

2 THEORETISCHE UND METHODISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Molekularstrahltechnik

Die Molekularstrahltechnik ist eine oft verwendete Meßtechnik in der Spektroskopie und bei der Untersuchung von Reaktionsdynamik [33-36]. Sie erlaubt es, rotations- und vibrationskalte Moleküle zu erzeugen und gewährleistet eine einfache Handhabung.

Strömt Gas aus einem hohen Druckbereich durch eine Düse ins Vakuum, so erzeugt man einen Molekularstrahl [34]. Die Düse kann entweder gepulst (gepulster Molekularstrahl) oder kontinuierlich (kontinuierlicher Molekularstrahl) betrieben werden. Durch die Verwendung eines Kollimators, auch Skimmer genannt, kann man die Eigenschaften des Strahls verbessern. Der Skimmer schält nichtaxiale Strahlränder ab, und nur der Kern des Molekularstrahls, der Teil höchster Intensität, bleibt übrig. Abbildung 2-1 zeigt schematisch die Entstehung und Ausbreitung eines Molekularstrahls.

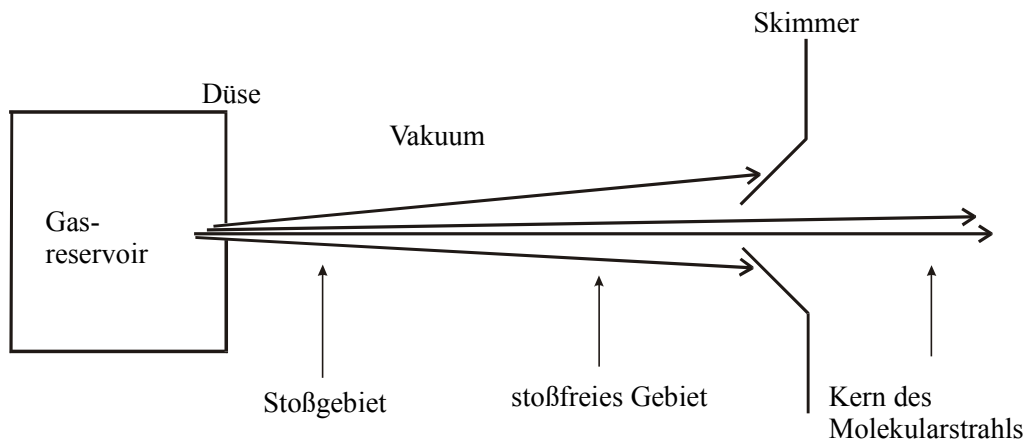


Abbildung 2-1 Schematische Skizze eines Molekularstrahls.

Ist die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen im Hochdruckgebiet kleiner als der Düsendurchmesser d , spricht man von einem Überschallmolekularstrahl. Unter diesen Expansionsbedingungen führen zahlreiche Teilchenkollisionen in und kurz hinter der Düse zu einem effektiven Energieaustausch und so zu einer Abkühlung des Molekularstrahls. Hierdurch werden die ungerichtete kinetische und die innere Energie der Moleküle in gerichtete Translationsenergie umgewandelt. Daraus resultiert eine enge Geschwindigkeitsverteilung des Überschallstrahls. In Abbildung 2-2 sind zwei verschiedene Molekularstrahlen ($M = 10$ und $M = 25$) im Vergleich zu einem effusiven Molekülstrahl ($M = 0$) gezeigt.

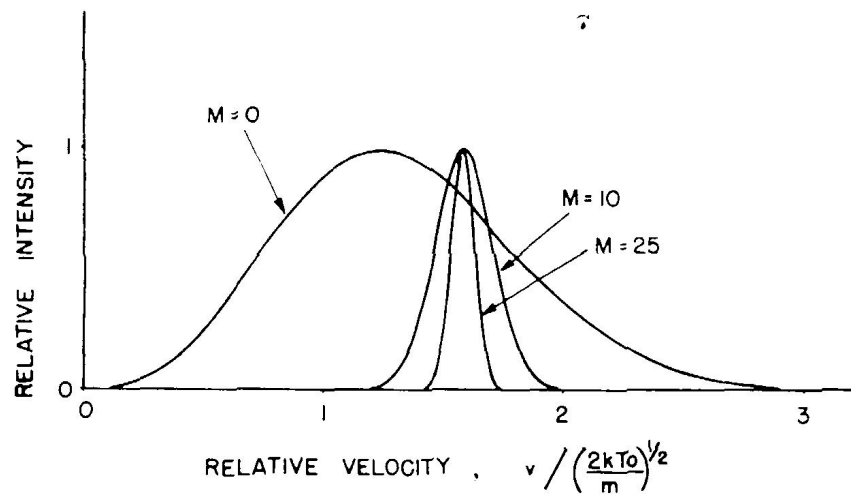


Abbildung 2-2 Theoretische Geschwindigkeitsverteilungen in Molekularstrahlen. Vergleich von einem effusiven Strahl mit $M = 0$ und Überschallstrahlen mit $M = 10$ und $M = 25$. Adaptiert nach [34].

Üblicherweise werden Molekularstrahlen mit Hilfe der dimensionslosen Machzahl M charakterisiert, die nach Gl. 2-1 als das Verhältnis der Geschwindigkeit des Strahls v zu seiner lokalen Schallgeschwindigkeit a definiert ist.

$$\text{Gl. 2-1} \quad M = \frac{v}{a}$$

Wird M größer als eins, spricht man von einem Überschallmolekularstrahl. Große Machzahlen werden aber nicht durch hohe Strahlgeschwindigkeiten v erreicht - Überschallstrahlen sind nur geringfügig schneller als effusive Strahlen, wie aus Abbildung 2-2 zu erkennen ist -, sondern durch die Abnahme der lokalen Schallgeschwindigkeit a , die für ein ideales Gas definiert ist als

$$\text{Gl. 2-2} \quad a = \sqrt{\frac{\gamma \cdot k \cdot T}{m}}$$

Hier ist γ das Verhältnis der Wärmekapazitäten (c_p/c_v), k die Boltzmannkonstante, m die Masse der Teilchen und T die Temperatur des Strahls. Es ist also die Temperaturabnahme, die im Molekularstrahl zu großen Machzahlen führt. Der Begriff der Temperatur ist in diesem Zusammenhang komplex, da man es mit einem Nichtgleichgewichtszustand zu tun hat. Das führt zu unterschiedlichen Endtemperaturen für die verschiedenen Freiheitsgrade der Moleküle. Allgemein beobachtet man: $T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} \ll T_{\text{vib}}$.

Da die Energie quantisiert übertragen wird, ist die Übertragung der Schwingungs- und Rotationsquanten, verglichen mit den Translationsquanten, nicht so effektiv. Man erhält also die niedrigste Temperatur für die Freiheitsgrade der Translation, gefolgt von der Rotation und der Schwingung.

Durch die fortlaufende Expansion des Gases ins Vakuum vermindert sich die Teilchenzahldichte - folglich auch die Kollisionszahl - mit zunehmendem Abstand zur Düse. Schon einige Düsendurchmesser hinter der Düse fliegen die Teilchen stoßfrei weiter, so daß sich die Molekularstrahleigenschaften, wie z. B. die Temperatur nicht mehr ändern. Nach Gl. 2-2 erreicht so auch die Machzahl einen Maximalwert. Nach [34] berechnet sich für die Überschallexpansion die terminale Machzahl M_T am Beispiel von Argon als

$$\text{Gl. 2-3} \quad M_T = 133 \cdot (p_0 \cdot D)^{0.4}$$

wobei p_0 den Staudruck in atm und D den Düsendurchmesser in cm bezeichnen. Für einen Staudruck von 2 atm und einer Düse mit einer Öffnung von 70 μm ergibt sich so eine terminale Machzahl von $M_T = 24$.

2.2 Photoanregung und Photoionisation

Ein Atom oder Molekül kann durch Absorption eines Photons bestimmter Wellenlänge in einen elektronisch angeregten Zustand übergehen. Liegt die Photonenenergie oberhalb eines molekülspezifischen Wertes, so wird es ionisiert. Diese Prozesse unterliegen den sogenannten Auswahlregeln, was bedeutet, daß nicht jeder existierende Endzustand auch tatsächlich bevölkert wird. Eine eingehende Beschreibung hierzu ist den Lehrbüchern zu entnehmen [37, 38].

Direkte und Autoionisation

Im allgemeinen unterscheidet man zwei Ionisationsmechanismen: Die direkte Ionisation und die Autoionisation [37]. Erfolgt die Freisetzung des Elektrons im ersten Fall sofort ($t \approx 10^{-15}$ s), so werden bei der Autoionisation hochangeregte, gebundene molekulare Zustände oberhalb der Ionisierungsenergie populiert, die dann autoionisieren. Dementsprechend ist der Prozeß der Autoionisation, je nach Lebensdauer der angeregten Zustände, langsam ($t \approx 10^{-13}$ s). Die erreichbaren Zustände können sich unterscheiden. Die direkte Ionisation erfolgt im Franck-Condon-Bereich der beteiligten Zustände. Bei dem Mechanismus der Autoionisation gilt das Franck-Condon-Prinzip hingegen für den Übergang in den hochangeregten Zustand, der dann autoionisiert.

Rydbergzustände

Erfolgt die elektronische Anregung eines Atoms oder Moleküls in einen Zustand mit einer hohen Hauptquantenzahl n , so spricht man von einem *Rydbergzustand* [39, 40]. Bei der Untersuchung solcher Zustände stehen ihre ungewöhnlichen Ei-

genschaften im Mittelpunkt des Interesses [41]. Die Rydbergorbitale sind sehr groß und diffus und das angeregte Rydbergelektron wechselwirkt kaum noch mit den Rumpfelektronen. Aufgrund der großen Entfernung von Rydbergelektron und dem Kern, kann man die Kernladung in guter Näherung als Punktladung annehmen. Das Elektron verhält sich also eher so, als ob es sich in einem Atomorbital aufhalten würde. Die ersten Rydbergzustände eines Moleküls liegen bei ca. $\frac{3}{4}$ seiner Ionisierungsenergie. Man ordnet die Übergänge in Serien zusammen, die zu einer bestimmten Ionisierungsenergie des Moleküls konvergieren. Die Übergangsfrequenz $\tilde{\nu}_n$ des n-ten Niveaus ist dabei definiert als

$$\text{Gl. 2-4} \quad \tilde{\nu}_n = \frac{IE - R}{(n - \delta)^2}$$

Hier bedeutet IE die Ionisierungsenergie, R die Rydbergkonstante ($R = 109737 \text{ cm}^{-1}$) und δ den Quantendefekt. Der energetische Abstand zwischen zwei benachbarten Rydbergzuständen wird für großes n sehr klein, d. h., in der Nähe der Ionisierungsenergie existieren sehr viele energetisch dicht beieinander liegende Rydbergzustände. Die Lebensdauern solcher hochangeregten molekularen Zustände kann mehrere μs betragen [42]. Rydbergzustände spielen in den heutigen Spektroskopiemethoden eine wichtige Rolle. Zwei Beispiele, bei denen die Beteiligung der Rydbergzustände eine wichtige Rolle spielen, sind die Mehrphotonenionisation und die gepulste Feldionisation.

Gepulste Feldionisation

Neben der angesprochenen direkten Ionisation und der Autoionisation gibt es noch eine weitere wichtige Ionisationsmethode. Bei der Photoanregung eines Moleküls ist es möglich, langlebige hochangeregte Rydbergzustände zu populieren, die durch das Anlegen eines verzögerten Feldpulses ionisiert werden. Diesen

Prozeß nennt man gepulste Feldionisation (PFI, pulsed field ionization) [42-45]. Die Feldionisation erfolgt, da die Molekülzustände durch das Anlegen des Feldpulses verschoben werden, und so die Autoionisation möglich wird. Der beobachtete PFI-Peak erscheint also unterhalb der IE, wobei der Shift in cm^{-1} nach

$$\text{Gl. 2-5} \quad \Delta = A\sqrt{F} \text{ cm}^{-1}$$

berechnet werden kann. F ist die Größe des elektrischen Feldes in V/cm . Für die adiabatische Ionisation ist $A \approx 6$, für die diabatische Ionisation ist $A \approx 4$.

Resonante Mehrphotonenionisation

Bestrahlt man Moleküle aus einer Lichtquelle hoher Photonendichte, so kann es zur Absorption mehrerer Photonen kommen. Absorbiert das Molekül genügend Photonen, um seine Ionisierungsenergie zu überschreiten, spricht man von Mehrphotonenionisation (multi photon ionization). Diese Spektroskopiemethode hat sich mit der Verbreitung der Farbstofflaser, die in der Lage sind, die benötigten Photonendichten zu liefern, rasant entwickelt. 1974 waren erst drei Moleküle mit der Zweiphotonenspektroskopie in der Gasphase untersucht worden: Benzol [46], Stickstoffmonoxid [47] und Jod [48]. In den Folgejahren ist jedoch die Anzahl der Publikationen zur Mehrphotonenspektroskopie rasant gestiegen. Umfassende Beschreibungen über die Multiphotonenspektroskopie findet man in [49, 50]. Die in diesem Fall anzuwendenden Auswahlregeln sind in den verständlichen Artikeln von McClain und Harris [51] und Nascimento [52] nachzulesen.

Der erreichbare Frequenzbereich $\nu = \sum \nu_i$ kann bei der Multiphotonenspektroskopie in den Vakuum-Ultraviolettbereich (VUV-Bereich) erweitert werden, wenn Farbstofflaser verwendet werden. Mit durchstimmbaren Farbstofflasern kann man

so den Wellenlängenbereich kontinuierlich vom UV- bis in den VUV-Bereich durchstimmen.

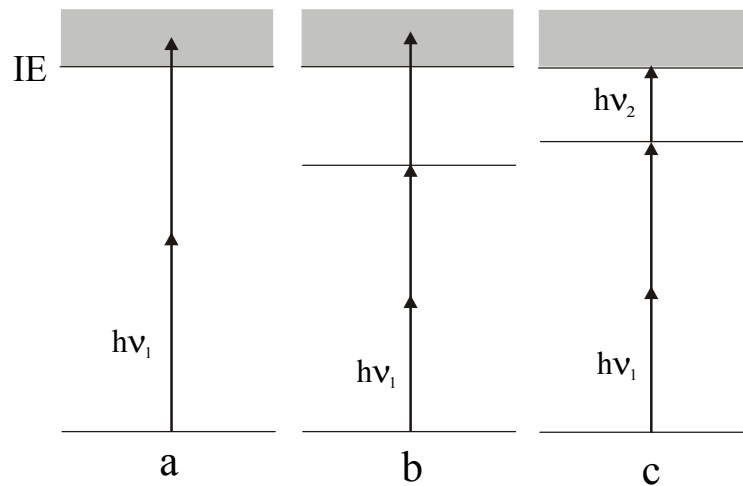


Abbildung 2-3 a) Nicht-resonante Zweiphotonenionisation b) resonante 2+1 Photonenionisation. c) resonante 2+1 Zweifarbenionisation.

In Abbildung 2-3 a) ist der Prozeß einer Zweiphotonenionisation dargestellt. Mit einem Photon wird ein virtueller Zustand bevölkert, und mit dem zweiten Photon kann das Molekül ionisiert werden. Trägt man die Ionenausbeute gegen die Laserwellenlänge auf, erhält man das entsprechende Mehrphotonenionisationsspektrum. Da hier ein virtueller Zustand beteiligt ist, ist die Mehrphotonenionisation ein Prozeß mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit, für den man hohe Photonendichten benötigt. Das formale Intensitätsgesetz bei einem Mehrphotonenprozeß besagt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit eines n-Photonenprozesses proportional zur n-ten Potenz der Laserintensität ist. Falls die Anzahl der beteiligten Photonen an dem Mehrphotonenprozeß nicht bekannt ist, kann man, solange keine Sättigungseffekte in der Besetzung beteiligter Zustände auftreten, die Anzahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten Photonen durch Bestimmung der Steigung aus einer log-log-Auftragung der Signalintensität gegen die Laserintensität bestimmen. Bevölkert man einen Zwischenzustand jedoch resonant mit n-Photonen, von dem aus das Molekül mit weiteren m-Photonen ionisiert wird, spricht man von n+m resonanter Mehrphotonenionisation oder kurz *n+m REMPI* (resonance enhanced multiphoton ionization). Abbildung 2-3 b)

zeigt einen solchen Prozeß. Durch die Beteiligung des resonanten Zwischenzustands erhöht sich die Ionisationswahrscheinlichkeit des Prozesses stark. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist normalerweise die n -Photonenabsorption in den realen Zwischenzustand. Die beteiligten Photonen in einem REMPI-Prozeß müssen nicht die gleiche Energie haben. In Abbildung 2-3 c) ist ein $2'+1$ REMPI-Prozeß gezeigt, bei dem der resonante Zwischenzustand mit zwei Photonen der Energie $h\nu_1$ erreicht wird. Von diesem Zustand erfolgt die Ionisation mit einem Photon einer anderen Energie $h\nu_2$.

Da sich jede Spezies durch ihre einzigartigen Energieniveaus auszeichnet, ist so eine höchst selektive Anregung mit relativ niederenergetischen Photonen möglich. Da einzelne Ionen detektiert werden können, ist diese Technik auch äußerst empfindlich. Bei der Analyse von dynamischen chemischen Prozessen hat die REMPI-Technik eine große Bedeutung. Über die Mehrphotonenspektroskopie ist es gelungen, Molekülzustände nachzuweisen, deren Übergänge in einem Einphotonenprozeß verboten sind. Diese Zustände können sowohl Valenzzustände als auch Rydbergzustände sein.

2.3 Massenspektroskopie

In diesem Kapitel werden zwei wichtige Methoden der Massenspektroskopie beschrieben. Zum einen wird der Ionennachweis in einem *Flugzeitmassenspektrometer* (TOF^1) und zum anderen in einem *Quadrupolmassenspektrometer* (QMS) dargestellt.

¹ TOF steht im engl. für time of flight, und wird auch als Abkürzung für das Flugzeitmassenspektrometer verwendet.

Das lineare Flugzeitmassenspektrometer

Die Flugzeitmassenspektroskopie ist eine einfache, selektive und sensitive Methode des Ionennachweises. Über moderne Anwendungen der Flugzeitmassenspektroskopie kann man sich z. B. in [53, 54] informieren. Der *lineare Aufbau* nach Wiley und McLaren [55] ist in Abbildung 2-4 schematisch dargestellt.

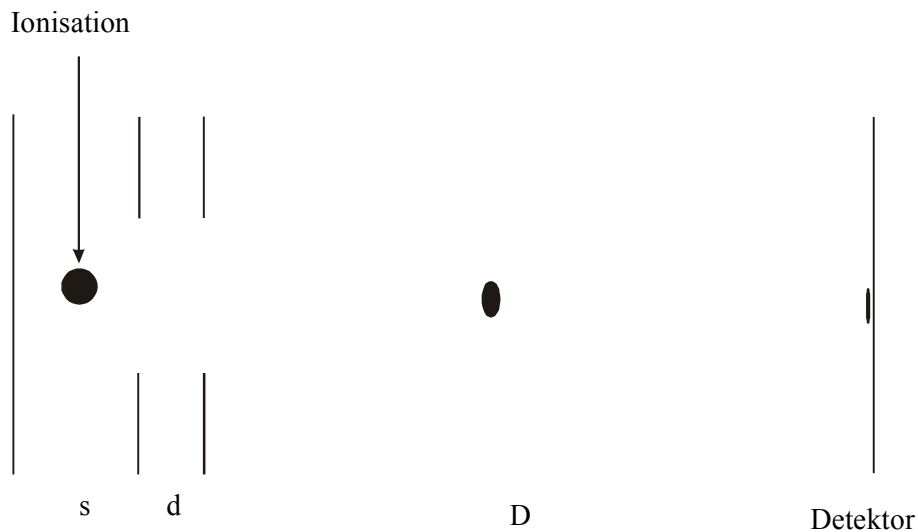


Abbildung 2-4 Schematische Darstellung eines linearen TOF. Die Kompression der Ionenwolke (•) verdeutlicht den Raumfokuseffekt.

Die Ionen durchfliegen eine zweistufige Beschleunigungsstrecke (s und d), gefolgt von einer feldfreien Driftstrecke (D), bevor sie auf den Detektor treffen. Dabei erhalten alle Ionen, die am selben Ort gebildet werden, die gleiche Energie. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen fliegen sie in der Driftstrecke jedoch mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Das führt dazu, daß schnelle Ionen (kleine Massen) den Detektor eher erreichen als langsame Ionen (große Massen). Die Gesamtflugzeit der Ionen $t(m)$ ist dabei der Wurzel ihrer Masse m proportional.

$$\text{Gl. 2-6} \quad t(m) \propto \sqrt{m}$$

Je länger sich die Ionen in der Driftstrecke aufhalten (größere Gesamtflugzeit), desto besser lassen sie sich aufgrund ihrer Massenunterschiede trennen. Auf diesem Weg gelingt die Massentrennung der Ionen, und man erhält ein vollständiges Massenspektrum. Eine gängige Definition der Massenauflösung bietet der $R_{50\%}$ -Wert [56] in Gl. 2-7.

$$\text{Gl. 2-7} \quad R_{50\%} = \frac{m\Delta t_{\Delta m=1}}{\Delta t_{FWHM}}$$

Als $R_{50\%}$ -Wert bezeichnet man die größte Masse m , die von ihrer benachbarten Masse ($m - 1$) durch einen Intensitätsabfall auf 50% des Peakmaximums gerade noch getrennt wird.

In einem realen Experiment gibt es verschiedene Faktoren, die die Massenauflösung begrenzen. Zum einen besitzt das *Ionisationsvolumen* endliche Ausmaße, so daß die Ionen von verschiedenen Orten aus starten. Ein Ion, welches eine längere Beschleunigungsstrecke durchfliegt, erlangt in der Driftstrecke eine höhere Geschwindigkeit als ein Ion, welches eine kürzere Beschleunigungsstrecke durchfliegt. Diese Ortsverteilung bewirkt Flugzeitunterschiede (Verschlechterung der Massenauflösung), die sich nach [55] aber gerade im *Raumfokus* kompensieren lassen. In diesem ausgezeichneten Punkt überholt also gerade das schnellere das langsamere Ion. In einem linearen TOF ist der Detektor daher sinnvollerweise im Raumfokus positioniert.

Der Raumfokus läßt sich mathematisch berechnen und anschaulich darstellen: Wird die Ableitung der Flugzeit nach dem Ionisationsort null, ist die Raumfokusbedingung erfüllt. Die mathematische Herleitung ist ausführlich beschrieben [55]. Man unterscheidet den Raumfokus erster Ordnung vom Raumfokus zweiter Ordnung, womit die Nullstelle der ersten bzw. zweiten Ableitung gemeint ist. Es sei angemerkt, daß die Qualität des Raumfokus zweiter Ordnung noch besser ist als beim Raumfokus erster Ordnung. Dieses Phänomen ist mathematisch zu verste-

hen, wenn man rekapituliert, daß die Nullstelle der ersten Ableitung einen Extremwert darstellt, die der zweiten aber einen Sattelpunkt. Im Sattelpunkt ist die Flugzeitunschärfe über einen größeren Ortsbereich noch kleiner als in einem Extremwert. In der Praxis reicht die Massenauflösung, die ein Raumfokus erster Ordnung bietet, oft aus. Der Raumfokuseffekt ist in Abbildung 2-4 anhand der Kreise, welche die Ortsverteilung charakterisieren, dargestellt. Der Detektor ist an dem Ort der geringsten Ortsverteilung der Ionenwolke positioniert.

Kann man die Flugzeitverteilung aufgrund der anfänglichen Ortsunschärfe im Raumfokus minimieren, so gelingt ihre Minimierung aufgrund einer *anfänglichen Geschwindigkeitsverteilung* in diesem Fokus nicht mehr. Man betrachte zwei Ionen, die am selben Ort mit gleicher aber entgegengesetzt gerichteter kinetischer Startenergie gebildet werden. Dabei sollen die Geschwindigkeitsvektoren in und entgegengesetzt der Detektorrichtung liegen. Dann benötigt das Ion, welches vom Detektor weg beschleunigt wird, die Zeit Δt , bis es den Ausgangsort wieder erreicht hat und auf den Detektor zufliegt. Diese Zeit wird die *Umkehrzeit* genannt und kann in einem statischen elektrischen Feld nicht kompensiert werden. Es gibt aber andere Möglichkeiten, diese Umkehrzeit zu minimieren. So führt z. B. die stark gerichtete Bewegung in einem Molekularstrahl zu einer vernachlässigbar kleinen Umkehrzeit. Eine weitere Möglichkeit ist die Erhöhung des Abzugsfeldes in der Ionenquelle. Da die Ionen dann aber auch eine höhere Endgeschwindigkeit erhalten und schneller durch die Driftstrecke fliegen, bewirkt das gleichzeitig eine Verminderung der Massenauflösung. Eine längere Driftstrecke wirkt der Verschlechterung der Massenauflösung entgegen und kann diesen Effekt kompensieren. Ist ein apparativer Umbau aber nicht durchzuführen, so ist ein Kompromiß zwischen den beiden entgegengesetzt gerichteten Effekten zu finden.

Ein lineares Flugzeitmassenspektrometer wurde bei den PFI-PEPICO-Untersuchungen an der ALS verwendet, die in Kapitel 4.2 beschrieben werden.

Das reflektierende Flugzeitmassenspektrometer

Eine Weiterentwicklung dieses einfachen linearen Aufbaus ist das *reflektierende Flugzeitmassenspektrometer* oder auch *Reflektronflugzeitmassenspektrometer*, welches erstmals 1966 in einem russischen Patent von Mamyrin beschrieben wurde [57, 58]. Eine ausführliche Beschreibung der Vorteile eines Reflektronflugzeitmassenspektrometers mit einer Vielzahl an experimentellen Beispielen findet man in [56]. In Abbildung 2-5 ist ein reflektierendes Flugzeitmassenspektrometer schematisch dargestellt.

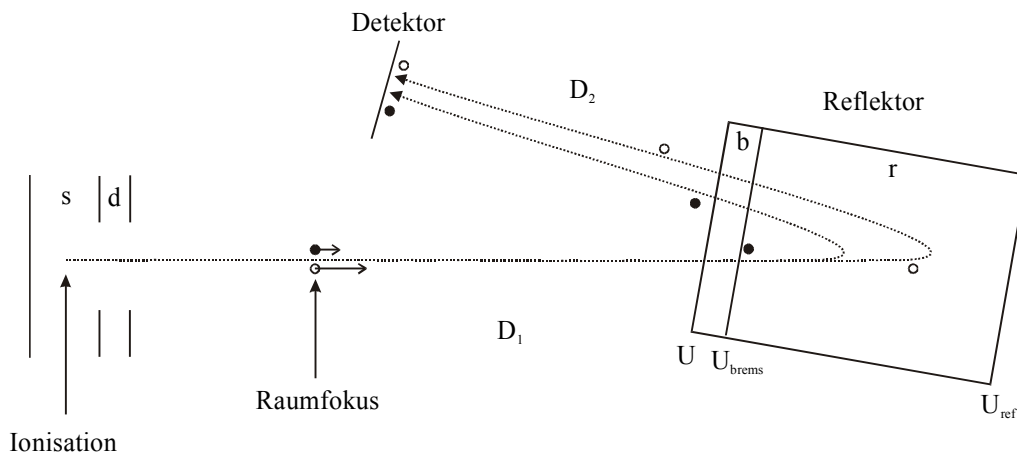


Abbildung 2-5 Schematische Darstellung eines Reflektronflugzeitmassenspektrometers. ●/○ bezeichnen Ionen mit unterschiedlichen kinetischen Startenergien.

Ein Reflektron besteht, im Vergleich zum linearen TOF, zusätzlich aus dem in der Driftstrecke positionierten Reflektor. Nach der Ionisation fliegen die Ionen durch die Beschleunigungsstrecke (s und d) und dann weiter in der ersten Driftstrecke (D₁) bis zum Raumfokus. Soweit ist der Aufbau dem eines linearen TOF ähnlich. Vom Raumfokus aus fliegen die Ionen nun jedoch weiter. Nach dem Verlassen der Driftstrecke dringen sie in den Reflektor ein. Hier werden sie in der Bremsstrecke (b) durch ein elektrisches Feld abgebremst und verlieren schließlich in der Reflektorstrecke (r) durch ein weiteres Feld ihre gesamte kinetische Energie, ehe sie in die entgegengesetzte Richtung wieder beschleunigt werden. Nach dem Verlassen des Reflektors durchfliegen die Ionen eine zweite Driftstrecke (D₂),

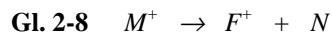
bevor sie den Detektor erreichen. Oftmals wird bei diesem zweistufigen Aufbau eine sehr kurze Bremsstrecke (b) verwendet ($b \ll r$).

In einem linearen TOF wird der Raumfokus der Ionenquelle optimalerweise auf den Detektor abgebildet [55]. Im Reflektronspektrometer dagegen liegt der Raumfokus der Ionenquelle in der ersten feldfreien Driftstrecke und wird optimalerweise von hier auf den Detektor abgebildet, um so bestehende kinetische Energieunterschiede zu kompensieren. Um die Funktionsweise eines Reflektrons nun zu verstehen, stelle man sich den Raumfokus der Ionenquelle als den Startpunkt für Ionen einer bestimmten Masse vor, in dem die Ionen lediglich *kinetische Energieunterschiede*, dargestellt durch die Kreise (\bullet/\circ) in Abbildung 2-5, besitzen. Die Ionen größter kinetischer Energie (\circ) erreichen den Reflektor als erstes und dringen am weitesten ein. Demnach haben sie eine größere Verweildauer im Reflektor als Ionen geringerer kinetischer Energie (\bullet), die den Reflektor zu einem späteren Zeitpunkt erreichen und weniger tief eindringen. Durch die geeignete Wahl der Spektrometergeometrie und der entsprechenden Spannungen kommen alle Ionen einer Masse dann zur selben Flugzeit am Detektor an. Man betreibt das Spektrometer dann in dem sogenannten Modus der *kinetischen Energiekompensation* [56]. Um eine gute Energiekompensation zu erhalten, werden die Ionen beim Eintritt in den Reflektor auf ca. 2/3 ihrer Gesamtenergie abgebremst. Ein wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang ist, daß die Minimierung der Umkehrzeit jetzt in der Ionenquelle erfolgen kann, die Kompensation der kinetischen Energieunterschiede aber im Reflektor passiert. Durch die Verwendung eines Reflektrons ist es möglich, eine sehr hohe Massenauflösung zu erreichen. Es wurden Experimente mit Werten von $R_{50\%} = 10000-35000$ [59, 60] beschrieben.

Ein reflektierendes Flugzeitmassenspektrometer wurde für die TPEPICO-Untersuchungen bei BESSY I verwendet, die in Kapitel 4.1 besprochen werden.

Reaktionen im Flugzeitmassenspektrometer

Die hohe Massenauflösung ist nicht der einzige Vorteil, den ein Reflektron gegenüber einem linearen TOF hat. Ein weiterer Vorteil wird bei der Untersuchung chemischer Reaktionen deutlich. In diesem Fall muß man zwischen den beiden Spektrometertypen und den Reaktionsorten in diesen Spektrometern unterscheiden. Allgemein kann der unimolekulare Zerfall eines Moleküliions M^+ in ein Fragmention F^+ und ein Neutralteilchen N nach Gl. 2-8 ausgedrückt werden.



Die Spektrometerregion, in der dieser Zerfall auftritt, ist von entscheidender Bedeutung. Man unterscheidet

- a) spontane Reaktionen
- b) verzögerte (metastabile) Reaktionen

Zerfallen die Ionen *spontan in der Ionenquelle*, so erhalten die Fragmentionen die gesamte Beschleunigungsenergie und erreichen den Detektor, entsprechend Gl. 2-6, bei kleinerer Flugzeit als die Mutterionen.

Interessanter sind Reaktionen, die verzögert ablaufen. Solche Prozesse werden im allgemeinen als *metastabile Reaktionen* bezeichnet. Sie können nun in verschiedenen Spektrometerregionen, je nach ihrer Verzögerungszeit, ablaufen. Man unterscheidet Zerfälle in der Beschleunigungsstrecke, Zerfälle in der ersten feldfreien Driftstrecke und Zerfälle im Reflektor. Da Reaktionen im Reflektor während dieser Untersuchungen nicht beobachtet wurden, werden sie hier auch nicht weiter behandelt. *Zerfälle in der Beschleunigungsstrecke* resultieren in einer Verteilung der kinetischen Energie des Fragmentes F^+ , welche nach Gl. 2-9 vom Ort des Zerfalls x abhängt.

$$\text{Gl. 2-9} \quad U_{F^+,acc} = U - \Delta U = \left(1 - \left(1 - \frac{m_{F^+}}{m_{M^+}} \right) \frac{x}{x_A} \right)$$

U steht für die gesamte kinetische Energie der Ionen. Die Strecke x_A bezeichnet die gesamte Beschleunigungsstrecke (erste und zweite Beschleunigungsstrecke). m_{F^+} und m_{M^+} bezeichnen die Massen der Fragment- bzw. Mutterionen. Bei einem Zerfall der Mutterionen am Ort x erlangen die entstehenden Fragmentionen eine um ΔU erniedrigte Gesamtenergie $U_{F^+,acc}$, d. h., sie erreichen eine niedrigere Geschwindigkeit. Sowohl im linearen TOF als auch im Reflektron kann man diese Zerfälle unter entsprechenden experimentellen Bedingungen anhand einer Asymmetrie des Fragmentionenpeaks bei größerer Flugzeit nachweisen. Zerfallene Ionen hingegen in der *ersten feldfreien Driftstrecke*, ändern die Fragmentionen ihre Geschwindigkeit nicht, erhalten aber eine diskrete kinetische Energie $U_{F^+,drift}$, die nach Gl. 2-10 nicht vom Ort des Zerfalls abhängt.

$$\text{Gl. 2-10} \quad U_{F^+,drift} = U - \Delta U = U \frac{m_{F^+}}{m_{M^+}}$$

In einem linearen TOF kommen solche Fragmentionen stets zur selben Flugzeit wie die Mutterionen am Detektor an, da sie dieselbe Geschwindigkeit haben. Somit ist es in diesem Fall nicht möglich, Informationen über den Zerfall zu erhalten. In einem Reflektron hingegen lassen sich diese Fragmentionen in einem zusätzlichen Peak fokussieren, da sie dieselbe kinetische Energie besitzen. Durch Variation der Brems- und Reflektorspannung läßt sich der Peak in der Flugzeitdomäne verschieben [56, 61]. Hierdurch ist es sogar möglich, ihn bei kleinerer oder größerer Flugzeit als den spontanen Tochterionenpeak zu erhalten. Durch die Berechnung der Ionenflugzeiten mit Hilfe der Flugzeitgleichungen [56] lassen sich alle erhaltenen Peaks eindeutig zuordnen.

Wie in Kapitel 4.1 detailliert beschrieben, lassen sich auf diesem Weg Informationen zur Kinetik des metastabilen Zerfalls in der Driftstrecke erhalten.

Das Quadrupolmassenspektrometer

Im Gegensatz zu einem Flugzeitmassenspektrometer werden die Massen in einem *Quadrupolmassenspektrometer (QMS)* physikalisch voneinander abgetrennt [62-64]. Das bedeutet, daß für die Aufnahme eines vollständigen Massenspektrums die verschiedenen Massen durchgeföhren werden müssen.

Ein Quadrupolmassenfilter besteht aus vier symmetrisch zur z-Achse angeordneten Stäben, von denen jeweils die gegenüberliegenden elektrisch leitend verbunden sind. Zwischen den Stabpaaren liegt die Spannung $2(U + V \cos \omega t)$, eine Gleichspannung U , der eine Wechselspannung V mit der Hochfrequenz ω überlagert ist. Auf diesem Weg wird innerhalb der Stäbe ein homogenes Quadrupolfeld aufgebaut². Bewegen sich die Ionen im Stabsystem in z-Richtung, so werden sie in dem Feld zu Schwingungen in der x- und y-Richtung angeregt. Die sogenannte Mathieu-Gleichung beschreibt dann die Bewegung der Ionen [64, 65]. Nach Lösen der Gleichung erhält man die Parameter a und q , die nach Gl. 2-11 und Gl. 2-12 definiert sind.

$$\text{Gl. 2-11} \quad a = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2}$$

$$\text{Gl. 2-12} \quad q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2}$$

Hier bedeutet e die Elementarladung, m ist die Ionenmasse, r_0 ist der Radius zweier gegenüberliegender Stäbe, U ist die Größe der Gleichspannung, V ist die Amplitude der Wechselspannung, und ω ist ihre Frequenz. Die Parameter definie-

² Um ein homogenes Quadrupolfeld auszubilden, müßten die Stäbe exakterweise hyperbolisch geformt sein. In der Praxis haben sich jedoch präzise gearbeitete zylindrische Stäbe bewährt, so daß auf die kompliziertere Fertigung hyperbolischer Stäbe verzichtet wird.

ren, ob die Schwingungsamplitude der Ionen begrenzt bleibt (stabile Flugbahn durch das Stabsystem) oder mit der Zeit zunimmt (instabile Flugbahn). Nun lässt sich ein Stabilitätsdiagramm aufstellen, welches in Abbildung 2-6 dargestellt ist.

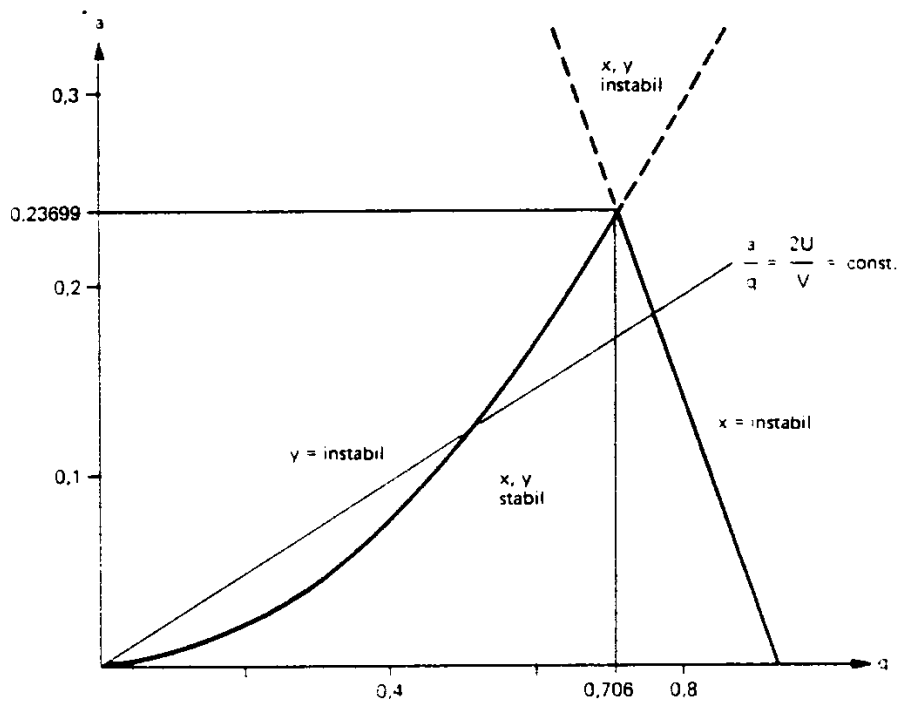


Abbildung 2-6 Stabilitätsdiagramm eines Quadrupolmassenfilters. Die Abbildung ist [66] entnommen.

Die Fläche, die unter den beiden Kurven liegt, kennzeichnet die stabile Region, in der die Ionen mathematisch stabile Trajektorien in dem Quadrupolfeld beschreiben. Wählt man ein konstantes Spannungsverhältnis U/V , so beschreibt eine vom Ursprung ausgehende Gerade mit der Steigung $a/q = 2 U/V$ den Arbeitsbereich. Jeder Masse m entspricht ein Punkt auf dieser Geraden. Ihr Schnitt mit den Grenzen des stabilen Bereichs gibt das q -Intervall an, innerhalb dessen Ionen entsprechender Massen auf stabilen Trajektorien durch das Massenfilter laufen. Ionen größerer Massen werden in y -Richtung instabil, Ionen kleinerer Massen in x -Richtung. Berührt die Gerade den stabilen Bereich an seiner Spitze, ist die größte Auflösung erreicht. Ein Spektrum erhält man nun, indem die Frequenz oder die

Spannung bei einem konstanten U/V-Verhältnis variiert wird. Hierbei ist die Auflösung ($m/\Delta m$) für alle Massen gleich.

Betrieibt man das Quadrupol auf der anderen Seite im „RF-only“-Modus, d. h., daß die DC-Spannung abgeschaltet ist, so liegt die Arbeitsbereichsgerade auf der q-Achse, und Ionen aller Massen fliegen auf stabilen Bahnen durch das QMS (keine Massendiskriminierung).

Es ist zu beachten, daß die herauszufilternden Ionen eine ausreichende Anzahl an HF-Perioden in dem Quadrupol durchlaufen müssen, damit ihre Bahn instabil wird. Das Diagramm in Abbildung 2-6 gilt streng genommen nur für eine unendlich lange Verweildauer im Quadrupol. Gl. 2-13 gibt die Mindestanzahl n der benötigten HF-Perioden für die noch zu trennende Masse m an.

$$\text{Gl. 2-13} \quad n = 3.5 \sqrt{\frac{m}{\Delta m}}$$

Damit die Ionen nicht zu schnell durch das Quadrupol fliegen, muß ihre Geschwindigkeit im Stabsystem limitiert sein. Sie darf bei einer Stablänge von L und einer Hochfrequenz von ω höchstens

$$\text{Gl. 2-14} \quad v_{z,\max} = \frac{L\omega}{n}$$

betragen. Für die maximale Energie der Ionen folgt dann:

$$\text{Gl. 2-15} \quad E_{z,\max} = 5.18 \cdot 10^{-9} \frac{L^2 \omega^2}{n^2} \frac{m}{\text{amu}}$$

Die größtmögliche Energie, welche die Ionen beim Eintritt in das Quadrupol besitzen dürfen, steigt also mit der Länge des Stabsystems und der Frequenz der

Hochfrequenz an. Für Ionen der Masse $m/z = 35$, einer Stablänge von 30 cm und einer Hochfrequenz von 2 MHz errechnet sich nach Gl. 2-17 eine maximale Energie von 150 eV, mit der die Ionen durch das Quadrupolmassenspektrometer fliegen dürfen.

Ein Quadrupolmassenspektrometer wurde bei den Untersuchungen der Ionen-Molekül-Reaktionen eingesetzt, die in Kapitel 4.3 besprochen werden.

2.4 Koinzidenztechniken zur Untersuchung unimolekularer Reaktionen

Bei der Photoionisation eines Moleküls setzt sich die innere Energie E_{in} des Ions aus folgenden Anteilen zusammen:

$$\text{Gl. 2-16} \quad E_{in} = h\nu + E_{th} - IE - E_{el}$$

Zur inneren Energie des Ions E_{in} trägt also die zugeführte Photonenenergie $h\nu$ sowie die thermische Energie E_{th} , die schon im Neutralteilchen gespeichert ist, bei. Die Ionisierungsenergie IE muß im Ionisierungsschritt aufgebracht werden, außerdem kann das Photoelektron einen bestimmten Anteil kinetischer Energie E_{el} abführen. Aus diesen Überlegungen folgt, daß es für die Bestimmung der inneren Energie des Ions nötig ist, alle Größen aus Gl. 2-16 zu bestimmen. Neben der Analyse des Ions muß auch das Photoelektron, genauer gesagt seine kinetische Energie, analysiert werden. Den koinzidenten Nachweis des Photoions und des aus demselben Ionisationsprozeß stammenden Elektrons nennt man *Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Spektroskopie* (PEPICO, photoelectron photoion coincidence) [67-72]. Diese Spektroskopiemethode wurde 1967 erstmals von Brehm und von Puttkamer beschrieben [67]. Man kann sich diese Technik also als eine Kombination der Photoelektronenspektroskopie (PES, photoelectron

spectroscopy) [73, 74] und der Photoionenmassenspektroskopie (PIMS, photoion mass spectrometry) [37, 75] vorstellen. Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der PEPICO-Spektroskopie sind in den Übersichtsartikeln [76, 77] beschrieben. Ein typisches PEPICO-Spektrometer besteht aus einem Ionenflugzeitmassenspektrometer und einem Elektronenenergieanalysator. In Kapitel 3 werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten detailliert besprochen.

Typischerweise kann die Ionenenergie E_{in} nach Gl. 2-16 auf zwei Arten variiert werden. Hält man die eingestrahlte Photonenenergie $h\nu$ konstant, indem man eine Gasentladungslampe, beispielsweise eine He-Lampe (He(I)-Linie bei 21.22 eV), verwendet [78] und analysiert Elektronen unterschiedlicher Energie [79], so erhält man eine Variation der Ionenenergien. Da hier Elektronen verschiedener kinetischer Energien gemessen werden, bezeichnet man diese Methode als *energetisches PEPICO*.

Die andere viel weiter verbreitete Methode, Ionenenergien zu variieren, besteht darin, eine konstante Elektronenenergie zu messen und die Photonenenergie zu ändern. Da die Ionisierungsenergien vieler Moleküle im VUV-Bereich liegen, benötigt man eine in diesem Frequenzbereich durchstimmbare Lichtquelle. Eine für solche Zwecke gebräuchliche Lichtquelle ist die *Wasserstofflampe* [78]. Es handelt sich hierbei um Emissionslinien des Wasserstoffs, die sich von 7 - 14.5 eV erstrecken. Da die Linien dieses Viellinienspektrums teilweise sehr dicht beieinander liegen, bezeichnet man diese Lichtquelle auch als pseudokontinuierlich. Wird das Licht der Wasserstofflampe in einem Monochromator nun noch spektral zerlegt, kann die Photonenenergie im o. g. Bereich durchgestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Wellenlänge durchzufahren, bietet die *Synchrotronstrahlung*. Diese Strahlung wird von sehr schnellen Elektronen erzeugt, die auf einer Kreisbahn fliegen und dabei Lichtquanten abstrahlen. Man erhält so eine Lichtquelle, die Licht in einem Bereich von ca. 2 - 5000 eV emittiert. Auch diese Strahlung muß noch in einem Monochromator spektral zerlegt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Synchrotronstrahlung findet sich in Kapitel 3. Da dieses Licht natürlich nicht ohne weiteres im Labor erzeugt werden

kann, erfordert die Verwendung der Synchrotronstrahlung aufgrund des Apparaturtransportes einen höheren logistischen Aufwand.

TPEPICO

Hat man nun die Möglichkeit, die Photonenenergie durchzustimmen, bleibt die Frage, welche Elektronenenergie analysiert werden soll. Hier hat es sich gezeigt, daß Elektronen ohne kinetische Energie, sogenannte Nullvoltelektronen, günstige Eigenschaften haben [70]. Diese Methode ist unter dem Namen *Threshold PEPICO*³ (TPEPICO) [70, 72] bekannt. Oft wird die Selektion der Nullvoltelektronen in einem Elektronenenergieanalysator durchgeführt, der nach dem Prinzip der Raumwinkeldiskriminierung arbeitet. Dieser Raumwinkelanalysator (steradian analyzer) ist so aufgebaut, daß Nullvoltelektronen transmittiert, kinetische Elektronen hingegen diskriminiert werden und verloren gehen [80, 81]. Dabei macht man sich die Tatsache zunutze, daß die Trajektorien der Elektronen in einem elektrischen Feld von ihren kinetischen Startenergien abhängen. Die Wahl der elektrischen Felder ist also von entscheidender Bedeutung. Die Transmissionsfunktionen solcher Analysatoren sind detailliert beschrieben [80-82]. Typische Transmissionsfunktionen für verschiedene Beschleunigungsenergien der Elektronen E_g sind in Abbildung 2-7 dargestellt.

³ Threshold steht für Schwelle. Threshold-Photoelectron bezeichnet Schwellen- oder Nullvoltelektronen.

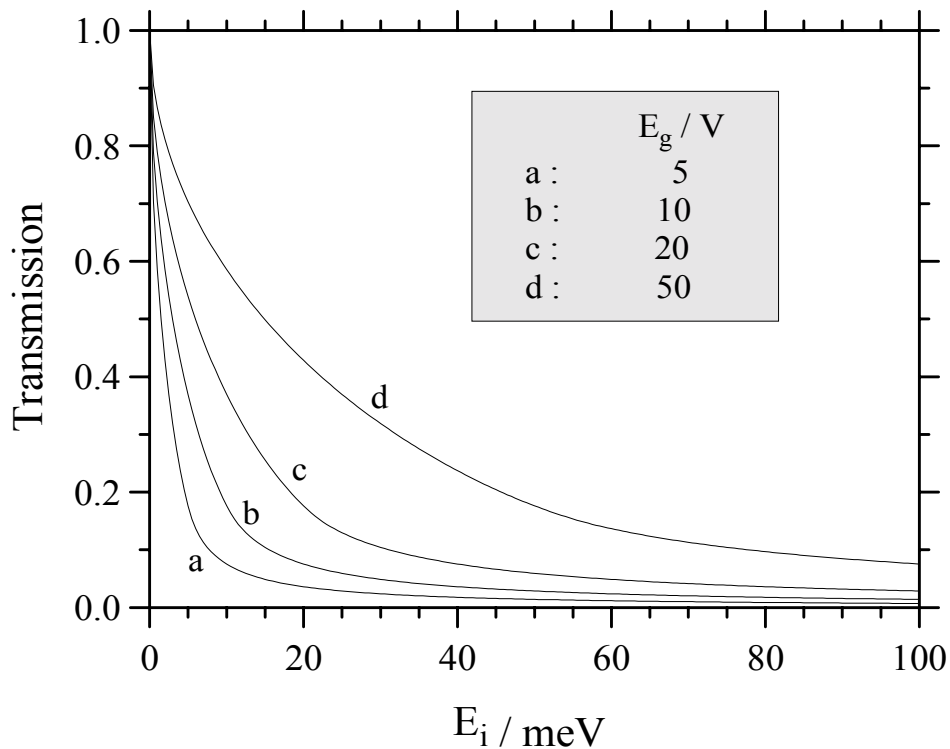


Abbildung 2-7 Typische Transmissionsfunktionen eines Raumwinkeldiskriminators für verschiedene Beschleunigungsenergien E_g der Elektronen. Diese Abbildung ist [83] entnommen.

Die Transmissionsfunktionen sind gegen die kinetischen Startenergien der Elektronen E_i aufgetragen. Man erkennt, daß die Transmissionsfunktion entscheidend von der Beschleunigungsenergie E_g der Elektronen abhängt. Ganz allgemein kann man sagen, daß die Diskriminierung kinetischer Elektronen besser wird, je kleiner die Beschleunigungsenergien sind. Bei kleinen Beschleunigungsenergien fällt die Transmissionsfunktion mit steigender kinetischer Startenergie der Elektronen zwar stark ab, sie ist aber selbst für große Startenergien der Elektronen nicht zu vernachlässigen. Das liegt daran, daß Elektronen, die einen Geschwindigkeitsvektor in Richtung der Spektrometerachse besitzen, immer transmittiert werden. Diese Elektronen erfahren keine Raumwinkeldiskriminierung, und dabei ist es egal, ob ihr Geschwindigkeitsvektor in oder entgegengesetzt zur Detektorrichtung liegt. Dieser Teil kinetischer Elektronen wird als heißer Elektronenschwanz (hot electron tail) bezeichnet und ist je nach experimentellen Bedingungen mehr oder weniger ausgeprägt.

Die TPEPICO-Methode zeichnet sich, im Gegensatz zu der energetischen PEPICO-Methode, durch Beiträge resonanter Autoionisation aus. So können mit dieser Methode Zustände populiert werden, die bei der direkten Ionisation im Frank-Condon-Gap liegen. Zusätzlich ist die Sammlungseffizienz von Nullvoltelektronen deutlich höher als von energetischen Elektronen. Die Sammlungseffizienzen sind definiert als

$$\text{Gl. 2-17} \quad CE_{e^-} = \frac{C_c}{C_{i^+}}$$

$$\text{Gl. 2-18} \quad CE_{i^+} = \frac{C_c}{C_{e^-}}$$

CE_{e^-} und CE_{i^+} bezeichnen die Sammlungseffizienzen der Elektronen bzw. der Ionen, C_c die absolute Koinzidenzrate, C_{i^+} die der Ionen und C_{e^-} die der Elektronen. Um eine hohe Sammlungseffizienz zu erreichen, ist es beim Ionennachweis sinnvoll, bei großen Feldern zu arbeiten. Für eine gute Elektronenenergieauflösung ist es hingegen wünschenswert, bei möglichst kleinen Feldern zu arbeiten, so daß man hier einen Kompromiß eingehen muß. Seit Einführung der TPEPICO-Technik werden diese Untersuchungen klassischerweise in einem statischen Feld für den Ionen- und Elektronennachweis durchgeführt. Gerade für die Untersuchung von freigesetzter kinetischer Energie bei Reaktionen (KER, kinetic energy release) [84, 85] und der Analyse dieser Energieverteilung (KERD, kinetic energy release distribution) [86, 87] bieten sich statische Felder an, da dann die Ionenflugzeiten leicht zu berechnen und die Peakform einfach zu analysieren sind [85].

Die Gesamtauflösung eines Experimentes setzt sich aus Beiträgen aller in Gl. 2-16 aufgeführten Größen zusammen. Wichtige Beiträge liefern die Lichtauflösung und die Elektronenenergieauflösung. Wird mit Synchrotronstrahlung gearbeitet, was in der vorliegenden Arbeit der Fall ist, hängt die Lichtauflösung stark von der Synchrotronstrahlungsquelle, dem Aufbau des Strahlrohrs und des Monochroma-

tors ab. Die Elektronenenergieauflösung hingegen hängt von dem Aufbau des Elektronenanalysators und der Elektronenenergieanalysemethode ab. Als Limitierung der Auflösung eines TPEPICO-Experimentes mit statischen Feldern, kann man den heißen Elektronenschwanz ansehen. Kleine Felder in der Ionenquelle verringern den Anteil des heißen Elektronenschwanzes. Dabei ist aber zu beachten, daß bei zu kleinen Feldern die Ionen nicht mehr effizient nachgewiesen werden können. Als Kompromiß haben sich Felder von 20 - 50 V/cm in der Ionenquelle bewährt. Die Auflösung eines solchen Aufbaus beträgt dann typischerweise 50 - 100 meV.

PEPICO mit Elektronenflugzeitanalyse

In den letzten Jahren haben sich die Methoden in der Koinzidenzspektroskopie stark weiterentwickelt, was nicht zuletzt auf der Entwicklung neuer Techniken in der Photoelektronenspektroskopie beruht. Aus diesem Grund wird auf den Elektronennachweis in diesem Kapitel besonderen Wert gelegt.

Zu einer deutlich verbesserten Elektronenenergieauflösung gelangt man unter Verwendung eines gepulsten Feldes. Es sind sowohl TPES-Untersuchungen mit kontinuierlichen Lichtquellen und gepulsten Feldern [88] als auch mit gepulsten Lichtquellen und statischen Feldern durchgeführt worden [89]. Erst die Kombination von gepulster Lichtquelle und gepulsten Feldern bringt jedoch eine deutliche Verbesserung der Auflösung [90] und führt auf die heute verbreitete *zero-kinetic-energy-photoelectron-(ZEKE-PE) spectroscopy* [91].

Ein wesentlicher Punkt bei dieser Methode ist, daß während der Licht-Materie-Wechselwirkung kein oder nur ein sehr kleines elektrisches Feld in der Ionenquelle (IQ) anliegt. Man kann sich vorstellen, daß sich die gebildeten Photoelektronen mit kinetischer Energie in isotroper Verteilung vom Ionisationszentrum wegbewegen, und nur die Nullvoltelektronen dort verharren. Schaltet man nach

einer Verzögerungszeit Δt das Abzugsfeld für den Elektronennachweis an, haben die kinetischen Elektronen den Ionisationsraum verlassen, und die zurückgebliebenen Nullvoltelektronen werden von dem Feldpuls beschleunigt und am Detektor nachgewiesen. Erreichen auch kinetische Elektronen den Detektor, so haben sie eine deutlich andere Flugzeit als die Nullvoltelektronen. Diesen Flugzeitunterschied kann man sich zunutze machen, indem man nur das Elektronensignal der Nullvoltelektronen durch das Setzen eines entsprechenden Zeitfensters akzeptiert. Auf diesem Weg kann man sehr hohe Auflösungen erreichen, die nur noch durch die Bandbreite der verwendeten Lichtquelle limitiert sind. Dabei sind die Eigenschaften der Lichtquelle nicht zu vernachlässigen. Für die Durchführung solcher Experimente eignen sich nur gepulste Lichtquellen, bei denen die Wahl der Verzögerungszeit zwischen dem Ionisationszeitpunkt und dem Abzugspuls variabel ist. Bei laserspektroskopischen Untersuchungen bestehen - aufgrund der im allgemeinen niedrigen Repetitionsraten von < 100 Hz - keine Probleme, und es können theoretisch Verzögerungszeiten von bis zu Millisekunden eingestellt werden. Das bedeutet, es ist möglich zu warten, bis die kinetischen Elektronen den Ionisationsraum verlassen haben. Einige Betriebsmodi der Synchrotronstrahlung (siehe Kapitel 3) eignen sich auch für solche zeitaufgelösten Untersuchungen, obwohl sich die Zeitstruktur der Strahlungsquelle deutlich von denen der Laser unterscheidet. Die Synchrotronstrahlung ist eine schnellrepetierende Strahlungsquelle, typischerweise im MHz-Bereich. Das bedeutet, daß man im besten Fall eine Dunkelphase von einigen 100 ns zur Verfügung hat. Es hat sich nun aber gezeigt, daß eine Verzögerungszeit < 100 ns ausreicht, um die Trennung der kinetischen von den Nullvoltelektronen in der Flugzeitdomäne durchzuführen [92]. Auf diesem Weg ist die *ZEKE-PEPICO-Technik* [92, 93] entwickelt worden. Ein verzögerter Feldpuls sorgt bei dieser Technik für die Beschleunigung der Nullvoltelektronen und der Ionen. Arbeitet man beim Elektronennachweis im Gegensatz zur *ZEKE-PEPICO-Technik* nur noch mit kleinen statischen Feldern von wenigen V/cm, so lassen sich auch auf diese Weise die Nullvoltelektronen durch das Setzen eines Zeitfensters von den kinetischen Elektronen, die den Detektor zu einer anderen Flugzeit erreichen, trennen. Die Koinzidenzmethode, die sich hieraus entwickelt hat, wird *TPEPICO mit Elektronenflugzeitdiskriminierung* genannt. Die Ionen,

deren Bewegung in diesem kleinen Feld vernachlässigbar ist, werden nach der Detektion des Nullvoltelektrons mit Hilfe eines hohen Feldpulses beschleunigt und im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen.

Bei den bisher vorgestellten PEPICO-Techniken werden die prompt gebildeten Ionen und Elektronen analysiert, d. h., daß aufgrund der Photonenanregung die Ionisierung kurz oberhalb der Ionisationsschwelle erfolgt. Es gibt aber noch eine weitere Möglichkeit, Koinzidenzmessungen durchzuführen. Bei der gepulsten Feldionisation (PFI, pulsed field ionization) regt man die Moleküle mit Hilfe eines Lichtpulses kurz unterhalb ihrer Ionisierungsenergie in hoch angeregte Rydbergzustände an. Diese Rydbergzustände können eine sehr lange Lebensdauer haben [42]. Wartet man nach der Lichanregung lange genug oder legt ein kleines elektrisches Feld an, um die direkt gebildeten Elektronen und Ionen aus dem Ionisationsraum zu entfernen, kann man nach der Verzögerungszeit Δt einen Feldpuls anlegen, der die hochangeregten Rydbergmoleküle selektiv ionisiert. Die Ionisation erfolgt aufgrund des Stark-Effektes, da sich die Energieniveaus der Rydbergmoleküle aufgrund des Feldeinflusses absenken. Durch das Setzen eines Zeitfensters für den Elektronennachweis lassen sich die PFI-Elektronen selektiv nachweisen und so von den direkt gebildeten Elektronen trennen. Dieser PE-Nachweis wird als gepulste Feldionisation-Photoelektronen (PFI-PE) Spektroskopie [42, 44] bezeichnet. Die Kombination des Elektronennachweises mit dem Ionennachweis führt zu der Entwicklung der PFI-PEPICO-Technik [94]. Hier tritt wieder das Problem der gepulsten Lichtquelle auf. PFI-PE-Untersuchungen werden oft mit Lasern durchgeführt, so daß lange Verzögerungszeiten eingestellt werden können. Die Koinzidenzmethode wird hingegen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt, so daß man bei der Wahl der Verzögerungszeit wieder beschränkt ist. Bei dieser Koinzidenztechnik kann jedoch gezeigt werden [83, 94], daß die PFI-Elektronen von den direkt gebildeten Elektronen in der Flugzeitdomäne getrennt werden können. Die Auflösung, mit der PFI-Elektronen nachgewiesen werden können, ist einerseits durch die Energieunschärfe in der optischen Anregung begrenzt [43]. Andererseits ist die Größe des Feldpulses entscheidend für die Energieverteilung der ionisierten Rydbergmoleküle.

Schließlich sei auf die Problematik der Energieverschiebung hingewiesen. Die Energien der Zustände scheinen bei PFI-Untersuchungen im Gegensatz zu Untersuchungen, bei denen direkt gebildete Elektronen nachgewiesen werden, zu klein zu sein. Das erklärt sich aus der Tatsache, daß die Rydbergzustände kurz unterhalb der Ionisierungsschwelle gebildet und erst durch das Anlegen des Feldpulses ionisiert werden. Es existiert eine Abhängigkeit von der Energieverschiebung zu der Höhe des angelegten Feldes, aus deren Analyse die Ionisierungsenergie ohne Feld extrahiert werden kann (siehe Kapitel 2.2).

2.5 Methodik zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen

Einer Ionen-Molekül-Reaktion ist zwangsläufig ein Stoß beider Teilchen vorausgegangen. Das Gebiet der Moleküldynamik befaßt sich mit Stoßprozessen und belegt ein wichtiges Teilgebiet der heutigen Forschung [95]. Prinzipiell kann man drei verschiedene Stoßarten unterscheiden. Beim *elastischen Stoß* strukturloser Teilchen werden die Teilchen nur von ihrer Bahn abgelenkt. Beim *inelastischen Stoß* kann zusätzlich auch Energie übertragen werden. Und schließlich kann beim *reaktiven Stoß* die Energieübertragung auch noch zu einer Reaktion führen. Für die Beschreibung eines Stoßes zweier Teilchen im dreidimensionalen Raum ist die Angabe von $2 \cdot 3 = 6$ skalaren Koordinaten als Funktion der Zeit nötig. Diese Beschreibung beruht auf den Laborkoordinaten und wird folglich als Laborsystem (lab) bezeichnet. Während des Stoßes jedoch hängen die Kräfte beider Teilchen nur von ihrem Abstandsvektor ab. Daher ist es sinnvoll, die relativen Bewegungen der Teilchen bezogen auf ihren Schwerpunkt anzugeben. Nur wenn die Relativbewegung der Teilchen genug Stoßenergie liefert, kann es zur Reaktion kommen, und dabei ist nicht wichtig, wie schnell sich die Teilchen im Laborsystem bewegen. Auf diesem Wege gelangt man zum sogenannten Schwerpunktsystem (c.m., center of mass). Die Transformation der wichtigsten Koordinaten vom lab- ins

c.m.-System soll hier durchgeführt werden. Detaillierte und übersichtliche Abhandlungen findet man in der Literatur [96-98].

Sind die Geschwindigkeiten der Teilchen i ($i = 1, 2$) im lab-System durch v_1 und v_2 gekennzeichnet und kennzeichnen u_1 und u_2 die entsprechenden Geschwindigkeiten im c.m.-System, so kann die Geschwindigkeit des Schwerpunktes im Laborsystem v_{ms} durch Gl. 2-19 ausgedrückt werden.

$$\text{Gl. 2-19} \quad v_{ms} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}$$

Der Zusammenhang zwischen den beiden Koordinatensystemen wird nun durch Gl. 2-20 hergestellt.

$$\text{Gl. 2-20} \quad v_i = v_{ms} + u_i$$

Die relative Stoßenergie im c.m.-System ist dann nach Gl. 2-21 definiert.

$$\text{Gl. 2-21} \quad E_{c.m.} = \frac{1}{2} \frac{\mu}{N_A} (u_1 - u_2)^2$$

Dabei ist $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ die reduzierte Masse des Systems.

Langevin-Theorie

Eine grundlegende Theorie zur Dynamik eines Stoßes unpolarer Moleküle mit Ionen wurde theoretisch schon 1905 von Langevin entwickelt [99]. Dieses Modell gilt für *exotherme Ionen-Molekül-Reaktionen*, die keine Hinderung durch eine

Schwelle erfahren und wird auch *Langevin-Theorie*, *Einfang-Modell* oder *reine Polarisations-Theorie* genannt. Die Ableitung ist informativ und wird hier nachvollzogen. Nähere Informationen sind in den Standardwerken der Reaktionsdynamik [96, 97] zu erhalten.

Beide Teilchen werden als Punktladungen angesehen, die keine innere Energie besitzen. Das Ion wechselwirkt mit dem Molekül über ein ioneninduziertes Dipolpotential $V(r)$.

$$\text{Gl. 2-22} \quad V(r) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{r^4}$$

Hier bedeutet α die Polarisierbarkeit des Moleküls, und q bezeichnet die Ladung des Ions. Die relative Gesamtenergie E_r des Systems berechnet sich nach Gl. 2-23 aus der Summe der kinetischen Energie $E(r)$ und der potentiellen Energie $V(r)$.

$$\text{Gl. 2-23} \quad E_r = \frac{1}{2} \mu v^2 = E_{kin}(r) + V(r)$$

Den kinetischen Energieterm kann man in seinen translatorischen und rotatorischen Anteil aufteilen:

$$\text{Gl. 2-24} \quad E_{kin}(r) = E_{rot}(r) + E_{trans}(r)$$

In Gl. 2-24 bezeichnet $E_{trans}(r)$ die Translationsenergie, und $E_{rot}(r)$ ist die relative Rotationsenergie der Teilchen. Für die Rotationsenergie läßt sich nun schreiben:

$$\text{Gl. 2-25} \quad E_{rot}(r) = \frac{L^2}{2\mu r^2} = \frac{\mu v^2 b^2}{2r^2} = \frac{E_r b^2}{r^2}$$

L bezeichnet den klassischen Drehimpuls beider Teilchen und b den klassischen Stoßparameter. Die relative Gesamtenergie des Systems kann schließlich umgeformt werden, so daß gilt:

$$\text{Gl. 2-26} \quad E_r = E_{\text{trans}}(r) + E_{\text{rot}}(r) + V(r) = E_{\text{trans}}(r) + V_{\text{eff}}(r)$$

Folglich ist das effektive Potential $V_{\text{eff}}(r)$ der Teilchen definiert als

$$\text{Gl. 2-27} \quad V_{\text{eff}}(r) = E_r \frac{b^2}{r^2} - \frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{r^4}$$

Für die Kollision von N_2^+ mit N_2 ist eine instruktive Auftragung des effektiven Potentials $V_{\text{eff}}(r)$ gegen den Abstand r in Abbildung 2-8 gezeigt.

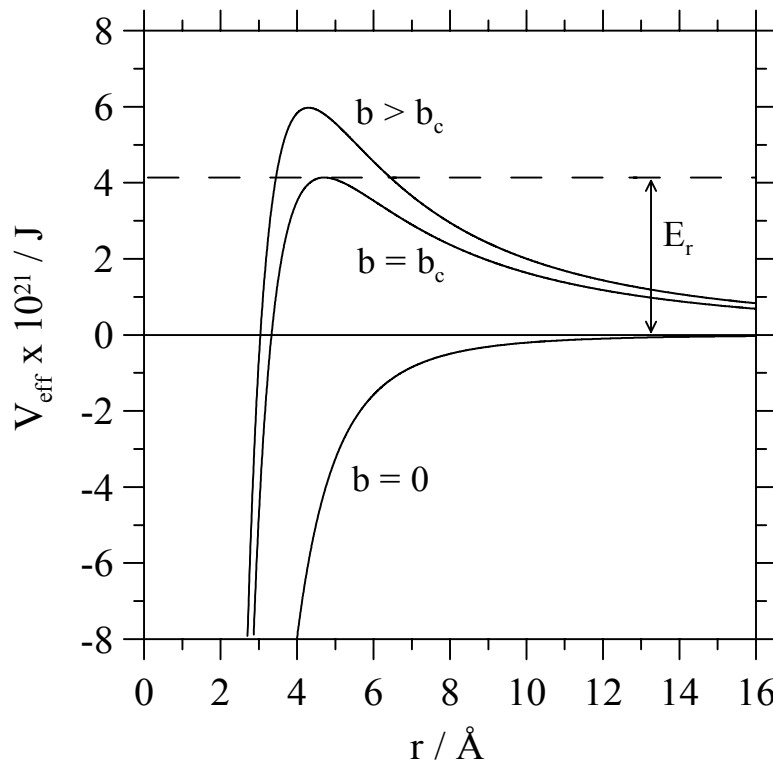


Abbildung 2-8 Effektives Potential $V_{\text{eff}}(r)$ der Wechselwirkung zwischen Ion und unpolarem Molekül bei Variation des Abstandes für die Kollision von N_2^+ mit N_2 .

Es sind drei Potentialkurven verschiedener Stoßparameter b ($b = 0$, $b = b_c$ und $b > b_c$) bei konstanter Gesamtenergie E_r aufgetragen. Die Gesamtenergie E_r ist als gestrichelte Linie zu erkennen. Hier wurde thermische Energie angenommen. Für $b = 0$ ist das Potential über den gesamten Abstandsbereich attraktiv. Für $b > 0$ verhält es sich anders. Jetzt erkennt man den Einfluß des Zentrifugalterms $E_r b^2/r^2$, der an Bedeutung gewinnt. Es entsteht die sogenannte Zentrifugalbarriere. Bleibt das Maximum der Zentrifugalbarriere unterhalb von E_r , können sich die Teilchen nähern und miteinander reagieren. In diesem Fall wird eine Reaktionswahrscheinlichkeit von eins angenommen. Für den Spezialfall, daß die Höhe der Zentrifugalbarriere gleich E_r wird ($b = b_c$), wird $V_{\text{eff}}(b_c) = E_r$. Es folgt aus Gl. 2-26, daß $E_{\text{trans}}(r) = 0$ wird. Die Teilchen umkreisen sich dann idealerweise in einem konstanten Abstand r_c , man spricht von *orbital capture*. Steigt der Stoßparameter weiter an, so reicht die Energie nicht mehr aus, um die Barriere zu passieren. Die Teilchen werden schon bei großen Abständen gestreut und können nicht miteinander reagieren⁴.

Nach diesen Ausführungen wird deutlich, daß b_c der größte Stoßparameter ist, bei dem eine Reaktion noch stattfinden kann. Nun ist es möglich, den maximalen Wirkungsquerschnitt $\sigma_c(v)$ auszurechnen.

$$\text{Gl. 2-28} \quad \sigma_c(v) = \pi b_c^2 = \pi q \sqrt{\frac{2\alpha}{E}}$$

In Gl. 2-28 berechnet sich der Wert von b_c zu $b_c = \sqrt[4]{\frac{2q^2\alpha}{E}}$. Das bedeutet, der Wirkungsquerschnitt ist abhängig von der Stoßenergie, demnach auch von der Geschwindigkeit der Teilchen. Schließlich läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k_L nach Gl. 2-29 berechnen.

⁴ Die einzige Möglichkeit, wie die Teilchen trotzdem die Barriere überwinden können, ist das quantenmechanische Tunneln, das in diesem Modell aber nicht berücksichtigt wird.

$$\text{Gl. 2-29} \quad k_L = v\sigma_c = v\pi q \sqrt{\frac{2\alpha}{E}} = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}$$

Die Theorie sagt also voraus, daß der Reaktionsquerschnitt σ_c proportional zu $E^{-1/2}$ sein soll⁵, was durch Untersuchungen auch bestätigt ist [101]. Die Geschwindigkeitskonstante hingegen wird als unabhängig von der Relativgeschwindigkeit der Teilchen und demnach der Stoßenergie vorhergesagt. In erster Näherung bezeichnet k_L die Obergrenze für exotherme Ionen-Molekül-Reaktionen ohne energetische Barriere, bei denen das Molekül kein permanentes Dipolmoment hat. Diese Ableitung gilt für kleine Stoßenergien. Bei hoher Stoßenergie sollte der Wirkungsquerschnitt nach Gl. 2-28 gegen Null gehen. Trotz der Beschränkung der Theorie auf wenige Annahmen, gibt sie die obere Grenze der Geschwindigkeitskonstante vieler Ionen-Molekül-Reaktionen richtig wieder. Bei der Beschreibung vieler Ionen-Dipol-Wechselwirkungen unterschätzt die Langevin-Theorie jedoch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, so daß für diesen Reaktionstyp erweiterte Theorien entwickelt worden sind. Theorien, wie die ADO-Theorie (average dipole orientation theory) [96], basieren auf der Langevin-Theorie und berücksichtigen zusätzlich permanente Dipolmomente der Moleküle. In der AQO-Theorie (average quadrupole orientation theory) [96] werden auch noch die Quadrupolmomente der Dipol-Moleküle berücksichtigt. Auf diesem Weg gelangt man zu einer immer exakteren Beschreibung der Ionen-Dipol-Wechselwirkung. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen der Ionen-Molekül-Reaktionen ist das Ethen als ungeladener Stoßpartner verwendet worden. Da in diesem Molekül kein permanentes Dipolmoment vorliegt, können diese Ionen-Molekül-Reaktionen in erster Näherung mit der Langevin-Theorie beschrieben werden.

Für die Untersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen stehen eine Vielzahl von experimentellen Techniken zur Verfügung. In der Literatur finden sich sehr übersichtliche Zusammenfassungen der verschiedenen Methoden [102, 103].

⁵ Endotherme Reaktionen zeigen hingegen im allg. einen Anstieg des Reaktionsquerschnittes, sobald die Schwelle überwunden ist [100].

