

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Apparatur zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen geplant und aufgebaut. Der Focus lag dabei auf der Analyse von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen und möglichst geringen c.m.-Stoßenergien. Um dieses zu ermöglichen, wurde ein „ion-guide“ mit einem Quadrupol-Massenspektrometer kombiniert. Der „ion-guide“ besteht dabei aus einem Drahtvierpol und wird im sogenannten „rf-only“-Betrieb, d.h. ohne Massendiskriminierung eingesetzt (Kapitel 3.2). Das Design des Drahtvierpols hat gegenüber einem Quadrupol mit massiven Stäben viele Vorteile:

- Die hyperbolische Form der Elektroden ist mit einzelnen Drähten einfacher zu realisieren als mit massiven Stäben.
- Größere Elektroden und damit größerer Abstände der Elektroden sind einfach zu konstruieren.
- Ein großer Abstand der Elektroden bedeutet auch einen großen Abstand zwischen Ionen und Elektrodenoberfläche, welcher Einflüsse von Feldstörungen, z.B. durch korrodierte Elektroden oder nicht ganz optimale Montage der Drähte, minimiert.
- Das „offene Design“ ermöglicht einfaches und problemloses evakuieren der Reaktionszone.
- Aufgrund eines universellen Baukastenprinzips der Einzelteile, lassen sich auch beliebige Multipole in kürzester Zeit mit geringem Aufwand konstruieren.

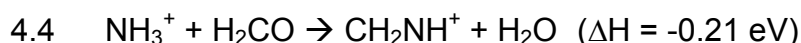
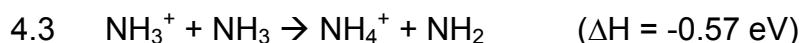
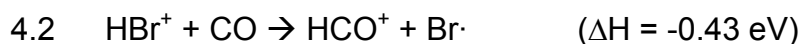
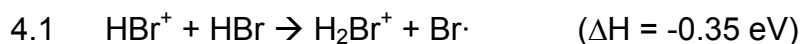
Das Kernstück, der rf-Generator (Kapitel 3.3), wurde dabei nach einem effizienten Prinzip mittels zweier Röhren aufgebaut und Frequenz und Amplitude an das Experiment angepasst. Röhren haben gegenüber entsprechenden Halbleitern wesentliche Vorteile. Zum einen sind sie leistungsstärker und sehr kurzschlussfest und zum anderen kostengünstiger. Außerdem lässt sich der Aufbau mit wesentlich weniger Bauteilen realisieren, was den Tuningprozess und eine eventuelle Fehlersuche erheblich vereinfacht.

Die Analyse der effektiven c.m.-Stoßenergie stellte sich als komplizierter heraus als zu Anfang angenommen. Multiple Effekte können Einfluss auf die c.m.-Stoßenergie haben. Nebst der eigentlichen Beschleunigungsenergie der Ionen muss man den Radialanteil durch das rf-Feld des ion-guides und die Dopplerverbreiterung durch die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Target-Moleküle berücksichtigen (Kapitel 4.3.2). Der Radialanteil hängt dabei sehr stark von dem Entstehungspunkt der Ionen ab (Abb. 4-8) und muss bei einer Änderung am Experiment neu bestimmt werden. Da eine Messung des Radialanteils nicht möglich ist, muss man sich dabei auf Berechnungen mit SIMION 3D verlassen (Abb. 4-10). Die Dopplerverbreiterung tritt immer dann auf, wenn die Target-Moleküle eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, welche von der Temperatur abhängt, und kann wie folgt berechnet werden,

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

Beide Effekte, die Dopplerverbreiterung und der Radialanteil, fließen in die Fehlerberechnung für die c.m.-Stoßenergie ein (Kapitel 4.3.2).

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von vier Ionen-Molekül-Reaktionen. Mit Hilfe dieser Reaktionen konnte (i) die Funktionstüchtigkeit der Apparatur überprüft werden und (ii) erste k-Wert-Messungen bei c.m.-Stoßenergien ( $< 1$  eV) durchgeführt werden. Folgende Ionen-Molekül-Reaktionen wurden untersucht:



Die erste untersuchte Reaktion,  $\text{HBr}^+ + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{Br}^+ + \text{Br}\cdot$ , diente zur Überprüfung des Aufbaues und zur Ermittlung eines möglichst genauen k-Wertes bei einer definierten c.m.-Stoßenergie. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-1 zusammengefasst. Der in dieser Arbeit ermittelte k-Wert stimmt gut mit

den Theoriewerten und mit einem von Zare & Mitarbeiter gemessenen k-Wert überein. Zusätzlich konnte der Fehler um etwa 10% reduziert werden (Kapitel 4.1).

Methode	k-Wert $\cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Wirkungsquerschnitt $\cdot 10^{-19} \text{ m}^2$
diese Arbeit	$(5.6 \pm 0.83)$	$(1.27 \pm 0.19)$
Langevin	7.56	1.71
Locked Dipole	8.51	1.93
Zare <sup>[63]</sup>	$(6.7 \pm 1.6)$	$(1.52 \pm 0.37)$

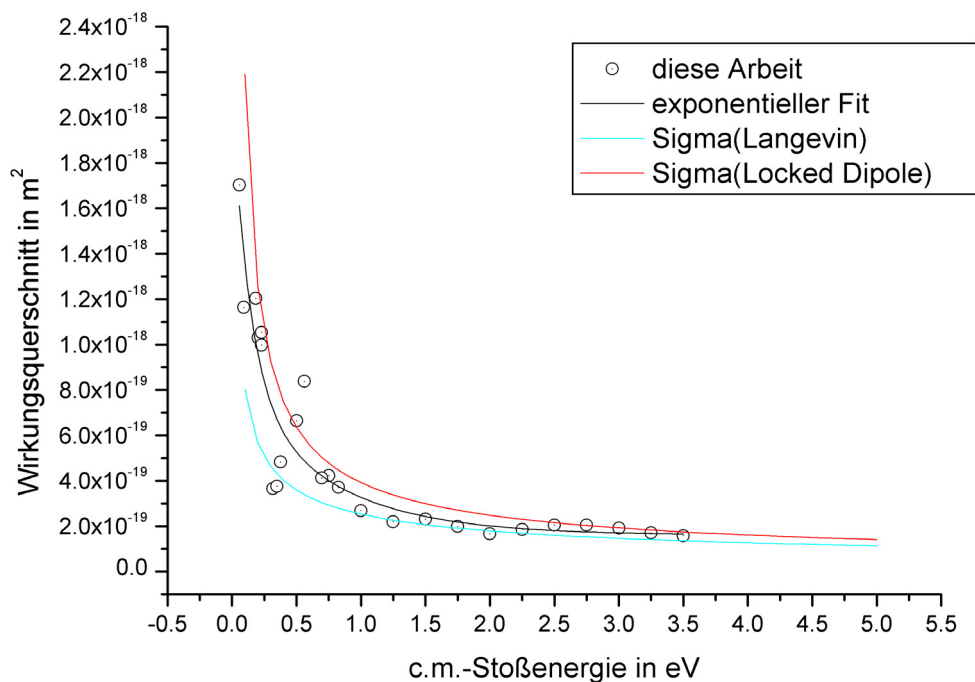
**Tab. 5-1: Vergleich der experimentellen Daten von  $\text{HBr}^+ + \text{HBr}$  mit theoretischen Berechnungen und Literatur bei einer c.m.-Stoßenergie von 3.5 eV (außer Zare)**

Die zweite untersuchte Reaktion,  $\text{HBr}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{Br}\cdot$ , konnte ebenfalls beobachtet werden. Leider mussten an dieser Stelle die Untersuchungen am HBr-System abgebrochen werden, da das HBr die Lager der Turbomolekularpumpen korrodiert hatte, so dass die Pumpen ausfielen. Aus diesem Grund wurde das weniger aggressive Ammoniak gewählt.

Mit Hilfe der dritten Reaktion,  $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$ , wurden erstmals k-Werte bei c.m.-Stoßenergien von 0.06 bis 3.5 eV untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-1 zusammengefasst (vgl. Abb. 4-14). Der exponentielle Fit der experimentell ermittelten k-Werte passt sehr gut zu den theoretischen Berechnungen nach Langevin (Gl. 4-4) und „Locked Dipole“ (Gl. 4-5). Einzig bei c.m.-Stoßenergien kleiner 0.5 eV kommt es zu einer stärkeren Streuung der k-Werte. Mit Hilfe der Molekularstrahltechnik und noch besser stabilisierten Netzteilen für Polebias, Beschleunigungslinsen und rf-Amplitude, um die kinetische Energie der Ionen noch genauer kontrollieren zu können, soll in künftigen Untersuchungen versucht werden dieses Problem zu lösen.

Die vierte Reaktion,  $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , konnte nicht beobachtet werden, trotzdem die Wärmetönung der Reaktion mit  $-0.21 \text{ eV}$  exotherm ist.

Wie Rechnungen von Walch<sup>[108]</sup> ergaben, besitzt sie eine nicht vernachlässigbare zweite Reaktionsbarriere von etwa  $35\text{kcal/mol} = 1.513\text{ eV}$ . Dies legt die Vermutung nahe, dass unter den geplanten Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit  $\text{CH}_2\text{NH}$  in zu geringem Anteil gebildet wird, um es zu nachweisen zu können.



**Abb. 5-1: Vergleich von Langevin und „Locked Dipole“ mit den experimentellen Daten**

Abschließend lässt sich sagen, dass das Ziel, eine voll funktionsfähige Vakuumapparatur zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen aufzubauen, erreicht wurde. In dieser Arbeit wurde Reaktionsbedingungen und mögliche Limitierungen der neuen Vakuumapparatur identifiziert, die zusammen den Weg für zukünftige Projekte mit diesem System ebnen.