

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Die Theorie des Quadrupols

Eine umfassende theoretische Beschreibung des Quadrupol-Massenspektrometers und „ion-guides“ wurde 1971 & 1976 von Dawson<sup>[64,65]</sup> veröffentlicht. Der Unterschied zwischen einem Massenspektrometer und dem „ion-guide“ besteht darin, dass ersteres massenselektiv arbeitet, der ion-guide die Ionen aber nur führen soll, also im Idealfall keine Massendiskriminierung bewirkt. In der Praxis arbeitet der ion-guide nur in einem gewissen Massenbereich optimal.

Die Differentialgleichung zur Beschreibung der Trajektorien von geladenen Partikeln in  $2n$ -Multipolen ( $n = 2$  für Quadrupol) reduziert sich auf die Mathieu-Differentialgleichung mit den Parametern  $a$  und  $q$

$$\text{Gl. 2-1} \quad a_x = -a_y = 4n(n-1) \frac{zU_0}{m\Omega^2 r_0^2} = 2 \frac{n-1}{n} \frac{zU_0}{\varepsilon}$$

$$\text{Gl. 2-2} \quad q_x = -q_y = 2n(n-1) \frac{zV_0}{m\Omega^2 r_0^2} = \frac{n-1}{n} \frac{zV_0}{\varepsilon},$$

wobei  $\varepsilon$ , die charakteristische Energie des Quadrupolfeldes, alle wichtigen Parameter wie Masse  $m$ , Frequenz  $\Omega = 2\pi f$  und Radius  $r_0$  zusammenfasst

$$\text{Gl. 2-3} \quad \varepsilon = \frac{1}{2n^2} m\Omega^2 r_0^2.$$

$\varepsilon$  entspricht dabei der kinetischen Energie eines Ions, das sich in Phase mit der Radiofrequenz (rf) auf dem Radius  $r_0$  bewegt. Im Falle eines adiabatischen Verhaltens muss die eigentliche kinetische Energie des Ions dabei kleiner als  $\varepsilon$  sein.

Zur Visualisierung des Ergebnisses betrachtet man das sogenannte Stabilitätsdiagramm (Abb. 2-1). Die Begrenzungslinien sind durch

$$\text{Gl. 2-4} \quad a_2 = \frac{1}{2}q_2^2 - \frac{7}{128}q_2^4 \dots \text{ und } a_2 = 1 - q_2 - \frac{1}{8}q_2^2 \dots$$

gegeben<sup>[65]</sup>, für das Quadrupol also  $n = 2$ . Von praktischer Bedeutung ist nur die untere Zone der Stabilität,  $q < 1$ . Der Dreiecksplot umschließt den Bereich, in dem die Trajektorien der Ionenbewegung gleichzeitig in x- und y-Richtung stabil sind. Des weiteren ist der Bereich der Stabilität auf zwei Regionen beschränkt. Region 1 für  $q < 0.3$  und Region 2 an der Spitze des Dreiecks,  $(a_2, q_2) = (0.23\dots, 0.706\dots)$ . In Region 2 werden üblicherweise Quadrupol-Massenspektrometer betrieben, aber auf Kosten einer gewissen Verteilung der kinetischen Energie der transmittierten Ionen. Dieser Modus ist sehr gut für die Massenanalyse, aber nicht für die Präparation von monoenergetischen Ionen geeignet. Eine Einschränkung von  $q_2$  auf Region 1 hat den Vorteil, dass das Gerät innerhalb eines Bereiches arbeitet, in der die adiabatische Näherung gilt. Dieses ist nötig, um Energiekonservierung der Ionen zu gewährleisten.

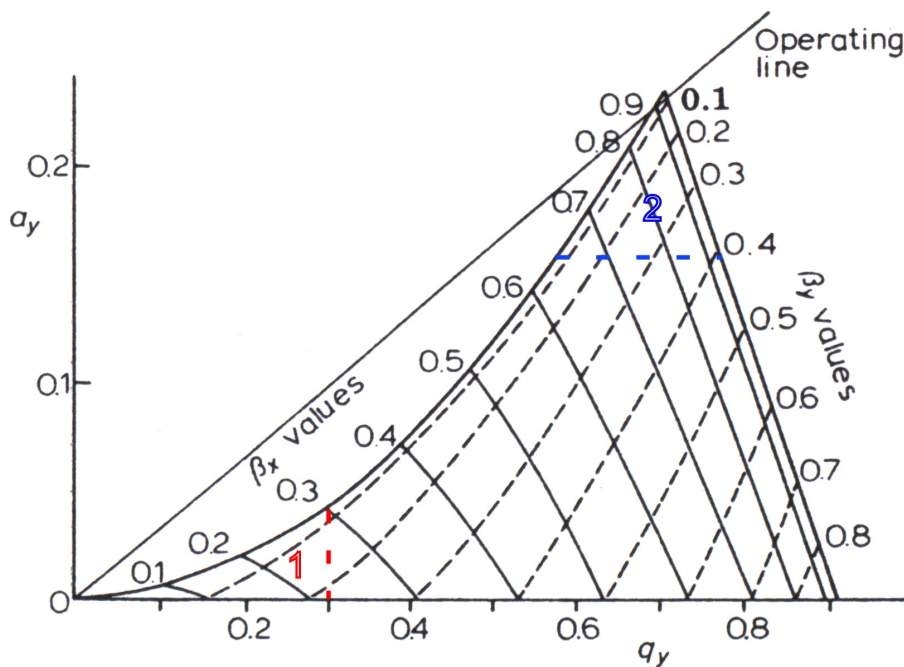


Abb. 2-1: a,q-Stabilitätsdiagramm, A markiert den Bereich der Stabilität, der durch die „operating line“ begrenzt wird, da  $aq = 2U/V$ <sup>[64]</sup>

Die Region für stabile Trajektorien wird durch die Parameter  $a_2$  und  $q_2$  definiert, welche Funktionen vom Potential  $V_0 \pm U_0$  sind. Dieses Potential liegt immer an zwei Paaren von Elektroden an, die gegenüberliegend angeordnet sind.  $V_0$  ist dabei die Amplitude der Radiofrequenz und  $U_0$  das DC-offset. Bei einem ion-guide wird  $U_0$  konstant gehalten, bei einem Massenanalysator jedoch kontinuierlich variiert, bis die gewünschte Masse eine stabile Trajektorie einnimmt. Die Radiofrequenz wird mit  $\Omega = 2\pi f$  angegeben.  $r_0$  ist dabei der sogenannte „inscribed circle“ des Quadrupols, in erster Näherung der halbe Abstand gegenüberliegender Pole  $r_0 = (n-1)d/2$ ,  $m$  und  $z$  jeweils die Masse und Ladung des Ions. Für  $n = 2$  ergibt sich

$$\text{Gl. 2-5} \quad a_2 = \frac{8zU_0}{m\Omega^2 r_0^2}$$

$$\text{Gl. 2-6} \quad q_2 = \frac{4zV_0}{m\Omega^2 r_0^2}.$$

Zum besseren Verständnis der spezifischen Transmission eines Quadrupols bedient man sich häufig der adiabatischen Näherung und erhält das effektive Potential. Eine empirische Annahme  $q_2 < 0.3$ , gibt eine konservative Abschätzung des oberen adiabatischen Limits<sup>[66]</sup>. Innerhalb dieser Näherung kann man die Konditionen für ein Quadrupol, welches nur fokussierend arbeitet, wie folgt ableiten:

Da das effektive Potential vom rf-Feld mit der Frequenz  $f = \Omega/2\pi$  harmonisch ist, kann man die Bewegungsgleichungen in zwei Differentialgleichungen für die x- und y-Komponente des harmonischen Oszillators separieren. Beide oszillieren mit unterschiedlichen Frequenzen  $\omega_{x,y}$

$$\text{Gl. 2-7} \quad \omega_{x,y} = \frac{1}{2} \beta_{x,y} \Omega$$

mit

$$\text{Gl. 2-8} \quad \beta_{x,y} = \left( \frac{q_2^2}{2} \pm a_2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Die Konvention besagt, dass das Elektrodenpaar mit positivem  $U_0$  die x-Komponente, während das Paar mit negativem  $U_0$  die y-Komponente darstellt. Ohne angelegte DC-Spannung, also mit  $U_0 = 0$  V, verschwindet  $a_2$  und die beiden Frequenzen  $\omega_{x,y}$  sind identisch.  $\beta$  vereinfacht sich zu

$$\text{Gl. 2-9} \quad \beta_{x,y} = \frac{1}{\sqrt{2}} q_2.$$

Mit einer überlagerten DC Potentialdifferenz  $U_0$  wird  $a_2 \neq 0$ . Die Oszillation in x-Richtung ist dann schneller als in y-Richtung. In diesem Fall sind die beiden Frequenzen  $\omega_{x,y}$  unterschiedlich. Die Flugzeit der Ionen  $t = s/v$  muss dabei folgende Gleichungen erfüllen

$$\text{Gl. 2-10} \quad t = \frac{N_x \pi}{\omega_x} \quad \text{und} \quad t = \frac{N_y \pi}{\omega_y},$$

wobei  $v$  die Geschwindigkeit und  $s$  die zurückgelegte Strecke der Ionen ist.  $N_x, N_y$  sind ganze Zahlen. Der Standard-Paulfilter-Modus ( $q_2 = 0.706, a_2 = 0.237$ )<sup>[43]</sup> kann nicht für die Massenselektion verwendet werden, da diese Parameter weit außerhalb des adiabatischen Bereiches liegen. Die nähere Betrachtung des Stabilitätsdiagramms der Mathieu-Differentialgleichungen ergibt, dass man sich die „low-mass band pass filter“ Eigenschalten des Quadrupols zu nutze machen kann. Stabile Trajektorien im Quadrupolfeld müssen der folgenden Beziehung gehorchen ( $n = 2$ )

$$\text{Gl. 2-11} \quad a_n < \frac{n}{4(n-1)} q_n^2.$$

Nur Massen die kleiner als die kritische Masse  $m_{crit}$

$$\text{Gl. 2-12} \quad m_{crit} = \frac{zV_0^2}{\Omega^2 r_0^2 U_0}$$

sind, können transmittiert werden. Alle Massen darüber werden diskriminiert. Dieses kann durchaus schon bei einem Unterschied von 1 u stattfinden. Betrachtet man z.B. ein Quadrupol mit 20 cm Länge und  $r_0 = 0.78$  cm bei einer rf-Amplitude von  $V_0 = 100$  V, einer DC-Differenz von  $U_0 = 3$  V und einer Frequenz von  $\Omega/2\pi = 10$  MHz, so erhält man für  $m = 1$  m/z aus Gl. 2-3 (umgerechnet für die Einheiten eV, u, cm und MHz)

$$\text{Gl. 2-13} \quad \varepsilon = 1.036 \frac{1}{2n^2} m \Omega^2 r_0^2 = 311 eV.$$

Aus Gl. 2-1 und Gl. 2-2, ergibt sich für  $a_2 = 0.0096$  und für  $q_2 = 0.1608$ . Diese Parameter ( $a_2, q_2$ ) erfüllen die Bedingung aus Gleichung Gl. 2-11. Für Ionen der Masse  $m = 2$  m/z, also z.B.  $H_2^+$ , liegt der Punkt ( $a_2, q_2$ ) = (0.0804, 0.0048) aber außerhalb des Stabilitätsdreieckes. Die Trajektorien dieser Ionen werden nicht stabilisiert und gehen daher verloren.

Daraus ergibt sich, dass für das jeweilige Problem immer die optimalen Parameter gefunden werden müssen. Zur Überprüfung kann man noch die kritische Masse  $m_{\text{crit}}$  nach Gl. 2-12 berechnen

$$\text{Gl. 2-14} \quad m_{\text{crit}} = \frac{zV_0^2}{\Omega^2 r_0^2 U_0} = \frac{z \cdot 100^2}{(2\pi \cdot 10)^2 \cdot 0.78^2 \cdot 3} = 1.388 \cdot \text{gmol}^{-1}.$$

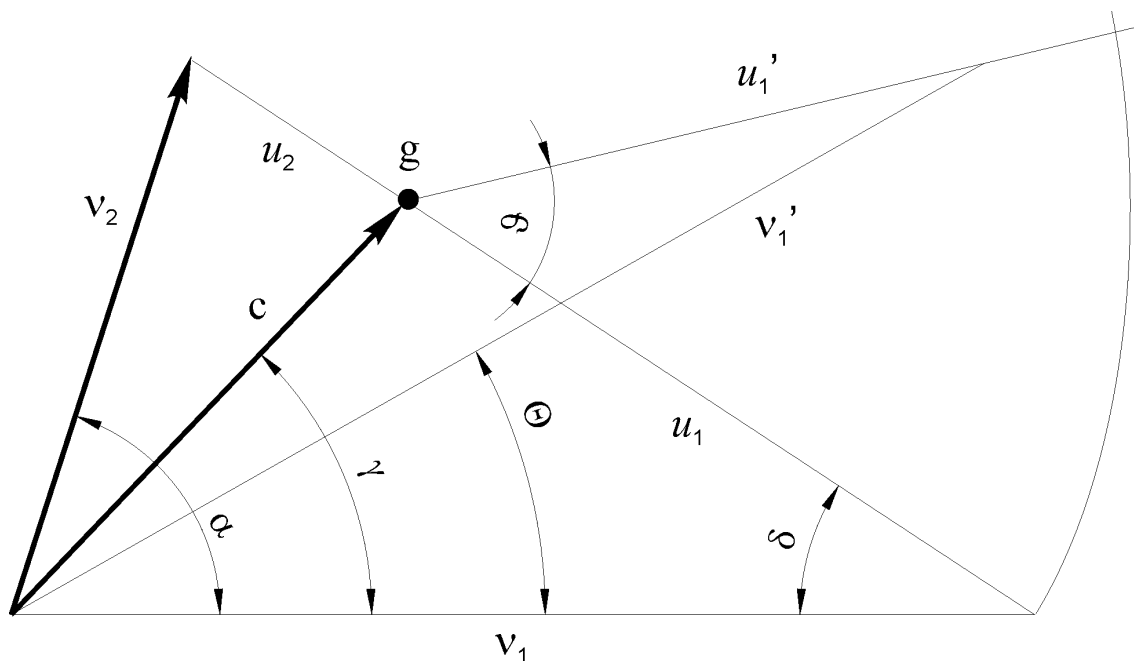
Auch diese Berechnung ergibt, dass alle Massen über 1 m/z diskriminiert werden.



## 2.2 Betrachtung der kinetischen Energie

### 2.2.1 Die „center of mass“ $\leftrightarrow$ Labor Transformation<sup>[67]</sup>

Ein wichtiger Aspekt bei Ionen-Molekül-Reaktionen ist die Transformation der kinetischen Energie vom Labor- ins center of mass (c.m.) System und umgekehrt. Prinzipiell ist es eine Transformation zwischen dem Laborsystem mit den sphärischen Koordinaten  $(v, \Theta, \Phi)$  in das c.m.-System mit den Koordinaten  $(u, \vartheta, \phi)$ , wobei  $v$  und  $u$  die Geschwindigkeiten,  $\Theta$  und  $\vartheta$  Polarwinkel und  $\Phi, \phi$  die Azimutwinkel sind, illustriert in Abb. 2-2.



**Abb. 2-2: Newtonsches Geschwindigkeits-Vektor-Diagramm für ein gekreuztes Molekularstrahlexperiment;  $v_1, v_2, \Theta$  sind die Labor-Variablen und  $u_1, u_2, \vartheta$  die c.m. Variablen.**

Das c.m.-System bewegt sich mit der Geschwindigkeit des Vektors  $c$ :

**Gl. 2-15**

$$c = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} v_2$$

Die Transformation ist wie folgt definiert

$$\text{Gl. 2-16} \quad \begin{array}{ll} v_1 = c + u_1 & v_2 = c + u_2 \\ v_1' = c + u_1' & v_2' = c + u_2' \end{array},$$

wobei die ungestrichenen Werte die Geschwindigkeiten vor dem Stoß und die gestrichenen, die Geschwindigkeiten nach der Kollision beschreiben. Aus  $v_1$ ,  $v_2$  und  $m_1$ ,  $m_2$  berechnet man die Komponenten von  $c$  und die relative Geschwindigkeit  $g = v_1 - v_2$ . Daraus ergibt sich für  $u_1$  und  $u_2$

$$\text{Gl. 2-17} \quad u_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} g \quad u_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} g.$$

Aus der Energieerhaltung bei elastischen und unelastischen ( $E_{int}$ ) Prozessen ergibt sich

$$\text{Gl. 2-18} \quad \frac{1}{2} \mu g^2 + E_{int} = \frac{1}{2} \mu g'^2 + E_{int}' ,$$

wobei  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  die reduzierte Masse und  $g^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \alpha$  das absolute Quadrat der relativen Geschwindigkeit  $g$  mit dem Winkel  $\alpha$  zwischen den Vektoren  $v_1$  und  $v_2$  ist. Die resultierende c.m.-Geschwindigkeit  $u_1'$  und relative Geschwindigkeit  $g'$  wird durch

$$\text{Gl. 2-19} \quad u_1' = \frac{m_2}{m_1 + m_2} g' = u_1 \left( 1 - \frac{\Delta E}{E_{tr}} \right)^{1/2}$$

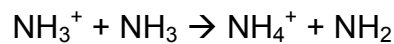
mit  $E_{tr} = 1/2 \mu g^2$  und  $\Delta E = E_{int}' - E_{int}$  berechnet.

Für elastische Stöße wird  $\Delta E = 0$  und man erhält  $u_1' = u_1$ . Die resultierenden Geschwindigkeiten im c.m.-System liegen auf einer Kugelschale mit dem Radius  $u_1'$  und dem Zentrum am Endpunkt der c.m. Geschwindigkeit  $c$ . Alle



weiteren unbekanntenen Variablen für die Transformation vom Labor ins c.m.-System lassen sich nun einfach über Vektor-Algebra und Winkelgesetze berechnen.

Angewandt auf eine Ionen-Molekül-Reaktion mit nur einem monoenergetischen Ionenstrahl, welcher mit Molekülen mit thermischer Energieverteilung stößt ( $\alpha = 0$ ), ergibt sich für die Berechnung der kinetischen Energie im c.m. System folgender Zusammenhang für die Reaktion:



$$\text{Gl. 2-20} \quad E_{c.m.} = \frac{1}{2} \mu g^2 = \frac{1}{2} \mu (u_{c.m.,\text{NH}_3^+} - u_{c.m.,\text{NH}_3})^2$$

$$\text{Gl. 2-21} \quad \begin{aligned} u_{c.m.,\text{NH}_3^+} &= v_{lab,\text{NH}_3^+} - c \\ u_{c.m.,\text{NH}_3} &= v_{lab,\text{NH}_3} - c \end{aligned}$$

$$\text{Gl. 2-22} \quad v_{lab,\text{NH}_3^+} = v_{lab,\text{NH}_3} + \sqrt{2 \cdot \frac{E_{lab,\text{NH}_3^+}}{m_{\text{NH}_3^+}}}$$

Setzt man Gl. 2-21 und Gl. 2-22 in Gl. 2-20 ein erhält man

$$\text{Gl. 2-23} \quad E_{c.m.} = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{NH}_3^+} m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_3^+} + m_{\text{NH}_3}} \cdot 2 \frac{E_{lab,\text{NH}_3^+}}{m_{\text{NH}_3^+}} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_3^+} + m_{\text{NH}_3}} E_{lab,\text{NH}_3^+} \cdot$$

Hierbei wird allerdings vernachlässigt, dass die Target-Moleküle sich mit  $E = 3/2k_B T$  in alle Raumrichtungen bewegen können was zur sogenannten Dopplerverbreiterung<sup>[68]</sup> der kinetischen Energie führt.

## 2.2.2 Dopplerverbreiterung bei Ionenstrahlexperimenten<sup>[68]</sup>

Die Dopplerverbreiterung tritt auf, wenn ein monoenergetischer Ionenstrahl, dessen Teilchen die Masse  $m_1$  und die Geschwindigkeit  $v_{1,lab}$  haben, mit Gasmolekülen der Masse  $m_2$  interagieren. Die Gasmoleküle  $m_2$  haben dabei eine temperaturabhängige Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung,  $v_{2,lab}$ . Abb. 2-3 zeigt das Vektordiagramm eines solchen Systems.

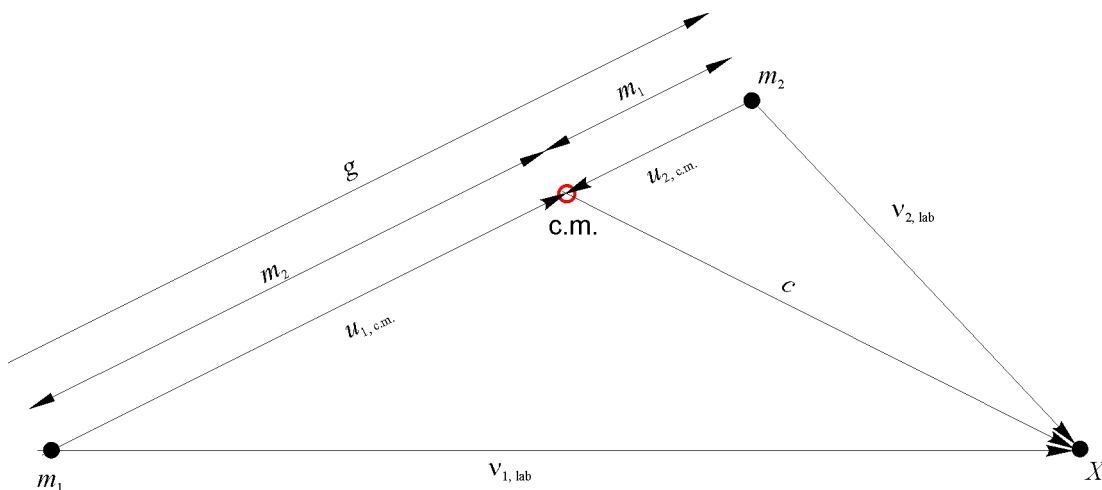


Abb. 2-3: Vektordiagramm für einen Stoß bei Punkt  $X$  eines Teilchenstrahls  $m_1/v_1$  mit Target-Molekülen  $m_2/v_2$ , wobei  $v_2$  der thermischen Geschwindigkeitsverteilung entspricht

Der rote Kreis repräsentiert dabei das Massezentrum (c.m.), welches sich Richtung  $X$  mit der Geschwindigkeit  $c$  bewegt. Die Massen  $m_1$  und  $m_2$  bewegen sich dabei aufeinander mit der Geschwindigkeit  $g$  zu bzw. relativ auf das Massezentrum mit  $u_{1,c.m.}$  und  $u_{2,c.m.}$ . Diese stehen mit der relativen Geschwindigkeit  $g$  in folgender Beziehung

$$\text{Gl. 2-24} \quad u_{1,c.m.} + u_{2,c.m.} = g$$

$$\text{Gl. 2-25} \quad u_{1,c.m.} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} g$$

$$\text{Gl. 2-26} \quad u_{2,c.m.} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} g$$

Über Gleichungen Gl. 2-25 und Gl. 2-26 lässt sich die gesamte kinetische Energie, die im c.m.-System vorhanden ist, berechnen:

$$\text{Gl. 2-27} \quad E_{kin,c.m.} = \frac{1}{2} \left[ \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right] m_1 g^2.$$

Mit der Annahme  $v_{2,lab} = 0$ , wird  $g = g_0$  und  $E_{kin,c.m.} = E_0$ , man erhält

$$\text{Gl. 2-28} \quad E_{0,c.m.} = \frac{1}{2} \left[ \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right] m_1 g_0^2 = \left[ \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right] E_{1,lab}.$$

$E_{0,c.m.}$  ist die nominale Energie des c.m.-Systems bei stationären Target-Molekülen (vgl. Gl. 2-23) und  $E_{1,lab}$  die kinetische Energie des Teilchenstrahls im Laborsystem. Im allgemeinen führt eine thermische Verteilung von  $v_{2,lab}$  zu einer Verteilung von  $g$  und damit von  $E_{kin,c.m.}$ . Die Geschwindigkeitsverteilung von  $g$  kann nach Abb. 2-4 berechnet werden. Dabei gibt das Verhältnis zwischen dem Volumen des schwarz markierten Ringes zum Volumen der sphärischen Zelle mit dem Radius  $v_{2,lab}$  und der Stärke  $dv_{2,lab}$  die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Target-Molekül mit einer Geschwindigkeit zwischen  $v_{2,lab}$  und  $v_{2,lab} + dv_{2,lab}$ , die relative Geschwindigkeit zwischen  $g$  und  $g + dg$  beeinflusst. Aus der Gleichung<sup>[69]</sup>

$$\text{Gl. 2-29} \quad \frac{dN}{N} = \int_{v_{2,lab}=v_{1,lab}-g}^{v_{2,lab}=v_{1,lab}+g} \frac{gdg}{2v_{1,lab}v_{2,lab}} 4\pi v_{2,lab}^2 \left( \frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m_2}{2kT} v_{2,lab}^2 \right) dv_{2,lab}$$

erhält man nach Integration

$$\text{Gl. 2-30} \quad \frac{dN}{N} = \left( \frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{g}{v_{1,lab}} \left[ \exp\left( -\frac{m_2}{2kT} (g - v_{1,lab})^2 \right) - \exp\left( -\frac{m_2}{2kT} (g + v_{1,lab})^2 \right) \right] dg.$$

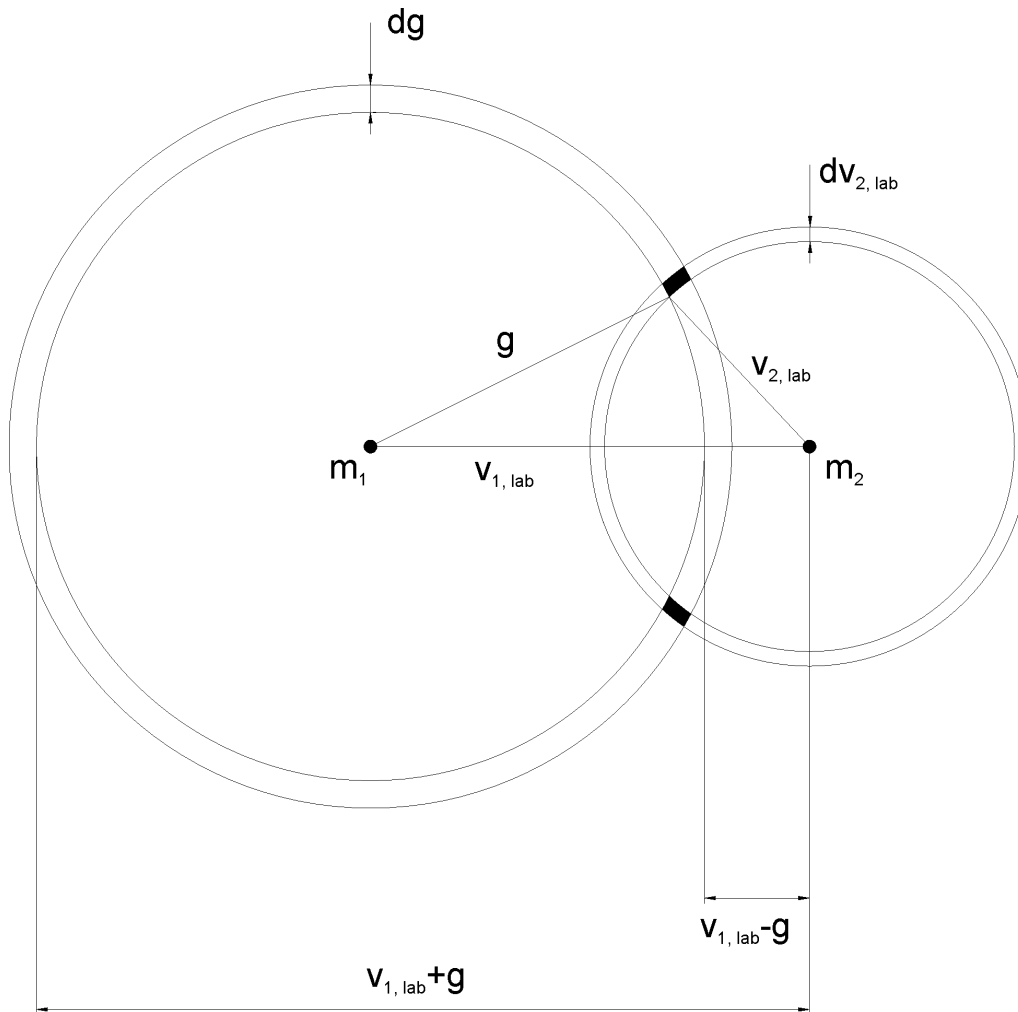


Abb. 2-4: Geschwindigkeits-Raum-Diagramm für  $m_1$  und  $m_2$

Zur Vereinfachung führt man an dieser Stelle die Parameter  $\gamma$ ,  $\varepsilon$  und  $\varepsilon_0$  ein,

$$\text{Gl. 2-31} \quad \gamma = m_1 / (m_1 + m_2)$$

$$\text{Gl. 2-32} \quad \varepsilon = E_{kin,c.m.} / \gamma k T$$

$$\text{Gl. 2-33} \quad \varepsilon_0 = E_{0,c.m.} / \gamma k T,$$

wobei  $\varepsilon$  und  $\varepsilon_0$  dimensionslose Energien sind, während  $E_{kin,c.m.}$  und  $E_{0,c.m.}$  über die Gleichungen Gl. 2-27 und Gl. 2-28 definiert werden. Die Verteilung der c.m.-Energie kann man aus Gl. 2-34 berechnen, die man durch Einsetzen von  $\gamma$ ,  $\varepsilon$  und  $\varepsilon_0$  in Gl. 2-30 erhält

$$\text{Gl. 2-34} \quad \frac{dN}{N} = \left( \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \exp\left[-\left(\varepsilon^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_0^{\frac{1}{2}}\right)^2\right] - \exp\left[-\left(\varepsilon^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_0^{\frac{1}{2}}\right)^2\right] \right\} d\varepsilon .$$

Geht man von den Anfangsvoraussetzungen aus, also einem monoenergetischen Teilchenstrahl der mit Gasteilchen interagiert, die eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung haben, dann geben Gleichungen Gl. 2-30 bzw. Gl. 2-34 das exakte Ergebnis. In den meisten Fällen kann man aber den zweiten exponentiellen Term vernachlässigen. Das Verhältnis der beiden Terme zueinander ist  $\exp\left(-4\varepsilon^{\frac{1}{2}}\varepsilon_0^{\frac{1}{2}}\right)$ , welches  $< 0.01$ , wenn  $4\varepsilon^{\frac{1}{2}}\varepsilon_0^{\frac{1}{2}} > 1.15$  ist. Umgerechnet in  $E_{kin,c.m.}$  und  $E_{0,c.m.}$  ist dieses Limit

$$\text{Gl. 2-35} \quad E_{0,c.m.}^{\frac{1}{2}} E_{kin,c.m.}^{\frac{1}{2}} > 1,15 \gamma k_B T .$$

Dabei ist  $\gamma < 1$ . Mit  $E_{0,c.m.} > k_B T$  bzw.  $E_{kin,c.m.} > k_B T$ , erhält man in erster Näherung

$$\text{Gl. 2-36} \quad \frac{dN}{N} = \left( \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\left(\varepsilon^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_0^{\frac{1}{2}}\right)^2\right] d\varepsilon .$$

Diese Verteilung hat ihr Maximum bei  $\varepsilon = \varepsilon_0$  und eine Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) von

$$\text{Gl. 2-37} \quad W_{\frac{1}{2}} = (11.1 \gamma k_B T E_0)^{\frac{1}{2}} .$$

Die Berechnungen zur FWHM sind in Kapitel 4.3.2 näher erläutert.

Bei vielen praktischen Anwendungen bestimmt Gl. 2-37 die zu erwartende Energieauflösung, z.B. für die Bestimmung der Reaktionsschwelle von endothermen Reaktionen, bei denen das Target-Gas bei „Raumtemperatur“, also 300 K, vorliegt. Beträgt die nominale Energie im c.m.-System  $E_{0,c.m.} = 2$  eV

und sind die beiden interagierenden Massen von Teilchenstrahl und Target-Gas identisch  $\gamma = 0.5$ , dann ist  $W_{1/2} = 0.535$  eV. In vielen Experimenten wird diese Verteilung wesentlich größer sein als im eigentlichen Teilchenstrahl und ist somit der bestimmende Faktor für die Genauigkeit des Wertes für die Reaktionsschwelle.

Für sehr kleine  $\gamma$ , z.B.  $e^- + H_2$ , bei hochauflösenden Elektronenstrahllexperimenten, mit  $E_{0, \text{c.m.}} < 100$  eV und einem Elektronenstrahl im Bereich von 20 eV beträgt  $W_{1/2}$  etwa 0.04 eV. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Energieverteilung im Elektronenstrahl.

Abb. 2-5 zeigt Werte für  $W_{1/2}$  in eV für einen monoenergetischen Teilchenstrahl der mit Gasteilchen bei Raumtemperatur ( $k_B T = 0.026$  eV) interagiert. Jede Diagonale repräsentiert einen  $\gamma$ -Wert, der das Verhältnis der Massen von Projektil- und Target-Teilchen wiedergibt (Gl. 2-37).

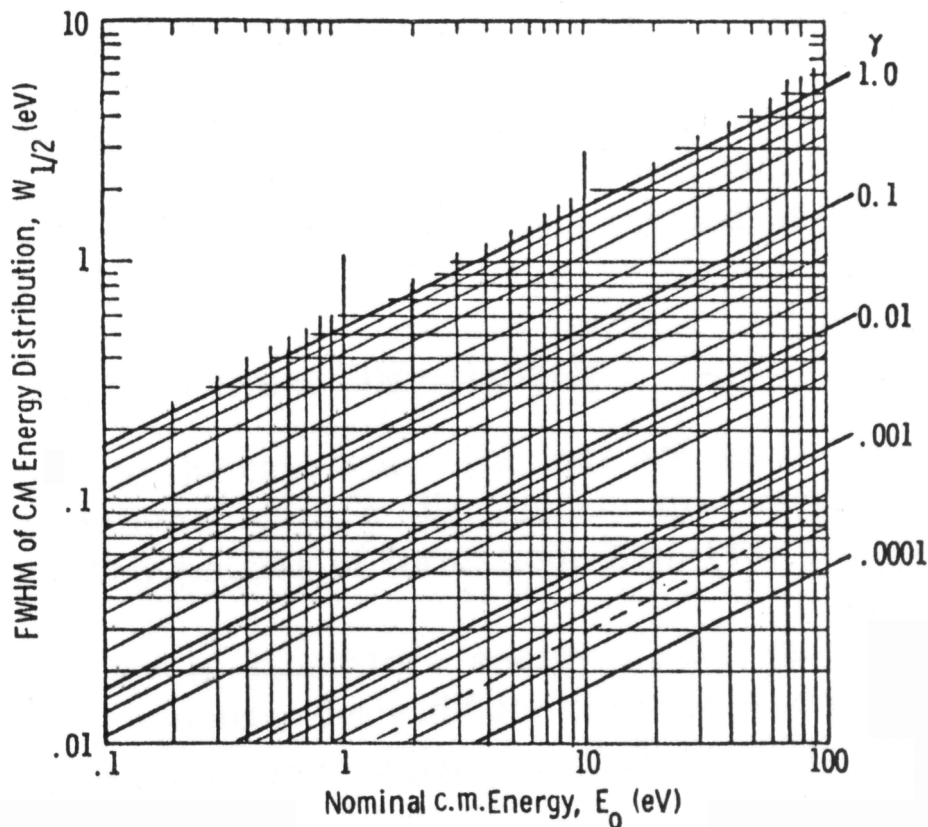


Abb. 2-5: Diagramm  $W_{1/2}$  (FWHM) zur nominellen c.m. Energie  $E_0$  bei unterschiedlichen Werten für  $\gamma$ <sup>[68]</sup>

## 2.3 Wechselwirkung von Licht und Materie

Die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Erzeugung von Ionen, beruht auf der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Dabei wird einem Molekül UV-Licht zugeführt, welches von dessen Elektronen absorbiert wird. Diese gelangen dadurch in einen angeregten Zustand, wobei ein Rydbergzustand populierte wird. Durch Absorption eines weiteren Photons wird das Molekül anschließend ionisiert. Dieser Ionisierung liegt ein (2+1)-REMPI-Prozess zugrunde, welcher im Kapitel 2.3.4 näher diskutiert wird.

### 2.3.1 Eigenschaften von Licht

Licht ist elektromagnetische Strahlung, welche aus zwei Komponenten, einem magnetischen und einem elektrischen Anteil besteht und durch ein elektromagnetisches Wechselfeld beschrieben werden kann, wobei die Vektoren der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  und der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  sowohl senkrecht aufeinander als auch zur Ausbreitungsrichtung stehen (Abb. 2-6).

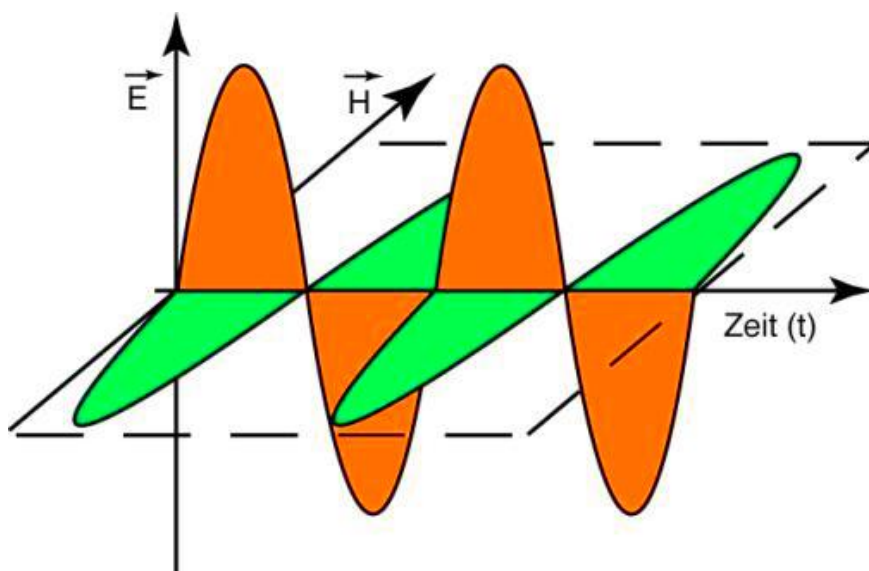


Abb. 2-6: Das elektromagnetische Feld

Bleibt die Richtung der Vektoren konstant und liegt der elektrische und magnetische Anteil der elektromagnetischen Strahlung jeweils in einer Ebene, dann spricht man von linear polarisiertem Licht. Beschreiben die beiden Vektoren eine helixiale Drehung, dann handelt es sich um zirkular polarisiertes Licht. Die Energie des Lichtes ist proportional zur Frequenz des elektromagnetischen Wechselfeldes und ist gequantelt, d.h. sie kann nicht jeden beliebigen Wert annehmen, sondern nur ein Vielfaches des planck'schen Wirkungsquantums  $h$  ( $h = 6.62606876 \cdot 10^{-34}$  Js)

$$\text{Gl. 2-38} \quad E = h\nu.$$

Die Frequenz des Lichtes kann auch durch die Wellenlänge  $\lambda$  oder Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  ausgedrückt werden

$$\text{Gl. 2-39} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu},$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist ( $c = 299792458$  m/s).

Licht interagiert mit Atomen oder Molekülen unter Absorption oder Emission von Photonen, wobei man zwischen induzierter Absorption, spontaner Emission und induzierter Emission unterscheidet.

Bei der induzierten Absorption wird ein Molekül durch ein Photon der Energie  $h\nu$  in den Zustand  $M^*$  angeregt

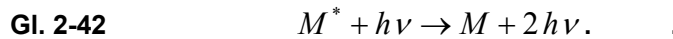


Die spontane Emission ist der umgekehrte Mechanismus der induzierten Absorption





Für die induzierte Emission wird ein Photon der Energie  $h\nu$  benötigt, damit ein angeregtes Molekül in einen energieärmeren Zustand, der nicht zwangsläufig der Grundzustand sein muss, übergeht, wobei ein weiteres Photon der gleichen Energie  $h\nu$  emittiert wird,



Es müssen zwei Bedingungen erfüllt sein, um einen der Übergänge zu erreichen:

Das absorbierte Photon muss der Resonanzbedingung genügen, d.h. die Energie des Photons  $h\nu$  muss der Energiedifferenz  $\Delta E$  der beteiligten Energiezustände entsprechen:

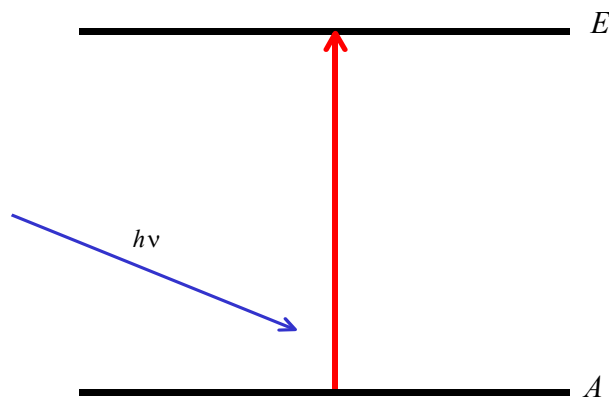


Abb. 2-7: optischer Übergang von  $A$  nach  $E$

$$\text{Gl. 2-43} \quad \Delta E = E - A = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

Des weiteren muss ein Atom oder Molekül welches Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbieren oder emittieren soll, zumindest vorübergehend, einen Dipolcharakter besitzen, der mit der selben Frequenz wie das elektrische Feld  $\vec{E}$  des Photons schwingt.

Dieser Dipol wird durch das Übergangsdipolmoment  $\mu_{EA}$  beschrieben, welches wie folgt definiert ist:

$$\text{Gl. 2-44} \quad \mu_{EA} = \int \Psi_E^* \hat{\mu} \Psi_A d\tau.$$

$\hat{\mu}$  ist dabei der Operator des Dipolmoments,  $\Psi_A$  die Wellenfunktion des unteren und  $\Psi_E$  die des oberen Zustandes. Der Betrag des Übergangsdipolmoments ist ein Maß für die Ladungsumverteilung während des Überganges. Das Molekül kann umso besser mit der elektromagnetischen Strahlung wechselwirken, je ausgeprägter der Dipolcharakter der Ladungsumverteilung ist. Diese Wechselwirkung ist nur möglich, wenn das Molekül überhaupt einen dipolaren Charakter hat.

Der Einstein-Koeffizient  $B$  (Gl. 2-45) der induzierten Absorption (und Emission) und damit die Intensität des Überganges ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments:

$$\text{Gl. 2-45} \quad B = \frac{|\mu_{EA}|^2}{6\varepsilon_0\hbar^2}$$

Nur bei einem von null verschiedenen Übergangsdipolmoment, kann ein Übergang stattfinden. Wenn  $\mu_{EA} = 0$  ist, erfolgt aufgrund fehlender Wechselwirkung mit dem Licht kein Übergang. Aus dieser Bedingung leiten sich die diversen Auswahlregeln für optische Übergänge ab. Zur deren Bestimmung müssen daher Bedingungen gefunden werden, bei denen  $\mu_{EA} \neq 0$  gegeben ist. Dabei wird zwischen allgemeinen und speziellen Auswahlregeln unterschieden.

### 2.3.2 Auswahlregeln

Allgemeine Auswahlregeln beschreiben Eigenschaften, die ein Molekül besitzen muss, damit eine bestimmte Art von Übergang überhaupt stattfinden und ein entsprechendes Spektrum aufgenommen werden kann. Ein Beispiel ist das Übergangsdipolmoment. Ein Übergang zwischen Rotationszuständen kann nur dann stattfinden, wenn das Übergangsdipolmoment von null verschieden ist, d.h wenn das Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt.

Durch eine genauere Analyse des Übergangsdipolmoments erhält man spezielle Auswahlregeln, welche die erlaubten Übergänge durch die zulässigen Änderungen der beteiligten Quantenzahlen angeben. Spezielle Auswahlregeln hängen häufig mit der Drehimpulserhaltung zusammen und können anschaulich erklärt werden, indem man den Prozess der Absorption oder Emission eines Photons unter diesem Aspekt analysiert. Ein Photon ist ein Boson und hat einen ganzzahligen Spin,  $s = 1$ . Wird dieses absorbiert, so wird sein Drehimpuls auf das Molekül übertragen und ändert dessen Gesamtdrehimpuls. Selbiges gilt für die Absorption mehrerer Photonen, wobei hier andere Auswahlregeln gelten. Erfolgt ein Übergang in einen Ionengrundzustand unter Emission eines Elektrons, so muss auch der Drehimpuls des Elektrons berücksichtigt werden. Die für die vorliegende Arbeit relevanten Auswahlregeln sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

#### 2.3.2.1 Drehimpulsänderung

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  ändert sich bei Einphotonenprozessen um

$$\text{Gl. 2-46} \quad \Delta J = -1, 0, +1$$

und bei Zweiphotonenprozessen um

$$\text{Gl. 2-47} \quad \Delta J = -2, -1, 0, +1, +2.$$

Aus der Änderung der Drehimpulsquantenzahl leitet sich die Bezeichnung der Zweige eines Rotations-Schwingungsspektrums ab:

$\Delta J = -2$	$\Rightarrow$	O-Zweig
$\Delta J = -1$	$\Rightarrow$	P-Zweig
$\Delta J = 0$	$\Rightarrow$	Q-Zweig
$\Delta J = +1$	$\Rightarrow$	R-Zweig
$\Delta J = +2$	$\Rightarrow$	S-Zweig

### 2.3.2.2 Änderung der Parität

Die Parität, der Wechsel des Vorzeichens der beteiligten Wellenfunktionen, muss sich beim Übergang bei Einphotonenprozessen ändern,  $(+) \Leftrightarrow (-)$ , wobei Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten sind.

Bei Zweiphotonenprozessen erfolgt der Übergang zwischen Zuständen gleicher Parität, also  $(+) \Leftrightarrow (+)$  oder  $(-) \Leftrightarrow (-)$ . Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Parität sind gemäß dieser Auswahlregel verboten.

### 2.3.2.3 Die Ionisation

Beim Ionisationsschritt wird ein Photoelektron freigesetzt, dessen Gesamtdrehimpuls  $j_e$  sich aus dem Bahndrehimpuls  $I_e$  und dem Spindrehimpuls  $s_e$  zusammensetzt. Elektronen sind Fermionen mit halbzahligen Spin  $s = \frac{1}{2}$ . Die Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $\Delta J$  des Moleküls beim Ionisationsschritt ist daher halbzahlig. Bei der Photoionisation ändert sich der Bahndrehimpuls des Photoelektrons um

$$\text{Gl. 2-48} \quad \Delta I_e = I_e \pm 1.$$

Unter Berücksichtigung der Parität der beteiligten Zustände kommen Zare und Mitarbeiter<sup>[48]</sup> zu folgender Auswahlregel für den Ionisationsschritt

$$\text{Gl. 2-49} \quad J_{ion} - J_{neutr.} + j_e + p_{ion} + p_{neutr.} = \text{gerade} ,$$

während  $J_{ion}$  die Gesamtdrehimpulsquantenzahl und  $p_{ion}$  die Parität des Ionenzustandes sind, gelten  $J_{neutr.}$  und  $p_{neutr.}$  für den Neutralzustand. Für Zustände mit einer (+)-Parität gilt dabei  $p = 0$  und für (-)-Parität  $p = 1$ .

Für Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Parität folgt daraus, dass das Photoelektron einen Gesamtdrehimpuls von  $j_e = 1/2, 5/2, 9/2$ , usw. haben muss. Die entsprechende Bahndrehimpulsquantenzahl  $I_e$  ist dann gradzahlig,  $I_e = 0, 2, 4, \dots$ .

Nach Gl. 2-49 sind jedoch auch Einphotonenübergänge zwischen Zuständen gleicher Parität möglich. Das emittierte Elektron hat dann einen Gesamtdrehimpuls von  $j_e = 3/2, 7/2, 11/2, \dots$  und einen Bahndrehimpuls von  $I_e = 1, 3, 5, \dots$ . In diesem Fall muss gemäß Gl. 2-49 der Bahndrehimpuls  $I_e$  ungradzahlig sein und das Photoelektron einen p-, f-, oder d-Wellenfunktionscharakter besitzen. Beim Ionisationsschritt dominieren die Übergänge mit  $\Delta J = \pm 1/2$ , nach Zare<sup>[70]</sup> ist  $|\Delta J| \leq I_e + 3/2$ .

Im Folgenden sind die Auswahlregeln nochmals zusammengefasst:

<p><b>Einphotonenübergänge:</b>  <math>\Delta J = -1, 0, +1</math> (P-, Q-, R – Zweig)  <math>(+) \Leftrightarrow (-)</math></p>
<p><b>Zweiphotonenübergänge:</b>  <math>\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2</math> (O-, P-, Q-, R-, S – Zweig)  <math>(+) \Leftrightarrow (+)</math> und <math>(-) \Leftrightarrow (-)</math></p>
<p><b>Ionisation:</b>  <math> \Delta J  \leq I_e + 3/2</math> (<math>\Delta J = \pm 1/2</math> dominiert)  <math>(+) \Leftrightarrow (-)</math> s -, d – Wellenfunktionscharakter  <math>(+) \Leftrightarrow (+), (-) \Leftrightarrow (-)</math> p -, f - Wellenfunktionscharakter</p>

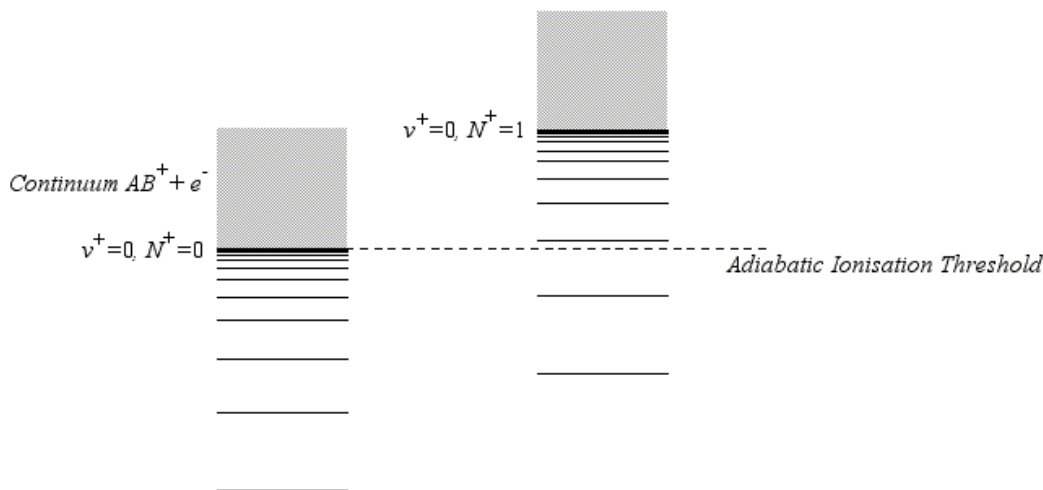
**Abb. 2-8: Zusammenfassung der Auswahlregeln**

### 2.3.3 Ein-, Mehrphotonen- und Autoionisation

Wie schon in Kapitel 2.3.2.3 erwähnt, findet bei der Ionisation ein optischer Übergang vom Neutral- in den Ionenzustand statt, wobei ein Photoelektron freigesetzt wird. Man nennt diesen Vorgang daher auch direkte Ionisation.



Die für die Ionisation nötige Energie nach Gl. 2-38 wird als Ionisierungsenergie ( $IE$ ) bezeichnet, wobei zwischen adiabatischer ( $IE_{ad}$ ) und vertikaler ( $IE_{ver}$ ) Ionisierungsenergie unterschieden wird. Man spricht von adiabatischer Ionisierungsenergie (Abb. 2-9), wenn es sich um einen 0-0-Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des neutralen Moleküls in den Schwingungsgrundzustand des Ions handelt. Nach der Born-Oppenheimer-Näherung bleibt die Molekülgeometrie während des 0-0-Überganges erhalten. Weichen die Geometrien von Neutral- und Ionenzustand jedoch voneinander ab, so ist der 0-0-Übergang nicht mehr bevorzugt und es erfolgt ein vertikaler Übergang, wobei die  $IE_{ver}$  dabei größer als die  $IE_{ad}$  ist.



**Abb. 2-9: Limit der adiabatischen Ionisierungsenergie<sup>[42]</sup>**

Grundsätzlich ist man bei der Ionisation nicht zwangsläufig auf ein einzelnes Photon angewiesen. Auch mehrere Photonen können die nötige Energie zur

Ionisation zur Verfügung stellen. In diesem Fall spricht man von der sogenannten **Multi-Photonen-Ionisation (MPI)**. Gl. 2-38 muss dann wie folgt korrigiert werden

$$\text{Gl. 2-51} \quad E = n h \nu .$$

Bei der MPI ist man allerdings auf sehr hohe Lichtintensitäten angewiesen, da Mehrphotonenprozesse bei geringen Lichtintensitäten sehr niedrige Übergangswahrscheinlichkeiten ( $W$ ) haben. Bei einem Einphotonenprozess ist  $W$  proportional zu  $1/I$ , bei einem Zweiphotonenprozess  $W$  proportional zu  $1/I^2$ , bei einem Dreiphotonenprozess zu  $1/I^3$  usw. . Um diese hohen Photonendichten zu erreichen, ist man auf die Verwendung von Lasern angewiesen. Ein Spezialfall der MPI ist die sogenannte resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation, kurz. REMPI (Kapitel 2.3.4.).

Der Vollständigkeit halber sei noch die Autoionisation erwähnt, bei der zwischen zwei ähnlichen Prozessen, Autoionisation und pseudo-Autoionisation unterschieden wird (Abb. 2-10). Beide Prozesse erfordern eine Wechselwirkung zwischen Kern und Rydberg-Elektron. Daher finden diese Prozesse nur bei niedrigen Nebenquantenzahlen  $l$  statt. Hohe  $l$ -Zustände interagieren nicht stark genug mit der Kern-Region, als das ein Energieaustausch stattfinden könnte.

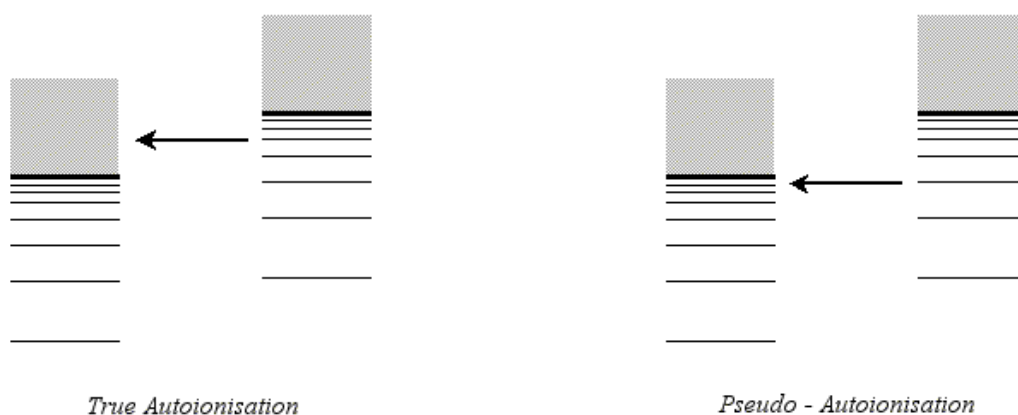


Abb. 2-10 Autoionisation und pseudo-Autoionisation<sup>[42]</sup>

### 2.3.4 REMPI

Bei der hier angewandten Ionisationsmethode handelt es sich um eine (2+1) „resonance enhanced multiphoton ionisation“ (kurz REMPI), eine resonanzverstärkte Multiphotonenionisation, deren Ablauf in Abb. 2-11 schematisch gezeigt wird.

Durch die Aufnahme von zwei Photonen der Frequenz  $\nu_1$  erfolgt die Anregung eines Elektrons vom Zustand (1) in den energetisch höheren Zustand (2), bei dem es sich um einen Rydbergzustand handelt (Kapitel 2.3.4.1). Wichtig für diese Anregung ist, dass die absorbierten Photonen zusammen genau die Energie besitzen, die für den Übergang in den Rydbergzustand benötigt wird (Gl. 2-51 mit  $n = 2$ ). Ausgehend vom Rydbergzustand, kommt es durch Absorption eines dritten Photons zur Ionisierung. Dieser in Abb. 2-11 dargestellte Prozess wird als 2+1-REMPI-Prozess bezeichnet, da 2 Photonen für die Anregung und 1 Photon für die Ionisation benötigt werden.

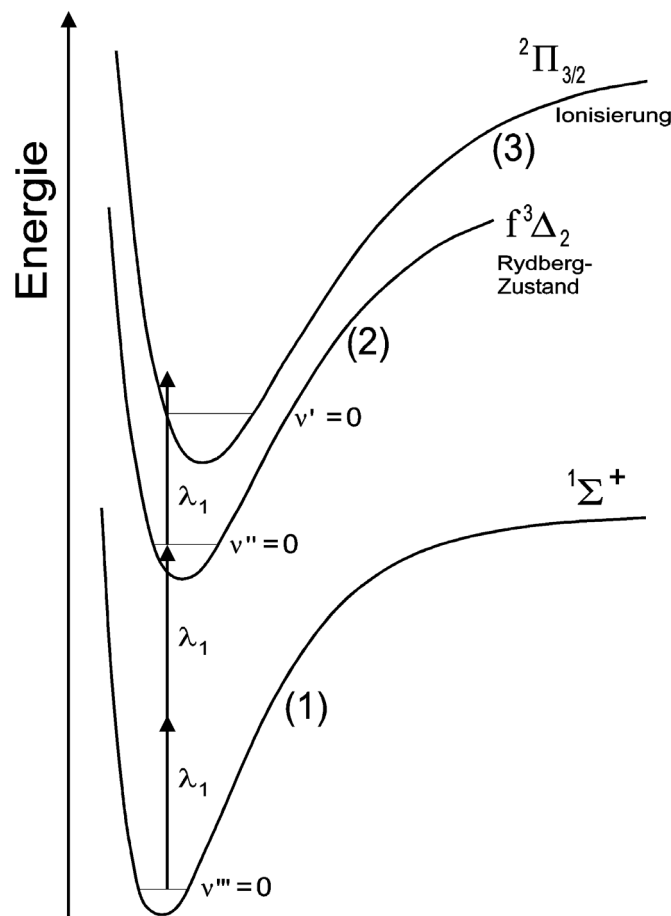


Abb. 2-11: Der REMPI-Prozess, schematisch<sup>[52]</sup>



Allgemein handelt es sich um einen  $(n+m)$ -REMPI-Prozess, bei dem das Molekül mit  $n$ -Photonen in einen resonanten Zustand angeregt wird, der normalerweise nur wenige Elektronenvolt unter dem ersten Ionisierungspotential liegt. Danach wird mit  $m$  Photonen (häufig  $m = 1$ ) ionisiert, wobei die  $m$  Photonen sowohl von gleicher Energie wie die  $n$  Photonen, als auch von unterschiedlicher Energie sein können. Die  $n$  Photonen können sich auch in ihrer Energie, also Wellenlänge, unterscheiden. Man spricht dabei von Zwei- bzw. Mehrfarben REMPI-Prozessen. Als resonante Zwischenzustände werden häufig Rydbergzustände populiert, die bei der Ionisation in den Ionengrundzustand (3) führen.

#### 2.3.4.1 Rydbergzustände

Rydbergzustände werden bei Anregung eines Elektrons in einem Atom oder Molekül durch Änderung der Hauptquantenzahl  $n$  populiert. Das Elektron befindet sich dann in einem Orbital, das nicht mehr zur Valenzschale des Atoms oder Moleküls gehört. Rydbergorbitale sind relativ groß und diffus. Das Elektron befindet sich sehr weit vom Kern entfernt und kann daher nur noch wenig mit Kern und den Rumpfelektronen wechselwirken. Der Molekülrumpf erscheint dem angeregten Elektron, aufgrund der Größe des Orbitals, als Punktladung. Somit kann man es als Atomorbital mit einer wasserstoffähnlichen Wellenfunktion beschreiben. Der energetisch niedrigste Rydbergzustand liegt bei etwa 75% der ersten Ionisierungsenergie, so dass Rydbergzustände den Übergang vom neutralen in den ionisierten Zustand repräsentieren. Ist das Elektron weit genug vom Kern entfernt, so ähnelt dieser Rydbergzustand in seiner Gleichgewichtsstruktur schon der des Ions<sup>[71]</sup>.

Als Modell zur Beschreibung von Rydbergzuständen zieht man das Wasserstoffatom und dessen quantenmechanische Darstellung heran. Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom lautet

$$\text{Gl. 2-52} \quad H\Psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V \right) \Psi = E\Psi,$$

wobei  $\mu$  dabei die reduzierte Masse

$$\text{Gl. 2-53} \quad \mu = \frac{m_{el} \cdot m_p}{m_{el} + m_p}$$

und  $V$  das coulomb'sche Potential sind

$$\text{Gl. 2-54} \quad V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Separiert man die Schrödinger-Gleichung in einen winkel- und radial-abhängigen Teil

$$\text{Gl. 2-55} \quad \Psi_{r,\vartheta,\varphi} = R_r \cdot Y_{\vartheta,\varphi},$$

ergibt sich die Gl. 2-56 für die Energie des jeweiligen Rydbergzustandes

$$\text{Gl. 2-56} \quad E_n = -\frac{\mu \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{hcR_M}{n^2},$$

wobei  $n$  die Hauptquantenzahl,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $h$  das planck'sche Wirkumsquantum und  $R$  die Rydbergkonstante sind.

Aufgrund der Massenabhängigkeit der Rydbergkonstanten  $R_M$ , sollte daher immer angegeben werden, welche reduzierte Masse genutzt wird, z.B.  $R_H = 109667\text{cm}^{-1}$  oder  $R_\infty = 109737\text{cm}^{-1}$ , wobei  $R_\infty$  für einen ruhenden Atomkern gilt. Berücksichtigt man die Mitbewegung des Atomkerns, so gilt z.B. für das Wasserstoffatom

$$\text{Gl. 2-57} \quad R_H = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_p}},$$

wobei  $m_p$  die Ruhemasse des Protons und  $m_e$  die des Elektrons ist.

Die Orbitalenergien lassen sich mit Hilfe der Serienformel für das Wasserstoffatom beschreiben,

$$\text{Gl. 2-58} \quad \Delta E = hcR \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right).$$

Bei mehreren Elektronen muss die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt werden. Dies geschieht, indem man eine effektive Quantenzahl  $n'$  einführt, die sich aus der Quantenzahl  $n$  und dem Quantendefekt  $\delta$  zusammensetzt<sup>[72]</sup>:

$$\text{Gl. 2-59} \quad n' = (n + \delta).$$

Die Größe des Quantendefekts wird mit steigender Quantenzahl  $l$  des Elektrons kleiner, da das Elektron sich dann weiter vom Kern entfernt aufhält und diesen nur als Punktladung sieht. Für  $s$ -Elektronen ist der Quantendefekt daher am größten, da diese sehr stark mit dem Atom- oder Molekülrumpf wechselwirken.

$$\delta = 1.0 \quad \text{für } s\text{-Elektronen } (l = 0)$$

$$\delta = 0.5 \quad \text{für } p\text{-Elektronen } (l = 1)$$

$$\delta = 0.1 \quad \text{für } d\text{-Elektronen } (l = 2)$$

$$\delta = 0.01 \quad \text{für } f\text{-Elektronen } (l = 3)$$

In Abb. 2-12 erkennt man deutlich die Abhängigkeit des Quantendefektes von der Hauptquantenzahl  $n$ . Je kleiner  $n$  ist, desto größer der Effekt und umgekehrt.

Da die Rydbergorbitale stark Atomorbitalen mit entsprechender Elektronenkonfiguration ähneln, kann man die Energien der Rydbergorbitale, unter Verwendung des Quantendefektes, auch mit einer Serienformel beschreiben,

$$\text{Gl. 2-60} \quad E_n = \frac{IE - R}{(n - \delta)^2},$$

wobei  $E_n$  die Energie des  $n$ -ten Energieniveaus und  $IE$  die Ionisierungsenergie für die entsprechende Rydbergserie ist.

Aufgrund des quadratischen Einflusses von  $n$  in Gl. 2-56 bzw. Gl. 2-60, nimmt der energetische Abstand zwischen zwei Orbitalen mit steigendem  $n$  sehr schnell ab. Die Serie führt für  $n \rightarrow \infty$  zur Ionisierungsschwelle. Es ergibt sich das Rydbergspektrum des Wasserstoffs (s. Abb. 2-12).

Infolge der vielen rovibronischen Niveaus, gegen welche die Rydbergserien konvergieren, ist das Spektrum für Moleküle komplizierter als das in Abb. 2-12 gezeigte für den Wasserstoff. Außerdem kann es zu Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Serien kommen. Dies kann u.a. zum Prozess der Autoionisation führen<sup>[72]</sup>.

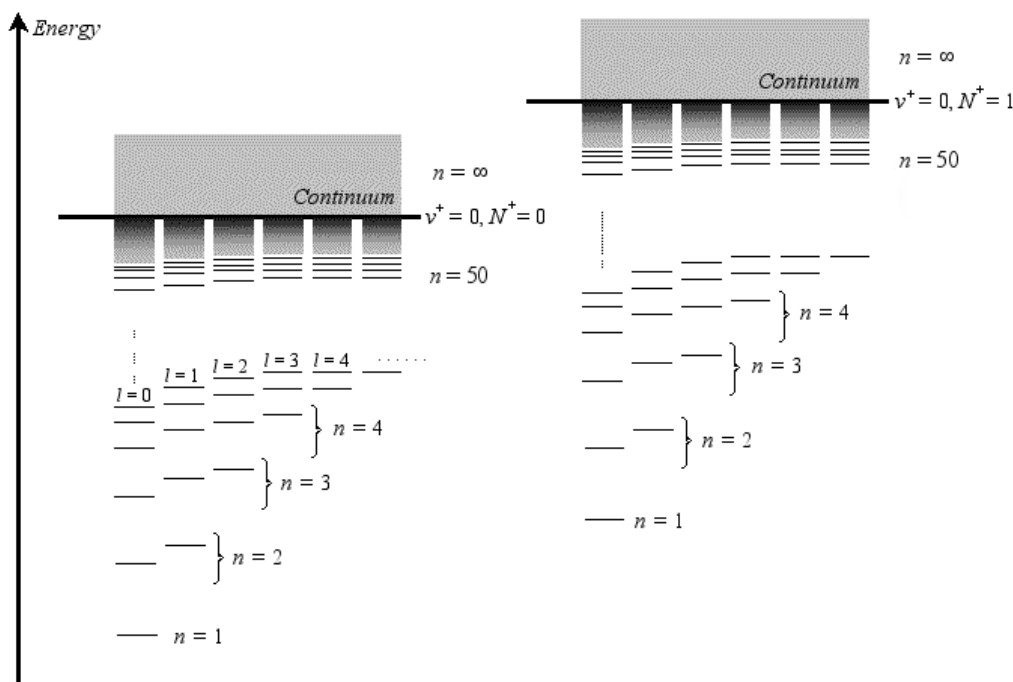


Abb. 2-12 Rydbergserien des Wasserstoffs zeigen den Quantendefekt<sup>[73]</sup>

### 2.3.4.2 Rydbergzustände des Ammoniaks

Im Falle des Ammoniak-Moleküls ist das Atom mit entsprechender Elektronenkonfiguration das Neon ( $2s^2 2p^6$ ). Aufgrund des  $D_{3h}$ -Feldes des Ammoniaks wird die Entartung der p-Orbitale teilweise aufgehoben.

Der Grundzustand wird mit  $\tilde{X}$ , die Rydbergzustände werden alphabetisch mit großen Buchstaben nach ihrer energetischen Lage benannt. Zur Vermeidung von Verwechslungen, werden sie mit einer Tilde versehen, siehe Abb. 2-13. Später entdeckte Rydbergzustände werden mit Strichen gekennzeichnet.

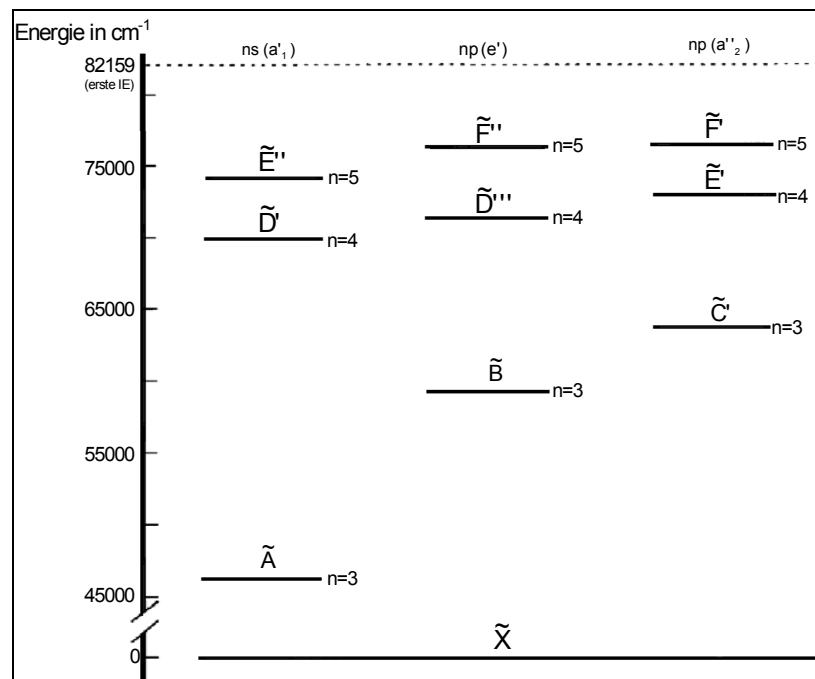


Abb. 2-13: Rydbergzustände des Ammoniaks<sup>[60]</sup>

### 2.3.4.3 REMPI-Spektroskopie

Bei der REMPI-Spektroskopie werden meist durchstimmbare Farbstofflaser verwendet. Dabei wird durch kontinuierliches Verändern der Laserwellenlänge ein REMPI-Spektrum aufgenommen (Abb. 2-14). Ionensignale treten nur dann auf, wenn die Photonenenergie mit einem resonanten Zustand übereinstimmt. Die Energie des verwendeten Laserlichtes entspricht zu diesem Zeitpunkt den Energieniveaus der beteiligten resonanten Rotationszuständen. Da die

untersuchten Moleküle als Ionen vorliegen, kann man sie massenspektroskopisch nachweisen. Durch Integration der einzelnen Ionensignale bei der jeweiligen Laserenergie erhält man das REMPI-Spektrum. Mit der REMPI-Spektroskopie lassen sich so Zustände untersuchen, die mit Einphotonenprozesse aufgrund der Auswahlregeln (Kapitel 2.3.2) nicht erreicht werden können. So sind z.B. für Moleküle mit Inversionszentrum  $g \leftrightarrow g$  und  $u \leftrightarrow u$  Elektronenübergänge erlaubt, die bei Absorption von nur einem Photon verboten sind. Damit erst werden Untersuchungen von elektronischen Zuständen ermöglicht, die bei Einphotonenprozessen nicht oder nur sehr gering besetzt sind.

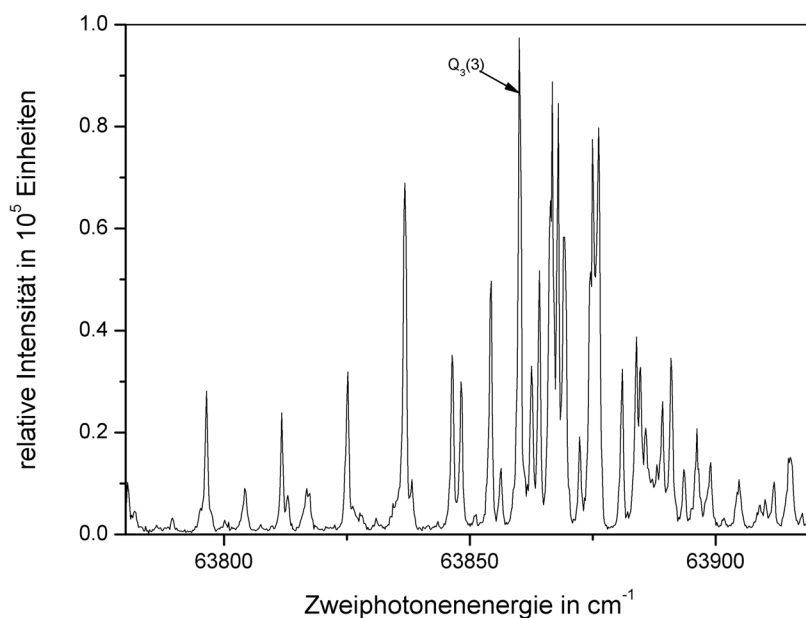


Abb. 2-14:  $\tilde{C}'(0)$  REMPI-Spektrum des Ammoniaks<sup>[59,61]</sup>

Ein weiterer Vorteil der REMPI-Spektroskopie ist die zustandsselektive Darstellung von Ionen. Dabei ist die strukturelle Ähnlichkeit des Rydbergzustandes mit dem ionischen Grundzustand entscheidend<sup>[71]</sup>. Der Ionisationsschritt folgt dem Franck-Condon-Prinzip und endet beim  $\tilde{C}'(0)$ -Zustand bevorzugt in dem Schwingungsgrundzustand des Ions, der dem des Rydbergzustandes entspricht.

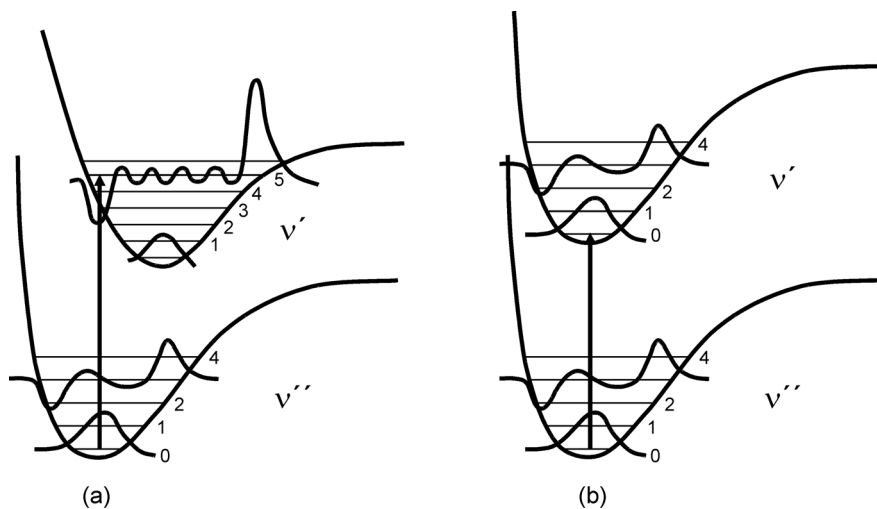
Die Gesamtwellenfunktionen  $\Psi_E^*$  und  $\Psi_A$  für das Übergangsdipolmoment aus Gl. 2-44 lassen sich auch als Produkt aus der zugehörigen elektronischen  $\Psi_{el}$  und Schwingungswellenfunktion  $\Psi_{vib}$  darstellen:

$$\text{Gl. 2-61} \quad \mu_{EA} = \int \Psi_{E,el}^* \Psi_{E,vibr}^* \hat{M} \Psi_{A,el} \Psi_{A,vibr} d\tau_e d\tau_N$$

bzw.

$$\text{Gl. 2-62} \quad \mu_{EA} = \int \Psi_{E,el}^* \hat{M} \Psi_{A,el} d\tau_e \int \Psi_{E,vibr}^* \Psi_{A,vibr} d\tau_N.$$

Das linke Integral in Gl. 2-62 ist ein Maß für die Umverteilung der Elektronendichte während des Übergangs. Das rechte Integral, das Überlappungsintegral, steht für die Ähnlichkeit der betroffenen Schwingungsniveaus und wird umso größer, je ähnlicher die Wellenfunktionen der beiden beteiligten Zustände sind.



**Abb. 2-15: elektronischer Übergang (a) in ein anderes Schwingungsniveau (b) unter Beibehalt des Schwingungsniveaus**

Da die Intensität eines Übergangs proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments ist (Gl. 2-45), ist sie auch proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals. Somit ist der intensivste Übergang der, welcher vom Rydbergzustand in den ionischen Zustand führt, bei dem das Schwingungsniveau beibehalten wird Abb. 2-15 (b).

Darüber hinaus lassen sich Ionen mit dem (2+1)-REMPI-Prozess nicht nur in genau definiertem Schwingungs- und elektronischen Zustand erzeugen, sondern wie Untersuchungen von Weitzel & Mitarbeiter<sup>[74,75]</sup> ergaben, auch rotationszustandsselektiv darstellen. Dabei kommt es in der Regel zu einer Besetzung von drei bis vier definierten Rotationsniveaus.

Somit ist es mit der REMPI-Spektroskopie möglich, Ionen zu erzeugen deren Schwingungs-, elektronischer und rotatorischer Zustand genau definiert ist. Dies ermöglicht interessante Aspekte für Untersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen um die es sich bei der vorliegenden Arbeit handelt.