

3 Experimenteller Aufbau

Ziel dieser Arbeit ist es eine Hochvakuum-Apparatur zu entwickeln und aufzubauen, mit der man Ionen zustandsselektiv mit möglichst geringer kinetischer Energie erzeugen kann, um mit diesen Ionen-Molekül-Reaktionen zu untersuchen. Grundlagen dazu wurden von Gerlich & Mitarbeiter^[43,76] gelegt.

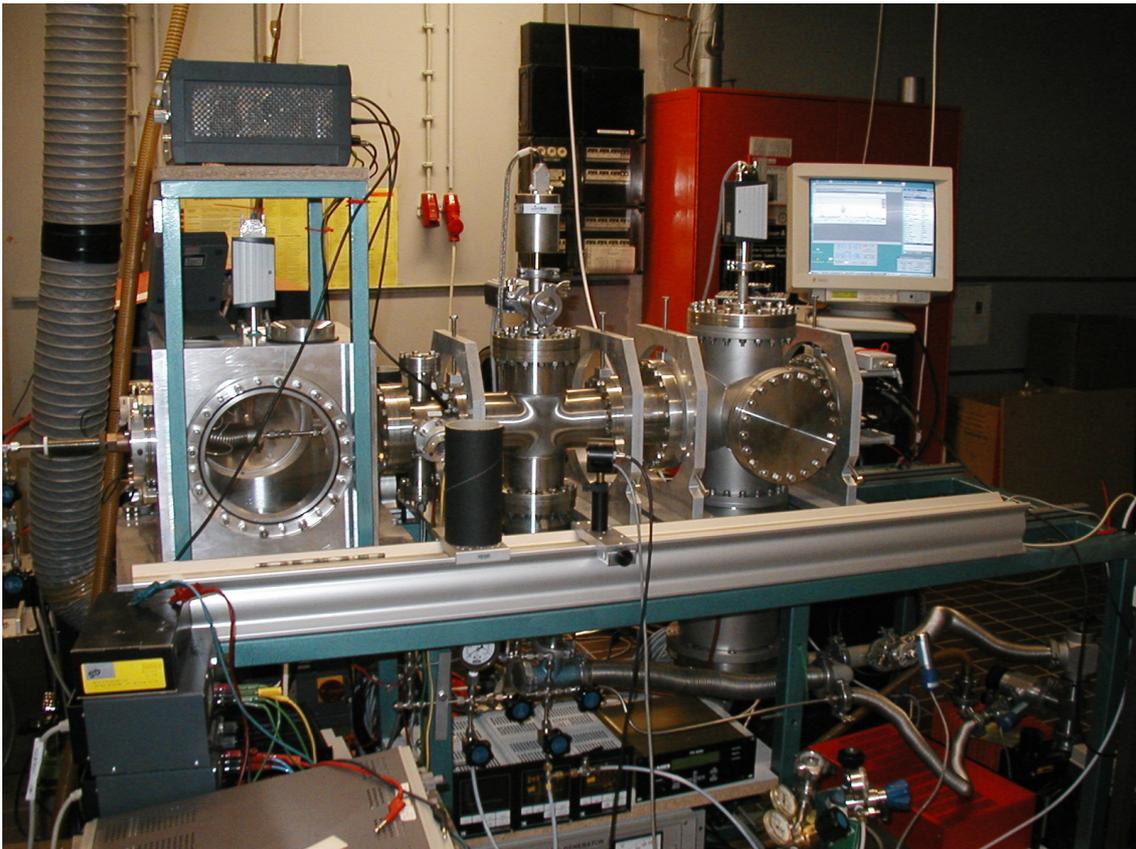


Abb. 3-1: Bild der neuen Vakuumapparatur

Die Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen findet im Hochvakuum (HV) statt. Die Messbedingungen liegen typischer Weise zwischen 10^{-6} und 10^{-4} mbar. Dies ist nötig, um zu verhindern, dass multiple Stöße während der Reaktionszeit auftreten und so das Edukt/Produkt-Verhältnis verfälscht wird. Zur Abschätzung der Stoßzahl Z_A , bedient man sich der mittleren freien Weglänge λ_M , genaugenommen der Maxwell'schen mittleren freien Weglänge, Gl. 3-1. Diese hängt von der Teilchenzahldichte 1N und somit vom Druck p und

der Temperatur T ab, sowie vom Stoßquerschnitt σ der stoßenden Teilchen,

$$\text{Gl. 3-1} \quad \lambda_M = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot {}^1N \sigma}$$

mit

$$\text{Gl. 3-2} \quad {}^1N = \frac{p}{kT}.$$

Der Stoßquerschnitt σ ist die Fläche, die durch den Radius $r_{AB} = r_A + r_B$ der Teilchen A und B beschrieben wird. Besteht das Gas nur aus einer Teilchensorte, so ist r_{AB} gleich dem Teilchendurchmesser, also

$$\text{Gl. 3-3} \quad \sigma = \pi \cdot r_{AB}^2$$

Die N-H-Bindungslänge im Ammoniak-Molekül beträgt etwa $1.01 \text{ \AA} = 1.01 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Da das Ammoniakmolekül die Geometrie einer trigonalen Pyramide hat, nimmt es ein Kugelvolumen ein, welches in etwa diesen Radius besitzt. Somit ergibt sich für $\sigma = 1.28 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. Bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ beträgt die Teilchenzahldichte ${}^1N = 1.21 \cdot 10^{18} \text{ Teilchen/m}^3$. Die mittlere freie Weglänge beträgt somit $\lambda_M = 4.5 \text{ m}$, und ist damit um Faktor 5 größer als die Länge des Innenraums der gesamten Apparatur.

Die Zahl Z_A der Stöße eines Teilchens A mit der selben Sorte pro Zeiteinheit wird mit folgender Formel berechnet:

$$\text{Gl. 3-4} \quad Z_A = 4 \cdot {}^1N \sigma \cdot \sqrt{\frac{RT}{M_A \cdot \pi}}.$$

Mit der universellen Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J/Kmol}$ und der Temperatur 298 K erhält man für $Z_A = 133$ Stöße pro Sekunde. Das bedeutet, dass ein NH_3 -Molekül unter diesen Bedingungen alle 7500 \mu s mit einem anderen Molekül stößt. Bei Reaktionszeiten im 2-3-stelligen μs -Bereich kann man somit sicher

sein, dass keine bzw. nur sehr wenige Sekundärstöße stattfinden. Allerdings ist noch zu berücksichtigen, dass der Wirkungsquerschnitt von Ionen-Molekül-Reaktionen erheblich größer sein kann, als die allgemeine Gastheorie wiedergibt. Deswegen findet man häufig doch Nebenreaktionen, wenn auch nur zu sehr geringem Anteil.

3.1 Die Vakuumapparatur

Die UHV-Apparatur (Abb. 3-1) ist in 4 Bereiche unterteilt (von links nach rechts):

- (1) Molekularstrahlkammer mit Skimmer-Halterung: Material: Aluminium. Zu sehen ist die Durchführung und Halterung der Molekularstrahldüse (Abb. 3-1). Ist in diesem Stadium der Untersuchung nicht eingesetzt worden, wird aber für weitere Projekte benötigt, weswegen auf eine genauere Beschreibung an dieser Stelle verzichtet wird. Man kann sehen, dass der Alu-Würfel vom Rest der Apparatur getrennt ist. Evakuiert wird dieser Teil mit einer T 1600 Turbomolekularpumpe von Leybold*, Saugleistung 1550 l s^{-1} bzw. Gasdurchsatz 1800 sccm (30 mbar l s^{-1}) im Dauerbetrieb.
- (2) Ionisations- und Beschleunigungsbereich: In diesem Teil werden die Ionen erzeugt und auf die gewünschte kinetische Energie beschleunigt.
- (3) Reaktionszone und „ion-guide“: Der Bereich des Drahtvierpols. Hier findet die Ionen-Molekül-Reaktion statt. Geführt werden die Ionen durch das rf-Feld des Drahtvierpols. Diese Kammer wird von einer TW 300 von Leybold evakuiert, Saugleistung 260 l s^{-1} .
- (4) Massenanalyse und Detektor: Der vierte Bereich beinhaltet ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) von ABB-Extrel** nebst Channeltron zur Detektion der Ionen. Als Pumpe wird eine TW 700 von Leybold eingesetzt, Saugleistung 680 l s^{-1} .

Damit die Apparatur auch von einer Person gewartet und repariert werden kann sind die vier Bereiche einzeln auf einem Linearführungssystem der Firma Franke*** montiert. Dadurch ist es möglich die einzelnen Teile ohne Kraftaufwand voneinander zu trennen und einfache Umbauten oder Wartungsarbeiten vorzunehmen.

* Leybold Vacuum, Berlin, Germany, <http://www.leyboldvac.de/>

** ABB Extrel, Pittsburgh, PA. 15238-2838, USA, <http://www.abb.com/>

*** Franke GmbH, Aalen, Germany, <http://www.franke-gmbh.de/>

Die einzelnen Edelstahlbauteile sind an den Flanschen in universellen 3-Punkt-Halterungen befestigt, die es ermöglichen auch andere Bauteile unterschiedlicher Größe zu befestigen und genau entlang einer optischen Achse zu justieren (Abb. 3-2). Selbst wenn das Bauteil nur an einem Flansch befestigt ist, bleibt es aufgrund der Linearführung stabil.

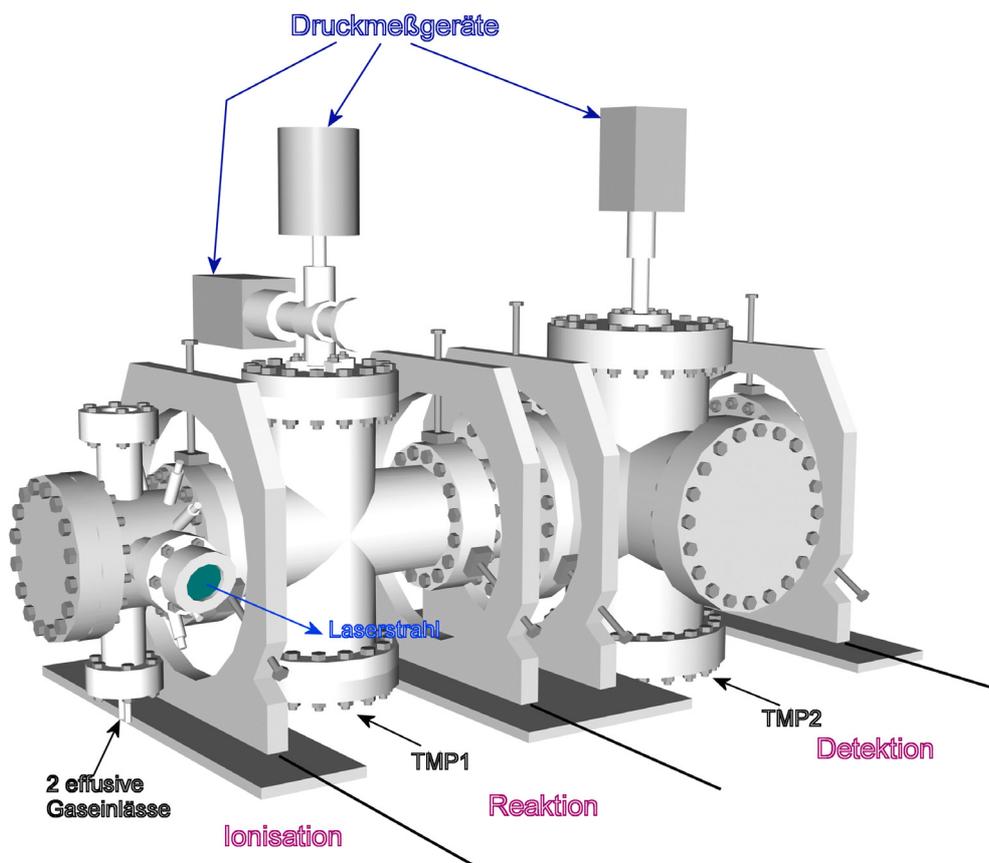


Abb. 3-2: 3D-Ansicht der Vakuumapparatur

3.1.1 Ionisations- und Beschleunigungsbereich

In diesem Bereich werden die Ionen sowohl erzeugt, als auch beschleunigt. Das Kernstück ist ein kurzes Edelstahlrohr mit zwei CF100 Flanschen. Außerdem wurden vier ca. 10 cm lange Edelstahlrohre mit CF40 Flansch senkrecht zueinander an das Hauptrohr geschweißt, siehe Abb. 3-2. Die zwei waagerechten Rohrstücke wurden mit Quarzglasfenstern im Winkel von etwa 45° versehen. Durch diese wird der Laserstrahl in die Apparatur geleitet. Der

Winkel verhindert, dass Reflexe des Laserstrahls am Glas wieder in die Kammer reflektiert werden und unerwünschte Ionisierungen auftreten. Die Justage des Laserstrahls erfolgt über 2 Prismen und eine Linse, die zur Fokussierung des Laserstrahls am Ionisierungspunkt dient (Abb. 3-21). Das obere Rohrstück besitzt ein Fenster, um von oben den Sitz der Linsen und des Gaseinlasses überprüfen zu können. Das nach unten zeigende Rohrstück hat zwei getrennte effusive Gaseinlässe. Des Weiteren sind an diesem Teilstück der Apparatur die Vakuumdurchführung für die Linsenspannungen und die Versorgungsspannungen für den Drahtvierpol eingeschweißt. Zusätzlich dient es als Befestigungspunkt für den Drahtvierpol.

Wie in Abb. 3-3 zu erkennen ist, befinden sich zwei Linsen innerhalb des Drahtvierpols und eine am Ausgang. Linse 1 und 2 sind 10 mm voneinander entfernt. Der Fokus des Lasers und somit der Ionisierungspunkt befindet sich genau in der Mitte zwischen den Linsen 1 und 2. Die Beschleunigungsstrecke der Ionen beträgt also 5 mm. Linse 3, am Ende des Drahtvierpols, liegt auf dem gleichen Potential wie Linse 2, so dass ein feldfreier Drift der Ionen nach der Beschleunigungsstrecke bis hin zum Eingang des Massenanalysators gewährleistet ist.

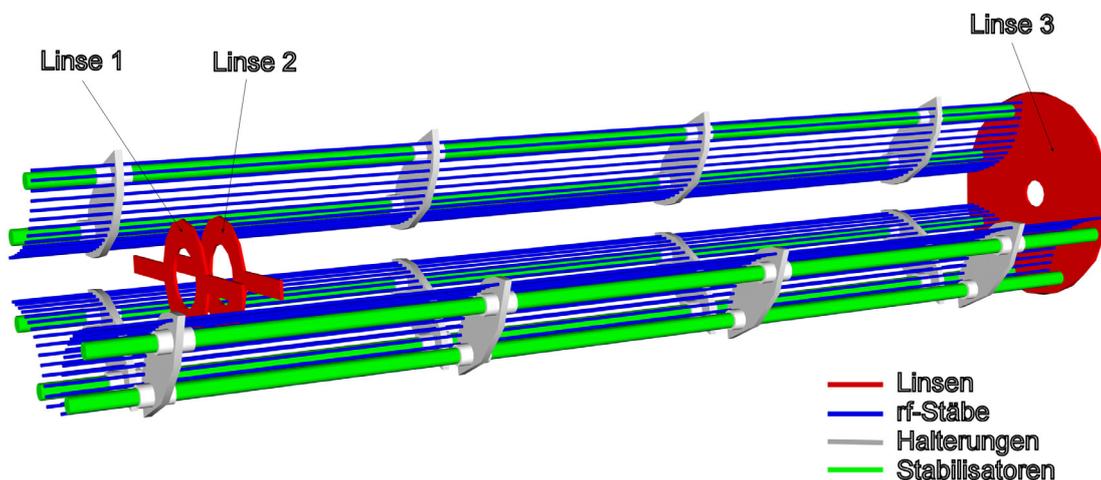


Abb. 3-3: drei Teile des Drahtvierpols mit Linsen

3.1.2 Reaktionszone und Ion-Guide

Im Bereich zwischen Linse 2 und Linse 3 findet die eigentliche Reaktion statt. Der Abstand zwischen den Linsen beträgt etwa 315 mm. Die Produkte und Edukte der Reaktion werden durch ein rf-Feld, welches an den vier Polen des „ion-guides“ anliegt, auf stabilen Trajektorien zum Ausgang des Drahtvierpols geführt. Von dort aus übernimmt ein Satz von drei weiteren Linsen die Einspeisung des Ionenstrahls in das Quadrupol-Massenspektrometer. Näheres wird in Kapitel 3.2 erläutert.

3.1.3 Massenanalyse und Detektor

Der Teil des Massenspektrometers und Detektors ist über eine Druckstufe aus Teflon vom Rest der Apparatur getrennt. Es befindet sich ein nur 10 mm durchmessendes Loch in der Mitte der Scheibe, gerade groß genug, um den Ionenstrahl ungehindert passieren zu lassen. Der Druckunterschied zwischen Massenspektrometer und Reaktionskammer beläuft sich auf einen Faktor 10. Dies ist nötig, um Stöße und somit Reaktionen innerhalb des Massenanalysators zu verhindern und den Detektor vor zu starker Belastung mit Partikeln zu schützen.

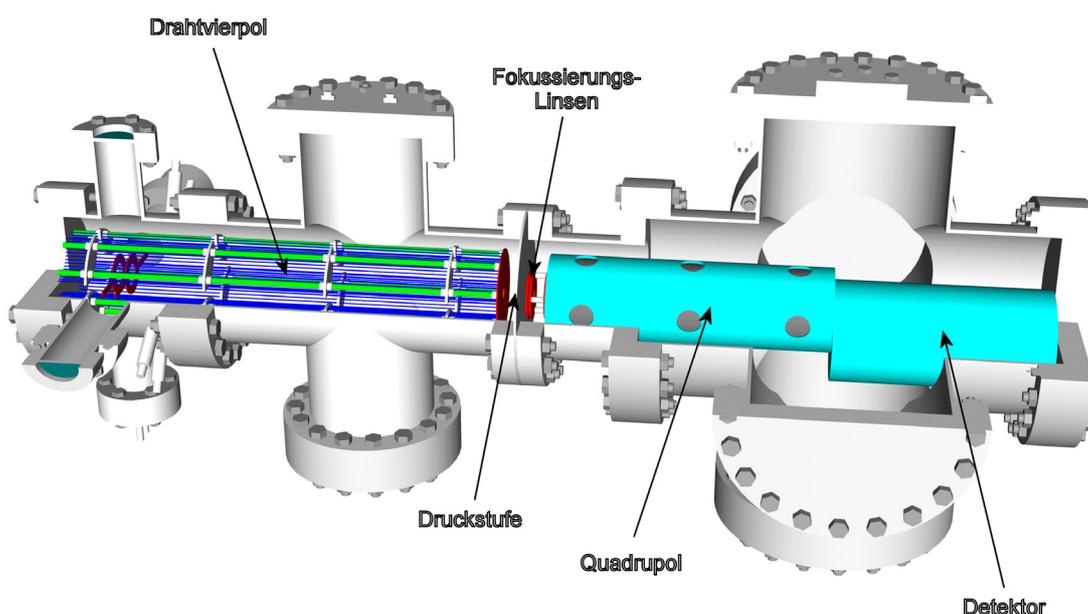


Abb. 3-4: Innenansicht der Vakuumanlage

Das Quadrupol-Massenspektrometer ist ein Gerät der Firma ABB-Extrel mit der Typenbezeichnung MEXM0120. Die Spannungsversorgung, der Resonator und die Merlin-Steuerelektronik nebst Software gehören ebenfalls zum Lieferumfang. Das 19 mm QMS arbeitet mit 2.1 MHz / 300 W und deckt einen Massenbereich von 1-120 amu ab.

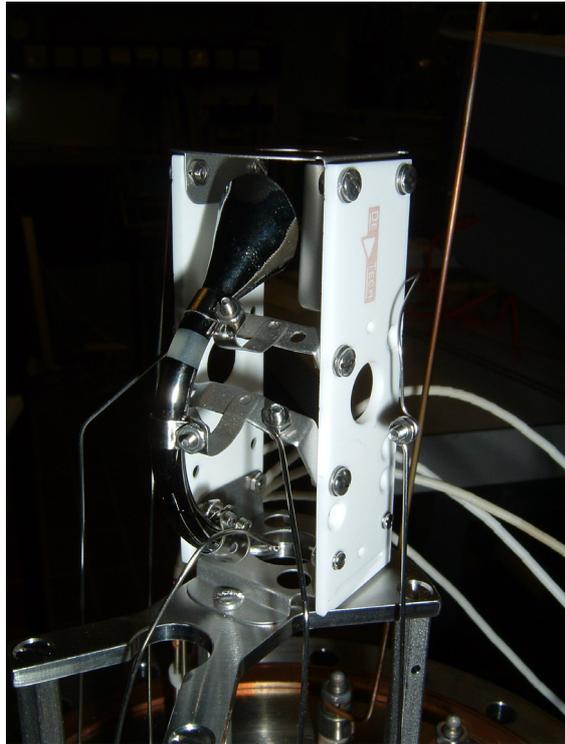


Abb. 3-5: Das Channeltron: Elektronenmultiplier mit Dynode

Als Detektor kam ein Channeltron der Firma DeTech* mit der Typenbezeichnung 305A-H, ein Multiplier der hauptsächlich im analogen Betrieb eingesetzt wird, zum Einsatz (Abb. 3-5). Am Multiplier liegen typischer Weise etwa 1000-1500 V an. Die ankommenden Ionen werden durch eine sogenannte „conversion dynode“ in Elektronen umgewandelt. An der Dynode liegt etwa eine Spannung von -4 kV an. Das Signal des Detektors wird durch einen Vorverstärker, Typ PMT-5R**, verstärkt.

* DeTech, Palmer, MA 01069, USA, <http://www.detechnic.com>

** Advanced Research Instruments, CO. 80033, USA, http://www.aricorp.com/preamp_tech.htm

Zur Darstellung und Erfassung des Ionensignals am Detektor wurde ein Oszilloskop 9350A der Firma LeCroy* verwendet. Die Steuerung des Oszilloskops und die Datenerfassung erfolgte über einen Computer mit der Software IGOR Pro**.

* LeCroy Europe GmbH, Heidelberg, Germany, <http://www.lecroy.com/>

** WaveMetrics Inc. Lake Oswego, OR 97035 USA, <http://www.wavemetrics.com/>

3.2 Der Drahtvierpol

Das Kernstück der neuen Apparatur ist der Drahtvierpol, wie er in Abb. 3-6 gezeigt wird. Außerdem ist der Flansch an dem der Drahtvierpol befestigt ist, nebst Vakuumdurchführungen, Sichtfenster, Laser-Fenster und effusiven Gaseinlässen zu sehen.

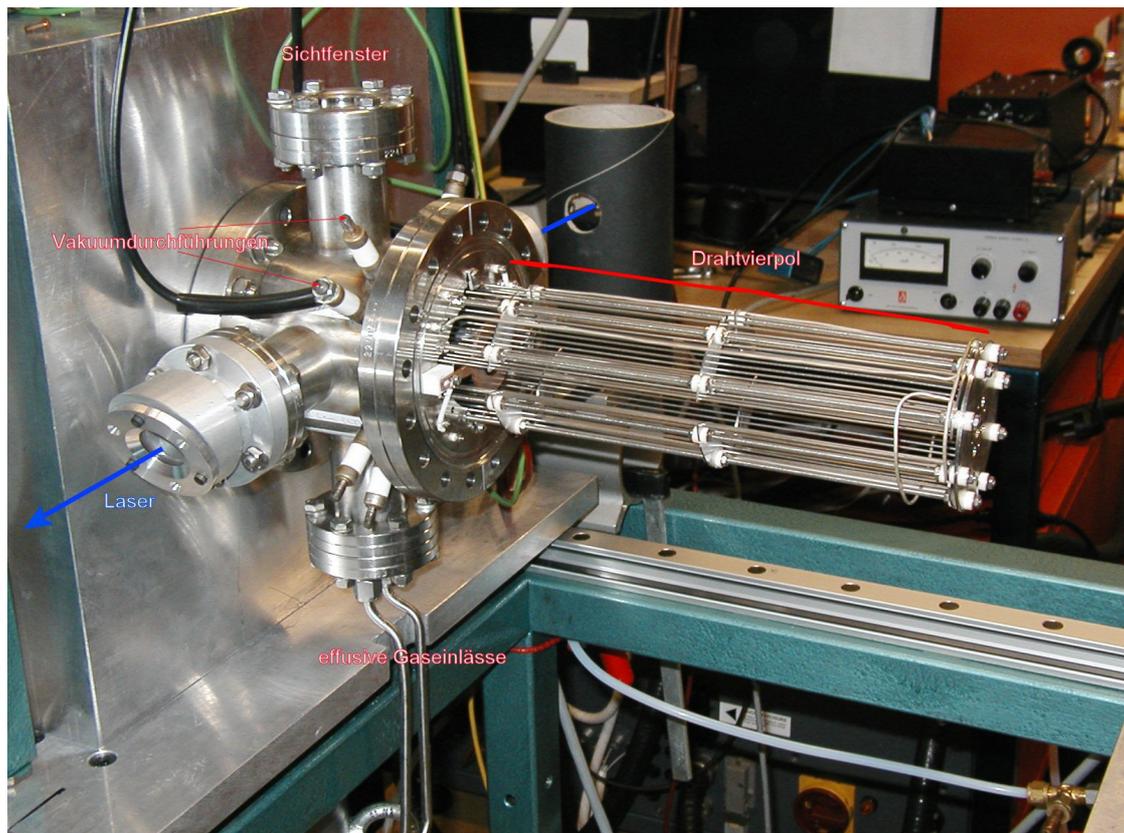


Abb. 3-6: Der Drahtvierpol

Der Drahtvierpol soll die Ionen einsammeln und in eine vorgegebene Richtung führen. Daher wird bei dieser Vorgehensweise oft auch der englische Begriff „ion-guide“ oder „guided ion beam“ verwendet. Im Folgenden wird entweder der Begriff Drahtvierpol oder verallgemeinert ion-guide verwendet.

Der Drahtvierpol besteht aus vier identisch aufgebauten Segmenten, wovon eines in Abb. 3-7 dargestellt ist. Die dickeren Stäbe (hier grün dargestellt) dienen als Stabilisatoren und Halterung und werden elektrisch isoliert von den

dünnen Stäben befestigt, welche die vier Elektroden des Drahtvierpols bilden (Abb. 3-8).

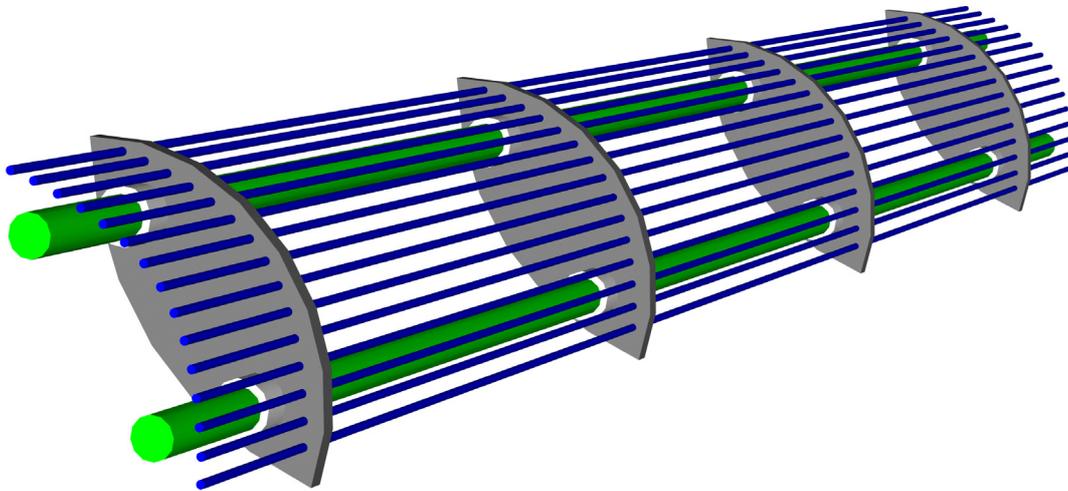


Abb. 3-7: Eins von vier Segmenten des Drahtvierpols

Zwecks Material- und Gewichtersparnis und vor allem wegen der einfacheren Herstellung bestehen die Elektroden nicht aus massiven Stäben mit hyperbolischer Form, sondern aus jeweils 15 dünnen zylindrischen Stäben (hier blau dargestellt) in entsprechender Anordnung.

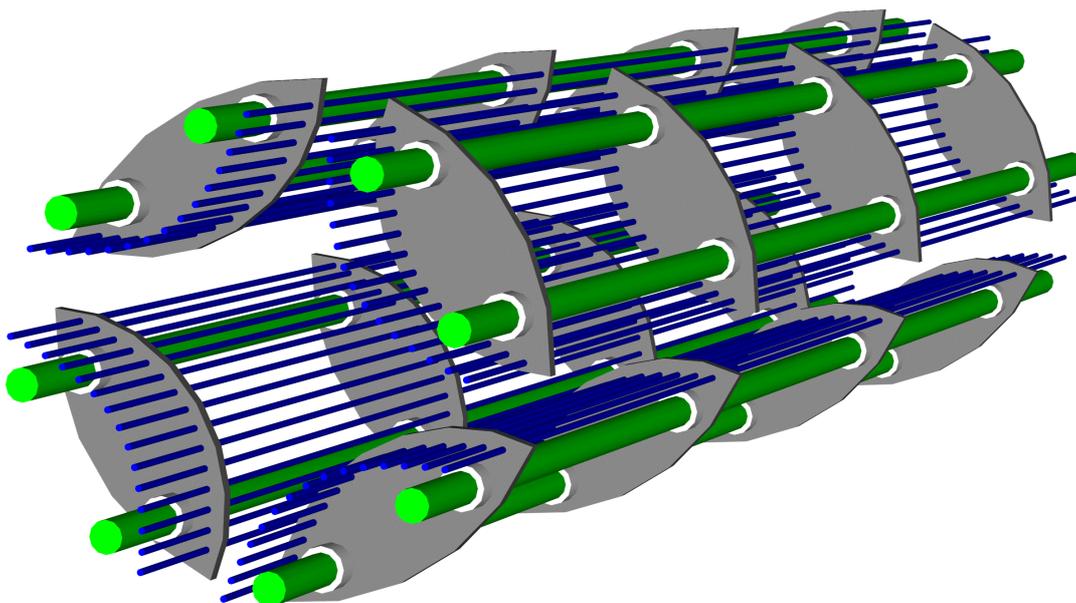
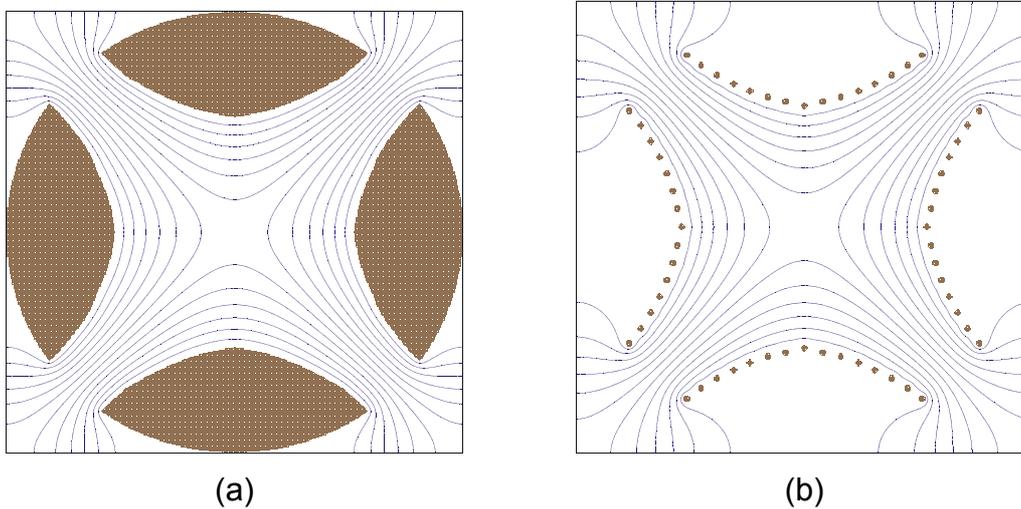


Abb. 3-8: Das Stabsystem des Drahtvierpols

Ein weiterer Vorteil gegenüber massiven Stäben ist das „offene Design“, welches ein effektiveres Evakuieren der Reaktionszone ermöglicht. Die Anordnung der vier Segmente im vollständigen Drahtvierpol zeigt Abb. 3-8, wobei auf die Darstellung der Segmenthalterungen verzichtet wurde.



**Abb. 3-9: Das elektrische Feld innerhalb des Quadrupols bei
(a) massiven Elektroden und
(b) dünnen Stäben dargestellt mit SIMION 3D**

Auf das elektrische Feld im Inneren des Drahtvierpols hat dies keinen Einfluss, wie eine Berechnung mit Hilfe des Programms SIMION 3D v.7.0^{*} anschaulich wiedergibt (Abb. 3-9).

Durch Anlegen einer Wechselspannung an jeweils zwei gegenüberliegende Elektroden werden Ionen, welche z.B. aufgrund von intermolekularen Stößen eine Bewegungskomponente in x- oder y-Richtung besitzen, auf eine schraubenförmige Bahn entlang der z-Achse gezwungen (Abb. 3-10). Dabei erfolgt keine Massenseparation. Es werden alle Ionen erfasst und dem Detektor zugeführt. Der Feldvektor entlang der z-Achse wird durch das Anlegen von Spannungen an die Linsen 1, 2 und 3 bestimmt. Der Verlust an Ionen kann somit unter Verwendung des Drahtvierpols minimiert werden.

Abb. 3-10 zeigt eine 3D-Ansicht aus SIMION des Drahtvierpols mit Linsen und Stäben und einigen Ionen-Trajektorien. Zur besseren Veranschaulichung der

^{*} Ion Source Software, ID 83403, U.S.A., <http://www.srv.net/~klack/simion.html>

Potentialverhältnisse innerhalb des ion-guides ist er günstiger nur den wichtigsten Bereich des inscribed circle r_0 (Kapitel 2.1) und den Linsen in einer zweidimensionalen Ansicht zu betrachten (Abb. 3-11 und Abb. 3-12).

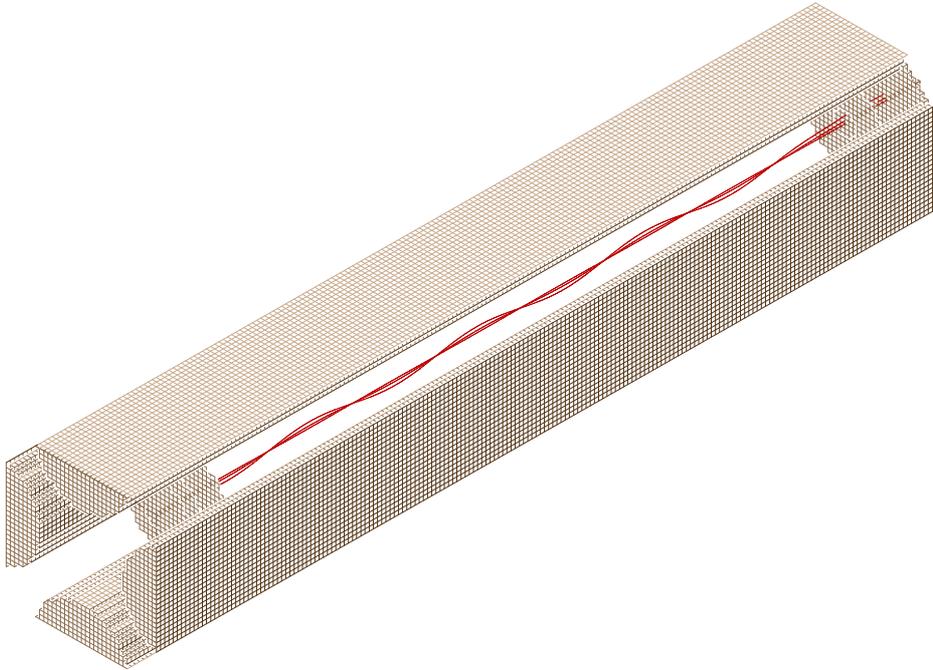


Abb. 3-10: Die Flugbahn der Ionen im Drahtvierpol

Abb. 3-11 und Abb. 3-12 sind ebenfalls mit SIMION 3D angefertigt, wobei die Stäbe des Drahtvierpols zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet worden sind.

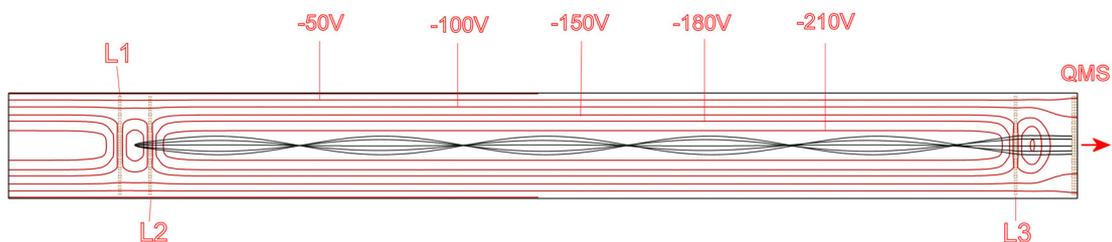


Abb. 3-11: Konturlinienplot entlang der xz-Achse mit Ionen-Trajektorien

Abb. 3-11 zeigt den Verlauf der roten Potentiallinien entlang der xz-Achse, wenn an den Stäben des „ion-guide“ für die x-Komponente des rf-Feldes -250 V anliegen. Für eine Darstellung entlang der zy-Achse kehren sich die Vorzeichen entsprechend um. Die Linsen haben die Spannungen $L1 = 2\text{ V}$, $L2 = L3 = 0\text{ V}$ und der QMS-Eingang -100 V . Alle Linsen sind mit Netzen versehen. Der Einfluss der Linsen auf das rf-Feld lokal stark begrenzt, so dass eine Beeinträchtigung der Sammlungseffizienz des ion-guides nicht zu erwarten ist. Vor allem in der Reaktionszone zwischen L2 und L3 verlaufen die Feldlinien und Ionen-Trajektorien optimal. Da das rf-Feld nur in x,y-Richtung wirkt, bleibt das Beschleunigungsfeld für die Ionen zwischen den Linsen L1 und L2 in z-Richtung weitgehend unbeeinflusst und ist im Bereich des Ionisierungspunktes homogen.

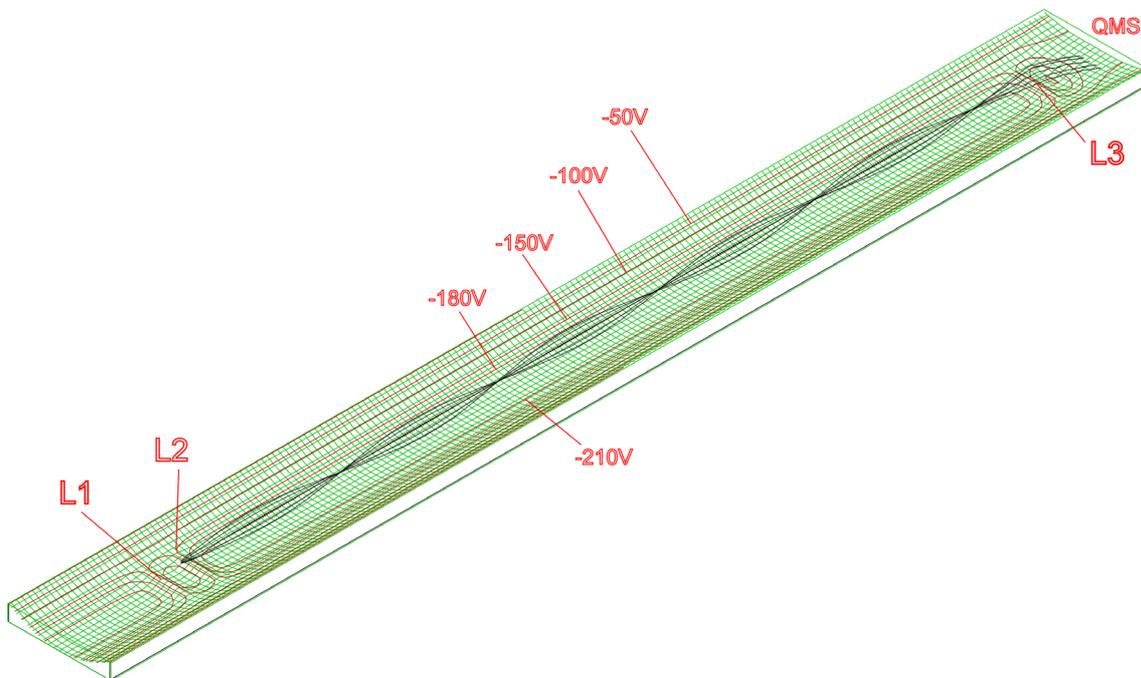


Abb. 3-12: PE-Plot (potential energy) entlang der xz-Achse mit Ionen-Trajektorien

Abb. 3-12 zeigt einen Plot der potentiellen Energie innerhalb des Drahtvierpols entlang der xz-Achse. Auch in dieser Ansicht ist keine wesentliche Beeinflussung von rf-Feld und Linsensystem zu erkennen, so dass man davon ausgehen kann dass der Einbau der Beschleunigungslinsen in den Drahtvierpol keine negativen Effekt auf das rf-Feld und somit die Ionensammlungseffizienz hat.

3.3 Der rf-Generator

Außer den mechanischen Komponenten ist auch die Elektronik ein wesentlicher Bestandteil des „ion-guide“. Das Prinzip wurde von Gerlich et al.^[66,77,78] beschrieben, wähen das grundsätzliche Design erstmals von Anderson & Mitarbeiter^[79] veröffentlicht wurde. Die verwendete Elektronik wurde im Eigenbau entwickelt und besteht aus zwei Komponenten, der Spannungsversorgung und dem rf-Generator.

Ein typisches rf-System auf Halbleiterbasis arbeitet mit einem einstellbaren Oszillator geringer Energie, welcher über mehrere Stufen verstärkt wird. Damit die Radiofrequenz symmetrisch um das DC-float-Potential oszillieren kann, muss der „ion-guide“ vom Verstärker entkoppelt sein. Dieses erfolgt häufig induktiv, wobei der „ion-guide“ (im elektrischen Sinne ein Kondensator) an eine Spule (Induktor) angeschlossen wird, welche zusammen einen (LC)-Resonanzschaltkreis bilden. Dieser wird über eine Antennenspule, die an den Transmitter angeschlossen ist, mit Energie versorgt. Die Impedanz des LC-Paars ist typischerweise weit von den 50 Ohm entfernt, welche für rf-Verstärker normalerweise die Maximalanpassung bedeuten. Um trotzdem effizient arbeiten zu können und den Verstärker vor Überlastung zu schützen, ist eine Impedanzanpassung nötig, welche häufig in den Verstärker integriert ist.

Das Hauptproblem sind dabei die vielen Einzelteile des Oszillator/Verstärkers, Impedanzanpassung und LC-Schaltkreises, die sich alle untereinander beeinflussen, was einen komplexen Tuning-Prozess erfordert. Insbesondere ergeben sich Probleme, wenn Änderungen im Experiment vorgenommen werden sollen, z.B. die Änderung der Frequenz oder des „ion-guide“ (also die Kapazität). Dieses würde die Konstruktion einer neuen Spule erfordern und damit einen kompletten Neuabgleich des gesamten Systems. Des weiteren ist die Kurzschlussfestigkeit von Halbleiterbauteilen sehr gering, d.h. bei Überlastung brennen sie schnell durch und müssen ersetzt werden, was zu hohen Folgekosten führen kann.

Aus diesen Gründen wurde für die vorliegende Arbeit ein wesentlich einfacheres System aus Radio-Röhren eingesetzt, welches sowohl rf als auch DC-Spannungen liefert, zusammen mit der Möglichkeit die Radiofrequenz zu

modulieren und zu messen. Das Design ist sehr effizient, verglichen mit moderner rf-Elektronik und kann daher aus wenigen Bauteilen, die gut erhältlich und preiswert sind, zusammengebaut werden. Der rf-Generator muss i.d.R. eine kapazitive Last (C_{load}) von etwa 30 bis 300pF versorgen, abhängig von der Größe und Geometrie der Elektroden des „ion-guide“ und der Art und Länge der Kabel

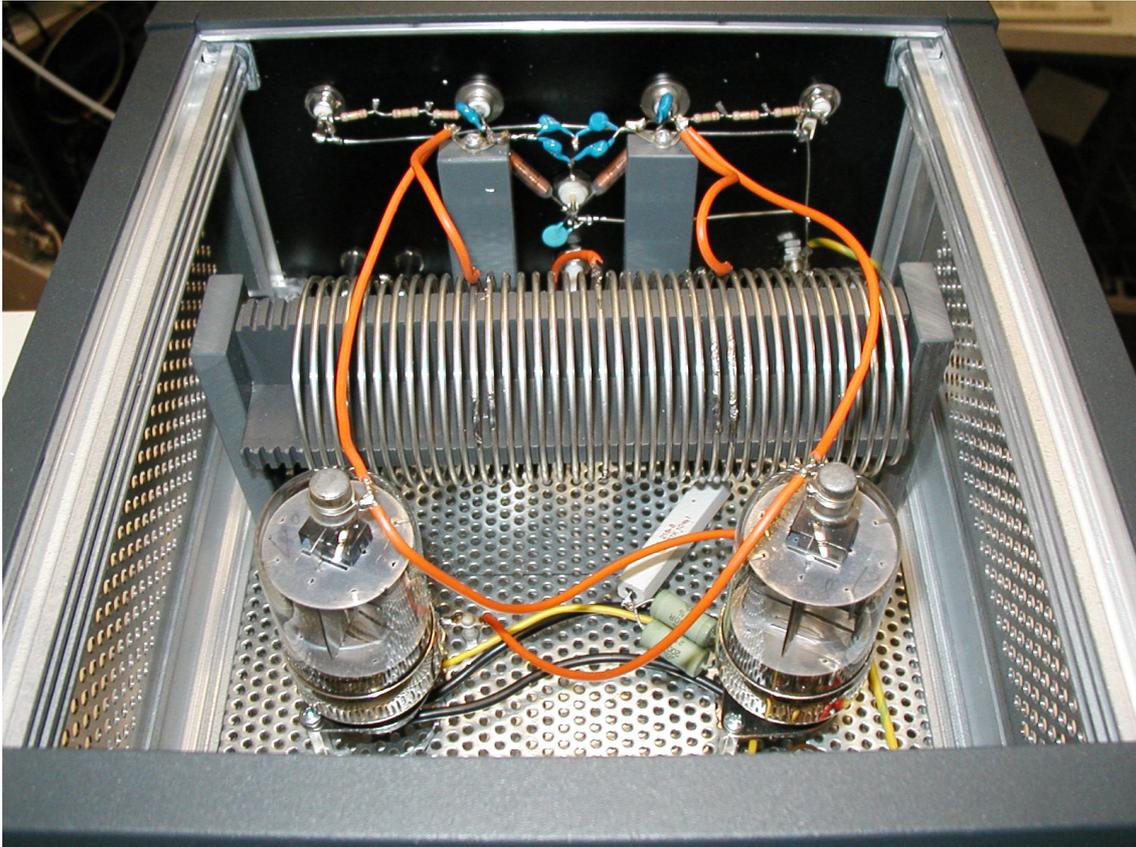


Abb. 3-13: der rf-Generator, Innenansicht

Die optimale Arbeitsfrequenz hängt von dem Verhältnis m/z der Ionen die im ion-guide geführt werden sollen ab. Für leichte Ionen, z.B. aus ion-scattering Experimenten ($m/z < 100$) sind 5-30 MHz ideal, wobei Frequenzen größer 15 MHz nur für das Einfangen von Protonen sinnvoll sind. Für schwerere Ionen, z.B. aus Cluster-Experimenten, sind Frequenzen zwischen 0.5 und 5 MHz typisch.

Zur Abschätzung der nötigen Radiofrequenz kann man die Gleichungen Gl. 2-12 und Gl. 2-13 aus Kapitel 2.1 verwenden. Für die Geometrie des verwendeten „ion-guide“ ergibt sich ein r_0 von 1.742 cm. Die Amplitude der

Radiofrequenz V_0 beträgt 250 V und die Frequenz $f = 4.6$ MHz, mit $\Omega = 2\pi f$. Da es sich um einen „ion-guide“ handelt und keine Massenseparation erwünscht ist, wird U_0 auf 0 V eingestellt, m_{crit} würde somit unendlich werden. Für eine realistische Abschätzung wählt man für U_0 eine sehr kleine Spannung, in diesem Beispiel $U_0 = 0.05$ V.

$$\text{Gl. 3-5} \quad m_{\text{crit}} = \frac{zV_0^2}{\Omega^2 r_0^2 U_0} = \frac{z \cdot 250^2}{(2 \cdot \pi \cdot 4.6)^2 \cdot 1.742^2 \cdot 0.05} = 476 \cdot \text{g mol}^{-1}$$

Die Rechnung ergibt, dass alle Massen kleiner 476 g/mol vom „ion-guide“ transmittiert werden. Der detektierbare Massenbereich liegt zwischen 1 und 120 m/z, daher kann angenommen werden, dass keinerlei Massendiskriminierung stattfindet. Keine der durchgeführten Untersuchungen ergaben gegenteilige Anhaltspunkte.

Zur weiteren Überprüfung ist noch die charakteristische Energie ε des „ion-guide“ (Gl. 2-3, Gl. 2-13) und die Parameter a, q (Gl. 2-1, Gl. 2-2) zu berechnen. Für die Masse $m = 18$ m/z ergibt sich für ε

$$\text{Gl. 3-6} \quad \varepsilon = 1.036 \frac{1}{2n^2} m \Omega^2 r_0^2 = 1.036 \cdot \frac{18 \cdot (2 \cdot \pi \cdot 4.6)^2 \cdot 1.742^2}{8} = 5909 eV.$$

Mit Hilfe der Gleichungen Gl. 2-1 und Gl. 2-2 und der charakteristische Energie ε kann man nun die Parameter a und q berechnen:

$$\text{Gl. 3-7} \quad a = 2 \frac{(n-1)}{n} \cdot \frac{zU_0}{\varepsilon} = 2 \frac{(2-1)}{2} \cdot \frac{1 \cdot 0.05}{5909} = 8.462 \cdot 10^{-6}$$

und

$$\text{Gl. 3-8} \quad q = \frac{(n-1)}{n} \cdot \frac{zV_0}{\varepsilon} = \frac{(2-1)}{2} \cdot \frac{1 \cdot 250}{5909} = 0.021.$$

Dieses a, q -Wertepaar, $(a_2, q_2) = (0.000008462, 0.021)$, erfüllt auch die Bedingung für stabile Trajektorien der Gleichung Gl. 2-11,

man erhält

Gl. 3-9
$$8.462 \cdot 10^{-6} = a < \frac{n}{4(n-1)} q^2 = 2.237 \cdot 10^{-4}.$$

Damit befindet man sich, wie gewünscht, in Zone 1 des Stabilitätsdiagramms (Abb. 2-1), in der die adiabatische Näherung gilt.

Eine Frequenz von etwa 4.6 MHz hat sich als praktikabel erwiesen. Wesentlich geringere Frequenzen führten zu Signalverlusten, erheblich höhere Frequenzen brachten jedoch kein besseres Ergebnis. Es hat sich gezeigt, dass die genaue Frequenz unerheblich ist, wichtig ist nur, dass sie stabil bleibt und an beiden Elektrodenpaaren des ion-guides die gleiche Frequenz anliegt. Dies erreicht man, indem man die beiden orangen Kabel links und rechts von der Mitte der Spule (siehe Abb. 3-13) in exakt dem gleichen Abstand von der Mitte anbringt.

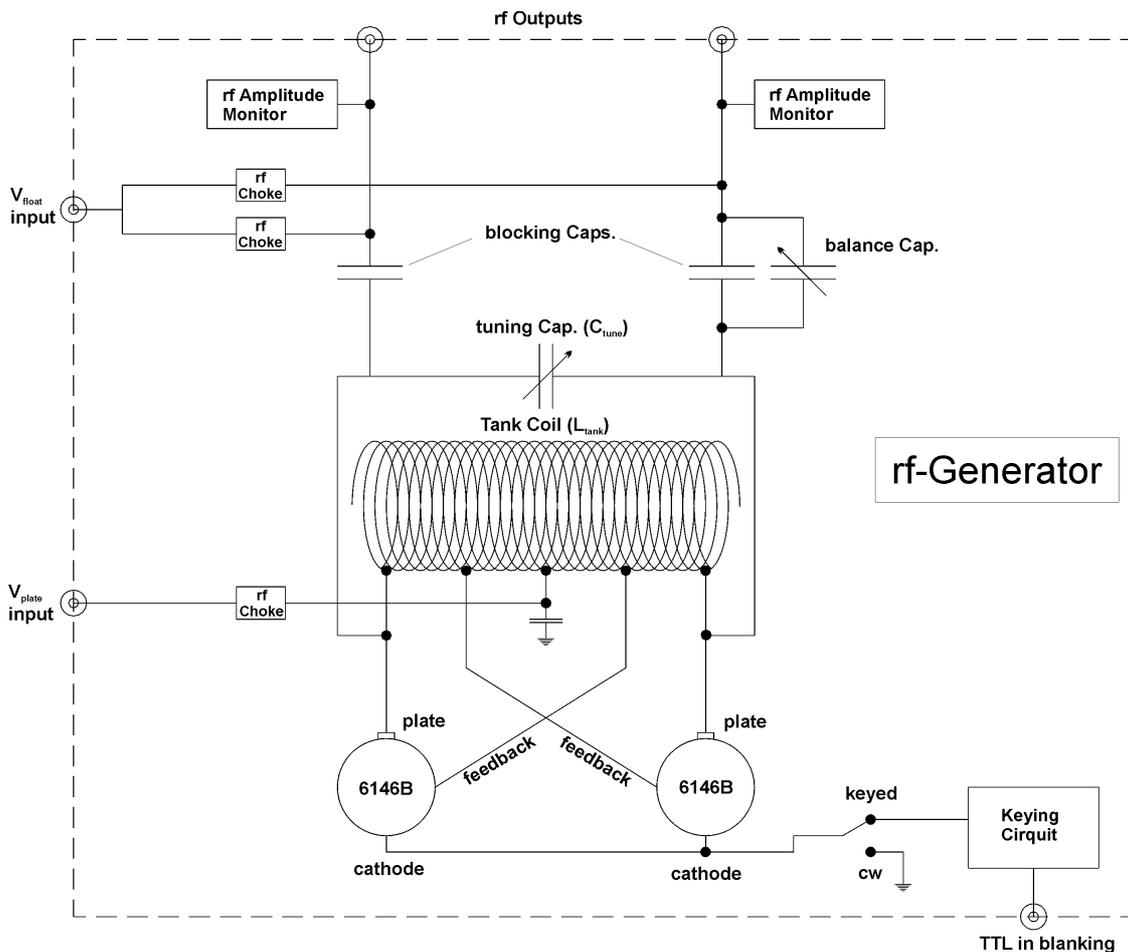


Abb. 3-14: Blockschild des rf-Generators

Eine ganze Wicklung ist dabei am einfachsten zu realisieren. Für das Feintuning nutzt man den Balance-Kondensator (siehe Abb. 3-14). Abb. 3-13 ein Photo der Innenansicht und Abb. 3-14 zeigt ein vereinfachtes Blockschaltbild des rf-Generators. Der genaue Stromlaufplan und dessen Beschreibung folgt in Kapitel 3.3.1.

Die an den Elektroden anliegende rf-Amplitude kontrolliert das effektive Potential^[66], das die Flugbahnen der Ionen begrenzt und sollte bis etwa 500 V variabel einstellbar sein. Für einfache guiding-Experimente ist der genaue Wert der Amplitude unwichtig, solange sie groß genug ist.

Für Experimente in denen das Quadrupol als Ionen-Falle eingesetzt wird und wo die charakteristische Oszillationsfrequenz des Ions von Bedeutung ist, muss die Amplitude, z.B. über ein Digital-Analog-Konverter (DAC) mit einer Reproduzierbarkeit von etwa 1% extern kontrollierbar sein.

In einigen Experimenten ist es erforderlich, die Radiofrequenz periodisch abschalten zu können, z.B. um unerwünschte langsame Ionen zu entfernen. Dies kann über einen entsprechenden Schaltkreis (Keying Circuit) an dem ein TTL-Signal anliegt erreicht werden. Da der Drahtvierpol in der vorliegenden Arbeit nur als ion-guide und nicht als Falle zum Einsatz kommt, wird auf den letzten Punkt hier nicht weiter eingegangen.

Des weiteren wurde der rf-Generator mit einem Anschluss ausgerüstet der es ermöglicht, eine sogenannte float-Spannung (V_{float}) gleichzeitig an die beiden Stabpaare anzulegen. Dazu wird ein stabilisiertes Netzteil* Typ : E 0300 - 0.1 eingesetzt. Über diese DC-float-Spannung, oder auch polebias genannt, kann man die kinetische Energie der Ionen sehr genau bestimmen und variieren.

* DELTA Eelektronika BV, Niederland, <http://www.delta-elektronika.nl/>

3.3.1 Beschreibung der Schaltungen

Das grundlegende Design unseres rf-Generators zeigt Abb. 3-14. Genauere Details des rf-Generators und der dazugehörigen Spannungsversorgung sind in Abb. 3-15 (rf-Teil) und Abb. 3-16 (Spannungsversorgung) zu finden.

Prinzipiell handelt es sich dabei um einen Hochspannungs-Oszillator der durch ein Paar 6146B Radio-Röhren angetrieben wird, die in einer bistabilen Konfiguration geschaltet sind. Die Oszillationsfrequenz ist dabei durch

$$\text{Gl. 3-10} \quad f = \left[2\pi(L_{\text{tank}} C_{\text{tot}})^{1/2} \right]^{-1}$$

gegeben, hierbei ist L_{tank} die Induktivität der „tank“ Spule und

$$\text{Gl. 3-11} \quad C_{\text{tot}} = C_{\text{tune}} + C_{\text{load}}.$$

C_{load} ist die gesamte Kapazität des ion-guides zusammen mit der Kapazität der Kabel, Vakuumdurchführungen etc. C_{tune} ist ein großer regelbarer Luft-Kondensator, welcher parallel zu C_{load} geschaltet ist. Dieser ermöglicht, je nach Kapazität, eine Frequenzvariation über einem gewissen Bereich. Es ist allgemein schwierig solche Kondensatoren mit einer Kapazität von 100 pF oder mehr bei einer Spannungsfestigkeit von ca. 1 kV zu bekommen. Da aufgrund des experimentellen Setups keine häufigen Frequenzänderungen nötig sind, kann man C_{tune} auch durch einen festen Kondensator von 100 pF ersetzen. Da an C_{tune} die volle Amplitude der Radiofrequenz anliegt, kann dieser recht heiß werden und im schlimmsten Falle durchbrennen. Um dem vorzubeugen sollte C_{tune} eine Spannungsfestigkeit von mindestens 1 kV haben. Reicht die Spannungsfestigkeit nicht aus, dann kann man auch mehrere Kondensatoren parallel schalten, siehe Abb. 3-15 (C13-C16). Die Einstellung der Frequenz wird dann nur noch über die Länge der Spule (L_{tank}) eingestellt, indem man, wie schon zuvor beschrieben, die Abgriffe an der Spule entsprechend anlötet oder klemmt.

Das Feedback ist nötig, um die Oszillation aufrecht zu erhalten. Dies wird erreicht, indem man die tank-Spule etwa 1-2 Windungen vor jedem Ende mit dem Gitter 1 (Pin5-Grid No. 1) der jeweils gegenüberliegenden Radio-Röhre verbindet (siehe Abb. 3-13). Die genaue Position des Abgriffes ist nicht relevant, muss aber symmetrisch auf beiden Seiten sein. Zusätzlich ist die Mitte der Spule über einen großen Kondensator geerdet (C12). Dies zwingt den Generator dazu symmetrisch auf beiden Seiten zu oszillieren und liefert die Möglichkeit an dieser Stelle die DC-Hochspannung, die sogenannte plate-Spannung (V_{plate}) für die Anoden der Röhren einzukoppeln.

Die tank-Spule wurde aus 2 mm starkem, verzinnem Kupferdraht gefertigt. Der Durchmesser beträgt 60 mm und die Länge 160 mm mit 2,5 Windungen pro Zentimeter, insgesamt 39 Windungen. Obwohl eine Halterung für die Spule nicht unbedingt notwendig ist, kann die Hitze welche von den Röhren ausgeht, zu einer Verformung, verbunden mit einer Frequenzänderung, führen. Aus diesem Grund wurde die Spule auf einen Halter aus thermisch stabilem Kunststoff gewickelt (Abb. 3-13).

In diesem bistabilen Oszillatordesign entspricht die rf-Amplitude in etwa der an den Röhren angelegten plate-Spannung. Für die 6146B-Röhren gilt eine maximale Amplitude von etwa 700 V, was i.d.R. mehr als genug für die meisten Experimente ist. Allerdings beträgt dann die maximale Potentialdifferenz zwischen den beiden Polen des Drahtvierpols 1400 V, dabei können Spannungsüberschläge ein Problem werden. Die maximale Verlustleistung des rf-Generators beträgt etwa 140 W. Ein typischer ion-guide jedoch bedarf nur etwa 5-10 W, um die volle rf-Amplitude zu erzeugen.

Die plate-Spannung (V_{plate}) kontrolliert die rf-Amplitude. Die Amplitude steigt linear mit der plate-Spannung an, solange diese wesentlich höher als 50 V ist. V_{plate} wird von einer externen Spannungsversorgung geliefert, die den Bedürfnissen des Experimentes angepasst wird. Der Schaltplan der verwendeten Spannungsversorgung ist in Abb. 3-16 dargestellt. Für einfache guiding- oder Fallen-Experimente, bei denen die Stabilität der Amplitude unkritisch ist, kann man eine einfache DC-Spannungsversorgung, die mindestens einen Strom von 100 mA liefert und bis etwa 400 V regelbar ist, verwenden. Wichtig ist dabei nur, dass die Spannungsversorgung gut gefiltert ist. Für die Experimente der vorliegenden Arbeit ist eine solche

Spannungsversorgung ausreichend. Um Wechselwirkungen zwischen rf-Generator und Spannungsversorgung zu verhindern, wird die plate-Spannung über einen LC-Filter (Tiefpass) angeschlossen. Zusätzlich zu der Verbindung mit den Anoden der Röhren über den Mittelanschluss der tank-Spule, wird die V_{plate} auch an die Gitter 2 (Pin3-Grid No. 2) beider Röhren über einen 27 kOhm Widerstand (R7, R8) angeschlossen. Der Spannungsabfall über diese Widerstände bestimmt die Gitterspannung.

Die peak-to-peak rf-Spannung, die an C_{tune} (C13-16) und der tank-Spule anliegt, oszilliert etwa zwischen Masse und $2 \times V_{plate}$. Die rf, die am Drahtvierpol anliegt, muss also um $V_{float} + V_{plate}$ und $V_{float} - V_{plate}$ oszillieren, wobei V_{float} die DC-float-Spannung für den ion-guide ist. Um die Oszillator-Stufe vom Output zu entkoppeln, wird an jeder Phase ein großer Keramik-Kondensator C_{block} (C17, C18) zwischengeschaltet, der als Hochpass fungiert. Um kleine Abweichungen in C_{load} zu kompensieren, wird an einer Phase, parallel zu einem Block-Kondensator, ein regelbarer Luft-Kondensator $C_{balance}$ geschaltet. Dieser ermöglicht ein gewisses Feintuning, um die Symmetrie der beiden Output-Phasen herzustellen. Die Kapazität von $C_{block} + C_{balance}$ an der Phase B sollte etwa genauso groß sein, wie der C_{block} Kondensator an Phase A, so dass $C^{B}_{(block+balance)}$ in einem Bereich von $C^A_{block} \pm 10\%$ variiert werden kann. Da Kondensatoren i.d.R. recht ungenau sind, erfordert das ein wenig Geduld bis man die richtige Einstellung gefunden hat. Die Kapazität von C^A_{block} liegt bei etwa 2200 pF. Alternativ kann man auch die Kapazität von mehreren Kondensatoren messen, bis man zwei etwa gleiche gefunden hat. Die genaue Kapazität spielt keine Rolle, solange beide gleich sind. In dem verwendeten rf-Generator wurden 1 nF / 1 kV Kondensatoren verwendet (C17, C18). Die Symmetrie der beiden Phasen wird dann nicht mehr über $C_{balance}$ eingestellt, sondern über die Kondensatoren C9 und C10, welche in die Feedback-Leitung geschaltet werden. Diese müssen nicht besonders groß sein, so dass 10 pF pro Kondensator i.d.R. ausreichend ist.

Die DC-float-Spannung, welche aus einer externen Spannungsversorgung kommt, wird über zwei rf-Drosseln (Tiefpass) an die beiden Outputphasen A und B angelegt. Wie schon erwähnt, wird die DC-float-Spannung durch ein stabilisiertes Netzteil erzeugt. Der genaue Wert der angelegten Spannung wird über ein 4-stelliges Digitalmultimeter gemessen und dokumentiert.

Die Spannungsversorgung, deren Stromlaufplan Abb. 3-16 zeigt, versorgt den rf-Generator nicht nur mit der plate-Spannung sondern auch mit 6,2 VAC zur Heizung der Filamente der beiden Röhren.

Zur Überprüfung der rf-Amplitude wurde für jede Phase ein Monitor-Ausgang integriert. Während des Experiments war es jedoch nicht nötig die rf-Amplitude ständig zu kontrollieren, da deren genauer Wert irrelevant für das Gelingen des Experimentes ist. Für die Einstellung und Überprüfung der Symmetrie der beiden rf-Phasen ist es von Vorteil die rf-Amplitude kontrollieren zu können.

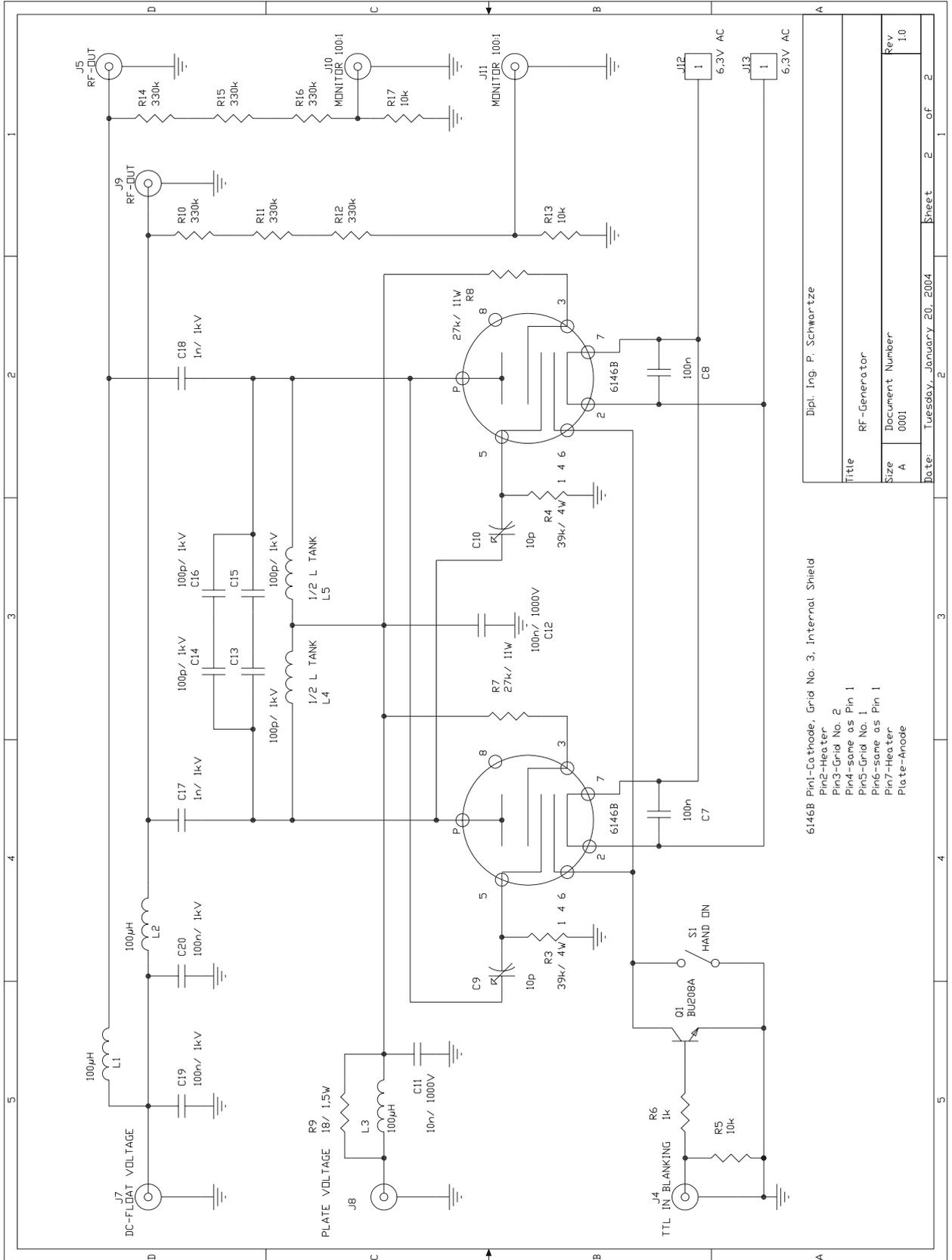
Der Keying-Circuit zum gesteuerten An- und Ausschalten des Oszillators besteht aus einem BU208A-Transistor, der über ein TTL-Signal ein- oder ausgeschaltet wird. Des weiteren ist ein Schalter zur Überbrückung integriert, wenn keine externe Steuerung des Oszillators notwendig ist.

Wie bei jeder rf-Quelle ist es sinnvoll das Gerät so zu entwerfen, dass alle Zuleitungen und Verbindungen so kurz wie möglich gehalten werden. Parasitäre Oszillationen, z.B. Oszillationen auf unerwünschten Frequenzen die durch andere Kapazitäten und Induktivitäten eingestreut werden, sind die häufigsten Ärgernisse bei rf-Konstruktionen. Allerdings werden diese erst bei höheren Frequenzen ($f > 10$ MHz) zu einem signifikanten Problem. Ein weiterer wichtiger Punkt ist der generelle Aufbau. Absolute Symmetrie in Positionierung der einzelnen Bauteile und identische Kabellängen der Zuleitungen und Verbindungen sind essentiell für ein symmetrisches Verhalten der beiden Outputphasen A und B.

Die rf-Schaltung ist aus Gründen der Abschirmung in einem Aluminiumgehäuse untergebracht, dessen Boden und Deckel aus gelochtem Aluminium-Blech bestehen, damit die Hitze, die die Röhren erzeugen abgeführt werden kann. Die Spannungsversorgung ist in einem anderen Gehäuse untergebracht. Die DC-float-Spannung und die beiden Monitorausgänge werden über BNC-Buchsen angeschlossen, V_{plate} über einen MHV-Anschluss und die Filament-Heizspannung über zwei Bananenbuchsen. Die beiden rf-Phasen werden über UHF-Buchsen herausgeführt. Die Masse wird über eine Klemmbuchse mit der Vakuumapparatur verbunden. Die Verbindung zum Drahtvierpol sollte so kurz wie möglich gehalten werden und beide Kabel müssen exakt die gleiche Länge haben. Bei Verbindungslängen bis 20 cm verwendet man einen einfachen Draht ohne Abschirmung. Diese besitzen keine Kapazität, fungieren aber als

Antennen, was bei Leistungen von einigen Watt der rf-Quelle, zu starken Störungen im Funknetz führen kann. Ist der rf-Generator weiter entfernt, muss daher ein R/58-Koaxialkabel eingesetzt werden. Bei Koaxialkabeln ist die Länge noch kritischer, da diese quasi einen Kondensator darstellen, der zur Kapazität C_{load} beiträgt. Kabellängen über einem Meter sollten grundsätzlich vermieden werden. Die verwendeten Kondensatoren sind hauptsächlich Keramik-Kondensatoren. Die Drosseln sind Standard-Hochfrequenz-Drosseln. Die Drossel für die plate-Spannung sollte eine Stromfestigkeit von mindestens 300 mA haben, die restlichen etwa 10 mA.

3.3.2 Stromlaufplan des rf-Generators



Dipl. Ing. P. Schwartzke	
Title	
RF-Generator	
Size	Document Number
A	0001
Rev	1.0
Date:	Tuesday, January 20, 2004
Sheet	2 of 2

6146B	Pin1-Cathode, Grid No. 3, Internal Shield
	Pin2-Heater
	Pin3-Grid No. 2
	Pin4-same as Pin 1
	Pin5-Grid No. 1
	Pin6-same as Pin 1
	Pin7-Heater
	Plate-Anode

Abb. 3-15: Stromlaufplan des rf-Generators

3.4 Das Lasersystem

Zum Einsatz kam ein Farbstofflasersystem der Firma Lambda Physik*, Typ FL2002, das durch einen XeCl^* -Exciplex-Laser bei 308 nm gepumpt wurde. Der Exciplex-Laser ist ebenfalls von Lambda Physik und trägt die Bezeichnung LPX100.

3.4.1 Der LPX100 XeCl^* -Exciplex-Laser

Bei diesem Laser handelt es sich um einen Gaslaser, einen sogenannten Exciplex Laser. Die Bezeichnung Exciplex kommt von excited complex (angeregter Komplex). Häufig wird für diese Art von Laser auch der allgemeine Begriff Excimer (excited dimer) verwendet. Wie schon der Name Dimer besagt, handelt es sich bei einem Excimer um ein AA^* -System. XeCl^* ist ein AB^* -System und wird daher, im Unterschied zum AA^* -System (Excimer), als Exciplex bezeichnet.

Um die für den Lasereffekt nötige Besetzungsinversion zu erzeugen, bedient man sich beim Exciplex-Laser eines Tricks. Der angeregte Komplex XeCl^* ist nur im angeregten Zustand stabil. Der untere Zustand des Laserniveaus ist ein schwach gebundener Van-der-Waals-Komplex, der sofort dissoziiert, da die potentielle Energie der Verbindung XeCl nach dem Laserübergang weit über der Dissoziationsschwelle liegt und daher nicht populiert werden kann (siehe Abb. 3-17).

Der Exciplex wird aus einem Gasgemisch direkt im Resonator durch eine elektrische Entladung erzeugt. Das Gasgemisch besteht aus Xenon, HCl , H_2 und Neon. Letzteres dient dabei als Puffergas. Die durch die elektrische Entladung erzeugten angeregten Cl^* -Atome reagieren mit dem Xe zum angeregten Komplex XeCl^* . Dieser hat eine Lebensdauer von etwa 10 ns, lange genug, um einen Laserübergang bei 308 nm zu ermöglichen. Die Laseremission führt dabei in einen Bereich der Potentialkurve, der oberhalb des Dissoziationslimits des Komplexes XeCl liegt. Die Population im Grundzustand

* Lambda Physik AG, D-37079 Göttingen, Germany, <http://www.lambdaphysik.de/>

des Exciplexes ist daher immer hinreichend gering, um eine Besetzungsinversion zu ermöglichen^[80,81].

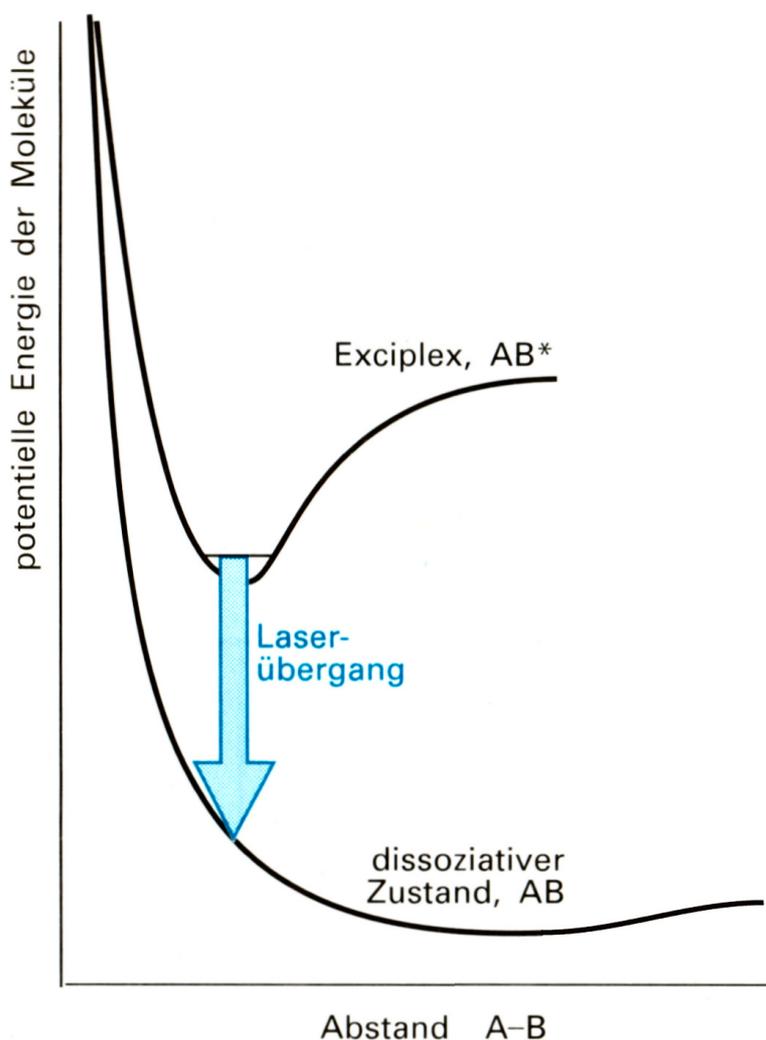


Abb. 3-17: Potentialkurven eines Exciplexes^[80]

3.4.2 Der FL2002 Farbstofflaser

Für REMPI-Anwendungen ist ein weitreichend durchstimmbares Lasersystem unumgänglich, wofür man häufig Farbstofflaser einsetzt.

Der Farbstofflaser besteht aus zwei Farbstoffküvetten, von denen die kleinere als Oszillator und Vorverstärker und die größere als Hauptverstärker dient. Der Resonator ist in der sogenannten Littrow-Anordnung^[82] aufgebaut. Eine vereinfachte Darstellung zeigt Abb. 3-18. Es besteht aus einem Gitter, einem optischen System zur Strahlaufweitung (im einfachsten Falle ein Teleskop), der

Farbstoffküvette und einem Endspiegel. Das Gitter dient dabei nicht nur als dispersives Element, sondern auch als Reflektor. Auf der gegenüberliegenden Seite ist ein hochreflektierender Spiegel angebracht. Im Falle des FL2002 wird der Strahl über ein kompliziertes Prismensystem aufgeweitet und die Auskoppelung des Nutzlaserlichts erfolgt über einen sekundären Reflex eines sich im Resonator befindlichen Prismas. Mit dieser Anordnung erhält man nahezu ASE-freies Laserlicht mit einer spektralen Bandbreite von etwa $0,15 \text{ cm}^{-1}$. ASE steht für „amplified spontaneous emission“ und ist im Gegensatz zur stimulierten Emission nicht spektral rein und daher unerwünscht. Bei Verwendung entsprechender Farbstoffe steht ein Wellenlängenbereich von 320-860 nm zur Verfügung. Das Gitter arbeitet dabei in verschiedenen Ordnungen (3.-8. Ordnung).

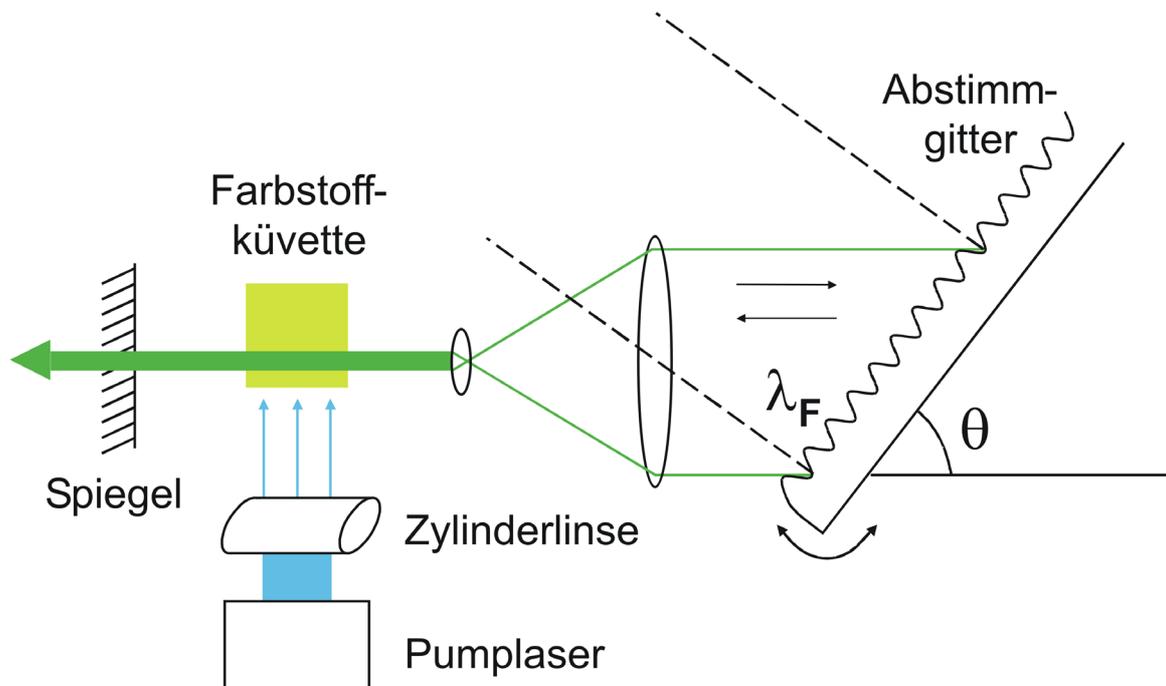


Abb. 3-18: Transversale- bzw. Littrow-Anordnung, vereinfacht^[82]

Man bedient sich außerdem des nichtlinearen optischen Effektes des β -Bariumborat-Kristalls (BBO), um das für die Experimente nötige UV-Licht zu erhalten. Nachdem das Laserlicht Vor- und Hauptverstärker durchlaufen hat, erfolgt die Frequenzverdopplung im BBO-Kristall. Die Frequenzverdopplungseffizienz des BBO-Kristalls beträgt 10-20% und ist vom Winkel des einfallenden Lichtes und dessen Wellenlänge abhängig, d.h. die Stellung

des BBO-Kristalls muss je nach Wellenlänge einen bestimmten Winkel haben, um optimale Verdopplungseffizienz zu erhalten. Der Strahlversatz, der beim Durchlaufen des BBO-Kristalls entsteht, wird durch einen synchron mitlaufenden Quarzkristall kompensiert. Nach dem BBO-Kristall durchläuft das teilweise verdoppelte Laserlicht noch einen Prismenseparator, der den im Laserstrahl verbliebenen nicht verdoppelten Anteil vom verdoppelten Licht trennt. Danach wird das verbleibende UV-Licht über zwei Quarzprismen umgelenkt und durch eine Linse mit einer Brennweite von $f = 200 \text{ mm}$ in die Vakuumkammer fokussiert. Der Brennpunkt liegt dabei genau auf der Achse des Drahtvierpols zwischen den Linsen 1 und 2.

3.4.3 Die Laserfarbstoffe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit zwei verschiedenen Laserfarbstoffen gearbeitet, Coumarin 153 und Rhodamin B, da Bromwasserstoff und Ammoniak nur bei sehr unterschiedlichen Laserwellenlängen ionisiert werden können.

Um Laserlicht der Wellenlänge 269.26 nm zu erzeugen, die für die Ionisierung von HBr nötig ist (R(1)-Pumplinie), muss der Farbstofflaser eine Fundamentale von 538.52 nm erzeugen, was frequenzverdoppelt 269.26 nm ergibt. Dafür hat sich Coumarin 153 als geeignet erwiesen, dessen Wellenlängenbereich, indem der Lasereffekt zustande kommen kann, zwischen $522 - 600 \text{ nm}$ liegt. Die maximale Effizienz (ca. 15 %) liegt bei 540 nm , nahe genug an der benötigten Wellenlänge^[83].

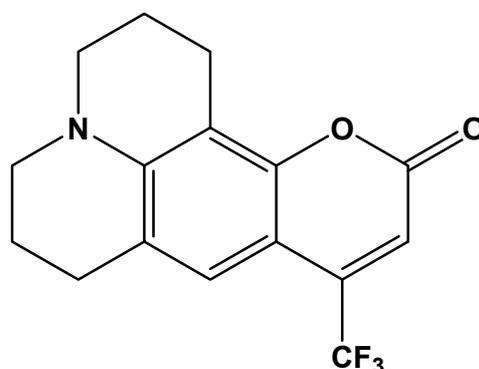


Abb. 3-19: Coumarin 153

Bei den Ammoniak Experimenten, sollen die NH_3^+ -Ionen über die $Q_3(3)$ -Pumpline des Ammoniaks erzeugt werden, da diese sehr intensiv ist und daher eine hohe Ionenausbeute verspricht (Abb. 2-14). Die Ionisierung erfolgt bei einer Wellenlänge von 313,09 nm respektive einer Zweiphotonenenergie im Vakuum von $63860,40 \text{ cm}^{-1}$. Daher benötigt man einen Laserfarbstoff, der bei etwa 626 nm eine hohe Effizienz hat Die Wahl fiel auf Rhodamin B. Mit diesem Farbstoff kann man auch das H_2CO -Monomer bei 590,41 nm ionisieren. Der Wellenlängenbereich von Rodamin B liegt zwischen 588-644 nm, die maximale Effizienz bei $600 \text{ nm}^{[83]}$.

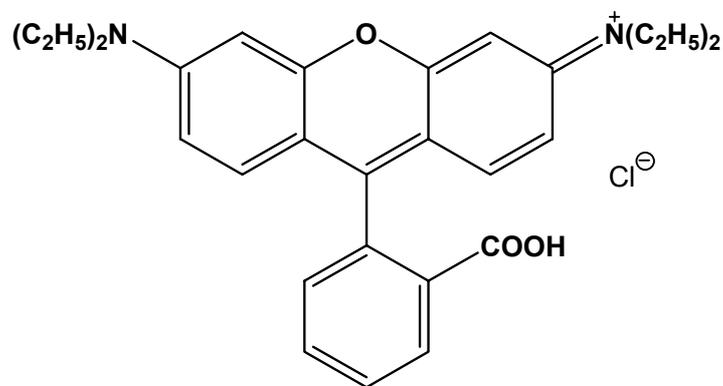


Abb. 3-20: Rhodamin B

3.5 Datenerfassung

Die im Channeltron erzeugten Signale werden zunächst über einen elektronischen Vorverstärker Typ PMT-5R verstärkt und dann über ein BNC-Kabel an ein digitales Speicheroszilloskop Lecroy 5350A übertragen. Am Oszilloskop wird die Signalintensität gegen die Flugzeit der Ionen (TOF = time of flight) dargestellt und über mehrere Signale gemittelt. Das Oszilloskop ist über den GPIB-Bus, ein IEEE488.2 Interface, mit einem Computer verbunden. Getriggert wird das Oszilloskop über eine Photodiode, auf die der Laser nach Durchlaufen der Reaktionskammer gelenkt wird.

Parallel zu jeder Messung erfolgte die Aufzeichnung des jeweils eingestellten Druckes über ein Programm, welches ein an den RS232-Port angeschlossenes Druckmessgerät (Leybold: ITR-90) in Sekundenabständen ausliest und diesen Wert über die gesamte Messung mittelt. Anhand der so ermittelten Standardabweichung so wie des maximalen und minimalen Druckes, konnte man entscheiden ob die gerade aufgenommene Messung in Ordnung ist, oder verworfen werden muss. Bei zu starken Druckschwankungen während der Messung, wurde das Ergebnis verfälscht und konnte nicht sinnvoll ausgewertet werden.

Die Datenerfassung und Berechnung des Massenspektrums erfolgte mit der Software IGOR Pro. Die Erfassung und Auswertung läuft über zwei IGOR-Scripte^[84] die den Messbedingungen angepasst wurden. Die so erhaltenen Massenspektren wurden dann mit OriginPro^{*}, MathCAD 2001 SE^{**} und MS-Excel^{*} weiterverarbeitet. Dazu mussten auch diverse Scripte programmiert werden, welche im Anhang zu finden sind. In IGOR Pro werden die einzelnen TOF-Spektren über den gewählten Massenbereich gesammelt. Nach Ende der Messung wird eine Basislinienkorrektur durchgeführt und danach die TOF-Spektren integriert. Das Ergebnis ist ein Massenspektrum wie es z.B. Abb. 4-1 zeigt. Diese liegt als ASCII-Datei vor.

* OriginLab Corporation, Northampton, MA 01060, USA, <http://www.originlab.com/>

** Mathsoft Engineering & Education Inc., MA 02142-1521, USA, <http://www.mathcad.com>

* Microsoft Corporation, Redmond, WA 98052-6399, USA, <http://www.microsoft.com/>

Die so erhaltenen ASCII-Dateien für eine Messreihe werden in Origin importiert. Dort wird ein Script ausgeführt, welches zunächst eine Basislinienkorrektur der Massenspektren durchführt und dann die einzelnen Massesignale integriert. Das Ergebnis ist eine Tabelle mit den relativen Ausbeuten von Produkt- und Mutter-Ionen bei den entsprechenden Teilchenzahldichten. Mit dieser Tabelle wird dann in MathCAD und in Excel der zugehörige k-Wert berechnet.

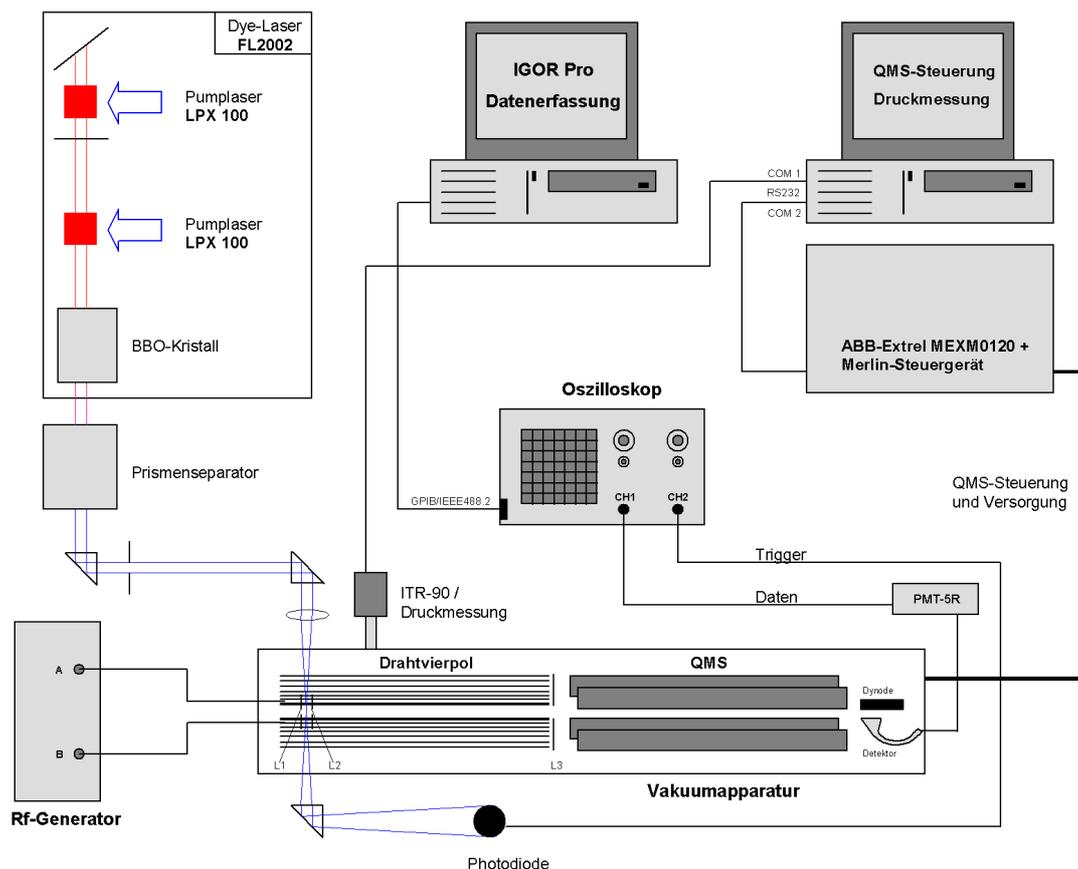


Abb. 3-21: schematischer Versuchsaufbau

Abb. 3-21 zeigt den Versuchsaufbau und die Vernetzung der einzelnen Komponenten untereinander. Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die Hauptbestandteile des Experimentes und der Datenerfassung dargestellt. Nicht enthalten sind sonstige Spannungsversorgungen wie z.B. für Linsen (L1-3) und Photodiode, das Baratron* und zwei weitere ITR-90 sowie deren Steuergeräte, der Exciplex-Laser und die Pumpen.

* MKS Instruments, Wilmington, MA 01887, USA, <http://www.mksinst.com/>

3.6 Berechnung des k-Wertes

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit, wurden drei unterschiedliche kinetische Methoden verwendet:

- 1.) analytische Methode aus den experimentellen Werten
- 2.) numerische Methode mit Hilfe von MathCAD
- 3.) Simulation über Geradengleichung

Da diese in allen Untersuchungen zur Anwendung kommen, werde sie hier kurz erläutert.

3.6.1 analytische Methode

Zur analytischen Lösung des Problems wird von einer Reaktion 2ter Ordnung ausgegangen, wobei man

$$\text{Gl. 3-12} \quad \frac{\partial[\text{HBr}^+]}{\partial t} = -k \cdot [\text{HBr}^+] \cdot [\text{HBr}]$$

als Lösungsansatz vorgibt. Mit der Einführung des Stoffumsatzes nach der Zeit t über die Variable x

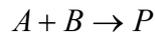
$$\text{Gl. 3-13} \quad [\text{HBr}^+]_t = [\text{HBr}^+]_0 - x$$

$$\text{Gl. 3-14} \quad [\text{HBr}]_t = [\text{HBr}]_0 - x$$

kann nach erfolgter Variablentrennung und Integration das Geschwindigkeitszeitgesetz aufgestellt werden

$$\text{Gl. 3-15} \quad k \cdot t = \frac{1}{[\text{HBr}]_0 - [\text{HBr}^+]_0} \ln \frac{[\text{HBr}]_0 ([\text{HBr}^+]_0 - x)}{[\text{HBr}^+]_0 ([\text{HBr}]_0 - x)}$$

Verallgemeinert für die Reaktion



ergibt sich

$$\text{Gl. 3-16} \quad k \cdot t = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)}$$

Die Teilchenzahldichte $[A]_0$ respektive $[HBr^+]_0$ wird in allen Auswertungen mit einem Wert von $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ angegeben. Dieser Wert ergibt sich aus der idealen Gasgleichung, wenn man unter Standardbedingungen und einem mittleren Druck von $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ die Teilchenzahldichte des HBr oder eines anderen Gase berechnet.

$$\text{Gl. 3-17} \quad \frac{n}{V} = \frac{p}{k \cdot T} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}}{1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 4.86 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3} = 4.86 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

Unter Annahme, dass der Laserfokus ein Volumen von etwa 1 mm^3 und in diesem Volumen ca. 1% der Teilchen ionisiert werden, ergibt sich eine Teilchenzahl von etwa $5 \cdot 10^6$ an HBr^+ . Trotzdem dieser Wert nur eine grobe Abschätzung ist, hat ein tausendmal höherer oder niedrigerer Wert keine wesentliche Auswirkung auf das Ergebnis in Gl. 3-16, da die Teilchenzahldichte von nicht ionisiertem Gas $[B]_0$ ($[HBr]_0 = 1 \cdot 10^{11} \dots 8 \cdot 10^{11}$) noch viel größer ist. Die Variable x in der Gl. 3-16 gibt den Fortlauf der Reaktion an und berechnet sich aus der Teilchenzahldichte $[A]_0$ und der relativen Ionenausbeute (fractional abundance, kurz fa) des Produktes $fa[P]$ am Gesamtionensignal.

$$\text{Gl. 3-18} \quad x = [A]_0 \cdot fa[P]$$

3.6.2 Druckkalibrierung

$[B]_0$ ist der Gesamtdruck in der Apparatur und wird am Druckmessgerät (Ionivac ITR 90) abgelesen. Dieses ist mit einem absoluten Fehler von 15 % und einer Reproduzierbarkeit von 5 % behaftet und stellt somit die größte Fehlerquelle im ganzen Experiment dar. Zusätzlich sind die Ionivac-Geräte bauartbedingt gasartabhängig, d.h. sie sind auf N_2 geeicht.

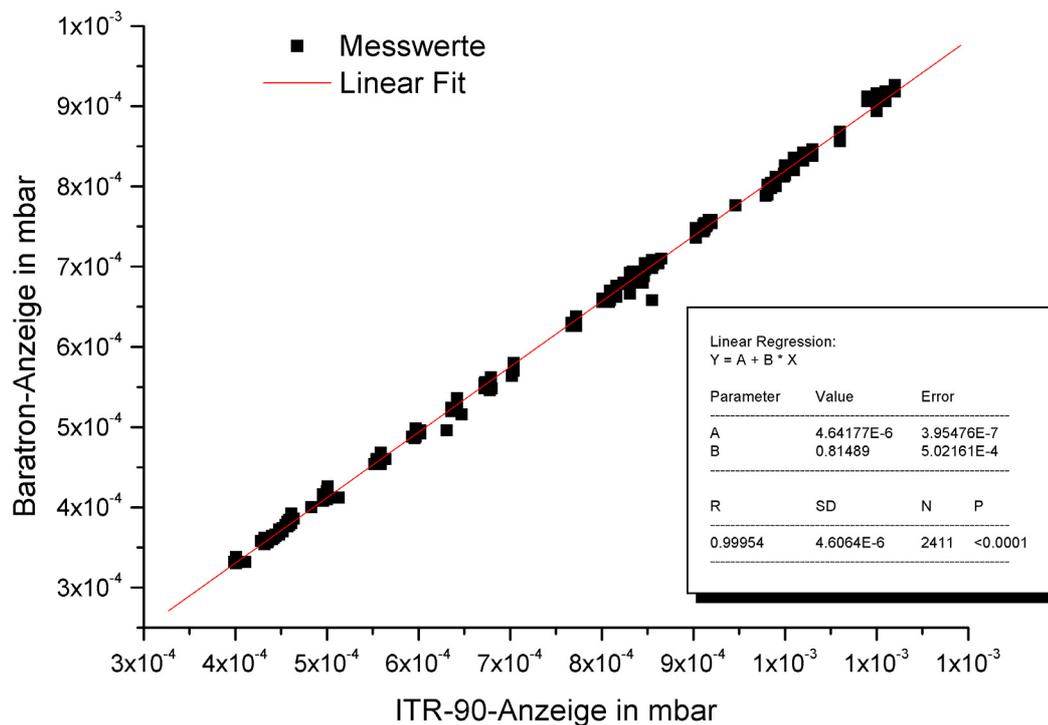


Abb. 3-22: Kalibrierkurve Ionivac/Baratron für Ammoniak

Will man den Druck eines anderen Gases messen, muss man zunächst einen Kalibrierfaktor ermitteln. Dazu wurde ein Baratron verwendet. Dieses ist ein Absolutdruckmessgerät, welches im Prinzip wie ein regelbarer Kondensator funktioniert, bei dem der Plattenabstand variiert wird, in diesem Fall durch den Innendruck der Vakuumkammer. Der Fehler des verwendeten Baratron liegt bei 0.15 %. Der Nachteil ist, dass es sehr empfindlich auf Erschütterungen und elektromagnetische Felder reagiert, d.h. es ist nicht verwendbar wenn der rf-Generator oder das Massenspektrometer arbeitet.

Das ITR-90 hingegen wird von rf-Quellen nicht beeinflusst. Zur Bestimmung des Kalibrierfaktors nimmt man eine Kalibrierkurve über einen größeren Druckbereich auf ohne den rf-Generator einzuschalten. Abb. 3-22 zeigt exemplarisch die Kalibrierkurve für Ammoniak. Die Kalibrierwerte für HBr und NH_3 sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Gasart	Kalibrierfaktor $\pm 5\%$
Stickstoff N_2 (Referenz)	1.0
Bromwasserstoff (HBr)	0.67
Ammoniak (NH_3)	0.82

Tab. 3-1: Kalibrierfaktoren

Dieser Faktor muss mit dem Wert der Anzeige des Ionivac ITR90 multipliziert werden, um den wirklichen Druck respektive Teilchenzahldichte zu erhalten. Somit reduziert sich der Fehler der Teilchenzahldichte auf 10%, wobei 5 % aus der Reproduzierbarkeit des Ionivac kommen und weitere 5 % vom Kalibrierfaktor.

3.6.3 Flugzeitmessung

Zur Berechnung des k-Wertes muss Gl. 3-16 noch durch die Zeit t dividiert werden. t ist die Flugzeit bzw. die maximale Reaktionszeit der Ionen, d.h. die Zeit welche die Ionen im Drahtvierpol verbleiben. Bei den HBr-Reaktionen konnte die Flugzeit über eine SIMION 3D-Rechnung ermittelt werden, da noch kein Linsenpaar L1/L2 (Abb. 3-3) in den Drahtvierpol eingebaut war, sondern nur eine Potentialdifferenz zwischen Ein- und Ausgang des ion-guide angelegt wurde. Das Ergebnis war $t = 230 \mu\text{s}$.

Komplizierter erwies sich der Sachverhalt nach Einbau der beiden Beschleunigungslinsen L1 und L2 für die Reaktionen mit dem Ammoniak. Eine einfache Simulation war nicht mehr sinnvoll, da zu viele Parameter variiert werden konnten. Aus diesem Grund wurde zur Flugzeitmessung das Massenspektrometer abgekoppelt und an dessen Stelle ein Channeltron-

Detektor montiert. Damit wurden dann die Flugzeiten der NH_3^+ -Ionen bei unterschiedlichen Linsenspannungen gemessen und aus den Messwerten eine Grafik erzeugt (Abb. 3-23). Man kann erkennen, dass die Flugzeit sich nicht linear mit der Linsenspannung erhöht. Durch eine exponentielle Ausgleichskurve lässt sich nun zu jeder beliebigen L1-Spannung die entsprechende Flugzeit ermitteln. Der Fehler der Flugzeit beträgt etwa 5 %.

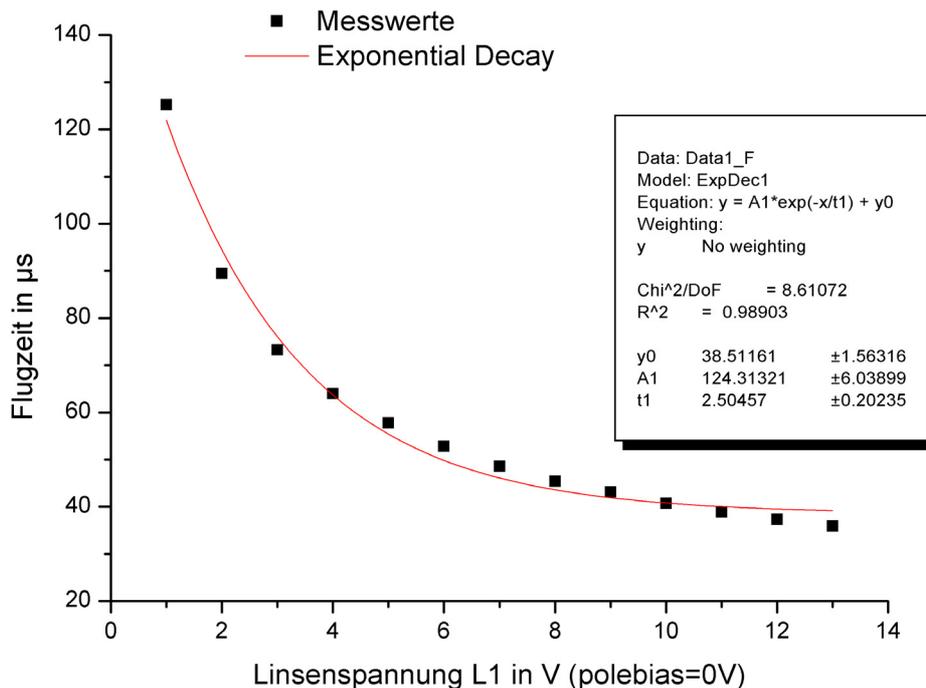


Abb. 3-23: Flugzeitmessung von NH_3^+

3.6.4 numerische Methode

Die numerische Lösung der Differentialgleichungen wurde mit der in MathCAD integrierten „STIFFB“-Funktion berechnet. Dazu wurde ein kurzes MathCAD-Skript (siehe 10.4) programmiert, wobei die experimentellen Daten, also Teilchenzahldichte und relativen Ionenausbeuten eingelesen, ein k-Wert und die Reaktionszeit vorgegeben werden. Daraus errechnet MathCAD neue Ionenausbeuten und vergleicht diese mit den experimentellen Daten. Für diesen Vergleich wird die mittlere quadratische Abweichung herangezogen (rms = root mean square). Nun variiert man den k-Wert solange, bis der rms minimal wird, wobei der Fortschritt anhand einer Grafik beobachtet werden kann. Da

dieses Vorgehen verhältnismäßig aufwendig ist und lange dauert, wurde MathConnex, ein MathCAD-Addon, zur Hilfe genommen. MathConnex ist ein grafisches Programmierool, mit dem man MathCAD-Skripte in einfache Programmschleifen einbinden kann, (siehe 10.5) wobei das MathConnex-Programm genau das gleiche, was vorher manuell gemacht werden musste, nun automatisch durchführt. Man gibt die Reaktionszeit, die experimentellen Daten und einen Start-k-Wert vor und das Programm variiert den k-Wert solange bis der rms minimal wird. Der Start-k-Wert sollte in etwa der Größenordnung des erwarteten k-Wertes entsprechen, um die Rechenzeit zu minimieren.

3.6.5 Simulation über Geradengleichung

Die letzte Methode entspricht im Prinzip der analytischen, wobei die Bestimmung des k-Wertes über die Ausgleichsgerade der experimentellen Daten erfolgt. Voraussetzung dafür ist, dass der Kurvenverlauf im untersuchten Druckintervall ebenfalls linear verläuft, siehe Abb. 4-2 und Abb. 4-3.

Zur Bestimmung des k-Wertes werden aus der Ausgleichsgeraden theoretische Ionenausbeuten über den gemessenen Druckbereich errechnet. Die Berechnung erfolgte dann analog zur analytischen Methode aus Kapitel 3.6.1.