

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit wurde die Energetik und die Kinetik elementarer Ionenreaktionen in der Gasphase untersucht.

Eine zentrale Rolle nimmt hier das Ethenion ein. Der energetisch niedrigste Reaktionskanal ist die Abspaltung von molekularem Wasserstoff. Es sind die Reaktionen $\text{C}_2\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ sowie die des isotopen Ions $\text{C}_2\text{D}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{D}_2^+ + \text{D}_2$ unter Verwendung der Koinzidenzmethode TPEPICO mit Elektronenflugzeitdiskriminierung in einem Reflektronenflugzeitmassenspektrometer untersucht worden. Als ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen konnte erstmals die Metastabilität der Reaktionen in einem Experiment mit energieselektierten Ionen nachgewiesen werden. Beide Reaktionen laufen nur in einem sehr engen Energiebereich metastabil ab, was hohe Anforderungen an die Energieauflösung des Experimentes stellt. Durch die Analyse der Breakdownkurven sind für beide Reaktionen die vollständigen $k(E)$ -Kurven von der Reaktionsschwelle bis ca. $k = 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ erhalten worden. Die Auftrittsenergien bei 0 K sind $AE(\text{C}_2\text{H}_2^+) = 13.135 \text{ eV}$ und $AE(\text{C}_2\text{D}_2^+) = 13.233 \text{ eV}$. An den Reaktionsschwellen haben die Geschwindigkeitskonstanten Werte von $k = 7.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und $k = 2.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Der Großteil der Energieverschiebung der Reaktionsschwellen gegeneinander kann auf die Differenzen der Nullpunktschwingungsenergien zurückgeführt werden. Ob die restliche Verschiebung auf Streuung von H/D-Atomen an einer Potentialbarriere beruht, kann nur spekuliert werden. Ausführliche Rechnungen könnten hier Aufschluß geben. Da die für solche Rechnungen erforderlichen Parameter nicht zugänglich sind, konnte eine solche Rechnung bisher noch nicht durchgeführt werden.

Der nächsthöhere Reaktionskanal der Ethenionen ist die H-Abspaltung $C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_3^+ + H$. Auch diese Reaktion ist mit dem Reflektronflugzeitmassenspektrometer untersucht worden und konkurriert in dem untersuchten Energiebereich mit der H_2 -Abspaltung. Es konnte das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt und gezeigt werden, daß die H-Abspaltung bei großen Photonenenergien der dominierende Reaktionskanal ist. Die Auftrittsenergie $AE(C_2H_3^+) = 13.218 \text{ eV}$ konnte bestimmt werden. Die Auftrittsenergie der $C_2H_3^+$ -Ionen liegt ca. 80 meV über der der $C_2H_2^+$ -Ionen. So konnte ein Beitrag zu der kontrovers diskutierten Frage, ob die Ionen-Molekül-Reaktion $C_2H_2^+ + H_2 \rightarrow C_2H_3^+ + H$ nun endotherm oder exotherm abläuft, gegeben werden.

Die Anwendung einer weiteren spektroskopischen Methode, der PFI-PEPICO-Technik, erlaubt die Untersuchung von chemischen Reaktionen bei einer hohen optischen Auflösung von ca. 1 meV. Diese Untersuchungen wurden an der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley, Kalifornien, durchgeführt. Im Gegensatz zu der TPEPICO-Methode erfolgt die Ionisation hier mit Hilfe der gepulsten Feldionisation. So wurde die Energetik verschiedener unimolekularer Zerfallsreaktionen bei hoher Auflösung untersucht. Beispielfhaft wurde die H-Abspaltung aus dem Methan $CH_4 + h\nu \rightarrow CH_3^+ + H + e^-$ detailliert besprochen. Als wichtiges Ergebnis dieser Untersuchung ist festzuhalten, daß die 0 K Dissoziationsschwelle direkt aus den Breakdownkurven abgelesen werden kann und gerade bei der Energie liegt, bei der das Mutterionensignal verschwindet. Die Dissoziationsschwelle $AE(CH_3^+) = (14.323 \pm 0.001) \text{ eV}$ dieser Reaktion konnte mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Die Genauigkeit liegt deutlich über der anderer Methoden. Zusätzlich wurde auch wieder die H_2 -Abspaltung aus Ethen untersucht. Hierbei hat es sich gezeigt, daß die Bestimmung von Dissoziationsenergien mit der PFI-PEPICO-Methode auf schnelle Reaktionen ($k > 10^7 \text{ s}^{-1}$) beschränkt ist. Da das Experiment eine Zeitauflösung von ca. 10^{-7} s hat, sind die Spektren der an der Schwelle langsamen H_2 -Abspaltung aus Ethen nicht mehr ausschließlich durch die Energetik, sondern auch durch die Kinetik der Reaktion,

bestimmt. Die erhaltenen Breakdownkurven lassen sich also nur mit Informationen bezüglich der Reaktionskinetik analysieren. Der wichtige Punkt hierbei ist, daß bei den PFI-Experimenten die Ionisierung durch den verzögerten Feldpuls geschieht, die Kinetik aber im hochangeregten molekularen Rydbergzustand abläuft. Hat man es nun mit einer langsamen Reaktion zu tun, so gibt nur der bis zur Ionisation durch den Feldpuls zerfallene Ionenanteil das Tochterionensignal, der Rest wird als Mutterion nachgewiesen. Das ist der Grund, warum in der Breakdownkurve das Mutterionensignal über der Reaktionsschwelle nicht vollkommen verschwindet. Mit diesen Informationen und den Ergebnissen über die Kinetik der Reaktion ist es gelungen, die Breakdownkurven erfolgreich zu simulieren. Um kinetische Reaktionsstudien bei einer hohen spektralen Auflösung durchzuführen, ist es für zukünftige Experimente an der ALS interessant, mit einem Reflektronflugzeitmassenspektrometer zu arbeiten.

Weiterhin wurden auch Ionen-Molekül-Reaktionen untersucht. Bei der Ionen-erzeugung wurde auf die REMPI-Technik zurückgegriffen, die es erlaubt, bestimmte Ionen in gut definierten Quantenzuständen zu erzeugen. Auf diesem Wege gelangt man zu zustandsselektierten HCl^+ -Ionen im Ionengrundzustand. Die Reaktion dieser Ionen mit Ethenmolekülen wurde in einer hierfür aufgebauten Apparatur untersucht, und es konnten verschiedene Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Bemerkenswerterweise sind mehrere Reaktionskanäle zugänglich. Als Hauptprodukte werden C_2H_2^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , sowie C_2H_5^+ -Ionen identifiziert. Dabei ist eine deutliche Abhängigkeit der Produktionsverteilung von der Teilchenzahldichte zu beobachten. Nach der Aufstellung von sechzehn Reaktionsgleichungen, die die Bildung der Ionen beschreiben, konnten die entsprechenden Geschwindigkeitszeitgesetze gebildet werden. Diese Differentialgleichungen wurden numerisch gelöst und es ist gelungen, Geschwindigkeitskonstanten für die Ionen-Molekül-Reaktionen zu erhalten. Die größte Geschwindigkeitskonstante von $k = 9.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ besitzt die charge-transfer-Reaktion $\text{HCl}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{HCl}$.

Auch der Einfluß der Rotationsenergie auf Ionen-Molekül-Reaktionen wurde untersucht. Es wurden Reaktionen durchgeführt, wobei die HCl^+ -Ionen in den verschiedenen Quantenzuständen $S(0)$ bis $S(4)$ erzeugt wurden. Unter den hier gewählten Bedingungen konnte jedoch kein Rotationsenergieeffekt beobachtet werden. Für zukünftige Experimente, die auf das Studium von Rotationseffekten zielen, scheint es interessant zu sein, Ionen-Molekül-Reaktionen bei einer Stoßenergie im meV-Bereich durchzuführen. Hier bietet sich ein Aufbau an, bei dem die Ionen in einem Quadrupolfeld erzeugt werden. Der Vorteil an dieser Technik ist, daß sowohl Stoßenergien von wenigen meV eingestellt als auch Ionenmissionen von nahe 100 % erreicht werden können. Solche Untersuchungen befinden sich in der Vorbereitung.