.16 eV deutet sich schließlich sogar eine Zunahme des Wirkungsquerschnitts an.

Zur Erklärung der Rotationseffekte wurden zwei Modelle entwickelt. Im ersten wird von einem stoßenergieabhängigen Reaktionsmechanismus ausgegangen. Bei geringen Stoßenergien verläuft die Reaktion über einen Komplex, welcher langlebig genug ist, um die Rotationsenergie aufzunehmen und umzuverteilen. Folglich steht diese Energie der endothermen Reaktion zur Verfügung und begünstigt den Reaktionsverlauf. Bei hohen Stoßenergien dagegen ist der Komplex nicht so langlebig und eine zunehmende Rotationsanregung der Ionen behinderte die Reaktion, da das Ion zu schnell aus einer optimalen Position zum Reaktionspartner heraus rotiert. Das zweite Modell versucht die Winkelgeschwindigkeit der Ionen und des Reaktionssystems miteinzubeziehen. Bei den beiden höchsten Rotationsanregungen der HBr^+ -Ionen mit Energien von 16.9 meV und 25.1 meV sind beide Winkelgeschwindigkeiten über den gesamten Stoßenergiebereich in etwa gleich, was nichts anderes bedeutet, als dass das HBr^+ -Ion relativ zum CO_2 nicht oder nur sehr langsam rotiert. Folglich ist der Wirkungsquerschnitt nahezu unabhängig von der Stoßenergie. Für Rotationsenergien kleiner 16.9 meV ist dagegen die Winkelgeschwindigkeit des Reaktionssystems größer, als die des Ions, was zur Folge hat, dass sich das Ion relativ zum CO_2 dreht. Unter diesen Bedingungen nimmt der Wirkungsquerschnitt mit der c.m.-Stoßenergie zu, wie für eine endotherme Reaktion erwartet.

Die hier bestimmten absoluten Wirkungsquerschnitte stimmen in ihrer Stoßenergieabhängigkeit sehr gut mit publizierten Werten überein, welche von Ferguson und Mitarbeitern ermittelt wurden [40]. Allerdings wurden diese Experimente nicht mit zustandsselektierten Ionen und nur bei einer konstanten mittleren Rotationsenergie von 26 meV durchgeführt.

Im Gegensatz zu den stoßenergieabhängigen Rotationseffekten des endothermen Systems zeigt die exotherme Reaktion mit CO eine für alle c.m.-Stoßenergien gleich

bleibende, aber nichtsdestotrotz starke Abnahme des Wirkungsquerschnitts bei steigender Rotationsanregung der HBr^+ -Ionen. Für die höchste Stoßenergie von 0.62 eV nimmt bei Erhöhung der Rotationsenergie von 1.4 meV auf 25.1 meV der Wirkungsquerschnitt um 30 % von 1.13 \AA^2 auf 0.79 \AA^2 ab. Für $E_{c.m.} = 0.21 \text{ eV}$ fällt er ebenfalls um 30 %, hierbei jedoch von 10.4 \AA^2 auf 7.2 \AA^2 , da aufgrund der geringeren Stoßenergie die absoluten Werte höher sind. Diese Beobachtungen stehen qualitativ im Einklang mit bereits publizierten Arbeiten an exothermen Reaktionen, sowohl mit zustandsselektierten [30,31], als auch nicht zustandsselektierten Ionen [27-29] und sind des Weiteren auch unter Betrachtung der Winkelgeschwindigkeiten der Ionen und des Reaktionssystems erklärbar.

Der mit dieser Arbeit erstmals mögliche Vergleich zwischen endothermer und exothermer Reaktion führt zu der Erkenntnis, dass die im Zusammenhang mit exothermen Reaktionen häufig aufgestellte Annahme der Äquivalenz von Rotations- und Stoßenergie hinterfragt werden muss. Unter bestimmten Bedingungen wurde in beiden Reaktionen der HBr^+ -Ionen eine Abnahme des Wirkungsquerschnitts bei zunehmender Rotationsanregung beobachtet. Bei der endothermen Reaktion würde jedoch immer ein ansteigender Wirkungsquerschnitt erwartet, wenn Rotations- und Stoßenergie vom System gleichermaßen genutzt werden könnten.

Die in dieser Arbeit gewonnenen neuartigen Erkenntnisse über die endotherme Reaktion weisen folglich daraufhin, dass beide Energieformen nicht in der selben Art und Weise der Reaktion zur Verfügung stehen und sich bei exothermen Reaktionen nur gleichsinnig auswirken, nicht jedoch äquivalent sind.

6 Ausblick

Die in dieser Arbeit neu gewonnenen Erkenntnisse über endotherme Ionen-Molekül-Reaktionen werfen neue Fragen auf, die es zukünftig durch weiterführende Experimente, teilweise in Verbindung mit weiteren Umbauten der Apparatur zu beantworten gilt.

In direkter Anknüpfung an die durchgeführten Messungen besteht der Wunsch die Grenzen hin zu kleineren Stoßenergien und größeren Rotationsquantenzahlen zu durchbrechen. Beides ist prinzipiell möglich und momentan nur durch die zu geringe Ionenanzahl begrenzt. Die Präparation der Ionen über die R(6)-, R(7)- und möglicherweise noch höhere Pumplinien sollte unter Nutzung von Laserpulsenergien größer 100 μJ in ausreichender Anzahl möglich sein. Bis inkl. der R(9)-Pumplinie sind die genauen Besetzungsverteilungen bekannt [33]; die mittlere Rotationsenergie kann bis auf 83.6 meV für R(9) erhöht werden. Somit kann die Frage beantwortet werden, ob die in dieser Arbeit beobachteten Einflüsse der Rotation linear auf deutlich höhere Rotationsenergien übertragbar sind.

Geringere Stoßenergien für eine weitergehende Analyse des beobachteten Anstiegs des Wirkungsquerschnitts bei steigender Rotationsenergie sind dagegen mit der aktuellen Apparatur nur schwer erreichbar. Hierzu ist eine Neukonstruktion des Linsensystems in der Ionisationskammer erforderlich, welches die langsamen Ionen besser dem Ionenführungssystem zuführt. Zusätzlich ist dann bei der Auswertung die Dopplerverbreiterung der c.m.-Stoßenergie zu berücksichtigen, da die Geschwindigkeiten von Ion und neutralem Molekül in die gleiche Größenordnung rücken.

Ein sehr vielversprechendes, zukünftiges Experiment ist die Präparation der HBr^+ -Ionen im $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand, welcher ebenfalls zustandsselektiv populiert werden kann [33]. Dies hat zur Folge, dass die endotherme Reaktion mit dem CO_2 dann mit 0.29 eV [62,167] exotherm ist. Dies stellt eine ideale Möglichkeit dar, exakt das selbe System mit identischen Reaktanden sowohl als endotherme als auch als exotherme Reaktion hinsichtlich von Rotationseffekten zu studieren.

Nicht weniger interessant ist die Beantwortung der Frage, ob die in dieser Arbeit dargestellten Einflüsse der Rotation eine Folge der Rotationsenergie oder des Drehimpulses der Ionen sind. Dieser Frage kann unter Verwendung von DBr^+ -Ionen nachgegangen werden. Bei gleichen Rotationsquantenzahlen N^+ , also gleichem Drehimpuls, besitzen diese eine andere Rotationsenergie als die HBr^+ -Ionen.

Weiterhin scheint ein Wiederaufgreifen der exothermen NH_3^+ -Protonentransferreaktion ebenfalls interessant. Rotationseffekte ließen sich hieran auch hinsichtlich des

Einflusses der beiden Quantenzahlen K und J untersuchen. Vorhergehende Arbeiten der Arbeitsgruppe ergaben, dass sich die NH_3^+ -Ionen rotationszustandsselektiv für verschiedene J zum einen mit $K = 0$ und zum anderen mit $K = J$ erzeugen lassen [43].

Eine zukünftige, mögliche Modifikation der Vakuumapparatur besteht im Einbau einer zusätzlichen Kammer inkl. einer Turbomolekularpumpe zwischen Ionisations- und Reaktionskammer. Wird diese neue Kammer dann durch Druckstufen von der davor- und dahinterliegenden abgetrennt, so ist ein Diffundieren der Gase aus Ionisations- und Reaktionszone in die jeweils andere Kammer effektiv unterbunden. Dies hat zur Folge, dass das Linsensystem z. B. dahingehend umgebaut werden kann, dass Linse L3 durch ein Einzel-Linsensystem ersetzt wird. Dies sollte eine bessere Fokussierung, insbesondere langsamer Ionen, in den Reaktionsbereich zur Folge haben. Im aktuellen Aufbau wird das Potenzial der Linse L3 konstant bei 0 V belassen, um eine Reaktion der Ionen bei nicht genau bekannten kinetischen Energien mit neutralem Gas, welches aus der Reaktionskammer diffundiert, zu verhindern. Zusätzlich kann in der neuen Kammer ein Quadrupolmassenspektrometer montiert werden, welches eine Massen-selektion der für die Reaktion verwendeten Ionen erlauben würde.

Weiterhin besteht zukünftig die Möglichkeit den Drahtvierpol gegen einen Oktopol auszutauschen. Dieser wurde in der Arbeitsgruppe entwickelt und aufgebaut und wird momentan in einem anderen Projekt hinsichtlich seiner Transmissionseigenschaften charakterisiert. Der Vorteil des Oktopols gegenüber dem Drahtvierpol besteht in der nicht fokussierenden Arbeitsweise. Die rf-Amplitude kann in diesem Fall für verschiedene kinetische Energien der Ionen konstant gehalten werden, ohne die Ionentransmission zu beeinflussen. Ein weiterer Vorteil ist der größere feldfreie Raum um die Achse des Ionenführungssystems, da das elektrische Feld mit r^6 anstatt mit r^2 , wie im Falle des Drahtvierpols, zunimmt. Die Größe r ist hierbei der Abstand zur Achse. Diesen Vorteilen steht die höhere rf-Amplitude bei gegebener rf-Frequenz gegenüber, welche für eine sichere und adiabatische Führung von Ionen unterschiedlicher Massen benötigt wird, sofern diese sich nicht um einen Faktor 50 oder mehr hinsichtlich ihrer Masse unterscheiden.

Abschließend ist festzuhalten, dass diese Arbeit ein erster, vielversprechender Schritt in das weite Themengebiet der endothermen Reaktionen rotationszustandsselektierter Ionen darstellt. Die hier beschriebenen neuen Erkenntnisse führen zu weiteren, spannenden Fragen, welche es durch zukünftige, zum Teil in diesem Kapitel bereits beschriebene Experimente zu beantworten gilt.

7 Literaturverzeichnis

1. E.E. Ferguson: *Annual Review of Physical Chemistry* **26**, 17, (1975)
2. L. Friedman: *Annual Review of Physical Chemistry* **19**, 273, (1968)
3. W.D. Watson: *Accounts of Chemical Research* **10**, 221, (1977)
4. R. Lucas: *Highlights of Astronomy* **13**, 822, (2005)
5. E. Herbst, Q. Chang, H.M. Cuppen: *Journal of Physics: Conference Series* **6**, 18, (2005)
6. E. Herbst: *NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry* **20**, 1, (2001)
7. M.J. Nicolls, M.N. Vlasov, M.C. Kelley, G.G. Shepherd: *Journal of Geophysical Research, [Space Physics]* **111**, A03304/1, (2006)
8. C.Y. Ng: *Dissociative Recombination of Molecular Ions with Electrons, [Proceedings of the American Chemical Society Symposium "Dissociative Recombination of Molecules with Electrons"]*, Chicago, IL, United States, Aug.26-30, 2001 401, (2003)
9. E.E. Ferguson: *Int.Rev.Sci.: Phys.Chem., Ser.Two* **9**, 93, (1976)
10. J. de Urquijo: *Plasma Sources Science & Technology* **11**, A86, (2002)
11. P.B. Armentrout: *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* **43**, 187, (2000)
12. D. Smith, N.G. Adams: *NATO Advanced Study Institutes Series, Series B: Physics* **B40**, 345, (1979)
13. J.A. Leary, P.B. Armentrout, Editors.: 299, (2001)
14. K.M. Ranatunga, I.D. Kerr, C.A. Adcock, G.R. Smith, M.S.P. Sansom: *Biochemical Society Transactions* **26**, S301, (1998)
15. D.C. Jacobs: *Annual Review of Physical Chemistry* **53**, 379, (2002)
16. D.C. Jacobs: *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**, 1023, (1995)
17. V. Grill, J. Shen, C. Evans, R.G. Cooks: *Review of Scientific Instruments* **72**, 3149, (2001)

18. P.J. Revell, G.F. Goldspink: *Vacuum* **34**, 455, (1984)
19. P.B. Armentrout: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19**, 571, (2004)
20. F.F. Crim: *Accounts of Chemical Research* **32**, 877, (1999)
21. W.E. Conaway, R.J.S. Morrison, R.N. Zare: *Chemical Physics Letters* **113**, 429, (1985)
22. C. Nicolas, C. Alcaraz, R. Thissen, J. Zabka, O. Dutuit: *Planetary and Space Science* **50**, 877, (2002)
23. W.E. Conaway, T. Ebata, R.N. Zare: *Journal of Chemical Physics* **87**, 3447, (1987)
24. W.E. Conaway, T. Ebata, R.N. Zare: *Journal of Chemical Physics* **87**, 3453, (1987)
25. J. Liu, B. Van Devener, S.L. Anderson: *Journal of Chemical Physics* **117**, 8292, (2002)
26. W.J. Knott, D. Proch, K.L. Kompa: *Journal of Chemical Physics* **110**, 9426, (1999)
27. A.A. Viggiano, R.A. Morris: *Journal of Physical Chemistry* **100**, 19227, (1996)
28. A.A. Viggiano, R.A. Morris, F. Dale, J.F. Paulson, K. Giles, D. Smith, T. Su: *Journal of Chemical Physics* **93**, 1149, (1990)
29. A.A. Viggiano, J.M. Van Doren, R.A. Morris, J.S. Williamson, P.L. Mundis, J.F. Paulson, C.E. Dateo: *Journal of Chemical Physics* **95**, 8120, (1991)
30. T. Glenewinkel-Meyer, D. Gerlich: *Israel Journal of Chemistry* **37**, 343, (1997)
31. S. Schlemmer, E. Lescop, J. von Richthofen, D. Gerlich, M.A. Smith: *Journal of Chemical Physics* **117**, 2068, (2002)
32. M. Penno, A. Holzwarth, K.M. Weitzel: *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 1927, (1998)
33. M. Penno, K.M. Weitzel: *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)* **218**, 311, (2004)
34. S. Mark, T. Glenewinkel-Meyer, D. Gerlich: *International Reviews in Physical Chemistry* **15**, 283, (1996)
35. D. Gerlich: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19**, 581, (2004)
36. D. Gerlich: *Advances in Chemical Physics* **82**, 1, (1992)

37. D. Gerlich: *Electron.At.Collisions, Invited Pap.Int.Conf.Phys.Electron.At.Collisions, 14th* (1986)
38. H. Waiczies: *Aufbau und Test eines Ionenführungssystems zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen*, Dissertation, Frei Universität, Berlin, (2004)
39. T. Baer, P.T. Murray: *Journal of Chemical Physics* **75**, 4477, (1981)
40. W. Lindinger, D.L. Albritton, F.C. Fehsenfeld, A.L. Schmeltekopf, E.E. Ferguson: *Journal of Chemical Physics* **62**, 3549, (1975)
41. J.C. Poutsma, M.A. Everest, J.E. Flad, R.N. Zare: *Applied Physics B: Lasers and Optics* **71**, 623, (2000)
42. L.A. Posey, R.D. Guettler, N.J. Kirchner, R.N. Zare: *Journal of Chemical Physics* **101**, 3772, (1994)
43. M. Nolde: *Mehrphotonen-Ionisationsspektroskopie von Ammoniak und Methylamin*, Dissertation, Philipps Universität, Marburg, (2006)
44. J. Xie, R.N. Zare: *Journal of Chemical Physics* **93**, 3033, (1990)
45. R. Signorell, F. Merkt: *Molecular Physics* **92**, 793, (1997)
46. S. Matt, T. Fiegele, G. Hanel, D. Muigg, G. Denifl, K. Becker, H. Deutsch, O. Echt, N. Mason, A. Stamatovic, P. Scheier, T.D. Mark: *AIP Conference Proceedings* **543**, 191, (2000)
47. P.W. Harland, C. Vallance: *Advances in Gas Phase Ion Chemistry* **3**, 319, (1998)
48. D.C. Griffin, M.S. Pindzola, T.W. Gorczyca, N.R. Badnell: *AIP Conference Proceedings* **347**, 204, (1995)
49. T.D. Maerk: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **45**, 125, (1982)
50. J.R. Bacon, A.M. Ure: *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* **109**, 1229, (1984)
51. I. Cornides: *JEOL News* **16A**, 20, (1980)
52. F.H. Field: *Advances in Mass Spectrometry* **4**, 645, (1968)
53. A.G. Harrison: *Advances in Mass Spectrometry* **11A**, 582, (1989)
54. W.J. Richter, H. Schwarz: *Angewandte Chemie* **90**, 449, (1978)
55. C.Y. Ng: *Advances in Chemical Physics* **52**, 263, (1983)

56. V.S. Antonov, V.S. Letokhov: *Applied Physics (Berlin)* **24**, 89, (1981)
57. D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition*, CRC Press, (2007)
58. D. Peters: *Journal of Chemical Physics* **45**, 3474, (1966)
59. H. Römpp: *Römpp Chemie Lexikon*, Thieme, Stuttgart, (1995)
60. R. Naskrecki, M. Menard, P. van der Meulen, G. Vigneron, S. Pommeret: *Optics Communications* **153**, 32, (1998)
61. S.L. Anderson: *Advances in Chemical Physics* **82**, 177, (1992)
62. J. Xie, R.N. Zare: *Journal of Chemical Physics* **96**, 4293, (1992)
63. J.S. Hollas: *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Springer, Berlin, (1995)
64. M. Michel: *Prädissoziationsspektroskopie an HCl und DCl*, Dissertation, Freie Universität, Berlin, (2003)
65. F. Merkt, T.P. Softley: *International Reviews in Physical Chemistry* **12**, 205, (1993)
66. N.P.L. Wales, W.J. Buma, C.A. de Laange, H. Lefebvre-Brion, K. Wang, V. McKoy: *Journal of Chemical Physics* **104**, 4911, (1996)
67. M. Nolde, K.M. Weitzel, C.M. Western: *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 1527, (2005)
68. R.J. Stanley, O. Echt, A.W. Castleman, Jr.: *Applied Physics B: Lasers and Optics* **32**, 35, (1983)
69. M.N.R. Ashfold, R.N. Dixon, K.N. Rosser, R.J. Stickland, C.M. Western: *Chemical Physics* **101**, 467, (1986)
70. A.J. Grimley, B.D. Kay: *Chemical Physics Letters* **98**, 359, (1983)
71. M.N.R. Ashfold, C.L. Bennett, R.N. Dixon, P. Fielden, H. Rieley, R.J. Stickland: *Journal of Molecular Spectroscopy* **117**, 216, (1986)
72. M.R. Dobber, W.J. Buma, C.A. de Lange: *Journal of Physical Chemistry* **99**, 1671, (1995)
73. E.M. Snyder, A.W. Castleman, Jr.: *Journal of Chemical Physics* **107**, 744, (1997)
74. M.N.R. Ashfold, R.N. Dixon, R.J. Stickland: *Chemical Physics* **88**, 463, (1984)
75. J.B.M. Warntjes, L.D. Noordam: *Journal of Chemical Physics* **115**, 4150, (2001)

76. H. Dickinson, D. Rolland, T.P. Softley: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **355**, 1585, (1997)
77. J.A. Bacon, S.T. Pratt: *Journal of Chemical Physics* **113**, 7188, (2000)
78. H. Dickinson, D. Rolland, T.P. Softley: *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 5590, (2001)
79. W. Paul, H. Steinwedel: *Zeitschrift fuer Naturforschung* **8a**, 448, (1953)
80. D. Gerlich: *Messungen totaler Querschnitte von Ionen-Molekül-Reaktionen bei niederen Energien*, Diplomarbeit, Universität Freiburg, (1971)
81. E. Teloy, D. Gerlich: *Chemical Physics* **4**, 417, (1974)
82. I. Szabo: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **73**, 197, (1986)
83. M.H. Friedman, A.L. Yergey, J.E. Campana: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **15**, 53, (1982)
84. P. Langevin: *Annales de Chimie et de Physique* **5**, 245, (1905)
85. G. Gioumousis, D.P. Stevenson: *Journal of Chemical Physics* **29**, 294, (1958)
86. T.F. Moran, W.H. Hamill: *Journal of Chemical Physics* **39**, 1413, (1963)
87. T. Su, E.C.F. Su, M.T. Bowers: *Journal of Chemical Physics* **69**, 2243, (1978)
88. D.C. Clary: *Molecular Physics* **53**, 3, (1984)
89. J. Troe: *Journal of Chemical Physics* **87**, 2773, (1987)
90. J. Troe: *Journal of Chemical Physics* **105**, 6249, (1996)
91. L.S. Sunderlin, P.B. Armentrout: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **94**, 149, (1989)
92. N. Aristov, P.B. Armentrout: *Journal of the American Chemical Society* **108**, 1806, (1986)
93. K. Honma, P.B. Armentrout: *Journal of Chemical Physics* **121**, 8307, (2004)
94. M. Maeda, A. Takahashi, T. Mizunami, Y. Miyazoe: *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers* **21**, 1161, (1982)
95. S. Longo, G. Comunale, C. Gorse, M. Capitelli: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **13**, 685, (1993)

96. H. Hokazono, K. Midorikawa, M. Obara, T. Fujioka: *Journal of Applied Physics* **56**, 680, (1984)
97. T. Mizunami, K. Takagi: *Journal of Applied Physics* **71**, 2036, (1992)
98. C. Jianwen, F. Shufen, L. Miaohong: *Applied Physics Letters* **37**, 883, (1980)
99. T.J. McKee, D.J. James, W.S. Nip, R.W. Weeks, C. Willis: *Applied Physics Letters* **36**, 943, (1980)
100. U. Brinkmann: *Lambda Highlights* **6**, 3, (1987)
101. U. Brackmann: *Lambdachrome Laser Dyes*, Lambda Physik AG, Göttingen, (1-1-2000)
102. T.H. Koch: *Stabilizer of organic dye lasers*, Patent 4428859, (University Patents, Inc. USA,
103. R. Von Trebra, T.H. Koch: *Chemical Physics Letters* **93**, 315, (1982)
104. G.C. Bhar, A.M. Rudra, P.K. Datta, U.N. Roy, V.K. Wadhawan, T. Sasaki: *Pramana* **44**, 45, (1995)
105. Datenblatt HR 266 / 45° mit HfO₂, Laseroptik GmbH, Garbsen
106. OG-Spektrum Neon, Betriebsanleitung der OG-Kalibriereinheit OCUpuls, LAS GmbH, Stansdorf
107. Ionivac ITR 90 Kurzanleitung, Leybold Vakuum,
108. MKS Baratron Typ 627B, Benutzerhandbuch, MKS Instruments Deutschland GmbH
109. Flange Mounted Mass Filter Assembly, Extrel Corporation
110. R.M. Jones, S.L. Anderson: *Review of Scientific Instruments* **71**, 4335, (2000)
111. R.M. Jones, D. Gerlich, S.L. Anderson: *Review of Scientific Instruments* **68**, 3357, (1997)
112. D.A. Dahl: *International Journal of Mass Spectrometry* **200**, 3, (2000)
113. S. Peukert: *Ionen-Molekül-Reaktionen zustandsselektierter HBr⁺ Ionen*, Diplomarbeit, Philipps Universität, Marburg, (2006)
114. V.F. DeTuri, P.A. Hintz, K.M. Ervin: *Journal of Physical Chemistry A* **101**, 5969, (1997)

115. K.M. Weitzel: *Direkter Produktnachweis durch Multiphotonenionisation bei der Photolyse aromatischer Kohlenwasserstoffe*, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, (1989)
116. F. Muntean, P.B. Armentrout: *Journal of Chemical Physics* **115**, 1213, (2001)
117. R.D. Guettler, G.C. Jones, Jr., L.A. Posey, N.J. Kirchner, B.A. Keller, R.N. Zare: *Journal of Chemical Physics* **101**, 3763, (1994)
118. J. Liu, B. Uselman, B. Van Devener, S.L. Anderson: *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 9945, (2004)
119. P.J. Chantry: *Journal of Chemical Physics* **55**, 2746, (1971)
120. Y.h. Chiu, R.A. Dressler, D.J. Levandier, S. Williams, E. Murad: *Journal of Chemical Physics* **110**, 4291, (1999)
121. K.M. Ervin, P.B. Armentrout: *Journal of Chemical Physics* **83**, 166, (1985)
122. R.A. Dressler, R.H. Salter, E. Murad: *Journal of Chemical Physics* **99**, 1159, (1993)
123. J.D. Shao, C.Y. Ng: *Journal of Chemical Physics* **84**, 4317, (1986)
124. I.D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, C.A. Nicolaides: *Journal of Chemical Physics* **100**, 5870, (1994)
125. C.J.G.J. Uiterwaal, J. van Eck, A. Niehaus: *Journal of Chemical Physics* **102**, 7850, (1995)
126. N. Ben Amor, D. Maynau, F. Spiegelmann: *Journal of Chemical Physics* **104**, 4049, (1996)
127. H. Tachikawa: *Chemical Physics* **211**, 305, (1996)
128. A. Tachibana, T. Suzuki, T. Yamabe: *Journal of Chemical Physics* **97**, 4921, (1992)
129. A. Tachibana, T. Suzuki, Y. Teramoto, N. Yoshida, T. Sato, T. Yamabe: *Journal of Chemical Physics* **95**, 4136, (1991)
130. A. Tachibana, M. Fuju: *Journal of Chemical Physics* **110**, 2323, (1999)
131. G.A.W. Derwish, A. Galli, A. Giardini-Guidoni, G.G. Volpi: *Journal of Chemical Physics* **39**, 1599, (1963)
132. W.A. Chupka, M.E. Russell: *Journal of Chemical Physics* **48**, 1527, (1968)
133. L.M. Dorfman, P.C. Noble: *Journal of Physical Chemistry* **63**, 980, (1959)

134. S. Tomoda, S. Suzuki, I. Koyano: *Journal of Chemical Physics* **89**, 7268, (1988)
135. D. Van Pijkeren, J. van Eck, A. Niehaus: *Chemical Physics* **95**, 449, (1985)
136. J.E. Flad, M.A. Everest, J.C. Poutsma, R.N. Zare: *Journal of Chemical Physics* **115**, 124, (2001)
137. K.R. Ryan: *Journal of Chemical Physics* **53**, 3844, (1970)
138. W.T. Huntress, Jr., M.M. Mosesman, D.D. Elleman: *Journal of Chemical Physics* **54**, 843, (1971)
139. W.T. Huntress, Jr., R.F. Pinizzotto, Jr.: *Journal of Chemical Physics* **59**, 4742, (1973)
140. N.G. Adams, D. Smith, J.F. Paulson: *Journal of Chemical Physics* **72**, 288, (1980)
141. W.C. Wiley, I.H. McLaren: *Rev.Sci.Instr.* **26**, 1150, (1955)
142. J.S. Francisco: *Journal of Chemical Physics* **107**, 9039, (1997)
143. M.J. Frisch, H.F. Schaefer, III, J.S. Binkley: *Journal of Physical Chemistry* **89**, 2192, (1985)
144. J.G. Yu, X.Y. Fu, R.Z. Liu, K. Yamashita, N. Koga, K. Morokuma: *Chemical Physics Letters* **125**, 438, (1986)
145. E. Herbst, W. Klemperer: *Astrophysical Journal* **185**, 505, (1973)
146. E. Herbst, S. Green, P. Thaddeus, W. Klemperer: *Astrophysical Journal* **215**, 503, (1977)
147. W. Fock, T. McAllister: *Astrophysical Journal* **257**, L99, (1982)
148. S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin, W.G. Mallard: *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Supplement* **17**, 861, (1988)
149. Webbook National Institute of Standards and Technology, webbook.nist.gov, Stand: 04/2007
150. D. Feller, D.A. Dixon, J.S. Francisco: *Journal of Physical Chemistry A* **107**, 1604, (2003)
151. B. Ruscic, M. Litorja: *Chemical Physics Letters* **316**, 45, (2000)
152. B. Ruscic, M. Schwarz, J. Berkowitz: *Journal of Chemical Physics* **91**, 6780, (1989)

153. persönliche Mitteilung von G. Lendvay
154. H. Waiczies: *Ionen-Molekül-Reaktionen von zustandsselektierten HBr⁺-Ionen mit CO und CO₂*, Diplomarbeit, Freie Universität, Berlin, (2001)
155. N.G. Adams, D. Smith, M. Tichy, G. Javahery, N.D. Twiddy, E.E. Ferguson: *Journal of Chemical Physics* **91**, 4037, (1989)
156. M. Tichy, G. Javahery, N.D. Twiddy, E.E. Ferguson: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **97**, 211, (1990)
157. S.H. Lin, Y. Fujimura, H.J. Neusser, E.W. Schlag: 260, (1984)
158. U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag: *Journal of the American Chemical Society* **103**, 5058, (1981)
159. N. Sathyamurthy: *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **83**, 601, (1983)
160. M. Tichy, G. Javahery, N.D. Twiddy, E.E. Ferguson: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **93**, 165, (1989)
161. N.L. Ma, B.J. Smith, L. Radom: *Chemical Physics Letters* **197**, 573, (1992)
162. N.M. Semo, W.S. Koski: *Journal of Physical Chemistry* **88**, 5320, (1984)
163. J.E. Dove, J. Warnatz: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **87**, 1040, (1983)
164. D. Buhl, L.E. Snyder: *Nature (London, United Kingdom)* **228**, 267, (1970)
165. J.M.L. Martin, P.R. Taylor, T.J. Lee: *Journal of Chemical Physics* **99**, 286, (1993)
166. A.C. Terentis, S.H. Kable: *Chemical Physics Letters* **258**, 626, (1996)
167. A.E. Belikov, M.A. Smith: *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 3447, (2004)
168. A.A. Viggiano, R.A. Morris, J.F. Paulson: *Journal of Chemical Physics* **90**, 6811, (1989)

8 Anhang

8.1 Geschwindigkeitskonstanten und Wirkungsquerschnitte

Tab. 8-1 Übersicht einiger absoluter k -Werte in Abhängigkeit der c.m.-Stoßenergie für die Reaktion $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_4^+$.

$E_{\text{c.m.}} / \text{eV}$	$k / 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
0.3	1.62
0.5	1.09
1.0	1.49
1.5	0.46
2.0	0.73
2.5	1.58
3.0	1.17
3.5	0.81
4.0	0.85
4.5	0.91

Tab. 8-2 Absolute Wirkungsquerschnitte als Funktion der c.m.-Stoßenergie für verschiedene mittlere Rotationsenergien $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ der HBr^+ -Ionen für die Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Br} + \text{HOCO}^+$.

$E_{\text{c.m.}} / \text{eV}$	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 1.36 meV	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 4.90 meV	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 10.02 meV	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 16.92 meV	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 25.12 meV
0.85	10.05	7.57	6.3	4.40	3.14
0.7.0	9.91	7.57	6.50	4.05	3.62
0.56	7.86	7.32	6.02	4.15	2.60
0.42	5.15	4.52	3.89	3.06	3.06
0.35	3.01	3.06	2.94	2.01	2.20
0.28	2.34	2.19	2.20	2.33	2.29

Tab. 8-3 Absolute Wirkungsquerschnitte als Funktion der c.m.-Stoßenergie für verschiedene mittlere Rotationsenergien $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ der HBr^+ -Ionen für die Reaktion $\text{HBr}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Br} + \text{HCO}^+$.

$E_{\text{c.m.}} / \text{eV}$	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 1.36 meV	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 4.90 meV	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 10.02 meV	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 16.92 meV	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$ 25.12 meV
0.62	1.13	1.02	0.84	0.82	0.79
0.51	1.44	1.20	1.12	0.83	0.95
0.41	2.01	1.86	1.56	1.40	1.02
0.31	3.98	4.02	3.06	2.71	2.09
0.26	5.60	5.20	5.00	4.85	4.66
0.21	10.4	10.11	8.43	7.79	7.15
0.15	19.97	17.8	15.98	16.98	19.26

8.2 Igor-Makros

Im Folgenden sollen kurz einige der selbst geschriebenen IGOR-Makros vorgestellt werden, welche zur Datenaufnahme und –auswertung sowie zur Steuerung des Lasers, des QMS und der Linsenspannungen verwendet wurden. Über die hier angegebenen Makros hinaus existiert noch eine Vielzahl weiterer Makros. Diese sind jedoch meist nur Abwandlungen der hier präsentierten Makros, weshalb auf eine konkrete Aufzählung verzichtet wird. Diese Abwandlungen bzw. verschiedenen Versionen eines Makros wurden im Laufe der Zeit entwickelt, um immer neuen Aufgaben und Anforderung gerecht zu werden.

Inhaltsverzeichnis des Makro-Anhangs

ScanProc_mit_Diodensignal_gpib	156
CrystalScanProc_mit_Diode	164
Set_Scanmate	169
Scanmatescan	170
GetCrystalPos	173
SetCrystalPos	174
CheckScanmateReady	175
NormWave	175
GetOsciWave	176
WaitForOsci	176
GetAllDataFolders	177
GetLensVoltage	177
Massenscan	178
mcc_set und SetLensVoltage	178
DruckKalibrierung	181

Makro 1 ScanProc_mit_Diodensignal_gpib

Das Makro „ScanProc_mit_Diodensignal_gpib“ dient der Aufnahme von Ionensignalen vom Oszilloskop (GPIB-Adresse 1), in welches an Eingang 1 das Ionensignal eingespeist wird. Das Makro bietet die Möglichkeit die Linsenspannungen, die „pole-bias“-Spannung oder die zu erfassende Ionenmasse schrittweise zu variieren und für jeden dieser Werte das Ionensignal aufzuzeichnen. Das Makro normiert jeweils die TOF-Spektren, sodass die Basislinie bei 0 V liegt und integriert das Signal anschließend über einen vorgegebenen Zeitbereich. Parallel zur Aufnahme des Ionensignals wird auch die Laserpulsenergie aufgezeichnet. Dazu muss das Signal des Energiemesskopfs

am Eingang 2 des Oszilloskops angeschlossen sein. Weiterhin wird die jeweilige rf-„Peak-zu-Peak“-Spannung aufgezeichnet. Dazu wird ein zweites Oszilloskop (GPIB-Adresse 4) angesteuert, an dessen beiden Eingängen die Tastköpfe angeschlossen sind, welche mit den rf-Durchführungen der Apparatur verbunden sind. Des Weiteren kann mit dem Parameter `lens = 113` oder `144` der HP-Frequenzgenerator (Typ: 8116A, GPIB-Adresse 16) angesteuert und dadurch die rf-Amplitude variiert werden.

Die Parameter des Makros lauten:

<code>schritte =</code>	Anzahl der Messungen
<code>IntegrationsAnfang =</code>	Zeit in μs ab der integriert werden soll
<code>IntegrationsEnde =</code>	Zeit in μs bis zu welcher integriert werden soll
<code>change_lense =</code>	gibt an, ob eine Spannung bzw. Masse variiert werden soll (= 1) oder nicht (= 0)
<code>lens =</code>	hier kann ausgewählt werden, welche Linsenspannung variiert soll
<code>volt =</code>	Startspannung bzw. -masse (falls <code>lens = 60</code> gewählt wurde)
<code>volt_step =</code>	Schrittweite in der die Spannung / Masse variiert werden soll
<code>delta =</code>	für die Normierung wichtig. Zusammenhängender Zeitbereich in μs in welchem kein Ionensignal erwartet wird. Dieser Bereich sollte so groß wie möglich gewählt werden.

```
macro ScanProc_mit_Diodensignal_gpib (schritte, IntegrationsAnfang,
    IntegrationsEnde, change_lense, lens, volt, volt_step, delta)

string wavename, INRstatus, AnzahlDatenpunkte_String, name, dioden_name,
temp, V_Offset_String_TA, V_Gain_String_TA, V_Offset_String_TB,
V_Gain_String_TB, H_Offset_String_TA, H_Intervall_String_TA,
H_Offset_String_TB, H_Intervall_String_TB, Timebase_String, answer,
C1_Trace, C2_Trace, TA_Trace, TB_Trace, wavename_c2, command, wl,
lens, dioden_wave, folder, status_text, rest_zeit
string name_druck_neutral, name_druck_ion, xwave, pk2pk_name_a, pk2pk_name_b
variable/g crystal, root:v_off_ta_lens, root:v_gain_ta_lens,
root:H_Offset_ta_lens, root:H_Intervall_ta_lens, root:v_off_tb_lens,
root:v_gain_tb_lens, root:H_Offset_tb_lens, root:H_Intervall_tb_lens
variable schritte, k, AnzahlDatenpunkte, IntegrationsAnfang= 0,
IntegrationsEnde=800, integral, secs, Timer, v_off_ta, v_gain_ta,
H_Offset_ta, H_Intervall_ta, v_off_tb, v_gain_tb, H_Offset_tb,
H_Intervall_tb, AnzahlDatenpunkte_C2, volt, volt_step, change_lense=0,
time_old, time_diff, rest_hour, rest_min, rest_sek, time_new,
time_end, delta=140, volt_1, volt_2, norm, scope3, scope2, scope, pos
prompt schritte "Anzahl der Schritte eingeben"
prompt lens, "Linse: ", popup "0 L1_out;1 L2_out;2 L3_out;3 L4_out;4
L5_out;5 L1;6 L2;7 L3;8 L4;9 DVP_in;10 DVPout;11 pole bias;12
;13 ;14 ;15 ;20 in+bias+out;30 in+bias+out+l1-o;40 l4-
in+bias+out+l1-o;50 L3-L5-out;60 Massenscan;1314 ;100200; 113
PulsGen; 114 PulsGen_RF"

Silent 1 | keine anzeige des jeweiligen Makro-Kommandos

NI488 ibfind "dev4" scope2 | GPIB-Gerät mit GPIB-Adresse 4 suchen
NI488 ibfind "dev1" scope | GPIB-Gerät mit GPIB-Adresse 1 suchen
GPIB device scope | GPIB-Gerät 1 auswählen
```

```

|~~~~~ Status Panel mit 4 Textfenstern erstellen
newpanel /K=1 /W=(450,450,700,600) as "Status"
drawrect 8,14,200,31
drawrect 8,40,200,57
drawrect 8,66,200,83
drawrect 8,92,200,109
|~~~~~ Statuspanel erstellt

|~~~~~ bereits existierende globale Variablen löschen
KillVariables /Z root:v_off_ta_lens, root:v_gain_ta_lens,
               root:H_Offset_ta_lens, root:H_Intervall_ta_lens, root:v_off_tb_lens,
               root:v_gain_tb_lens, root:H_Offset_tb_lens, root:H_Intervall_tb_lens,
               root:AnzahlDatenpunkte_lens
|~~~~~ gelöscht

setdatafolder ("root:")          |root-Ordner wählen

volt_1=volt
volt_2=volt_step

|~~~~~ Ordner namens raw_XX erstellen, wobei XX eine
|~~~~~ fortlaufende Nummer ist und diesen Ordner wählen

k=-1
do
    k=k+1
while (DataFolderExists("raw_" + num2str(k))==1)
folder = "raw_" + num2str(k)
NewDataFolder $folder
SetDataFolder $folder

|~~~~~ fertig mit Ordner erstellen und diesen ausgewählt

k=0
if (change_lense==1)
    if (str2num(lens)==20)
        mcc_set("0","9","1",volt) | dvp_in
        mcc_set("0","10","1",volt) |dvp_out
        mcc_set("0","11","1",volt) | pole bias
    endif
    if (str2num(lens)==30)
        mcc_set("0","9","1",volt) | dvp_in
        mcc_set("0","10","1",volt) |dvp_out
        mcc_set("0","11","1",volt) | pole bias
        mcc_set("0","0","1",volt) | l1-out
    endif
    if (str2num(lens)==40)
        mcc_set("0","8","1",volt) | l4
        mcc_set("0","9","1",volt) | dvp_in
        mcc_set("0","10","1",volt) |dvp_out
        mcc_set("0","11","1",volt) | pole bias
        mcc_set("0","0","1",volt) | l1-out
    endif
    if (str2num(lens)==50)
        mcc_set("0","2","1",volt) | l3-out
        mcc_set("0","4","1",volt) | l5-out
    endif
    if (str2num(lens)==60)
        Massenscan(volt)
        print "Masse ", volt
    endif
    if (str2num(lens)==1314)
        mcc_set("0","13","1",volt)
        mcc_set("0","14","1",volt)

```

Anhang

```
endif
if (str2num(lens)==100200)
    mcc_set("0","1","1",volt)
    mcc_set("0","2","1",volt)
endif
if (str2num(lens)==113)
    NI488 ibfind "dev16" scope3          | GPIB-Gerät mit Adresse 16
                                         suchen
    GPIB device scope3                  | dieses GPIB-Gerät auswählen
    command = "OFS 0 V,AMP " + num2str(volt) + " V"
    gpibWrite/F = "%s" command
endif
if (str2num(lens)==114)
    NI488 ibfind "dev16" scope3          | GPIB-Gerät mit Adresse 16
                                         suchen
    GPIB device scope3                  | dieses GPIB-Gerät auswählen
    command = "OFS 0 V,AMP " + num2str(volt) + " V"
    gpibWrite/F = "%s" command
    make /o/n = (schritte+1) rf_pk2pk_A
    pk2pk_name_a = "rf_pk2pk_A"
    make /o/n = (schritte+1) rf_pk2pk_B
    pk2pk_name_b = "rf_pk2pk_B"
endif
if (str2num(lens)<19)
    mcc_set("0",num2str(str2num(lens)),"1",volt)
endif
sleep 00:00:01
GPIB device scope                       | GPIB-Gerät mit Adr. 4 auswählen
endif

VDTOperationsPort COM1
VDTWrite /O=10 "D:WAVELENGTH?"
VDTRead /O=10 wl
print "Laser auf ", wl, " nm"
GetCrystalPos()
print "Kristall auf", crystal
gpibWrite /F = "%s" "CHDR OFF"          | Oszi gibt nur die reinen Werte
                                         zurück
gpibWrite/F = "%s" "CFMT DEF9, WORD, BIN" | wählt Datenformat in dem das
                                         Oszi die Daten senden soll

gpibWrite/F = "%s" "TA:DEF?"
gpibRead/T = "\n" answer
answer[11,11]="2"
answer = "TB:DEF "+ answer
gpibWrite/F = "%s" answer

VDTOperationsPort COM2

make /o/n = (schritte+1) druck_neutral
name_druck_neutral = "druck_neutral"

make /o/n = (schritte+1) druck_ion
name_druck_ion = "druck_ion"
make /o/n = (schritte+1) $lens
xwave = lens
make /o/n = (schritte+1) Massenspektrum
name = "Massenspektrum"
make /o/n = (schritte+1) Laserleistung_in_mikroJ
dioden_name = "Laserleistung_in_mikroJ"

k = 0

Display /K=1 druck_neutral
movewindow 290,20,560,180
```

```

Display /K=1 druck_ion
Display /K=1 Massenspektrum | Massenspektrum anzeigen
movewindow 10,20,280,180

gpibWrite/F = "%s" "TA:DEF?"
gpibRead/T = "\n" answer
answer[11,11]="2"
answer = "TB:DEF "+ answer
gpibWrite/F = "%s" answer

gpibWrite /F = "%s" "C1:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" C1_Trace
C1_Trace = "C1:TRACE " + C1_Trace
gpibWrite /F = "%s" "C1:TRACE OFF"

gpibWrite /F = "%s" "C2:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" C2_Trace
C2_Trace = "C2:TRACE " + C2_Trace
gpibWrite /F = "%s" "C2:TRACE OFF"

gpibWrite /F = "%s" "TA:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" TA_Trace
TA_Trace = "TA:TRACE " + TA_Trace
gpibWrite /F = "%s" "TA:TRACE ON"

gpibWrite /F = "%s" "TB:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" TB_Trace
TA_Trace = "TB:TRACE " + TB_Trace
gpibWrite /F = "%s" "TB:TRACE ON"

gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'VERTICAL_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" V_Offset_String_TA
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'VERTICAL_GAIN'"
gpibRead/T = "\n" V_Gain_String_TA
v_off_ta = str2num(V_Offset_String_TA[21,39])
v_gain_ta = str2num(V_Gain_String_TA[21,39])

gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'HORIZ_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" H_Offset_String_TA
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'HORIZ_INTERVAL'"
gpibRead/T = "\n" H_Intervall_String_TA
H_Offset_ta = str2num(H_Offset_String_TA[21,39])
H_Intervall_ta = str2num(H_Intervall_String_TA[21,39])

gpibWrite/F = "%s" "TB:INSPECT? 'VERTICAL_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" V_Offset_String_TB
gpibWrite/F = "%s" "TB:INSPECT? 'VERTICAL_GAIN'"
gpibRead/T = "\n" V_Gain_String_TB
v_off_tb = str2num(V_Offset_String_TB[21,39])
v_gain_tb = str2num(V_Gain_String_TB[21,39])

gpibWrite/F = "%s" "TB:INSPECT? 'HORIZ_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" H_Offset_String_TB
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'HORIZ_INTERVAL'"
gpibRead/T = "\n" H_Intervall_String_TB
H_Offset_tb = str2num(H_Offset_String_TB[21,39])
H_Intervall_tb = str2num(H_Intervall_String_TB[21,39])

gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'WAVE_ARRAY_COUNT'"
gpibRead/T = "\n" AnzahlDatenpunkte_String
AnzahlDatenpunkte = str2num (AnzahlDatenpunkte_String[21,30])

v_off_ta = root:v_off_ta_lens

```


Anhang

```
v_gain_ta = root:v_gain_ta_lens
H_Offset_ta = root:H_Offset_ta_lens
H_Intervall_ta = root:H_Intervall_ta_lens
v_off_tb = root:v_off_tb_lens
v_gain_tb = root:v_gain_tb_lens
H_Offset_tb = root:H_Offset_tb_lens
H_Intervall_tb = root:H_Intervall_tb_lens
AnzahlDatenpunkte = root:AnzahlDatenpunkte_lens

gpibWrite/F = "%s" "INR?"
gpibRead/T = "\n" INRstatus
gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"

if (str2num(lens)==114)
    GPIB device scope2
    gpibWrite/F = "%s" "INR?"
    gpibRead/T = "\n" INRstatus
    gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"
    GPIB device scope
endif

make /o/n = (AnzahlDatenpunkte) messwave
make /o/n = (AnzahlDatenpunkte) dioden_messwave
dioden_wave = "Diodensignal"

time_old = 0
do
    if (time_old!=0)
        time_new = str2num(time()[0,1])*3600 + str2num(time()[3,4])*60 +
            str2num(time()[6,7])
        time_diff = time_new - time_old
        time_end = time_diff * (schritte - k + 1) + time_new
        rest_sek = mod(time_end,60)
        rest_min = mod((time_end-rest_sek)/60, 60)
        rest_hour = ((time_end-rest_sek)/60-rest_min)/60
        rest_zeit = "Messzeit_Ende : " + num2str(rest_hour) + ":" +
            num2str(rest_min) + ":" + num2str(rest_sek)
    endif
    time_old = str2num(time()[0,1])*3600 + str2num(time()[3,4])*60 +
        str2num(time()[6,7])

    VDTOperationsPort COM2
    VDTWrite /O=10 "MES3"
    VDTRead /O=10 answer
    answer[11,11] = "0"
    $name_druck_neutral(k) = str2num(answer[7,20])

    VDTOperationsPort COM3
    VDTWrite /O=10 "MES3"
    VDTRead /O=10 answer
    answer[11,11] = "0"
    $name_druck_ion(k) = str2num(answer[7,20])

    wavename = "Meszstuetzpunkt" + num2str(k)

    drawrect 8,14,200,31
    status_text = "noch " + num2str(schritte-k+1) + " Messungen"
    dowindow /F Panel0
    drawrect 8,14,200,31
    drawtext 14,30, status_text
    drawrect 8,40,200,57
    drawtext 14,56, rest_zeit
```

```

WaitForOsci()
GetOsciWave("TA", wavename, AnzahlDatenpunkte, v_off_ta, v_gain_ta,
            H_Offset_ta,H_Intervall_ta)
GetOsciWave("TB", dioden_wave, AnzahlDatenpunkte, v_off_tb, v_gain_tb,
            H_Offset_tb,H_Intervall_tb)

$wave(k) = volt
if (str2num(lens)==114)
    GPIB device scope2
    gpibWrite/F = "%s" "PAST? CUST, AVG"
    gpibRead/T = "\n" answer
    $pk2pk_name_a(k) = str2num(answer[14,50])
    pos = strsearch(answer,"",14)
    $pk2pk_name_b(k) = str2num(answer[pos+1,50])
    GPIB device scope
endif

if (k != schritte)
    if (change_lense==1)
        volt=volt+volt_step

        if (str2num(lens)==20)
            mcc_set("0","9","1",volt) | dvp_in
            mcc_set("0","10","1",volt) |dvp_out
            mcc_set("0","11","1",volt) | pole bias
        endif
        if (str2num(lens)==30)
            mcc_set("0","9","1",volt) | dvp_in
            mcc_set("0","10","1",volt) |dvp_out
            mcc_set("0","11","1",volt) | pole bias
            mcc_set("0","0","1",volt) | l1-out
        endif
        if (str2num(lens)==40)
            mcc_set("0","8","1",volt) | l4
            mcc_set("0","9","1",volt) | dvp_in
            mcc_set("0","10","1",volt) |dvp_out
            mcc_set("0","11","1",volt) | pole bias
            mcc_set("0","0","1",volt) | l1-out
        endif
        if (str2num(lens)==50)
            mcc_set("0","2","1",volt) | l3-out
            mcc_set("0","4","1",volt) | l5-out
        endif
        if (str2num(lens)==60)
            Massenscan(volt)
            print "Masse ", volt
        endif
        if (str2num(lens)==1314)
            mcc_set("0","13","1",volt)
            mcc_set("0","14","1",volt)
        endif
        if (str2num(lens)==100200)
            mcc_set("0","1","1",volt)
            mcc_set("0","2","1",volt)
        endif
        if (str2num(lens)==113)
            GPIB device scope3
            command = "OFS 0 V,AMP " + num2str(volt) + " V"
            gpibWrite/F = "%s" command
            GPIB device scope
        endif
        if (str2num(lens)==114)
            GPIB device scope3
            command = "OFS 0 V,AMP " + num2str(volt) + " V"

```

```

        gpibWrite/F = "%s" command
        GPIB device scope
    endif
    if (str2num(lens)<19)
        mcc_set("0",num2str(str2num(lens)),"1",volt)
    endif
    sleep 00:00:01
endif
gpibWrite/F = "%s" "INR?"
gpibRead/T = "\n" INRstatus
gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"

if (str2num(lens)==114)
    GPIB device scope2
    gpibWrite/F = "%s" "INR?"
    gpibRead/T = "\n" INRstatus
    gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"
    GPIB device scope
endif
endif

smooth 100, $dioden_wave
NormWave(wavename, delta, 10)
norm = faverage ($dioden_wave, -200, -10)
$dioden_wave=$dioden_wave-norm

integral = area ($wavename, IntegrationsAnfang, IntegrationsEnde)
$name(k) = integral
WaveStats /Q $dioden_wave
$dioden_name(k) = V_max/203.3*0.7*1e6
KillWaves $dioden_wave
k = k + 1
while (k != schritte + 1)

KillWaves messwave
KillWaves dioden_messwave
if(change_lense==1)
    setscale/p x volt_1,volt_2,lens,massenspektrum
endif

gpibWrite/F = "%s" "TA:INSP? 'SWEEPS_PER_ACQ'"
gpibRead/T = "\n" answer
print answer
print date(), " ", time()

gpibWrite /F = "%s" C1_Trace
sleep/T 40
gpibWrite /F = "%s" C2_Trace
sleep/T 40
gpibWrite /F = "%s" TA_Trace
sleep/T 40
gpibWrite /F = "%s" TA_Trace
sleep/T 40
gpibWrite/F = "%s" "BUZZ BEEP"

GPIB GotoLocal
GetLensVoltage()
dowindow /K Panel0

VDTOperationsPort COM1
end

```

Makro 2 CrystalScanProc_mit_Diode

Das Makro „CrystalScanProc_mit_Diode“ dient der Variation des Winkels des BBO-Kristalls relativ zum Laserstrahl, wodurch der Kristall jederzeit auf die maximale Verdopplungseffizienz hin ausgerichtet werden kann. Dies ist wichtig, da sich die optimale Position im Laufe eines Tages durch Temperaturschwankungen ändern kann, was eine deutliche Abnahme der Laserpulsenergie über mehrere Stunden hinweg zur Folge hat. Desweiteren kann durch bewußtes Verändern der Kristallposition die Laserpulsenergie beliebig zwischen 0 und dem Maximalwert gewählt werden. Das Ionensignal für jede Kristallposition kann je nach Wahl des Benutzers für eine oder zwei Massen aufgezeichnet werden. Die Ionensignale werden immer normiert und dann integriert. Um eine reproduzierbare Einstellung der Kristallposition zu gewährleisten, wird diese immer zuerst um 50 Schritte kleiner eingestellt, als vom Benutzer gewünscht und erst dann die eingegebene Position gewählt.

Die Parameter des Makros lauten

schritte =	Anzahl der Messungen
IntegrationsAnfang =	Zeit in μs ab der integriert werden soll
IntegrationsEnde =	Zeit in μs bis zu welcher integriert werden soll
masse1 =	Masse des Ions, dessen Signal aufgezeichnet werden soll
masse2 =	Masse des zweiten Ions, dessen Signal aufgezeichnet werden soll, wenn 0 eingegeben wird, wird nur die Masse des ersten Ions erfaßt
delta =	für die Normierung wichtig. Zusammenhängender Zeitbereich in μs in welchem kein Ionensignal erwartet wird. Dieser Bereich sollte so groß wie möglich gewählt werden.
cryst_start =	Starposition des Kristalls, die aktuelle Position kann mit dem Makro GetCrystalPos() abgefragt werden
cryst_step =	Schrittweite mit welcher die Kristallposition variiert werden soll
sweeps =	Anzahl der Laserpulse, über die das aufzunehmende Ionensignal gemittelt werden soll

```
macro CrystalScanProc_mit_Diode (schritte, IntegrationsAnfang,
    IntegrationsEnde, masse1, masse2, delta, cryst_start, cryst_step,
    sweeps)
string wavename_c2, wl, lens, dioden_wave, folder, status_text, rest_zeit,
    name_druck_neutral, name_druck_ion, cryst_name, cmd
string wavename, INRstatus, AnzahlDatenpunkte_String, name_1,name_2,
    dioden_name_1,dioden_name_2, V_Offset_String_TA, V_Gain_String_TA,
    V_Offset_String_TB, V_Gain_String_TB, Timebase_String,
    H_Offset_String_TA, H_Intervall_String_TA, H_Offset_String_TB,
    H_Intervall_String_TB, answer, C1_Trace, C2_Trace, TA_Trace, TB_Trace
variable/g crystal
variable norm, masse1=79.9, masse2=78.9, sweeps=75
variable schritte, k, AnzahlDatenpunkte, IntegrationsAnfang= 200,
    IntegrationsEnde=800, integral, secs, Timer, v_off_ta, v_gain_ta,
    H_Offset_ta, H_Intervall_ta, v_off_tb, v_gain_tb, H_Offset_tb,
    H_Intervall_tb, volt, volt_step, change_lense=0, time_old, time_diff,
```

Anhang

```
rest_hour, rest_min, rest_sek, time_new, time_end, delta=140,  
volt_1, volt_2, cryst_start=GetCrystalPosfct(), cryst_step, cryst_pos  
prompt schritte "Anzahl der Schritte eingeben"
```

```
Silent 1  
SetupGPIB ()
```

```
setdatafolder ("root:")
```

```
volt_1=volt  
volt_2=volt_step
```

```
newpanel /K=1 /W=(450,450,700,600) as "Status"  
drawrect 8,14,200,31  
drawrect 8,40,200,57  
drawrect 8,66,200,83  
drawrect 8,92,200,109
```

```
cmd = "TA:DEF EQN, 'AVGS (C1)', SWEEPS, "+num2str(sweeps)  
gpiBWrite/F = "%s" cmd  
cmd = "TB:DEF EQN, 'AVGS (C2)', SWEEPS, "+num2str(sweeps)  
gpiBWrite/F = "%s" cmd
```

```
k=-1  
do  
    k=k+1  
while (DataFolderExists("raw_" + num2str(k))==1)  
folder = "raw_" + num2str(k)  
NewDataFolder $folder  
SetDataFolder $folder
```

```
k=0
```

```
VDTOperationsPort COM1  
VDTWrite /O=10 "D:WAVELENGTH?"  
VDTRead /O=10 w1
```

```
if(cryst_step != 0)  
    SetCrystalpos(cryst_start-50)  
    CheckScanmateReady()  
    SetCrystalpos(cryst_start)  
    CheckScanmateReady()  
endif  
cryst_pos=cryst_start
```

```
gpiBWrite /F = "%s" "CHDR OFF"  
gpiBWrite/F = "%s" "CFMT DEF9, WORD, BIN"
```

```
make /o/n = (schritte+1) druck_neutral  
name_druck_neutral = "druck_neutral"  
movewindow 290,20,560,180  
make /o/n = (schritte+1) druck_ion  
name_druck_ion = "druck_ion"  
name_1 = "Massenspektrum_" + num2str(masse1)  
make /o/n = (schritte+1) $name_1  
movewindow 10,20,280,180  
name_2 = "Massenspektrum_" + num2str(masse2)  
make /o/n = (schritte+1) $name_2  
movewindow 10,220,280,380  
dioden_name_1 = "Laserleistung_mikroJ_" + num2str(masse1)  
make /o/n = (schritte+1) $dioden_name_1  
dioden_name_2 = "Laserleistung_mikroJ_" + num2str(masse2)  
make /o/n = (schritte+1) $dioden_name_2  
make /o/n = (schritte+1) Kristallposition
```

```
cryst_name = "Kristallposition"

k = 0

gpibWrite/F = "%s" "TA:DEF?"
gpibRead/T = "\n" answer
answer[1,1]="B"
answer[18,18]="2"
gpibWrite/F = "%s" answer

gpibWrite /F = "%s" "C1:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" C1_Trace
C1_Trace = "C1:TRACE " + C1_Trace
gpibWrite /F = "%s" "C1:TRACE OFF"

gpibWrite /F = "%s" "C2:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" C2_Trace
C2_Trace = "C2:TRACE " + C2_Trace
gpibWrite /F = "%s" "C2:TRACE OFF"

gpibWrite /F = "%s" "TA:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" TA_Trace
TA_Trace = "TA:TRACE " + TA_Trace
gpibWrite /F = "%s" "TA:TRACE ON"

gpibWrite /F = "%s" "TB:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" TB_Trace
TA_Trace = "TB:TRACE " + TB_Trace
gpibWrite /F = "%s" "TB:TRACE ON"

gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'VERTICAL_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" V_Offset_String_TA
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'VERTICAL_GAIN'"
gpibRead/T = "\n" V_Gain_String_TA
v_off_ta = str2num(V_Offset_String_TA[21,39])
v_gain_ta = str2num(V_Gain_String_TA[21,39])

gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'HORIZ_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" H_Offset_String_TA
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'HORIZ_INTERVAL'"
gpibRead/T = "\n" H_Intervall_String_TA
H_Offset_ta = str2num(H_Offset_String_TA[21,39])
H_Intervall_ta = str2num(H_Intervall_String_TA[21,39])

gpibWrite/F = "%s" "TB:INSPECT? 'VERTICAL_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" V_Offset_String_TB
gpibWrite/F = "%s" "TB:INSPECT? 'VERTICAL_GAIN'"
gpibRead/T = "\n" V_Gain_String_TB
v_off_tb = str2num(V_Offset_String_TB[21,39])
v_gain_tb = str2num(V_Gain_String_TB[21,39])

gpibWrite/F = "%s" "TB:INSPECT? 'HORIZ_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" H_Offset_String_TB
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'HORIZ_INTERVAL'"
gpibRead/T = "\n" H_Intervall_String_TB
H_Offset_tb = str2num(H_Offset_String_TB[21,39])
H_Intervall_tb = str2num(H_Intervall_String_TB[21,39])

gpibWrite/F = "%s" "INR?"
gpibRead/T = "\n" INRstatus
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'WAVE_ARRAY_COUNT'"
gpibRead/T = "\n" AnzahlDatenpunkte_String
AnzahlDatenpunkte = str2num (AnzahlDatenpunkte_String[21,30])
```

Anhang

```
make /o/n = (AnzahlDatenpunkte) messwave
make /o/n = (AnzahlDatenpunkte) dioden_messwave

gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"
dioden_wave = "Diodensignal"

time_old = 0

do
  if (time_old!=0)
    time_new = str2num(time()[0,1])*3600 + str2num(time()[3,4])*60 +
              str2num(time()[6,7])
    time_diff = time_new - time_old
    time_end = time_diff * (schritte - k + 1) + time_new
    rest_sek = mod(time_end,60)
    rest_min = mod((time_end-rest_sek)/60, 60)
    rest_hour = ((time_end-rest_sek)/60-rest_min)/60
    rest_zeit = "Messzeit_Ende : " + num2str(rest_hour) + ":" +
              num2str(rest_min) + ":" + num2str(rest_sek)
  endif
  time_old = str2num(time()[0,1])*3600 + str2num(time()[3,4])*60 +
            str2num(time()[6,7])

  dowindow /F Panel0
  drawrect 8,40,200,57
  drawtext 14,56, rest_zeit
  drawrect 8,14,200,31
  status_text = "noch " + num2str(schritte-k+1) + " Messungen"
  drawrect 8,14,200,31
  drawtext 14,30, status_text

  VDTOperationsPort COM2
  VDTWrite /O=10 "MES3"
  VDTRead /O=10 answer
  answer[11,11] = "0"
  $name_druck_neutral(k) = str2num(answer[7,20])

  VDTOperationsPort COM3
  VDTWrite /O=10 "MES3"
  VDTRead /O=10 answer
  answer[11,11] = "0"
  $name_druck_ion(k) = str2num(answer[7,20])

  GetCrystalPos()
  $cryst_name(k) = crystal

  Massenscan(massel)
  gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"
  sleep 00:00:01
  gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"
  wavename = "Mesz_" + num2str(massel) + "_" + num2str(k) + "_" +
            num2str(cryst_pos)

  WaitForOsci()
  GetOsciWave("TA", wavename, AnzahlDatenpunkte, v_off_ta, v_gain_ta,
             H_Offset_ta, H_Intervall_ta)
  GetOsciWave("TB", dioden_wave, AnzahlDatenpunkte, v_off_tb, v_gain_tb,
             H_Offset_tb, H_Intervall_tb)

  if (k != schritte)
    gpibWrite/F = "%s" "INR?"
    gpibRead/T = "\n" INRstatus
```

```

        gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"
endif

NormWave(wavename, delta, 10)
norm = faverage ($dioden_wave, -200, -10)
$dioden_wave=$dioden_wave-norm
integral = area ($wavename, IntegrationsAnfang, IntegrationsEnde)
$name_1(k) = integral
WaveStats /Q $dioden_wave
$dioden_name_1(k) = V_max/203.3*0.7*1e6
KillWaves $dioden_wave

if(masse2!=0)
    Massenscan(masse2)
    gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"
    sleep 00:00:01
    gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"
    wavename = "Mesz_" +num2str(masse2)+ "_" + num2str(k) + "_" +
                num2str(cryst_pos)
    WaitForOsci()
    GetOsciWave("TA", wavename, AnzahlDatenpunkte, v_off_ta,
                v_gain_ta, H_Offset_ta,H_Intervall_ta)
    GetOsciWave("TB", dioden_wave, AnzahlDatenpunkte, v_off_tb,
                v_gain_tb, H_Offset_tb,H_Intervall_tb)

    if (k != schritte)
        gpibWrite/F = "%s" "INR?"
        gpibRead/T = "\n" INRstatus
        gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"
    endif

    NormWave(wavename, delta, 10)
    norm = faverage ($dioden_wave, -200, -10)
    $dioden_wave=$dioden_wave-norm
    integral = area ($wavename, IntegrationsAnfang, IntegrationsEnde)
    $name_2(k) = integral
    WaveStats /Q $dioden_wave
    $dioden_name_2(k) = V_max/203.3*0.7*1e6
    KillWaves $dioden_wave
endif
|-----

if(cryst_step != 0)
    cryst_pos=cryst_pos + cryst_step
    SetCrystalpos(cryst_pos)
    CheckScanmateReady()
endif

k = k + 1
while (k != schritte + 1)

KillWaves messwave
KillWaves dioden_messwave
duplicate $name_2,gesamt
gesamt= ($name_2) + ($name_1)

if(change_lense==1)
    setscale/p x volt_1,volt_2,lens,massenspektrum
endif
if(cryst_step != 0)
    SetCrystalpos(cryst_start-50)
    CheckScanmateReady()
    SetCrystalpos(cryst_start)
endif

```



```
gpibWrite /F = "%s" C1_Trace
sleep/T 40
gpibWrite /F = "%s" C2_Trace
sleep/T 40
gpibWrite /F = "%s" TA_Trace
sleep/T 40
gpibWrite /F = "%s" TA_Trace
sleep/T 40
|gpibWrite/F = "%s" "BUZZ BEEP"
GPiB GotoLocal

dowindow /K Panel0
VDTOperationsPort COM1
GetLensVoltage()

end
```

Makro 3 Set_Scanmate

Das Makro „Set_Scanmate“ verfährt den Farbstofflaser auf die angegebene Wellenlänge, wobei die frequenzverdoppelte Wellenlänge angegeben werden muß. Der Laser wird zuerst auf eine kleinere als die angegebene Wellenlänge und dann auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt. Dies stellt sicher, dass die Wellenlänge immer reproduzierbar wählbar ist. Das Makro überprüft auch, ob der Laser auf die vom Benutzer vorgegebene Wellenlänge eingestellt wurde, falls nicht, wird eine Fehlermeldung ausgegeben.

Die Parameter des Makros lauten

scanpos =	gewünschte (frequenzverdoppelte) Wellenlänge
tmpx =	nicht relevanter Parameter

```
macro Set_Scanmate(scanpos, tmpx)
variable scanpos, scanpos626 = 626
string wl, tmpx="hier nichts eingeben", status
prompt scanpos "Wellenlänge eingeben in nm [313.0 .... 313.5]."
prompt tmpx "Der Laser wird erst auf 313 und dann auf die Wellenlaenge
verfahren."

Silent 1
VDTOperationsPort COM1
VDTWrite /F= "%s(%f)\r" "D:OPMODE=SET,CRYSTAL", (scanpos-0.005)*2

do
    sleep /T 4
    VDTWrite /O=10 /F="?S\r"
    VDTRead /O=10 status
while (char2num(status[0,0]) == char2num("B"))

VDTWrite /F= "%s(%f)\r" "D:OPMODE=SET,CRYSTAL", scanpos*2

do
    sleep /T 4
    VDTWrite /O=10 /F="?S\r"
    VDTRead /O=10 status
while (char2num(status[0,0]) == char2num("B"))

VDTWrite "D:WAVELENGTH?"
VDTRead wl
```

```

if (str2num(wl)==scanpos)
    print "Laser auf ", wl, " nm gesetzt."
else
    print "##### Wellenlänge nicht geändert, möglicherweise ist der
        Laser für diese Wellenlänge nicht kalibriert #####"
    print "##### Laser steht auf ", wl, " nm"
    Beep
    Beep
    Beep
    Beep
endif
end

```

Makro 4 Scanmatescan

Das Makro „Scanmatescan“ dient der kontinuierlichen Variation der Laserwellenlänge unter gleichzeitiger Aufzeichnung des Ionensignals. Genutzt wird dies beispielsweise bei einem REMPI-Scan. Die aufgenommenen Ionensignale werden nomiert, um sicherzustellen, dass die Basislinie bei 0 V liegt.

Die Parameter des Makros lauten

```

scanstart = (frequenzverdoppelte) Startwellenlänge
scanend = (frequenzverdoppelte) Endwellenlänge
scanincr = Schrittweite mit der die Wellenlänge variiert werden soll
sweeps = Anzahl der Laserpulse, über die das aufzunehmende
        Ionensignal gemittelt werden soll

```

```

macro Scanmatescan(scanstart, scanend, scanincr, sweeps)
string wavename, datenpunkte, lambda, V_Off_Str, V_Gain_Str, Timebase_String,
H_Off_Str, H_Intervall_Str, answer, C1_Trace, C2_Trace, TA_Trace,
INRstatus, AnzahlDatenpunkte_String, wl, ta_def, write_com, status,
folder, rest_zeit
variable schritte, rest_hour, rest_min, rest_sek, time_new, time_end,
time_old, time_diff
variable k, abbruch, eloc, coloc, array, scannm, scanstart, scanend,
scanincr=0.001, scanbereich, stuetzpunkte, AnzahlDatenpunkte, v_off,
v_gain, H_Offset, H_Intervall, sweeps=100, delta=140
prompt scanstart "SHG-Startwellenlänge eingeben in nm"
prompt scanend "SHG-Zielwellenlänge eingeben in nm"
prompt scanincr "Inkrement eingeben in nm"

SetDataFolder 'root:'
Silent 1
SetupGPIB ()

newpanel /K=1 /W=(450,450,700,600) as "Status"
variable/G anzahl,wavelength, druckangabe, ion_druck, stdx, minx, sekx
valdisplay MessAnzahl pos={8,14}, title="noch zu messen : ", size={150,10},
win=panel0, value=0
valdisplay MessZeit pos={8,40}, title="Ende der Messung : ", size={125,10},
win=panel0, frame=0
valdisplay std pos={138,40}, size=[168], win=panel0, value=0
valdisplay min pos={163,40}, size=[168], win=panel0, value=0
valdisplay sek pos={188,40}, size=[168], win=panel0, value=0
valdisplay Druck pos=[168], title="Druck : ", size={150,10}, win=panel0,
value=0
valdisplay WaveL pos={8,66}, title="Wellenlänge : ", size={160,10},
win=panel0, value=0

```

Anhang

```
k=-1

do
    k=k+1
while (DataFolderExists(num2str(trunc(scanstart))+"." + num2str(scanstart-
    trunc(scanstart))+"_ " + num2str(k))==1)
folder = num2str(trunc(scanstart))+"." + num2str(scanstart-trunc(scanstart))+"_ "
    + num2str(k)
NewDataFolder $folder
SetDataFolder $folder

VDTOperationsPort COM1

scanbereich=scanend-scanstart
if(scanbereich<0)
    abort "Endwellenlänge ist kleiner als Startwellenlänge"
endif
stuetzpunkte=round(scanbereich/scanincr)
if(stuetzpunkte<1)
    abort "Inkrement ist größer als der Scanbereich"
endif

schritte = stuetzpunkte
scannm=scanstart*2
VDTWrite /F= "%s(%f)\r" "D:OPMODE=SET,CRYSTAL", scannm
do
    sleep /T 2
    VDTWrite /O=10 /F="?S\r"
    VDTRead /O=10 status
while (char2num(status[0,0]) == char2num("B"))

gpibWrite/F = "%s" "TA:DEF?"
gpibRead/T = "\n" ta_def
sleep 00:00:02
write_com = "TA:DEF EQN, 'AVGS(C1)', SWEEPS, "+num2str(sweeps)
gpibWrite/F = "%s" write_com

write_com = "TB:DEF EQN, 'AVGS(C2)', SWEEPS, "+num2str(sweeps)
gpibWrite/F = "%s" write_com

gpibWrite /F = "%s" "C1:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" C1_Trace
C1_Trace = "C1:TRACE " + C1_Trace
gpibWrite /F = "%s" "C1:TRACE OFF"

gpibWrite /F = "%s" "C2:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" C2_Trace
C2_Trace = "C2:TRACE " + C2_Trace
gpibWrite /F = "%s" "C2:TRACE OFF"

gpibWrite /F = "%s" "TA:TRACE?"
gpibRead/T = "\n" TA_Trace
TA_Trace = "TA:TRACE " + TA_Trace
gpibWrite /F = "%s" "TA:TRACE ON"

gpibWrite /F = "%s" "CHDR OFF"
gpibWrite/F = "%s" "CFMT DEF9, WORD, BIN"

gpibWrite/F = "%s" "INR?"
gpibRead/T = "\n" INRstatus
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'WAVE_ARRAY_COUNT'"
gpibRead/T = "\n" AnzahlDatenpunkte_String
AnzahlDatenpunkte = str2num (AnzahlDatenpunkte_String[21,30])
```

```

gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'VERTICAL_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" V_Off_Str
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'VERTICAL_GAIN'"
gpibRead/T = "\n" V_Gain_Str
v_off = str2num(V_Off_Str[21,39])
v_gain = str2num(V_Gain_Str[21,39])

gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'HORIZ_OFFSET'"
gpibRead/T = "\n" H_Off_Str
gpibWrite/F = "%s" "TA:INSPECT? 'HORIZ_INTERVAL'"
gpibRead/T = "\n" H_Intervall_Str
H_Offset = str2num(H_Off_Str[21,39])
H_Intervall = str2num(H_Intervall_Str[21,39])

k = 0
time_old = 0
do
    if (time_old!=0)
        time_new = str2num(time()[0,1])*3600 + str2num(time()[3,4])*60 +
            str2num(time()[6,7])
        time_diff = time_new - time_old
        time_end = time_diff * (schritte - k + 1) + time_new
        rest_sek = mod(time_end,60)
        rest_min = mod((time_end-rest_sek)/60, 60)
        rest_hour = ((time_end-rest_sek)/60-rest_min)/60
        rest_zeit = "Ende der Messung : " + num2str(rest_hour) + ":" +
            num2str(rest_min) + ":" + num2str(rest_sek)
    endif
    time_old = str2num(time()[0,1])*3600 + str2num(time()[3,4])*60 +
        str2num(time()[6,7])

    root:anzahl=schritte-k+1
    root:stdx = rest_hour
    root:minx = rest_min
    root:sekx = rest_sek
    valdisplay MessAnzahl pos={8,14}, title="noch zu messen : ",
        size={150,10}, win=panel0, value=root:anzahl
    valdisplay MessZeit pos={8,40}, title="Ende der Messung : ",
        size={125,10}, win=panel0, frame=0
    valdisplay std pos={138,40}, size=[168], win=panel0, value=root:stdx
    valdisplay min pos={163,40}, size=[168], win=panel0, value=root:minx
    valdisplay sek pos={188,40}, size=[168], win=panel0, value=root:sekx

    VDTOperationsPort COM3
    VDTWrite /O=10 "MES3"
    VDTRead /O=10 answer
    answer[11,11] = "0"
    root:druckangabe = str2num(answer[7,20])
    valdisplay Druck pos=[168], title="Druck : ", size={150,10},
        win=panel0, value=root:druckangabe

    VDTOperationsPort COM1
    VDTWrite /F= "%s(%f)\r" "D:OPMODE=SET,CRYSTAL", scannm
    sleep 00:00:01
    scannm=scannm/2
    sprintf lambda "%8.4f" (scannm)
    wavename = "Massenspektrum " + lambda + " nm"
    make /o/n = (AnzahlDatenpunkte) messwave

    VDTWrite "D:WAVELENGTH?"
    VDTRead wl
    root:wavelength=str2num(wl)

```

```
valdisplay WaveL pos={8,66}, title="Wellenlänge : ", size={160,10},
    win=panel0, value=root:wavelength

gpibWrite/F = "%s" "INR?"
gpibRead/T = "\n" INRstatus
gpibWrite /F = "%s" "CLEAR_SWEEPS"

WaitForOsci()
GetOsciWave("TA", wavename, AnzahlDatenpunkte, v_off, v_gain,
    H_Offset,H_Intervall)
NormWave(wavename, delta, 10)

scannm=scannm+scanincr
scannm=scannm*2
k = k + 1
while (k != stuetzpunkte+1)
KillWaves messwave
DoWindow /k Panel0
GetLensVoltage()
answer = "TA:DEF "+ ta_def
gpibWrite/F = "%s" answer
sleep 00:00:01
gpibWrite/F = "%s" "BUZZ BEEP"
print "SWEEPS :", sweeps
print date(), " ", time()
GPIB GotoLocal

end
```

Makro 5 GetCrystalPos

Das Makro „GetCrystalPos“ fragt die aktuelle BBO-Kristallposition ab und wird ohne Angabe von Parametern aufgerufen. Damit diese Positionsangabe auch anderen Makros zur Verfügung steht, wird diese in der globalen Variable crystal abgespeichert.

```
macro GetCrystalPos()
string wl, byte1, byte2, byte3, byte4
variable/g crystal

Silent 1
VDTOperationsPort COM1
VDTWrite /O=10 /F="?A\r"
VDTRead /O=10 wl | 0-5 : Grating pos, 6-9: etalon pos, 10-13: crystal pos,
14-17: reserved
| A = 0, B = 1, C = 2, ....

sprintf byte1, "%X", char2num(wl[13,13])-65
sprintf byte2, "%X", char2num(wl[12,12])-65
sprintf byte3, "%X", char2num(wl[11,11])-65
sprintf byte4, "%X", char2num(wl[10,10])-65

crystal=str2num("0x"+byte1+byte2+byte3+byte4)

end
```

Makro 6 SetCrystalPos

Das Makro „SetCrystalPos“ dient der Einstellung der Kristallposition. Um diese reproduzierbar wählen zu können, wird immer erst eine Position angefahren die sich 50 Schritte unter der gewünschten Position befindet. Dieses Makro ruft das Makro SetCrystalPos_x auf, welches der eigentlichen Kommunikation mit dem Laser dient.

Die Parameter des Makros lauten

`crystal_pos =` Kristallposition, welche eingestellt werden soll

```
macro SetCrystalPos(crystal_pos)
string status
variable crystal_pos

Silent 1
VDTOperationsPort COM1
SetCrystalPos_x(crystal_pos-50)
CheckScanmateReady()
SetCrystalPos_x(crystal_pos)
end

macro SetCrystalPos_x(crystal_pos)
string w1, byte1, byte2, byte3, byte4, word
variable crystal_pos

Silent 1
VDTWrite /O=10 /F="?A\r"
VDTRead /O=10 w1 | 0-5 : Grating pos, 6-9: etalon pos, 10-13: crystal pos,
14-17: reserved
| A = 0, B = 1, C = 2, ....

sprintf word, "%X", crystal_pos
byte1 = num2char(str2num("0x"+word[0,0])+65)
byte2 = num2char(str2num("0x"+word[1,1])+65)
byte3 = num2char(str2num("0x"+word[2,2])+65)
byte4 = num2char(str2num("0x"+word[3,3])+65)

w1[13,13]=byte1
w1[12,12]=byte2
w1[11,11]=byte3
w1[10,10]=byte4

w1="SA"+w1+"\r"
VDTWrite /O=10 w1
end
```

Makro 7 CheckScanmateReady

Das Makro „CheckScanmateReady“ dient der Abfrage der Laserkontrolleinheit, ob der zuletzt geschickte Befehl bereits verarbeitet wurde. Das Makro wartet solange bis dies geschehen ist. Es werden keine Parameter benötigt.

```
macro CheckScanmateReady()
string status

Silent 1
do
    sleep /T 4
    VDTWrite /O=10 /F="?S\r"
    VDTRead /O=10 status
while (char2num(status[0,0]) == char2num("B"))
end
```

Makro 8 NormWave

Das Makro „NormWave“ dient der Normierung von Ionensignalen die aus dem Oszilloskop ausgelesen wurden. Das Makro sucht automatisch einen Zeitbereich (dessen Größe wird vom Benutzer vorgegeben), in welchem sich kein Ionensignal befindet, mittelt alle Y-Werte in diesem Bereich und zieht von allen Y-Werten des gesamten Datensatzes diesen Mittelwert ab. Diese Vorgehensweise stellt sicher, dass die Basislinie des Ionensignals bei 0 V liegt, was für die anschließenden Auswertungen elementar wichtig ist.

Die Parameter des Makros lauten

wavename =	Name des Datensatzes der normiert werden soll
delta =	Größe des Zeitbereichs
step =	Schrittweite, in dem nach einem Zeitfenster ohne Ionensignal gesucht werden soll

```
macro NormWave(wavename, delta, step)
string wavename
variable x1, x1_min, x_end, delta, step, avg, avg_min, norm

Silent 1
WaveStats /Q $wavename
x1 = pnt2x($wavename, 0)
x_end = pnt2x($wavename, V_npnts)
avg_min = 10
do
    WaveStats/Q /R=(x1, x1+delta) $wavename
    avg = V_sdev
    if (avg < avg_min)
        avg_min = avg
        x1_min = x1
    endif
    x1 = x1 + step
while (x1 < x_end - delta)

norm = faverage ($wavename, x1_min, x1_min + delta)
$wavename = $wavename - norm
end
```

Makro 9 GetOsciWave

Das Makro „GetOsciWave“ dient dem Abrufen des Ionensignals vom Oszilloskop. Dieses Signal wird entsprechend den Einstellungen des Oszilloskops skaliert, so dass die in IGOR angezeigte X- und Y-Achse mit der des Oszilloskops übereinstimmt.

Die Parameter des Makros lauten

channel =	Oszilloskopkanal bzw. –eingang, dessen Signal abgerufen werden soll
wavename =	unter diesem Namen wird der abgerufene Datensatz abgespeichert
AnzahlDatenpunkte =	Anzahl der Datenpunkte des Datensatzes
v_off, v_gain =	Y-Skalierung der Daten
h_off, h_int =	X-Skalierung der Daten

```
macro GetOsciWave(channel, wavename, AnzahlDatenpunkte, v_off, v_gain, h_off,
                 h_int)
string command, channel, wavename
variable AnzahlDatenpunkte, v_off, v_gain, h_off, h_int

Silent 1
make /o/n = (AnzahlDatenpunkte) messwave
command = channel + ":WAVEFORM? DAT1"

gpibWrite/F = "%s" command
gpibReadBinaryWave/W/F = 1 messwave
duplicate /R = [8, AnzahlDatenpunkte] messwave, $wavename
$wavename = v_gain * $wavename - v_off
SetScale/P y 0, 0, "v", $wavename
SetScale/P x h_off*1e6, h_int*1e6, "1e-6s", $wavename
End
```

Makro 10 WaitForOsci

Das Makro „WaitForOsci“ fragt fortlaufend desn Status des Oszilloskops ab und bricht erst ab, wenn die Mittelung des Ionensignals beendet ist. Es werden keine Parameter benötigt.

```
macro WaitForOsci()
string INRstatus

Silent 1
Do
  gpibWrite/F = "%s" "INR?"
  gpibRead/T = "\n" INRstatus
  if (str2num(INRstatus)==256)
    break
  endif
  if (str2num(INRstatus)==8449)
    break
  endif
  if (str2num(INRstatus)==8448)
    break
  endif
  if (str2num(INRstatus)==8961)
    break
  endif
enddo
```



```
endif
if (str2num(INRstatus)==768)
    break
endif
if (str2num(INRstatus)==769)
    break
endif
if (str2num(INRstatus)!=0)
    if (str2num(INRstatus)!=8192)
        if (str2num(INRstatus)!=8193)
            if (str2num(INRstatus)!=1)
                endif
            endif
        endif
    endif
endif
endif
while (str2num(INRstatus) !=257)
End
```

Makro 11 GetAllDataFolders

Die Funktion „GetAllDataFolders“ wird von einigen Makros benötigt, bei deren Start ein Auswahlfenster mit allen Datenordnern des aktuellen IGOR-Projekts dem Benutzer angezeigt werden soll. Es werden keine Parameter benötigt. Die Funktion gibt eine Zeichenkette zurück, welche die Namen aller Datenordner, jeweils durch ein Semikolon getrennt, enthält.

```
Function/S GetAllDataFolders()
string FolderList="", folder
variable index = 0

do
    folder = GetIndexedObjName("root:", 4, index)
    if (strlen(folder) != 0)
        FolderList = FolderList + ";" + folder
        index = index + 1
    endif
while(strlen(folder) != 0)

if (strlen(FolderList) != 0)
    FolderList = FolderList + ";"
endif

return FolderList
End
```

Makro 12 GetLensVoltage

Das Makro „GetLensVoltage“ dient der Abfrage aller aktuellen Linseneinstellungen sowie der Masseneinstellung. Diese Parameter werden im Datensatz „lens_volt“ zurückgegeben. Allerdings werden die Einstellungen nicht direkt von der IO-Karte abgefragt, sondern nur aus einer Datei ausgelesen, welche bei jeder Variation der Linsenspannung aktualisiert wird. Dies funktioniert aber nur innerhalb des IGOR-Programms. Wird auf einem anderen Weg die Spannung eines Kanals variiert, ohne entsprechende Aktualisierung der Datei, gibt GetLensVoltage die falschen Parameter zurück! Es werden keine Parameter benötigt.

```
macro GetLensVoltage()
```

```

variable k
Silent 1

k=0
do
    mcc_set("0",num2str(k),"1",123)
    k = k + 1
while(k<15)
end

```

Makro 13 Massenscan

Das Makro „Massenscan“ dient der Einstellung der Masse, welche im QMS detektiert werden soll.

Die Parameter des Makros lauten

masse = Masse des Ions in m/z

```

macro Massenscan(masse)
variable masse, volt
Silent 1
volt = 0.04976*masse+0.01838
mcc_set("0","12","1",volt) | Masse
end

```

Makro 14 mcc_set und SetLensVoltage

Das Makro „mcc_set“ dient in Verbindung mit dem Makro „SetLensVoltage“ der Einstellung und Abfrage der Spannungen der einzelnen Kanäle der IO-Karte.

Die Parameter der beiden Makros lauten

board = muß immer auf 0 gesetzt werden
channel = Nummer des Kanals dessen Spannung variiert werden soll (0....15)
gain = muß immer auf 1 gesetzt werden
volt = Spannungswert, welcher eingestellt werden soll

```

Macro mcc_set(board, channel, gain, volt)
string board="0", channel="0", gain="1", file_name, file_data, path,
    volt_setting, w
Variable dummy, volt, length, chan, file, read
prompt board,"Board ID: ", popup
    "0;1;2;3;4;5;6;7;8;9;10;11;12;13;14;15;16;17;18;19;20"
prompt channel, "Channel: ", popup "0 L1_out;1 L2_out;2 L3_out;3 L4_out;4
    L5_out;5 L1;6 L2;7 L3;8 L4;9 DVP_in;10 DVP_out;11 pole bias;12
    ;13 ;14 ;15 ;"
prompt gain, "Gain: ", popup "1"
prompt volt, "Spannung : "

SetLensVoltage(board, channel, gain, volt)
End

```

```

Macro SetLensVoltage(board, channel, gain, volt)
string board="0", channel="0", gain="1", file_name, file_data, path,
    volt_setting, w
Variable dummy, volt, length, chan, file, read

```

Anhang

```
prompt board,"Board ID: ", popup
    "0;1;2;3;4;5;6;7;8;9;10;11;12;13;14;15;16;17;18;19;20"
prompt channel, "Channel: ", popup "0 L1_out;1 L2_out;2 L3_out;3 L4_out;4
    L5_out;5 L1;6 L2;7 L3;8 L4;9 DVP_in;10 DVP_out;11 pole bias;12
    ;13 ;14 ;15 ;"
prompt gain, "Gain: ", popup "1"
prompt volt, "Spannung : "

if (char2num(channel)>57)
    length = strlen(channel) - 1
    chan = 0
    do
        chan = chan *100
        chan = chan + char2num(channel[length,1])
        length = length - 1
    while(length >= 0)

endif

if(volt==123)
    read = 1
else
    volt_setting = num2str(volt)
    read = 0
endif

file_data = num2str(volt) + "\r\n"

do
    if (str2num(channel) ==0)
        file_name = "L1_out"
        volt = round(volt*976.48 + 32772) |parameter vom 16.11.06
        break
    endif

    if (str2num(channel) ==1)
        file_name = "L2_out"
        volt = round(volt*976.5 + 32774) |parameter vom 16.11.06
        break
    endif

    if (str2num(channel) ==2)
        file_name = "L3_out"
        volt = round(volt*976.47 + 32773) |parameter vom 16.11.06
        break
    endif

    if (str2num(channel) ==3)
        file_name = "L4_out"
        volt = round(volt*976.53 + 32771) |parameter vom 16.11.06
        break
    endif

    if (str2num(channel) ==4)
        file_name = "L5_out"
        volt = round(volt*976.46 + 32772) |parameter vom 16.11.06
        break
    endif

    if (str2num(channel) ==5)
        file_name = "L1"
        volt = round(volt*976.27 + 32778) |parameter vom 16.11.06
        break
    endif
endif
```

```
if (str2num(channel) ==6)
    file_name = "L2"
    volt = round(volt*976.52 + 32771) |parameter vom 16.11.06
    break
endif

if (str2num(channel) ==7)
    file_name = "L3"
    volt = round(volt*976.54 + 32773) |parameter vom 16.11.06
    break
endif

if (str2num(channel) ==8)
    file_name = "L4"
    volt = round(volt*976.58 + 32773) |parameter vom 16.11.06
    break
endif

if (str2num(channel) ==9)
    file_name = "DVP_in"
    volt = round(volt*976.63 + 32769) |parameter vom 16.11.06
    break
endif

if (str2num(channel) ==10)
    file_name = "DVP_out"
    volt = round(volt*976.48 + 32773) |parameter vom 16.11.06
    break
endif

if (str2num(channel) ==11)
    file_name = "Pole_Bias"
    volt = round(volt*976.44 + 32774) |parameter vom 16.11.06
    break
endif

if (str2num(channel) ==12)
    file_name = "CH12"
    volt = volt + 10.238
    volt = round (volt * 3200.1074271204648664485570584501)
    break
endif

if (str2num(channel) ==13)
    file_name = "CH13"
    volt = round(volt*3200.1 + 32774) |parameter vom 16.11.06
    break
endif

if (str2num(channel) ==14)
    file_name = "CH14"
    volt = round(volt*3200.1 + 32773) |parameter vom 16.11.06
    break
endif

if (str2num(channel) ==15)
    file_name = "CH15"
    volt = round(volt*3200.1 + 32770) |parameter vom 16.11.06
    break
endif
while(0)

path = "c:mcc:" + file_name + ".txt"
```

```
        open file path

if(read==0)
    fprintf file, file_data
    close file
    if(str2num(channel) <16)
    if(str2num(channel) !=12)
        print file_name + "= " + volt_setting
    endif
    endif
    mcc_daq v_out board + "," + num2str(str2num(channel)) + "," + gain + ","
        + num2str(volt) dummy
endif

w ="lens_volt"

if(read==1)
    FReadLine file, volt_setting
    close file
    if(WaveExists($w)==0)
        make /o /n=16 /t lens_volt
    endif
    lens_volt[str2num(channel)] = file_name + "= " +
        volt_setting[0,strlen(volt_setting)-2]
endif
End
```

Makro 15 DruckKalibrierung

Das Makro „DruckKalibrierung“ dient dem gleichzeitigen Auslesen der Drücke von Baratron- und ITR-Druckmessgerät, wie es für die regelmäßig erfolgende Kalibrierung des ITR-Gerätes notwendig ist.

Die Parameter des Makros lauten

`schritte` = Angabe, wie oft die Drücke der beiden Geräte ausgelesen werden sollen. Hier ist es sinnvoll eine sehr hohe Zahl wie z.B. 100000 einzugeben. Während der Messung wird nach in bestimmten Zeitabständen der Druck in der Vakuumkammer variiert. Wurden genügend Werte aufgenommen, wird das Makro über ‚Abort‘ abgebrochen.

```
macro DruckKalibrierung(schritte)
string answer,name_itr,name_baratron
variable k,schritte
Silent 1

|BARATRON muß an COM3 angeschlossen sein
|ITR muß an COM2 angeschlossen sein

make /o/n = (1) ITR
name_itr= "ITR"
make /o/n = (1) Baratron
name_baratron= "Baratron"

Display $name_baratron vs $name_itr

k = 0
do
    VDTOperationsPort COM3
```

```

VDTWrite /O=10 "%1" | Baratron gibt ASCII Daten zurück
VDTRead /O=10 answer
print answer
VDTWrite /O=10 "$" | Baratron gibt ASCII Daten zurück
VDTRead /O=10 answer
if (k>0)
    InsertPoints k,1, $name_baratron
endif
$name_baratron(k) = str2num(answer)/1000
VDTOperationsPort COM2
VDTWrite /O=10 "MES3"
VDTRead /O=10 answer
answer[11,11] = "0"
if (k>0)
    InsertPoints k,1, $name_itr
endif
$name_itr(k) = str2num(answer[7,20])
sleep /T 30
k = k + 1
while (k != schritte + 1)
end

```

8.3 SIMION-Benutzerprogramme

Ionentrajektorien im Ionenführungssystem

Nachfolgend ist das SIMION-Benutzerprogramm angegeben, welches zur Simulation der Ionentrajektorien im Ionenführungssystem genutzt wurde.

```

defa PE_Update_each_usec 0.01 ; PE-Update Zeit in µs
defa Frequency_Hz 4.3E6 ; rf-Frequenz in Hz
defa rfvolts 100.0 ; rf-Amplitude in V
defa pole_bias 0.0 ; "pole bias"-Spannung in V
defa Phaze_Angle_Deg 180.0 ; Phasenwinkel der rf-Spannung

defs omega 1.0 ; rf-Winkelfrequenz
defs theta 0.0 ; Phasenwinkel in rad
defs Next_PE_Update_in 0.0
defs tempvolts 0.0
defs first 0.0

seg Fast_Adjust

rcl first ; wenn erster Aufruf, dann
x=0 gsb init ; Unterprogramm init aufrufen

rcl Ion_Time_of_Flight ; aktuelle Flugzeit des Ions abrufen
rcl omega * ; mit der Winkelfrequenz multiplizieren
rcl theta + ; Phasen-Offset dazuaddieren
sin ; sin(omega * TOF + theta)
rcl rfvolts * ; rf-Amplitude * sin( )
sto tempvolts ; diesen Wert in tempvolts abspeichern
rcl pole_bias + ; "pole bias" dazuaddieren
sto Adj_Elect01 ; Elektrode 1 auf das resultierende
; Potential setzen

rcl tempvolts ; tempvolts wieder aufrufen
chs ; Vorzeichen wechseln
rcl pole_bias + ; "pole bias" dazuaddieren

```

Anhang

```
sto Adj_Elect02          ; Elektrode 2 auf das resultierende
                        ; Potential setzen

exit                    ; fast adjust segment verlassen

lbl init
  1 sto first           ; die Variable first auf 1 setzen
                        ; damit dieses Unterprogramm nur einmal
                        ; aufgerufen wird

  rcl Phaze_Angle_Deg   ; PhasenWinkel aufrufen
  >rad                  ; grad in rad umrechnen
  sto theta             ; in theta abspeichern

  rcl Frequency_Hz      ; Frequenz aufrufen
  6.28318E-6 *          ; in rad/µs umrechnen
                        ; (Frequency_Hz * 2 * Pi * 1E-6)
  sto omega             ; in omega abspeichern
  rtn

;-----
seg Other_Actions

  rcl Next_PE_Update_in ; wenn Flugzeit kleiner als die Zeit bis zum
  rcl ion_time_of_flight ; nächsten PE-Udate ist
  x<y exit              ; dann exit
  rcl PE_Update_each_usec ; ansonsten PE-Update veranlassen
  + sto Next_PE_Update_in
  1 sto Update_PE_Surface
  exit
```

Coulomb-Effekt

Dieses Programm diente der Untersuchung der Coulomb-Effekte im Laserfokus. Die Variable `max_ions` muß mit der in SIMION angegebene Anzahl an zu startenden Ionen übereinstimmen. Die Variable `n_runs` legt fest, wie oft die Simulation wiederholt werden soll.

```
defa PE_Update_each_usec 0.01      ; PE-Update Zeit in µs defa
Cone_Angle_Off_Vel_Axis 180        ; erzeugt Ionen mit einer zufälligen
                                    ; Startrichtung
defa Random_Offset_mm     0.04     ; Radius des Kugelvolumens

defa max_ions             1000     ; Anzahl der Ionen
defa current_ion          0
defa N_Runs               5        ; Anzahl der Wiederholungen
defa terminate_after_run  1

defs first                0.0      ; first call flag
defs Next_PE_Update_in    0.0      ; next time to update pe surface

seg initialize

  rcl terminate_after_run
  sto Rerun_Flym
```

```
; ---- nachfolend wird die gaussförmige Geschwindigkeitsverteilung
; ---- für v_z berechnet

2494356.9569          ; entspricht k_boltzmann x 300 K / amu
rcl ion_mass /
sqrt
sto root_1

lbl again1
rand
2 *
1 -
sto v_1

rand
2 *
1 -
sto v_2

rcl v_1
rcl v_1 *
rcl v_2
rcl v_2 *
+
1
x<y goto again1
x=y goto again1
rlup
sto S_var

rcl S_var
ln
2 *
chs
rcl S_var /
sqrt
rcl root_1 *
rcl v_1 *
1000 /
sto ion_vz_mm          ; Geschwindigkeit abspeichern

; ---- nachfolend wird die gaussförmige Geschwindigkeitsverteilung
; ---- für v_y berechnet

2494356.9569          ; entspricht k_boltzmann x 300 K / amu
rcl ion_mass /
sqrt
sto root_1

lbl again2
rand
2 *
1 -
sto v_1

rand
2 *
1 -
sto v_2

rcl v_1
rcl v_1 *
```


Anhang

```
rcl v_2
rcl v_2 *
+
1
x<y goto again2
x=y goto again2
rlup
sto S_var

rcl S_var
ln
2 *
chs
rcl S_var /
sqrt
rcl root_1 *
rcl v_1 *
1000 /
sto ion_vy_mm ; Geschwindigkeit abspeichern

; ---- nachfolend wird die gaussförmige Geschwindigkeitsverteilung
; ---- für v_x berechnet

2494356.9569 ; entspricht k_boltzmann x 300 K / amu
rcl ion_mass /
sqrt
sto root_1

lbl again2
rand
2 *
1 -
sto v_1

rand
2 *
1 -
sto v_2

rcl v_1
rcl v_1 *
rcl v_2
rcl v_2 *
+
1
x<y goto again2
x=y goto again2
rlup
sto S_var

rcl S_var
ln
2 *
chs
rcl S_var /
sqrt
rcl root_1 *
rcl v_1 *
1000 /
sto ion_vx_mm ; Geschwindigkeit abspeichern

rcl ion_vz_mm ; Geschwindigkeitskomponenten
rcl ion_vy_mm ; zerlegen
```

```

rcl ion_vx_mm                ; in

>p3d

sto speed rlp                ; Geschwindigkeit
sto az_angle rlp             ; Winkel 1
sto el_angle                  ; Winkel 2

rcl Cone_Angle_Off_Vel_Axis abs
180
x>y rlp
sto Cone_Angle_Off_Vel_Axis

;---- Startwinkel zufällig wählen

2
rcl Cone_Angle_Off_Vel_Axis *
rand *
rcl Cone_Angle_Off_Vel_Axis -
90 +
180
rand *
90 -                        ; startwinkel steht fest

rcl speed                    ; Geschwindigkeit wieder aufrufen
>r3d

-90 >elr
rcl el_angle >elr
rcl az_angle >azr

sto ion_vx_mm                ; x-Komponente der Geschwindigkeit
                                ; speichern

rlp
sto ion_vy_mm                ; y-Komponente der Geschwindigkeit
                                ; speichern

rlp
sto ion_vz_mm                ; z-Komponente der Geschwindigkeit
                                ; speichern

;----- zufällige Position im Kugelvolumen wählen

rcl Ion_Number
rcl Ion_Number *
rcl Ion_Number *
rcl Random_Offset_mm
rand * *
sto length

rcl length
rcl max_ions
rcl max_ions *
rcl max_ions *
/
rcl Random_Offset_mm -
chs
sto length

3.1416
2 *
rand *

```

Anhang

```

    sto temp
    sin
    sto z1
    rcl temp
    cos
    sto z2
    2
    rand *
    1 -
    sto u
    rcl u
    rcl u *
    sto u_square

    1
    rcl u_square -
    sqrt
    rcl z1 *
    rcl length *
    rcl ion_px_mm +
    sto ion_px_mm

    1
    rcl u_square -
    sqrt
    rcl z2 *
    rcl length *
    rcl ion_py_mm +
    sto ion_py_mm

    rcl u
    rcl length *
    rcl ion_pz_mm +
    sto ion_pz_mm

;-----
seg Other_Actions          ; used to control pe surface updates
    rcl Next_PE_Update_in  ; wenn Flugzeit kleiner als die Zeit bis zum
    rcl ion_time_of_flight ; nächsten PE-Udate ist
    x<y exit                ; dann exit
    rcl PE_Update_each_usec ; ansonsten PE-Update veranlassen
    + sto Next_PE_Update_in
    1 sto Update_PE_Surface
    exit

seg terminate
    rcl current_ion
    1 +
    sto current_ion        ; Anzahl der geflogenen Ionen um 1 erhöhen

    rcl current_ion
    rcl max_ions
    x!=y exit              ; Anzahl Ionen = Maximalanzahl ??

    0 sto current_ion
    mess ;Q

    rcl N_Runs              ; Anzahl der Wiederholungen um 1 verringern
    1 -
    sto N_Runs
    x>0 exit                ; Anzahl = 0 ? dann Programmende
    lbl lens_done

```

0 sto Rerun_Flym

8.4 MathCAD-Skript

Das nachfolgende MathCAD-Skript wurde zur Modellierung des Coulombeffekts eingesetzt.

Definition der verwendeten Einheiten und Variablen

$$\begin{aligned}
 q &:= 1.602176462 \times 10^{-19} \text{ C} & \epsilon &:= 8.8542 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}} & eV &:= 1.602176462 \times 10^{-19} \text{ J} \\
 \text{meV} &:= 1000^{-1} eV & \text{nm} &:= 10^{-9} \text{ m} & \text{amu} &:= 1.6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\
 \text{Ionenanzahl} &:= 200 & \text{radius} &:= 4 \cdot 10^{-2} & & \text{Radius des Kugelvolumens in mm}
 \end{aligned}$$

Erzeugung der zufälligen Startpositon

$$\begin{aligned}
 ii &:= 0..2 & jj &:= 0.. \text{Ionenanzahl} & kk &:= jj \\
 \phi_{jj} &:= \text{rnd}(1) \cdot 2 \cdot \pi \\
 \text{länge}_{jj} &:= \text{rnd}(\text{radius}) \cdot jj^3 \\
 \text{länge}_{jj} &:= \left(\frac{\text{länge}_{jj}}{\text{rows}(\text{länge})^3} - \text{radius} \right) - 1 \\
 u_{jj} &:= 2 \cdot \text{rnd}(1) - 1
 \end{aligned}$$

q1 beinhaltet die Startkoordinaten des jeweiligen Ions

$$\begin{aligned}
 q_{10,jj} &:= \sqrt{1 - (u_{jj})^2} \cdot \cos(\phi_{jj}) \cdot \text{länge}_{jj} & q_{11,jj} &:= \sqrt{1 - (u_{jj})^2} \cdot \sin(\phi_{jj}) \cdot \text{länge}_{jj} \\
 q_{12,jj} &:= u_{jj} \cdot \text{länge}_{jj}
 \end{aligned}$$

Erzeugung der zufälligen Startwinkel

$$\begin{aligned}
 \phi_{2jj} &:= \text{rnd}(1) \cdot 2 \cdot \pi \\
 \text{radius2} &:= 1 \\
 \text{länge2}_{jj} &:= \text{rnd}(\text{radius2}) \cdot jj^3 \\
 \text{länge2}_{jj} &:= \left(\frac{\text{länge2}_{jj}}{\text{rows}(\text{länge2})^3} - \text{radius2} \right) - 1 \\
 z_{jj} &:= 2 \cdot \text{rnd}(1) - 1
 \end{aligned}$$

w1 beinhaltet Koordinaten, die, wenn sie mit den Startkoordinaten des Ions verbunden werden, die Startrichtung festlegen

$$\begin{aligned}
 w_{10,jj} &:= \sqrt{1 - (z_{jj})^2} \cdot \cos(\phi_{2jj}) \cdot \text{länge2}_{jj} & w_{11,jj} &:= \sqrt{1 - (z_{jj})^2} \cdot \sin(\phi_{2jj}) \cdot \text{länge2}_{jj} \\
 w_{12,jj} &:= z_{jj} \cdot \text{länge2}_{jj}
 \end{aligned}$$

Erzeugung einer gaußförmigen Geschwindigkeitsverteilung und anschließende Berechnung der kinetischen Energie

Grundlage: Box-Muller-Transformation zur Erzeugung normalverteilter Zufallszahlen

$$m_1 \equiv 1 \cdot \text{amu} \quad T \equiv 300\text{K} \quad k \equiv 1.38066 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$v_x := \left| \begin{array}{l} \text{for } a \in 0.. \text{Ionenanzahl} \\ \quad S \leftarrow 1 \\ \quad \text{while } S \geq 1 \\ \quad \quad \left| \begin{array}{l} v_1 \leftarrow 2 \cdot \text{rnd}(1) - 1 \\ v_2 \leftarrow 2 \cdot \text{rnd}(1) - 1 \\ S \leftarrow v_1^2 + v_2^2 \end{array} \right. \\ \quad B_a \leftarrow \sqrt{\frac{k \cdot T}{m_1}} \cdot v_1 \cdot \sqrt{\frac{-2 \cdot \ln(S)}{S}} \\ B \end{array} \right.$$

$$v_y := \left| \begin{array}{l} \text{for } a \in 0.. \text{Ionenanzahl} \\ \quad S \leftarrow 1 \\ \quad \text{while } S \geq 1 \\ \quad \quad \left| \begin{array}{l} v_1 \leftarrow 2 \cdot \text{rnd}(1) - 1 \\ v_2 \leftarrow 2 \cdot \text{rnd}(1) - 1 \\ S \leftarrow v_1^2 + v_2^2 \end{array} \right. \\ \quad B_a \leftarrow \sqrt{\frac{k \cdot T}{m_1}} \cdot v_1 \cdot \sqrt{\frac{-2 \cdot \ln(S)}{S}} \\ B \end{array} \right.$$

$$v_z := \left| \begin{array}{l} \text{for } a \in 0.. \text{Ionenanzahl} \\ \quad S \leftarrow 1 \\ \quad \text{while } S \geq 1 \\ \quad \quad \left| \begin{array}{l} v_1 \leftarrow 2 \cdot \text{rnd}(1) - 1 \\ v_2 \leftarrow 2 \cdot \text{rnd}(1) - 1 \\ S \leftarrow v_1^2 + v_2^2 \end{array} \right. \\ \quad B_a \leftarrow \sqrt{\frac{k \cdot T}{m_1}} \cdot v_1 \cdot \sqrt{\frac{-2 \cdot \ln(S)}{S}} \\ B \end{array} \right.$$

$$V := \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

$$E_{\text{kin}} := \frac{1}{2} m_1 \cdot V^2$$

diese kinetische Energie "zeigt" entlang des Startvektors. Dieser wird normiert und mit der kinetischen Energie multipliziert

$$\text{vekt39}_{i,j} := w_{i,j} - q_{i,j}$$

$$\text{betrag_vekt39}_{0,j} := \sqrt{(\text{vekt39}_{0,j})^2 + (\text{vekt39}_{1,j})^2 + (\text{vekt39}_{2,j})^2}$$

$$\text{vekt39_norm}_{i,j} := \frac{\text{vekt39}_{i,j}}{\text{betrag_vekt39}_{0,j}} \cdot E_{\text{kin},j}$$

vektorielle Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung jedes Ions mit allen anderen

$$\text{coul} := \left| \begin{array}{l} \text{for } xx \in 0.. \text{Ionenanzahl} \\ \quad \left| \begin{array}{l} \text{for } z \in 0.. \text{Ionenanzahl} \\ \quad c_vekt2^{(z)} \leftarrow \frac{q_1^{(xx)} - q_1^{(z)}}{|q_1^{(xx)} - q_1^{(z)}|} \left[\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon} \frac{q_1^2 (xx - z)}{(|q_1^{(xx)} - q_1^{(z)}| \cdot \text{mm}) \cdot (xx - z)} \right] \\ \text{vect_sum}^{(xx)} \leftarrow \sum_{kk} c_vekt2^{(kk)} \\ \text{plus}_{xx} \leftarrow |\text{vect_sum}^{(xx)} + \text{vekt39_norm}^{(xx)}| \end{array} \right. \\ \text{plus} \end{array} \right.$$

Ausgabe des Mittelwerts sowie des Maximums und Minimums

```
mittel := mean(cou)           mittel = 0.037 eV
lower2 := min(cou)           lower2 = 0.0013 eV
upper2 := max(cou)           upper2 = 0.2026 eV
```

Darstellung als Histogramm

```
h2 := (upper2 - lower2) / rows(cou)
j2 := 0 .. rows(cou) - 1
int2_j2 := lower2 + h2 · j2
f2 := hist(int2, cou)
```

