

1 Einleitung

Die physikalischen und chemischen Prozesse, die zur Bildung von Molekülen im interstellaren Medium (ISM) führen, faszinieren Wissenschaftler schon lange. So wurden vor etwa 60 Jahren CH, CH⁺ und CN-Radikale im ISM entdeckt.^[1] Inzwischen wurden etwa 120 Spezies^[2] identifiziert; vom molekularen Wasserstoff (H₂) bis hin zu mehratomigen Molekülen wie Glykolaldehyd^[3-9] (HOCH₂CHO), Benzol^[10-13] (C₆H₆) und Cyanopolyene^[14-21] (z.B. HC₁₁N). Es gibt sogar erste Hinweise auf die Aminosäure Glycin^[22-29] (H₂NCH₂COOH). Im Mittelpunkt der aktuellen Forschung stellt sich die Frage, wie diese Moleküle unter den extremen astrophysikalischen Bedingungen gebildet werden^[2,30]. Speziell organische Verbindungen, wie z.B. Aminosäuren und deren Precursor, welche die Grundlage des uns bekannten Lebens bilden, stehen im Mittelpunkt aktueller Arbeiten.

Das ISM enthält etwa 10% der Gesamtmasse unserer Galaxie und besteht zu 99% aus Gas und 1% aus Staubpartikeln, wobei die mittlere Dichte von H-Atomen 1 cm⁻³ und die der Staubpartikel 10⁻¹¹ cm⁻³ beträgt. Rechnet man diese Daten in Druck und Temperatur um, so erhält man etwa 10⁻¹⁸ mbar bei einer Temperatur von ca. 10 K, wobei ein Druck von 10⁻¹⁸ mbar zur Zeit im Labor noch nicht zu realisieren ist. Die chemische Zusammensetzung des ISM ist dominiert von neutralem Wasserstoff (93.38%) und Helium (6.49%), wobei die biogene Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff 0.11% beitragen (O:C:N ≈ 7:3:1). Die Elemente der dritten Reihe, Neon, Silizium, Magnesium und Schwefel bilden einen Anteil von nur 0.002% (8:3:3:2), alle anderen Elemente etwa 0.02%.

Diese elementare Zusammensetzung des interstellaren Mediums spiegelt sich auch in den gefundenen Molekülen wider. Moleküle, Radikale und Ionen sind vielfältig im ISM zu finden, vom Wasserstoff (H₂) bis hin zu astrobiologisch relevanten Spezies wie dem Zucker Glykolaldehyd und der Aminosäure Glycin. Tab. 1-1 zeigt eine Zusammenstellung aller derzeit identifizierten Spezies im interstellaren Medium (ohne Anspruch auf Vollständigkeit).

Gebildet werden diese Moleküle in den unterschiedlichsten extraterrestrischen Umgebungen die in Teilchendichte und Zusammensetzung variieren. Es wird

zwischen diffusen Nebeln (diffuse clouds), durchsichtigen Wolken (translucent clouds), dichten Molekülwolken (dense clouds), heißen Kernen der Molekülwolken (hot molekular cores), zirkumstellaren Hüllen (circumstellar envelopes) und planetarischen Nebeln (planetary nebulae) unterschieden, deren Teilchenzahldichten von etwa 10^1 bis 10^9 cm^{-3} und Temperaturen von 10 – 4500 K variieren.

<p>1. diatomische Moleküle H_2 CC CN CP CO CS SiC SiN SiO SiS NP NO NS SO</p>	<p>2. Halogene und Pseudohalogene HF HCl NaCl KCl NaCN MgCN MgNC AlF AlCl SiCN</p>
<p>3. Hydride CH_4 NH_3 H_2O CH NH OH SH SiH_4 H_2S CH_2 NH_2 CH_3</p>	<p>4. „closed shell“ Kohlenwasserstoffe CH_4 C_2H_4 C_2H_2 CH_3CCH CH_3CCCCH HCCCCH HCCCCCH C_6H_6</p>
<p>5. langkettige Moleküle $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ $n = 1, 2$ HC_n $n = 1-8$ $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ $n = 2, 4$ C_n $n = 2,3,5$ $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{CN}$ $n = 1-5$ $(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{CN}$ $n = 1, 2$ $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{CN}$ $n = 1-2$ H_2C_n $n = 3, 4, 6$ C_nO $n = 1-3, 5$ C_nS $n = 1-3, 5$ C_nSi $n = 1, 4$</p>	<p>6. strukturelle Isomere $c\text{-C}_3\text{H}_2$ $l\text{-C}_3\text{H}_2$ $c\text{-C}_3\text{H}$ $l\text{-C}_3\text{H}$ HCN HNC CH_3CN CH_3NC HCO^+ HOC^+ MgCN MgNC HCCCN HCCNC HNCCC CH_3COOH HCOOCH_3 HOCH_2HCO CH_3CHO $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$</p>
<p>7. cyclische Moleküle SiC_2 SiC_3 C_3H $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ C_3H_2</p>	<p>8. C und O enthaltende Moleküle CH_3OH H_2CO HCOOH $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ CH_3CHO CH_3COOH HCOOCH_3 $\text{C}_2\text{C}_3\text{OH}$ H_2CCO HCCCHO CH_3COCH_3 CH_3OCH_3 HOCH_2HCO CO CO_2 HCO C_2O C_3O C_5O</p>
<p>9. S und C enthaltende Moleküle CH_3SH H_2CS CS C_2S C_3S</p>	<p>10. N und C enthaltende Moleküle HCN CHCN CH_2CH CH_3CN $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ H_2NCN CH_3NH_2 CH_2NH H_2CN</p>
<p>11. andere Moleküle SO_2 OCS N_2O HNO HCONH_2 HNCO HNCS $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}(\text{?})$</p>	<p>12. Ionen CH^+ CO^+ SO^+ HCO^+ HCS^+ HNN^+ HOC^+ H_3^+ HCNH^+ HOCO^+ H_3O^+ H_2CH^+ HC_3NH^+</p>

Tab. 1-1: Derzeit identifizierte Spezies im interstellaren Medium^[2]

Innerhalb dieser Umgebungen finden die unterschiedlichsten Reaktionen statt^[31], die zur Bildung und zum Zerfall einer Vielzahl von Molekülen führen. Einer dieser Reaktionstypen ist die Ionen-Molekül-Reaktion, welche das Hauptthema der vorliegenden Arbeit ist. Besonderes Interesse gilt dem Protonentransfer, eine Reaktion, die aufgrund des hohen Wasserstoffanteils im

ISM sehr häufig abläuft. Ionen-Molekül-Reaktionen finden natürlich auch noch in vielen anderen Bereichen, z.B. in der Atmosphäre der Erde und anderer Planeten, statt.^[32-34] Des Weiteren sind sie ein fester Bestandteil unserer Technik, so werden sie z.B. beim Ionenätzen (ion etching)^[35] oder auch zum Bedampfen oder Reinigen von Oberflächen (Sputtering) in der Halbleiterindustrie eingesetzt. Ionenantriebe^[36-39] finden in der Raumfahrt zur Steuerung von Satelliten und Sonden Einsatz und sollen in Zukunft auch bemannte Raumkörper antreiben. Alle diese Prozesse sind äußerst kompliziert und setzen sich oft aus einer Vielzahl von Einzelreaktionen zusammen. An dieser Stelle setzt die Wissenschaft an und versucht anhand von Modellen das komplexe Geschehen zu erklären.

Ein wichtiger Aspekt bei Ionen-Molekül-Reaktionen ist die Darstellung der Ionen, wobei speziell zustandsselektierte Ionen im Mittelpunkt des Interesses stehen. Zur Erzeugung von Ionen in definierten Schwingungs- und Rotationszuständen werden hochauflösende Laser eingesetzt. Nur mit spektral sehr reinem Laserlicht lässt sich eine gute Zustandsselektivität erreichen. Von zustandsselektierten Ionen erhofft man sich in Zukunft Reaktionen gezielt steuern zu können, d.h. über die Wahl des Ionenzustandes eine Reaktion so zu beeinflussen, dass nur ein bestimmter Reaktionskanal durchlaufen wird oder eine Reaktion gezielt ein- oder abgeschaltet werden kann.

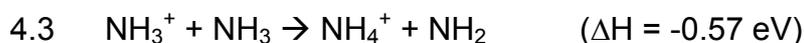
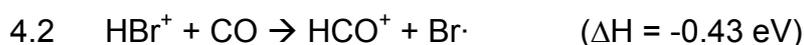
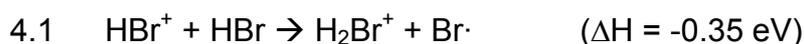
In der vorliegenden Arbeit wird die REMPI-Technik (REMPI = resonance enhanced multiphoton ionisation) zur Erzeugung der Ionen eingesetzt (Kapitel 2.3.4). Die REMPI-Technik wird aufgrund der Selektivität des Ionisierungsprozesses eingesetzt, um zustandsselektierte Ionen für Ionen-Molekül-Reaktionen zu präparieren, denn die Vibrations- und Rotationsenergie der Reaktanden ist von zunehmendem Interesse^[40-44]. Für ein genaues Verständnis der Reaktionen ist es von Vorteil, die Zustandsbesetzungsverteilung im Ionengrundzustand zu kennen, wobei die Photoelektronenspektroskopie dazu wertvolle Hinweise liefern kann^[45-47].

Ziel dieser Arbeit ist es eine Hochvakuum-Apparatur zu entwickeln und aufzubauen, mit der man Ionen zustandsselektiv mit möglichst geringer kinetischer Energie erzeugen kann. Die kinetische Energie soll dabei in weiten Bereichen frei einstellbar sein. Des Weiteren sollen, trotz niedriger kinetischer Energie, noch genügend Ionen dem Massenspektrometer zur Detektion

zugeführt werden können. Die Wahl viel dabei auf ein Quadrupol-System wie es schon von Gerlich^[43] beschrieben wurde. Hierbei handelt es sich um einen sogenannten Drahtvierpol, ein Quadrupol, das nicht aus vier massiven Stäben, sondern aus Drähten besteht, die sphärisch angeordnet sind. Eine genaue Beschreibung des Drahtvierpols nebst des dazugehörigen rf-Generators folgt in den Kapiteln 3.2 und 3.3.

Der Drahtvierpol wird im sogenannten „rf-only“ Betrieb eingesetzt und dient nur zur Sammlung der Ionen, d.h. es findet keine Massenselektion statt. Daher kommt die Bezeichnung „ion-guide“, wie im folgendem der Drahtvierpol bezeichnet wird. Die Ionen werden in einem kleinen Volumen auf der Achse des ion-guide mittels REMPI erzeugt und zum Eingang eines Massenanalysator hin beschleunigt. Auf dem Weg zum Massenanalysator passieren die Ionen eine feldgradientenfreie Strecke, in der sie mit anderen Molekülen zusammenstoßen und reagieren können. Im Massenanalysator, einem Quadrupol, findet dann die Analyse der Reaktionsprodukte statt. Aus den relativen Ionenausbeuten von Edukt- und Produktionen lässt sich dann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bei gegebener Stoßenergie ($E_{c.m.}$, Kapitel 2.2.1) für die untersuchte Ionen-Molekül-Reaktion berechnen.

Zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit, des Aufbaus und der Möglichkeiten des ion-guide bzw. des rf-Generators wurden folgende Ionen-Molekül-Reaktionen ausgewählt und untersucht:



Die Ionen HBr^{+} ^[48-52] und NH_3^{+} ^[53-60] wurden mittels REMPI zustandsselektiv mit einem hochauflösendem Farbstofflaser erzeugt. Entsprechende Arbeiten zu den REMPI- und Photodissoziationsspektren wurden u.a. schon von Weitzel & Mitarbeiter durchgeführt^[52,61,62]. Die Erzeugung von HBr^+ in genau definierten Rydbergzuständen beruht auf Arbeiten von Penno^[52,62]. Bromwasserstoff hat als zweiatomiges Molekül nur einen

Schwingungsfreiheitsgrad. Auf Grund der Schwingungsquantelung und des großen Abstandes der Schwingungsniveaus (bis zu 1200 cm^{-1} im $^2\Sigma^+$ -Zustand)^[50] können Bromwasserstoffionen mit einer sehr hohen Selektivität bezüglich der Schwingung erzeugt werden. Die Überschussenergie eines REMPI-Prozesses wird dann vom gebildeten Photoelektron abgeführt. Der Ionengrundzustand von HBr spaltet in zwei Spin-Bahn-Komponenten $^2\Pi_{3/2}$ und $^2\Pi_{1/2}$ auf. Diese beiden Zustände sind mit Hilfe von REMPI-Prozessen über verschiedene Rydbergzustände erreichbar^[49]. In dieser Arbeit wurde HBr^+ im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand über den $f\ ^3\Delta_2$ -Rydbergzustand erzeugt^[51]. Bei den Experimenten mit Ammoniak, werden die NH_3^+ -Ionen mit einem REMPI-Prozess, basierend auf Arbeiten von Zare^[40] und Ashfold^[59,60], über die $Q_3(3)$ -Pumplinie des Ammoniaks erzeugt, da diese sehr intensiv ist und daher eine hohe Ausbeute verspricht (Abb. 2-14).

Die Reaktionen 4.1^[40] und 4.3^[63] wurden als Test-Reaktionen ausgewählt, da sie schon relativ gut untersucht sind. Nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen und geringen Stoßenergien sind noch sehr ungenau und nur oberflächlich untersucht. Mit diesen Reaktionen wurde der Aufbau getestet, der ion-guide und das Quadrupol eingestellt. Die Protonentransferreaktion 4.2 bildet HCO^+ als Produkt, ein Molekülion, welches häufig in interstellaren Wolken gefunden wird und daher von großem Interesse für Astrophysiker ist^[31]. Die Produktion von Reaktion 4.4 wird als Precursor für die Bildung von Glycin im ISM diskutiert^[22-29], da sowohl NH_3 als auch H_2CO im interstellaren Medium gefunden wurden.

Die in dieser Arbeit aufgebaute Apparatur soll zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen und der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Stoßenergien dienen. Des weiteren kann sie eingesetzt werden, um eventuelle Abhängigkeiten von Vibrations- oder Rotations-Zuständen bei diversen Reaktionen in der Gasphase zu untersuchen.

