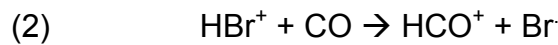
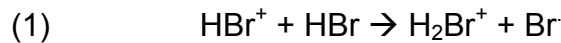
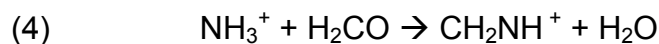
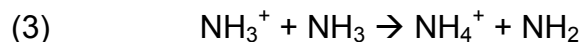


## 4 Ergebnisse und Diskussion

Bevor mit den Untersuchungen begonnen werden konnte, musste das System noch mit verschiedenen bekannten Reaktionen ausgiebig getestet werden, um Funktion und Reproduzierbarkeit zu verifizieren. Dazu wurden die schon gut untersuchten Reaktionen<sup>[52,63,84]</sup>,



verwendet, um Massenauflösung, Reproduzierbarkeit und ggf Massendiskriminierungen zu analysieren. Ursprünglich sollten sich die Untersuchungen auf die Reaktion (1) und (2) konzentrieren, wobei jedoch zwei Probleme auftraten. Das erste Problem waren die relativ unterschiedlichen Massen  $\text{HCO}^+$  und  $\text{HBr}^+$ , wobei eine gleichzeitige quantitative Analyse der Ionen mit dem Massenspektrometerprogramm von ABB sehr zeitaufwendig und ungenau war. Dieses Problem konnte durch ein IGOR PRO Script umgangen werden, so dass man nicht mehr auf das Programm von ABB angewiesen war. Das wesentlich schwerwiegendere Problem war die hohe Aggressivität von  $\text{HBr}$ ,  $\text{HBr}^+$  und  $\text{Br}^-$ , welche trotz Sperrgas zur starken Korrosion der Lager der verwendeten Turbomolekularpumpen führte, so dass diese nach kurzer Zeit ausfielen. Aus zeitlichen Gründen, wurde daher davon Abstand genommen, die Reaktionen 1 und 2 eingehender zu untersuchen, da die Ersatzpumpen nicht mit Sperrgas betrieben werden können und daher noch anfälliger für Korrosion sind. Weitere Untersuchungen wurden dann an den Reaktionen



vorgenommen, da  $\text{NH}_3$  eine wesentlich geringere Korrosivität aufweist als  $\text{HBr}$ .



## 4.1 $\text{HBr}^+ + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{Br}^+ + \text{Br}^\cdot$

Bei den Untersuchungen am  $\text{HBr}$ -System konnten wichtige Daten gewonnen werden. So konnte z.B. der Protonentransfer von  $\text{HBr}^+$  auf das  $\text{HBr}$  analysiert werden. Dafür wurde Bromwasserstoffgas  $2.8^*$  verwendet und über den effusiven Gaseinlass in die Apparatur eingelassen. Zur Betrachtung der Kinetik der Protonentransferreaktion, wurden dann Massenspektren bei verschiedenen Teilchenzahldichten von etwa  $1 \cdot 10^{11}$  bis  $8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  aufgenommen.

Abb. 4-1 zeigt dabei ein Massenspektrum von Edukt- und Produktionen, wobei das  $\text{HBr}^+$  ( $^2\Pi_{3/2}, v^+ = 0$ ) zustandselektiv via (2+1) REMPI über die R(1)-Pumplinie vom  $f^3\Delta_2-X^1\Sigma^+$  (0,0) Band des  $\text{HBr}$  bei 269.26 nm erzeugt wurde [52,63,85].

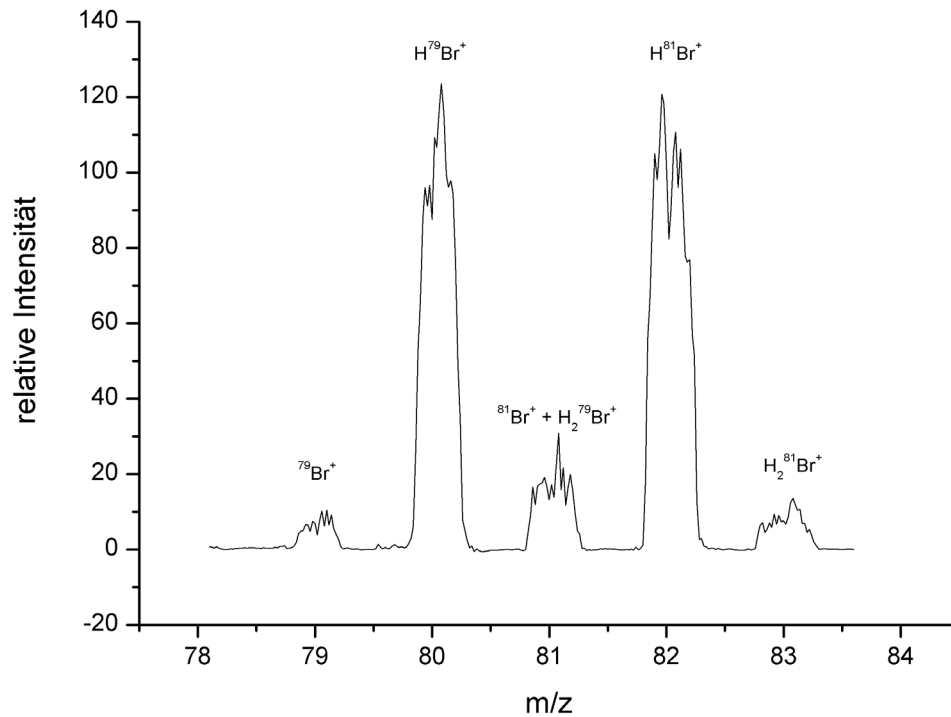
Wie man sieht, kann sehr gut zwischen den Isotopen des Broms unterschieden werden. Ebenfalls ist das Isotopenverhältnis der beiden Brom-Isotope  $^{79}\text{Br}$  und  $^{81}\text{Br}$  von etwa 1:1 zu erkennen. Folgende Ionen konnten nachgewiesen werden:

- $\text{H}^{79}\text{Br}^+$ : (80m/z), vom Ausgangsion oder Ladungstransfer
- $\text{H}^{81}\text{Br}^+$ : (82m/z), vom Ausgangsion oder Ladungstransfer
- $\text{H}_2^{79}\text{Br}^+$ : (81m/z), aus Protonentransfer oder H-Transfer
- $\text{H}_2^{81}\text{Br}^+$ : (83m/z), aus Protonentransfer oder H-Transfer
- $^{79}\text{Br}^+$ : (79m/z), aus Ladungstransfer oder H-Abstraktion
- $^{81}\text{Br}^+$ : (81m/z), aus Ladungstransfer oder H-Abstraktion

Alle diese Reaktionen finden nachweislich statt und wurden schon von Zare & Mitarbeiter<sup>[63,85]</sup> beschrieben. Ohne reine Isotopenuntersuchungen kann man nicht zwischen Ladungstransfer und Protonentransfer unterscheiden, ebenso wenig wie zwischen  $\text{H}_2^{79}\text{Br}^+$  und  $^{81}\text{Br}^+$ . Dies soll durch entsprechende Untersuchungen in einem Folgeprojekt weitergeführt werden.

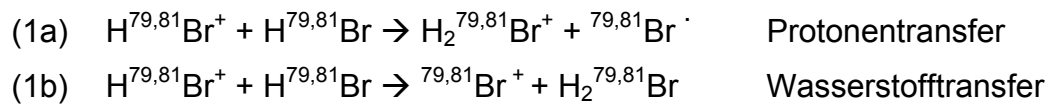
---

\* Messer-Griesheim, Krefeld, <http://www.messer.de>

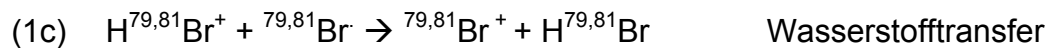


**Abb. 4-1: Massenspektrum der Reaktion  $\text{HBr}^+ + \text{HBr}$  bei einer Teilchenzahldichte von  $6.63 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  und einer c.m.-Stoßenergie von 3.5 eV**

Folgende Reaktionen lassen sich beobachten.

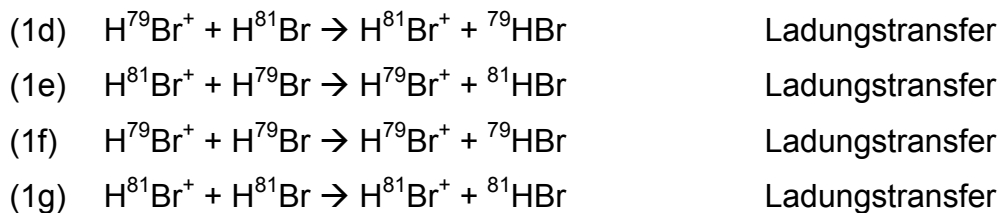


Für den Wasserstofftransfer wäre außerdem der Reaktionskanal



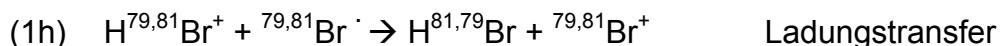
denkbar. Dieser ist aber relativ unwahrscheinlich, da  ${}^{79,81}\text{Br} \cdot$  nur in sehr geringen Mengen aus Reaktion (1) hervorgeht.

Die Ladungstransferreaktionen,



lassen sich ohne isotoopenreine Versuche nicht nachweisen, finden aber im vorliegenden Experiment zu gleichen Teilen statt, so dass sie in der Auswertung keine Auswirkungen haben. Eventuell ändert sich die c.m.-Stoßenergie der resultierenden Ionen, so dass die Halbwertsbreite der TOF-Signale zunimmt. Leider lässt sich dieser Effekt unter den gewählten Reaktionsbedingungen weder nachweisen noch quantifizieren.

Die mögliche Ladungstransferreaktion

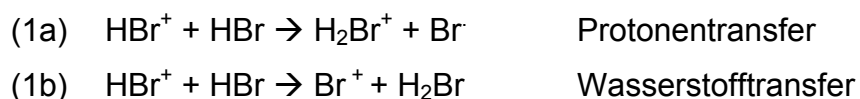


kann vernachlässigt werden. Da die Br-Radikale aus der Protonentransferreaktion hervorgehen, ist deren Anteil am Gesamtdruck zu gering, um diese Reaktion nachweisen zu können.

Bei der Auswertung der Produkt/Edukt-Verhältnisse wirkt sich das Isotopenverhältnis der Bromisotope 79 und 81 günstig aus. Da bei Masse 81 zwei unterschiedliche Ionen auftreten, muss man deren Anteil am Gesamtionensignal rechnerisch ermitteln. Dabei geht man davon aus, dass das Produkt/Edukt-Verhältnis von  $\text{H}^{79}\text{Br}^+$  zu  $\text{H}_2^{79}\text{Br}^+$  genauso groß ist wie für das  ${}^{81}\text{Br}$ -Isotop und keinerlei Isotopenabhängigkeit bei der Reaktion besteht, welche weder in der vorliegenden Arbeit noch in der bekannten Literatur gefunden werden konnte. Somit kann man berechnen wieviel  ${}^{81}\text{Br}^+$  bzw.  $\text{H}_2\text{Br}^+$  entstehen und diese Signale vom Gesamtionensignal bei Masse 81 abziehen. Aus den somit erhaltenen Signalflächen für  ${}^{79}\text{Br}^+$ ,  $\text{H}^{79}\text{Br}^+$ ,  $\text{H}_2^{79}\text{Br}^+$  und  ${}^{81}\text{Br}^+$ ,  $\text{H}^{81}\text{Br}^+$  und  $\text{H}_2^{81}\text{Br}^+$

## Ergebnisse und Diskussion

lassen sich dann die Ionenausbeuten der beiden Hauptreaktionen (1a) und (1b) ermitteln:



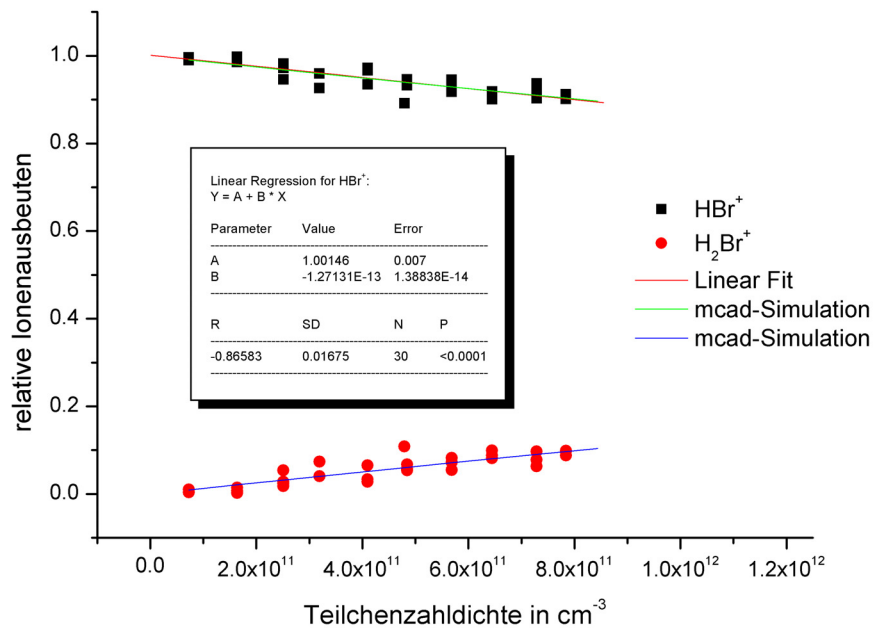
Teilchen- zahldichte	abs. Fläche / arb. units				
	1.Peak	2.Peak	3.Peak	4.Peak	5.Peak
cm <sup>-3</sup>	<sup>79</sup> Br <sup>+</sup>	H <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>	<sup>81</sup> Br <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> <sup>79</sup> Br <sup>+</sup>	H <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>81</sup> Br <sup>+</sup>
7.13E+11	2.195	35.998	6.461	37.360	3.480
6.63E+11	2.463	39.757	5.275	31.777	2.703
5.86E+11	2.461	37.306	6.802	35.494	2.590
5.17E+11	1.921	34.005	4.779	31.603	1.967
4.40E+11	1.896	31.301	3.604	27.911	1.791
3.73E+11	1.771	32.295	2.641	25.587	1.381
4.86E+11	0.942	19.188	1.509	14.386	1.104
2.28E+11	0.881	21.199	1.153	16.325	0.451
1.49E+11	1.311	13.646	1.228	12.738	0.686
6.60E+10	1.034	9.377	0.877	7.496	0.579

**Tab. 4-1: absolute Fläche der einzelnen Massensignale bei einer c.m. Stoßenergie von 3.5 eV**

Teilchenzahldichte	relative Ionenausbeute			
	Reaktion (1a)		Reaktion (1b)	
	HBr <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> Br <sup>+</sup>	HBr <sup>+</sup>	Br <sup>+</sup>
cm <sup>-3</sup>				
7.1262E+11	0.90542	0.09458	0.94253	0.05747
6.6256E+11	0.92251	0.07749	0.94166	0.05834
5.8600E+11	0.91171	0.08829	0.93811	0.06189
5.1680E+11	0.92970	0.07030	0.94654	0.05346
4.4023E+11	0.94112	0.05888	0.94288	0.05712
3.7251E+11	0.95671	0.04329	0.94803	0.05197
2.9005E+11	0.94624	0.05376	0.95322	0.04678
2.2822E+11	0.97591	0.02409	0.96012	0.03988
1.4871E+11	0.97449	0.02551	0.91236	0.08764
6.5962E+10	0.96403	0.03597	0.90069	0.09931

**Tab. 4-2: Tabelle der relativen Ionenausbeute**

Interessant ist, dass der Umsatz der Protonentransferreaktion (1a), mit steigender Teilchenzahldichte zunimmt, während der Umsatz der Wasserstofftransferreaktion, (1b) relativ konstant bleibt bzw. leicht abnimmt. Um dies zu verifizieren und zu erklären, müssen zu einem späteren Zeitpunkt weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Im Fokus der vorliegende Arbeit ist zunächst die Feststellung wichtig, wie empfindlich das System arbeitet und wie gut die Reproduzierbarkeit ist. Beides lässt sich sehr gut in Abb. 4-2 erkennen.



**Abb. 4-2: experimentelle Werte der Protonentransferreaktion mit Ausgleichsgeraden bei einer c.m.-Stoßenergie von 3.5 eV aus Tab. 4-2**

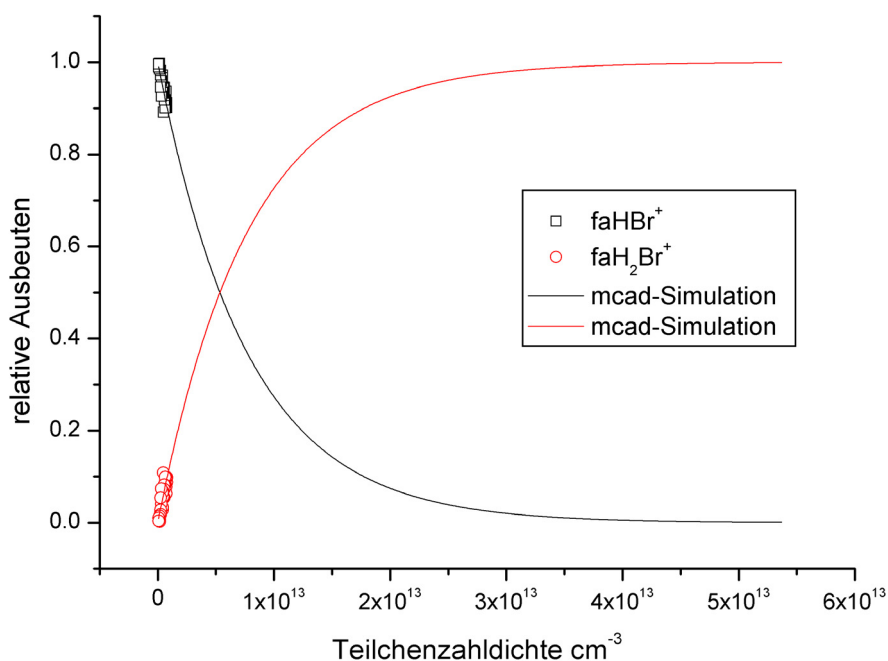
Mit Hilfe der ermittelten relativen Ionenausbeuten bei unterschiedlichen Teilchenzahldichten lässt sich nun der k-Wert der Reaktion ermitteln. In Kapitel 3.6 wurden die angewandten Methoden zur Bestimmung des k-Wertes vorgestellt.

Die Ergebnisse der k-Wert-Analyse gibt Tab. 4-3 wieder, wobei der absolute Fehler 15% beträgt. Der analytisch ermittelte k-Wert weicht dabei von dem mit MathCAD berechneten um etwa 6% ab, liegt aber noch innerhalb der Fehlergrenzen. Die in Abb. 4-2 eingezeichnete Ausgleichsgerade verläuft identisch mit der MathCAD-Simulation. Daher lässt sich auch die Geradengleichung zur Ermittlung des k-Wertes heranziehen. Man berechnet

aus der Gleichung theoretische relative Ionenausbeuten und aus diesen mit Hilfe der analytischen Lösung den k-Wert. Hierbei muss man darauf achten, dass man nur mit Teilchenzahldichten rechnet, bei denen eine Ausgleichsgerade sinnvoll ist, vgl. Abb. 4-3. Damit erhält man einen k-Wert von  $5.52 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Dieser k-Wert weicht nur noch um 2% von dem numerisch ermittelten k-Wert von  $5.64 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ab.

Methoden	k-Wert in $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
analytisch	(5,32 ± 0.80)
MathCAD	(5,64 ± 0.85)
analytisch/Geradengleichung	(5,52 ± 0.83)
Zare <sup>[63]</sup>	(6,7 ± 1.6)

**Tab. 4-3:** die ermittelten k-Werte für die Protonentransfer-Reaktion  $\text{HBr}^+ + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{Br}^+ + \text{Br}$  bei einer c.m.-Stoßenergie von 3.5 eV (außer Zare, s. Text bei Tab. 4-4)



**Abb. 4-3:** mit MathCAD berechneter Reaktionsverlauf bei einem k-Wert von  $5.64 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und einer c.m.-Stoßenergie von 3.5 eV; eingetragen ebenfalls die experimentell ermittelten Werte, vgl. Abb. 4-2



Abb. 4-3 zeigt den gesamten Verlauf der Reaktion mit steigender Teilchenzahldichte, berechnet aus dem experimentell ermittelten k-Wert über die MathCAD-Simulation.

Zum Vergleich mit Literaturwerten und theoretischen Berechnungen rechnet man häufig die k-Werte in Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  um. Bei Protonentransferreaktionen entspricht der Wirkungsquerschnitt näherungsweise dem Stoßquerschnitt, da man davon ausgeht, dass jeder Stoß zur Reaktion führt.  $\sigma$  errechnet sich in erster Näherung aus dem k-Wert und der Laborgeschwindigkeit  $v_{lab}$  des Ions,

$$\text{Gl. 4-1} \quad \sigma = \frac{k}{v_{lab, HBr^+}},$$

wobei sich  $v_{lab}$  analog aus Gl. 2-22 ergibt:

$$\text{Gl. 4-2} \quad v_{lab, HBr^+} = v_{lab, HBr} + \sqrt{2 \cdot \frac{E_{lab, HBr^+}}{m_{HBr^+}}},$$

mit

$$\text{Gl. 4-3} \quad v_{lab, HBr} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{HBr}}}.$$

Zum Vergleich der Wirkungsquerschnitte wurden außerdem zwei Theorien herangezogen, und zwar die Berechnung der Wirkungsquerschnitte nach Langevin und „Locked Dipole“.

Die Theorie nach Langevin geht davon aus, dass die Wechselwirkung von Molekül und Ion nur von einem aufgrund der Ladung des Ions im Molekül induzierten Dipols ausgeht und somit von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls abhängt. Für den Wirkungsquerschnitt wird folgende Gleichung angewandt:

$$\text{Gl. 4-4} \quad \sigma_L = \pi \cdot e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha}{E_{c.m., HBr^+}}}$$

Bei der „Locked Dipole“ Theorie betrachtet man zusätzlich noch das permanente Dipolmoment des Moleküls  $\mu_D$ , wobei man annimmt, dass sich der Dipol vollständig in Richtung des Ions ausrichtet. Der Einfluss des Dipolmomentes wird zu der Langevin-Gleichung addiert und man erhält

$$\text{Gl. 4-5} \quad \sigma_{LD} = \pi \cdot e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha}{E_{c.m.,HBr^+}}} + \pi \cdot e \cdot \left( \frac{\mu_D}{E_{c.m.,HBr^+}} \right),$$

wobei darauf zu achten ist, dass einige Werte im cgs-System angegeben werden und daher entsprechend umgerechnet werden müssen:

Elementarladung  $e$  :

$$e = 1.602 \cdot 10^{-19} C = 4.803 \cdot 10^{-10} esu = 4.803 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{g \cdot cm^3}{s^2}}$$

Polarisierbarkeit  $\alpha$  für HBr<sup>[86]</sup> :

$$\alpha = 3.61 \cdot 10^{-24} cm^3$$

Energie  $E$  (Gl. 2-23) :

$$E_{c.m.}[J] = E_{c.m.} \cdot 10^7 erg = E_{c.m.} \cdot 10^7 \frac{g \cdot cm^2}{s^2}$$

Dipolmoment  $\mu_D$  für HBr :

$$\mu_D = 0.80D = 0,80 \cdot 10^{-18} \frac{cm^{\frac{5}{2}} \cdot g^{\frac{1}{2}}}{s}$$

Laborgeschwindigkeit HBr:

$$v_{lab,HBr} = 305.89 \frac{m}{s} = 30589 \frac{cm}{s}$$

Laborgeschwindigkeit für HBr<sup>+</sup>

$$v_{lab,HBr^+} = 4.415 \cdot 10^3 \frac{m}{s} = 4.415 \cdot 10^5 \frac{cm}{s}$$

Die theoretisch berechneten Werte sind dabei als Obergrenze der Reaktionsgeschwindigkeiten zu verstehen. Die realen k-Werte werden etwa der gleichen Größenordnung entsprechen, meist jedoch kleiner sein.

Die Ergebnisse bei einer c.m.-Stoßenergie von 3.5 eV sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

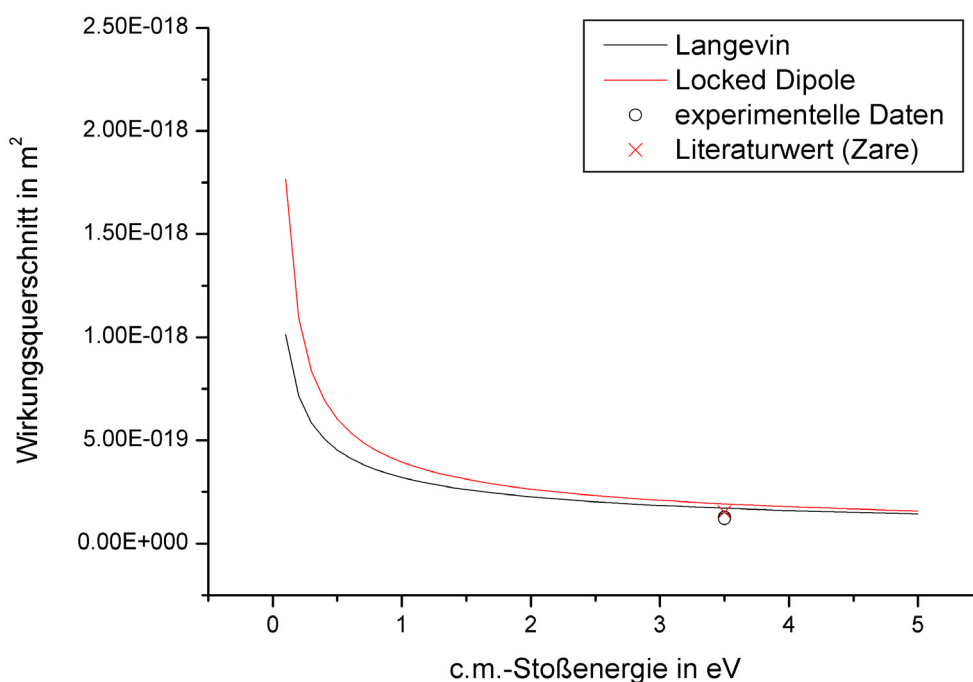
<b>Methode</b>	<b>k-Wert in <math>10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}</math></b>	<b>Wirkungsquerschnitt in <math>10^{-19} \text{ m}^2</math></b>
analytisch	$(5.32 \pm 0.80)$	$(1.21 \pm 0.18)$
MathCAD	$(5.64 \pm 0.85)$	$(1.28 \pm 0.19)$
analytisch/Geradengleichung	$(5.52 \pm 0.83)$	$(1.25 \pm 0.19)$
Langevin	7.56	1.712
Locked Dipole	8.51	1.928
Zare <sup>[63]</sup>	$(6.7 \pm 1.6)$	$(1.518 \pm 0.37)$

**Tab. 4-4: Vergleich der experimentellen Daten mit theoretischen Berechnungen und Literatur bei einer c.m.-Stoßenergie von 3.5 eV (außer Zare, s. Text)**

Die experimentell ermittelten k-Werte unterscheiden sich nur unwesentlich analog Tab. 4-3 voneinander und liegen alle innerhalb des Fehlerintervalls. Für eine schnelle Abschätzung des k-Wertes, reicht es aus, die Daten nach der analytischen Methode auszuwerten, vorausgesetzt man hat genügend Messwerte und die Streuung ist nicht zu groß. Es hat sich gezeigt, dass sowohl numerisch mit MathCAD als auch analytisch aus der Geradengleichung sich ein reeller k-Wert ermitteln lässt, wobei die Geradengleichung nur angewendet werden darf, wenn die Messwerte sich im untersuchten Bereich linear verhalten, vgl. Abb. 4-3.

Zare gibt keine c.m.-Stoßenergie für seinen k-Wert an. Auch verwendet er eine gänzlich andere Methode zu Erfassung der Ionen (LIF = laser induced fluorescence), so dass ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Betrachtet man aber den Verlauf des Wirkungsquerschnittes mit ansteigender Stoßenergie (Abb. 4-4), so erkennt man, dass eine Erhöhung der Stoßenergie über 3.5 eV

keine wesentliche Auswirkung auf den Wirkungsquerschnitt mehr hat. Aufgrund der experimentellen Beschreibung von Zare ist anzunehmen, dass die Reaktionszeit und nicht die Stoßenergie variiert wurde. Daher stellt der Wert von Zare wahrscheinlich das untere Limit für die Protonentransferreaktion dar. Die theoretischen Werte sind erwartungsgemäß ein wenig größer als die experimentellen Daten. Der Unterschied ist aber nur gering. In Abb. 4-4 sind die Ergebnisse grafisch zusammengefasst.



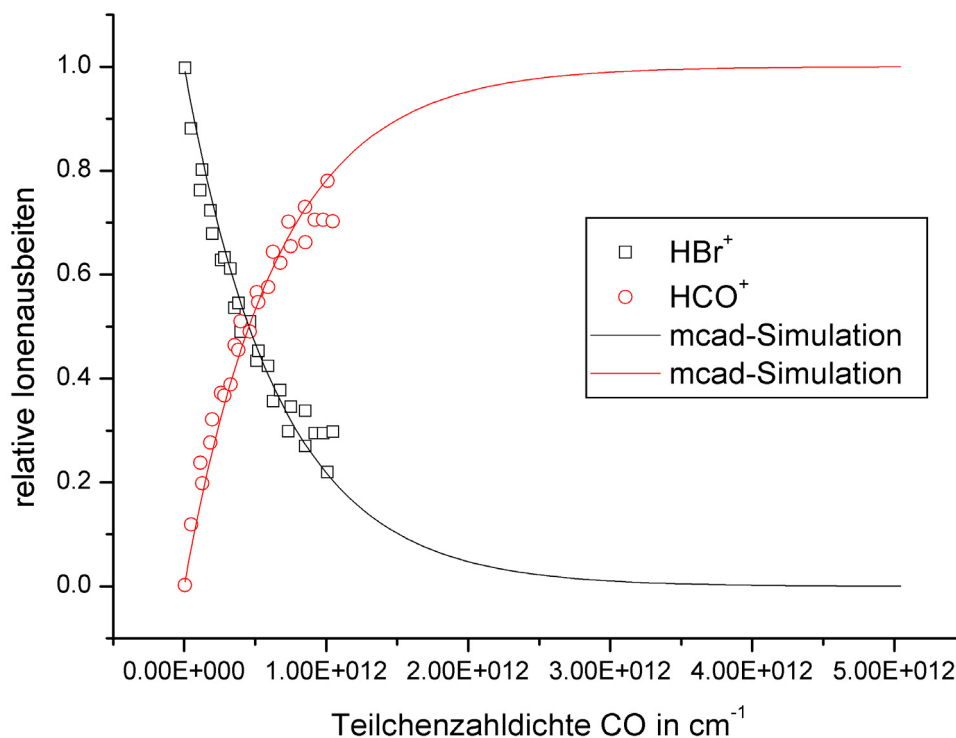
**Abb. 4-4: Vergleich von Langevin und „Locked Dipole“. Die experimentellen Daten dieser Arbeit sind als schwarze Kreise dargestellt und der Literaturwert von Zare als rotes Kreuz**

Abschließend kann gesagt werden, dass die Apparatur innerhalb der gegebenen Parameter so funktioniert wie erwartet und genaue reproduzierbare Ergebnisse liefern kann. Außerdem konnte das Fehlerintervall auf 15% reduziert werden (Zare 25%), welches hauptsächlich auf die Messung des Druckes zurückzuführen ist. Eine genauere Messung der Teilchenzahldichte ist unter den gegebenen Bedingungen und den vorhandenen Druckmesssystem nicht möglich.

## 4.2 $\text{HBr}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{Br}\cdot$

$\text{HBr}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{Br}\cdot$  ist eine weitere Reaktion zur Überprüfung der Funktionsweise des ion-guide und Massenanalysators. Sie wurde schon mit einem älteren System von Weitzel & Mitarbeiter eingehend untersucht<sup>[84]</sup> und ist daher gut für einen Vergleich geeignet. Hierbei handelt es sich um eine mit -33.6 kJ/mol exotherme Reaktion 2. Ordnung mit einem k-Wert von  $6.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Allerdings wurden diese Untersuchungen bei c.m.-Stoßenergien über 10 eV durchgeführt, so dass der Wert nahe dem Langevin-Limit von  $7.97 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  liegt.

In Abb. 4-5 sind die relativen Ionenausbeuten von  $\text{HBr}^+$  und  $\text{HCO}^+$  dargestellt, gemessen bei unterschiedlichen Teilchenzahldichten. Jeder Messpunkt ist ein Mittelwert aus 3-4 Einzelmessungen.



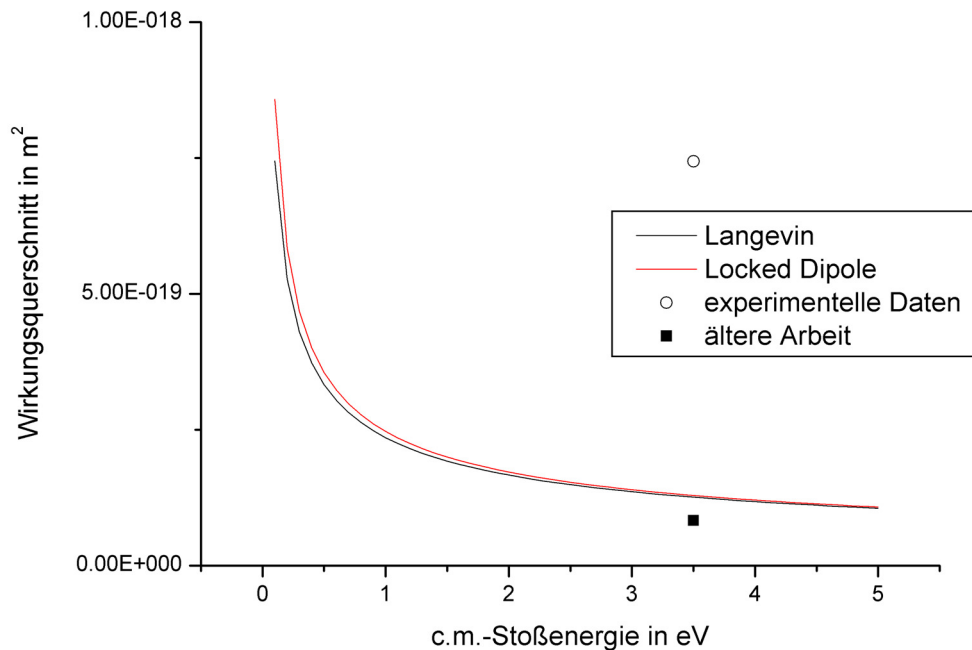
**Abb. 4-5: relative Ionenausbeuten der Reaktion  $\text{HBr}^+ + \text{CO}$ ,  
c.m.-Stoßenergie von 3.5 eV  
mit einem k-Wert von  $5.55 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (MathCAD)**

Der in dieser Arbeit gefundene k-Wert liegt allerdings um etwa eine Größenordnung höher, als Langevin oder Locked-Dipole vermuten lässt. Die Daten sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

<b>Methode</b>	<b>k-Wert in <math>10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}</math></b>	<b>Wirkungsquerschnitt in <math>10^{-19} \text{ m}^2</math></b>
MathCAD	$(5.55 \pm 0.83)$	$(7.44 \pm 1.12)$
Langevin	$(9.39 \pm 1.41)$	$(1.28 \pm 0.19)$
Locked Dipole	$(9.63 \pm 1.44)$	$(1.29 \pm 0.19)$
Waiczies <sup>[84]</sup>	$(0.62 \pm 0.124)$	$(0.83 \pm 1.66)$

**Tab. 4-5: Vergleich der experimentellen Daten mit theoretischen Berechnungen und Literatur bei einer c.m.-Stoßenergie von 3.5 eV (außer Waiczies, siehe Text)**

Wie Abb. 4-6 verdeutlicht, liegen die experimentell ermittelten Daten weit oberhalb des zu erwartenden Wirkungsquerschnittes



**Abb. 4-6: Vergleich von Langevin und „Locked Dipole“. Die experimentellen Daten dieser Arbeit sind der schwarze Kreis und das schwarze Quadrat sind Daten einer älteren Arbeit<sup>[84]</sup>**

Genauere Untersuchungen des Ionensignals mit dem Oszilloskop ergaben, dass der Vorverstärker übersättigt war. Das Signal vom  $\text{HBr}^+$  wurde oberhalb von 10 V abgeschnitten, so dass man annehmen muss, dass der wirkliche Anteil von  $\text{HBr}^+$  am Gesamtsignal wesentlich höher als der gefundene ist. Dies würde die zu hohen relativen Ausbeuten an  $\text{HCO}^+$  erklären. Das Problem wurde vom ABB-Programm und Auswertungseinheit „Merlin“ zur Erstellung der Massenspektren verursacht, welches keinerlei Kontrolle über das Ionensignal zulässt. Aus diesem Grund wurde die Datenerfassung wieder auf das bewährte IGOR-Pro umgestellt, welches das Oszilloskop direkt ansteuert und ausliest (vgl. Abb. 3-21). Dies ermöglicht eine ständige Kontrolle des Ionensignals.

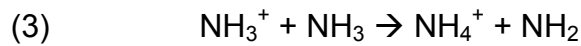
Aufgrund eines Lagerschadens der Turbomolekularpumpen wurden die Untersuchungen am  $\text{HBr}$  vorerst eingestellt, da die Ersatzpumpen das aggressive  $\text{HBr}$  nicht vertragen. Daher wurde entschieden mit den Untersuchungen der Ionen-Molekül-Reaktionen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_3^+$  zu beginnen.





### 4.3 $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$

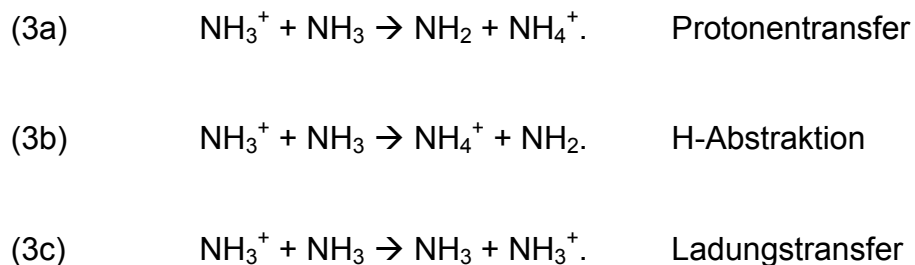
Im Folgendem wird auf die Reaktion



näher eingegangen. Die Erzeugung der  $\text{NH}_3^+$ -Ionen erfolgte über den  $\tilde{\text{C}}'(0)$  Rydbergzustand<sup>[61]</sup>, wobei die  $\text{Q}_3(3)$ -Pumplinie des Ammoniaks gewählt wurde, da dieser Zustand stark besetzt ist und daher eine hohe Ionenausbeute bei guter Zustandselektivität verspricht (Abb. 2-14). Dies erfolgt bei einer Wellenlänge von 313.09 nm respektive einer zwei-Photonenenergie im Vakuum von  $63860.40 \text{ cm}^{-1}$ . Das Hauptinteresse fällt dabei auf Erzeugung von  $\text{NH}_3^+$ -Ionen mit genau definierter kinetischer Energie und der Bestimmung des dazugehörigen k-Wertes der Ionen-Molekül-Reaktion.

Wie schon Huntress et al.<sup>[87,88]</sup> und Zare & Mitarbeiter<sup>[89,90]</sup> festgestellt haben, hat die kinetische und vibratorische Energie der  $\text{NH}_3^+$ -Ionen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Protonentransfer- und der Ladungstransferreaktion. Sie fanden heraus, dass der Ladungstransfer bei kleinen kinetischen Energien verschwindend gering ist, aber mit zunehmender  $E_{\text{kin}}$  ansteigt. Der Protonentransfer hingegen nimmt mit steigender  $E_{\text{kin}}$  ab.

Folgende Reaktionskanäle können auftreten<sup>[40]</sup>:



Dabei können die Reaktionen ohne Isotopenmarkierung nicht unterschieden werden. Ladungstransfer kann jedoch bei den eingestellten kinetischen Energien von 0.1 – 3.5eV vernachlässigt werden<sup>[40]</sup>. Da das hauptsächliche

Interesse die Bestimmung der Apparaturparameter ist, reicht es vorerst die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (3) in Abhängigkeit von der center-of-mass Stoßenergie ( $E_{c.m.}$ ) zu analysieren (Kapitel 4.3.2).

### 4.3.1 Reaktionsenergien

Zur Diskussion der Ergebnisse benötigt man zunächst ein Energieschema, welches die relative Lage von Reaktanten und Produkte sowie der „entrance“ und „exit channel“ Komplexe der Reaktion  $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$ , wiedergibt, Abb. 4-7.

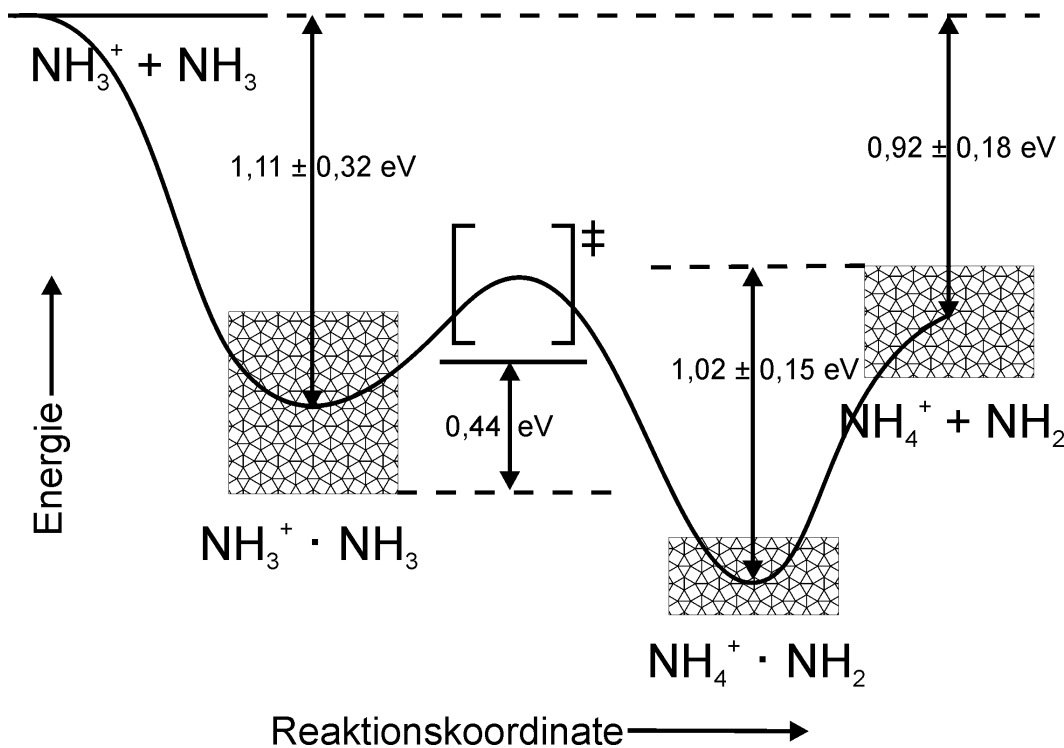
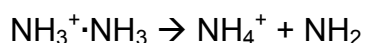


Abb. 4-7: Energieschema für die Reaktion  $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$  aus unterschiedlichen experimentellen und theoretischen Arbeiten, siehe Text<sup>[40]</sup>

Die Literaturwerte der exothermen Reaktion liegen zwischen  $-0.74$  und  $-1.11$  eV<sup>[88,90-95]</sup>. Als Bindungsenergie für den „entrance channel“ Komplex  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{NH}_3$  geben Ceyer et al.<sup>[93]</sup> einen Wert von  $0.79 \pm 0.05$  eV an. Photoionisationsmessungen von Kamke et al.<sup>[96]</sup> ergaben eine Bindungsenergie von etwa  $1.10$  eV für diesen Komplex. Das Photoionisationslimit für den  $(\text{NH}_3)_2$ -Komplex repräsentiert die obere Grenze für die adiabatische

Ionisierungsenergie, während die Bindungsenergie für den „entrance“ Komplex das untere Limit darstellt. Berechnungen von Greer et al.<sup>[97]</sup> deuten drauf hin, dass die gemessene Ionisationsschwelle auf einen nichtvertikalen Übergang aus einem neutralen Ammonium-Dimer zum wasserstoffgebundenen  $\text{NH}_3^+\cdot\text{NH}_3$ -Komplex beruht. Des weiteren geben sie einen Wert der Aktivierungsenergie für den Intracluster-Protonentransfer bei der Photoionisation von 0.31 eV an:



Dies ist konsistent mit dem experimentell ermittelten Auftrittspotential von  $\text{NH}_4^+$  in Dimer-Ionisationsstudien.<sup>[96]</sup> In *ab initio* Arbeiten stellten Radom & Mitarbeiter<sup>[98,99]</sup> fest, dass der „entrance channel“ Komplex  $\text{NH}_3^+\cdot\text{NH}_3$  durchaus eine hohe Bindungsenergie von etwa 1.43 eV haben kann. Sie sagen eine Aktivierungsbarriere für die Umlagerung zum „exit channel“ Komplex,  $\text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_2$ , von 0.44 eV voraus. *Ab-initio-orbital* Berechnungen verschiedener Arbeitsgruppen<sup>[97-102]</sup> ergeben eine Bindungsenergie des  $\text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_2$  Komplexes von 0.87 - 1.17 eV.

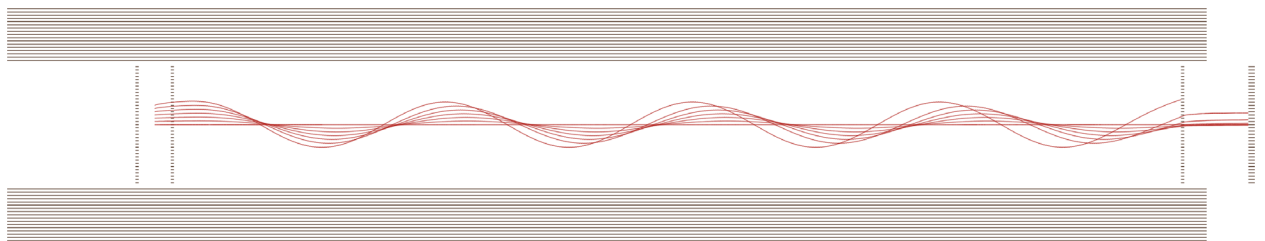
Wie Abb. 4-7 zeigt, sind die „entrance“ und „exit channel“ Komplexe  $\text{NH}_3^+\cdot\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_2$  ähnlich stabil wie die Reaktionsprodukte, aber stabiler als die Edukte dieser Reaktion. Da es aber keine Reaktionsbarriere zum „entrance channel“ Komplex gibt, wird sich dieser unter Einzelstoßbedingungen nicht stabilisieren können und direkt zu den Produkten führen. Vergleicht man thermische Reaktionskonstanten mit Stoßreaktionskonstanten, berechnet über ADO bzw. AADO Theorie<sup>[91,103]</sup>, kommt man zu dem Ergebnis, dass praktisch jeder Stoß von  $\text{NH}_3^+$  mit  $\text{NH}_3$  zur Reaktion führt. Das wiederum setzt voraus, dass keine signifikante Reaktionsbarriere existiert, wie auch *ab initio* Berechnungen<sup>[98,99]</sup> vorausgesagt haben.

### 4.3.2 Betrachtung der kinetischen Energie der Reaktion 3

Die kinetische Energie der Ionen besteht aus zwei Komponenten; Einer radialen Komponente, orthogonal zur Ionenstrahlachse und einer axialen Komponente, parallel zur Ionenstrahlachse. Die radiale Komponente entsteht primär aus der

Interaktion der  $\text{NH}_3^+$ -Ionen mit dem rf-Feld des Drahtvierpols. Die axiale Komponente der Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich aus der kinetischen Energie der Ionen bei der Ionisation, den statischen Feldern der Optiken und der DC-Float-Spannung.

Wie Simulationen von Ionen-Trajektorien mit SIMION 3D (siehe Abb. 4-8) und Untersuchungen von Zare & Mitarbeiter<sup>[104]</sup> ergaben, ist die Variation der radialen kinetischen Energie des  $\text{NH}_3^+$  abhängig von der Position an der die Ionen entstehen. Die Radialenergie ist am geringsten, wenn der Ionisationspunkt genau auf der Achse des Drahtvierpols liegt und nimmt mit zunehmendem Abstand von der Achse erheblich zu.



**Abb. 4-8: Simulation von Ionen-Trajektorien bei unterschiedlichem Ionisationspunkt**

Das grundsätzliche Verhältnis der center-of-mass Stoßenergie ( $E_{c.m.}$ ) zur Laborenergie ( $E_{lab}$ ) bei einem binären System (Kapitel 2.2.1) ist durch

$$\text{Gl. 4-6} \quad E_{c.m.} = \left( \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3} + M_{\text{NH}_3^+}} \right) E_{lab} = 0.5 E_{lab}$$

gegeben, wobei  $M$  jeweils die Masse des Ions bzw. des neutralen Stoßpartners ist. Das fehlende Elektron wird dabei vernachlässigt,  $M_{\text{NH}_3} = M_{\text{NH}_3^+} = 17$ .

Die Halbwertsbreite<sup>[68]</sup> FWHM (full width at half maximum) der Stoßenergieverteilung (Kapitel 2.2.2) gibt die folgende Gleichung wieder (aus Gl. 2-37):

$$\text{Gl. 4-7} \quad W_{\frac{1}{2}} = \left[ 11.1 \left( \frac{M_{\text{NH}_3^+}}{M_{\text{NH}_3} + M_{\text{NH}_3^+}} \right) k_B T E_0 \right]^{\frac{1}{2}} .$$

Bei der Berechnung ist auf die richtigen Einheiten zu achten. Zunächst muss man eV in J/mol ( $E_0 = E_{c.m.} \cdot N_A \cdot e$ ) umrechnen, wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $e$  die Elementarladung sind. Anstelle der Boltzmann Konstanten  $k_B$ , muss dann die Gaskonstante  $R$  eingesetzt werden ( $R = k_B \cdot N_A$ ):

$$\text{Gl. 4-8} \quad W_{\frac{1}{2}} = \left[ 11.1 \cdot \frac{1}{2} R T N_A e \right]^{\frac{1}{2}} = \\ = 3.463 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} (E_{c.m.})^{\frac{1}{2}}$$

Nach Division durch ( $N_A \cdot e$ ), erhält man das Ergebnis für die betrachtete Reaktion (3) in eV und welches im folgenden als  $\Delta E_{FWHM}$  bezeichnet wird:

$$\text{Gl. 4-9} \quad \frac{W_{\frac{1}{2}}}{N_A \cdot e} = 0.378 (E_{c.m.})^{\frac{1}{2}} \text{ eV} = \Delta E_{FWHM} .$$

Will man die Stoßenergie  $E_{c.m.}$  in eV angeben, muss man  $k_B$  durch die Elementarladung  $e$  dividieren und erhält so das Ergebnis:

$$\text{Gl. 4-10} \quad \Delta E_{FWHM} = \left[ 11.1 \left( \frac{M_{\text{NH}_3^+}}{M_{\text{NH}_3} + M_{\text{NH}_3^+}} \right) \frac{k_B}{e} T E_{c.m.} \right]^{\frac{1}{2}} \\ = 0.378 (E_{c.m.})^{\frac{1}{2}} \text{ eV}$$

Bei Labor-Stoßenergien zwischen 0.125 und 3.0 eV ergibt sich eine Stoßenergieverteilung,  $\Delta E_{FHM} = 0.094$  bzw. 0.462 eV.

Zusätzlich muss noch die Energieverteilung der radialen kinetischen Energie des Drahtvierpols berücksichtigt werden. SIMION 3D-Simulationen ergeben, dass der Anteil der Radialenergie auch bei geringen Stoßenergien selten über 0.03 eV steigt. Außerdem nimmt der Effekt mit steigender Stoßenergie ab (Tab. 4-6), vorausgesetzt der Ionisationspunkt befindet sich auf der Achse des Drahtvierpols.

L1/V	$E_{lab}/eV$	$E_{Simion}/eV$	$\Delta E_{radial}/eV$	rad. Anteil/%
0.25	0.125	0.1555722	0.031	24.46
0.50	0.250	0.2783765	0.028	11.35
1.00	0.500	0.5237237	0.024	4.74
2.00	1.000	1.0159234	0.016	1.59
3.00	1.500	1.5137338	0.014	0.92
4.00	2.000	2.0195253	0.020	0.98
5.00	2.500	2.5065573	0.007	0.26
6.00	3.000	3.0011504	0.001	0.04

**Tab. 4-6: Radialenergie in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung**

L1 ist dabei die in der SIMION 3D-Simulation vorgegebene Linsenspannung der Linse 1 vor dem Ionisationspunkt (vgl. Abb. 3-3).  $E_{lab}$  ist gleich der Hälfte der L1-Spannung, da der Ionisationspunkt in der Mitte zwischen Linse 1 und Linse 2 liegt. Hierbei wird nicht in c.m.-Stoßenergien umgerechnet, da SIMION 3D im Laborkoordinatensystem rechnet.  $E_{Simion}$  ist nun die Gesamtenergie, welche die Ionen beim Passieren von Linse 3 erhalten haben. Die Differenz von  $E_{Simion}$  und  $E_{lab}$  gibt den radialen Anteil  $\Delta E_{radial}$  an der gesamten kinetischen Energie wieder, für den der ion-guide verantwortlich ist. Man kann den Radialanteil nicht einfacher bestimmen, da er sehr stark vom Ionisierungspunkt und den Parametern des ion-guides abhängt. Der Wert für  $\Delta E_{radial}$  aus der Simulation ist daher nicht als absoluter Wert, sondern vielmehr als Tendenz anzusehen und muss für jedes Experiment neu bestimmt werden. Abb. 4-9 zeigt den Verlauf des radialen Anteils in Abhängigkeit von der Labor-Stoßenergie  $E_{lab}$ . Oberhalb

einer Stoßenergie von 1 eV ergibt sich für  $\Delta E_{radial} < 2\%$  und wird aus diesem Grunde in den meisten Arbeiten anderer Gruppen vernachlässigt. Will man aber Reaktionen bei kleineren Stoßenergien untersuchen wird es notwendig,  $\Delta E_{radial}$  in die Auswertung mit einzubeziehen.

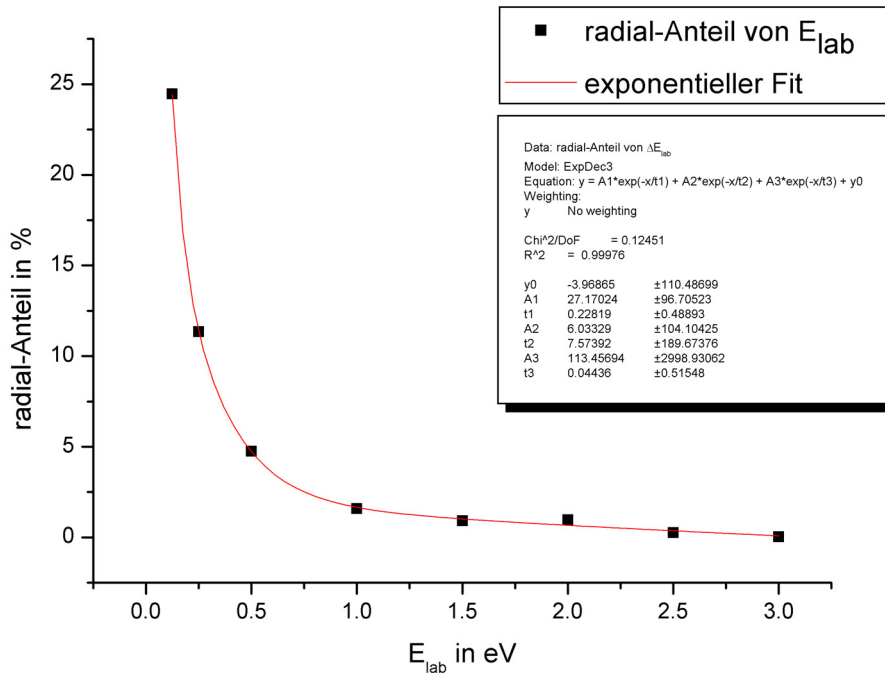


Abb. 4-9: Radialanteil von  $E_{lab}$  für die Reaktion  $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$

Weil  $\Delta E_{radial}$  ein akkumulierender Effekt ist und erst am Ausgang des ion-guide seinen Maximalwert erreicht, ist es nicht sinnvoll  $\Delta E_{radial}$  zur Stoßenergie zu addieren. Dies würde zu einer überhöhten kinetischen Energie speziell bei kleinen Beschleunigungsspannungen führen, bei denen der Effekt zwischen 10 und 25% liegt.

Aus diesem Grund wurde der Radialanteil in die Berechnung der Halbwertbreite, also Fehlers der kinetischen Energie mit einbezogen. In Tab. 4-7 ist die Auswertung zusammengefasst.  $E_{c.m.}$  errechnet sich aus  $E_{lab}$  (Tab. 4-6) nach Gl. 4-6 und  $\Delta E_{FWHM}$  aus Gl. 4-10. In der dritten Spalte stehen die c.m.-Stoßenergien, welche sich aus  $E_{lab}$  und  $\Delta E_{radial}$  errechnen. Dazu addiert man  $E_{lab}$  und  $\Delta E_{radial}$  und transformiert dann die Laborenergie nach Gl. 4-6 ins c.m.-System. Aus diesen wird  $\Delta E_{FWHM,radial}$  errechnet und die Differenz zur Spalte zwei ermittelt, welche in Spalte 5 zu finden ist.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einfluss des Radialanteils auf die Halbwertsbreite nur bei kleinen Stoßenergien signifikant ist. Abb. 4-10 zeigt den Verlauf des radialen Anteils zur Halbwertsbreite  $\Delta E_{FWHM}$ .

$E_{c.m.}$	$\Delta E_{FWHM}$	$E_{c.m.} + \Delta E_{radial,cm}$	$\Delta E_{FWHM, rad}$	$\frac{\Delta E_{FWHM, rad}}{\Delta E_{FWHM}}$	rad. Anteil/%
0.0625	0.09450	0.078	0.10542	0.01092	11.56
0.1250	0.13364	0.139	0.14102	0.00738	5.52
0.2500	0.18900	0.262	0.19343	0.00443	2.34
0.5000	0.26729	0.508	0.26941	0.00212	0.79
0.7500	0.32736	0.757	0.32885	0.00150	0.46
1.0000	0.37800	1.010	0.37984	0.00184	0.49
1.2500	0.42262	1.253	0.42317	0.00055	0.13
1.5000	0.46295	1.501	0.46304	0.00009	0.02

Tab. 4-7: Einfluss der Radialenergie auf  $\Delta E_{FWHM}$ , Angaben in eV

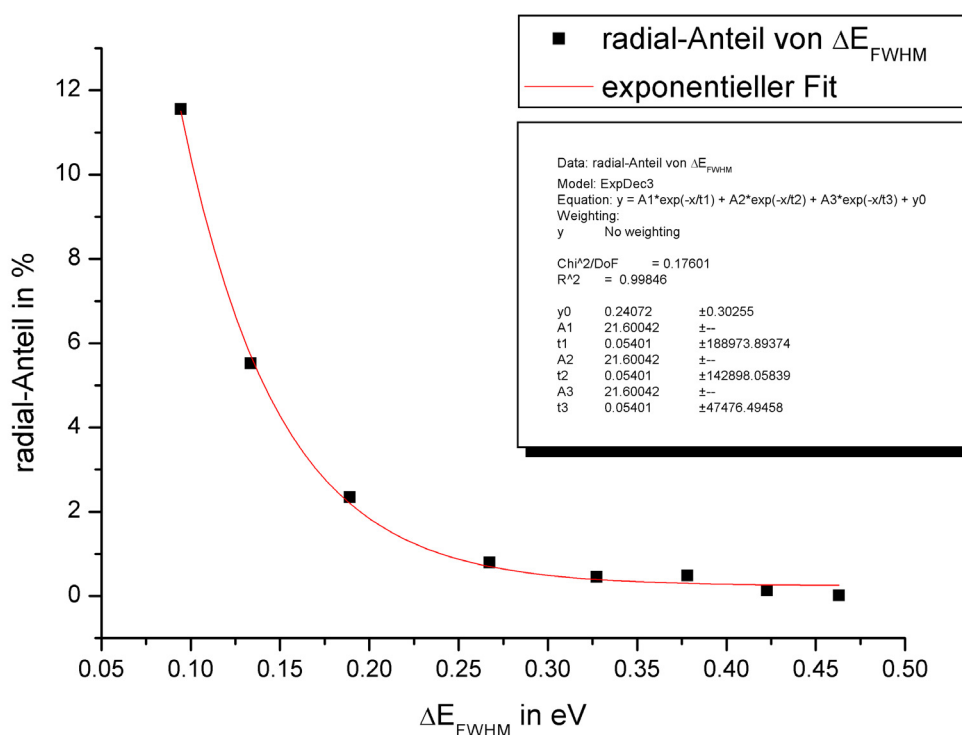


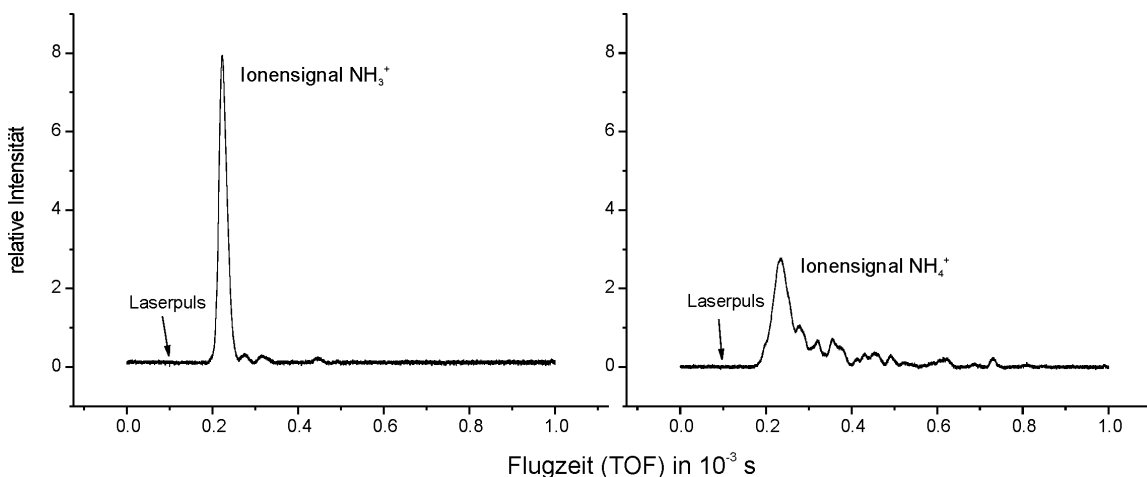
Abb. 4-10: Radialanteil von  $\Delta E_{FWHM}$  für die Reaktion  $NH_3^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2$



Bei c.m.-Stoßenergien über 0.5 eV respektive einer Halbwertsbreite von 0.26 eV sinkt der radiale Anteil unter 1%, was innerhalb der Messgenauigkeit vernachlässigbar ist. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten liegt der Radialanteil an der Halbwertsbreite unterhalb von 10%.

### 4.3.3 k-Wert-Analyse und Ergebnisse

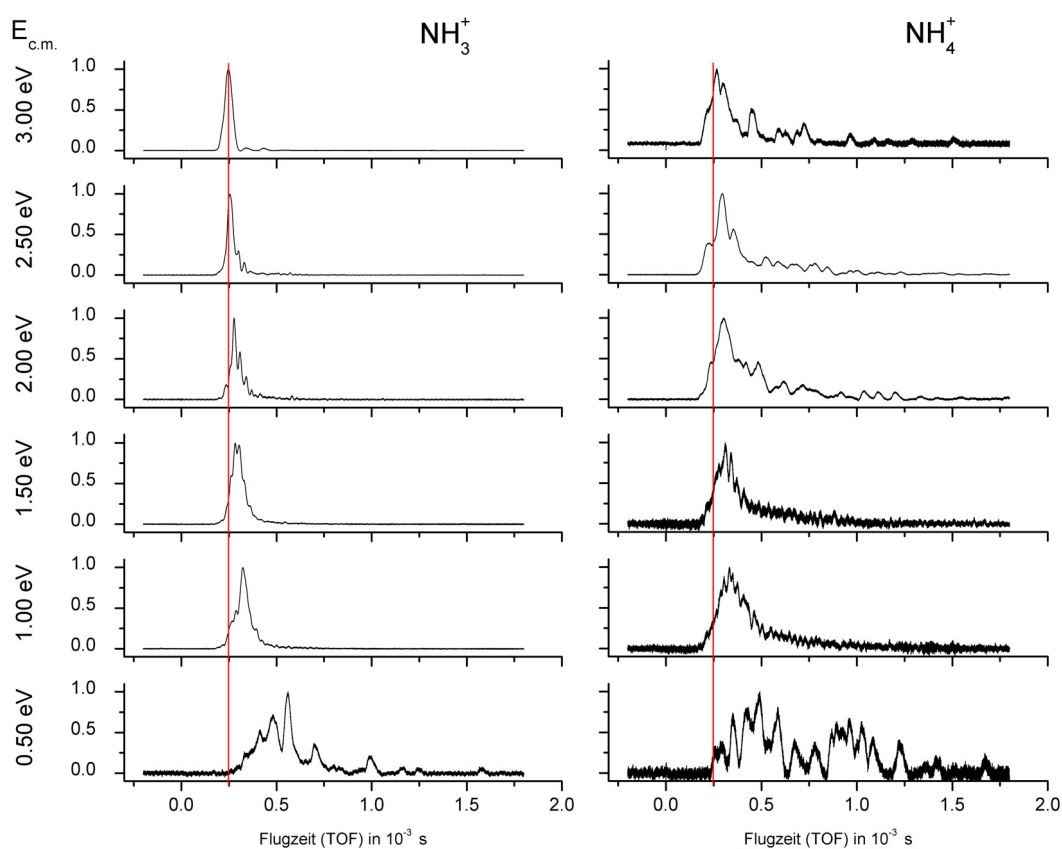
Wie schon in den Kapiteln 3.5 und 4.1 beschrieben, werden aus den Flugzeitsignalen des Quadrupols die Massenspektren errechnet, mit deren Hilfe die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ermittelt wird. Abb. 4-11 zeigt exemplarisch ein solches TOF-Spektrum (TOF = time of flight = Flugzeit). Darin wird die Signalintensität gegen die Flugzeit der Ionen aufgetragen. Als Nullpunktsreferenz dient der Laserpuls, welcher über ein Photodiode aufgenommen wird und gleichzeitig als Trigger für das Oszilloskop dient (vgl. Abb. 3-21). Die dargestellten Flugzeiten sind nicht die Reaktionszeiten, sondern die Gesamtflugzeit bis zum Detektor. Die eigentliche mittlere Reaktionszeit ist etwas kürzer (vgl. Kapitel 3.6.3).



**Abb. 4-11: Flugzeitsignal der Massen 17 und 18, Laserpuls bei einem offset von  $0.1 \cdot 10^{-3}$  s und einer c.m.-Stoßenergie von 2.50 eV**

Zur Erzeugung von Massenspektren aus den TOF-Signalen wurde über einen Massenbereich von 16-19 m/z in kleinen Inkrementen von ca. 0.015 m/z eine Serie solcher TOF-Spektren aufgenommen. Das zugehörige Massenspektrum erhält man durch Integration der TOF-Signale (Abb. 4-13). Das <sup>15</sup>N-Isotop

wurde aufgrund seines geringen Anteils von 0,35% nicht in die Auswertung mit einbezogen. Ebenso konnten unter den gegebenen Versuchsbedingungen, wie schon in Kapitel 4.3.1 vorausgesagt, keinerlei Komplexe wie  $\text{NH}_3^+\cdot\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_3$  nachgewiesen werden. Diese Produkte könnten eventuell unter Beteiligung eines dritten Stoßpartners entstehen, welcher zur Stabilisierung der Verbindung beiträgt. Wie schon in Kapitel 3 diskutiert, wird aber unter Einzelstoßbedingungen gemessen, daher sind Sekundärstöße sehr unwahrscheinlich<sup>[40]</sup>.

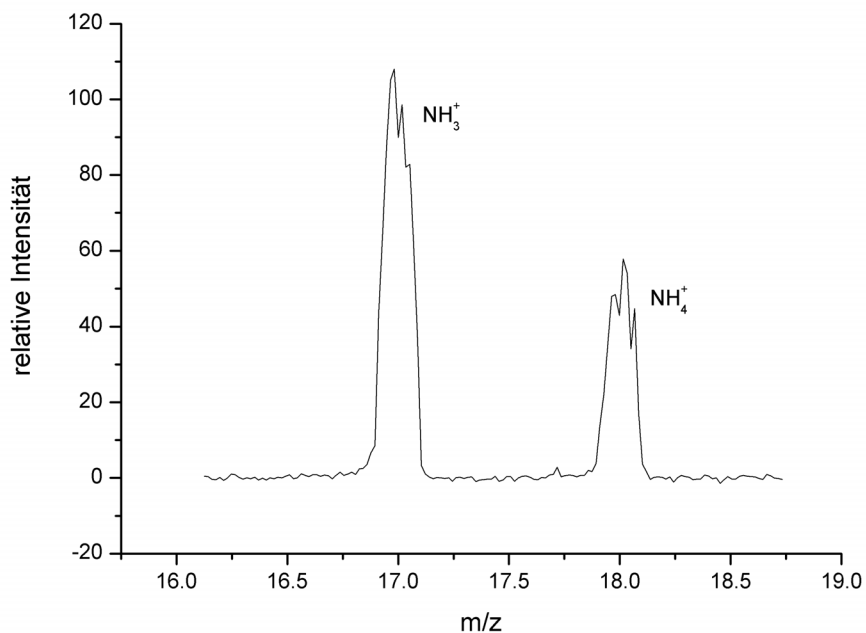


**Abb. 4-12: normierte TOF-Signale von  $\text{NH}_3^+$  (links) und  $\text{NH}_4^+$  (rechts) bei c.m.-Stoßenergien von 0.50 eV bis 3.00 eV**

Abb. 4-12 zeigt eine Reihe von TOF-Signalen bei unterschiedlichen Beschleunigungsenergien. Wie zu erwarten ist, verringert sich die Flugzeit und Signalbreite mit zunehmender Beschleunigungsenergie. Die TOF-Signale sind zur besseren Darstellung auf 1 normiert worden. Normalerweise ist das Produktionensignal wesentlich kleiner als das des Ausgangsions. Die rote Linie dient nur als Anhaltspunkt und liegt bei 250 $\mu\text{s}$ .

Zur genauen Bestimmung des k-Wertes müssen immer eine Reihe von Massenspektren bei unterschiedlichen Teilchenzahldichten aufgenommen werden. Aus diesen Spektren werden dann die relativen Ionenausbeuten berechnet, mit deren Hilfe der k-Wert der Reaktion. Die k-Wert-Ermittlung erfolgte, wie schon zuvor unter Kapitel 3.6 beschrieben, mit Hilfe von MathCAD und der analytischen Lösung der Differentialgleichungen. Jede dieser Messungen umfasste zwischen 150 und 200 Massenspektren, welche bei unterschiedlichen Teilchenzahldichten, i.d.R. bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar, aufgenommen wurden.

Diese Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der eingestellten c.m.-Stoßenergie der Edukt-Ionen  $\text{NH}_3^+$  nachzuweisen und quantitativ zu analysieren.



**Abb. 4-13: Massenspektrum der Reaktion  $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$  bei einer Teilchenzahldichte von  $1.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  und einer c.m.-Stoßenergie von 0.25 eV**

Dazu wurden im Vorfeld<sup>[105]</sup> einige Messreihen bei c.m.-Stoßenergien von etwa 0.5 – 3.5 eV aufgenommen (vgl. Abb. 4-14). Es stellte sich jedoch heraus, dass die kinetische Energie mit dem vorhandenen Aufbau nicht genau genug bestimmt werden konnte, da die Linsen L1 und L2 zu weit voneinander entfernt waren und somit schon Reaktionen zwischen den Linsen bei wesentlich

geringerer kinetischer Stoßenergie stattfanden. Außerdem war die c.m.-Stoßenergie immer noch zu hoch, so dass die resultierenden k-Werte nahe dem Langevin-Limit lagen. Daraufhin wurde der Abstand der Linsen auf 1 cm verringert, damit die Beschleunigungsstrecke mit 5 mm möglichst kurz und somit die Verteilung der kinetischen Energie gering ist. Mit dieser Einstellung wurden dann k-Werte bei c.m.-Stoßenergien von 0.06 bis 0.8 eV gemessen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst (Tab. 4-8 und Tab. 4-9).

$E_{c.m.}/\text{eV}$	$k(\text{mCAD}) / \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k(\text{analyt-sim})$	$k(\text{analyt-exp})$
0.057	3.084	3.059	3.065
0.090	2.372	2.470	2.488
0.185	3.289	3.241	3.317
0.202	2.833	2.928	2.869
0.229	2.920	2.949	2.921
0.230	3.056	3.127	3.130
0.317	1.072	1.294	1.197
0.377	1.577	1.812	1.737
0.534	0.854	0.885	0.878
0.560	3.550	3.540	3.523
0.697	1.983	1.875	1.965
0.825	1.633	1.958	1.845

**Tab. 4-8: experimentell ermittelte k-Werte für die Reaktion  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$  bei unterschiedlichen c.m.-Stoßenergien, Fehlerbereich etwa 15%**

Die Unterschiede zwischen den numerischen und analytischen Verfahren zur Bestimmung der k-Werte sind sehr gering und liegen innerhalb des minimalen Fehlerbereiches von 15%. Zum Vergleich wurden wieder theoretische Berechnungen der Wirkungsquerschnitte nach Langevin (Gl. 4-4) und „Locked Dipole“ (Gl. 4-5) angewandt. In Tab. 4-8 ist der Fehler für die kinetische Energie der Edukt-Ionen aus der Dopplerverbreiterung ( $\Delta E_{FWHM}$ , Gl. 4-10) und des Radialanteils an  $\Delta E_{FWHM}$  (Abb. 4-10) zusammengefasst.  $\Delta E_{gesamt}$  ist dabei die Summe aus  $\Delta E_{FWHM}$  und  $\Delta E_{radial}$ . Der Fehler für den Wirkungsquerschnitt  $\Delta \sigma$  ergibt sich aus der Reproduzierbarkeit des Ionivac ITR 90 Druckmessgerätes

von 5%, dem Fehler des Kalibrierfaktors von 5% und dem Fehler der Reaktionszeit von 5%.

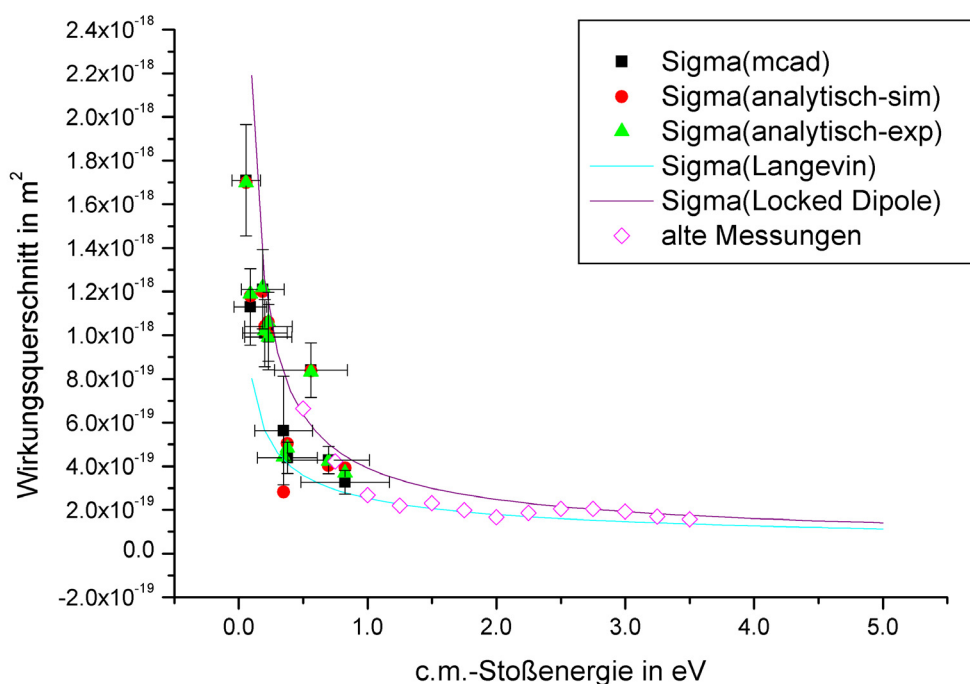
Wie Abb. 4-9 zeigt, haben die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Werte tendenziell den gleichen Verlauf wie die theoretisch berechneten. Dabei ist die Abweichung zum Langevin-Modell erwartungsgemäß größer<sup>[91]</sup>, da hier das nicht vernachlässigbare Dipolmoment des Ammoniaks unberücksichtigt bleibt.

$E_{c.m.} / \text{eV}$	$\Delta E_{FWHM} / \text{eV}$	$\Delta E_{radial} /$		$\Delta E_{gesamt} / \text{eV}$	$\sigma_{mcd} / \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$	$\sigma_{analyt-sim} \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$	$\sigma_{analyt-exp} \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$	$\Delta \sigma \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$
		% von	$\Delta E_{FWHM}$					
0.057	0.090	22.8		0.111	1.710	1.700	1.700	0.256
0.090	0.113	12.5		0.128	1.130	1.180	1.189	0.175
0.185	0.163	2.43		0.166	1.210	1.200	1.220	0.182
0.202	0.170	1.79		0.173	1.010	1.040	1.020	0.154
0.229	0.181	1.20		0.183	0.992	1.002	0.992	0.149
0.230	0.181	1.18		0.183	1.040	1.060	1.061	0.158
0.317	0.213	0.42		0.215	0.321	0.387	0.358	0.053
0.377	0.232	0.31		0.233	0.439	0.505	0.484	0.071
0.534	0.276	0.24		0.277	0.206	0.214	0.212	0.032
0.560	0.283	0.24		0.284	0.840	0.837	0.833	0.126
0.697	0.316	0.24		0.316	0.428	0.404	0.423	0.063
0.825	0.343	0.24		0.344	0.327	0.392	0.370	0.054

**Tab. 4-9: Wirkungsquerschnitte der Reaktion  $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$  bei unterschiedlichen c.m.-Stoßenergien, berechnet aus den k-Werten aus Tab. 4-8 nach Gl. 4-1**

Gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen besteht zum „Locked Dipole“-Modell, wobei die experimentellen Wirkungsquerschnitte zum größten Teil unterhalb der Theoriewerte liegen. Vor allem bei sehr niedrigen c.m.-Stoßenergien (< 0.3 eV) ist die Übereinstimmung groß. Die Werte um 0.5 eV fallen etwas heraus, was auf die zu geringe Laserenergie zurückzuführen ist. Die Signale lassen sich schwer auswerten, weil das Signal/Rausch-Verhältnis schlecht ist. Diese Stelle muss bei nachfolgenden Untersuchungen noch einmal aufgegriffen werden. Des weiteren wurden noch ältere Messungen<sup>[105]</sup> aus Vorversuchen mit in die Abb. 4-14 aufgenommen, bei denen, aufgrund eines größeren Linsenabstandes

von 12cm (sonst 10mm, vgl. Abb. 3-3) die c.m.-Stoßenergie noch nicht so genau bestimmt werden konnte. Trotzdem korrelieren sie gut mit den theoretischen Werten, da hauptsächlich bei höheren c.m.-Stoßenergien gemessen wurde. In Abb. 4-14 sind alle Werte in einer Grafik zusammengefasst. Die durchgezogenen Linien geben die theoretischen Berechnungen für Langevin und Locked-Dipole wieder, die Symbole Quadrat, Kreis und Dreieck die gefundenen experimentellen Werte.



**Abb. 4-14: Vergleich von Langevin und „Locked Dipole“ mit den experimentellen Daten, die leeren Rauten sind ältere Messungen,**

Abschließend kann gesagt werden, dass die Apparatur innerhalb der gegebenen Parameter wie erwartet funktioniert und genaue reproduzierbare Ergebnisse liefert, sofern die Pulsenergie des Lasers stabil und ausreichend ist. Das Fehlerintervall konnte auf ca. 15% reduziert werden (Zare 25%), welches hauptsächlich auf die sehr genaue Messung von Druck und Reaktionszeit zurückzuführen ist.

## 4.4 $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Eine weitere Untersuchung wurde mit der, Reaktion 4 durchgeführt<sup>[105-107]</sup>. Dazu wurde Paraformaldehyd in einem kleinen Glaskolben erhitzt und das entstehende HCHO-Monomer-Gas über den effusiven Gaseinlass in die Reaktionskammer geleitet. Dort sollte es mit  $\text{NH}_3^+$ -Ionen bei einer c.m.-Stoßenergie von etwa 0.5 eV reagieren.

Wie die Massenspektren in Abb. 4-15 und Abb. 4-16 zeigen, erfolgte kein nachweisbarer Umsatz zwischen Ammoniakion und Formaldehyd. In Abb. 4-15 ist der Massenbereich von  $m/z = 10$  bis  $m/z = 100$  dargestellt, die Abb. 4-16 zeigt eine Vergrößerung des Bereichs  $m/z = 10$  bis  $m/z = 30$ . Die Spektren wurden bei einem Druck von  $2.2 \cdot 10^{-5}$  mbar aufgenommen, wobei das Verhältnis der Teilchenzahldichten von Ammoniak zu Formaldehyd 1:1 war. Allerdings wurde auf eine Bestimmung des Druck-Kalibrierfaktors für Formaldehyd wegen der nicht stattfindenden Umsetzung verzichtet.

Die im Vergleich zum Massenspektrum in Abb. 4-13 spitze Signalform resultiert aus der größeren Schrittweite von 0.15 Masseneinheiten, mit der das Ionensignal vom Oszilloskop aufgezeichnet wurde.

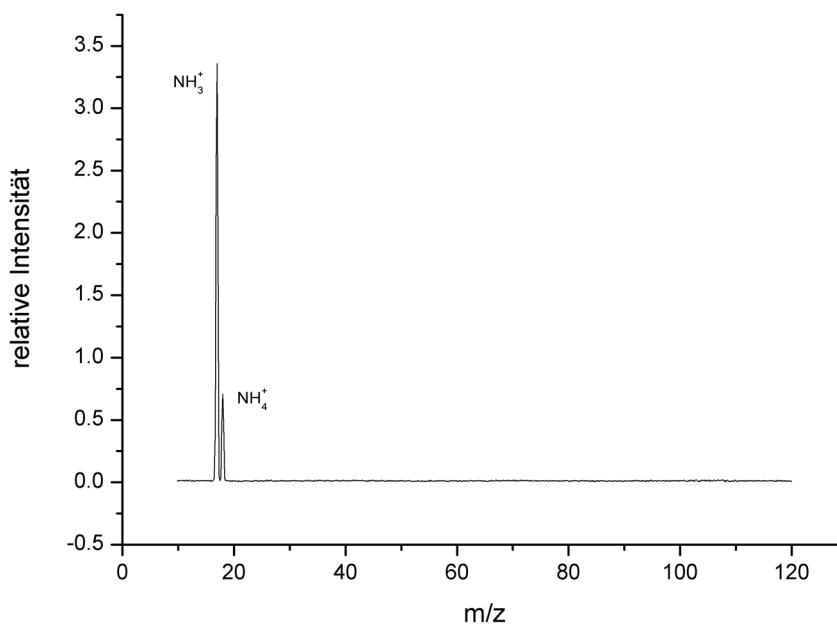
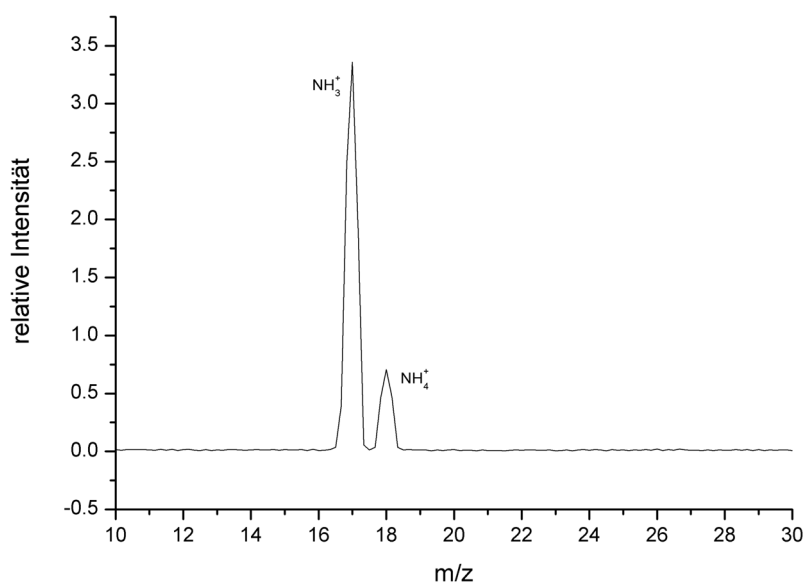


Abb. 4-15: Massenspektrum der Reaktion  $\text{NH}_3^+ + \text{HCHO}$

Das als Produkt erwartete Imin der Masse 29 tritt nicht auf. Weiterhin sind auch keine anderen, höhermolekularen Produkte erkennbar, die durch Umsetzung mit Formaldehydoligomeren entstanden sein könnten. Eine Fragmentierung des Aldehyds infolge der Laserstrahlung konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Die Variation der anteiligen Gaszusammensetzung beginnend bei einem Verhältnis von Ammoniak zu Formaldehyd von 2:1, über 1:2 und schließlich zu 1:3 führte ebenso wenig zur Bildung eines Produkts, wie eine stärkere Erwärmung des Paraformaldehyds auf bis zu 80 °C.



**Abb. 4-16: Ausschnitt aus dem Massenspektrum Abb. 4-15 von 10 – 30 m/z**

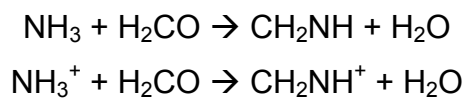
Das größte Problem bei diesem Experiment stellte die fehlende Nachweismöglichkeit des Aldehyds in der Gasphase dar. Bei der Erwärmung des Kolbens war ein weißer Niederschlag am kälteren, oberen Teil erkennbar, wohin der Formaldehyd nur durch die Gasphase gelangen konnte. Dieser Fakt sagt aber noch nichts über den tatsächlichen Gehalt des Monomers in der Apparatur aus. Dazu wäre die Ionisierung des Aldehyds mit anschließender Massendetektion nötig, was über einen (2+1) REMPI-Prozess unter Nutzung des  $^1\text{A}_2(3p_x)$  Rydbergzustandes<sup>[106]</sup> möglich ist. Am intensivsten und deshalb am besten geeignet ist die R1 Linie des REMPI-Spektrums, welche bei einer Wellenzahl von  $67730\text{ cm}^{-1}$  liegt. Dies entspricht einer Wellenlänge von ca. 590



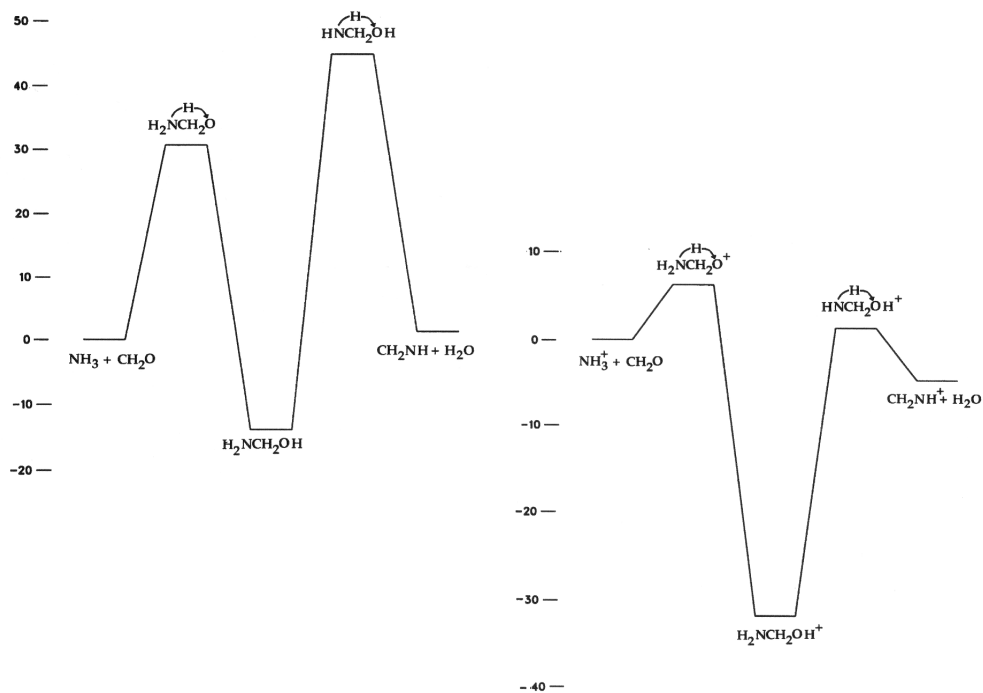
nm, wodurch Rhodamin B als Laserfarbstoff prinzipiell noch geeignet ist. Die Pulsenergie war jedoch zu gering, um eine Ionisation feststellen zu können.

Weitere Untersuchungen der Reaktion des Ammoniaks mit Formaldehyd unter zustandsselektiver Ionisierung eines Reaktionspartners müssen noch folgen. Insbesondere die Anregung des Aldehyds ist hierbei von primärem Interesse, da nur so gesicherte Aussagen über die Anwesenheit des Monomers in der Gasphase gemacht werden können.

Des weiteren deuten Berechnungen von Walch et al.<sup>[108]</sup> darauf hin, dass unter astrophysikalischen Bedingungen die Reaktionen



recht hohe Reaktionsbarrieren aufweisen, wie in Abb. 4-17 dargestellt ist.



**Abb. 4-17:** links: Energieprofil für die Gasphasen-Reaktion  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$   
rechts: für  $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , Einheiten in  $\text{kcal/mol}^{[108]}$

Außerdem sollte man beachten, dass die Protonenaffinität von  $\text{NH}_3$  um etwa 38  $\text{kcal/mol}$  größer ist als die von  $\text{CH}_2\text{O}$ . Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlicher, dass sich anstelle von  $\text{CH}_2\text{OH}^+$   $\text{NH}_4^+$  bildet. Eine Reaktion

von  $\text{NH}_4^+$  mit  $\text{CH}_2\text{O}$  führt zu einem elektrostatisch gebundenen Komplex, welcher aber weder beobachtet werden konnte, noch zu den gewünschten Produkten führt. Dieses suggeriert, dass die Bildung von  $\text{CH}_2\text{NH}$  bei hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen wesentlich langsamer abläuft. Wie Walch et al.<sup>[108]</sup> und Woon<sup>[109]</sup> herausfanden, ist die Barriere des zweiten Protonentransfers noch wesentlich höher als die des ersten (Abb. 4-17, links). Folglich ist klar, dass die Reaktion vom  $\text{NH}_3$  mit  $\text{CH}_2\text{O}$  in der Gasphase bei niedrigen Temperaturen erheblich langsamer abläuft als die Bildung von  $\text{NH}_4^+$  und der Reaktion von  $\text{NH}_3^+$  mit  $\text{CH}_2\text{O}$ . Unter astrophysikalischen Bedingungen ist dies aber nicht relevant, da  $\text{NH}_3$  nur in geringen Spuren auftritt und unter geeigneten Bedingungen sich eventuell beobachten lässt.

Ein Vergleich mit der Reaktion  $\text{NH}_3^+ + \text{CH}_2\text{O}$  zeigt (Abb. 4-17, rechts), dass die Reaktionsbarriere des ersten Protonentransfers signifikant kleiner ist als bei der Reaktion mit  $\text{NH}_3$ . Auch die zweite Barriere ist etwas geringer, aber immer noch zu hoch, als dass sich  $\text{CH}_2\text{NH}$  oder  $\text{CH}_2\text{NH}^+$  unter astrophysikalischen Bedingungen bilden könnten. Zumindest dürfte es relativ schwierig werden Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen eine nachweisbare Menge eines der beiden Produkte entsteht.