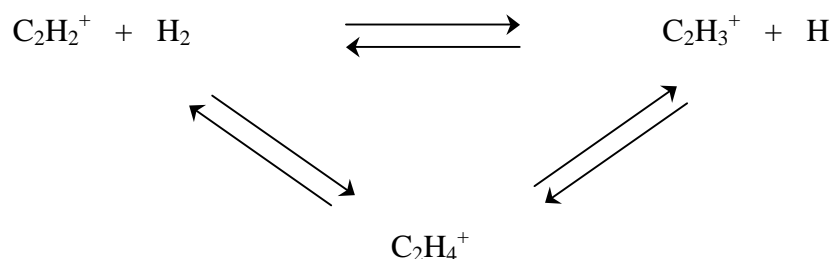


1 EINLEITUNG

Die Steuerung und Kontrolle chemischer Reaktionen sind aktuelle Forschungsgebiete in der Physikalischen Chemie [1]. Will man komplexe chemische Reaktionen steuern, so muß man als erstes die beteiligten Elementarschritte aufklären. Die umfangreichen Informationen, die wir heutzutage über so komplexe Reaktionen, wie den Verbrennungsprozeß [2, 3], die Atmosphärenchemie [4] oder die Chemie in den interstellaren Wolken [5-8] besitzen, basieren auf der Aufklärung der wichtigsten Elementarreaktionen dieser Systeme. Von dem Informationsgewinn profitiert nicht nur die Grundlagenforschung. Die Informationen können natürlich auch im technischen Maßstab, z. B. bei der Prozeßoptimierung, genutzt werden.

Die Reaktionen kleiner Molekülonen in der Gasphase stehen immer wieder im Mittelpunkt des Interesses. So läßt sich der Aufbau der Kohlenwasserstoffmoleküle in den interstellaren Wolken auf die elementare Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserstoff zurückführen [7]. Eine in diesem Zusammenhang oft diskutierte Reaktion ist die von Acetylen-Ionen mit molekularem Wasserstoff, die unter Bildung verschiedener Produkte ablaufen kann [6, 9-15]. Die möglichen Reaktionskanäle sind ausgehend vom Acetylen-Ion in Schema 1-1 dargestellt.



Schema 1-1 Reaktionsschema der Elementarreaktionen von Acetylen-Ionen mit molekularem Wasserstoff.

Bei Temperaturen über 50 K sind die bevorzugten Reaktionsprodukte das Vinyl-Ion und atomarer Wasserstoff. Bei kleineren Temperaturen hingegen kann die Bildung des Ethylen-Ions unter strahlender Assoziation begünstigt werden. Das besondere Interesse an diesen Reaktionen manifestiert sich unter anderem aus der bisher ungeklärten Frage, ob die Bildung des Vinyl-Kations in dieser Ionen-Molekül-Reaktion exotherm oder endotherm abläuft. Ein Experiment, welches bei einer Temperatur von unter 10 K abläuft, könnte hier eine Antwort geben. Die Untersuchung bimolekularer Reaktionen unter diesen Bedingungen ist schwierig, und die Entwicklung adäquater Techniken wurde erst kürzlich beschrieben [16, 17]. Man kann sich diesem Problem aber auch über den Weg des unimolekularen Reaktionsansatzes nähern. So ist vom Ethylen-Ion ausgehend die Bildung von Acetylen- oder Vinyl-Ionen in einer unimolekularen H₂- bzw. H-Abspaltung möglich, wie es in Schema 1-1 dargestellt ist. Der uni- und bimolekulare Ansatz beschreiben in diesem Fall dieselben Prozesse und sollten komplementäre Informationen liefern. Bezüglich der Kinetik der H₂-Abspaltung aus Ethylen-Ionen gibt es einige Informationen, die aber kontrovers diskutiert werden. So deuten MIKES (mass analyzed kinetic energy spectroscopy)-Experimente darauf hin, daß die Reaktion auf der µs-Zeitskala abläuft [18-20], was in Übereinstimmung mit QET (quasi equilibrium theory)-Rechnungen [19] steht. k(E)-Rechnungen [21] deuten jedoch auf eine Reaktionsschwelle von k(E₀) > 10⁸ s⁻¹ hin. Über die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der H₂-Abspaltung aus Ethylen-Ionen wurde bisher noch nicht berichtet.

In dieser Arbeit wurden unimolekulare Dissoziationsreaktionen verschiedener energiewahlender Ionen untersucht. Es wurde die H₂- und die H-Abspaltung aus Ethylen-Ionen sowie die H-Abspaltung aus Methan-Ionen untersucht. Unter Verwendung der TPEPICO (threshold photoelectron photoion coincidence)- und der PFI-PEPICO (pulsed field ionization-photoelectron photoion coincidence)-Technik wurde besonderer Wert auf die Aufklärung der Kinetik und der Energetik gelegt. Die TPEPICO-Untersuchungen wurden mit einem Reflektorenflugzeitmassenspektrometer durchgeführt. Dieses Spektrometer eignet sich besonders für die Untersuchung kinetischer Reaktionsstudien. Im Zuge dieser Arbeit wurde die PFI-PEPICO-Technik an der ALS (Advanced Light Source) in Berkeley implementiert, die es erlaubt, Dissoziationsreaktionen energiewahlender Ionen bei einer Auflösung von ca. 1 meV zu untersuchen.

Bei den Untersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen ist die Frage nach einem Einfluß der Rotations-, Vibrations-, und Translationsenergie in den letzten Jahren verstärkt aufgetreten [22-25]. Für entsprechende Untersuchungen ist es notwendig, die Ionen in wenigen oder besser nur einem Rotationszustand zu populieren. Die REMPI (resonance enhanced multiphoton ionization)-Technik liefert diese Möglichkeit für bestimmte Moleküle auf einem sehr eleganten Weg [26]. So lassen sich Chlorwasserstoff-Ionen zustandsselektiv in wenigen aber exakt bekannten Rotationsenergieniveaus populieren [27, 28]. Es existieren mehrere Studien, in denen die Reaktionen von Chlorwasserstoff-Ionen mit verschiedenen Molekülen untersucht wurden [29-32]. Über die Reaktion von Chlorwasserstoff-Ionen mit Ethylen-Molekülen ist in der Literatur hingegen nichts bekannt. Diese Reaktion wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur zum Studium von Ionen-Molekül-Reaktionen aufgebaut. Die Chlorwasserstoff-Ionen wurden mit der REMPI-Technik hergestellt, und deren Ionen-Molekül-Reaktion mit Ethylen-Molekülen wurde im Hinblick auf die Reaktionskinetik untersucht. Erste Ergebnisse dieser Untersuchungen werden vorgestellt. Ein weiteres Thema ist die Studie von Rotationsenergieeffekten. Die Variation der Rotationsenergie im Chlorwasserstoff-Ion lässt sich mit Hilfe der

REMPI-Technik leicht durchführen, und die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse werden, auch im Hinblick auf zukünftige Experimente, diskutiert.