

**Simulation und Aufbau eines Hybrid-
Instrumentes
mit einer externen Ionenquelle
zur
Untersuchung von metastabilen Zerfällen
organischer Molekülen**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Christian-Albrechts-Universität Kiel

vorgelegt von
Bong-Jun Lee
aus
Gang-Jin (Republik Korea)

Kiel 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Grotemeyer

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Mäder

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 07. 2001

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Dekan

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Grundlagen der Massenspektrometrie.....	5
2.2	Das Hybrid-Instrument.....	6
2.2.1	Flugzeit-Massenspektrometrie.....	7
2.2.2	Orts- und Geschwindigkeitsfokussierung.....	11
2.2.3	Quadrupol-Massenspektrometrie.....	15
2.2.3.1	Fokussierung und Speicherung geladener Teilchen im Quadrupol-Massenspektrometer.....	16
2.3	Zerfalls-Ratenkonstante $k(E)$ und metastabile Ionen	27
2.4	Kinetic Energy Release (KER).....	34
2.5	Experimentelle Voraussetzung zur Bestimmung der Ratenkonstante $k(E)$ und des KER.....	38
3	Simulation zur Speicherung von Ionen unter externer Ionenerzeugung	44
3.1	Unterschiede zwischen der internen Ionenfalle und der Ionenfalle mit externer Ionenquelle	46
3.2	Massenselektive Ionenspeicherung mit einer Ionenfalle unter externer Ionenerzeugung als Massensfilter	50
3.3	Die drei Phasen des Speichervorgangs unter externer Ionenerzeugung	52
3.3.1	Einkopplungsphase.....	53
3.3.2	Speichermodus mit verschiedenen RF-Phasen.....	55
3.3.3	Extraktionsphase ohne RF-Potential	57
3.4	Darstellung der Ionenfalle bei der Extraktion	59
3.4.1	Entstehungsort gegen Aufschlagsort	60

3.4.2	Flugzeit gegen kinetische Energie	61
3.4.3	Ionenverlust bei $U_{\text{REF}} = 2\text{kV}$	63
3.5	Schlußfolgerungen aus den Simulationen	64
4	Experimenteller Aufbau	66
4.1	Einlaßsystem	68
4.2	Mechanischer Aufbau und Funktionsweise der Ionenfalle mit externer Ionenquelle	71
4.2.1	Aufbau	71
4.2.2	Funktionsweise und Spannungsverlauf	72
4.3	Das Reflektron	77
4.4	Signalverarbeitung	79
4.5	Detektor	81
5	Experimentelle Ergebnisse	83
5.1	Vergleich der Signalintensität und der kinetischen Energie bei der Verwendung der internen Ionenfalle und der Ionenfalle mit externer Ionenquelle	83
5.2	Die Einkopplungsphase bei der Ionenfalle mit externer Ionenquelle	85
5.3	Untersuchungen der kinetischen Energie in Abhängigkeit von der Speicherzeit mit der externen Ionenquelle	88
5.4	Kohärenz in der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle	94
5.5	Auflösungsvermögen des Hybrid-Massenspektrometers bei gepulster Extraktion	99
5.6	Die Methode zur Untersuchung der kinetischen Energie mit dem Reflektor	103
5.6.1	Metastabile Zerfälle in der feldfreien Driftstrecke im ReTOF- Modus	104
5.7	Die Ratenkonstante $k(E)$	111

5.7.1	Intensität des Fragmentions	111
5.7.2	Messungen der metastabilen Ionensignale im Hybrid-Massenspektrometer	113
5.7.3	Ratenkonstante in der internen Ionenfalle	115
5.7.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktion von p-Xylol in Abhängigkeit seiner inneren Energie mit Hilfe externer Einkopplung in die Ionenfalle	124
6	Zusammenfassung und Ausblick	128
7	Literaturverzeichnis	131

1 Einleitung

In der Natur sind Zeit und Energie eng miteinander verknüpft und zwar über die berühmte Heisenbergsche Unschärfebeziehung

$$\Delta E \Delta t \geq h.$$

Diese quantentheoretische Relation besagt, dass man genügend lange Zeit messen muss, um eine Energie hinreichend genau zu messen. Anders ausgedrückt, je genauer man versucht die Energie zu bestimmen, desto größer wird die Ungenauigkeit bei gleichzeitiger Messung der Zeit sein.

Sie hat zur Konsequenz, dass die Energie kurzlebiger Anregungszustände von Atomen oder Molekülen nur im Rahmen bestimmter, durch die Unschärferelation gezogener Grenzen ermittelbar ist.

Auch bei chemischen Reaktionen treten Energien auf, auf die die Unschärferelation anzuwenden ist. Dies gilt umso mehr, wenn diese chemischen Reaktionen auf sehr kurzen Zeitskalen ablaufen. Zwar existieren eine Vielzahl von Möglichkeiten Raten sowie Energien derartiger Reaktionen zu messen, jedoch ist für die Betrachtung elementarer Schritte einer Reaktion insbesondere die Gasphase interessant.

Untersuchungen unimolekularer Reaktionen in der Gasphase sind sehr hilfreich bei der Strukturaufklärung von Ionen. Fragmentierungsmuster sind typisch für eine bestimmte Substanz und damit ein wichtiger Hinweis bei ihrer Identifikation. Zur Untersuchung der Chemie geladener Teilchen in der Gasphase eignet sich die Massenspektrometrie am Besten.

In einem Massenspektrometer sind die Fragmentierungsmuster durch die Ionisierungsmethoden charakterisiert. Bei konventionellen Ionisationsmethoden wird häufig dem Molekül mehr Energie zugeführt, als für die Ionisierung notwendig ist.

Da diese Überschussenergie von den isolierten Molekülionen in der Gasphase nicht an die Umgebung abgegeben werden kann, treten Fragmentierungen auf.

Mit Hilfe der sogenannten schonenden Ionisierungsmethoden ist es heute möglich, Molekülionen mit gut definierter innerer Energie zu erzeugen.

Das so generierte Molekülion hat eine sehr kleine innere Energie und damit eine lange Lebensdauer. In herkömmlichen Massenspektrometern liegt die Halbwertszeit der Zerfälle in der Größenordnung von typischen Beobachtungszeit. Ein Ion wird als metastabil bezeichnet, wenn es nicht schon in der Ionenquelle, sondern erst verzögert in oder hinter der Beschleunigungsstrecke entsteht. So ist die innere Energie eines Ions ein guter Indikator der Ionenentstehung und bezieht sich direkt auf die Zeit, wann es aus dem Vorläuferion entstanden ist. Mit der Ionenfalle hat man die Möglichkeit, metastabile Ionen über einen beliebig langen Zeitraum zu speichern. Durch die lange Speicherzeit in einer Ionenfalle ist es möglich, die Beobachtungszeit zu verlängern, die von der Flugzeit in herkömmlichen Massenspektrometern beschränkt sind. Von besonderem Interesse dürften solche Untersuchungen z. B. an größeren aromatischen Systemen (z. B. polycyclic aromatic hydrocarbons)¹ sowie an Fullerenen sein

Derartige metastabile Ionen lassen sich in einem linearen Flugzeitmassenspektrometer nicht von den Vorläuferionen unterscheiden, da die Geschwindigkeit und damit die Flugzeit dieser Ionen gleich ist. Die Vorläuferionen und die metastabil gebildeten Fragmentionen besitzen aber aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse verschiedene kinetische Energien, die mit Hilfe des Reflektrons analysiert werden können.

So ist eine Kombination von Untersuchungsmethoden wünschenswert, mit denen sowohl eine Variation der Zeit als auch die Energieanalyse, der bei der feldfreien Driftstrecke entstandenen Fragmentionen gleichzeitig ermöglicht wird. Zur Untersuchung des metastabilen Zerfalls wurden ein Reflektron zur Energieanalyse und eine Ionenfalle zur Variation der Zeit kombiniert. Diese Versuchsanordnung wird als Hybrid-Instrument bezeichnet.

Eine Ionenfalle kann zur Bestimmung der Zerfallskonstanten eines Ions mit sehr kleiner innerer Energie so genutzt werden, in dem die Speicherzeit des Ions bis in den

Sekundenbereich verlängert wird. Mit Hilfe eines Reflektrons ist es möglich, die Energie der gespeicherten Molekülonen und der metastabil gebildeten Fragmentionen zu analysieren.

Neben der schonenden Ionisierungsmethode wurde in diesem Experiment eine Molekularstrahl-Technik verwendet, um die Molekülonen frei von jeder Wechselwirkung mit ihrer Umgebung studieren zu können.

Diese Technik ist für laserspektroskopische Experimente und Reaktionsstudien gut geeignet, da die Überschall-Expansion die inneren Freiheitsgrade der Molekülonen abkühlen lässt.

Die früheren Arbeiten von U. Wilhelm² und seiner Arbeitsgruppe beschränken sich auf die Ionenerzeugung innerhalb der Ionenfalle.

Dabei werden die Probenmoleküle mit dem Trägergas direkt in die Falle expandiert und dort durch Multiphoton-Absorption ionisiert. Diese Anordnung wird interne Ionenfalle genannt.

Die Ionen werden in der Ionenfalle gespeichert. Während der Speicherung führen sie in der Ionenfalle säkulare Bewegungen aus und stoßen dabei mit der Trägergaswolke zusammen, wobei eine Energieübertragung stattfindet. Diese Übertragung der Energie verursacht aufgrund der säkularen Bewegungen der Ionen regelmäßige Schwankungen der Ratenkonstanten $k(E)$ in Abhängigkeit von der Speicherzeit.

Dieses Ergebnis hat zu der Idee angeregt, Ionen außerhalb der Ionenfalle in der sogenannten „externen Ionenquelle“ zu erzeugen.³

Um Stöße mit dem Trägergas zu vermeiden, soll das Ion außerhalb der Ionenfalle erzeugt werden, um danach in die Ionenfalle eingekoppelt zu werden, so daß die innere Energie der Molekülonen ausschließlich von der Wellenlänge des UV-Lasers abhängig ist.

Zuerst wurde die Konstruktion der Ionenfalle mit der externen Ionenquelle auf einem PC mit dem Programm SIMION simuliert. Die Eigenschaft und die Charakteristik der Ionenfalle mit der externen Ionenquelle wurden untersucht.

Die Vorteile und Nachteile der externen Ionenquelle und ihre Einflüsse auf die Parameter der Ionenfalle werden in Bezug auf die erhaltenen Signale erläutert und im Kapitel 3 mit SIMION Berechnungen verglichen.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen der Massenspektrometrie. Anschließend werden Zerfallsprozesse der Ionen in der Ionenfalle diskutiert und die mit dem im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Experimenten erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

In Kapitel 4 wird der experimentelle Aufbau erläutert. Dabei werden die neuen Komponenten des Hybrid-Instruments detailliert beschrieben und seine Funktionstüchtigkeit mit der Simulation verglichen. Die Form einer neuen Ionenquelle und die aus einer externen Ionenquelle injizierten Ionen sollen mit den dabei auftretenden Schwierigkeiten in Einzelheiten diskutiert werden.

Das letzten Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung von metastabilen Zerfällen eines organischen Moleküls. Zunächst werden die Intensitätsmessungen und das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von der Speicherzeit vorgestellt. Danach wird der Einfluß der Laserintensität auf die Massenspektren untersucht, um die Messungen der metastabilen Ionensignale im Hybrid-Massenspektrometer durchzuführen. Schließlich wurde die stoßfreie Ratenkonstante $k(E)$ der metastabilen Zerfälle von p-Xylol bestimmt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Massenspektrometrie

In diesem Kapitel sollen die massenspektrometrischen Methoden im Experiment, d.h. die Flugzeitmassenspektrometrie zur Massenseparation und Energieanalyse sowie Ionenfallen zur Ionenspeicherung vorgestellt werden. Die Beschreibung ihres jeweiligen experimentellen Aufbaus schließt sich im darauffolgenden Kapitel an. Zum Schluss wird ausführlich das im Rahmen dieser Arbeit benutzte Hybrid-Instrument und die theoretischen Hintergründe seiner Funktionsweise beschrieben.

Die Massenspektrometrie ist eine der erfolgreichsten Analysetechniken in der Chemie und der Physik. Ihre Anwendungsgebiete liegen aber auch in der Grundlagenforschung der Molekularbiologie sowie der Biotechnologie. Auf die Verwendung der Massenspektrometrie in der Medizin, Materialwissenschaften usw. kann heute nicht mehr verzichtet werden.

Ein Massenspektrometer besteht prinzipiell aus vier Teilen: Probenaufnahmesystem, Ionenquelle, einem Analysator und schließlich dem Detektor zur Registrierung der Ionen.

Die zu untersuchende Probe wird in die Ionenquelle eingebracht, wo die Ionisation stattfindet. Als geladene Teilchen lassen sich die Ionen in einem Analysator auf verschiedene Weise nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis auftrennen und schließlich detektieren.

Die wichtigsten Massenspektrometertypen, die in der Analytik zum Einsatz kommen, unterscheiden sich nach ihrem massenspezifischen Trennsystem, das auf vier Geräte – Typen⁴ beruht:

- Flugzeitmassenspektrometer (time-of-flight TOF).
- Quadrupol-Massenspektrometer⁵
- Sektorfeldmassenspektrometer^{6,7}
- Fourier-Transform-ICR-Massenspektrometer^{8,9}

Neben den oben aufgeführten Analysengeräten bestehen weitere Möglichkeiten, Massenspektrometer untereinander oder mit anderen Methoden zu kombinieren. So wird in dieser Arbeit eine Ionenfalle mit einem linearen und Reflektor-Flugzeitmassenspektrometer kombiniert, das man das Hybrid-Instrument nennt.

2.2 Das Hybrid-Instrument

Die Kombination der Ionenfalle mit dem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer^{10,11} führt zu einer sehr effektiven Methode zur Untersuchung metastabiler Zerfälle von Ionen. In der Regel beträgt die Flugzeit eines Ions in konventionellen Massenspektrometern weniger als einige 10 μ s. Nur Zerfälle, die innerhalb dieser Zeitspanne erfolgen, können am Detektor registriert werden.

Metastabile Ionen, die durch eine relativ geringe Überschussenergie $E^\#$ charakterisiert sind, besitzen eine Lebensdauer zwischen 10^{-4} s und 10^{-6} s. Mit Hilfe der Ionenfalle kann die Zeitskala der Detektion variiert werden. In diesem Fall definiert man als metastabile Ionen, diejenigen, die nach der Speicherung in der Beschleunigungsstrecke oder Driftstrecke zerfallen.

Metastabil gebildete Fragmentionen lassen sich in linearen Flugzeitmassenspektrometern nicht von den Mutterionen unterscheiden. Eine Möglichkeit der Analyse beider Ionen kann durch ein Reflektron realisiert werden.

Neben der Bestimmung der Zerfallsratenkonstante ist eine weitere Anwendungsmöglichkeit des Hybrid-Instruments die Schwellenbestimmung für die Photondissoziation. Bei der Bestimmung von Schwellenenergien führt dies zum bekannten "Kinetic Shift", d.h. zu einem Messwert, der gegenüber der tatsächlichen Schwelle erhöht ist. Gerade bei großen Molekülen mit einer Vielzahl von Freiheitsgraden kann dieser Effekt beträchtliche Werte annehmen.

Führt man eine solche Untersuchung hingegen in einer Ionenfalle durch, so lässt sich die kinetische Verschiebung weitgehend ausschalten, weil die Ionen nach der Photonanregung für beliebig lange Zeiten beobachtet werden können.

Im folgenden Abschnitt soll das im Rahmen dieser Arbeit modifizierte Hybrid-Massenspektrometer separat vorgestellt werden. Das Hybrid-Instrument besteht hauptsächlich aus einer Paul-Ionenfalle und einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer.

2.2.1 Flugzeit-Massenspektrometrie

Das wesentliche Prinzip der Flugzeit-Massenspektrometrie besteht aus der Messung der Zeit, die ein geladenes Teilchen zwischen seiner Präparation und seinem Nachweis am Detektor durchläuft. So können die unterschiedlichen Ionenmassen durch verschiedene Ankunftszeiten am Detektor analysiert werden.

Das Flugzeit-Massenspektrometer ist eine häufig verwandte spektrometrische Methode zum massenselektiven Nachweis und für die Interpretation der Geschwindigkeitsverteilung der freien Teilchen. Einfache Flugzeit-Spektrometer haben verglichen mit anderen Spektrometern ein schlechtes Auflösungsvermögen. Der Vorteil neben hoher Transmission ist, daß Ionen verschiedener Massen gleichzeitig nachweisbar sind und die Messungen nur eine kurze Zeitspanne erfordern. Dies steht im Gegensatz zu einer langen Beobachtungsdauer, die für andere spektrometrische Methoden charakteristisch sind, bei denen schwache Signale vieler Ionen gesammelt werden.

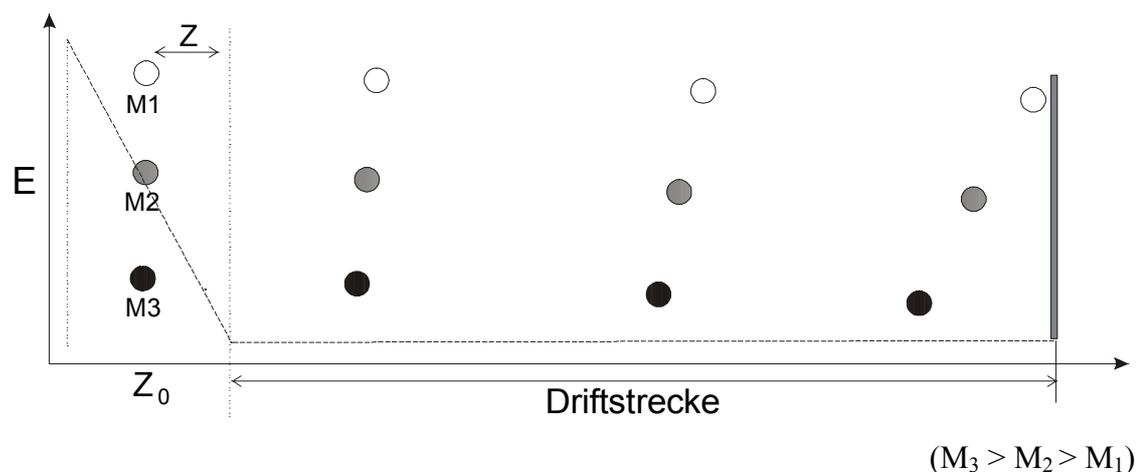


Abb.2.1: Grundprinzip des Flugzeitmassenspektrometers.

Die gestrichelte Linie gibt die potentielle Energie $U(z)$ an.

Ein Flugzeit-Massenspektrometer ist ein Apparat, der aus einer Substanzprobe einen Strahl gasförmiger Ionen erzeugt, diese durch ein elektrostatisches Kraftfeld im Startvolumen beschleunigt, wie das in Abbildung 2.1. dargestellt wird.

Die Ionen werden nach Masse und Ladung in der feldfreien Driftstrecke getrennt. Ist die Zeit der angelegten Beschleunigungsspannung so lang, dass alle Ionen das Startvolumen verlassen können, so erhalten alle Ionen den gleichen Betrag an kinetischer Energie. Kennt man den Verlauf des angelegten Potentials $U(z_0)$ und die Anfangsgeschwindigkeit, läßt sich die Geschwindigkeit v eines Ions an jedem Ort z bis hin zum Detektor am Ort z_D berechnen. Es gilt:

$$E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = E'_{\text{kin}} + E'_{\text{pot}} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{2}mv_0^2 + qU(z_0) = \frac{1}{2}mv^2 + qU(z_D) \quad (2.2)$$

Dabei ist m die Masse der Ionen, q die Ladung des Ions und E' die Energie am Detektor. Sind die Anfangsgeschwindigkeit der Ionen v_0 und Potentialenergie $U(z_D)$ in der feldfreien Flugstrecke gleich null, so gilt:

$$v_m = \sqrt{\frac{2qU(z_0)}{m}} \quad (2.3)$$

Dies führt zu einer Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Masse. In der feldfreien Flugstrecke bewirkt diese Geschwindigkeitsdifferenz eine räumliche Trennung zwischen Ionen unterschiedlicher Masse. Im Idealfall erhalten alle Ionen die gleiche Energie an demselben Startpunkt und setzen sie je nach Masse-zu-Ladungsverhältnis in Geschwindigkeit um, um am Ende der feldfreien Driftstrecke massensepariert nachgewiesen werden zu können. Dann werden Ionen verschiedener Masse anhand ihrer Flugzeit unterschieden, wobei der Abstand großer Massen im Flugzeitspektrum immer kleiner wird. Die Flugzeit t bis zum Detektor erhält man durch Integration:

$$t = \sqrt{\frac{m}{2}} \int_{z_0}^{z_D} \frac{dz}{\sqrt{\frac{mv_0^2}{2} + U(z_0) - U(z)}} \quad (2.4)$$

In der Praxis tauchen zwei wesentliche Probleme bei der Bestimmung der räumlichen Trennung zwischen Ionen unterschiedlicher Massen auf.

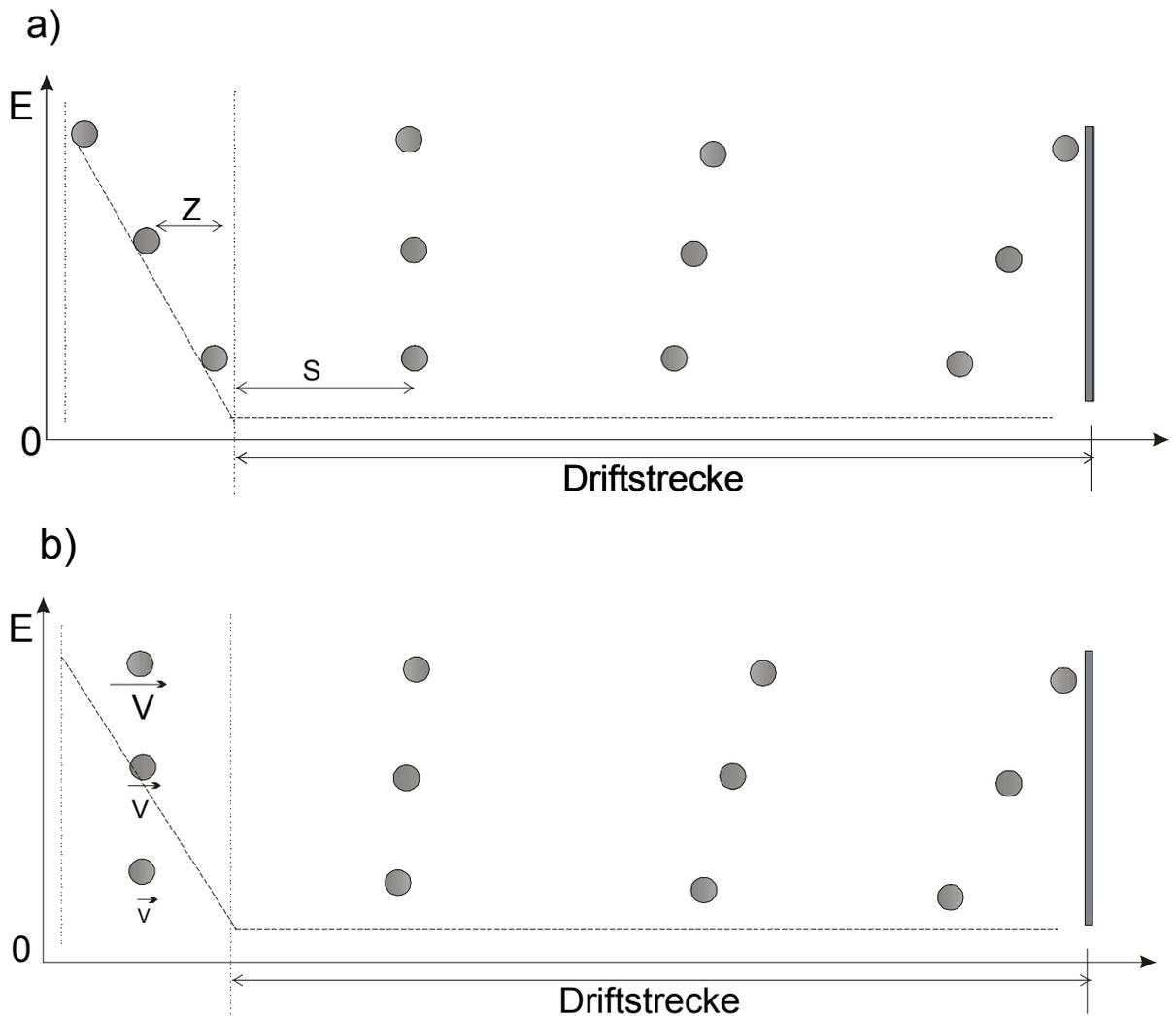


Abb. 2.2:a) Energiedifferenz ΔE als Funktion des Ortes für verschiedene Potentialverläufe

b) Anfangsgeschwindigkeitsverteilung

Z ist der mittlere Abstand der Ionen vom Gitter

Das Startvolumen ΔV kann nicht unendlich verkleinert werden. Die Potentialdifferenz ΔE der Ionen in der Startzone, wovon die durchlaufene Potentialdifferenz der Ionen abhängt, verursacht ein begrenztes Auflösungsvermögen des Flugzeit-Massenspektrometers (Abb.2.2.a).

Auch wenn die Ionen den gleichen Startpunkt im Startvolumen haben, führt eine praktisch immer vorhandene Anfangsgeschwindigkeitsverteilung dazu, daß Flugzeitunterschiede trotz gleicher Massen entstehen (Abb. 2.2 b).

Die Geschwindigkeitsverteilung resultiert aus der Überschall-expansion ins Vakuum. Die Translationsgeschwindigkeit der in dem Gasstrahl expandierenden Moleküle wird durch die thermischen Bedingungen in der Quelle und die Geometrie der Düsen-Skimmer-Anordnung bestimmt (Abb. 2.12).

Beide Effekte führen dazu, daß Ionen gleicher Masse unterschiedliche Zeiten bis zum Detektor benötigen können und so eine gewisse Breite der Massenlinie im Spektrum entsteht. Im ungünstigsten Fall können leichtere Ionen sogar von schweren überholt werden, wodurch die Massenauflösung verloren geht. Da die Orts- und Geschwindigkeitsverteilungen im Startbereich sich nicht gleichzeitig kompensieren können, sind zwei voneinander getrennte Konstruktionen des Flugzeit-Massenspektrometers erforderlich, um die Flugzeitunschärfe, hervorgerufen durch die räumliche bzw. Energie-Verteilung der Ionen, zu minimieren.

Die von Wiley-McLaren¹² entwickelte zweistufige Geometrie der Ionenquelle dient zur Ortsfokussierung und das von Mamyrin et. al.¹³ realisierte Flugzeitmassenspektrometer mit Reflexionsfeld soll eine Verbesserung der Massenauflösung dadurch erreichen, daß der Effekt der Anfangsgeschwindigkeitsverteilung, der durch die Quellenbedingungen hervorgerufen wird, verkleinert wird.

2.2.2 Orts- und Geschwindigkeitsfokussierung

Fokussierende Maßnahmen können einer Erhöhung des Auflösungsvermögens durch die Anfangsorts- oder Geschwindigkeitsverteilung entgegenwirken.

Das Auflösungsvermögen R ist definiert als:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.5)$$

Dabei geben Δm bzw. Δt die Halbwertsbreiten einer Massenlinie in der Massen- bzw. Zeitdomäne an.

Um das Auflösungsvermögen zu erhöhen, müssen die Parameter des Spektrometers so gewählt werden, dass Ionen trotz Anfangsorts- und Geschwindigkeitsverteilung möglichst zur selben Zeit den Detektor erreichen.

Die Ortsfokussierungsbedingung erster Ordnung für ein einfaches elektrisches Kraftfeld lautet:

$$\frac{dt}{dz_0} = 0, \quad (2.6)$$

wobei t die Flugzeit angibt und z_0 den Startpunkt.

Analog zur Ortsfokussierung ergibt sich die Bedingung für die Geschwindigkeitsfokussierung erster Ordnung:

$$\frac{dt}{dv_0} = 0, \quad (2.7)$$

wobei v_0 die Anfangsgeschwindigkeit ist.

Für eine Spektrometeranordnung mit einer beschleunigenden Strecke und anschließender feldfreier Driftstrecke der Länge s liefert die Ortsfokussierungsbedingung Gleichung (2.6) mit Gleichung (2.4) die einfache geometrische Forderung:

$$z = \frac{1}{2} \cdot s \quad (2.8)$$

Wobei z der mittlere Abstand der Startzone ist. (vergl. Abb. 2.2.a) Diese Gleichung zeigt eine sehr kurze Flugstrecke s , weil z wegen der breiten Anfangsgeschwindigkeit nicht sehr lang gewählt werden kann. Diese kurze Flugstrecke führt zu zeitlich dicht aufeinander folgenden Signalen im Massenspektrum.

Um den Nachteil des einfachen elektrostatischen Kraftfeldes bei der Ortfokussierung mit einer beschleunigenden Strecke und anschließenden feldfreien Driftstrecke zu beseitigen, wurden zwei unterschiedliche Geometrien der Feldanordnungen entwickelt.

- die Zwei-Felder-Anordnung nach Wiley-McLaren¹² und
- die Drei-Felder-Anordnung nach de Heer.¹⁴

Eine Zwei-Felder-Anordnung besteht aus zwei Bereichen unterschiedlicher Feldstärke, so dass die Beschleunigung in zwei Stufen geschieht. Die Feldstärken können so gewählt werden, daß die unterschiedlichen Energien, die die Ionen einer Masse aufgrund verschiedener Startorte erhalten, gerade die unterschiedlichen Flugstrecken kompensieren, d.h. die Teilchen, die in der Beschleunigungszone schon einen Teil ihres Weges zum Detektor zurückgelegt haben, gewinnen weniger Energie und legen somit den Restweg mit einer langsameren Geschwindigkeit zurück, während die, die noch einen langen Weg vor sich haben, auch die größere Energie gewinnen. Eine geeignete Wahl des Verhältnisses der Spannungen U_1 und U_2 minimiert dabei die durch einen unterschiedlichen Startpunkt entstehende Verbreiterung des Massenstrahls. Die Geometrie solch einer Anordnung, insbesondere das Verhältnis der Längen von zwei Feldern, ist durch die Flugstrecke d und das Verhältnis der elektrischen Feldstärken festgelegt und kann nur im Zusammenhang verändert werden. Deswegen können die Längen der Felder mit dieser Zwei-Felder-Anordnung entsprechend zur Drei-Felder-Anordnung weniger flexibel gestaltet werden.

Eine Drei-Feld-Anordnung nach de Heer et al. besteht aus drei Zonen. Sie ermöglicht es, die Länge der Flugstrecke und die elektrischen Felder in weiten Grenzen zu erweitern.

Trotz dieser Feldanordnungen ist es für eindimensionale Bewegung in einem beliebigen elektrostatischen Potential nicht möglich, gleichzeitig Orts- und Geschwindigkeitsverteilungen im Startbereich zu kompensieren. Es ist noch eine

weitere unabhängige Konstruktion des Flugzeit-Massenspektrometers erforderlich, um die Flugzeitunschärfe, die durch Energie-Verteilung der Ionen hervorgerufen wird, zu minimieren.

Das von Mamyryn et al. entwickelte Flugzeitmassenspektrometer mit Reflexionsfeld sollte dafür sorgen, die durch die oben beschriebene Doppelfeld-Beschleunigungseinheit nicht kompensierbare Energieverschmierung der Ionen zu minimieren. Wie für die Ortsfokussierung sind für die Geschwindigkeitsfokussierung ebenfalls zwei hintereinander angeordnete homogene elektrostatische Felder U_{BREMS} und U_{REF} erforderlich, um den Effekt der Anfangsgeschwindigkeitsverteilung, zu verkleinern.

Nach einer feldfreien Flugstrecke erreichen die Ionen gleicher Masse, aber verschiedener Geschwindigkeit das erste Bremsfeld U_{BREMS} , das zum Ausbremsen der Ionen dient. Danach tauchen die Ionen in das Reflektron-Feld ein, das die energetische Verteilung von Ionen gleicher Masse wie folgt korrigieren vermag:

Die Flugzeitsunschärfe wird nun durch die Flugstrecke im Reflexionsfeld so ausgeglichen, daß Ionen mit höherer Anfangsgeschwindigkeit tiefer in das Reflexionsfeld eindringen und damit einen etwas längeren Weg zurücklegen als langsamere Ionen. Dabei durchlaufen die Ionen unterschiedliche Trajektorien und werden folglich an unterschiedliche Orte reflektiert, d.h. je nach der Geschwindigkeit dringen sie tief oder flach in das Reflexionsfeld ein. Die unter einem Winkel von ca. 5° - 6° zur Einfallrichtung reflektierten Ionen durchlaufen die feldfreie Driftstrecke ein zweites Mal bis zum Nachweis. Sehr langsame Ionen können nicht in das erste Feld eindringen, und sehr schnellere Ionen werden die beide Felder durchlaufen ohne nachgewiesen zu werden.

Die Flugzeit in einem Reflektron-Massenspektrometer kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$t = \sqrt{m} \left\{ \frac{l}{\sqrt{2E}} + \frac{2b(\sqrt{2E} - \sqrt{2(E - qU_{BREMS})})}{qU_{BREMS}} + 2r \frac{\sqrt{2(E - qU_{BREMS})}}{qU_{REF}} \right\} \quad (2.9)$$

dabei bezeichnet:

- l die Länge der feldfreien Strecke nach der Reflexion,
- b die Länge der ersten Abbremsstrecke,
- r die Länge des Reflexionsgebietes,
- U_{BREMS}, U_{REF} die Potentiale in den Brems- und Reflexionsgebieten,
- E die Anfangsenergie der Ionen ist.

Sind alle geometrischen Größen vorgegeben, lassen sich aus der Energiefokussierungsbedingung Gleichung (2.7) für jede Teilchenenergie E das Spannungsverhältnis U_{BREMS}/U_{REF} berechnen, die zur Fokussierung führen. Mit diesen zwei Parametern lässt sich eine Energiefokussierung bis zur 2. Ordnung erreichen. Die Bedingungen

$$\begin{aligned} \frac{dt}{dE} &= 0 \\ \frac{d^2t}{dE^2} &= 0 \end{aligned} \tag{2.10}$$

mit t gemäß Gleichung 2.9 sind beide erfüllbar.

Diese Fokussierungsbedingung erfordert ein bestimmtes Verhältnis der Feldstärken von U_{BREMS} und U_{REF} . In Kapitel 5 werden Anwendungen des ReTOF-Massenspektrometers behandelt.

2.2.3 Quadrupol-Massenspektrometrie

Das Quadrupol-Massenspektrometer ist das am häufigsten verwendete dynamische Massenspektrometer. Hier beruht die Massentrennung auf der begrenzten Stabilität von Ionenbahnen in einem quadrupolaren elektrischen Feld, das mit Hilfe von vier Stabelektroden erzeugt wird.

Zuerst soll die Physik der dynamischen Stabilisierung von Ionen im zweidimensionalen hochfrequenten Quadrupol-Feld betrachtet werden.

Anschließend wird die im Rahmen dieser Arbeit benutzte Paul-Ionenfalle mit dreidimensionalem Feld beschrieben.

Sie wurde von W. Paul, einem deutschen Experimentalphysiker und Nobelpreisträger 1989, in den 50er Jahren entwickelt. Aus seiner Forschungsarbeit heraus entstand die Frage wie sich Teilchen in elektrischen und magnetischen Multipolfeldern verhalten.

Diese Paul-Falle besteht aus zwei Endelektroden (Endcap) und einer Ringelektrode. Darin können geladene Teilchen auf dreidimensionalen Trajektorien gespeichert werden.

Da es sich bei der Ionenfalle um eine dreidimensionale quadrupol-massenspektrometrische Methode handelt, soll hier zunächst der theoretische Hintergrund der zweidimensionalen Quadrupol-Massenspektrometrie beschrieben werden. Das Speicherverhalten der Paul-Falle kann aufgrund vieler ähnlicher elektrischer Eigenschaften aus den physikalischen Prinzipien des Quadrupol-Massenspektrometers hergeleitet werden.

2.2.3.1 Fokussierung und Speicherung geladener Teilchen im Quadrupol-Massenspektrometer

Ein elektrisches Quadrupolfeld ist dadurch gekennzeichnet, dass die Feldstärke linear von den Koordinaten abhängt. Eine Kraft, die linear mit dem Abstand r ansteigt, wirkt auf das geladene Teilchen (vergl. Abb. 2.3 a):

$$F = -cr, \quad (2.11)$$

d. h. das Teilchen bewegt sich in einem parabolischen Potential. Das elektrische Potential lässt sich in kartesischen Koordinaten schreiben als

$$\Phi(x, y, z, t) = \Phi_0(t) (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (2.12)$$

wobei α , β und γ Gewichtungskonstanten sind.

Potentialfelder, die geladene Teilchen mit einem Dipolmoment einschließen können, werden durch elektrische Multipolfelder repräsentiert. Das zugehörige Potential wächst in solchen Konfigurationen nach einem Potenzgesetz. Allgemein ist das Potential, wenn m die Zahl der Pole oder den Grad der Symmetrie angibt, gegeben durch

$$\Phi \sim r^{m/2} \cos(m/2 \varphi). \quad (2.13)$$

Für ein Quadrupol mit $m = 4$ ergibt sich $\Phi \sim r^2 \cos(2 \varphi)$. Daraus folgt ein Anstieg der Feldstärke mit r .

Wegen der Laplace-Gleichung

$$\Delta \Phi(x, y, z, t) = 0 \quad (2.14)$$

muß gelten:

$$\alpha + \beta + \gamma = 0 \quad (2.15)$$

Die einfachsten Möglichkeiten, Gleichung (2.15) zu erfüllen, sind:

$$\mathbf{1) \quad \alpha = -\beta ; \quad \gamma = 0} \quad (2.16)$$

so dass sich für das Potential aus Gleichung (2.12) folgendes ergibt:

$$\Phi(x,y,z,t) = \alpha \Phi_0(t) \cdot (x^2 - y^2) \quad (2.17)$$

Die zugehörigen Äquipotentiallinien (Abb.2.3. a) sind in der xy-Ebene betrachtet vier rechtwinklig angeordnete Hyperbeln mit den Koordinatenachsen als Symmetrieachsen. Da dieses Potential nicht z-abhängig ist, wird es durch vier rechtwinklig angeordnete hyperbolische Elektroden mit Scheitelabstand $2 r_0$ erzeugt, die abwechselnd auf dem Potential $\pm \Phi_0(t)$ liegen (Abb.2.3. b). Die Randbedingungen

$$\Phi(\pm r_0, 0, z, t) = \Phi_0(t) ; \quad \Phi(0, \pm r_0, z, t) = -\Phi_0(t) \quad (2.18)$$

liefern den Wert für die Gewichtungskonstante

$$\alpha = +1/r_0^2 \quad , \quad (2.19)$$

so dass das Potential wie folgt lautet:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad (2.20)$$

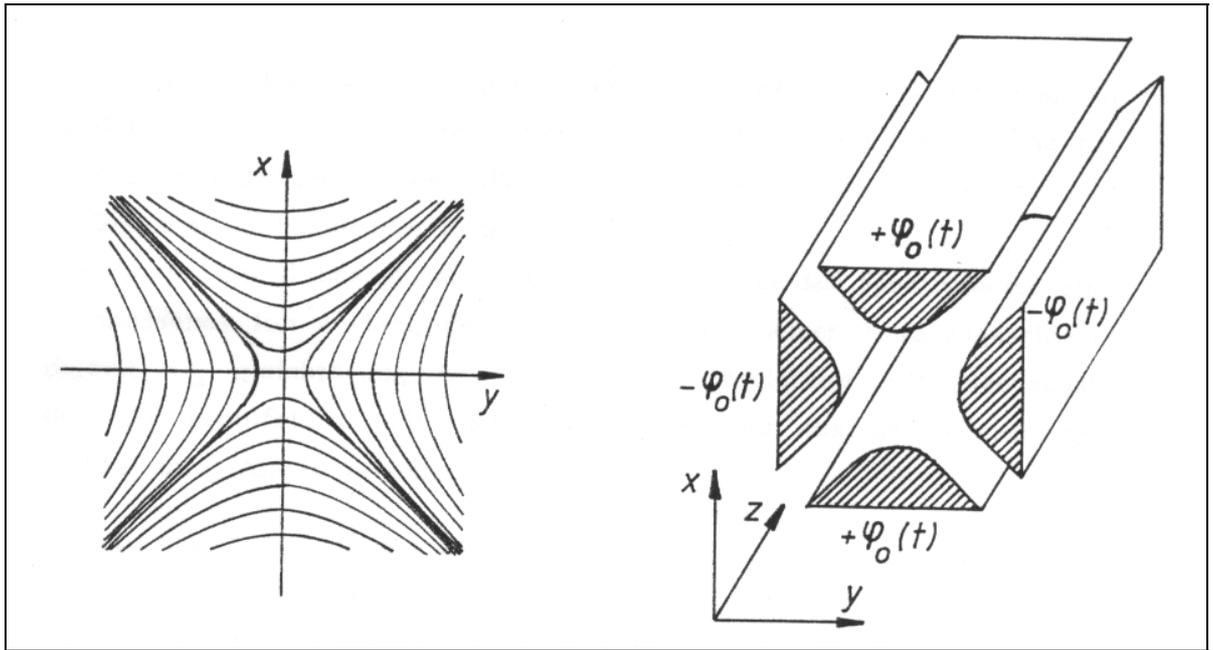


Abbildung 2.3 a):

Equipotentiallinien des elektrischen
Quadrupolfeldes

(nach Gleichung 2.17)

b):

Anordnung hyperbolischer Elektroden
Erzeugung eines elektrischen

Quadrupolfeldes (nach Gleichung 2.20)

$$2) \alpha = \beta = 1 ; \gamma = -2 \quad (2.21)$$

Damit ergibt sich für das Potential in einer dreidimensionalen Konfiguration folgendes:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \frac{r^2 - 2z^2}{r_0^2 - 2z_0^2} \quad (2.22)$$

Dabei hat r_0 die Bedeutung des minimalen Abstandes der Ringelektrode zum Mittelpunkt. Der minimale Abstand z_0 zwischen dem Endcap und dem Mittelpunkt des Quadrupols ergibt sich somit zu :

$$2z_0^2 = r_0^2 \quad (2.23)$$

Mit der Wahl der Parameter α , β und γ ist die Form der Elektroden und der Ringelektrode vorgegeben. Die hier experimentell verwendete Form der Elektroden ist in Abbildung 2.4 zu sehen.

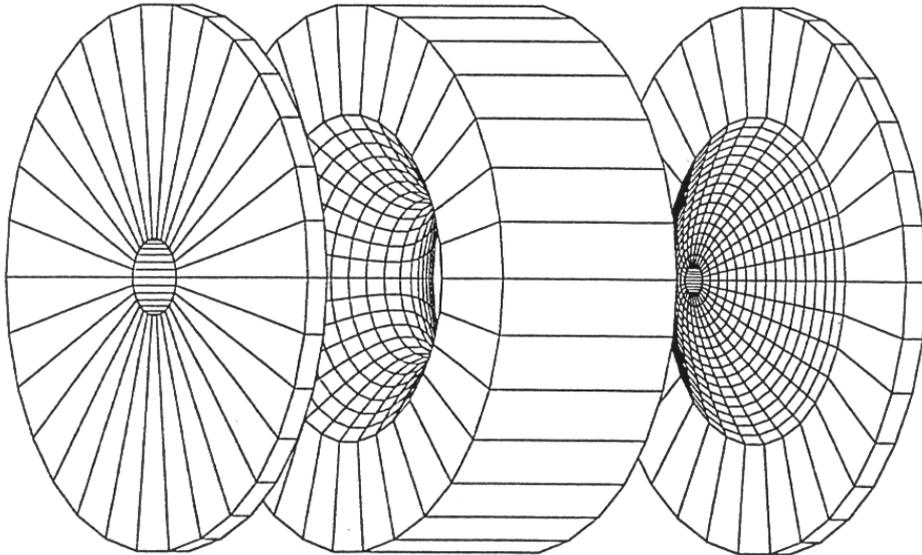


Abb. 2.4 Form der Elektroden und der Ringelektrode bei der hier experimentell verwendeten Quadrupolionenfalle

Konfiguration 1) wird durch vier hyperbolisch geformten Elektroden, die sich linear in der z -Richtung ausdehnen, erzeugt (Abb.2.3a). Das Potential auf den Elektroden ist $\pm \Phi_0/2$, wenn man die Spannung Φ_0 an das Elektrodenpaar anlegt.

Aus dem Potential in der Gleichung (2.20) ergibt sich mit $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$ die elektrische Feldstärke:

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \frac{2\Phi_0(t)}{r_0^2}(-x, y, 0) \quad (2.24)$$

Die Bewegungsgleichungen für ein einfach geladenes Ion der Masse m lauten damit gemäß $m \cdot d^2\vec{r}/dt^2 = e \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)$ explizit:

$$m\ddot{x} + 2e \cdot \Phi_0(t)x/r_0^2 = 0 \quad (2.25)$$

$$m\ddot{y} - 2e \cdot \Phi_0(t)y/r_0^2 = 0 \quad (2.26)$$

$$m\ddot{z} = 0 \quad (2.27)$$

In den folgenden Erläuterungen sollen Trajektorien oder Teilchenbahnen „stabil“ heißen, wenn die Amplitude ihres Abstandes von der z-Achse für $t \rightarrow \infty$ endlich bleibt; steigt diese Amplitude jedoch für $t \rightarrow \infty$ über alle Grenzen, so heißen die Bahnen „instabil“.

Gleichung (2.27) besagt lediglich, dass sich ein in das Spektrometer eingeschossenes Ion entlang der Feldachse z mit seiner Anfangsgeschwindigkeit v_{0z} gleichförmig bewegt. Die massenselektive Filtereigenschaft des Quadrupolfeldes lässt sich qualitativ bereits aus den Gleichungen (2.25) und (2.26) erkennen:

Wählt man für $\Phi_0(t)$ ein zeitlich konstantes Potential, so würde in der xz-Ebene jedes Ion eine einfache harmonische Schwingung ausführen und einer stabilen Bahn folgen. In der yz-Ebene dagegen würde das Feld defokussierend wirken; die Trajektorien würden von der z-Achse aus divergieren, wären also instabil. Wählt man andererseits für $\Phi_0(t)$ eine in der Zeit periodische Funktion wechselnden Vorzeichens, so würden Ionen in beiden Ebenen um die z-Achse Schwingungen ausführen. Aufgrund des periodischen Wechsels des Vorzeichens der elektrischen Kraft erhält man Fokussierung und Defokussierung zeitlich abwechselnd in beiden Richtungen.

Bei einem Quadrupolmassenfilter überlagert man einer Gleichspannung U mit einer harmonischen Wechselspannung V mit der Frequenz ω . Das Potential schreibt sich wie folgt:

$$\Phi_0 = U - V \cos \omega t \quad (2.28)$$

Die Frequenz ω ist mit der angeregten Wechselspannungsfrequenz f über $\omega = 2\pi f$ verknüpft.

Die Bewegungsgleichungen lauten:

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2}(U - V \cos \omega t) = 0 \quad (2.29)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2}(U - V \cos \omega t) = 0 \quad (2.30)$$

$$\ddot{z} = 0 \quad (2.31)$$

Leichte Ionen können gut der alternierenden Feldkomponente folgen, so dass sie in der x-Richtung immer dann auf instabilen Bahnen laufen, wenn das Wechselfeld größer als das konstante Feld ist. Sie zeigen Schwingungen von wachsender Amplitude. Nur schwere Ionen können das Filterende erreichen, ohne auf die Elektroden zu treffen. In der xz-Ebene wirkt das Potential aus der Gleichung (2.28) also wie ein Massenhochpaß. Zugleich bewirkt das Feld in y-Richtung aufgrund der Defokussierung durch die konstante Komponente, dass die Bahnen schwerer Ionen instabil sind. Dagegen kann bei passender Abstimmung von Amplitude und Frequenz die alternierende Komponente leichte Ionen auf stabilen Bahnen halten, indem die Bahn gerade bei zu großer Entfernung von der Achse „korrigiert“ wird. Dadurch kann das Potential aus der Gleichung (2.28) in der yz-Ebene als Massentieflpaß eingestellt werden. Beide Richtungen zusammen ergeben also einen Bandpaß für einen bestimmten Massenbereich.

Die Gleichungen (2.29) und (2.30) sind ihrer Form nach in der Mathematik als Mathiesche Differentialgleichungen^{15,16} bekannt. Die Gleichung wurde im Jahre 1866 durch den Physiker Mathieu aufgestellt, um die Wellenverbreitung in Membranen zu beschreiben.

Nach der Substitution durch die dimensionslosen Größen

$$\xi \equiv \frac{\omega t}{2} \quad (2.32)$$

$$a_u \equiv a_x \equiv -a_y \equiv \frac{8eU}{m\omega^2 r_0^2} \quad (2.33)$$

$$q_u \equiv q_x \equiv -q_y \equiv \frac{4eV}{m\omega^2 r_0^2} \quad (2.34)$$

erhält man aus beiden Gleichungen (2.32) und (2.33) die Normalform dieser speziellen Art, einer linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{\partial^2 u(\xi)}{\partial \xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u(\xi) = 0 \quad (2.35)$$

Dabei steht u für x oder y unter Beachtung der Gleichungen (2.33) und (2.34).

Aufgrund der periodischen Koeffizienten der Differentialgleichung lässt sich nach dem Floquetschen Theorem¹⁷ die allgemeine Lösung für reelle ξ wie folgt schreiben :

$$u(\xi) = u_1(\xi) + u_2(\xi) = \alpha_1 e^{\mu \xi} P(\xi) + \alpha_2 e^{-\mu \xi} P(-\xi) \quad (2.36)$$

Darin sind α_1 und α_2 durch die Anfangsbedingungen $u(\xi_0)$ und $\dot{u}(\xi_0)$ festgelegte Integrationskonstanten. $P(\xi)$ ist eine in ξ periodische Funktion der Periode π und μ eine von a_u und q_u abhängige komplexe Zahl.

Diese sind analytisch nur schwer auszuwerten. Es ist aber bekannt, dass ihre Lösungen komplexer Natur sind, genauer gesagt handelt es sich um Reihen von e-Funktionen mit komplexem Exponenten. In diesem Fall führen e-Funktionen zu einem oszillierenden Verhalten. Verschwindet der Imaginärteil jedoch, so wächst der Funktionswert x (bzw. y) exponentiell an. Dies führt zur Kollision des Ions mit einer Elektrode. Dieser komplexe Exponent ist eine Funktion von U , V , ω , r und m/z , oder anders ausgedrückt: die äußeren Bedingungen legen für eine bestimmte Masse fest, ob deren Trajektorie stabil oder instabil ist:

Ob sich ein Ion auf einer stabilen Bahn innerhalb des Massenfilters bewegt oder nicht, kann in einem a_u q_u -Diagramm dargestellt werden.

Das bedeutet, dass die beiden "Arbeitspunkte" (a_x, q_x) und (a_y, q_y) des Massenfilters in einem stabilen Bereich liegen müssen. Wie man aus den Beziehungen (2.33) $a_u = a_x = -a_y$ und (2.34) $q_u = q_x = q_y$ erkennt, ergeben sich die stabilen Bereiche für die x -Bewegung direkt aus der Abbildung 2.5, der für die y -Richtung aus einer Spiegelung der in Abbildung 2.5 dargestellten Bereiche am Ursprung.

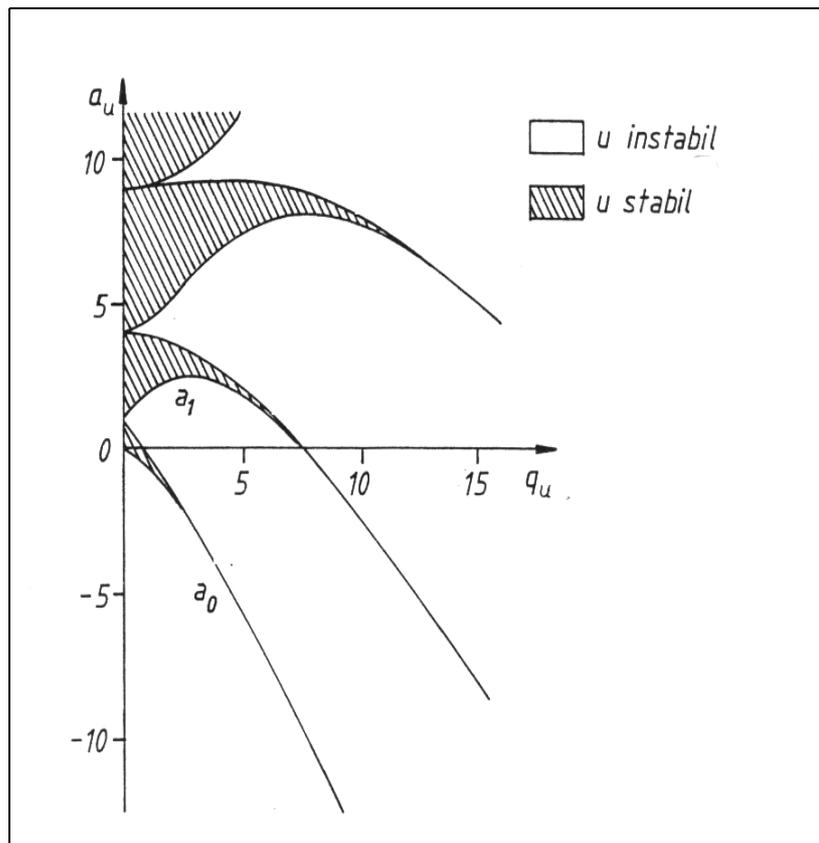


Abb. 2.5: Stabilitätsdiagramm der Lösungen der Mathieschen Differentialgleichungen in zwei Raumrichtungen

Die Abbildung 2.5 zeigt eine Überlagerung der Stabilitätsdiagramme für die beiden Bewegungsrichtungen dergestalt, dass alle Arbeitspunkte (a_x, q_x) und (a_y, q_y) , die die Bedingung (Gl. 2.33 und Gl. 2.34) erfüllen, in der Zeichnung gerade zusammenfallen. Die weitaus größte Zahl von Quadrupolmassenfiltern arbeitet im niedrigsten stabilen Bereich von $0 < a$ und $q < 1.5$, der in der Abbildung 2.6 gekennzeichnet ist. Die Bahn eines Ions im Massenfilter wird also nur dann stabilisiert, wenn der zugehörige Arbeitspunkt in einem Gebiet liegt, in dem sich die stabilen Bereiche überschneiden. Ebenfalls in Abbildung 2.6 eingezeichnet sind die sogenannten Floquet-Parameter, d.h. die β -Linien in drei Raumrichtungen. Während das Quadrupol-Massenfilter nur in x- und y- Richtung beeinflusst wird, ist in der Ionenfalle auch eine Beeinflussung in der dritten Raumrichtung möglich. Aufgrund des zylindersymmetrischen Aufbaus der Ionenfalle kann das System von kartesischen Koordinaten (x, y, z) auf zylindersymmetrische Koordinaten (r, z) reduziert werden.

Erfüllen die a_r - und q_r -Werte die Stabilitätsbedingungen, so erfüllen auch die a_x, q_x - und a_y, q_y -Werte die Stabilitätsbedingungen.

Im Stabilitätsdiagramm erkennt man die β_r -Linien an ihrer positiven Steigung, entlang derer sich β_r nicht ändert. Sie werden von den β_z Linien senkrecht geschnitten. Entlang dieser Linien haben zwar a und q verschiedene Werte, die Frequenzen der Ionen-Oszillationen bleiben jedoch dieselben. Die Amplituden der Oszillationen in Richtung r und z können jedoch stark variieren, woraus sich völlig unterschiedliche Trajektorien ergeben können. Diese entsprechen normalerweise Säkularbewegungen, deren Frequenzverhältnis der in Richtung r und z aufgrund des stärkeren Feldes in der z -Richtung im festen Verhältnis 2:1 steht. Die Ionentrajektorien der in der Ionenfalle gespeicherten Ionen werden Säkularbewegungen genannt, die Lissajous-Figuren entsprechen.

Die Säkularfrequenzen $\omega_{r,z}$ werden in der Näherung durch den Floquet-Parameter β (a, q) bestimmt¹⁷

$$\omega_{r,z} = \beta_{r,z} f_{RF}/2 \quad (2.37)$$

wobei der frequenzbestimmende Faktor β eine Funktion ist, die nur von den Parametern a und q abhängt. Sein Wert variiert zwischen 0 und 1.

$$\beta = \sqrt{a - \frac{(a-1)q^2}{2(a-1)^2 - q^2} - \frac{(5a+7)q^4}{32(a-1)^3(a-4)} - \frac{(9a^2 + 58a + 29)q^6}{64(a-1)^5(a-4)(a-9)}} \quad (2.38)$$

Für feste Werte r_0 , ω , U und V besitzen alle Ionen gleicher Masse oder besser des gleichen Verhältnisses den gleichen Arbeitspunkt (a, q). Da das Verhältnis $a/q = 2U/V$ massenunabhängig ist, liegen die Arbeitspunkte aller Ionen mit verschiedenen Massen im Stabilitätsdiagramm auf einer Geraden $a = (2U/V) \cdot q$ durch den Ursprung. Aufgrund der Beziehung von $q \sim 1/m$ aus Gleichung (2.34) wird der Massenbereich Δm schmaler mit steigender Gleichspannung U , d. h. mit steilerer Arbeitsgeraden, und nähert sich $\Delta m = 0$, wenn die Gerade durch die Spitze des Stabilitätsbereiches geht.

Variiert man hingegen die Spannungen U und V gleichzeitig derart, dass das Verhältnis $v=a/q$ und damit die Steigung der Arbeitsgeraden konstant bleibt, so rücken

andere Massen auf der Geraden in den stabilen Bereich vor und können den Massenfilter passieren (Abb.2.7).

Auf diese Weise kann ein Massenspektrum aufgenommen werden, wobei man den den Filter passierenden Ionenstrom als Funktion von U oder V aufzeichnet. Zahlreiche Untersuchungen der Anwendung und des Verhaltens solcher Instrumente wurden durchgeführt^{17, 18, 19}

Alternativ kann für diese Anwendung auch die Frequenz f des Wechselfeldes bei konstanten Spannungen U und V variiert werden. Da aber die Durchstimmung einer Hochfrequenz über einen ausgedehnten Bereich mit praktischen Schwierigkeiten verbunden ist, wird überwiegend die simultane Veränderung von U und V vorgesehen. Bei der hier verwendeten internen Quadrupolionenfalle wurde der reale Verlauf des Stabilitätsbereiches von P. Aicher²⁰ untersucht. Dazu wurden Toluyl-Radikalkationen in der Quadrupolionenfalle erzeugt und $350 \mu\text{s}$ lang gespeichert. Durch Veränderung der Parameter der RF-Frequenz f , der RF-Spannungsamplitude V und der Gleichspannung U wurden verschiedene Massenbereiche selektiert, die die Stabilitätsbedingungen in der Quadrupolionenfalle erfüllen. Dabei zeigt sich, dass der reale Stabilitätsbereich (Abb.2.7) etwas kleiner ist als der theoretisch zu erwartende Stabilitätsbereich (Abb.2.6).

In Abbildung 2.7 sind die experimentell ermittelten Werte des realen Stabilitätsbereiches unserer Quadrupolionenfalle dargestellt. Ein möglicher Grund für diese Einengung des Stabilitätsbereiches sind Abweichungen der RF-Spannungen an der Ringelektrode und die nicht ideale Form der Quadrupolionenfalle.

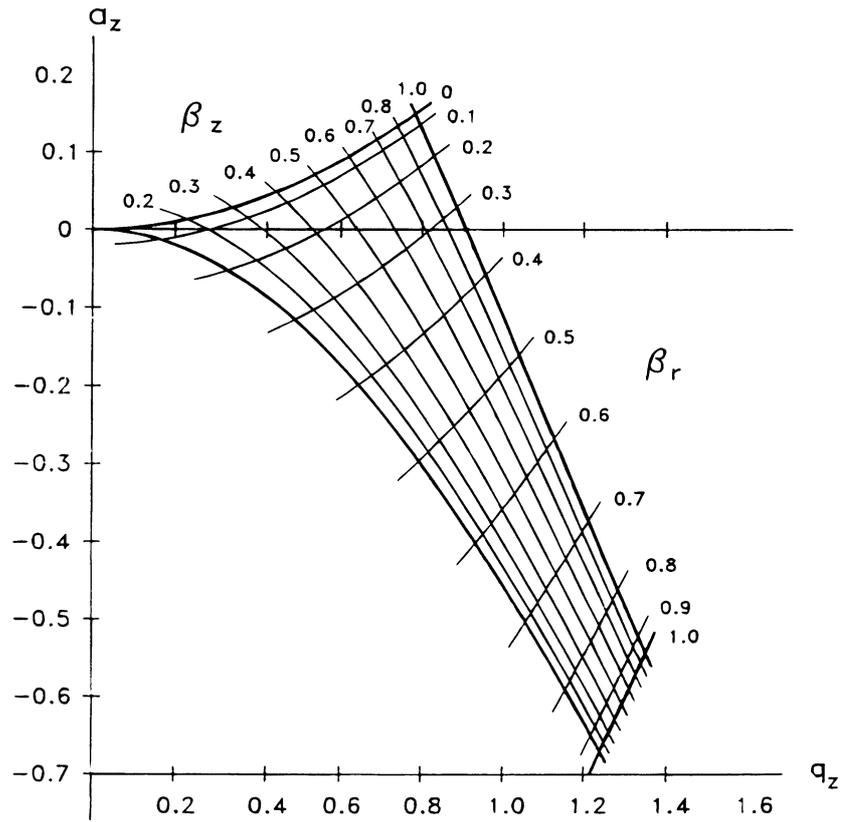


Abb. 2.6: Idealer Stabilitätsbereich in Abhängigkeit von a_z und q_z

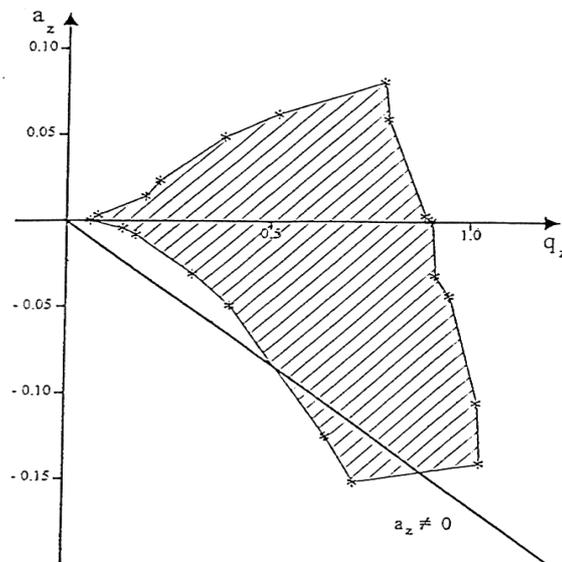


Abb. 2.7: Gemessener Stabilitätsbereich in Abhängigkeit von a_z und q_z

2.3 Zerfalls-Ratenkonstante $k(E)$ und metastabile Ionen

Bei der Ionisation der Probenmoleküle nimmt das Ion die Energie auf. Die Energie, die das Ion während der Ionisierung aufgenommen hat, kann zu seinem Zerfall oder seiner Isomerisierung führen. Je nach aufgenommener Energie hat das Ion eine bestimmte Lebensdauer. In der Regel beträgt die Flugzeit eines Ions in der Ionenquelle weniger als einige $10 \mu\text{s}$. Nur Zerfälle, die innerhalb dieser Zeitspanne erfolgen, können am Detektor registriert werden. Die Zerfallsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der inneren Energie wird durch eine hypothetische $k(E)$ -Funktion ausgedrückt.

Die Abbildung zeigt die Wahrscheinlichkeitsfunktion des Ionen-Zerfalls an verschiedenen Orten. Die Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ des metastabilen Ionenzerfalls²¹ wird anhand der schraffierten Fläche dargestellt (Abbildung 2.8).

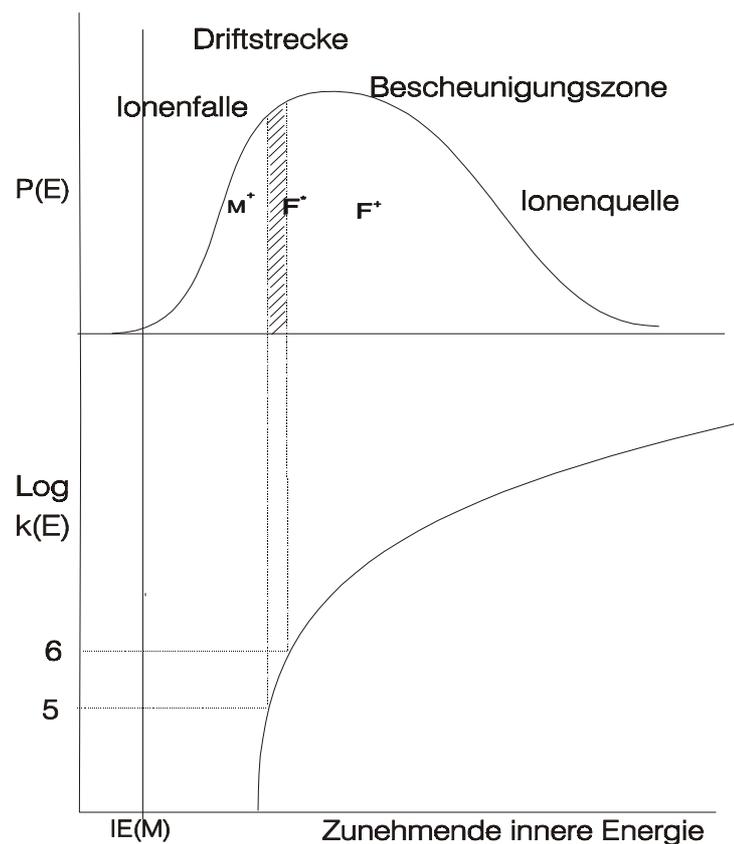


Abb.2.8: Das Wahrhaftig-Diagramm: Beziehung zwischen $P(E)$ und $k(E)$ bei monomolekularen Ionen-Zerfällen.²²

Die Abhängigkeit der Bildung von Molekül- und Fragmentionen von der inneren Energie sowie das Auftreten von Ionen unterschiedlicher Lebensdauer wird durch ein Diagramm veranschaulicht, in dem einerseits die Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ der Zerfallsreaktion und andererseits die Zerfallswahrscheinlichkeitsverteilung $P(E)$ gegen die Energie aufgetragen sind.

Das Verhalten der Ionen läßt sich durch die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie (RRKM-Theorie)^{23,24,25,26,27} oder die MS-Variante der Quasi-Equilibrium-Theorie (QET)^{28,29,30,31} beschreiben. Diese Theorien beschreiben die Primärprozesse der Bildung von Ionen sowie ihre Fragmentierung. Demnach verläuft die Ionisierung wesentlich schneller (ca. 10^{-16} s) als die Schwingung einer Bindung im Molekül, und die Anregungsenergie verteilt sich über das ganze Molekül, bevor dieses dissoziieren kann. Eine Fragmentierung erfolgt dann, wenn die innere Energie des Ions $AB^{+\cdot}$ größer als die Energiebarriere E_0 des aktivierten Komplexes ist (Abb. 2.11).

Die RRKM-Theorie beschreibt zur Quantifizierung der Zerfallskonstanten $k(E)$ für den Zerfall in Abhängigkeit von der gesamten Anregungsenergie E :

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z^*} \frac{\sum P^\ddagger(E - E_0)}{\rho^*(E)} \quad (2.39)$$

E_0 ist die minimale Energie, die zu Zerfällen führen kann. h ist das Plancksche Wirkungsquantum; Z ist die Zustandssumme für die adiabatischen Freiheitsgrade; \ddagger bezeichnet den aktivierten Komplex. $P^\ddagger(E - E_0)$ ist die Zahl der Zustände im Energiebereich $E - E_0$ und $\rho(E)$ ist die Zustandsdichte. * bezieht sich auf das reaktive Molekül. Im Gegensatz zu aktiven Freiheitsgraden können adiabatische Freiheitsgrade ihre Energie nicht ungehindert in die dissoziierende Bindung einfließen lassen. Im aktiven Molekül ist die innere Energie E statistisch über alle Freiheitsgrade verteilt. Die Zustandssumme enthält den Entartungsgrad, der die Zahl der identischen Reaktionswege angibt. Voraussetzung für die Anwendung der obigen Gleichung ist, dass die zur Verfügung stehende Schwingungsenergie im Molekül im Vergleich zur Zeitskala der Reaktion sehr schnell statistisch zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden umverteilt wird.

Dies bedeutet, dass alle Trajektorien mit $E > E_0$ mit gleichem statistischen Gewicht zur Reaktionswahrscheinlichkeit beitragen. Die zweite Voraussetzung ist, dass eine Trajektorie, die den Übergangszustand überschritten hat, direkt zu Produkten führt und den Übergangszustand nicht in Rückwärtsrichtung noch einmal kreuzen kann³².

Dabei besteht die Problematik in der Festlegung des Übergangszustands. Dieser wird in der Theorie durch eine kritische, zur Reaktionskoordinaten orthogonale Hyperfläche im Phasenraum definiert, die den Reaktanden- und Produktbereich voneinander trennt.

Die Theorie basiert im wesentlichen auf zwei Annahmen:

Die erste Annahme ist, dass der zum aktivierten Molekül korrespondierende Übergangszustand des unimolekularen Zerfalls durch eine kritische Fläche ξ im Phasenraum (Abbildung 2.9) beschrieben werden kann, welche die Seite des Edukts und der Produkte trennt. Die Fläche ξ ist durch ihre Impulskoordinaten \mathbf{p} und die dazu korrespondierenden Ortskoordinaten \mathbf{q} definiert. Die Zerfallsrate wird durch einen irreversiblen „Fluß“ durch die kritische Fläche beschrieben und ist definiert als die Anzahl der Überquerungen des Systems durch die Fläche ξ pro Zeiteinheit.

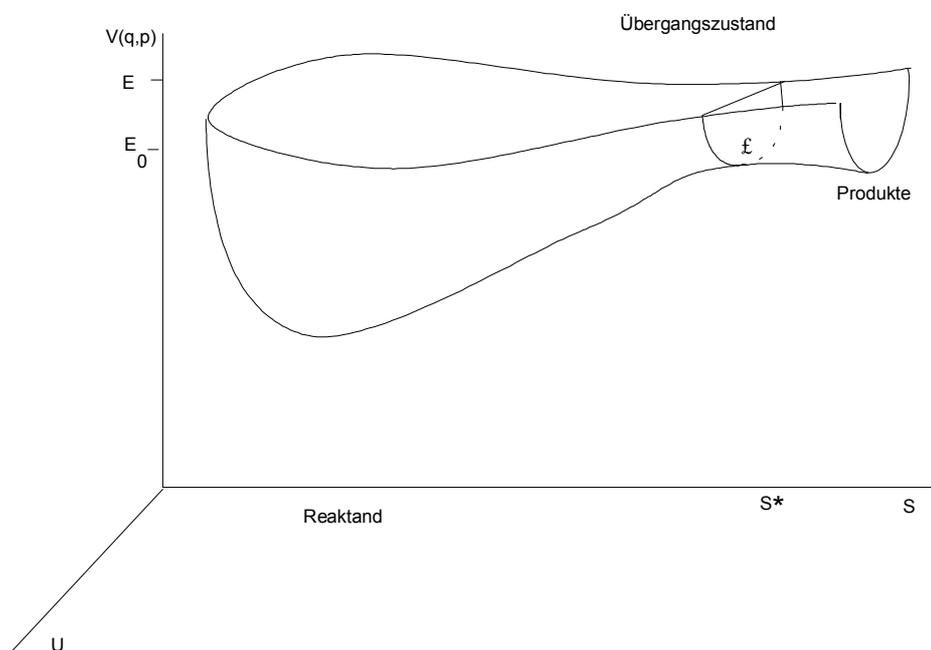


Abb. 2.9: Phasenraum eines unimolekularen Zerfalls

Als zweite Annahme wird vorausgesetzt, dass sich die interne Energie nach der Aktivierung des Reaktanden durch den Stoßprozeß gleichförmig über den Phasenraum verteilt, bevor sein Zerfall in die Produkte durch Kreuzung der kritischen Fläche stattfindet. Zur Beschreibung der Dynamik des Systems können die Trajektorien für gegebene Startbedingungen als Funktion der zeitlichen Änderung aller Impuls- und Ortskoordinaten aufwendig gemacht werden. Die Ortskoordinaten q werden in zwei Sätzen von den Koordinaten s und u aufgeteilt. Die Koordinate s umfasst die Reaktionskoordinate und u die restlichen Ortskoordinaten im Phasenraum.

Eine Variante der RRKM-Theorie wird durch folgende vereinfachte Gleichung³³ gegeben, da die Gleichung eine gute Anschauung in Abhängigkeit von der Energie liefert.

$$K(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{n-1} \quad (2.40)$$

mit ν = Frequenzfaktor (ein qualitatives Maß für die „Lockerheit“)
 E = Innere Energie
 E_0 = Aktivierungsenergie
 n = Anzahl der effektiven Schwingungsfreiheitsgrade

Bei hohen inneren Energien geht $(E - E_0) / E$ gegen eins, was einer Annäherung der Zerfallskonstanten an den Frequenzfaktor entspricht. Einfache Bindungsspaltungen haben unter diesen Bedingungen meist eine Zerfallskonstante von ca. 10^{13} s^{-1} . Die Voraussagen dieser Theorie sind bei energiearmen Ionen-Zerfällen ungenauer. Wenn die überschüssige innere Energie $E - E_0$ gering ist, wächst k schnell mit steigender Energie E , da eine Zunahme von E den Faktor P^\ddagger stärker erhöht als ρ^* . Mit zunehmender Differenz $E - E_0$ verlangsamt sich das Anwachsen von k mit E und nähert sich einem konstanten Wert an, wenn E_0 im Vergleich zu E sehr klein geworden ist. Abhängig von der Zerfallszeit der angeregten Moleküle findet der Zerfall an unterschiedlichen Orten im Massenspektrometer statt.

Man kann folgende, die kinetische Stabilität der Ionen betreffende Einteilung in drei Klassen treffen:

- Ist die Anregungsenergie der Ionen kleiner als die Aktivierungsenergie für den Zerfall, fragmentieren sie auf dem Weg durch das Massenspektrometer nicht. Diese stabilen Ionen haben eine Lebensdauer von $\tau \geq 10^{-4}$ s, d.h. eine Zerfallskonstante $k \leq 10^4 \text{ s}^{-1}$.
- Nehmen die Ionen bei der Ionisierung Energiebeträge auf, die viel größer als die Energiebarriere für den Zerfall in die Fragmente (F^+) sind, so fragmentieren sie bereits in der Ionenquelle. Dann beträgt die Lebensdauer dieser instabilen Ionen weniger als 10^{-6} s.
- Ist die innere Energie nur wenig höher als die Aktivierungsenergie E_0 , so liegen sogenannte metastabile Ionen vor. Durch ihre relativ große Lebensdauer (10^{-4} - 10^{-6} s) zerfallen diese Ionen F^* erst während des Fluges durch das Massenspektrometer, zum Beispiel in den feldfreien Räumen.

Eine effektive Methode metastabile Zerfälle zu untersuchen, die auf einer längeren Zeitskala stattfinden, ist die Kombination einer Ionenfalle mit einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer. In diesem Experiment wird sie insgesamt als Hybridinstrument bezeichnet. Mit diesem Hybridinstrument ist es möglich, Ionen bis zu einigen Sekunden zu speichern. Sehr langsame Zerfälle, typisch für Biomoleküle oder Prozesse in der Nähe der Aktivierungsenergie, können mit dieser Methode untersucht werden.

Zwei Arten zur Untersuchung der metastabiler Zerfälle mit der Ionenfalle sind bekannt. Die zeitabhängige Zerfallsratenkonstante wird bestimmt durch Variieren der Speicherzeit der Ionen in der Falle und bezeichnet das Verhältnis der Signale vom gespeicherten Fragmentionen zu ihren Mutterionen.³⁴ Hierbei müssen sowohl die Mutter- als auch Fragmentionen gespeichert werden.

Eine andere Methode ist, das Verhältnis der Zahl an metastabil gebildeten Fragmentionen, die in der ersten feldfreien Driftstrecke bis zum Reflektoren zerfallen sind, zur Zahl ihrer Vorläufer als eine Funktion der Speicherzeit der Vorläuferionen zu bestimmen. Die zweite Methode hat den Vorteil, dass sie unabhängig von möglichen Unterschieden der Speicherbedingungen für das Fragmention und Vorläuferionen ist. Der Nachteil ist aber die geringe Intensität des Fragmentionensignales bei kleinen Zerfallskonstante. Dies begründet sich aus dem geringeren Anteil metastabiler Zerfälle in der Driftstrecke.

Metastabile Ionen kommen in einem schmalen Energiebereich vor, dessen Größe abhängig von der Steigung der $k(E)$ -Kurve ist. Die Steigung der $k(E)$ -Kurve – gleichsam das „Energiefenster“ für metastabile Ionen – wird vor allem durch die Aktivierungsenergie und die Geometrie des aktivierten Komplexes bestimmt.

Solche Ionen lassen sich durch unterschiedliche Methoden an den verschiedenen Massenspektrometer-Typen nachweisen.

Ein Massenspektrometer, das häufig zur Untersuchung von metastabilen Ionen benutzt wird, ist das doppelt-fokussierende Massenspektrometer mit inverser Nier-Johnson-Geometrie (Abb. 2.10). Sie sind so aufgebaut, dass hinter der Ionenquelle gekrümmte elektrische oder magnetische Sektorfeldgeräte angebracht sind. Dabei werden die Flugzeit und die mittlere Lebensdauer der metastabilen Ionen nicht nur von ihrer inneren Energie, sondern auch von ihrer Ladung und der Masse sowie der Beschleunigungsspannung und den Gerätedimensionen beeinflusst.

Eine Methode der exakten Bestimmung der auf die Fragmentionen übertragenen kinetischen Energie (KER) bei der Dissoziation eines Moleküls ist die MIKE-Spektrometrie (mass-analyzed ion kinetic energy spectrometry).³⁵

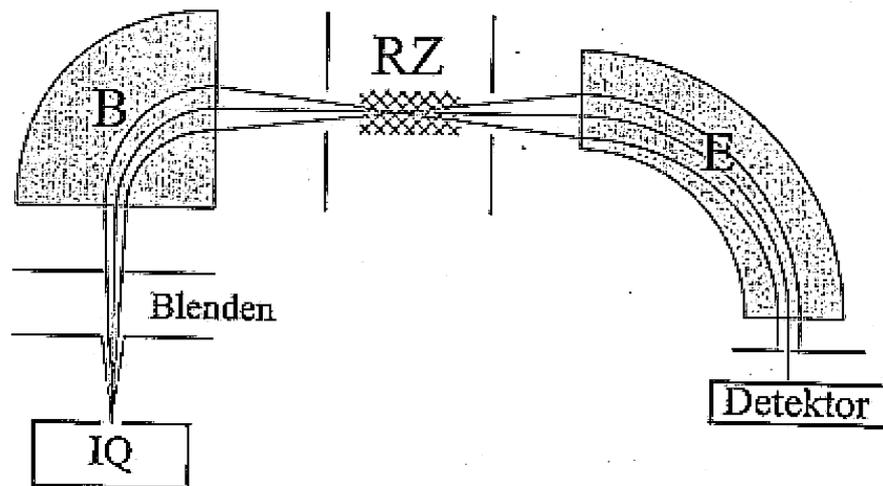


Abb.2.10. Schematische Darstellung eines doppelfokussierenden Massenspektrometers mit inverser Nier-Johnson-Geometrie (IQ: Ionenquelle, B und E: magnetische und elektrische Analysatoren, RZ: Stoßgaszelle).

Sie behandelt die Zerfälle im feldfreien Raum nach dem magnetischen Sektor. An diesem wird zunächst ein Vorläuferion in einem bestimmten m/z -Verhältnis selektiert. Beim anschließenden Zerfall im feldfreien Raum wird die kinetische Energie ($m_1 v^2 / 2$) auf das geladene (m_2) und das neutrale (m_3) Fragment aufgeteilt (Gl. 2.41).

$$\frac{m_1 v^2}{2} \rightarrow \frac{m_2 v^2}{2} + \frac{m_3 v^2}{2} \quad (2.41)$$

In der Driftstrecke durch Zerfall gebildete Fragmentionen weisen nicht die von stabilen Fragmentionen gleicher Masse auf. Die kleinere Masse verringert aber die kinetische Energie ($m_3 v^2 / 2$) mit der gleichen Geschwindigkeit.

Da der elektrostatische Analysator die Ionen nach ihrer kinetischen Energie fokussiert, können alle im zweiten feldfreien Raum entstehenden Ionen durch kontinuierliche Veränderung der Ablenkspannung (U_A) detektiert und nach Gleichung (2.42) ihren Massen zugeordnet werden.

$$m_2 = m_1 \frac{U_{A2}}{U_{A1}} \quad (2.42)$$

2.4 Kinetic Energy Release (KER)

Wie im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, haben metastabilen Ionen eine gut definierte Lebensdauer und Energie. Dies wird zur Charakterisierung von Strukturen organischer Ionen und zur Aufklärung mechanischer Probleme herangezogen. Hierbei stehen zwei verschiedene Informationen zur Verfügung: Man kann, die beim Zerfall freiwerdende kinetische Energie, T_{kin} , und das relative Intensitätsverhältnis metastabiler Fragmente als Sonde zur Untersuchung struktureller und mechanischer Aufgaben heranziehen.

Betrachten wir eine Reaktion $AB^{+\cdot} \rightarrow A^+ + B$.

Die Spektren aus metastabilen Zerfällen zeigen oftmals eine Verbreiterung des Fragmentationensignals. Dies ist auf die Freisetzung kinetischer Energie (kinetic energy release, KER) zurückzuführen.

Nach der QET wird die Überschussenergie der Ionen auf alle Freiheitsgrade der Fragmente verteilt. Somit wird auch ein Teil der Energie während des Zerfalls in zusätzliche Translationsenergie umgewandelt.

Die freigesetzte Energie T kann sowohl aus der frei fluktuierenden Überschussenergie ϵ^* des aktivierten Komplexes als auch aus der rückwärtigen Aktivierungsenergie ϵ_0^\ddagger stammen (Gleichung 2.44, Abbildung 2.11).

$$T = T^* + T^r \quad (2.43)$$

T^* : Anteil der aus der frei fluktuierenden Energie resultierenden kinetischen Energie

T^r : Anteil der aus der rückwärtigen Aktivierungsenergie resultierenden kinetischen Energie

ϵ^* : frei fluktuierenden Überschussenergie

ϵ_0^r : rückwärtigen Aktivierungsenergie

E_0 : Aktivierungsbarriere

E : Anregungsenergie

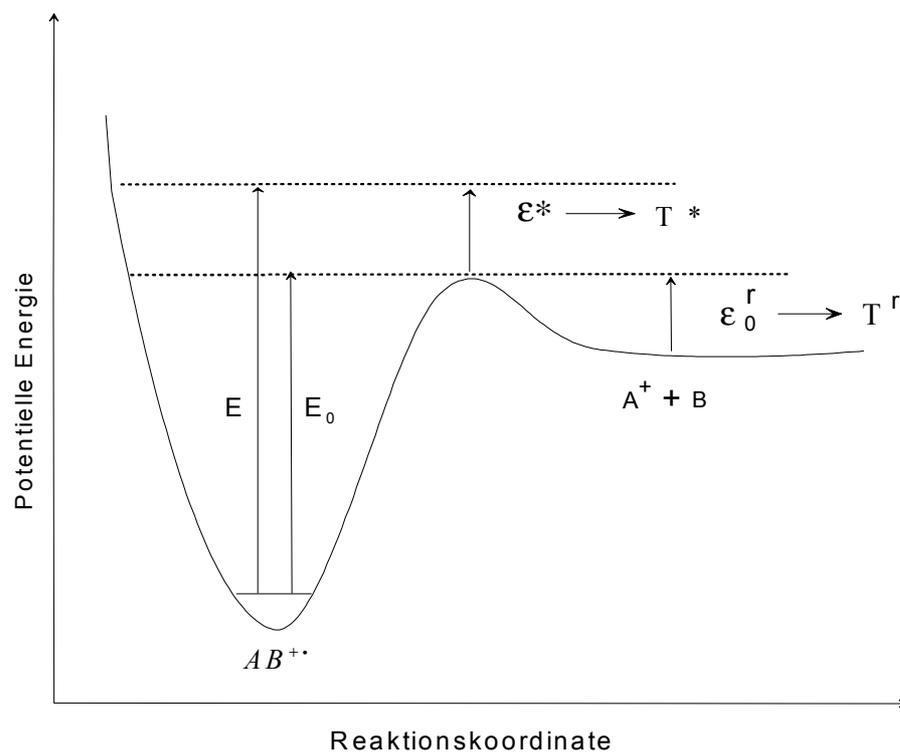


Abbildung 2.11: Energieschema eines unimolekularen Zerfalls mit kinetischer Energiefreisetzung

Eine Quantifizierung der einzelnen Anteile zur gesamten freigesetzten Energie ist nur durch quantenchemische Berechnungen des Reaktionsprofils und Modellierung der Zerfallsreaktion nach der QET möglich.

Eine Methode zur Messung von Zerfallsenergie metastabiler Ionen kann im Flugzeitmassenspektrometer in relativ einfacher Weise erfolgen. Sie behandelt die Zerfälle im feldfreien Raum. Dazu wird ausgenutzt, dass beim Zerfall beschleunigter Teilchen sich im Laborsystem die Geschwindigkeit des Mutterions und die Geschwindigkeit der Fragmente im Schwerpunktsystem des Vorläufers addieren. Aus der Geschwindigkeit der Fragmenten- und Vorläuferionensignale können die freigesetzte Translationsenergie T und die kinetische Energie des Fragmentions berechnet werden.³⁶

$$E_F = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{E_m}{m_1} + 2 \cdot \sqrt{-\frac{E_m T}{m_1 m_2}} \cos \alpha + \frac{T}{m_1} \right) \quad (2.44)$$

mit m_1 = Masse des Vorläuferions

m_2 = Masse des Fragmentions

α = der Winkel zur Flugrichtung, unter dem die Fragmente sich im Schwerpunktsystem bewegen.

E_m = die kinetische Energie des Vorläuferions

E_F = die kinetische Energie des Fragmentions

T = die beim Zerfall freiwerdende Energie

Der ersten Term beschreibt nur die massenproportionale Aufteilung der Energie des Vorläufers auf die Fragmente. Der zweiten Term ist der Mischterm, der die kinetische Energie des Mutterions und der Zerfallsenergie für die kinetische Energie der Fragmente im Laborsystem beschreibt. Mit seiner Hilfe kann aus der gemessenen Energie der Fragmente E_F im Laborsystem auf die kinetische Zerfallsenergie zurückgerechnet werden. Der letzte Term ist praktisch null, da die kinetische Energie des Mutterions sehr groß gegenüber der Zerfallsenergie ist.

Die beim Zerfall frei werdende Energie führt zur Verbreiterung der Fragmentationensignale.

Handelt es sich um ein gaußförmiges Signal, so ist die freigesetzte Energie statistisch verteilt³⁷. Schmale gaußförmige Signale werden dann erhalten, wenn die Energie nahezu ausschließlich aus der Überschussenergie des aktivierten Komplexes stammt und diese – für metastabile Ionen die Regel – relativ gering ist.

Eine Erhöhung der Überschussenergie des aktivierten Komplexes durch „Chemische Aktivierung“ (zum Beispiel durch eine vorgelagerte geschwindigkeitsbestimmende Isomerisierung) oder durch eine „Kinetische Verschiebung“ führt zur Verbreiterung der Gauß-Signale, da zunächst die energiereicheren Ionen zerfallen.

Aus der Verbreiterung der Gauß-Signale kann die freigesetzte Translationsenergie T berechnet werden⁴⁰ :

$$T = \frac{1}{L^2} (qU_0 W_{KER})^2 \left(\frac{m_2}{2m_1 m} \right) \quad , \quad (2.45)$$

wobei $W_{KER}^2 = W_{meta}^2 - W_{vorl}^2$ ist.

- Mit
- q: Ladung des Ions
 - L: Flugstrecke zwischen Entstehungsort des metastabilen Ions und Detektor
 - m: Masse des metastabilen Neutralen
 - U_0 : das Ionenpotential zum Zeitpunkt der Ionisation
 - W_{KER} : Ionensignaltbreite aufgrund des KER
 - W_{meta} : Signaltbreite der metastabilen Ionen auf einer Höhe von 22%
 - W_{vorl} : Ionensignaltbreite des Vorläufer-Ionensignals auf einer Höhe von 22%

2.5 Experimentelle Voraussetzung zur Bestimmung der Ratenkonstante $k(E)$ und des KER

2.5.1 Die Düsenstrahlexpansion

Neben der Multiphotonionisation ist die Düsenexpansion³⁸ eine wichtige Voraussetzung zur Untersuchung des KER und des unimolekularen Zerfalls.

Wie man im vorigen Abschnitt gesehen hat, ist die Erzeugung der Ionen in der Gasphase mit gut definierter innerer Energie des molekularen Ions im Experiment erwünscht, um die von der inneren Energie abhängigen Zerfallskonstante $k(E)$ und KER (Kinetic Energy Release) besser untersuchen zu können.

In zahlreichen wissenschaftlichen Anwendungen,^{39,40} wie z.B. der sogenannten molekularen Spektroskopie, hat die Düsenexpansion wegen ihrer niedrigen Temperatur in jüngster Zeit große Bedeutung erlangt. Damit ist es möglich, Molekülkomplexe nahe dem absoluten Temperaturnullpunkt in ihrer Struktur zu untersuchen.

Mit dieser thermodynamischen Methode sind auch weitere Untersuchungen mit Clustern möglich. Durch energetische Anregungen, z.B. mit Laserstrahlen, lassen sich die Bewegungen und Schwingungen, auch einzelner Seitenketten oder anhängender Gruppen von Molekülen oder Clustern, verfolgen.

Als Düsenstrahlexpansion wird die Ausströmung eines Gases aus einer Kammer unter großem Druck ins Vakuum bezeichnet. Im folgenden werden hauptsächlich die physikalischen Ursachen für die Abkühlung der Moleküle und damit die Clusterbildung in einem Überschallstrahl beschrieben. Dabei werden die Gasmoleküle vom Vorratsbehälter (Druck p_0 , Temperatur T_0 , innere Energie pro Mol U_0) durch eine kleine Düse ins Vakuum expandiert. Danach wird das Einlaßsystem im Experiment kurz beschrieben.

Zuerst ist die Richtung des Gases in einem Reservoir ohne Vorzugsrichtung mit hohem Druck statistisch verteilt. Alle Moleküle im thermischen Gleichgewicht haben die

mittlere Energie $1/2 kT$ pro Freiheitsgrad. Die Besetzungsdichte des Schwingungs-Rotations-Niveaus folgt einer Boltzmann-Verteilung mit einer einheitlichen Temperatur T , die gleich der Temperatur der Wände des Reservoirs ist. Solange die freie Weglänge λ der Moleküle sehr viel kleiner als der Düsendurchmesser ist, finden während der Expansion viele Stöße statt, wie man in Abbildung 2.12. sieht.

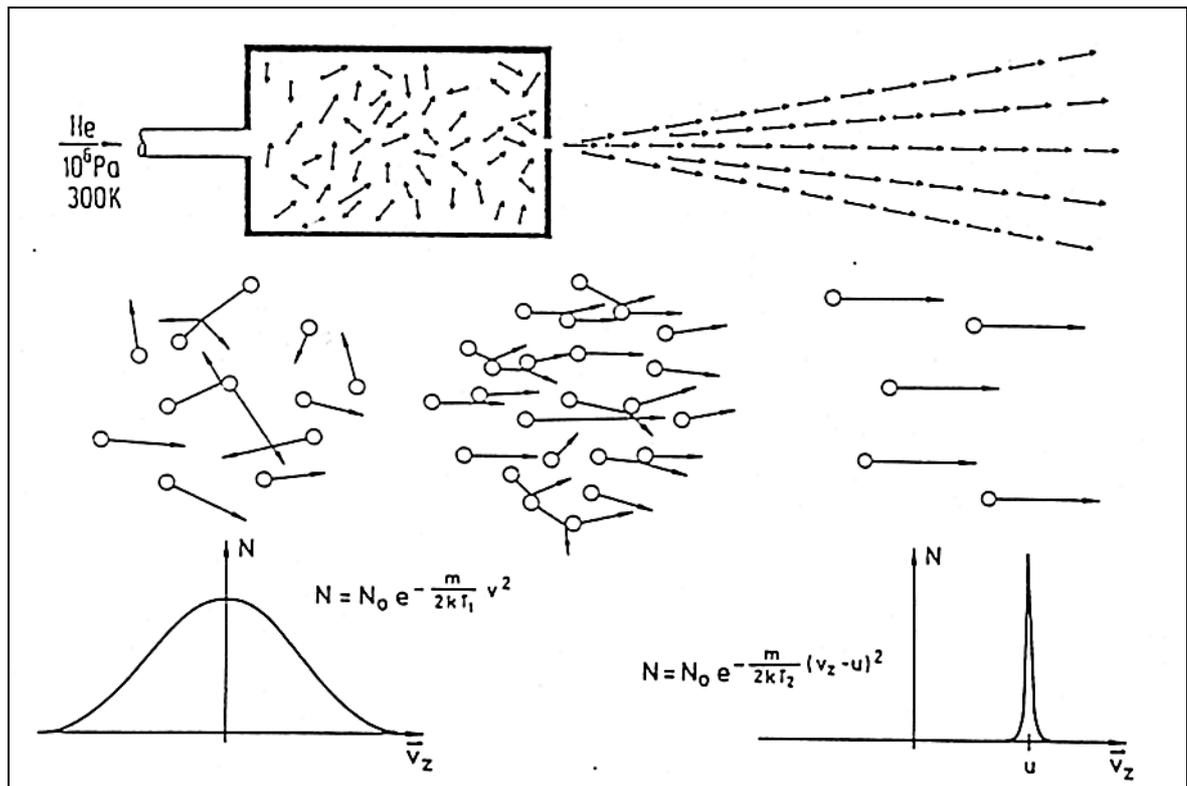


Abb. 2.12: Adiabatische Abkühlung bei der Expansion eines Gases durch eine Düse. Oben: geometrische Anordnung; Mitte: Ausrichtung der Teilchenimpulse durch Stöße; Unten: Geschwindigkeitsverteilung im Reservoir und im kalten Molekülstrahl.

Bei der Expansion wird die ungerichtete Bewegung bei der Temperatur T_0 in einen gerichteten Teilchenstrom umgewandelt. Durch diese Expansion wird die Translationsenergie im Bezugssystem, das sich mit der Flußgeschwindigkeit u bewegt, reduziert. Die niedrigen Relativgeschwindigkeiten ermöglichen die Clusterbildung.

Es tritt elektronische, vibratorische sowie rotatorische Anregung auf, wobei die durch Clusterbildung erzeugte Rotations-Vibrations-Energie an die reduzierte Translationsenergie abgegeben wird (Abb.2.13). Logischerweise erwartet man den

umgekehrten Prozess, wobei beim Zerfall des Moleküls die innere Energie an die reduzierte Translationsenergie abgegeben wird (dies wird in Kap. 5. noch mal ausführlich erwähnt).

Wie schnell und effektiv dies geschieht, hängt von der Größe der Wirkungsquerschnitte σ für den Energietransfer ($E_{\text{rot}} \rightarrow E_{\text{trans}}$ bzw. $E_{\text{vib}} \rightarrow E_{\text{trans}}$), verglichen mit ($E_{\text{trans}} \rightarrow E_{\text{trans}}$) und von der Zahl der Stöße ab. Im allgemeinen gilt:

$$\sigma(E_{\text{trans}} \rightarrow E_{\text{trans}}) > \sigma(E_{\text{rot}} \rightarrow E_{\text{trans}}) > \sigma(E_{\text{vib}} \rightarrow E_{\text{trans}}), \quad (2.46)$$

so daß die Rotationsenergie nach der Expansion kleiner ist als die Schwingungsenergie, aber größer als die Translationsenergie im mit u bewegten System.

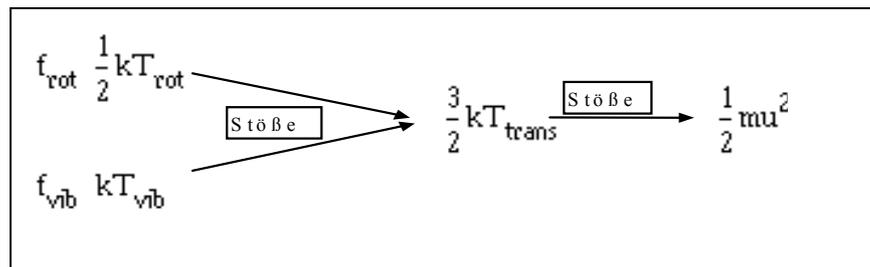


Abb.2.13: Schematische Darstellung der Energieübertragung verschiedener Freiheitsgrade eines mehratomigen Teilchens auf die Driftbewegung.

Häufig ist $\sigma(E_{\text{rot}} \rightarrow E_{\text{rot}}) > \sigma(E_{\text{rot}} \rightarrow E_{\text{trans}})$, so daß sich eine Gleichgewichtsverteilung innerhalb des Rotationsniveaus einstellt, das aber einer höheren Temperatur T_{rot} zugeordnet werden muß als die Translationstemperatur T_{trans} , die aus der Einengung der Geschwindigkeitsverteilung folgt. Wir haben also nach der Expansion ein kaltes Molekülgas mit $T_{\parallel} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$, wobei T_{\parallel} den Anteil der Translationsenergie in Strahlrichtung bezeichnet.

Solange die Relativgeschwindigkeiten groß sind, stoßen die Moleküle gegeneinander und können dabei in Dreier- und Mehrfachstößen ihre Geschwindigkeiten einander

angleichen. Sobald die Dichte, die mit dem Quadrat der Entfernung von der Düse abnimmt, so gering wird, daß keine Stöße mehr stattfinden können, hört die Angleichung der Geschwindigkeiten und damit die Abkühlung des Gases auf.

Bei diesem Prozess wird auch für die Abkühlung der inneren Freiheitsgrade von Schwingung und Rotation eine untere Grenze gesetzt, da $T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} > T_{\text{trans}}$ ist.

Bei der Expansion setzt sich die Gesamtenergie eines Mols zusammen aus der inneren Energie U , Kompressionsenergie pV und Strömungsenergie $\frac{1}{2}M \cdot v^2$. Die

Energieerhaltung heißt dann:

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{1}{2}M \cdot v_0^2 = U_1 + p_1V_1 + \frac{1}{2}M \cdot v_1^2 \quad (2.47)$$

Da die durch die Düse pro sec fließende Gasmenge klein gegen die Menge im Reservoir ist, herrscht im Reservoir thermisches Gleichgewicht, und es gilt $v_0 = 0$. Nach der Expansion ins Vakuum ist p_1 sehr klein, und wir setzen es gleich null. Dann wird aus der Gleichung (2.47):

$$U_0 + p_0V_0 = U_1 + \frac{1}{2}M \cdot v_1^2 \quad (2.48)$$

Hierbei bezieht sich der Index 1 auf die Bedingungen nach der Expansion. Der Index 0 bezieht sich auf die Bedingungen vor der Expansion.

Daraus folgt, daß ein „kalter“ Molekularstrahl entsteht, wenn die kinetische Energie der expandierenden Strömung $\frac{1}{2}M \cdot v_1^2$ groß wird auf Kosten der inneren Energie U_1 des expandierten Gases.

Vereinfachend kann man diese adiabatische Expansion auch mit Hilfe der Thermodynamik ausgehend von der Poisson-Gleichung⁴¹ formulieren:

$$T^k P^{1-k} = T_0^k P_0^{1-k} = \text{konst} \quad (2.49)$$

Der Index 0 bezieht sich auf die Bedingungen vor der Expansion und k ist das Verhältnis der molaren Wärmekapazitäten. Für ein atomares Gas ist $k = 5/3$, damit erhält man $T^5 P^{-2} = \text{konst.}$ Da der Druck bei der Expansion um 4 bis 7 Größenordnungen abnimmt, muß sich die Temperatur, wenn auch weniger stark, ebenfalls verringern. Die Temperatur in der obigen Gleichung (2. 49) ist die Temperatur der Relativbewegung der expandierenden Atome, also die Temperatur, die ein mit der mittleren Strahlgeschwindigkeit mitbewegter Beobachter messen würde. Sie kann sehr tiefe Werte erreichen. Dadurch erhöht sich die Bindungswahrscheinlichkeit zweier Atome zum Dimer beträchtlich:



Sind erst einmal Dimere vorhanden, so bilden diese Kondensationskeime für weiteres Wachstum. Wird die Temperatur im Laufe der Expansion tiefer als die Bindungsenergie des Dimers, so kann es zu Dreikörperstößen und damit zur Stabilisierung kommen. Die Energie- und Impulserhaltung wird damit gleichzeitig erfüllt:

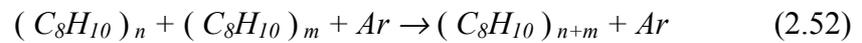


Sie wachsen schnell zu größeren Clustern heran, wenn die Kondensationsenergie durch einen dritten Stoßpartner abgeführt wird. Die Cluster verlassen die Kondensationszone „heiß“, da die Kondensationswärme den Cluster bei jedem Wachstumsschritt aufheizt. Bei einer Düsenstrahlexpansion ohne Clusterbildung können also sehr tiefe Temperaturen erreicht werden. Kommt es zur Clusterbildung, wird der Strahl damit stark aufgeheizt und die Temperatur nach unten begrenzt.

Um trotzdem zu möglichst tiefen Temperaturen zu gelangen, kann man folgenden experimentellen Trick verwenden:

Man „verdünnt“ die zu untersuchende Substanz mit einem Edelgas und verringert dadurch stark die Rekombinations-Wahrscheinlichkeit der Moleküle. Den Druck des Edelgases kann man um einige Größenordnungen erhöhen, so daß genügend Stöße zwischen den Edelgasatomen untereinander und mit den Molekülen stattfinden. So sind z.B. bei der Expansion von Xylol in 5 bar Argon die Xylol-Ar Stöße viel häufiger

als die Xylol-Xylol-Stöße. Die Xylol-Cluster werden damit auf die Temperatur der Argonexpansion abgekühlt. Mit steigender Dimerkonzentration kommt es auch zur Bildung größerer Cluster durch weitergehende Prozesse, z.B.:



Bei der Aufstellung einer Energiebilanz ist jedoch die Energie der Cluster vor und nach dem Stoß zu berücksichtigen. Hat der Cluster mit dem Stoß genügend Energie aufgenommen, kommt es zur Fragmentation.

3 Simulation zur Speicherung von Ionen unter externer Ionenerzeugung

Wie in den vorausgehenden Kapiteln deutlich geworden ist, ist die Kopplung von Übergasstrahl-Expansion, Multiphotonenionisation, Ionenfalle und ReTOF-Massenspektrometer erfolgreich in der Lage, Ionen zu speichern und in der Folge zu untersuchen.

Jedoch zeigen die Untersuchungen der Ionenzerfälle deutliche Wechselwirkungen mit dem Trägergas. Um die Wechselwirkungen zu beseitigen, muß die Ionisation außerhalb der Ionenfalle stattfinden.

Vor den experimentellen Arbeiten wurde eine PC-basierte Simulation zur Untersuchung

- der Einkopplungseffizienz,
- der Effektivität der Speicherung von Ionen in Abhängigkeit der RF-Spannung sowie der Massen,
- und der Abzugsprozesse

in einer Ionenfalle mit externer Ionenquelle in einem Reflektor-Flugzeitmassenspektrometer durchgeführt.

Das Programm SIMION 6.0* ist sehr gut geeignet, um Flugbahnen von einzelnen Ionen oder Gruppen von Ionen zu berechnen sowie die Speicherzeitabhängigkeit in elektrischen Feldern zu simulieren. In zahlreichen Arbeiten ist es bereits erfolgreich für Ionenfallen- und ReTOF- Simulationen benutzt worden.

Die physikalische Dimension der Ionenfalle fließt maßstabgetreu in die Simulation ein: ($z_0 = 7,07$ mm, $r_0 = 10$ mm), wobei z_0 die Hälfte des minimalen Abstandes zwischen den beiden Endcaps b) und d) und r_0 der Radius der Ringelektrode c) ist.

* Kommerziell erhältlich

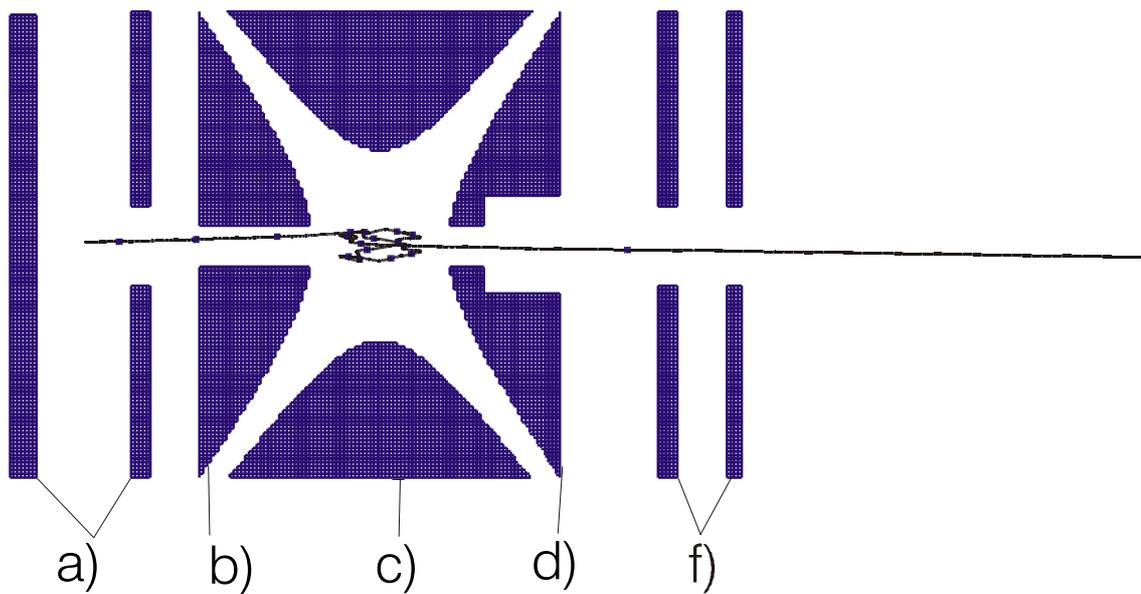


Abb.3.1: Quadrupol-Ionenfalle und Ionenquelle mit der Beschleunigungsstrecke. Die Masse des Ions beträgt 106 Da. Die angeregte RF-Frequenz wurde mit 1MHz und die RF-Spannungsamplitude mit 500 V gewählt. a) Ionenquelle b) erstes Endcap E_1 , c) Ringelektrode, d) zweites Endcap E_2 , f) Linsen mit Erdpotential.

Die Spannungen des Repellers und der Beschleunigungselektrode in der Ionenquelle sind $E_r = 1530$ V bzw. $E_b = 1470$ V. Die anfängliche kinetische Energie E_{kin} in r-Richtung, die sich aus der kinetischen Energie der Düsenexpansion ergibt, beträgt 0,1 eV.

Die Flugrichtung jedes Ions ist in zwei Komponenten, der r- und der z-Richtung definiert.

Die Bahnen der Ionen sind in einem solchen Falle sehr komplex. Sie werden durch das Zusammenwirken von elektrischen Feldern und der Ort des Ions mit anfänglicher kinetischer Energie E_{kin} nach der Einkopplung bestimmt. Die Bewegung der Ionen wird als langsame (säkulare) Schwingung mit den fundamentalen Frequenzen $\omega_{r,z} = \beta_{r,z} f_{rf}/2$ beschrieben, der eine sehr viel schnellere Mikrobewegung überlagert ist.

Die Grundfrequenz mit der schnelleren Mikrobewegung ist die Frequenz der angelegten Wechselspannung.

Als erstes Ergebnis der Simulation zeigt die Abbildung 3.1 das Ion $m/z=106$ Da mit einer Speicherzeit von $15 \mu\text{s}$. Die RF-Spannung betrug 500 V bei einer Frequenz von 1 MHz . Die Trajektorie eines Ions ist in der Simulation abgebildet, wobei der Einfluß des Puffergases auf die Trajektorie zunächst noch nicht simuliert worden ist, obwohl das Programm den Dämpfungseffekt der kinetischen Energie mit Puffergas dreidimensional simulieren kann. Die bisherigen Berechnungen zum Verhalten von Ionen in der Ionenfalle gingen von solchen idealisierten Bedingungen aus, wobei Störungen nicht berücksichtigt bleiben, die die Stabilität der Ionenbahnen beeinflussen.

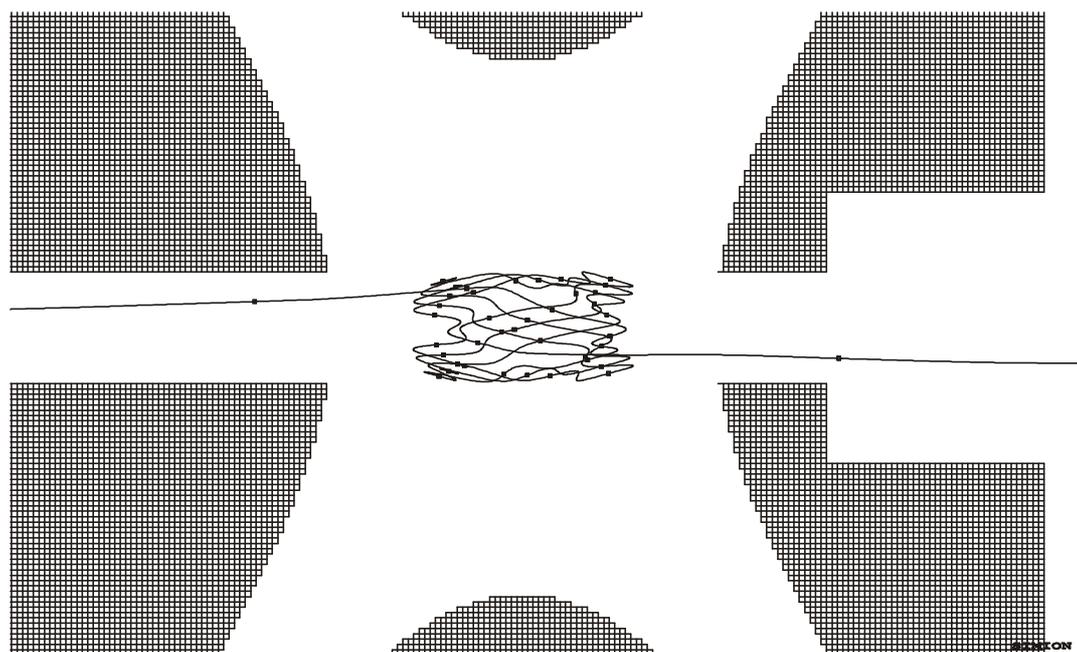
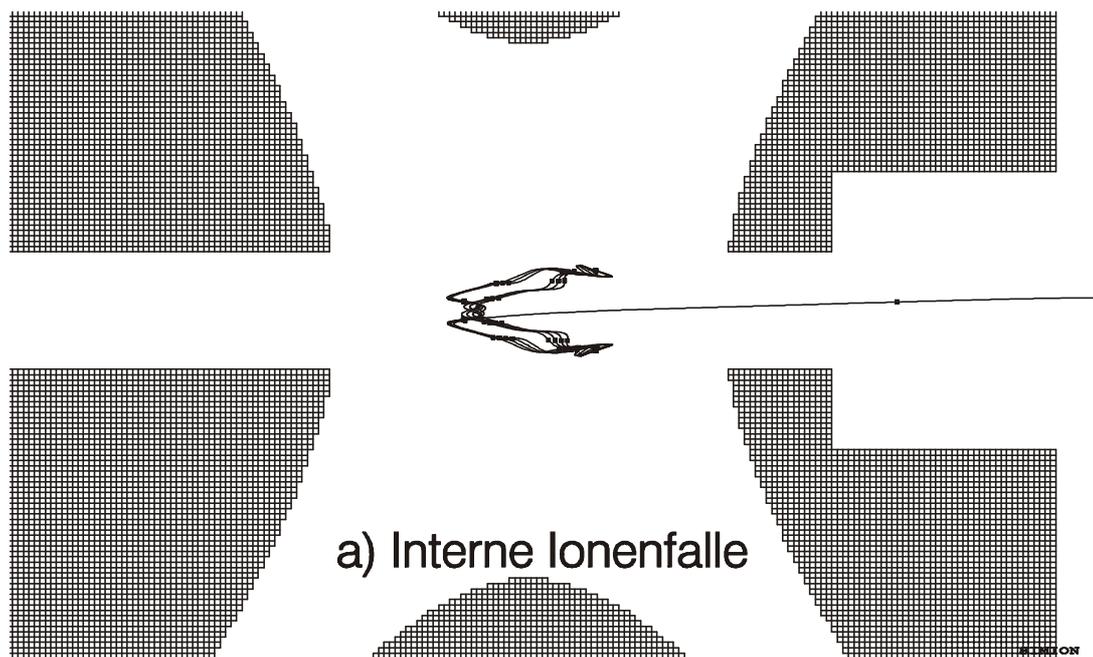
3.1 Unterschiede zwischen der internen Ionenfalle und der Ionenfalle mit externer Ionenquelle

Für das bessere Verständnis der Ionenfalle mit externer Ionenquelle sind in den Abbildungen 3.2. a bzw. 3.2 b vergleichende Simulationen für die interne bzw. externe Ionenquelle unter fast identischen Bedingungen dargestellt.

Die wichtigsten Unterschiede zwischen beiden Simulationen sind die Anfangsbedingungen (Ort und anfängliche E_{kin}) bei der Ionisation in der internen Ionenfalle und bei der Einkopplung von Ionen in die Ionenfalle.

Trotz der unterschiedlichen Bedingungen verläuft die Bewegung in zweidimensionaler Darstellung spiegelsymmetrisch zur z-Achse.

Obwohl die Abbildungen auf den ersten Blick sehr unterschiedlich aussehen, sind die Auslenkungen, die Form der Trajektorien und die Umlaufzeit der Ionen der beiden Ionenfallen sehr ähnlich. Ein sehr auffälliger Unterschied besteht im Knotenpunkt in z-Richtung der Lissajousbewegung. Bei der internen Ionenfalle bleibt der Knotenpunkt ein Fixpunkt. Es sieht so aus, als ob man die Figur bei der Ionenfalle mit der externen Ionenquelle in z-Richtung zusammengedrückt hätte.



b) Ionenfalle mit externer Ionenquelle

Abb. 3.2: Vergleich einer Simulationen der Lissajous-Bewegung in einer internen mit der in der externen Ionenquelle (RF-Spannung 500V, RF-Frequenz 1MHz, Speicherzeit 40 μ s, anfängliche $E_{kin} = 100\text{meV}$, $m/z = 106\text{Da}$).

Die Ursache dafür ist die unterschiedliche anfängliche E_{kin} in z-Richtung, die bei der internen Ionenfalle sehr klein ist, da die Ionenzeugung in einem energetisch stabilen Ort in der Ionenfalle stattfindet.

Die kinetische Energie des Ions in der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle, die bei der Einkopplungsphase auf der unterschiedlichen potentiellen Energie zwischen der Ionenquelle und der Ionenfalle beruht, ist groß. Sie verursacht die Wanderung des Knotenpunktes in z-Richtung. Die kinetische Energie, die das Ion während der Einkopplungsphase aufgenommen hat, wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Die Bestimmung der Zerfallsratenkonstante eines Ions mit dem Reflektor wird durch die periodischen Bewegungen in der Ionenfalle mit der externen Ionenquelle negativ beeinflusst, da sich ein Ion beim Abzug in Abhängigkeit von der Speicherzeit an unterschiedlichen Orten und damit auf unterschiedlichen Potentialen befindet.

Bei der Messung der Flächenverhältnisse von metastabilen Ionen werden die Ionen möglichst direkt vor den Reflektorplatten reflektiert. Je nach der unterschiedlichen kinetischen Energie der Ionen beim Verlassen der Ionenfalle werden die Ionen am Reflektor reflektiert oder dort neutralisiert. Dies führt zu falschen Ergebnissen bei der Bestimmung der Zerfallskonstanten. In Abschnitt 3.4.1 wird das Problem verdeutlicht. Die periodischen Schwankungen der kinetischen Energie und der Signalauflösung bei der internen Ionenfalle wurde von U. Wilhelm jeweils in Abhängigkeit von der Speicherzeit simuliert^{42,43}. Diese Simulation wurde durch die in Abb. 3.3 dargestellten experimentellen Ergebnisse bestätigt. Aus dieser Übereinstimmung kann auf die säkulare Bewegung als eigentliche Ursache für die Schwankungen der kinetischen Energie geschlossen werden.

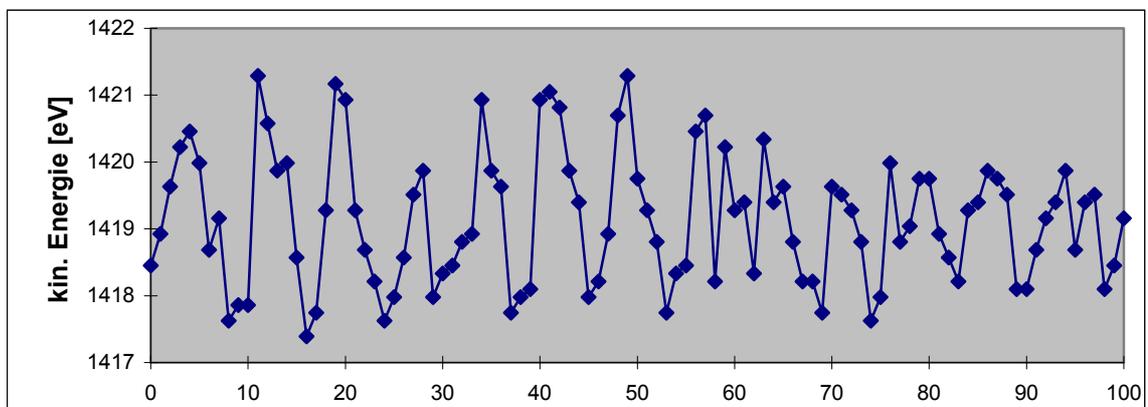
Die Abbildung 3.3 a zeigt die kinetische Energie in Abhängigkeit der Speicherzeit in der internen Ionenfalle. Dabei wurde die Flugzeit gemessen und damit die kinetische Energie berechnet.

In Abhängigkeit von der Speicherzeit treten die Flugzeitunterschiede auf. Diese resultieren aus unterschiedlichen Positionen der Ionen in der Ionenfalle bei der Extraktion und damit einem unterschiedlichem Abzugspotential. Im Kap. 5.1 wird im Vergleich hierzu die gemessene kinetische Energie E_{kin} der gespeicherten Ionen in der Ionenfalle mit externer Ionenquelle dargestellt.

Das Auflösungsvermögen $m/\Delta m$ in Abb. 3.3. b zeigt weder eine erkennbare Periodizität und noch einen Zusammenhang mit der kinetischen Energie. Die großen Schwankungen werden mit zunehmender Speicherzeit vermindert, aber die mittleren Schwankungen bleiben unverändert.

Dies lässt darauf schließen, dass die Ionenwolke sich mit zunehmender Speicherzeit in der gesamten Ionenfalle verteilt, da die injizierten Ionen unter divergenten Trajektorien und unterschiedlicher Geschwindigkeitsverteilung in die Ionenfalle eindringen. Das Auflösungsvermögen $m/\Delta m$ wird berechnet aus der Halbwertsbreite Δm einer Massenlinie m .

a)



b)

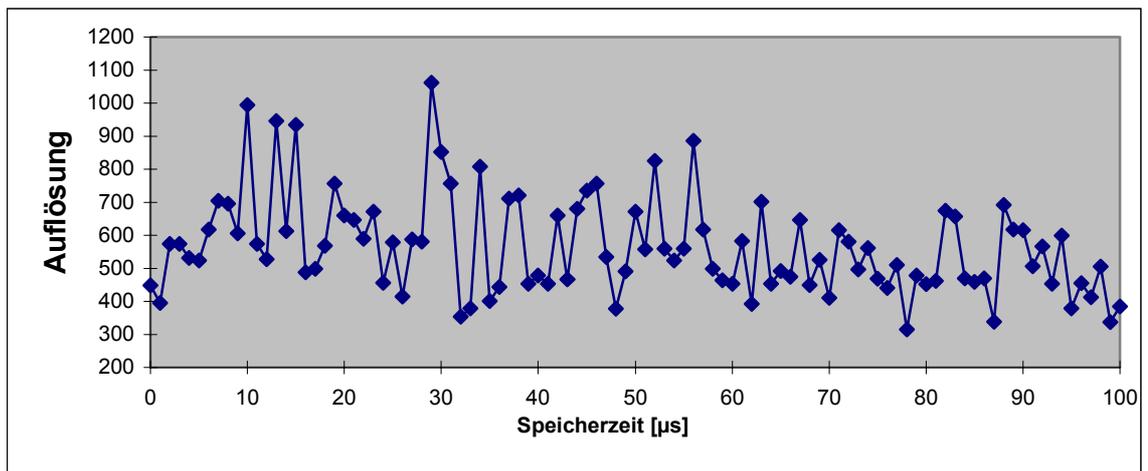


Abb. 3.3: Die kinetische Energie der aus der internen Ionenfalle extrahierten Anilin-Radikalkationen in Abhängigkeit der Speicherzeit (RF-Spannung 500V, 1MHz, $m/z=93$ Da.). a) Kinetische Energie b) Auflösungsvermögen

3.2 Massenselektive Ionenspeicherung mit einer Ionenfalle unter externer Ionenerzeugung als Massenfilter

Der Einsatz eines elektrischen Quadrupolfeldes zur massenselektiven Filterung geladener Teilchen wurde von W. Paul in den 50er Jahren untersucht^{44 45 46 47}. Ausgenutzt wird das massenabhängige Verhalten von Ionentrajektorien innerhalb eines speziellen Quadrupolfeldes. Durch Anlegen eines Wechselfeldes an die Ringelektrode können Ionen gewisser Massenbereiche gespeichert werden. Legt man zusätzlich eine Gleichspannungsdifferenz zwischen den Endcaps und der Ringelektrode an, so wird der speicherbare Massenbereich verkleinert bis schließlich nur eine Ionenmasse selektiv in der Ionenfalle gespeichert wird.

Im folgenden wird auf die grundlegenden Eigenschaften einer Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle eingegangen.³ Ausgenutzt wird die massenabhängige Flugzeit bei der Einkopplung verschiedener Ionenmassen. Dies Ergebnis wird durch Experiment bewiesen (Abb.5.2).

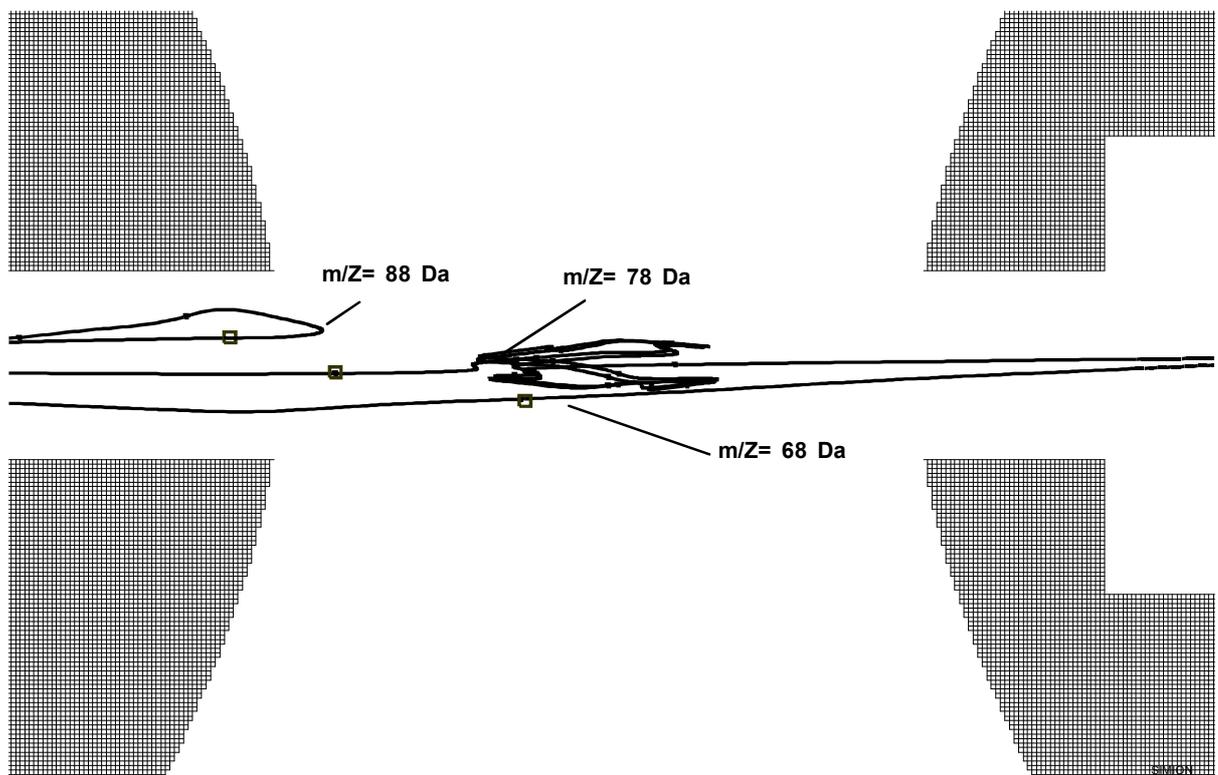


Abb. 3.4: Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle als Massenfilter.

Simulierte Ionentrajektorien für die Massen $m/z = 68, 78, 88\text{Da}$.

Speicherzeit; $17\mu\text{s}$, $V_{pp}=\text{RF-Spannung}$; 480 V, Einkopplungszeit $4,3\mu\text{s}$.

Die ursprüngliche Forderung an das Gerät war, eine Ionenquelle außerhalb der Ionenfalle zu entwickeln, um Trägergas in der Ionenfalle zu vermeiden. In Abbildung 3.4 sind drei simulierte Trajektorien von Ionen mit unterschiedlichen Massen für $m/z = 68, 78, 88$ Da bei einer Speicherzeit von $17\mu\text{s}$ abgebildet.

Um die Trajektorien von gespeicherten und nicht-gespeicherten Ionen deutlich zu erkennen, erhielt jede eine kleinere Auslenkung relativ zur r -Achse. Ein solcher Winkel wird auch im Experiment durch die Düsenexpansion verursacht und zwar durch Stöße mit neutralen Gasmolekülen.

Auf den ersten Blick scheinen die drei Trajektorien leicht erklärbar zu sein. Das leichteste Ion $m/z = 68$ Da erreicht zuerst die Mitte der Ionenfalle, nimmt die potentielle Energie bei steigender RF-Phase auf (s. Abb. 3.7) und überwindet in Folge seiner vergrößerten kinetischen Energie die Potentialbarriere des zweiten Endcap. Die Ionen fliegen weiter, ohne gespeichert zu werden. Dabei ist die Einkoppelspannung noch nicht aktiviert.

Wegen der größeren Masse des Ions $m/z = 88$ Da verläuft die Trajektorie anders. Die Eintrittsgeschwindigkeit des Ions am ersten Endcap ist niedriger. Ist im Moment der Einkopplung die Einkoppelspannung eingeschaltet und erreicht die RF-Spannung ihr Maximum, so kann das Ion am Eingangs-Endcap die Potential-Barriere nicht überwinden. Es wird in die externe Ionenquelle reflektiert, da die potentielle Energie am Eingangs-Endcap höher als seine kinetische Energie ist.

Gerade, wenn sich das Ion $m/z = 78$ Da in der Mitte der Ionenfalle befindet, wird die Einkoppelspannung am Eingangs-Endcap E_1 eingeschaltet. Mit passender RF-Phase ist das Ion $m/z = 78$ Da in der Falle gespeichert, bevor der Abzug des Ions beginnt. Alle Parameter sind für die Masse 78 Da optimiert.

Auf diese Art und Weise wird die Ionenfalle mit der externen Ionenquelle zu einem einfachen Massenfilter.

Mit dem Parameter der Einkopplungsphase wurde im experimentellen Teil die Funktion dieser Ionenfalle als ein einfacher Massenfilter noch einmal überprüft und bestätigt.³

Einige Berechnungen wurden ausgeführt, um die Zykluszeit mit den sich aus der Simulation ergebenden Werten zu vergleichen.

Für das aufgeführte Massenspektrometer wurden folgende Parameter gewählt:

m/z	a_z	q_z	Floquet-Parameter β_z	Säkularfrequenz f_z	Zykluszeit T_z [s]
68	0	0,343	0,242	121132,6	$8,3 \cdot 10^{-6}$
78	0	0,299	0,211	105602,8	$9,4 \cdot 10^{-6}$
88	0	0,265	0,187	93602,5	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 3.1: Stabilitätsparameter ($V_{op} = 240$ V, $U = 0$ V, $f_{RF} = 1$ MHz). Die Zeit T_z , die ein Ion für den Umlauf einer Säkularbewegung in Richtung z braucht, wird als Zykluszeit bezeichnet.

Diese Ergebnisse der Berechnungen der Zykluszeit stimmen in geringer Abweichung mit den Simulationen überein.

Der schmale speicherbare Massenbereich für die Ionen führt zur Reduktion der Dichte von Ionen in der Falle und daher zu einer Verringerung des Streuprozesses. Dies stellt einen Vorteil dar, wenn der stoßfreie Ionenzerfall in der Ionenfalle untersucht werden soll.

3.3 Die drei Phasen des Speichervorgangs unter externer Ionenerzeugung

Im folgenden sollen die Trajektorien der Ionen von der externen Ionenquelle bis zur Extraktion genauer betrachtet werden.³

Um die Prozesse oder Vorgänge der Einkopplung, der Speicherung und der Extraktion besser zu verstehen, ist es notwendig, die Wechselwirkung der Ionen mit dem elektrischen Feld in verschiedenen Phasen der Ionenfalle genau zu betrachten. Da das elektrische Feld dynamisch ist, sollen die Äquipotentiallinien der Ionenfalle in mehrere Phasen unterteilt gezeigt werden. Der Speicherungsprozess der Ionenfalle kann in drei Unterprozesse aufgeteilt werden, wobei alle Parameter in der Simulation variiert werden können.

3.3.1 Einkopplungsphase

Neben den Speicherparametern q_z und a_z b.z.w. a_z und a_r sind bei der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle die Einkopplungsphase und das Spannungsverhältnis zwischen der Ionenquelle und Ionenfalle sehr kritische experimentelle Parameter. So wird z.B. der Massenbereich für die speicherbaren Ionen in dieser Ionenfalle, d.h. Ionen mit stabilem Zustand im elektrischen Wechselfeld, durch diese Parameter stark beschränkt. Dieser Zusammenhang wird in den gemessenen Spektren in Abhängigkeit von der Einkopplungsphase in Abb. 5.2 verdeutlicht.

Die Kombination der ausgewählten Parameter ermöglicht es, in der Ionenfalle eine Masse separat zu speichern.

Je nach Wahl des Abstandes, der Spannungsverhältnisse zwischen der Ionenquelle-, und Ionenfalle und der Einkopplungszeit kann man den speicherbaren Massenbereich beliebig auswählen.

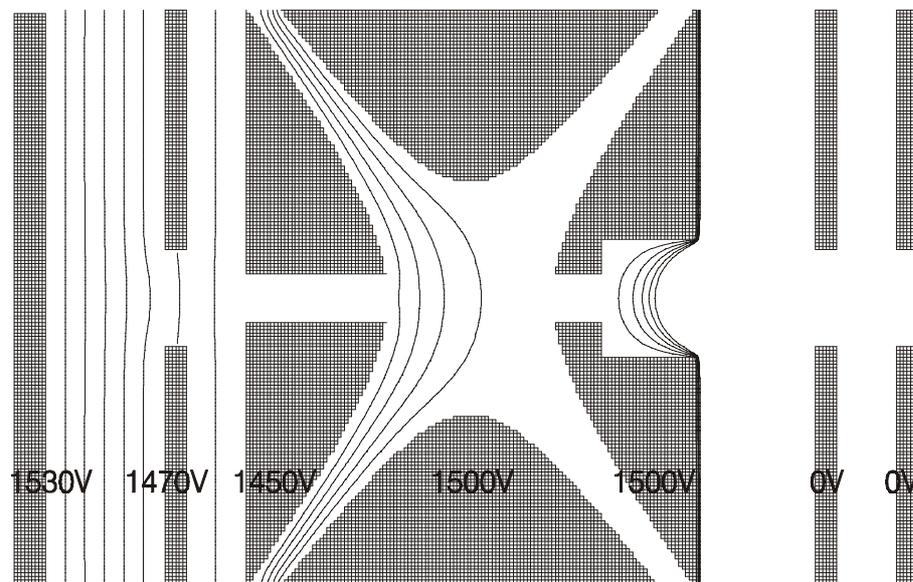


Abb. 3.5 : Equipotentiallinien in der Querschnittszeichnung der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle bei der Einkopplung (10 Volt-Schritte /Linie)

Die Abb. 3.5 zeigt die Equipotentiallinien bei der Einkopplung in 10 V-Schritten. In der Ionenquelle sind fünf Equipotentiallinien des nahezu homogenen Feldes zu sehen. Die dritte Equipotentiallinie entspricht einer Spannung von 1500 V. Dort wird das Ion erzeugt. Dabei soll der Potentialunterschied zwischen der Mitte der Ionenfalle und -Quelle nicht zu groß sein, so dass die Einkoppelzeit eines Ions nicht klein und dadurch empfindlich ist. Die Spannung am Endcap1 liegt zuerst bei 1450 V und wird dann nach der Einkopplung des Ions in die Ionenfalle auf 1500 V erhöht.

Normalerweise treten die Ionen bei unterschiedlicher RF-Phase an der Ringelektrode in die Ionenfalle.

Um die Effektivität der Einkopplung des Ions in die Falle zu erhöhen, kann das Ion unter zwei unterschiedlichen Bedingungen eingekoppelt werden:

1. Die RF-Spannung ist schon bei der Ionisation eingeschaltet.^{48, 49, 50, 51}
2. Die RF-Spannung wird nach der Einkoppelzeit eingeschaltet.

Unter der letzten Bedingung kann man genau die Lage der RF-Phasen bei der Einkopplung definieren, da sich die Einkoppelzeit am Endcap1 mit den RF-Phasen synchronisieren lässt, während die RF-Phase bei der Einkopplung unter der ersten Bedingung mit der Driftzeit des Ions in die Falle gekoppelt ist. Die zweite Variante zeigt in der Simulation große Vorteile.

Gerade wenn das Ion die Falle erreicht, ist an der Ringelektrode eine Wechselspannung von 0 V eingestellt. Erst wenn sich das Ion in der Mitte der Falle befindet, kann die Wechselspannung an der Ringelektrode eingeschaltet werden. Dies wird bei der ersten Variante als Störung bei der Einkopplungsphase wahrgenommen. Diese Methode ist aufgrund der Schwierigkeit des exakten Einschaltens der RF-Spannung technisch schwer realisierbar.

Ein Vorteil dieser Synchronisation ist die hohe Speichereffektivität. Dafür ist eine exakte Einkopplung bei einem Phasenwinkel von 90° notwendig. Nach der Einkoppelzeit beginnt die eigentliche Speicherung des Ions.

3.3.2 Speichermodus mit verschiedenen RF-Phasen

Abb. 3.6 zeigt das oszillierende elektrische Feld mit verschiedenen RF-Phasen, das von der Ringelektrode erzeugt wird. Die dazugehörige RF-Spannung in Abhängigkeit des RF-Phasenwinkels wird in Abb. 3.7 gezeigt.

An die Ringelektrode wurde eine Gleichspannung von $U = 1500 \text{ V}$ angelegt, die überlagert ist von einer Wechselspannung von $V = 500 \text{ V}$ mit einer RF-Frequenz von $\Omega = 1 \text{ MHz}$. So lautet die Potentialgleichung:

$$\Phi = U + V \cos(2\pi\Omega t + \beta_0) \quad (3.1)$$

Hierbei ist β_0 die Anfangsphase und t die Flugzeit in der Ionenfalle. Das periodische Feld ist für die Stabilisierung notwendig. Im Speichermodus liegt an beiden Endcaps immer eine Gleichspannung von 1500 V .

In Abb. 3.6 A) ist die maximale Spannung von 2000 V an der Ringelektrode bei einem RF-Phasenwinkel von 0° dargestellt.

Aufgrund des höheren Potentials der Ringelektrode wird sich das Ion in Richtung der z-Achse dorthin bewegen, wo das niedrigste Potential herrscht. So verteilen sich die Ionen entlang der z-Achse.

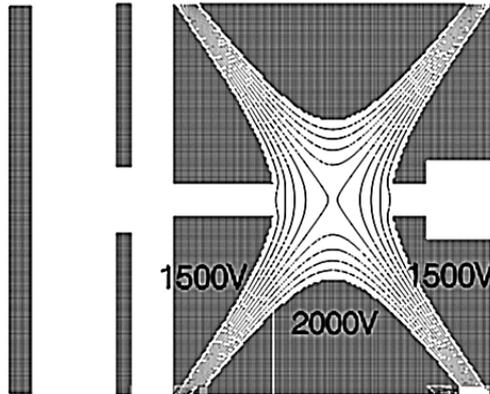
In Abb. 3.6 B) verschwindet das Potential in der Ionenfalle bei einem RF-Phasenwinkel von 90° und in diesem Moment liegen Ringelektrode und Endcap auf gleichem elektrischem Potential. Es existiert kein Feld mehr in der Ionenfalle.

Die Ionen, die durch das Potential bei einem Phasenwinkel von 0° in Richtung der z-Achse angeordnet sind, werden durch das höhere Potential der Endcaps bei einem Phasenwinkel von 180° in Richtung der r-Achse verbreitet. Abb. 3.6 C) zeigt die Equipotentiallinien in umgekehrter Situation wie in Abb. 3.6 A).

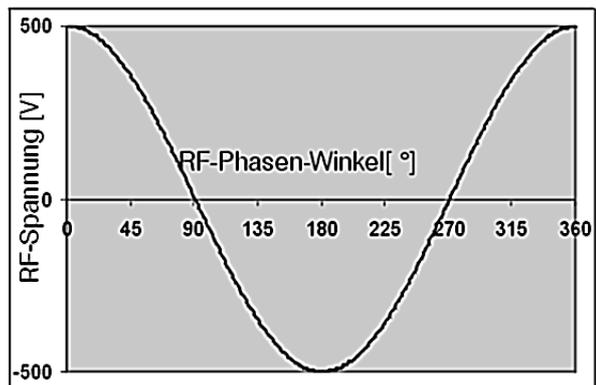
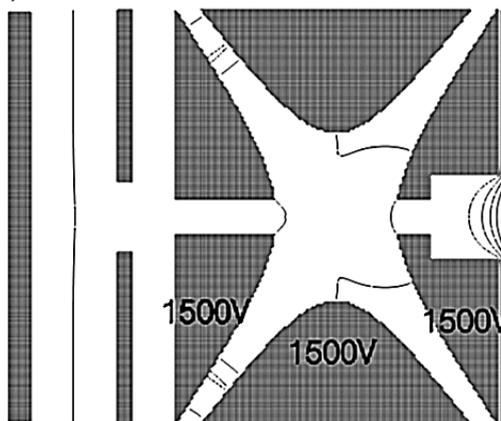
Aufgrund des periodischen Wechsels der Spannung an der Ringelektrode erhält man zeitlich abwechselnd eine Fokussierung und Defokussierung in z-Richtung. In diesem periodischen inhomogenen Feld bleibt eine kleine Kraft übrig. Diese wirkt immer in Richtung des abnehmenden Feldes, also in unserem Fall in Richtung des Feldmittelpunktes, wo kein Feldgradient vorhanden ist. Daher können die Ionen unter

geeigneten Bedingungen in der Falle sehr lange gespeichert werden, ohne die Elektroden zu berühren.

A) Speichermodus mit RF-Phase 0°



B) Speichermodus mit RF-Phase 90°



C) Speichermodus mit RF-Phase 180°

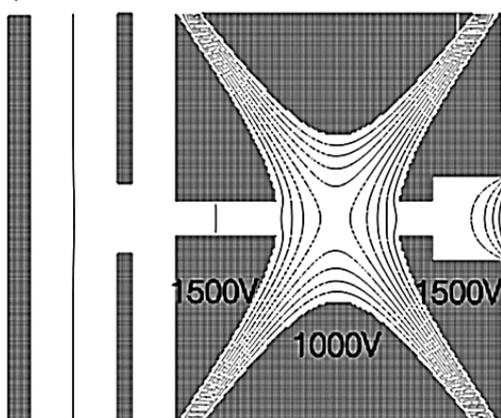


Abb.3.7
Die Relation zwischen der RF-Spannung
und RF-Phasenwinkel in $1 \mu\text{s}$.

Abb. 3.6)

Elektrische Equipotentiallinien des Speichermodus
mit verschiedenen RF-Phasenwinkeln in der Ionenfalle

3.3.3 Extraktionsphase ohne RF-Potential

Bisher wurde die Ionenfalle nur zur Speicherung des Ions benutzt. Nach der Speicherung des Ions soll das gespeicherte Ion mit Hilfe des Extraktionsmodus analysiert werden. Bei der Extraktion dient die Ionenfalle als Quasi-Ionenquelle im linearen Massenspektrometer.

Sowohl in der Mitte der Ionenfalle bei der Extraktion, als auch innerhalb der externen Ionenquelle bei der Einkopplungsphase sollen möglichst homogene Equipotentiallinien vorhanden sein.

Bei der konventionellen Extraktionsmethode entsteht ein Ortsfehler, der hervorgerufen wird durch den gekrümmten Feldlinienverlauf in der Ionenfalle und vom Reflektor nicht mehr ausgeglichen werden kann.

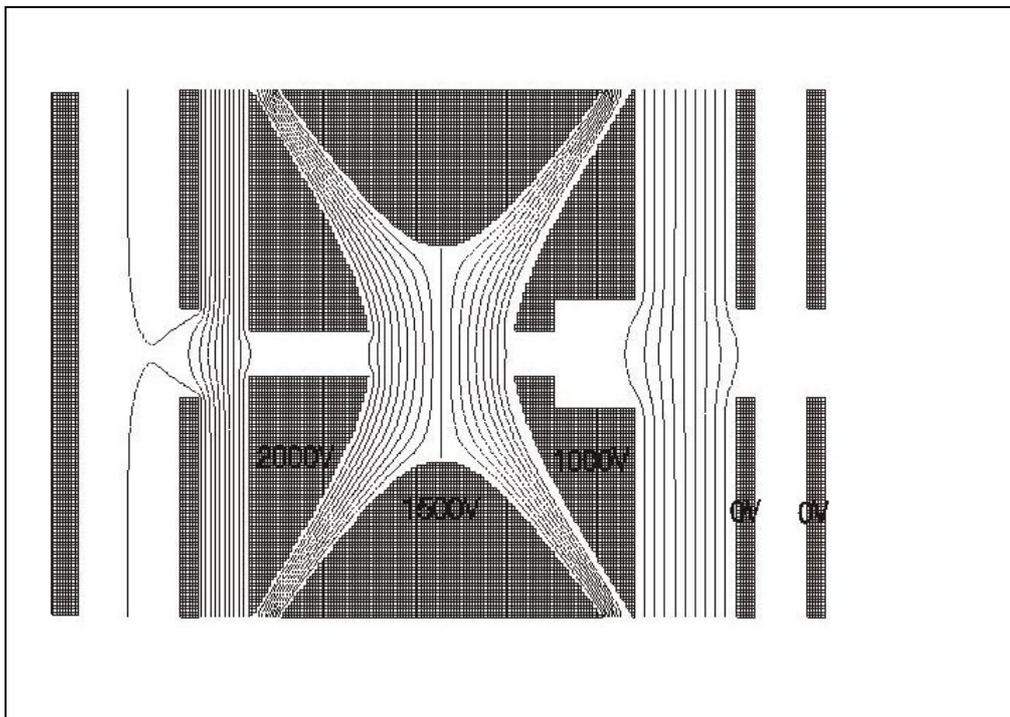


Abb. 3.8: Equipotentiallinien in der Querschnittzeichnung der Ionenfalle bei der Extraktion in 50-Volt-Schritten /Linie

Durch gepulste Spannungen der beiden Endcaps minimiert man diese Fehler, so dass sich der Feldverlauf zum Zeitpunkt der Extraktion der Ionen wesentlich homogener gestaltet.⁵²

Die technische Verwirklichung erfolgt durch Verwendung zweier Hochspannungsschalter (Behlke, HTS-50). Ein weiterer Vorteil zweier Hochspannungsschalter ist, dass die Auswirkung des RF-Spannungspulses abnimmt, da nach dem Ausschalten der RF-Spannung das Potential der Ringelektrode nachschwingt. Diese Nachschwingungen erzeugen ein inhomogenes Feld in der Ionenfalle, das zu einem negativen Einfluss auf die Auflösung und die Messung der kinetischen Energie führt. Ähnlich wie bei der Einkopplung des Ions kann es unter zwei unterschiedlichen Bedingungen abgezogen werden:

1. Die gepulste Abzugsspannung ist nach der Speicherzeit sofort eingeschaltet.
2. Die gepulste Abzugsspannung wird mit einer Zeitdifferenz von einer Mikrosekunde eingeschaltet.

Zur Verbesserung des Auflösungsvermögens ist in mehrfacher Hinsicht eine Modifizierung nötig.

Zunächst lässt sich die Massenauflösung dadurch erhöhen, dass die Abzugsspannung dann eingeschaltet wird, wenn die RF-Spannung an der Ionenfalle zu Null gesunken ist. So werden die Ionen aus einem homogenen Feld extrahiert.

Über den Zusammenhang zwischen dem Auflösungsvermögen und der RF-Phase wurde von anderen Arbeitsgruppen berichtet.^{42,53}

Eine höhere gepulste Spannung bei der Extraktion kann das Auflösungsvermögen verbessern, da die Ionenwolke in diesem Fall räumlich kompakter ist. Allerdings hat diese Pulsfolge den Nachteil, dass sich das Auflösungsvermögen nur schwer optimieren lässt. Die Beziehungen zwischen dem Spannungsverhältnis und dem Auflösungsvermögen werden in Kap. 5 diskutiert.

3.4 Darstellung der Ionenfalle bei der Extraktion

Bisher wurden die Eigenschaften und die Funktionsweise der Ionenfalle mit externer Ionenquelle bis zum Zeitpunkt der Extraktion diskutiert. In diesem Abschnitt sollen die geometrischen Darstellungen bei der Extraktion von Ionen genau untersucht werden. Der Zeitpunkt der Extraktion ist die entscheidende Phase beim Speicherprozess, weil die Signal-Qualität und -Intensität von der Extraktionsphase abhängt.

Abbildung 3.9 zeigt die gesamten Ionentrajektorien bei der Extraktionsphase. Der gesamte Messverlauf wurde in der Folge mit Hilfe des Programms SIMION 7.0 simuliert. Die Abbildung 3.9 zeigt sowohl den kompletten Aufbau des Instruments, als auch die Flugbahn der Ionen bis zum Detektor.

Um den Zusammenhang zwischen der Flugzeit und der kinetischen Energie der Ionen und ihrer Position in der Falle zum Extraktionszeitpunkt zu klären, wurden einfache Simulationen durchgeführt.

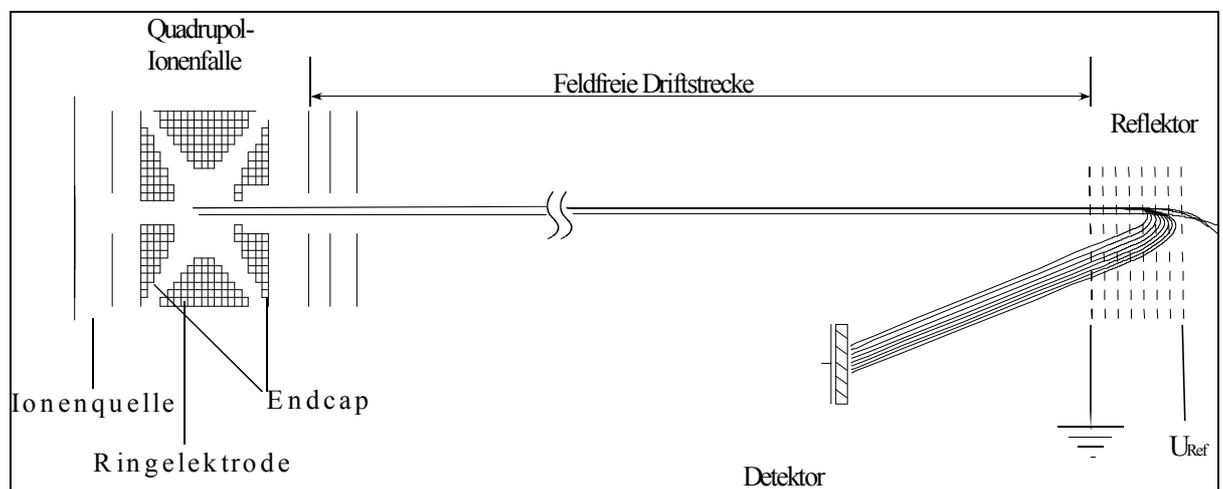


Abb. 3.9: Trap-TOF in der Simulation

Für die Simulation wurden die elektrischen Felder zum Zeitpunkt der Extraktion eingestellt. (Endcap 1 = 2000 V, Ringelektrode = 1500 V, Endcap 2 = 1000 V)

Es wurden 110 Ionen in einem räumlichen Bereich zwischen $z = -5$ mm und $z = +5$ mm um den Fallenmittelpunkt und $r = 0$ mm bis 5 mm erzeugt und die Bewegung der Ionen durch das Gerät simuliert.

Aus den ermittelten Daten (Flugzeit, Ort der Entstehung, Ort des Aufschlags, kinetische Energie) wurden mehrere Diagramme erstellt.

3.4.1 Entstehungsort gegen Aufschlagsort

Die Abbildung 3.10 zeigt einen Ausschnitt aus dem Zentrum der Ionenfalle. Färbt man Bereiche der Ionenfalle verschiedenfarbig ein, je nachdem wo dort abgezogene Ionen an verschiedenen Elementen des Massenspektrometers auftreten, so erhält man folgendes Bild:

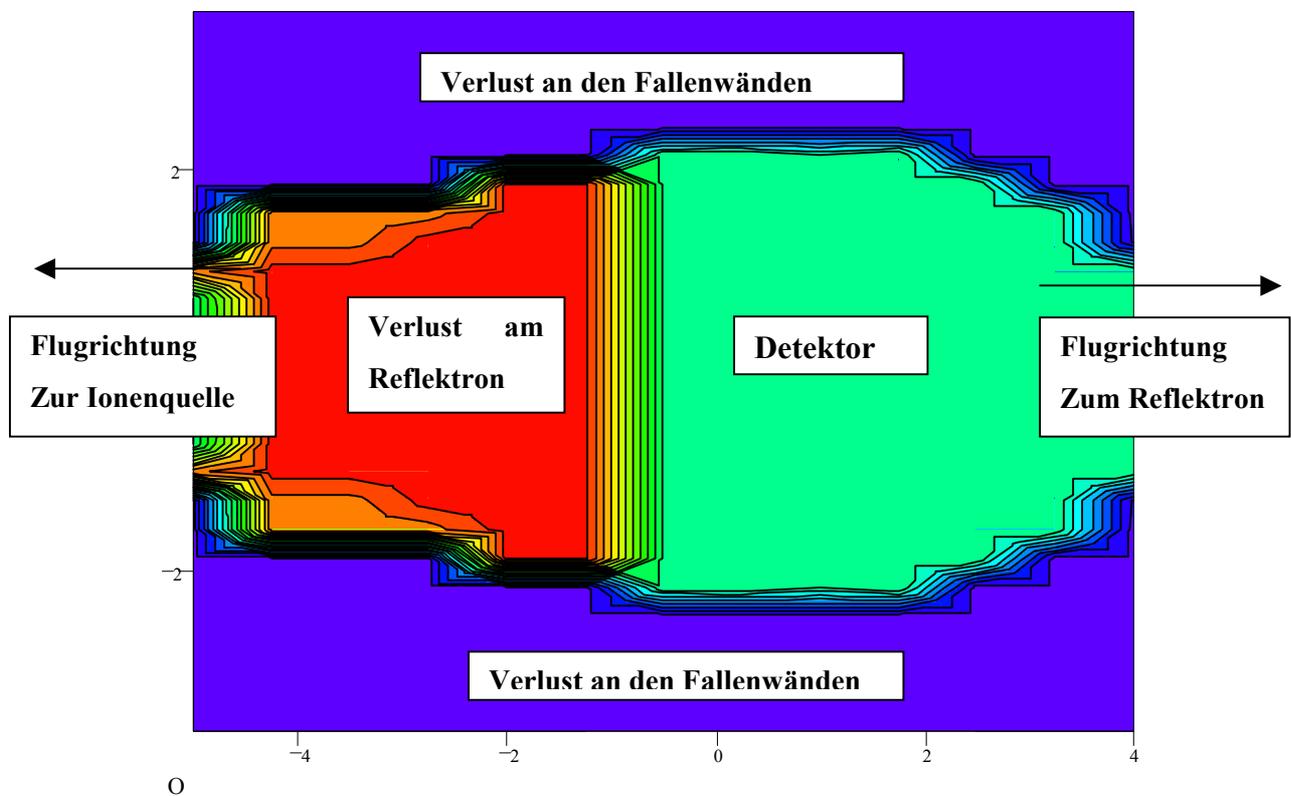


Abb. 3.10: Aufschlagpunkte der Ionen ($U_{\text{ref}} = 1,5\text{kV}$)

Ionen die aus der rechten Seite der Ionenfalle abgezogen werden, werden alle am Detektor registriert. Ionen, die in r-Richtung zu weit von der ionenoptischen Achse entfernt sind, können die Falle nicht verlassen, sondern werden dort an den Ionenfallenwänden neutralisiert. Nur Ionen die im vorderen Bereich der Falle abgezogen werden, erreichen den Detektor.

Ionen im linken (hinteren) Teil der Ionenfalle haben eine zu große Energie, um das Reflektron zu passieren. Sie treffen hinter dem Reflektron auf die Wand. Das heißt, nur etwa die Hälfte der gespeicherten Ionen wird durch den Reflektor reflektiert. Dabei wurde statt der Endplattenelektroden am Reflektron ein Gitter mit $U_{\text{Ref}} = 1,5 \text{ kV}$ eingebaut. Um die metastabilen Ionen zu bestimmen, ist die Einstellung sinnvoll. Darüber wird in Abschnitt 5.6 berichtet und diskutiert.

3.4.2 Flugzeit gegen kinetische Energie

Es konnte beobachtet werden, dass Ionen ähnlicher kinetischer Energie auch ähnliche Flugzeiten hatten, wenn sie auf den Detektor trafen.

Die Daten konnten sehr gut durch ein quadratisches Polynom angepasst werden und dienen später zur Umrechnung der experimentell ermittelten Flugzeiten in kinetische Energien. (vergl. Abbildung. 5.4 und 5.6 in Kapitel 5). Die Abbildung 3.11 zeigt eine Darstellung der unterschiedlichen Flugzeit der Ionen bis zum Detektor. Unterschiedliche Farben spiegeln die verschiedenen Flugzeiten der Ionen wieder. Der Flugzeitunterschied zwischen zwei benachbarten Farbbereichen beträgt etwa 500 ns. Durch diese relativ grobe Zeitauflösung ist der innere Bereich der Ionenfalle gleichmäßig eingefärbt, obwohl deutlich unterschiedliche Flugzeiten in der Simulation gefunden werden. Die Ionen aus den blau eingefärbten Bereichen erreichen den Detektor nicht. Die Simulation zeigt die Ursache für die Verschlechterung des Auflösungsvermögens bei höheren Speicherzeiten in Abbildung 5.9.

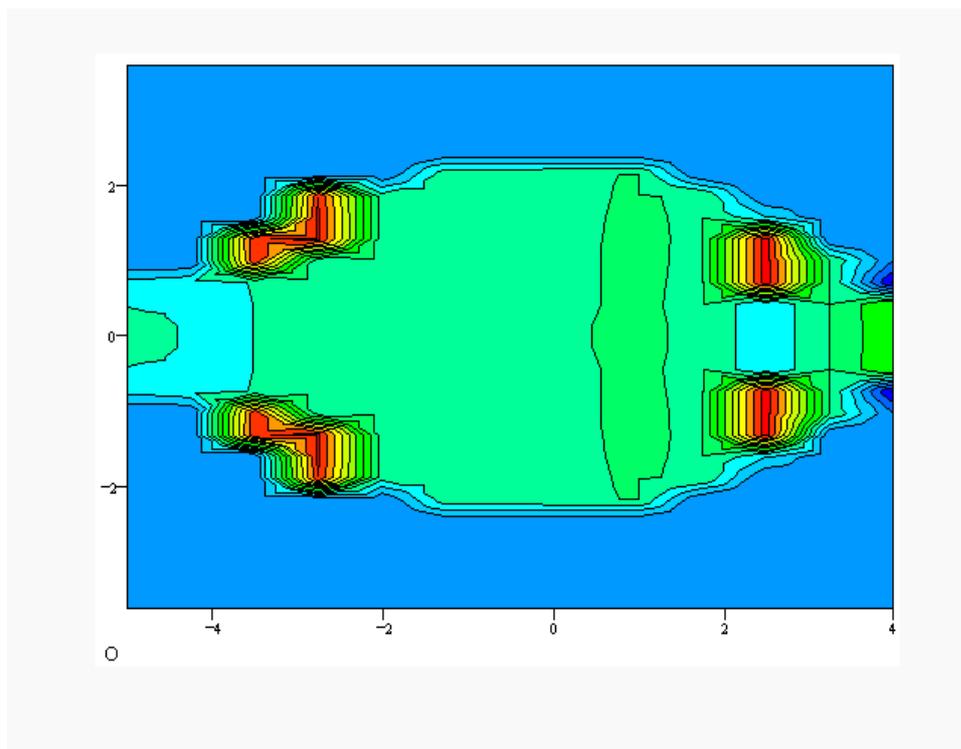


Abbildung 3.11: Flugzeiten der Ionen in Abhängigkeit ihrer Startposition

Abbildung 3.12 zeigt die Darstellung der kinetischen Energie am Aufschlagpunkt der Ionen. Da der Feldgradient in z -Richtung (Flugrichtung) stark ist, und die Ionen, die den Detektor erreichen, aus einem sehr schmalen Bereich um die ionenoptische Achse stammen, ist der Unterschied der kinetischen Energie der Ionen auf einer Geraden senkrecht zur Flugachse sehr gering.

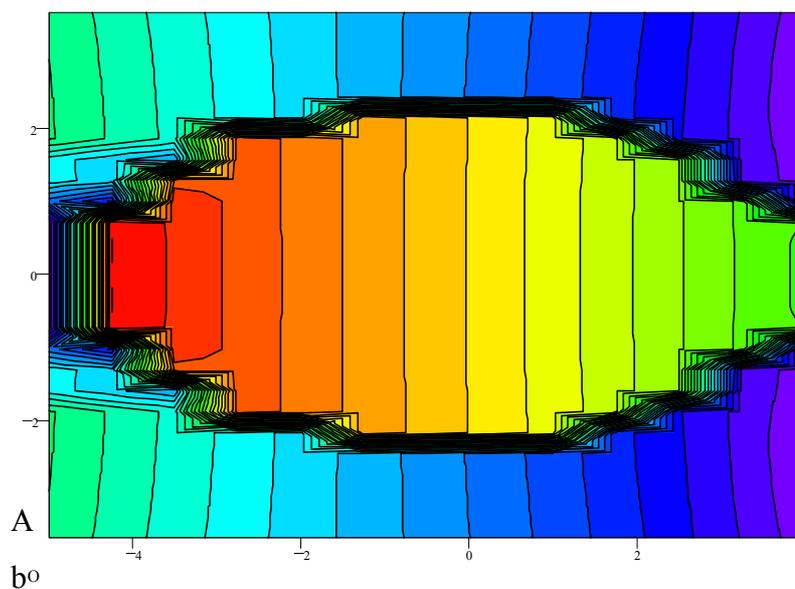


Abb.3.12: Kinetische Energie am Aufschlagpunkt der Ionen

3.4.3 Ionenverlust bei $U_{\text{REF}} = 2\text{kV}$

Nun soll der Verlust der Ionen in der Ionenfalle bei der Extraktion untersucht werden. In dieser Simulation wurde die Endelektrode des Reflektrons mit einer Spannung von $U_{\text{ref}} = 2\text{ kV}$ ausgestattet, so dass alle Ionen die den Bereich des Reflektors erreichen, auch reflektiert werden. Da die Ausdehnung der Ionentrajektorien in der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle sehr groß ist, kann angenommen werden, dass nach der Speicherung die Ionen innerhalb der Falle über alle r, z -Ebenen breit verteilt sind. Abbildung 3.13 zeigt, dass die gespeicherten Ionen außerhalb der Koordinaten ($z = \pm 4\text{ mm}$, $r = \pm 2\text{ mm}$) nicht alle extrahiert werden. Die Ionen, die sich außerhalb des Akzeptanzbereiches befinden, kollidieren mit den Fallenwänden und gehen so nach der Speicherung verloren.

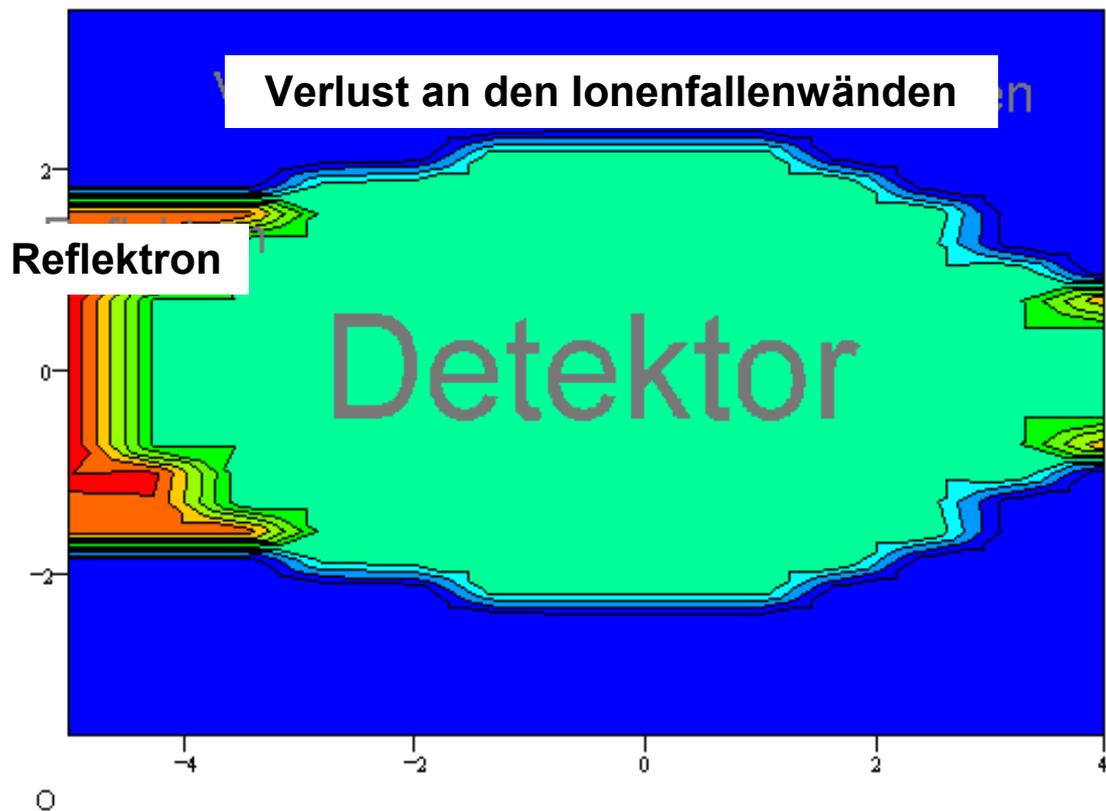


Abb. 3.13: Aufschlagpunkte der Ionen in Abhängigkeit ihrer Startposition innerhalb der Ionenfalle ($U_{\text{ref}} = 2\text{ kV}$)

Die Simulation liefert die räumliche Verteilung der Ionen bei der Extraktion. Sie lässt Rückschlüsse darauf zu, wie groß die Trajektorien der Ionen sein dürfen, damit die Ionen am Detektor registriert werden.

Durch Vergleich mit Abbildung 5.3 ist nachvollziehbar, warum das Ionensignal nur in der Hälfte der Zykluszeit beobachtbar ist, wenn die Ionenwolke kompakt ist und die säkulare Bewegung der Ionen in z-Richtung ausführt.

Die physikalischen Dimensionen und die elektrischen Parameter bei der Extraktion sind dem Experiment angepasst, so dass die Trajektorien innerhalb der Ionenfalle vom Reflektor bis zum Detektor exakt berechnet werden können. In Folge dessen lassen sich dann die Messwerte mit den simulierten Daten vergleichen (s. Kapitel 5).

3.5 **Schlußfolgerungen aus den Simulationen**

Folglich fasse ich aus diesen Simulationen mit gepulsten Spannungen folgende Erkenntnisse zusammen:

- Der Radius der Lissajous-Figuren hängt stark von der RF-Spannung ab. Die Ionentrajektorien sollen in r-Richtung nicht größer sein als ± 2 mm.
- Bei $U_{\text{ref}} = 1.5$ kV erreichen nur die Ionen den Detektor, die sich in der Hälfte der Zykluszeit befinden.
- Die säkulare Bewegung der Ionen wird in diesem Experiment in z-Richtung ausgeführt . Der detektierbare Bereich der Ionentrajektorien in z-Richtung ist größer, als der in r- Richtung.

Mit Hilfe der Simulation war es möglich, einen Überblick über die Ionenlaufbahnen in der Ionenfalle und über die Einkopplung der Ionen in die Ionenfalle zu gewinnen, die zu auffälligen Schwankungen der kinetischen Energie bei den Messungen in Kapitel 5 führen. Diese Schwankungen erschweren die Messungen der metastabilen Ionen mit Hilfe des Reflektrons.

Im folgenden sollen Überlegungen skizziert werden, wie die Nachteile bei den Messungen des metastabilen Ionensignals aus den Informationen der Simulationen reduziert werden können.

Die Simulationen sind notwendig, um die Charakteristik der Ionenfalle zu verstehen. Im Kapitel 5 wird die Falle genutzt, um unimolekulare Zerfälle von Ionen auf der Driftstrecke nach der Ionenfalle zu untersuchen. Diese Untersuchungen stützen sich auf Arbeiten von Lifshitz³⁴ et. al.

Die Messung von Peakflächenverhältnissen zur Bestimmung von Zerfallskonstanten erfordert keine energiekorrigierende Eigenschaft des Reflektrons.

Man muss lediglich die Vorläuferionen und die metastabil gebildeten Fragmentionen mit dem Reflektron getrennt voneinander messen. Bei der Trennung dieser Ionen wird die unterschiedliche kinetische Energie der Ionen ausgenutzt. Da die kinetische Energie der Vorläuferionen von der Speicherzeit abhängig ist, konnte die Beziehung zwischen der potentiellen Energie in der Ionenfalle und der Speicherzeit mit Hilfe der Simulation hergestellt werden. Mit der so ausgewählten Speicherzeit kann das Ionensignal ohne Schwankungen der kinetischen Energie gemessen werden. Bei den Messungen der metastabilen Ionen in der Ionenfalle sollen die Ionen an einem exakten Ort der Ionenfalle abgezogen werden, so dass die Intensität und die kinetische Energie des Ions beim Abzug unverändert bleibt. Wie man in Abbildung 3.3 sieht, kann die Beziehung zwischen der kinetischen Energie und der Speicherzeit bei der internen Ionenfalle bestimmt werden. Die Abbildungen 5.6 zeigen diese Beziehungen bei der externen Falle. Dort sind Messungen bei einzelnen Speicherzeiten durchgeführt worden, so dass die kinetische Energie jeweils konstant war. Es kommt in der internen Ionenfalle kaum zu Abweichungen der kinetischen Energie, wenn die Zykluszeit des Lissajous-Bewegungen bestimmt worden ist. Bei der Messung des metastabilen Ionensignals in der Ionenfalle mit externer Ionenquelle müssen außerdem die Spannungen des Reflektors in Abhängigkeit der kinetischen Energie des Ions angepasst werden, da das Ion in der externen Ionenquelle außer der Lissajous-Bewegung noch Bewegungs-Freiheitsgrade in z-Richtung besitzt.

Die verschiedenen Simulationsergebnisse wurden bezüglich der Speichereffektivität in Abhängigkeit der RF-Phase und der anfänglichen kinetischen Energie bei der Einkopplung diskutiert und mit den Ergebnissen der Simulationen einer internen Ionenfalle verglichen. Im nächsten Kapitel sollen diese Ergebnisse experimentell nachvollzogen werden.

4 Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ionenfalle um die externe Ionenquelle erweitert. Die Grundkonstruktion der Ionenfalle erfolgte von U. Wilhelm an der Universität Würzburg³. Eine detaillierte Beschreibung der internen Ionenfalle und des experimentellen Aufbaus findet sich in der Literatur.^{42,54,55}

An dieser Stelle sei daher hauptsächlich das Prinzip und die Spezifikation der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle sowie das Einlasssystem dargestellt und mit der internen Ionenfalle tabellarisch verglichen.

Die Abbildung 4.1 zeigt den mechanischen Aufbau der im Experiment verwendeten Anordnung. Diese besteht im wesentlichen aus:

- der Vakuumanlage,
- der externen Ionenquelle,
- dem Reflektor,
- dem Einlasssystem,
- dem UV-Farbstofflaser,
- sowie dem Detektor.

Der Versuchsaufbau ist so konstruiert, dass zuerst Ionen in der externen Ionenquelle erzeugt und diese dann in die Ionenfalle eingekoppelt werden. Das Trägergas wird vom Skimmer ausgeschält und danach von der Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 520) abgesaugt. Der Überschallmolekularstrahl wird mit einem gepulst betriebenen

Ventil erzeugt. Die Öffnungszeit des Ventils beträgt zwischen $80 \mu\text{s}$ und $250 \mu\text{s}$. Das Gasgemisch wird in die erste Vakuumkammer expandiert.

Der Druck in den einzelnen Bereichen wird jeweils mit Hilfe von Penningröhren (Balzers IKR 020) im Hochvakuum auf einer Anzeigeeinheit (Balzers TPG 300) bestimmt. Im normalen Betrieb ohne Gaseinlaß wird in der Reflektronkammer ein Druck von etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht.

Als Ionisationslaser wurde ein Nd:YAG (Surelite II) gepumpter Farbstofflaser des Typs Scanmate⁵⁶ der Firma Lambda Physik verwendet. Die Laserpulsdauer des Farbstofflasersystems beträgt 7 ns . Der Farbstofflaser wurde mit durchschnittlich 20 mJ gepumpt. Durch Frequenzverdopplung in einem BBO -Kristall wurde UV-Licht von 270 nm bei einer Energie von etwa 1 mJ erzeugt.

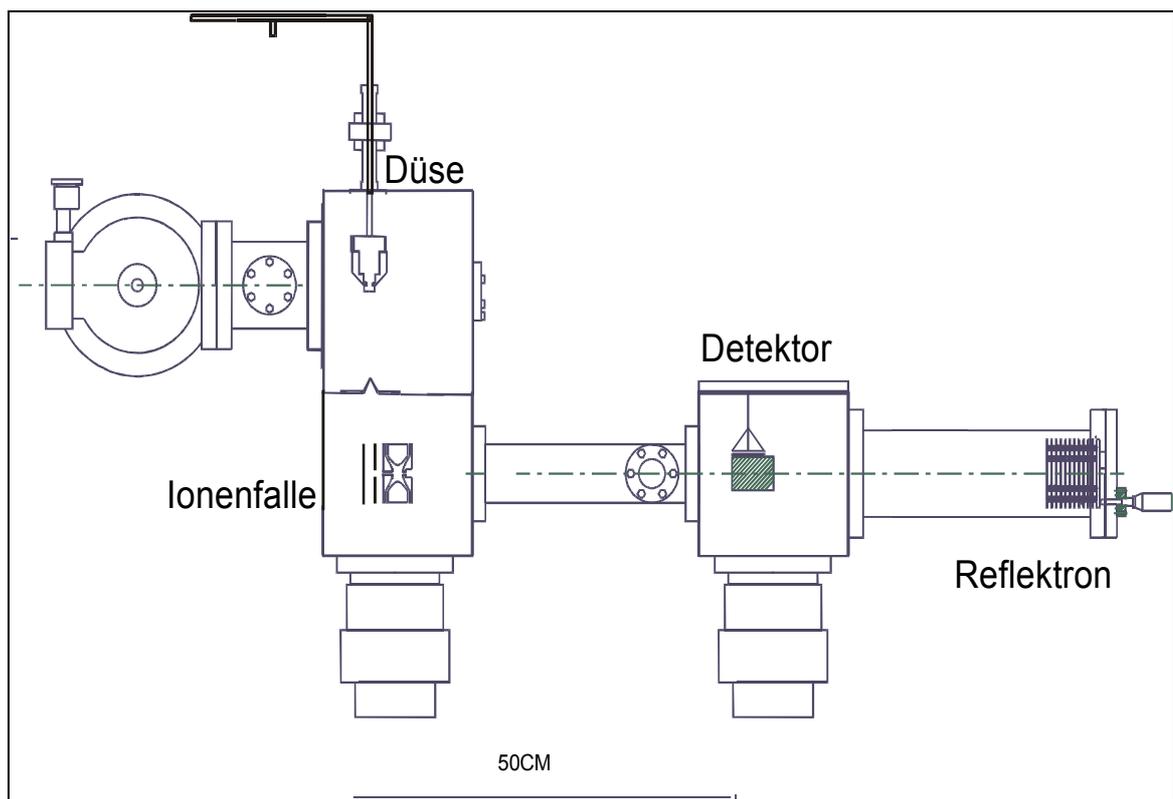


Abb. 4.1: Experimenteller Aufbau des Quadrupolionenfallen/Reflektron-Flugzeit Massenspektrometers

Für die Spannungen in der Ionenfalle und im Reflektor wurde jeweils ein regelbarer Spannungsverteiler bereitgestellt. Die Spannungen des Reflektors können zur Messung der metastabilen Ionen im jeweiligen Verhältnis geregelt werden. Der Spannungsteiler wurde von einem FUG-Hochspannungsgerät versorgt.

4.1 Einlaßsystem

Bei der Untersuchung der stoßfreien Zerfallsreaktion des Molekülions in der Gasphase ist das Einlasssystem von großer Bedeutung. Der theoretische Hintergrund einer Düsenexpansion wurde in Kapitel 2.3 ausführlich beschrieben.

Gasförmige Moleküle wurden durch Verdampfung hinter der Düse erzeugt und mit dem Trägergas Argon gemischt. Schwer verdampfbare Substanzen können durch thermisches Heizen in den Gasstrom eingebracht werden.

Der Jet transportiert die Moleküle durch den Skimmer in die Ionenquelle. Der Skimmer dient im wesentlichen dazu, die in die Ionenquelle eindringende Jetgasmenge möglichst gering und dadurch den Druck in der Ionenquelle niedrig zu halten. Der größte Teil des Trägergasstrahls in der ersten Kammer wird vom Skimmer ausgeschält und nur der mittlere Teil, die kälteste Region des expandierten Gases, wird in die Ionenquelle geleitet, wo die Moleküle in kaltem Zustand ionisiert werden können und dann die Einkopplung in die Ionenfalle beginnen kann.

Als erste Druckstufe spielt der Skimmer eine wichtige Rolle bei der Herstellung monoenergetischer Strahlen mit hoher Dichte. Er soll so gebaut sein, daß die Bildung von Schockwellen auf der Strecke von der Düse zum Skimmer vermieden werden. Er soll in der Form lang und seine Öffnung scharfkantig sein, damit die Bildung von Interferenzen an seinen inneren und äußeren Wänden vermindert wird. Öffnungen, deren Durchmesser größer als die freie Weglänge im Fluß sind, können Interferenzen hervorrufen; aus diesem Grund muß der Durchmesser des Skimmers in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Teilchen sein.

Während des Betriebs der Ionenfalle wird das Trägergas Argon über ein gepulstes Magnetventil in die Ionenquelle eingelassen.

Ein Querschnitt durch das hier benutzte Magnetventil zeigt Abbildung 4.2. Die in diesem Experiment benutzte Düsenquelle ist ein kommerziell erhältliches Ventil (General Valve. Series 9). Das Ventil wurde mit einer Zuleitung aus einem V2A-Rohr mit 6 mm Durchmesser für die Gaszufuhr versehen. Es besteht im wesentlichen aus einer gekapselten Spule, zwei verschiedenen harten Federn, einem Magnetkern und einem Schließbolzen aus Teflon. Die Konstruktion ist korrosionsbeständig und besteht aus Edelstahl.

Durch das Drehen der Düse am Sackgewinde kann man ihre Einstellung verändern. In diesem Fall ist es möglich, anhand akustischer Signale (Geräusche) eine optimale Einstellung der Düse zu finden.

Fließt elektrischer Strom durch die Magnetspule, so wird der ferromagnetische Magnetkern im Magnetfeld der Spule durch die induzierte magnetische Kraft nach hinten gezogen und bleibt so lange in dieser Lage, bis die Spannung abgeschaltet wird. Ist die induzierte Kraft sehr groß, so wird der Magnetkern mit dem Schließbolzen stark nach hinten beschleunigt und die starke Feder wird zusammengedrückt. Auf diese Weise wird die Bewegung des Magnetkerns inelastisch gedämpft und die Düse geöffnet. Fließt kein Strom durch die Spule, so wird der Magnetkern durch die Kraft der harten Feder nach vorne abgestoßen, so daß der Magnetkern auf das Metallgehäuse aufprallt und die Düsenöffnung abgedichtet wird. Dabei wirkt die weiche Feder vor dem Magnetkern als Stoßdämpfer. Dieser Vorgang wiederholt sich je nach der Düsenfrequenz bis zu 100 mal pro Sekunde.

Um die gepulste Düsenquelle betreiben zu können, wird eine Düsensteuerung benötigt, die den zum Betätigen des Ventils benötigten Strompuls für die Magnetspule liefert. Die kommerzielle Düsensteuerung IOTA ONE ist ein komplettes System für die Steuerung der gepulsten Magnetdüse, die mit dem UV-Laser und der gepulsten Spannung an der Ionenfalle synchronisiert wird. Man kann damit den Modus einstellen, mit der die Pulse wiederholt werden. Zum anderen kann man die Länge der einzelnen Pulse variieren. Die Düse ist sowohl intern als auch extern synchronisierbar. Die dazu benötigten TTL-Signale können durch die BNC-Anschlüsse auf der Vorderseite von IOTA ONE abgenommen werden.

4.2 Mechanischer Aufbau und Funktionsweise der Ionenfalle mit externer Ionenquelle

Der experimentelle Aufbau der Ionenfalle mit externer Ionenquelle kann als eine Kombination eines kleinen linearen TOF-Massenspektrometers mit einer Ionenfalle verstanden werden. In diesem Experiment arbeitet die Ionenfalle nicht mehr als Ionenquelle, sondern wird nur zum Speichern der Ionen genutzt.

4.2.1 Aufbau

Der Aufbau der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle besteht aus zwei Teilen:

- Ionenquelle
- Ionenfalle

Die Ionenquelle ist eine einfache mechanische Konstruktion. Die hier dargestellte Ionenquelle besteht aus zwei kreisförmigen Elektrodenscheiben aus V2A-Stahl, die durch Abstandhalter in ihrer Position gehalten werden und etwa 20 mm voneinander entfernt angebracht sind. Sie ist mit der Ionenfalle am Kammerdeckel befestigt, durch den auch alle benötigten elektrischen Verbindungen mittels SHV-Stecker geführt werden.

Der Aufbau dieser Ionenfalle und schematische Darstellung des Schaltbildes sind in Abbildung 4.3 zu sehen.

In der Ringelektrode sind jeweils durch die Seitenwände vier Bohrungen angebracht die dem Betrieb als interner Ionenfalle dienen.

Das erste und das zweite Endcap sind hyperbolisch geformt und haben einen Abstand von 10 mm und umgeben die ringförmige Elektrode. Die Endcaps besitzen für den Ein- und Austritt der Ionen jeweils eine Bohrung von 4 mm bzw. 2 mm Durchmesser.

Das erste Endcap ist an zwei Hochspannungsschalter angeschlossen. Der eine Hochspannungsschalter dient der Einkopplung, bei der das Potential von 1,45 kV auf 1,5 kV erhöht wird. Der andere arbeitet während der Extraktionsphase, wenn das

Potential von 1,5 kV auf 2 kV erhöht wird. Beide Hochspannungsschalter werden von einem TTL-Signal getriggert, um die Hochspannungsschalter zu synchronisieren.

Das zweite Endcap ist auch an einem Hochspannungsschalter angeschlossen, dessen Potential von 1,5 kV auf 1,0 kV erniedrigt wird. Alle Elektroden sind aus mechanisch stabilem Edelstahl gefertigt und wurden auf vier Gewindestangen fixiert.

4.2.2 Funktionsweise und Spannungsverlauf

Der zeitliche Verlauf der Spannungsversorgung beider Endcaps und der Ringelektroden der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Der Laser ionisiert die neutralen Moleküle zwischen zwei Elektroden auf einem Potential von 1500 V. Das Potential am Ionisationsort entspricht also etwa dem in der Fallenmitte. Die erste Elektrode wird als sogenannter Repeller genutzt, während die zweite Elektrode zur Hauptbeschleunigung der Ionen dient. Durch die Spannung des ersten Endcaps wird der Ortsfokus der aus einer externen Ionenquelle injizierten Ionen in der Mitte der Falle festgelegt.

In dieser Einkopplungsphase liegen das erste Endcap auf einem elektrischen Potential von 1450 V und das zweite Endcap auf 1500 V, bis die Ionen in die Mitte der Ionenfalle gelangen.

Schließt der erste Hochspannungsschalter (Behlke, HTS-50) nach der Einkopplungsphase von 3,4 μs , steigt die Spannung des ersten Endcaps auf 1500 V, während die Spannung am zweiten Endcap konstant bei 1500 V bleibt.

Sie tragen im Gegensatz zur Ringelektrode Gleichspannung. Die Einkopplungsphase kann je nach Masse über einen Zeitraum von 3.19 μs bis 3.72 μs andauern, wie man in Abbildung 5.2 sieht. Während der Einkopplung und während der Speicherung werden an der zentralen Ringelektrode eine Gleichspannung angelegt, die von einer Wechselspannung im Radio-Frequenz-Bereich (RF-Spannung) mit einer konstanten Frequenz von 0,9 MHz überlagert wird.

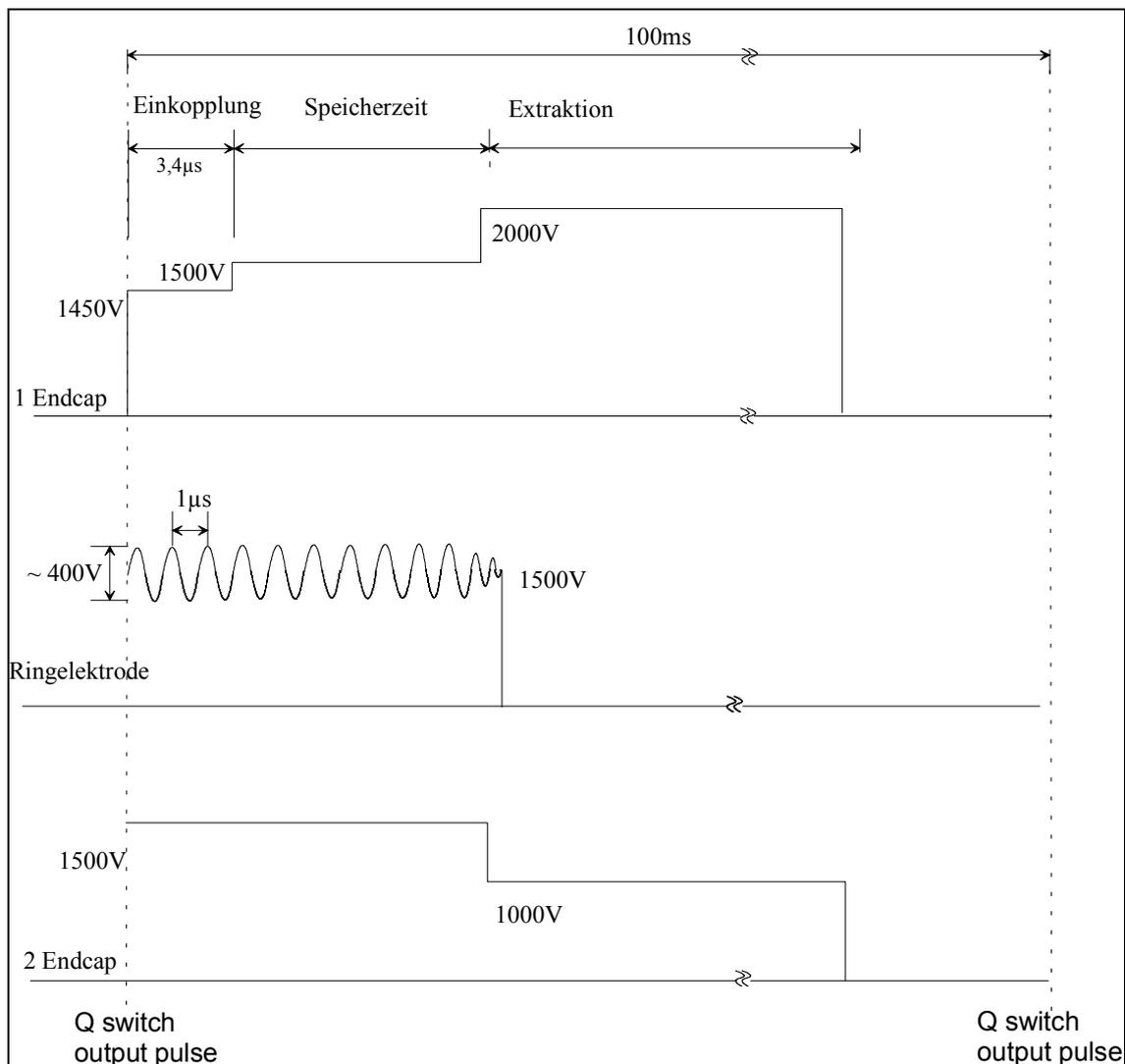


Abb. 4.2: Spannungsverlauf an den verschiedenen Elektroden der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle. Die RF-Frequenz beträgt 1 MHz, die RF-Spannungsamplitude V_{pp} 400 V.

Nach der Einkopplungsphase beginnt die Speicherung der Ionen in der Falle. Liegt die richtige RF-Spannung an den Elektroden, so bilden diese ein dreidimensionales hyperbolisches elektrisches Feld aus, in dem sich das Ion auf seiner Umlaufbahn (Lissajous-Bewegung) stabilisieren kann. Nimmt die RF-Spannung zu, so werden die Umlaufbahnen der Ionen, in Abhängigkeit ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses instabil. Ionen mit einer kleinen Masse bei gleicher Ladung werden zuerst instabil und verlassen die Ionenfalle oder werden an der Elektrode neutralisiert. Die Amplitude der RF-Spannungen wird von einem externen Controller justiert. Sein Bereich hat 0 V-5000 V.

Nach Beendigung der Speicherzeit beginnt der Abzug der Ionen. Nach der Speicherung schaltet der zweite Pulser, und die Spannung am ersten Endcap steigt von 1500 V auf 2000 V an. Gleichzeitig sinkt die Spannung am zweiten Endcap von 1500 V auf 1000 V. Beide Endcaps sind gepulst durch Hochspannungsschalter mit aufsteigenden und fallenden Flanken von etwa 10 ns Anstiegszeit. Danach sinken die Spannungen bis auf 0 V innerhalb weniger 100 μ s ab.

Bei der Extraktion der Ionen wird die an der Ringelektrode angelegte RF-Spannung für einen Zeitraum von einigen Mikrosekunden auf 0 V gesetzt. Die Folge ist ein beim Abzug inhomogenes Potential in der Mitte der Falle. Dadurch werden die Ionen aus der Falle heraus in Richtung des Reflektors beschleunigt und nach der Reflexion am Detektor registriert. Das inhomogene Potential führt zur Verringerung des Auflösungsvermögens und der Signalintensität.

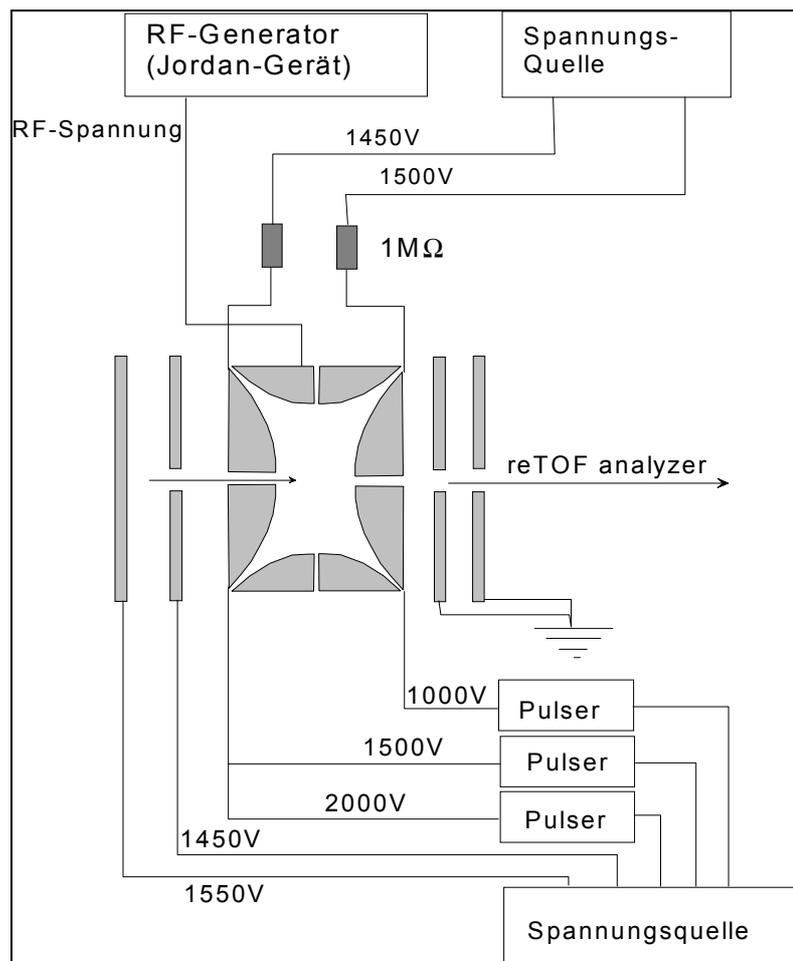


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Schaltbildes zum Hochspannungsschalter an der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle

Jede der fünf Elektroden kann unabhängig eingestellt werden, um die beste Kombination von Auflösung und Intensität zu erreichen.

Die Spannungsverläufe werden bei der Extraktion sehr schnell auf die gewünschten Werte hochgefahren und nach der Extraktion des gespeicherten Ions langsam über den Widerstand abgebaut. Dabei ist die Pulsform jedoch von einer gedämpften Schwingung überlagert. Durch Impedanzanpassung mittels eines Widerstandes können die Schwingungen und Reflexionen reduziert werden. Die Widerstände schützen zudem die Elektronik und unterstützen den Spannungsablauf, um schnell die gewünschten Werte der Abzugsspannung zu erreichen.

Steigt die Spannung langsam am ersten Endcap, so wandert das Ion zum Ausgang, wo das elektrische Potential gering ist. Dadurch werden das Auflösungsvermögen und die Intensität verringert.

Alle Elektroden sind durch Teflonabstandhalter elektrisch isoliert. Alle Leitungen mit der dazugehörigen Elektronik sollen so kurz wie möglich sein. Sämtliche elektrischen Bauelemente müssen induktionsarm sein und ausreichende Spannungsfestigkeit aufweisen. Zur Impulsübertragung wird im Interesse kürzester Einschalt-/Anstiegszeiten besonders beim Abzug der Ionen ein möglichst kurzes und kapazitätsarmes Koaxialkabel benutzt.

Das benutzte Ionenfallen-Netzteil wurde in mehreren Arbeitsschritten getestet und genau beschrieben^{57 58}.

Die interne Ionenfalle liefert im Vergleich zur Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle eine wesentlich höhere Intensität. Außerdem bietet sie eine einfachere Handhabung. Der Nachteil ist zur Zeit noch die Einschränkung auf einen schmalen Massenbereich und eine geringere Intensität.

Ein Vergleich ist in der Tabelle 4.1 zu sehen.

	Interne Ionenfalle	Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle
anfängliche kinetische Energie des Ions vor der Speicherzeit	Einige eV	Einige 10 eV
rel. speicherbarer Massenbereich in Dalton	groß	Sehr schmal
Speicherzeit	einige Sekunden	einige ms
Auflösungsvermögen mit der Kombination aus Reflektron-MS	800-1100	400-600
Ionisation	innerhalb	außerhalb
RF-Spannungen V_{pp}	200 V-1500 V	300 V-800 V
rel. Intensität	3	1
Vorteile	große Intensität, kleine anfängliche kinetische Energie bei der Einkopplungsphase, leichte Handhabung	wechselwirkungsfreie Untersuchung, massenselektierte Speicherung durch Einkopplungsphase

Tabelle 4.1: Ein Vergleich der internen Ionenfalle mit der Ionenfalle unter externer Ionenerzeugung

4.3 Das Reflektron

Das Reflektron-Massenspektrometer ist aus Ultrahochvakuum-Komponenten gebaut. Das Reflektron befindet sich am Ende einer ca. 70 cm langen Driftzone. Es dient dazu, die Ionen auf den Detektor zu reflektieren. Zugleich kann es auch zur Analyse der Energie der Ionen verwendet werden.

Das Reflektron besteht aus 10 Edelstahl-Ringen mit 2 Gittern. Zwei Ringe ($\varnothing_{\text{innen}} 70$ mm) wurden für die Gitterrahmen verwendet, die anderen Ringe dienen als Elektroden zur Gewährleistung der Feld-Homogenität im Reflexionsgebiet. Das erste Gitter liegt im allgemein auf Erdpotential, um eine feldfreie Flugstrecke zu schaffen. Das zweite Gitter kann zum Bremsen der Ionen verwendet werden und ist mit einer Hochspannungsquelle verbunden. Die letzte Elektrode wird auf ein Potential von 1500V gelegt. Von hier aus wird die Spannung im Reflexionsgebiet durch eine Kette von Widerständen von jeweils 1 M Ω im Verhältnis heruntergeregelt

Der Winkel des Reflektrons kann von außen mit Hilfe von zwei Einstellschrauben justiert werden, so dass die reflektierten Ionen in den Bereich des MSP treffen.

Je nach Bedarf kann das Reflektron mit oder ohne Gitter betrieben werden. Setzt man die Gitter ein, so bekommt man die Möglichkeit, zwei lineare Felder mit verschiedenem Feldgradienten zu erzeugen.

Die Ionen können im ersten Feld stark abgebremst und hart reflektiert werden. Diesen Betrieb nennt man LinTOF-Modus (lineares Flugzeit-Massenspektrometer). Der LinTOF-Modus liefert ein schlechtes Auflösungsvermögen aber ermöglicht KER-Messungen, da die Energie der Ionen in diesem Modus kaum korrigiert wird.

Lässt man die Ionen in das zweite Reflexionsfeld eindringen, so nennt man das den ReTOF-Modus. In diesem Modus können Messungen von Reaktionsraten durch Erfassung metastabiler Zerfälle durchgeführt werden. Im Gegensatz zu anderen Massenspektrometern (ICR-MS, Sektorfeld-MS) ist die Verwendung eines ReTOFs zur Untersuchung von Reaktionsraten vorteilhaft wegen des einfachen Messvorgangs. Es kann sowohl die Ratenkonstante als auch die beim Zerfall freiwerdende kinetische Energie erfasst werden.

Abbildung 5.10 zeigt die Trajektorien der Ionen im begitterten Reflektron als Energieanalysator. Mit Hilfe der beiden Modi des Reflektors können die Vorgänge der Trennung von Vorläuferionen und metastabil gebildeten Fragmentionen beobachtet werden, wie das die Abbildungen 5.11 und 5.12 illustrieren.

Die Verwendung von Gittern hat den unerwünschten Nebeneffekt, dass die Transmission der Ionen verringert wird, was zur Entwicklung gitterloser Reflektoren führte. Um das Maximum an Intensität zu erreichen, wurden für dieses gitterlose Reflektron Elektroden mit unterschiedlichen Innendurchmessern verwendet. Bei der Messung des metastabilen Ionenzerfalls ist diese Konfiguration sehr gut geeignet, da die metastabil gebildeten Fragmentionen eine sehr geringe Signalintensität aufweisen.

Bei den Messungen der Ratenkonstanten wurde daher das gitterlose Reflektron eingesetzt, um den Verlust der Ionen am Gitter und am Detektor aufgrund der Divergenz der Ionen zu vermeiden. Das Reflektron ist zur einfallenden Achse des Geräts um ca. 4° - 5° gekippt.

Um die Eigenschaften eines lediglich zweistufigen gitterlosen Reflektors zu untersuchen und sie mit einem Reflektor mit Gitter direkt zu vergleichen, wurden für diese beiden Fälle Simion-Trajektorien für die ansonsten identischen Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer berechnet.⁵⁹

Ermittelt wurde ihre optimale Auflösung und Transmission bei einer Reihe von Startbedingungen der Ionen, die die unterschiedlichen Quellen für die Signalverbreiterungen in einem Massenspektrometer repräsentieren.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Gitter enthaltende Reflektor für alle Startbedingungen höhere Auflösungen erzielen kann und insbesondere weniger anfällig gegenüber der Divergenz des Ionenstrahls ist. Wird aber die Transmission mit in Betracht gezogen, so schneidet der gitterlose Reflektor besser ab, solange die Divergenz klein gehalten werden kann. Ein weiterer Vorteil des gitterlosen Reflektors besteht darin, daß er seine optimalen Korrektoreigenschaften für alle Startbedingungen bei etwa den gleichen Spannungswerten erreicht.

4.4 Signalverarbeitung

Der zeitliche Ablauf des Experiments ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt. Zuerst steuert ein Pulsgenerator (General Valve, IOTA ONE) mit einer Wiederholungsrate von 10 Hz das Jet-Einlassventil an.

Der Trigger wird an den Delaygenerator (Stanford Research DG 535) übergeben. Dieser steuert etwa 620 μs später die Blitzlampe des Nd:YAG-Pumplasers an.

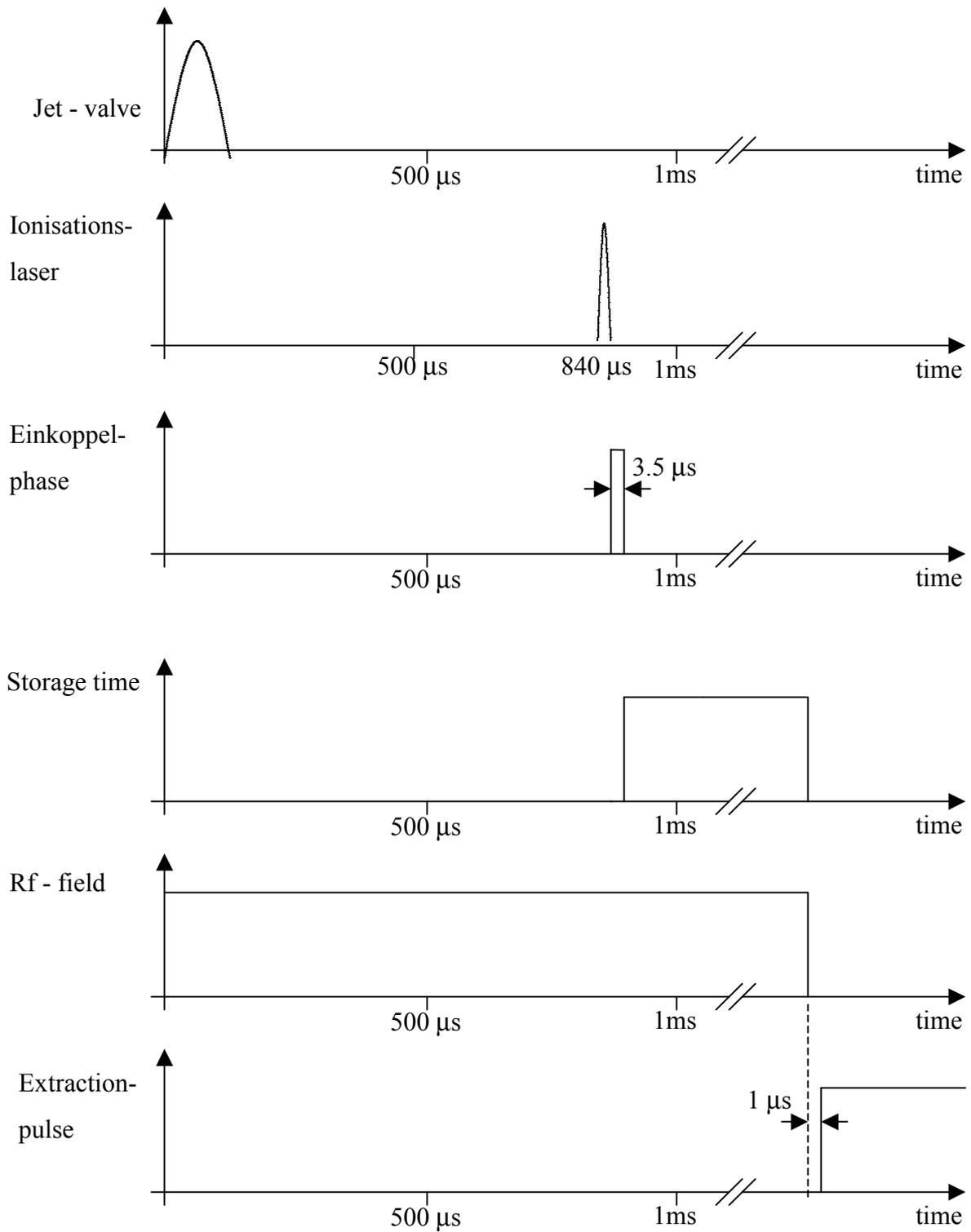
220 μs später erreichen die neutralen Probemoleküle die Ionenquelle, wo diese Moleküle durch den Laserpuls ionisiert werden.

Der RF-Frequenzgenerator (Jordan RF-Generator) arbeitet bei einer festen Frequenz von 0.9 MHz und wird durch den „sync out“-Ausgang des Pulsgenerators getriggert. Er liefert eine höhere RF-Spannung bis zu 5000 V und hält das Potential für die Dauer der Einkopplungszeit und der Speicherzeit aufrecht. Der Frequenzgenerator wird durch einen TTL-Puls des Delaygenerators ausgeschaltet. In der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle muß die RF-Phase an die Einkoppelzeit angepaßt werden, um die Speichereffizienz zu gewährleisten. Das gestaltet sich in der praktischen Arbeit außerordentlich schwierig.

Um die Beziehung der RF-Phase zur Speicherzeit eruieren zu können, muß sie an mindestens zwei Punkten auf der Zeitskala bekannt sein. Hier kann Stör-Signalinduktion der Behlke-Hochspannungsschalter ausgenützt werden.

In der internen Ionenfalle ergibt sich die Speicherzeit der Ionen deutlich einfacher aus dem Zeitunterschied von Ionisationslaser-Puls und Abzugs-Puls. In der Ionenfalle mit der externen Ionenquelle ergibt sich die Speicherzeit der Ionen aus dem Zeitunterschied von Einkopplungs-Puls am ersten Endcap und Abzugs-Puls. Dabei wird das Oszilloskop zeitgleich mit dem Extraktions-Puls angesteuert, um die Flugzeiten der gespeicherten Ionen zu messen.

Das Ionensignal wird durch einen Würfeldetektor registriert. Es wird an der Apparatur durch einen Kondensator von der Hochspannung der Anode ausgekoppelt und über einen Vorverstärker zum Oszilloskop geleitet. Der Speicherinhalt des Oszilloskops wird von einem Personalcomputer ausgelesen.

Abbildung 4.4: Der zeitliche Ablauf des Experimentes ³

4.5 Detektor

Um positive Ionen nach der Reflexion zu detektieren, muss der Detektor mit einem Winkel (im Experiment 4°) zwischen dem in den Reflektor ein- und austretenden Strahl gewählt, eingebaut werden. Einflüsse des Winkels auf die Flugzeit wurden schon untersucht und in der Fachliteratur⁶⁰ ausführlich dargestellt. Um Platzmangel im Reflexionsraum zu lösen, wurde im Experiment ein von K. Zipperer⁶¹ an der Technischen Universität München entwickelter Würfeldetektor verwendet.

Der Würfeldetektor besteht aus einem Gehäuse, Prallplatte, Ablenkplatte und MSP sowie ein paar getrennte Gitter. Der Detektor funktioniert folgendermaßen: die positiven Ionen treten im Energiebereich von einigen keV in das Gehäuse ein und werden da aufgrund des negativen Potentials beschleunigt. Sie treffen mit großer kinetischer Energie auf die Prallplatten. Dabei werden die Elektronen aus den Prallplatten ausgelöst. Die ausgelösten Elektronen werden durch das größere Potential der Ablenkplatte hin beschleunigt und treffen auf die Oberfläche des Detektors, woraus eine erneute Elektronenkaskade resultiert. Als Nachweisgeräte dienen hier in dieser Arbeit Microsphere – Plate (MSP) statt Micro-Channel-Plate (MCP). (Abbildung 4.5)

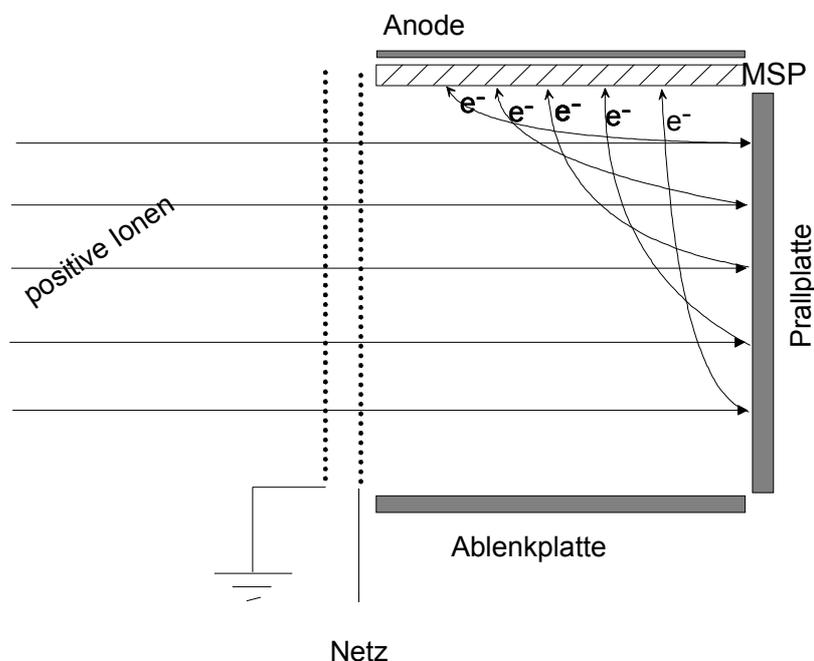


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Würfeldetektors.

Die Messungen wurden unter folgender Konfiguration durchgeführt.

Prallplatte	: - 2917 V
Ablenkplatte	: - 2967 V
MSP	: - 2695 V
Netz	: - 2645 V

Die Potentialdifferenz zwischen den Ablenkplatten und MSP bestimmt die kinetische Energie der Elektronen, mit der sekundäre Elektronen am MSP ausgelöst werden.

Diese Zugspannung ist nötig, um die Elektronen auf die Oberfläche des MSP zu beschleunigen und ihnen die nötige hohe Energie zu geben, um Sekundärelektronen auszulösen, die dann ihrerseits wieder verstärkt werden

Die Platte des MSP besteht aus einer Vielzahl Kugeln mit kleinem Durchmesser um 25 μm , die in hexagonal dichtester Packung zusammengefaßt sind. Die Kanäle selbst werden durch kleine Glaskugeln gebildet. Die Oberfläche der Kugeln ist mit einer Widerstandsschicht aus Bleioxid aufgetragen. Diese hochohmige Schicht erfüllt zwei Funktionen: Sie dient als kontinuierlicher Spannungsteiler und als Sekundärelektronenermittler.

Trifft ein Teilchen mit ausreichend hoher Energie auf die kathodenseitige „Kanalwand“, so löst sie Sekundärelektronen aus. Diese werden in Richtung des höheren Potentials beschleunigt, treffen erneut auf die Wand und lösen weitere Sekundärelektronen aus. Dieser Effekt setzt sich innerhalb eines Kanals lawinenartig fort, so daß schließlich an der Anode ein Ladungsstoß nachweisbar ist. Die Signableitung an den Anoden erfolgt über einen abgeschirmten Draht, der mit einem Vorverstärker verbunden ist.

5 Experimentelle Ergebnisse

Dieses Kapitel beginnt mit dem Vergleich von Signalintensität und kinetischer Energie bei Verwendung einer internen Ionenfalle bzw. einer Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle. Anschließend wird mit der Beschreibung der Einkoppelphase fortgefahren und auf die Abhängigkeit der Kohärenz der Ionen von der Speicherzeit eingegangen. Danach wird die Verminderung des Auflösungsvermögens bei höheren Speicherzeiten aufgezeigt.

Im Abschnitt 5.5 wird die Untersuchung von metastabilen Zerfällen mit Hilfe der energieanalysierenden Eigenschaften eines Reflektrons an Hand von Simulationen und Experimenten beschrieben.

Abschließend folgt eine Untersuchung der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante von Anilin und p-Xylol in Abhängigkeit von der inneren Energie.

5.1 Vergleich der Signalintensität und der kinetischen Energie bei der Verwendung der internen Ionenfalle und der Ionenfalle mit externer Ionenquelle

Die zu untersuchenden Substanzen, die allesamt einen hohen Dampfdruck aufwiesen, wurden durch Verdampfung in einen Trägergasstrom eingebracht. Nach der Düsenexpansion wird ein Teil des Molekül-Argon-Gasstrahles von einem Skimmer ausgeschält und durch eine Turbomolekularpumpe in der ersten Vakuumkammer abgesaugt. Nur der mittlere Gasstrahl mit den besonders kalten neutralen Molekülen fliegt in die Ionenquelle. Die Ionen wurden mit einem frequenzverdoppten Farbstofflaser (Farbstoff Coumarin 153) bei einer Wellenlänge von 256 - 272 nm in dem Argon-Überschall-Gasstrahl erzeugt. Das Trägergas fliegt weiter in Richtung der Turbomolekularpumpe und die Ionen werden senkrecht zum Gasstrahl in Richtung der Falle beschleunigt. Die Laserintensität betrug ca. 1mJ/Puls. Zur Fokussierung des UV-

Laserstrahl wurde eine sphärische Quarzlinse mit 200 mm Brennweite in einem Abstand von 190 mm vom Ionisationsort montiert.

Abbildung 5.1 zeigt die Spektren von gespeicherten Molekülonen von p-Xylol in beiden Ionenfallen-Typen. Diese Spektren zeigen einen Vergleich der Intensitäten, die bei Verwendung der internen bzw. externen Ionenquelle beobachtet wurden. Unter möglichst gleichen Messbedingungen wurden alle Parameter für die Masse von $m/z = 106$ Da optimiert. Die Speicherzeit der Molekülonen von Xylol beträgt $16 \mu\text{s}$. Die Laserintensität wurde dabei so groß eingestellt, dass alle Fragmentierungen vorkamen. Die TOF Signalintensität der mit externer Ionenquelle erhaltenen Molekülonen sind im Vergleich zu denen der internen Ionenquelle wesentlich geringer. Dies begründet sich aus einem großen Verlust an Molekülonen während der Einkopplung und der Speicherung.

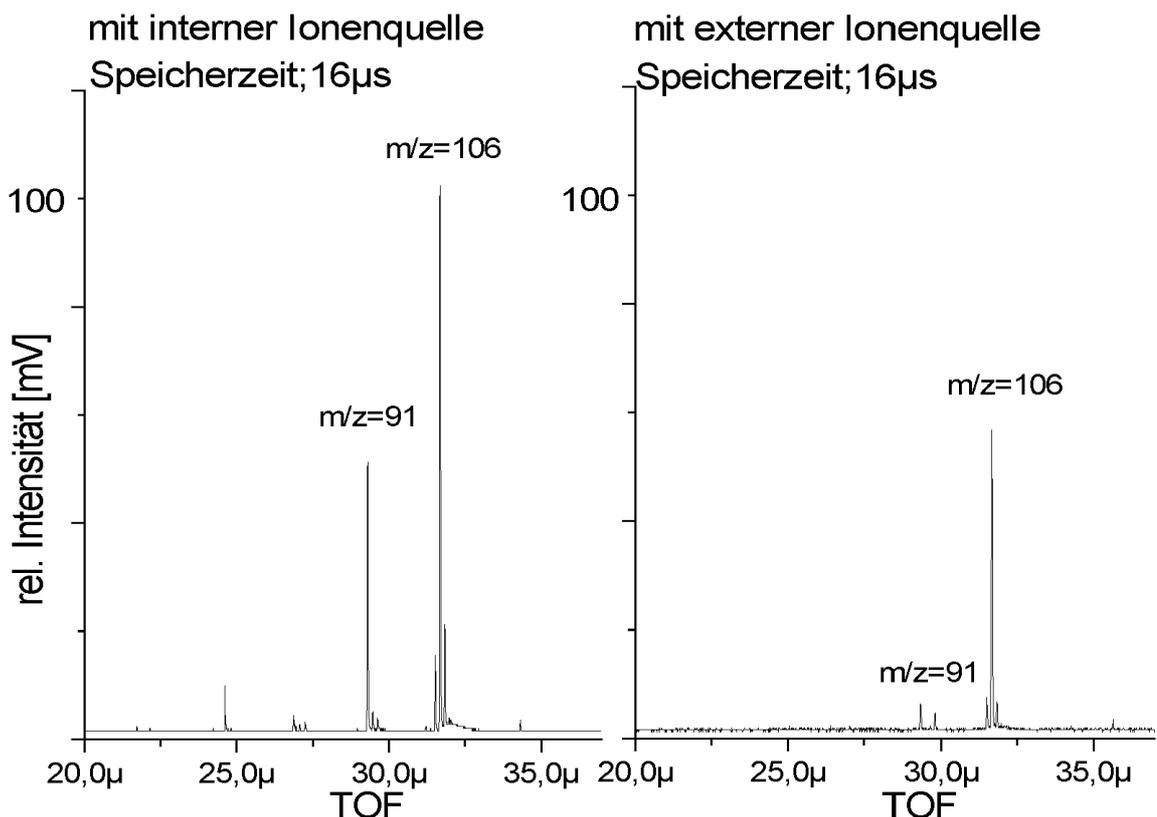


Abb. 5.1: Ein Vergleich der Intensitäten und des Bereiches der speicherbaren Massen der Spektren von p-Xylol in der internen und externen Ionenquelle.

In allen Fällen waren die Unterschiede zwischen den experimentell erhaltenen Signalintensitäten der beiden verschiedenen Ionenfallen größer als 30 Prozent. Zusätzlich hängen die unterschiedlichen Signalintensitäten auch von der Speicherzeit ab.

Der Unterschied des speicherbaren Massenbereichs ist bei der internen Ionenfalle ebenfalls größer. Dies wird anhand der Signalintensität $m/z=91$ Da deutlich. Bei der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle wird diese Masse nur noch untergeordnet detektiert. Dieses Ergebnis wurde bei der Simulation in Abb.3.4 vorhergesagt.

Zu erwähnen ist, dass bei der externen Ionenerzeugung Speicherzeitbereiche existieren, in denen gar keine Ionen gespeichert werden. Dies führt zur Schwierigkeit bei weiteren Vergleichen.

In den nächsten Abschnitten wurden weitere Unterschiede der Spektren in Abhängigkeit von der Speicherzeit untersucht.

5.2 Die Einkopplungsphase bei der Ionenfalle mit externer Ionenquelle

Vor der Untersuchung der Ionenspeicherungen soll zuerst der Einkopplungsprozeß der Ionen in die Ionenfalle genau untersucht werden.

Nach der Ionisation werden die extern erzeugten Ionen in die Ionenfalle transferiert. Anschließend können die Ionenpakete in einer Abfolge von Einkoppel-Puls am ersten Endcap E_1 isoliert werden. Die Flugzeit von der Quelle bis zum Mitte der Ionenfalle dauert ca. $3.5 \mu\text{s}$. d.h. die Speicherung des Ions beginnt $3.5 \mu\text{s}$ nach der Ionisation. Diesen Ablauf nennt man Einkopplungsphase. Danach soll sich das Ion möglichst in der Mitte der Falle befinden, damit es nicht zusätzliche Energie vom oszillierenden elektrischen Feld gewinnt. Eine zusätzliche Energie verursacht eine große Auslenkung der Lissajous-Bewegungen, die die Speicherung und Extraktion des Ions negativ beeinflussen kann.

Während der Einkopplungsphase des Ions liegt die Gleichspannung des ersten Endcap E_1 auf 1470 V, die des zweiten Endcap E_2 und der Ringelektrode liegt jeweils auf 1500 V, so daß in der Mitte der Falle ein Potential von 1485 V vorliegt.

Sind die Ionen in der Mitte der Falle, wird der Speichermodus aktiviert. In diesem Modus wird das erste Endcap E_1 auf 1500 V geschaltet.

Nicht nur die Kombination der Stabilitätsparameter q_z und a_z sind ein wesentlicher Faktor bei der Ionenspeicherung mit der externen Ionenquelle. Die Einkopplungs-Zeit, -Spannung am ersten Endcap E_1 , das Spannungsverhältnis zwischen der Ionenquelle und Ionenfalle und der Abstand zwischen diesen haben eine entscheidende Bedeutung bei Auflösung, Speichereffektivität und kinetischer Energie. Das Verhältnis der Speicherparameter mit der externen Ionenquelle ist sehr komplex.

p - Xylol

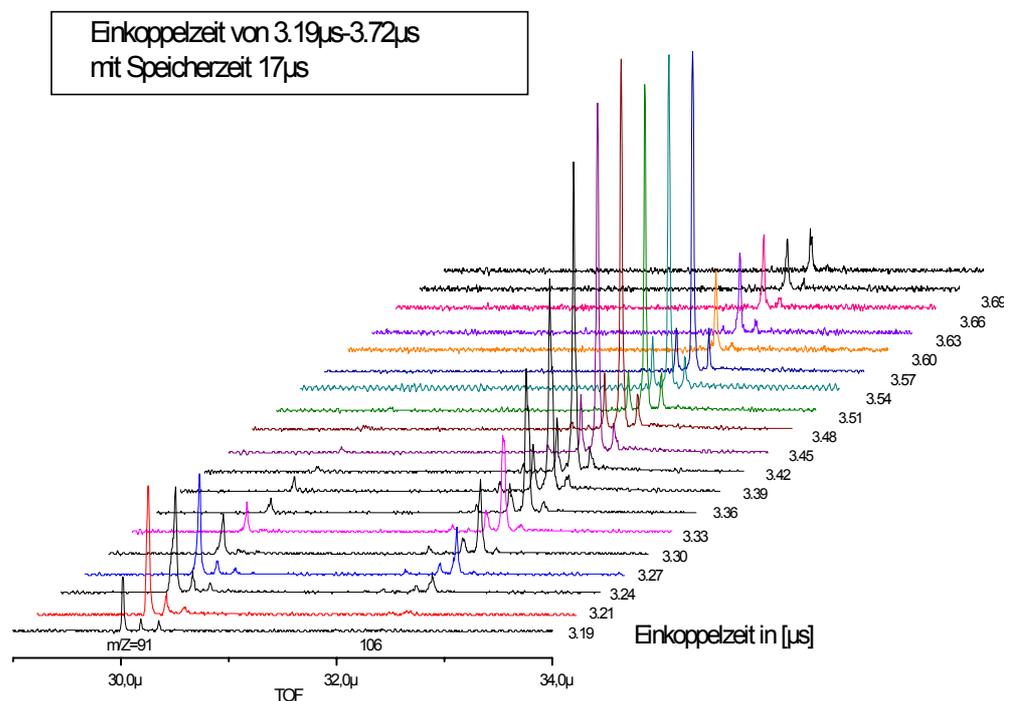


Abb. 5.2: Massenspektren mit zwei Massen (Molekülion (106 Da) und Fragmention (91 Da)) bei einer Speicherzeit von 17 μ s.

In Abbildung 5.2 wird die Speicherelektivität in Abhängigkeit von der Einkoppelzeit gezeigt. Dabei wurden alle anderen Parameter für die Massen zwischen $m/z=91$ Da und $m/z=106$ Da optimiert.

Es soll hier bestimmt werden, wie lange die Einkopplungsphase dauert und ob man durch die Einkopplungsphase nur die Ionen mit gewünschter Masse selektiv speichern kann.

Die gemessenen TOF-Spektren von Xylol $m/z=106$ Da zeigen die Intensitäten gegen unterschiedliche Einkopplungsphase. Die Einkoppelzeit wird in 19 Schritten von je 30 ns erhöht. Die Speicherzeit betrug 17 μs . Wie man bei der Simulation in Abbildung 3.4 gesehen hat, erreicht zuerst das leichte Ion die Mitte der Ionenfalle. Wird die Einkopplungsspannung von 1450 V auf 1500 V am Endcap E_1 geschaltet, wird nur ein Teil der Ionen von $m/z=91$ Da bei einer Einkoppelzeit von 3.19 μs auf diese Art gespeichert. Die Intensität des Ionensignals von $m/z=91$ Da erreicht mit der Einkoppelzeit 3.21 μs ihr Maximum, während die Ionen von $m/z=106$ Da noch nicht richtig in der Ionenfalle gespeichert werden können. So fliegt das Ion mit der Masse $m/z=106$ Da in Richtung der Ionenquelle zurück und wird da neutralisiert. Mit der Einkopplungsphase von 3.30 μs kann man beide Ionen mit $m/z=91$ Da bzw. $m/z=106$ Da gleichmäßig speichern. Die Intensität des Ionensignals von $m/z=91$ Da ist bis zu einer Einkopplungsphase von 3.39 μs noch zu sehen. Wird die Ionenfalle erst nach 3.42 μs aktiviert, werden Ionen von $m/z=91$ Da nicht mehr gespeichert.

Beträgt die Einkoppelzeit zwischen 3.30 μs und 3.69 μs , so werden Ionen der Masse von $m/z=106$ Da gespeichert. Die maximale Intensität wird bei einer Einkoppelzeit von 3.51 μs ermittelt. Dabei soll der Potential-Unterschied zwischen der Ionenfalle und der Ionenquelle möglichst klein gehalten werden, so daß das Ion mit langsamer Geschwindigkeit in die Ionenfalle eintritt. Dadurch wird das Auffinden der optimalen Einkoppelzeit vereinfacht.

Bedingt durch die Einkopplungsphase ist der speicherbare Massenbereich bei der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle kleiner als bei der internen Ionenfalle. Für jeden speicherbaren Massenbereich müssen die Stabilitätsparameter neu gewählt werden.

Durch geeignete Wahl der Einkoppelzeit kann man beispielsweise nur die Masse $m/z=106$ Da speichern.

Mit dieser Eigenschaft wird die Ionenfalle mit der externen Ionenquelle als ein einfacher Massensfilter genutzt. Für das ausgeführte Massenspektrometer wurden folgende Parameter gewählt:

Driftstrecke zwischen Ionenquelle und Ionenfalle : 15 mm

Gleichspannung: 1500 V

RF-Spannungen : $V_{op} = 250$ V

RF-Frequenz : 0.9 MHz

Einkoppelspannung: 1450 V

5.3 Untersuchungen der kinetischen Energie in Abhängigkeit von der Speicherzeit mit der externen Ionenquelle

Vor der Ermittlung der Reaktionskinetik ist das Verständnis über speicherzeitabhängige Ionensignale von entscheidender Bedeutung, da die gespeicherten Ionen bei der Energieanalyse mit dem Reflektor unterschiedliche kinetische Energien aufweisen.

Um die anfängliche kinetische Energie E_{kin} der Ionen bei der Einkopplungsphase zu bestimmen, ist es notwendig, die Flugstrecke und Flugzeit zu messen.

Der Abstand zwischen dem Ionisationsort und der Mitte der Ionenfalle betrug 25 mm. Die Flugzeit wird von der Quelle bis zur Falle mit ca. 3.5 μ s gemessen. Aus der Flugzeit wurde die kinetische Anfangsenergie in z-Richtung zu einem Wert von ca. 10 eV bestimmt. Die kinetische Anfangsenergie E_{kin} in r-Richtung wurde bei der Ionisation mit 0.09 eV gemessen. In der Ionenfalle sollen beide anfänglichen kinetische Energien bei der Einkopplung vektoriell aufaddiert werden.

Abbildung 5.3 zeigt die Spektren von p-Xylol bei der Speicherzeit von 0 μ s bis 140 μ s im Hybridinstrument. Die weiteren Spektren wurden mit der Speicherzeit bis 1100 μ s schrittweise aufgenommen. Sie wurden in den nächsten Abschnitten ausgewertet.

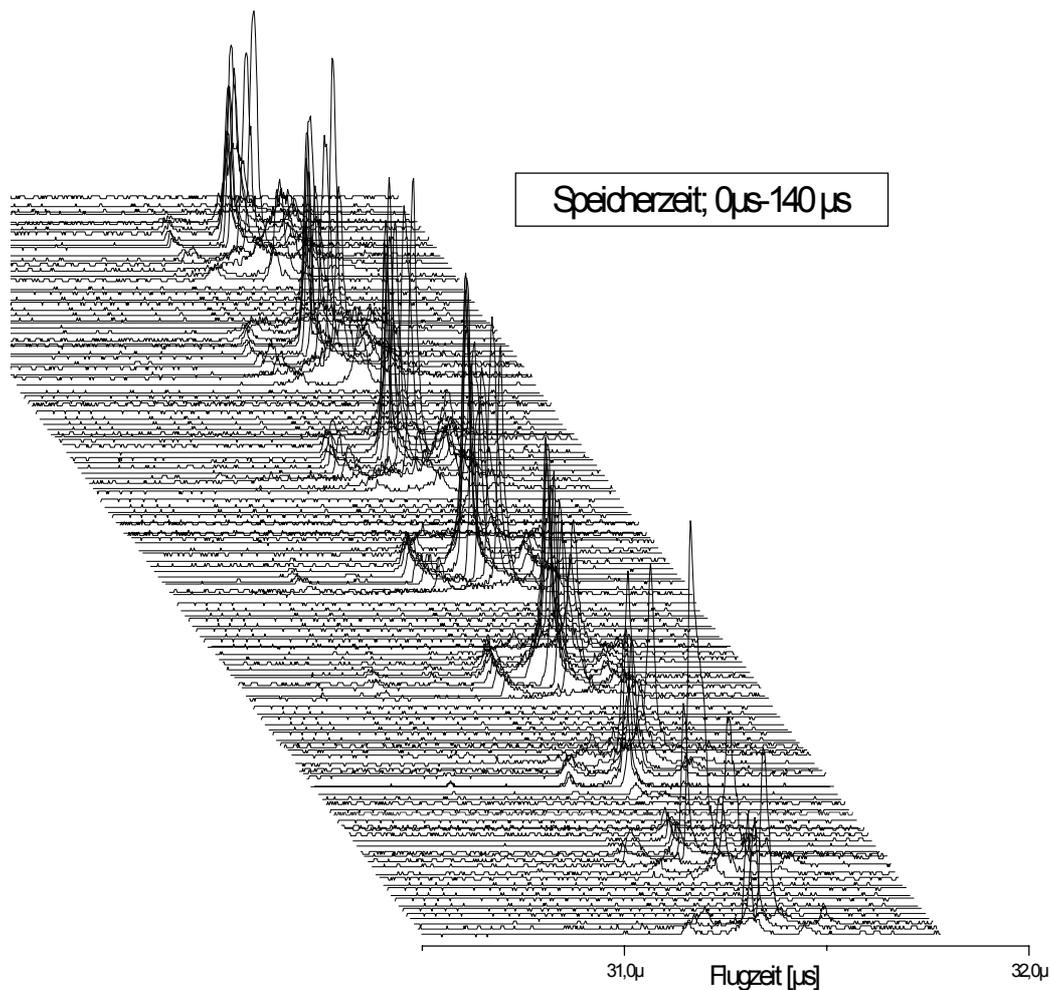


Abb.5.3: Massenspektren von p-Xylol mit der Speicherzeit von $0\mu\text{s}$ – $140\mu\text{s}$ in der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle.

Zur Aufnahme und Auswertung der Spektren wurde nur eine Masse ($m/z=106\text{Da}$) ausgewählt, um die Wechselwirkung mit anderen Moleküllionen zu vermeiden. Die kinetische Energie, Auflösungsvermögen, Intensität und damit die Kohärenz in Abhängigkeit von der Speicherzeit wurden im nächsten Abschnitt untersucht.

In den Abbildungen 5.6 ist die zu Abbildung 5.3 gehörige kinetische Energie im Zusammenhang mit der Flugzeit im ReTOF dargestellt. Dabei wird die Flugzeit zwischen Ionenfalle und Detektor über das Reflekttron gemessen.

Die Bestimmung der kinetischen Energie aus der Flugzeit müsste in einem linearen Flugzeitmassenspektrometer erfolgen, d.h. der Detektor soll sich im Ortsfokus befinden.

In diesem Experiment wurden die Ionen im Reflexionsfeld abgebremst und damit die Flugzeit verlängert. Daher muß die kinetische Energie durch eine Simulation kalibriert werden, indem aus der Flugzeit die Energie im ReTOF berechnet wird. Die gemessene Flugzeit (s. Abb. 5.5) wird in Abhängigkeit von der Speicherzeit dargestellt und kann mit den Flugzeiten aus der Simulation in Energie umgerechnet werden. Dabei ist die Flugstrecke in beiden Fällen als gleich angenommen. In Kapitel 3.4 wurde die Simulation ausführlich beschrieben.

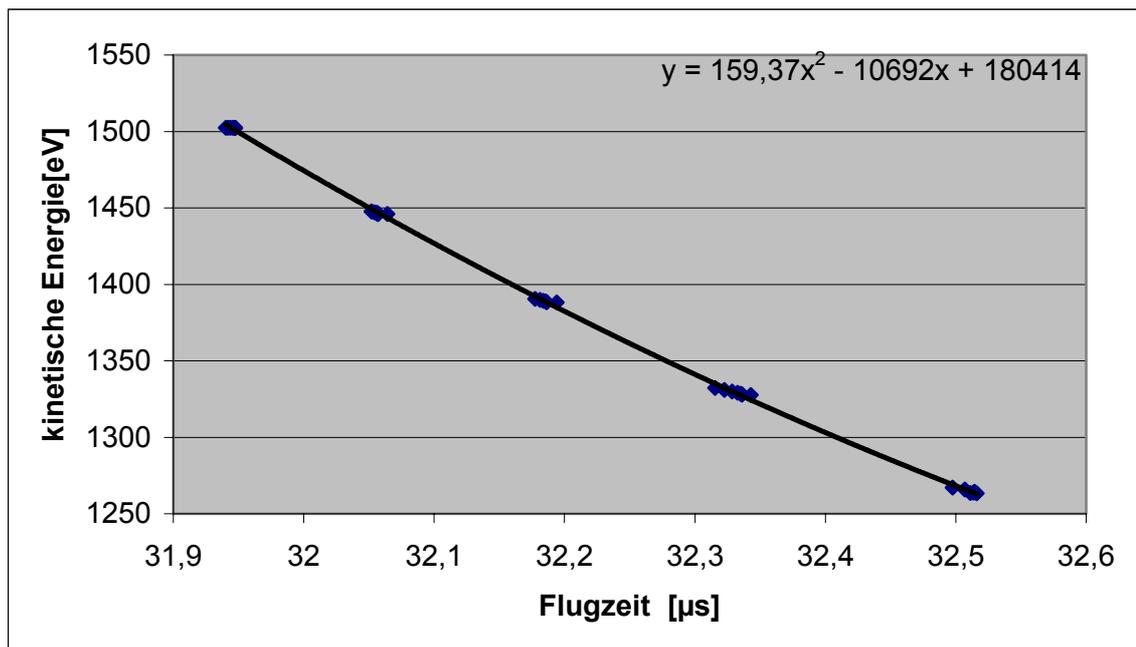


Abb. 5.4: Simulation der kinetischen Energie gegen die Flugzeit in einem ReTOF-MS zur Kalibrierung der gemessenen kinetischen Energie

Mit Hilfe einer nahezu linearen Abbildung soll der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie und der experimentell gemessenen Flugzeit des Ions dargestellt werden. In der Simulation wird die Beziehung zwischen Flugzeit und kinetischer Energie des Ions durch die Gleichung $y = 159,37x^2 - 10692x + 180414$ in Abbildung 5.4. dargestellt, wobei y die kinetische Energie des Ions und x die Flugzeit in einem ReTOF-MS gilt.

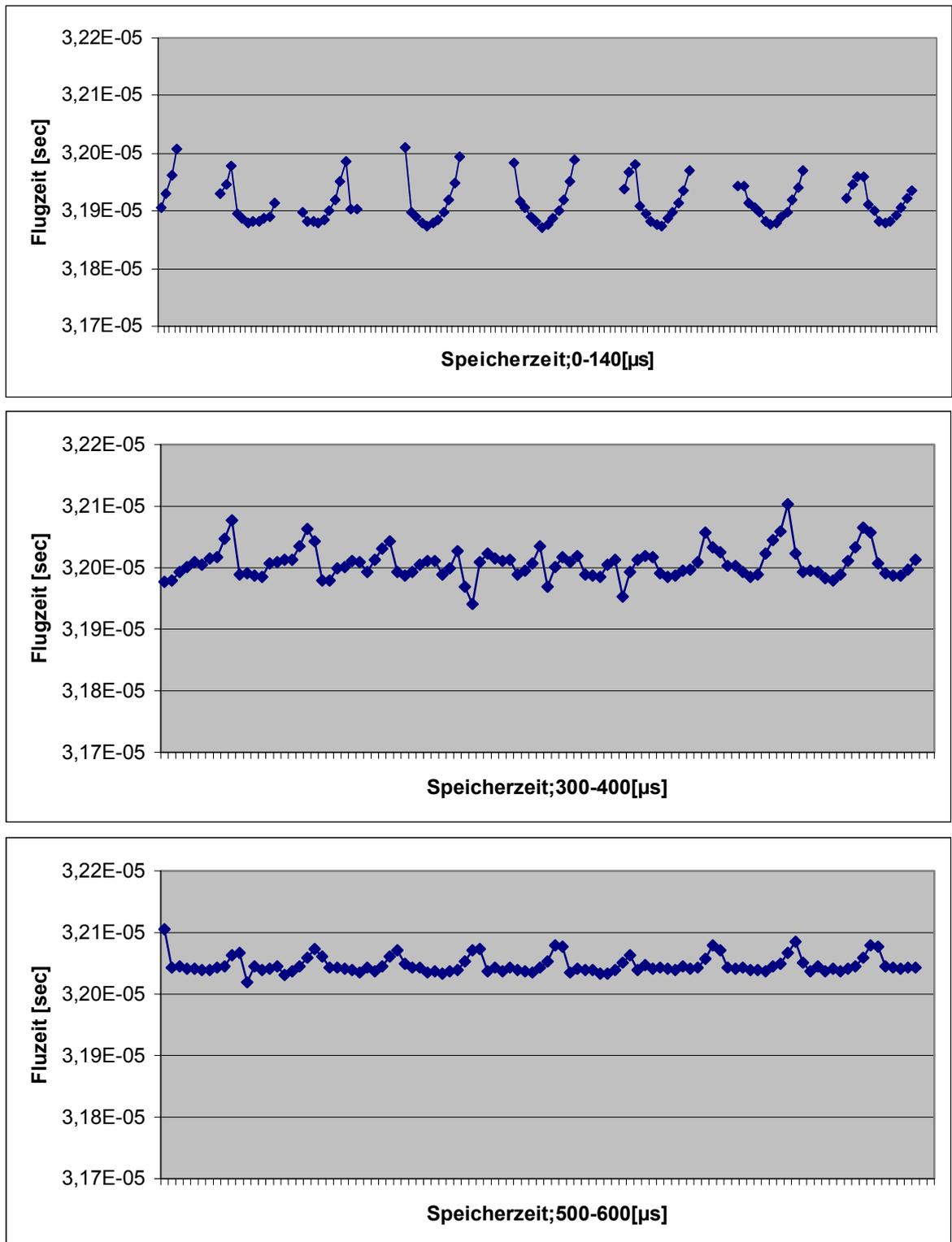


Abb. 5.5: Die experimentell bestimmte Flugzeit gegen Speicherzeit in einem ReTOF-Massenspektrometer

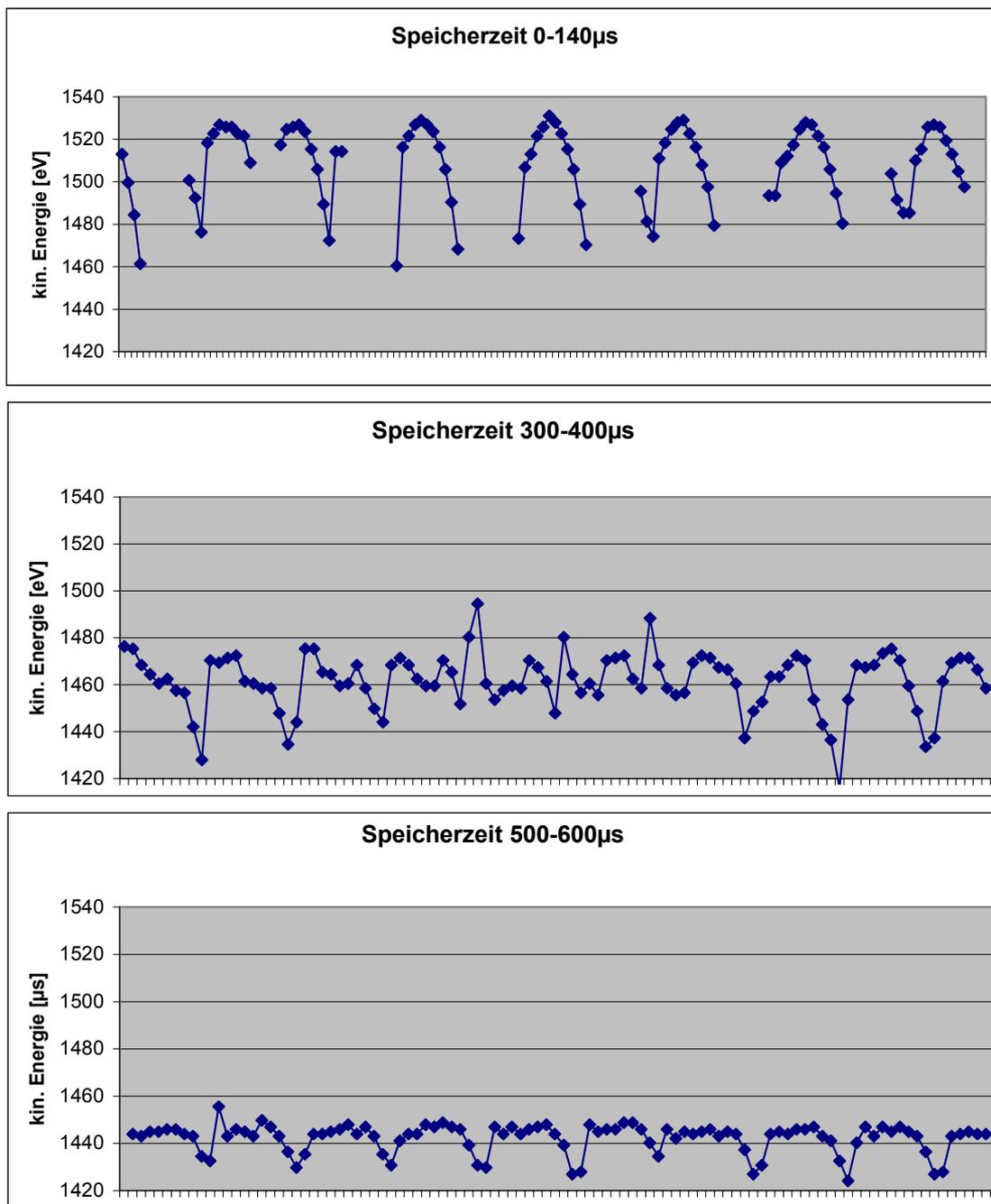


Abb.5.6: Kinetische Energie in Abhängigkeit der Speicherzeit.

Wie in den Simulationen beider Ionenfälle in Abbildung 3.2 zu sehen ist, haben die Ionen in der externen Falle noch zusätzliche Bewegungen in z-Richtung. Die Bewegung in z-Richtung verursacht den Unterschied der kinetischen Energie zur internen Ionenfalle.

Die unterschiedlichen Flugzeiten der Signale begründen sich durch die Position der Ionenwolke bei der Extraktion in der Falle. Daraus ergeben sich Unterschiede im Abzugspotential.

Die Ionen die sich zum Zeitpunkt der Extraktion in der Ionenfalle weit entfernt von der z-Achse befinden, treffen nicht auf das Reflektron. Ihre Trajektorien verlaufen abseits der z-Achse. Diese Ionen werden neutralisiert, wenn sie auf die Elektroden der Ionenfalle stoßen.

Bei kürzerer Speicherzeit von 0 μs -140 μs (Abb. 5.5) ist die Ionenwolke noch sehr kompakt. Die Ionen mit ungünstiger Speicherzeit können vollständig in der Ionenfalle neutralisiert werden, so sieht man das Schwinden der Intensität sehr deutlich.

Ein weiterer Grund für den Signalverlust wäre im Reflektron zu suchen. Die Ionenwolke, die sich bei dem Abzug eines Potentials über 1500 V befindet, wird durch das Gitter der Endspannung transmittieren und dort neutralisiert. Anhand der Abbildung 3.10 wurde dies ausführlich diskutiert.

Bei längerer Speicherzeit verteilt sich die Ionenwolke in der Falle, so kann immer ein Teil der Ionen nach dem Abzug am Detektor registriert werden. Ein weiterer kleiner Anteil der Ionen wird sich nach der Extraktion aus der Falle nicht parallel zur Symmetrieachse des Apparates bewegen, so dass ein Teil der Ionen am Reflektor verloren geht. Ein Teil der Ionen mit größerer E_{kin} wird bis zu den Reflektorplatten fliegen und da neutralisiert.

Eine auffällige Änderung bei höherer Speicherzeit ist, dass die mittlere kinetische Energie langsam sinkt. Bei einer Speicherzeit von 0 μs -140 μs beträgt die mittlere kinetische Energie 1500 eV (Abb. 5.6). Bei einer Speicherzeit von 300 μs - 400 μs beträgt sie 1460 eV. Bei der Speicherzeit von 500 μs -600 μs wird die Amplitude kleiner. Sie beträgt 1440 eV. Dieser Wert entspricht der potentiellen Energie der Ionenwolke in der Ionenfalle bei der Extraktion.

Die Messungen zeigen dass die kinetische Energie niedriger als das Potential in der Mitte der Falle ist. Die Ionen werden in dem Moment, in dem das Extraktionsfeld angeregt wird, auf einem niedrigen elektrostatischen Potential in z-Richtung verschoben, da die gepulste Spannung ihr Maximum nicht sofort erreicht.

Daraus lassen sich die speicherzeitabhängigen Schwankungen der mittleren kinetischen Energie erklären. Der maximale Unterschied der kinetischen Energie ist 80eV.

m/z	a_z	q_z	Floquet- Parameter β_z	Säkular- frequenz f_z [s ⁻¹]	Zykluszeit T_z [μs]
106	0	0,165	0,117	58280,79	17,158
91	0	0,192	0,136	67887,51	14,730

Tabelle 5.1: Stabilitätsparameter mit $V_{pp}=360$ V

In Tabelle 5.1 wird die sich aus den Messungen ergebende Zykluszeit T_z mit der berechneten Zykluszeit verglichen. Die gemessenen Zykluszeiten der Ionen in den Abbildungen 5.3 oder 5.5 lassen sich mit den theoretischen Berechnungen in Tabelle 5.1 vergleichen und daraus bestimmen, dass die Säkularbewegungen in Richtung z ausgeführt werden.³

5.4 Kohärenz in der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle

Unter Kohärenz in der Physik versteht man, die Fähigkeit eines Systems mit Wellenausbreitung bei Überlagerung der Wellen Interferenzstrukturen zu bilden. Damit sich diese Strukturen nicht verwischen, ist es notwendig, dass eine zeitlich konstante Phasenbeziehung in den Wellen existiert.

Kohärente Strahlung ergibt sich daher bei Überlagerung mittels positiver und negativer Interferenz. Im erweiterten Sinn wird der Begriff in dieser Arbeit benützt, um die Intensität des Ionensignals mit dem Zusammenhang der säkularen Bewegung der Ionen im oszillierenden, elektrischen Feld zu beschreiben.

Die Ionenwolke hat bei der Ionisation ein Volumen, das näherungsweise dem Schnittvolumen des Ionisationslasers und Molekularstrahls entspricht. Die Ionenwolke

soll nach der Einkopplung der Ionen in die Mitte der Ionenfalle fokussiert werden, damit die Ionen ein möglichst kleines Volumen und damit die gleichen Startbedingungen vor dem Speichern in der Falle haben.

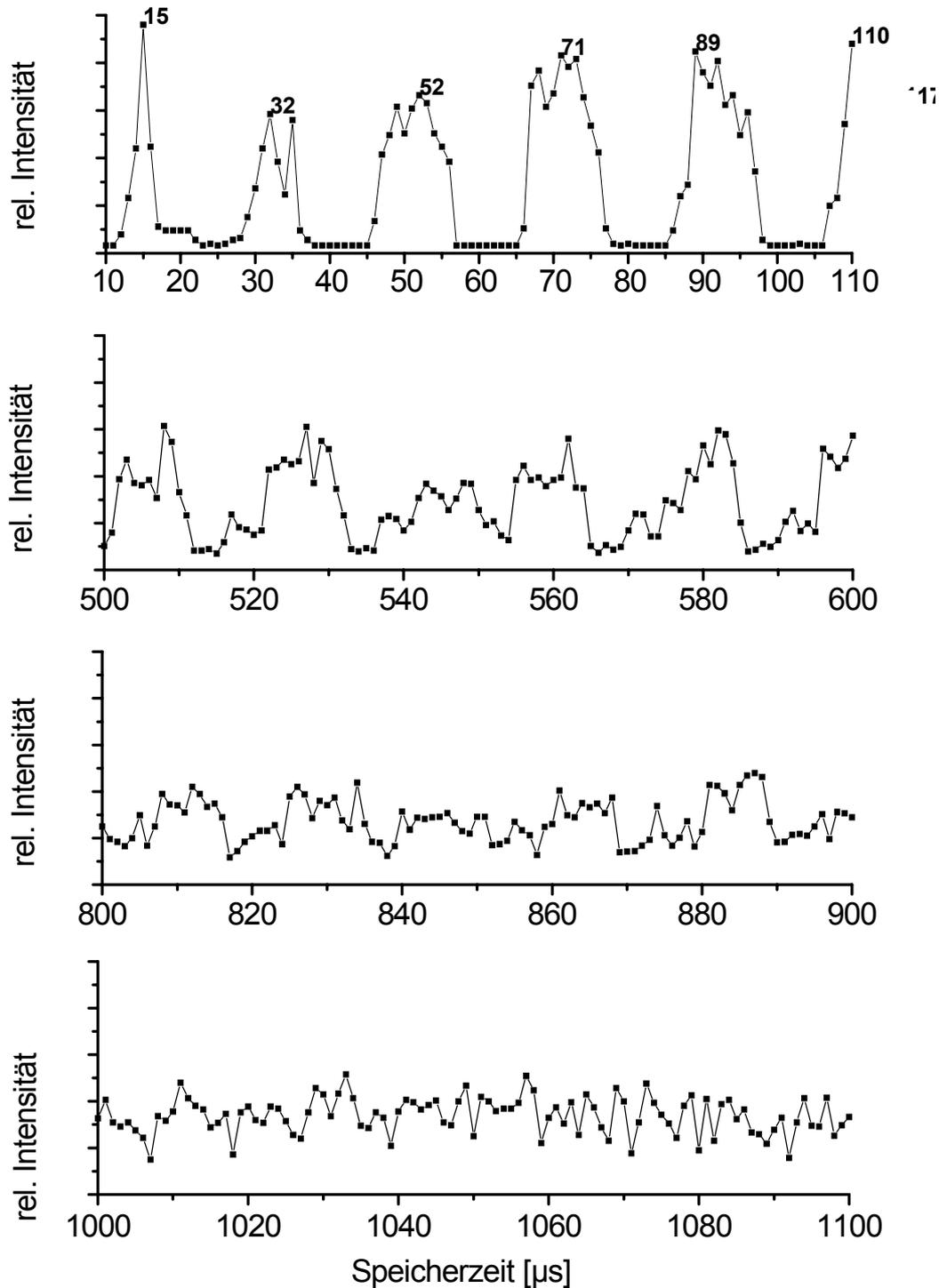


Abb. 5.7 Die Intensität gegen die Speicherzeit.

Die Frage ist, wie lange die kohärenten Bewegungsmuster der Ionenwolke mit der Speicherzeit aufrecht erhalten werden können.

In der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle ist die Auslenkung der Ionentrajektorien viel größer als die der internen Ionenfalle. Daher sind bei den Messungen kohärente Bewegungsmuster deutlicher erkennbar.

Im Gegensatz zur internen Ionenfalle, wo das Ion eine sehr kleine anfängliche kinetische Energie E_{kin} hat, hat das Ion in der Ionenfalle mit externer Ionenquelle eine relativ große E_{kin} , die dem Potentialunterschied zwischen der Ionenquelle und der Ionenfalle entspricht. Diese große kinetische Energie verursacht hauptsächlich die große Auslenkung der Kohärenzbewegungen in dieser Ionenfalle.

Abbildung 5.7 zeigt die Intensität von der Masse 106 Da gegen die Speicherzeit, Abbildung 5.3 die dazu gehörigen Spektren.

Die Ionensignale mit der Speicherzeit von 20, 40, 60, 80 und 100 μs sind nicht mehr zu sehen, weil sie wegen der großen Auslenkung nicht durch das zweite Endcap in Richtung des Reflektrons abgezogen werden können. Die Speicherzeit von 15 μs zeigt die maximale Intensität. So kann man vermuten, dass die Ionenwolke bei dieser Speicherzeit sehr kompakt ist und sich an einem sehr günstigen Extraktionsort befindet.

Bei kleineren Speicherzeiten von 10 μs - 110 μs zeigen die Peaks recht extreme Intensitätsunterschiede, so kann man sich vorstellen, daß die Ionenwolke bei bis zu einigen 100 μs noch kompakt ist. Im Laufe der Speicherzeit stoßen sich die Ionen gegenseitig ab und treten mit dem dynamischen elektrischen Feld in Wechselwirkung, so dass die elektrische Dichte der Ionenwolke immer dünner und das Volumen der Ionenwolke immer größer wird. Bei Speicherzeiten zwischen 500 μs – 600 μs erkennt man noch deutlich die Periodizität in der Intensität. Bei Speicherzeiten zwischen 800 μs und 900 μs kann man gerade noch die Periodizität in der Intensität erkennen. D.h. nach ungefähr 50 Umläufen wird das Kohärenzmuster ausgelöst.

Ab 1 ms Speicherzeit sind die Schwankungen der Intensität sehr klein. So kann man feststellen, dass die Ionen mit der Speicherzeit von 1 ms gleichmäßig im ganzen Raum verteilt sind.

Die Ursachen des Verschwindens der Kohärenz-Bewegungen sind in der anfänglichen kinetischen Energieverteilung, Anfangsraumverteilung der Ionen, Störungen im Feldverlauf, Stößen mit Restgasmolekülen und Stößen der Ionen untereinander zu suchen.

Je nach beeinflussbaren Bedingungen wechselt die Intensität des Ionensignals. Nicht ganz verständlich ist, wie lange die Kohärenz durch Änderung der Parameter verlängert oder verkürzt werden kann. Nach einer geeigneten Wahl der Parameter sind die Spektren aufgenommen, in denen die Kohärenzzeit länger als 1 ms beobachtet wurde.

Als Beispiel mit optimierten Parametern zeigt Abbildung 5.8, dass sich bei Speicherzeiten von 1000 μs – 1040 μs immer noch Kohärenzmuster beobachten lassen. Durch eine Veränderung der Einkopplungsphase und der RF-Spannung, soll die Anpassung der Parameter in diesem Beispiel erreicht werden.

Bei den Messungen lag die Konzentration darauf, nur Kohärenzmuster zu bekommen. Eine Beobachtung ergab, als die Elektroden nicht geladen waren, dass die Intensität des Ionensignals bei höherer Speicherzeit stark vom Aufladen der Elektroden abhängig ist.

Beim Vergleich mit der Abbildung 5.3 ist die Periodizität der Flugzeit auffallend, wie im vorigen Abschnitt dargestellt, zu erwarten war.

Die Aufnahme der Massenspektren in Abhängigkeit der unterschiedlichen Speicherzeit ist technisch einfacher aber schlecht reproduzierbar, da Rückwirkungen auf die Einkopplung und der unstablen Spannung der Elektroden während dem Speichern auftreten.

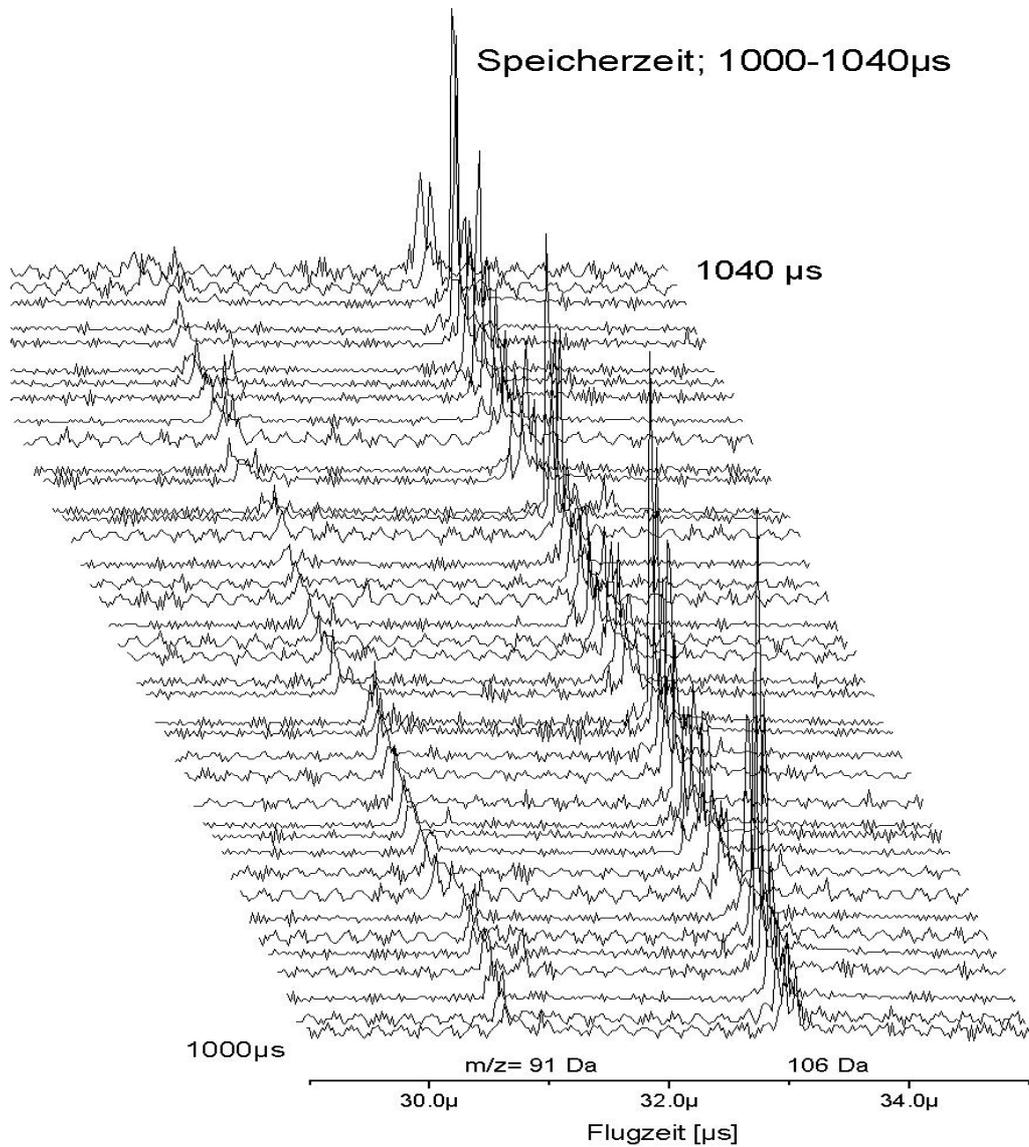


Abb.5.8: Die Massenspektren von *p*-Xylol mit der Speicherzeit von 1000 μ s – 1040 μ s in der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle.

5.5 Auflösungsvermögen des Hybrid-Massenspektrometers bei gepulster Extraktion

Das Auflösungsvermögen ist ein wichtiges Kriterium für die Qualität einer Ionenfalle. Dieses wird im allgemeinen als die typische Halbwertsbreite der beobachteten Peaks angegeben.

Messungen des Auflösungsvermögens mit dem Hybrid-Instrument wurde von Lubman und seinen Mitarbeitern^{62 63 64} erstmals durchgeführt. Dabei wurden die Ionen durch Matrix-assisted laser desorption/ionisation (MALDI) außerhalb der Ionenfalle erzeugt und als Puffergas He und Ar benutzt. Dabei erreichte das Auflösungsvermögen einen Wert von 250-400. Bei der Extraktion der Ionen wird nur die Spannung der Ausgangs-Endcap abgeschaltet.

Mit Hilfe der bipolaren Extraktionsmethode, wobei beim Abzug der Ionen an einem Endcap eine positive Spannung und an einem anderen Endcap negative Spannung anliegen, konnte dies bis zu 400-800 erhöht werden.

Analog kann man durch die gepulste Extraktion das Auflösungsvermögen noch verbessern, da der Feldverlauf zum Zeitpunkt der Extraktion der Ionen aus der Ionenfalle wesentlich homogener gestaltet werden kann, wenn beide Endcaps gepulst werden.⁶⁵ Dabei werden die gepulsten Abzugsspannungen nach einer Mikrosekunde eingeschaltet, so dass die RF-Spannungen in der Ionenfalle völlig verschwinden, da die RF-Spannungen die Äquipotentiallinien beeinträchtigen.

Die Ergebnisse aus Simulationen für Auflösungsvermögen und kinetischer Energie wurde von U.Wilhelm⁴² ausführlich beschrieben. Er erreichte das mittlere Auflösungsvermögen von 250 in der Simulation. Es wurde in Abhängigkeit von der Speicherzeit und den Phasen der RF untersucht.

Dabei sieht man deutlich, dass mit der richtigen Wahl der Phase zum Zeitpunkt der Extraktion (-100° , 100°) eine deutliche Auflösungsverbesserung erreicht werden kann. Auch die Symmetrie des Ergebnisses um diese Phase lässt sich beobachten.

Ebenfalls konnten die periodischen Schwankungen des Auflösungsvermögens in Abhängigkeit von der Speicherzeit beobachtet werden.

Dabei wurden folgende Randbedingungen gesetzt:

1. Die Startposition der Moleküle zum Zeitpunkt der Ionisation:

Im Volumen $\Delta V(r, z) = (1\text{mm}, \pm 0.3\text{ mm})$ ausgehend vom Zentrum der Falle (0.0)

2. Kinetische Anfangsenergie der neutralen Moleküle:

$(E_{r0}, E_{z0}) = (0.100\text{ meV})$

Das Volumen ΔV soll näherungsweise dem Schnittvolumen des Ionisationslasers und des Molekularstrahls entsprechen.

In diesem Experiment geschieht die Ionisation außerhalb der Ionenfalle. Das Volumen ΔV der Ionenwolke in der externen Ionenquelle soll nach der Einkopplung von ca. $3.5\ \mu\text{s}$ in die Mitte der Ionenfalle fokussiert werden, so dass alle Ionen vor der Speicherung ein möglichst geringes Volumen und gleiche anfängliche E_{kin} haben. Aufgrund des begrenzten Raumes und der hohen Anzahl der Ionen, findet die Coulomb-Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Ionen statt, was zu einer Verhinderung der Fokussierung in der Ionenfalle führt. Die Defokussierung des Ionenpaketes kann das Auflösungsvermögen negativ beeinflussen.

Noch ein wichtiger Effekt, der das Auflösungsvermögen beeinflusst, ist der Raumladungseffekt nach der Speicherzeit in der Falle. Die ungleichmäßige Verteilung der Ionen in der Falle führt zu unterschiedlicher Raumladung. Dies führt zur Verminderung des Auflösungsvermögens. Die Ladungsverteilung hat wesentlichen Einfluß bei höherer Speicherzeit.

Ein weiterer Nachteil der Ionenfalle unter externer Ionenerzeugung ist die Abwesenheit von Puffergas oder Trägergas. Durch den Zusammenstoß der Ionen mit dem Puffergas geben die Ionen ihre kinetische Energie an das Trägergas ab. Somit wird ihre Schwingungsamplitude verringert.

Das Ergebnis zeigt, dass sie sich in Richtung des Zentrums der Ionenfalle bewegen, statt eine kohärente Bewegung auszuführen. Die Ionen, die Kohärenzbewegungen ausgeführt haben, befinden sich beim Abzug weit entfernt vom Zentrum der Ionenfalle, wo optimale Extraktionsbedingungen gegeben sind.

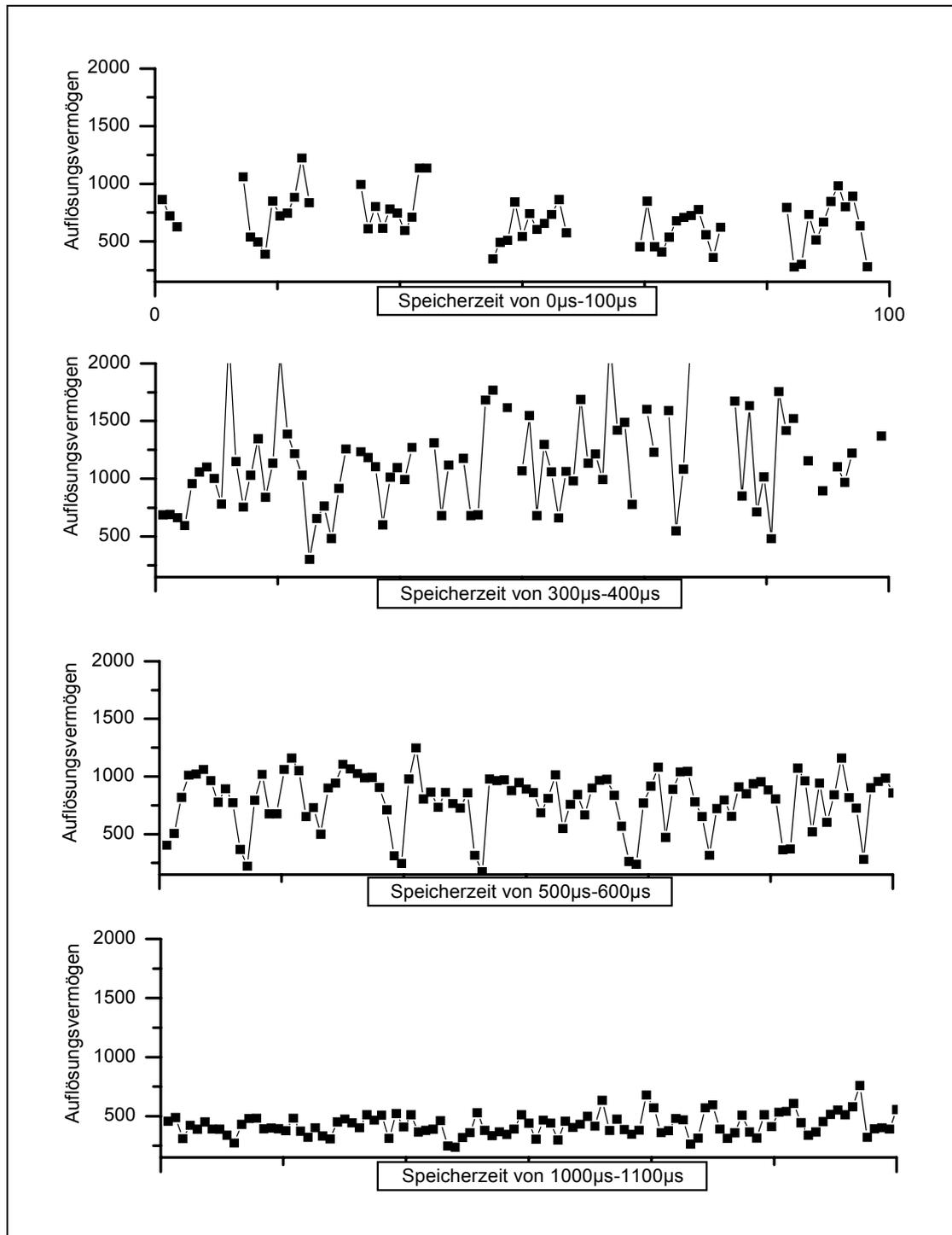


Abb.5.9: Das speicherzeitabhängige Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen der Massenspektren in Abhängigkeit von der Speicherzeit ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Die Abbildungen zeigen keine Periodizität zur Speicherzeit, die bei der Simulation und in der internen Ionenfalle sichtbar wären. Eine mögliche Erklärung besteht in der inhomogenen Ladungsverteilung der Ionenwolke während der Einkopplungsphase. Sie ändert durch die Einkopplungsspannung ihre Form.

Durch den speicherzeitabhängigen Durchmesser der Ionenwolke wird die Auflösung des Signals beeinflusst, das nun nicht mehr einfach von der Speicherzeit bzw. dem Abzugsort abhängt.

Die Abbildungen zeigen aber die Tendenz, dass mit zunehmender Speicherzeit das mittlere Auflösungsvermögen abnimmt. Die Ausnahme ist bei einer Speicherzeit von $0\mu\text{s}$ - $100\mu\text{s}$ zu finden. Eine plausible Erklärung des abnehmenden Auflösungsvermögens für den Bereich niedriger Speicherzeiten ist schwer zu finden. Die Frage stellt sich, wie hoch das Auflösungsvermögen der Spektren, die nicht aufgenommen werden konnten, ist? Wenn das Auflösungsvermögen der Spektren, die verloren gegangen sind, mehr als 1200 ist, dann ist eine weitere Diskussion über die Tendenz nicht mehr nötig. Der Grund der Annahme beruht auf den Sachverhalt der Abbildung 3.10. Die Ionenwolke, die am Reflektor aufgrund der höheren kinetischen Energie verloren geht, hat eine nichtgekrümmte Trajektorie bei der Extraktion. Die lineare Trajektorie beim Abzug begünstigt das Auflösungsvermögen.

Das mittlere Auflösungsvermögen mit der Speicherzeit von 0 - $100\mu\text{s}$ beträgt um 750. Die der Speicherzeiten von 300 - $400\mu\text{s}$ und 500 - $600\mu\text{s}$ betragen jeweils um 750 und 1200. Das minimale mittlere Auflösungsvermögen mit der Speicherzeit von 1000 - $1100\mu\text{s}$ beträgt um 400.

Das verminderte Auflösungsvermögen mit der höheren Speicherzeit resultiert wesentlich aus folgenden Gründen;

- Ortsfehler

Im vorigen Abschnitt wurde beschrieben, dass die Ionen bei längeren Speicherzeiten überall in der Ionenfalle verteilt werden (s. Abb. 3.11). Bedingt durch die hyperbolische Form der Elektroden sind die Equipotentiallinien am Rand der Ionenfalle bei der Extraktion nicht optimal für die Ortsfokussierung ausgerichtet.

Hieraus ergibt sich eine große Ortsunschärfe. Daher bietet die Ionenfalle keine gute Ionenoptik und bildet bei großer Ortsverteilung der Ionen nicht alle Ionen auf dem Detektor als Ortsfokuspunkt ab. Dadurch wird die Auflösung mit steigender Speicherzeit schlechter.

- **Energiefehler**

Die kinetische Energieverteilung der Ionen, die im Reflektron korrigiert werden muß, ist groß, da die Ionen nach dem langen Aufenthalt in alle Richtungen fliegen, während die Ionen mit kürzerer Speicherzeit überwiegend einheitlich ausgerichtet sind.

Bei längerer Speicherzeit befinden sich die Ionen an verschiedenen Orten in der Ionenfalle, und gewinnen dementsprechend mehr oder weniger Energie E_{kin} vom dynamisch elektrischen Feld. Folglich verursacht dies eine schlechte Auflösung.

Die gleichmäßige Raumladungsverteilung in der Ionenfalle ändert sich nicht bei einer längeren Speicherzeit. Dies ist einer der Gründe, warum die Schwankung des Auflösungsvermögens mit zunehmender Speicherzeit abnimmt.

Bisher wurde das Auflösungsvermögen nur in Beziehung zur Ionenfalle diskutiert. Hierbei soll auch erwähnt werden, dass ein gitterloser Reflektor eingesetzt wurde, um Intensitätsverluste zu vermeiden. Neben diesem Effekt hat dessen Verwendung aber eine Verringerung des Auflösungsvermögens aufgrund inhomogener Felder zur Folge.

5.6 Die Methode zur Untersuchung der kinetischen Energie mit dem Reflektor

Im vorangegangenen Abschnitt wurde das Reflektron zum Zweck höheren Auflösungsvermögens eingesetzt. Dafür wurden gitterlose Reflektoren eingesetzt.

Hier soll das Reflektron als Energieanalysator^{66, 67} verwendet werden, um damit den metastabilen Zerfall von p-Xylol zu untersuchen.

Dazu werden zwei getrennte, homogene elektrostatische Felder (E_{brems} , E_{ref}) benötigt, die durch den Einsatz von zwei Gittern im Reflektron erzeugt werden können.

Damit wird die Möglichkeit (Methode) der Anwendung des Reflektrons zur Untersuchung von metastabilen Zerfällen, in einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer am Beispiel von Anilin und p-Xylol, dargestellt.

5.6.1 Metastabile Zerfälle in der feldfreien Driftstrecke im ReTOF-Modus

Das Verfahren wurde erstmals in Verbindung mit Messungen von metastabilen Zerfällen in der Driftstrecke angewandt.⁶⁸

In diesem Experiment wird davon ausgegangen, dass das Vorläuferion in der Ionenfalle vor der Extraktionsphase oder während der Speicherung zerfällt. In diesem Fall werden die meisten Fragmentionen in der Ionenfalle mit den Wänden kollidieren und nicht gespeichert. Das Fragmention, das aus der Ionenfalle nach der Speicherung extrahiert werden kann, wird hier als stabil angenommen. Es besitzt nach durchlaufen der Beschleunigungsstrecke mit Potentialdifferenz U eine kinetische Energie von:

$$E = e \cdot U \quad (5.1)$$

In dem Hybrid-Instrument werden die Ionen als metastabile Ionen bezeichnet, die nach der Speicherung aus der Ionenfalle abgezogen werden können und in der feldfreien Driftstrecke zerfallen.

Daher sollen metastabile Zerfälle nur nach der Extraktionsphase betrachtet werden. Zerfällt das Vorläuferion in der Beschleunigungsstrecke, dann ergibt sich eine sehr breite Energieverteilung der Fragmentionen, die das Auflösungsvermögen derselben beeinträchtigen (s. Abb. 5.11. a, b). Eine Simulation der Zerfälle in der gepulsten Beschleunigungsstrecke wurde z.B in der Arbeit von J. Grundwürmer dargestellt.⁶⁹

Die Fragmentionen, die durch metastabilen Zerfall in der Beschleunigungszone gebildet werden, haben nach dem Verlassen der Beschleunigungsstrecke die kinetische Energie von:

$$E = e \cdot U \left(\frac{x \cdot m}{l \cdot M} + \frac{l-x}{l} \right) \quad (5.2)$$

- U : Potentialdifferenz zwischen Ionisationsort und Erdpotential
 x : Strecke zwischen Ionisationsort und Zerfallsort
 l : Abstand zwischen Ionisationsort und Endplatte mit Erdpotential
 m : Masse des Fragmentions
 M : Masse des Vorläuferions

Finden die Zerfälle in der feldfreien Driftstrecke statt, dann wird das Fragmention in einem linearen Flugzeit-MS den Detektor annähernd zur selben Zeit wie das Vorläuferion erreichen. Unter der Annahme, daß die Dissoziations-Energie im Fragmentationsprozess vernachlässigt werden kann, besitzt ein Fragmention der Masse m' die Energie E' . Die Verteilung der kinetischen Energie ist entsprechend dem Massenverhältnis der Fragmente, da sich die Geschwindigkeit der Fragmentionen nicht ändert:

$$E' = \frac{m'}{m} E \quad (5.3)$$

wobei E und m die Energie und Masse des Vorläuferions sind. Fragmention und Vorläuferion unterscheiden sich energetisch, aber die Geschwindigkeit v' des Fragmentions ändert sich nicht gegenüber der Geschwindigkeit v der Muttermasse:

$$v' = \left(\frac{2E'}{m'} \right)^{1/2} = v \quad (5.4)$$

Benutzt man jedoch ein Reflektron, so können Vorläuferionen und Fragmentionen getrennt werden, indem die Endspannung erniedrigt wird bis nur noch die metastabil gebildeten Fragmentionen reflektiert werden und die Vorläuferionen hinter dem Reflektron mit der Wand kollidieren.

Zur Interpretation von experimentellen Spektren sind Simulationsrechnungen hilfreich.

Die Simulationsrechnungen in Abbildung 5.10 zeigen Trajektorien der Vorläuferionen ($m/z = 106$ Da) und der metastabilen Ionen ($m/z = 91$ Da) im Reflektron-MS bei $U_{\text{ref}} = 1,5$ kV. Die kinetische Energie des Vorläuferions betrug $1,5$ KeV. Jeder Punkt der Trajektorien entspricht $1 \mu\text{s}$.

Die innersten Trajektorien stellen den Verlauf der metastabilen Ionen, die in der feldfreien Driftstrecke zerfallen sind, bei $U_{\text{ref}} = 1,5$ kV dar. Die kinetische Energie der Fragmentionen entspricht nach der Gleichung 5.3 1288 eV.

Erniedrigt man die Spannung von $U_{\text{ref}} = 1,5$ kV ausgehend in 24 Volt-Schritten, dann werden aufgrund der geringeren kinetischen Energien nach neun Schritten nur Signale der Fragmentionen registriert. Dies entspricht den äußersten Trajektorien, bei denen nur die Fragmentionen reflektiert werden. Die äußerste Trajektorie entspricht bei $U_{\text{ref}} = 1,5$ kV der der Vorläuferionen.

Die Energieunterschiede zwischen Vorläuferion und Fragmention bewirken verschiedene Eindringtiefen im elektrostatischen Reflexionsfeld und damit die Massenseparation durch Flugzeitunterschiede. Dabei kompensiert das Reflektron die Flugzeitunterschiede, die durch die Anfangsenergieverteilung verursacht werden. Bei dieser Methode erfordert die Energiefokussierungsbedingung ein bestimmtes Verhältnis $U_{\text{brems}} / U_{\text{ref}}$. Daher müssen die Reflektorspannungen unter Beibehaltung des Verhältnisses $E_{\text{brems}} / U_{\text{ref}}$ gesenkt werden. Diese Methode wurde auch in Kapitel 5.6; 3-4 zur Ermittlung des Signalintensitäten-Verhältnisses des metastabilen Zerfalls von Anilin in Abhängigkeit zur Speicherzeit des Vorläuferions angewandt.

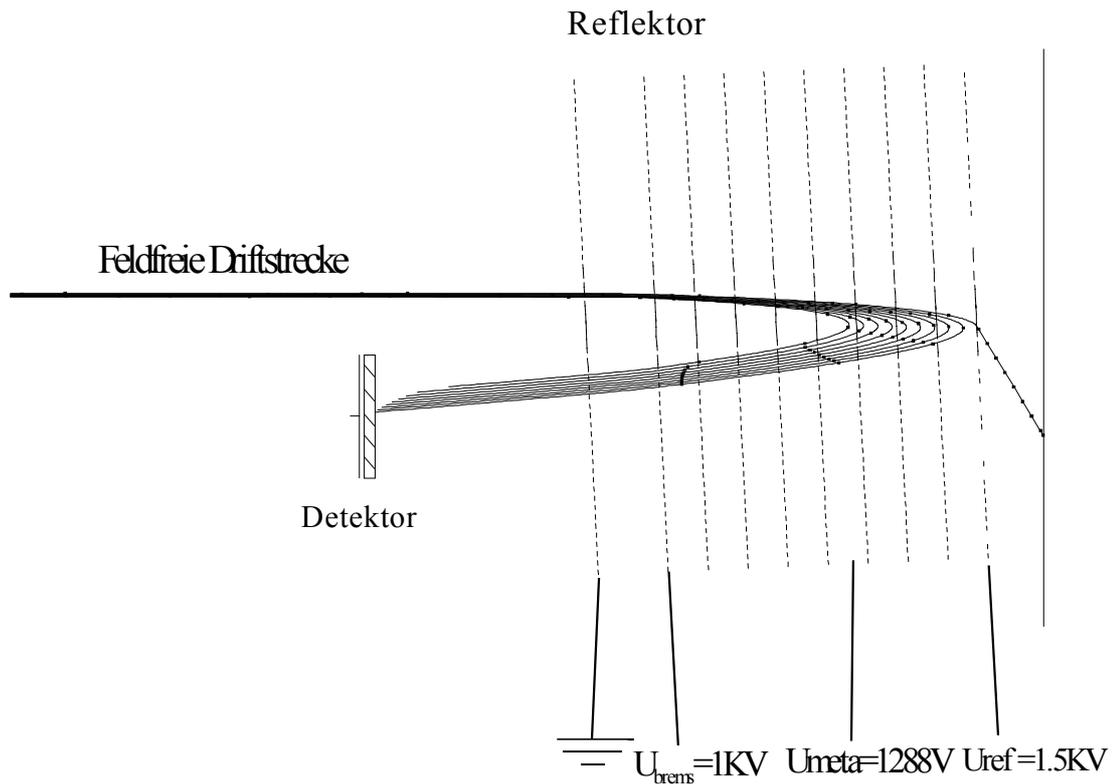


Abb. 5.10: Trajektorien der Vorläuferionen ($m/z = 106$ Da) und der metastabilen Ionen ($m/z = 91$ Da) im Reflektron-MS zur Analyse metastabiler Zerfälle. Die innerste bzw. die äußerste Flugbahn entspricht den metastabilen bzw. den Vorläufer-Ionen.

Abbildung 5.11 zeigt schematisch ein Massenspektrum in einem ReTOF. Man beobachtet dabei, dass sich durch kontinuierliche Veränderung der Spannungsverhältnisse die Signale der metastabilen Ionen zu dem des entsprechenden Vorläuferions hinwandern.

Die Messungen von metastabilen Zerfällen mit dem Reflektron-Massenspektrometer wurden inzwischen in vielen anderen Arbeitsgruppen erfolgreich durchgeführt^{70,71,72,73}.

Metastabiler Zerfall: $M^+ \longrightarrow m^+ + n$

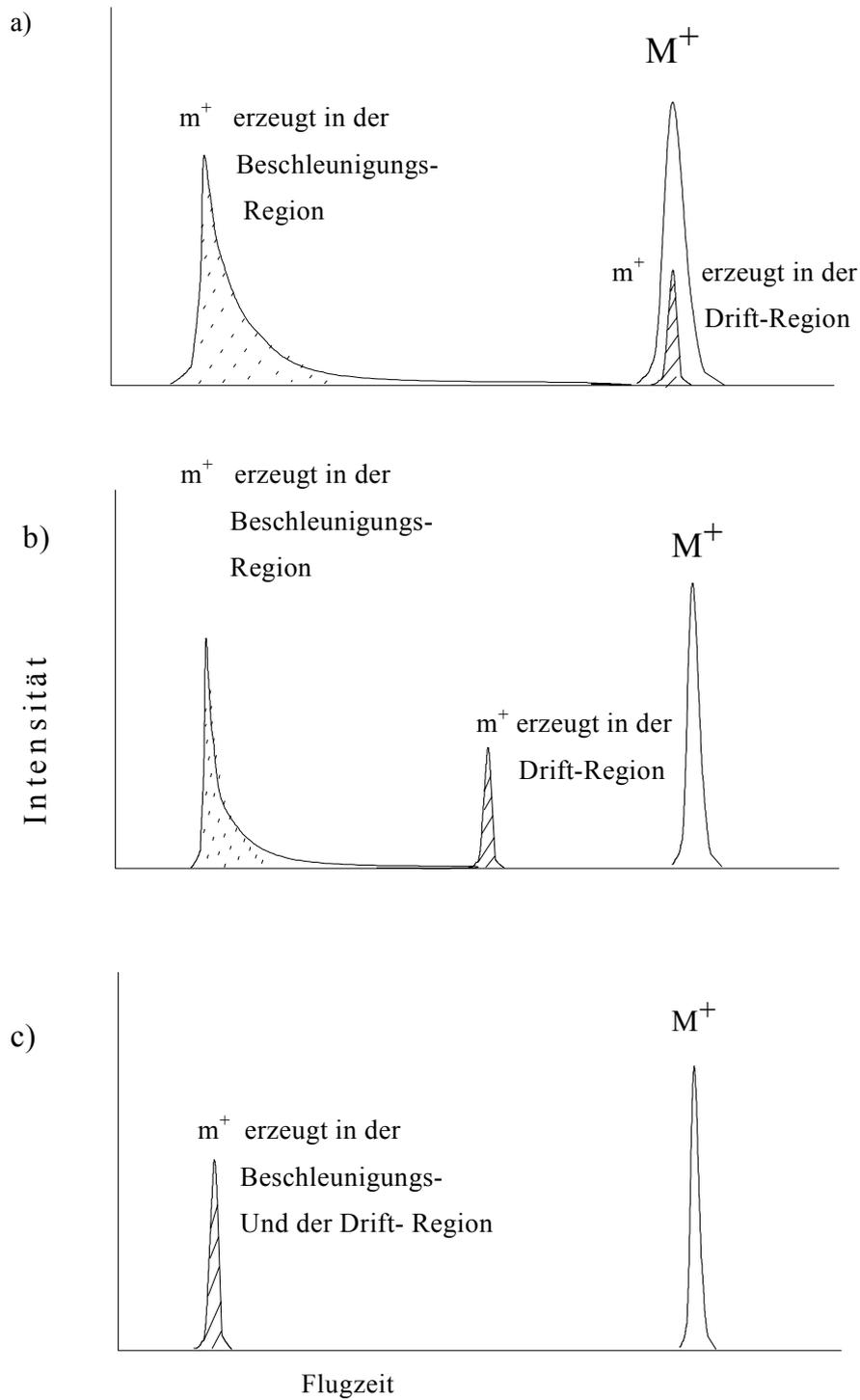


Abb. 5.11: Schematische Darstellung von Flugzeitmassenspektren aufgenommen mit einem Reflekttron in verschiedenen Betriebsmodi:

a) völlig unkorrigiert ; b) partiell korrigiert ; c) optimal korrigiert.⁷⁴

Eine ähnliche und dennoch andere von mir entwickelte Technik der Massenspektrometrie zur Analyse von metastabilen Ionen wird im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt. Im Gegensatz zu den oben genannten Messungen erfolgte hier die Energieanalyse hauptsächlich im ersten Bremsfeld.

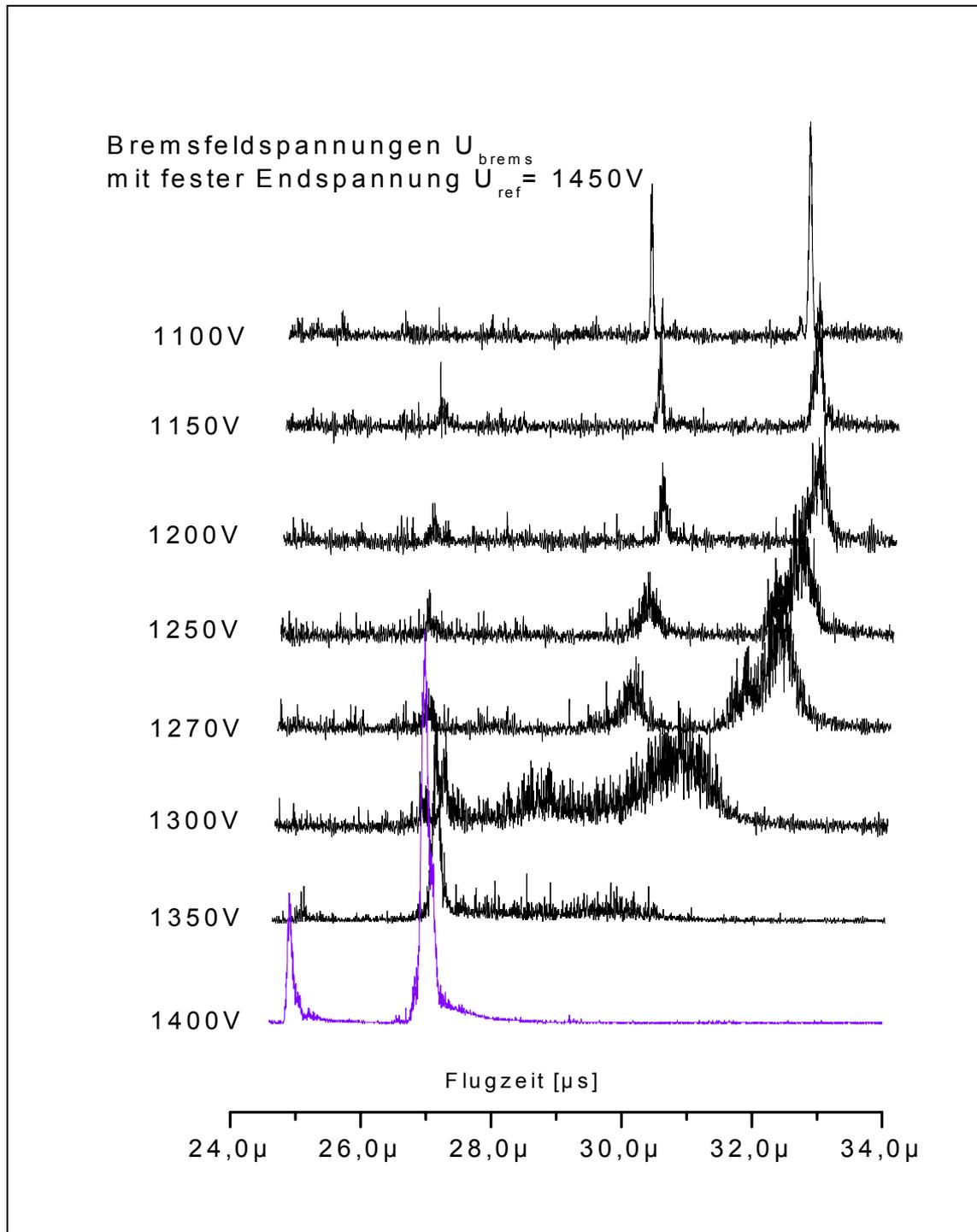


Abb. 5. 12: Massenspektren in unterschiedlichen Bremsfeldspannungen.

Die in Abbildung 5.12 gezeigten Spektren wurden in unterschiedlichen Bremsfeldspannungen aufgezeichnet. Für alle Messungen wurde die Reflektronspannung $U_{\text{ref}}=1,45$ kV festgehalten.

Die Variation des Spannungsverhältnisses $U_{\text{brems}} / U_{\text{ref}}$ wurde nur durch Veränderung der Bremsfeldspannung U_{brems} erreicht.

Bei einer U_{brems} von 1400 V werden zuerst alle Ionen hart reflektiert, d.h. eine Energiekorrektur findet nicht statt. Das Auflösungsvermögen beträgt dabei 136. Das Signal entspricht dem in Abbildung 5.11a schematisch dargestellten Sachverhalt. Die Zerfallsprodukte, die nach dem abgeschlossenen Beschleunigungsprozeß entstehen, unterscheiden sich in ihrer Geschwindigkeit praktisch nicht von den zugehörigen Vorläuferionen. Solche Fragmentationen passieren daher die gleiche Trajektorie bei der harten Reflexion wie die Vorläuferionen. In der Beschleunigungsstrecke durch Zerfall gebildete Fragmentationen weisen kleinere kinetische Energien als ihre Vorläuferionen auf. Dies führt zur asymmetrischen Verbreiterung des stabilen Ionensignals $m/z=91$ Da. Hier sind die metastabilen Ionensignale $m/z=91$ Da vom Vorläuferion $m/z=106$ Da noch nicht getrennt.

Beim nächst geringeren Spannungsverhältnis mit U_{brems} von 1350 V überwinden sowohl Vorläuferion als auch Fragmentation gerade die Energiebarriere der am zweiten Gitter anliegenden Bremsspannung. Daraus ergibt sich eine kinetische Energie des Vorläuferion von ungefähr 1350 eV.

Aufgrund der kleineren kinetischen Energie werden die metastabil gebildeten Fragmentationen immer noch hart reflektiert. Hier kann schon keine Intensität des stabilen Fragmentations von $m/z=91$ Da bei der Flugzeit von 25 μs mehr beobachtet werden. Dagegen lässt sich die Intensität des Vorläuferionen-Signals bei der Flugzeit von 27,3 μs beobachten, da ein Teil der Intensität an der Stelle des Vorläuferionen-Signals von $m/z=106$ Da aus energiearmen metastabilen Fragmentationen besteht, wie man in Abbildung 5.11 a sieht. Die Intensität des Vorläuferions und des Fragmentations verteilt sich aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe ins Reflexionsfeld zwischen der Flugzeitachse von 27 μs bis 30,5 μs .

Bei $U_{\text{brems}} = 1300 \text{ V}$ verschwindet das stabile Fragmention $m/z=91$ Da bei der Flugzeit von $25 \mu\text{s}$ völlig und taucht wieder nach der Reflexion in der verlängerten Flugzeit von $29 \mu\text{s}$ auf. Die metastabilen Fragmentionen $m/z=91$ Da werden aufgrund der kleinen kinetischen Energie hart reflektiert.

Bei weiterem Absenken der Bremsfeldspannung dringen die metastabilen Fragmentionen auch in das Reflektorfeld ein und es entsteht eine Flugzeitverteilung.

Bei $U_{\text{brems}} = 1100 \text{ V}$ wird die Energieunschärfe optimal korrigiert, und ein Auflösungsvermögen von $R = 640$ erreicht. Bei diesem Experiment an metastabilen Ionen stellen die geringen Intensitäten häufig das Hauptproblem dar.

5.7 Die Ratenkonstante $k(E)$

Vor der Untersuchung der Ratenkonstante⁴² k soll an dieser Stelle kurz die Beziehung der inneren Energie des Molekülions zur Multiphotonen-Ionisation MUPI erläutert werden. Im Folgenden wird die Methode zur Bestimmung von Reaktionsraten im ReTOF vorgestellt.

5.7.1 Intensität des Fragmentions

Erfolgt die Ionisation durch resonante Absorptionen der Photonen, so reichen geringe Laserintensitäten zur Ionisation aus, wie Neusser et al. am Beispiel des Benzols zeigten.⁷⁵ Durch ein Erhöhen der Laserintensität können mehr Fragmentionen erzeugt werden.

Eine Eigenschaft der Multiphotonen-Ionisation (MUPI) ist der Einfluß auf die Energieverteilung in den Photonprodukten. Diese hat wiederum Auswirkungen auf die Ausbeute an Metastabilen und auf den Fragmentierungsgrad.

Durch MUPI erzeugte Ionen zeigen, im Gegensatz zu allen anderen Ionisationstechniken, eine sehr enge Verteilung der inneren Energie. Durch Absorption eines Photons wird diese enge Verteilung zur höheren Energiestufe hin verschoben.

Liegen diese neuen Energiezustände in der Nähe von Zerfallsschwellen, so werden viele der angeregten molekularen Ionen einen metastabilen Zerfall durchlaufen. Dies ist z. B. wünschenswert, wenn die Reaktionsrate $k(E)$ gemessen werden soll, um statistische Theorien (QET, RRKM)^{23,24,76} experimentell zu überprüfen.

Abb. 5.13 zeigt zwei Spektren von *p*-Xylol die bei unterschiedlicher Intensität des ionisierenden Lasers gemessen wurden.

Zur Ermittlung der Ratenkonstante k wurde die Laserintensität des Massenspektrums b) gewählt, um eine weitere Absorption von Photonen zu vermeiden und damit die innere Energie niedrig zu halten. In Spektrum a) tauchen alle möglichen Kohlenstoffkettelängen der Fragmentierung von *p*-Xylol mit Ausnahme der Methyl-Gruppe auf, wobei $C_7H_7^+$ eine sehr hohe Signalintensität aufweist. Das starke Auftreten kleiner Fragmente im Vergleich zu b) ist eine Folge der hohen Laserintensität. Bei der weiteren Erhöhung der Laserintensität wird auch das Methyl-Fragment sichtbar.

Die unterschiedliche Intensität als Folge von unterschiedlichem Fragmentierungsgrad in den Spektren ist durch unterschiedliche Laserleistung und Energieverteilung in den Vorläuferionen bedingt.

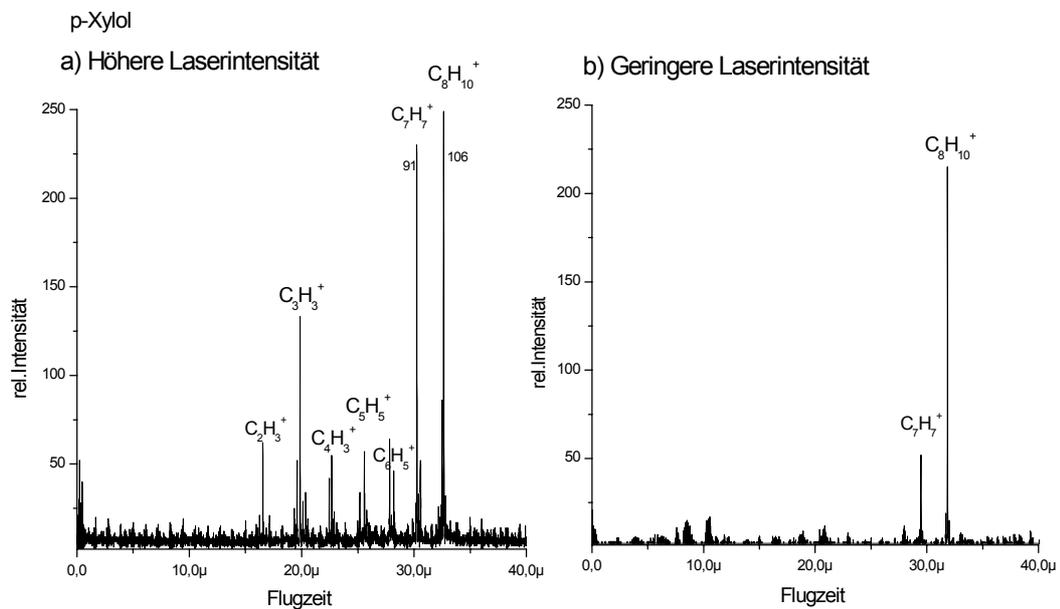


Abb. 5.13: zeigt zwei Spektren von *p*-Xylol die bei unterschiedlicher Intensität des ionisierenden Lasers gemessen wurden.

5.7.2 Messungen der metastabilen Ionensignale im Hybrid-Massenspektrometer ²

Zur Bestimmung der unimolekularen Zerfallskonstanten in der Gasphase wird neben der FT-ICR-Spektrometrie noch das Hybrid-Massenspektrometer angewandt. Das Hybrid-Massenspektrometer eröffnet besonders umfangreiche Möglichkeiten zur Untersuchung von Ion/Molekül-Reaktionen. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Hybrid-Massenspektrometer zur Untersuchung unimolekularer Reaktionen eingesetzt. Das dazu benutzte Hybrid-Massenspektrometer ist mit einer externen Ionenquelle ausgerüstet. Diese Anordnung ermöglicht eine Trennung der Ionen vom Trägergas in der Ionenquelle und stoßfreien Untersuchung in der Ionenfalle.

Nach der Ionisation werden die extern erzeugten Ionen in die Ionenfalle transferiert. Anschließend werden die Ionenpakete nach der Speicherung in einer Abfolge von Extraktionspulsen aus der Falle herausgeschleudert.

Ionen, die während der Speicherzeit zerfallen sind, werden als Peak des stabilen Fragmentions registriert. Ionen, die nach Durchlauf des Reflektors zerfallen sind, werden unter dem Peak des Mutterions abgebildet. Ihre Zerfälle werden deswegen nicht registriert. Hier sollen daher nur die Zerfälle der Ionen in der Driftstrecke betrachtet werden. Um mehr metastabile Ionen in der Driftstrecke aus dem langsamen Zerfall zu produzieren, soll die Flugzeit der Ionen möglichst durch eine geringere kinetische Energie der Vorläuferionen verlängert werden. Man kann dies auch durch die Verlängerung der feldfreien Driftstrecke erreichen. Näherungsweise kann dann von einer mittleren, unimolekularen Ratenkonstante k_m ausgegangen werden.

Diese wird durch die Bestimmung der Flächen von Signalen der Vorläuferionen und metastabilen Ionen in einem Flugzeit-Massenspektrometer nach folgender Gleichung berechnet:

$$k_m = -\frac{1}{t_f} \frac{l_1 + l_2}{l_1} \ln \frac{P}{P + D} \quad (5.5)$$

l_1 : Länge der ersten feldfreien Driftzone

l_2 : Länge der zweiten feldfreien Driftzone

t_f : Flugdauer des Ions in einem ReTOF

P : Ionensignalfläche der Vorläuferionen

D : Ionensignalfläche der metastabilen Ionen

Hierbei ist die Reaktionsrate hauptsächlich von der Flugdauer des Ions t_f abhängig.

In der Ionenfalle ist die Gleichung der Beziehung zwischen der mittlere Zerfallsrate k_m und Anzahl N der metastabilen Ionen einfach, weil Flugstrecke und Flugdauer immer gleich bleiben.

$$N(t_s) = N_0 e^{-k_m t_s} \quad (5.6)$$

N_0 : Anzahl der metastabilen Ionen zur Speicherzeit 0

k_m : mittlere Zerfallsrate

t_s : Speicherzeit der Ionen

Dissoziieren diese metastabilen Ionen von den gleichen Vorläuferionen auf verschiedenen Kanälen, dann ist die Bestimmung der verschiedenen Reaktionsraten aus ein und demselben Metastabilen-Ionensignal schwieriger. Die Folge sind mehrere Zerfallsraten. Also resultiert das Metastabilen-Ionensignal aus verschiedenen, breiten Ionensignalen.

Im Fall eines biexponentiellen Zerfalls, an dem zwei unterschiedliche, miteinander konkurrierende Zerfallsprozesse mit unterschiedlichen Zerfallsraten (k_1 und k_2) beteiligt sind, wird die zeitliche Abnahme der Ionenzerfälle durch die speicherzeitabhängigen Quotienten von den Ionensignalflächen bestimmt.

Zur Bestimmung der unimolekularen Zerfallskonstanten k werden die Ionensignalfächen des Vorläufer- und die des Metastabilen-Ionensignals zu unterschiedlicher Speicherzeit erfasst. Im Allgemeinen heißt das:

$$\frac{N(t)}{N(0)} = Ae^{-k_1 t_s} + Be^{-k_2 t_s} \quad (5.8)$$

$N(t)$: Verhältnis der Anzahl metastabiler Ionen zur Anzahl der Vorläuferionen bei der Speicherzeit t_s

$N(0)$: Verhältnis der Anzahl metastabiler Ionen zur Anzahl der Vorläuferionen bei der Speicherzeit 0

A : Anteil der Ionen des Zerfalls mit der Rate k_1

B : Anteil der Ionen des Zerfalls mit der Rate k_2

5.7.3 Ratenkonstante in der internen Ionenfalle

Dieser Abschnitt ist den Zerfallsratenkonstanten der Anilinionen als Testsubstanz in der internen Ionenfalle in Abhängigkeit von der inneren Energie und den stoßinduzierten Reaktionen der Anilinionen in der Gasphase gewidmet.

Hierbei handelt es sich um die Reaktionsrate k aus der Reaktion des M^+ Anilinion ($C_6H_7N^+$) zu dem Fragmention $F^+ = C_5H_6^+$. Die neutralen Anilin-Moleküle wurden bei diesen Untersuchungen unter konstanten Ionisationsbedingungen bei einer Wellenlänge von 293.87 nm ionisiert.

Die Laserintensität wurde so gewählt, dass insgesamt drei Photonen der Wellenlänge 293.87 nm vom Molekül aufgenommen wurden. Dabei führen zwei Photonen zur Ionisation, während die Absorption eines dritten Photons vom Molekülion Fragmentierungsreaktionen induziert.

Zuerst wird das Vorläufer-Ionensignal im ReTOF aufgenommen und danach wird die Endspannung des Reflektrons für die Messung des metastabilen Ionensignals abgesenkt.

Um die geringeren Intensitäten der metastabilen Ionensignale aufnehmen zu können, wird eine wesentlich empfindlichere Einstellung des Oszilloskops gewählt und über 1000 Einzelschüsse aufaddiert. Bei den Messungen wurde die Speicherzeit in Schritten von $1\mu\text{s}$ erhöht. Die säkulare Bewegung der Ionen in der Falle wurde dabei nicht berücksichtigt, obwohl sie bei der Messung unterschiedliche Intensitäten der Vorläuferionen in Abhängigkeit von der Speicherzeit verursacht. Das Flächenverhältnis der Vorläuferionen und metastabilen Ionen ist jedoch davon unabhängig.

Um die Flächenverhältnisse der beiden Ionensignale besser zu vergleichen, werden alle Intensitäten der Vorläuferionensignale auf gleiche Höhe skaliert.

Die einzelnen Ionensignale der Vorläuferionen und die dazugehörigen metastabilen Ionensignale mit der unterschiedlichen Speicherzeit sind in Abb. 5.14 dargestellt.

Für die Messungen der Speicherzeit $0\mu\text{s}$ werden alle dynamischen, elektrischen Felder ausgeschaltet, stattdessen nur ein statisches, elektrisches Feld aufgebaut. So entspricht der Startpunkt der Ionen dem Ionisationsort, was für die gespeicherten Ionen nicht zutrifft.

Um gleiche Reflexionsbedingungen für die Vorläuferionen und die metastabilen Ionen sicherzustellen, wird also U_{REF} jeweils so gewählt, dass die beiden Ionen zu einer festen Zeit den Detektor erreichen.

An sich sollte die Flugzeit der Vorläuferionen identisch mit denen der metastabilen Ionen sein. Bei diesem Experiment ergaben sich jedoch, bedingt durch Instabilitäten der Elektrode bzw. der Spannungsquelle während des Betriebs der Ionenfalle, Abweichungen.

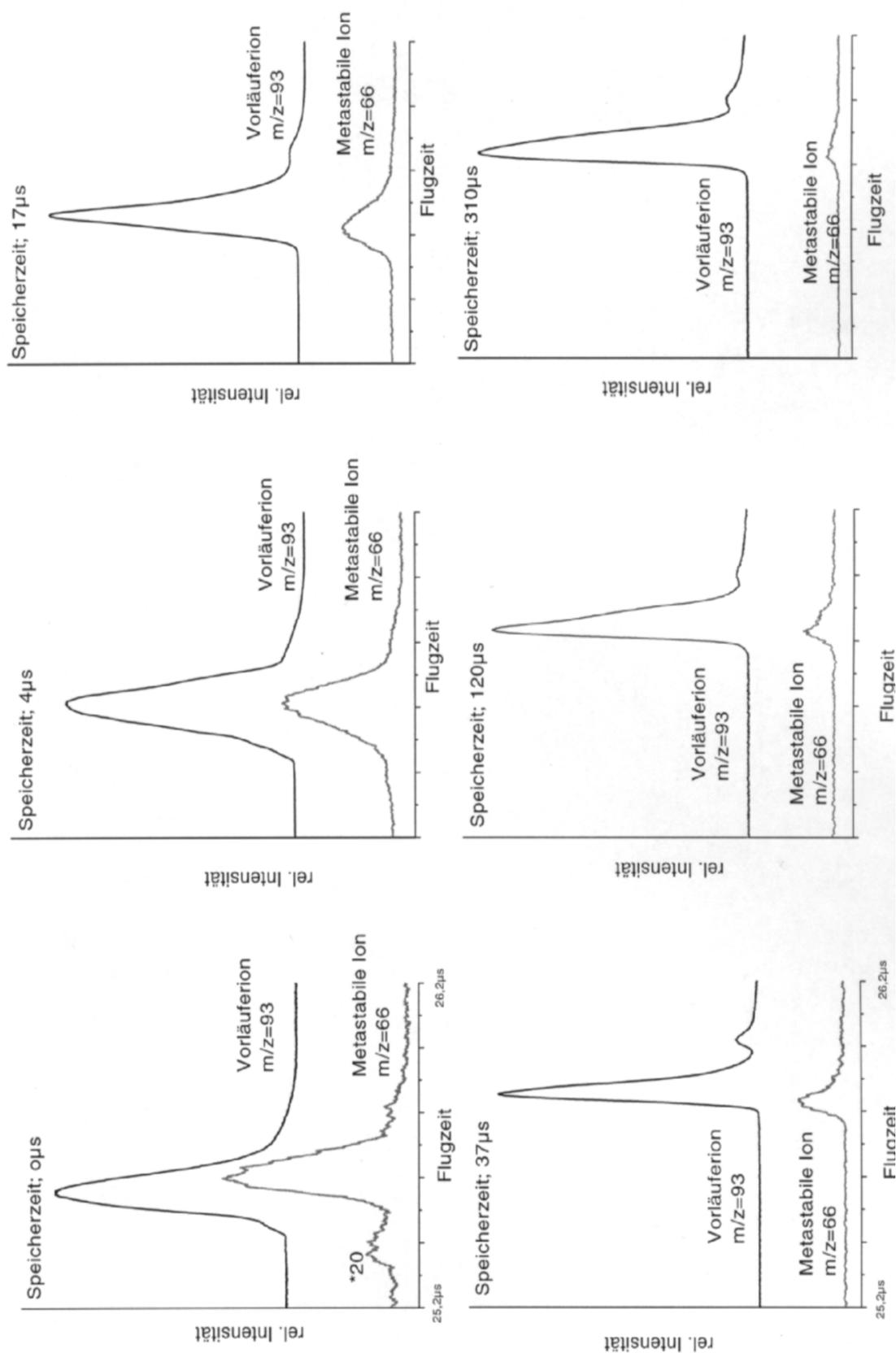


Abb. 5.14: Das Verhältnis der Peakflächen von Vorläufer- zum Metastabilen-Ionensignale

von M^+ Anilin zu den jeweiligen Speicherzeiten

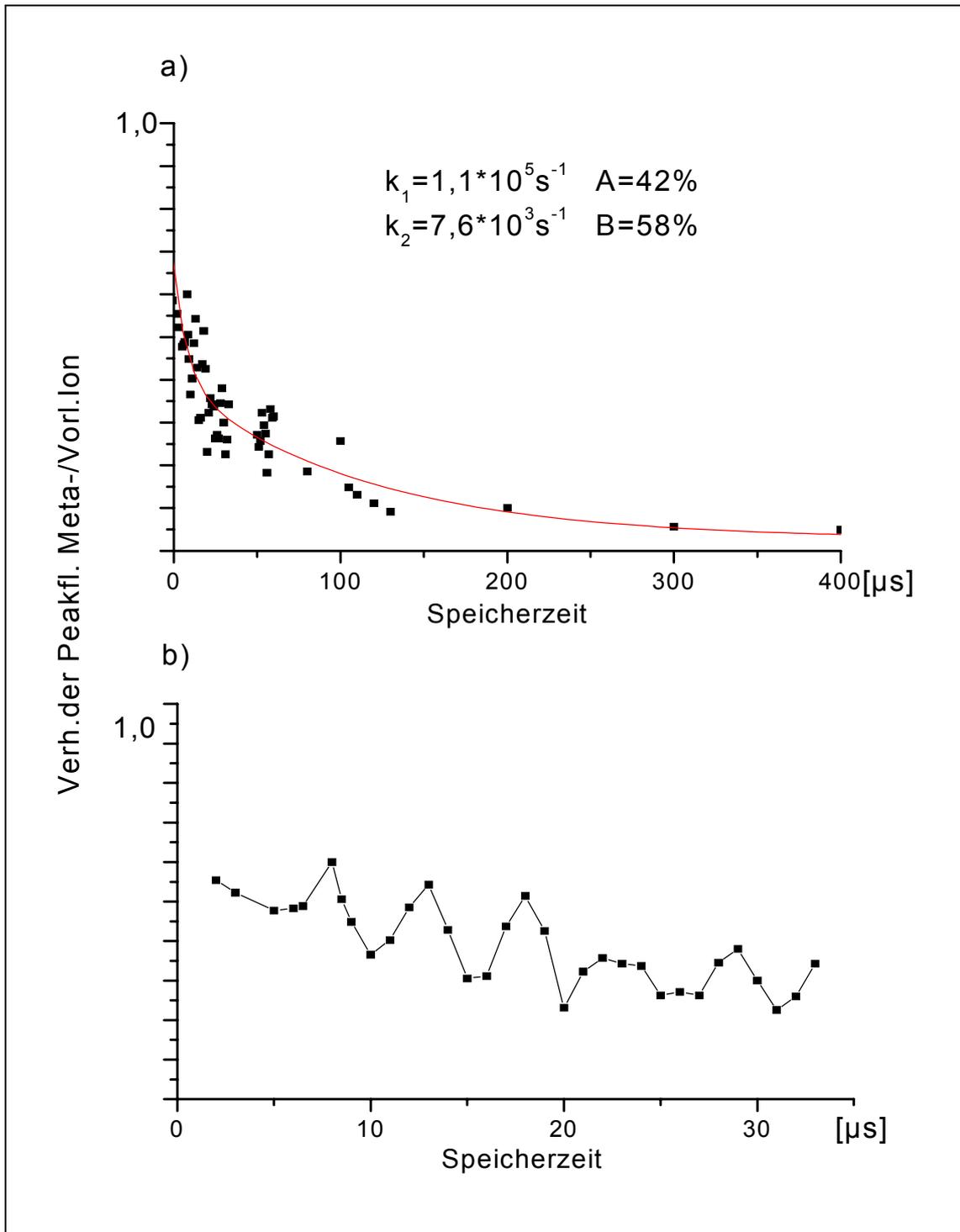


Abb. 5.15.a) Die Verhältnisse der Peakflächen von Metastabilen-/Vorläufer-Ionensignalen gegen Speicherzeit bei einem angezeigten Druck von $p = 1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar.

b) Periodizität der Peakflächen von Metastabilen-/Vorläufer-Ionensignalen.

Die gemessenen Werte der Flächenverhältnisse zur Speicherzeit wurden in Abbildung 5.15. a) aufgetragen. Die Flächenverhältnisse wurden auf eins normiert.

Die Linie zeigt die mittleren Werte der Zerfallskurve. Dieses Ergebnis kann mit einem biexponentiellen Abfall mit einer Speicherzeit sowie einem konstanten Anteil beschrieben werden. Das kann so gedeutet werden, dass durch Umverteilung von zwei Gruppen von Molekülonen entstehen. Eine Gruppe besitzt eine Lebensdauer von lediglich bis zu $30\mu\text{s}$, während es bei der zweiten Gruppe bis zu einigen $100\mu\text{s}$ sein können. Man erkennt an der Form der Zerfallskurve, dass es sich um einen biexponentiellen Zerfall handelt. Bei der Suche nach der Ursache des biexponentiellen Zerfalls wurden zwei Möglichkeiten für die unterschiedlichen Zerfallsraten k_1 und k_2 angenommen. Die Ergebnisse sind in der zugehörigen Abbildung zu sehen;

- 1) Eine Möglichkeit der zwei beobachteten Zerfallswege liegt in zwei verschiedenen Strukturen des Aniliniums und demnach die Fragmentationen ebenfalls eine unterschiedliche Struktur zur Folge haben könnten. Denkbar wäre, dass im ersten Fall das Fragment die Struktur HCN hat, im zweiten Fall ein Fragment der Struktur CNH entsteht⁴².

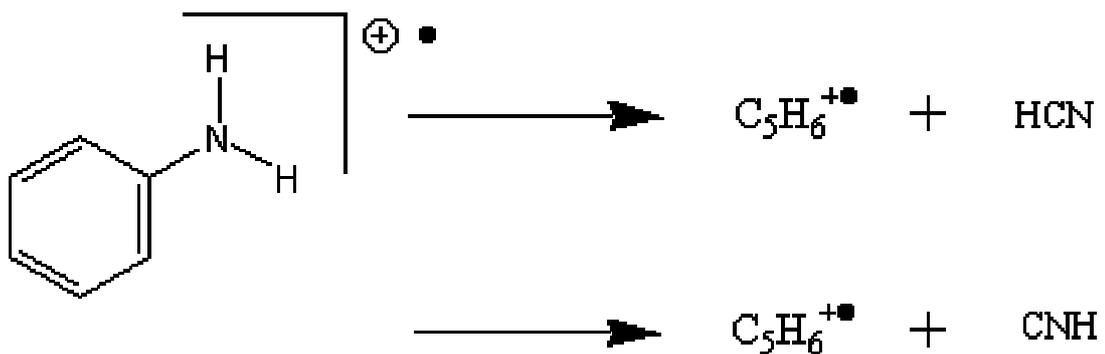


Abb. 5.16: Metastabilen Zerfallswege des Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^{\bullet+}$ zu $\text{C}_5\text{H}_6^{\bullet+}$

2) Die zweite Möglichkeit besteht im stoßinduzierter Zerfallsweg. Weil der Druck direkt in die Bestimmung der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten eingeht, wurde der relative Zusammenhang untersucht.

Die Frage war, in wie weit der Gaseinlass Einfluß auf die Erzeugung metastabiler Ionen hat. Die Untersuchungen der Reaktionsrate erfolgten bei einem Argon-Hintergrunddruck im Jet von 2- 7 bar. Die Druckmessung konnte nicht in der Ionenfalle erfolgen, sondern war nur außerhalb der Ionenfalle möglich. Ein Meßgerät würde zu Feldstörungen führen, was wiederum die Fähigkeit, Ionen zu speichern, herabsetzen würde. Der angezeigte Druck außerhalb der Ionenfalle betrug $p=1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar.

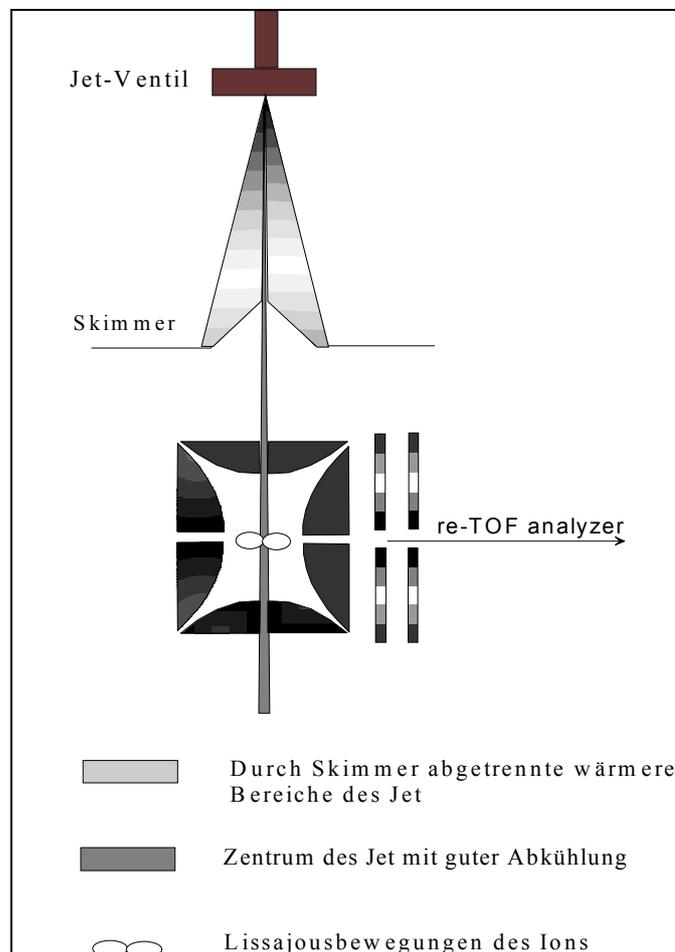


Abb. 5. 17 In der Mitte der Ionenfalle kreuzen sich die Bahnen der Lissajousbewegung und der neutralen Trägergasmoleküle, so dass durch Stoß eine Energieübertragung stattfinden kann.

Da die Druckmessungen stark von der Düsenöffnungszeit abhängen, erfolgte eine Variation des Druckes durch die Düsenöffnungszeit.

Weil die Ionen in den meisten Fällen viel kinetische Energie besitzen, stoßen sich die Teilchen während der säkularen Bewegung mit dem Trägergas Argon. Die gemessene Trägergaswolke hat eine zeitliche Länge von $185 \mu\text{s}$ nach dem Schließen des Pulsventils. Dabei ist die Düsenöffnungszeit von $120 \mu\text{s}$ eingestellt. Während dieser Zeit können Ion/Molekül-Stöße stattfinden. Das Trägergas muß nach dem Schließen des Pulsventils möglichst schnell abgepumpt werden, um weitere Stöße zu vermeiden. Ein Molekülstrahl wird von kleiner Divergenz und von geringem Durchmesser hinter dem Skimmer gebildet, der dann ungehindert in die Ionenfalle ein- und austreten kann. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Druck in der Ionenfalle etwa dem in der übrigen Kammer entspricht.

Jedoch ist der Druck innerhalb des neutralen Molekülstrahls sehr viel höher, so dass der es ständig zu Kollisionen zwischen Molekülstrahl und gespeicherten Ionen kommen kann.

Betrachtet man die Abweichungen der Flächenverhältnisse von der mittleren Linie genau, dann erkennt man eine periodische Schwankung in Abhängigkeit von der Speicherzeit (Abbildung 5.15 b).

Eine mögliche Erklärung für die periodische Schwankung in Abhängigkeit von der Speicherzeit ist der stoßinduzierte Zerfall.

Ein schematische Darstellung der säkularen Bewegung mit dem Trägergas ist in Abbildung 5.17 zu sehen.

Die Energieübertragung hängt einerseits von dem Stoßwinkel mit dem Trägergas und andererseits von der säkularen Bewegung ab.

Die Ionen stoßen in der zeitlichen Länge der Düsenöffnungszeit von $200 \mu\text{s}$ mit dem Trägergas zusammen. Durch die Stöße zwischen Ionen und den Trägergasteilchen wird ein Teil der Translationsenergie von dem Trägergas in Anregungsenergie umgewandelt. Über die Winkelabhängigkeit des Stoßeffectes wurde von M. Lubman⁷⁷ berichtet.

Falls sich die Ionen aufgrund der säkularen Bewegung außerhalb des neutralen Molekülstrahls befinden, werden keine Stöße mit dem Trägergas und damit keine Energieübertragungen stattfinden.

Die durch den Stoß übertragene Energie wird je nach dem Stoßwinkel und der säkularen Bewegungen, die Ionen zum Zerfall anregen. So ergibt sich ein Minimum oder Maximum. Also entspricht die Periodizität dem Flächenverhältnis der Zykluszeit (Abb. 3.3) mit unterschiedlichen RF-Spannungen. Die Periodizität ändert sich nicht unter verschiedenen Druckverhältnissen.

Mit hohem Hintergrunddruck von 7 bar (vorher 2 bar) und langen Düsenöffnungszeiten von 150 μs (vorher 110 μs) treten mehr Trägergasmoleküle in die Ionenfalle ein. Im Stoßsystem Ar-Anilinionen wurden die Flächenverhältnisse in Abhängigkeit von der Speicherzeit (und damit) dem Stoßwinkel ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5. 17 zu sehen. Die Periodizität der Flächenverhältnisse ist fast identisch mit denen der vorherigen Messungen. Es wurde in einigen Speicherzeitbereichen (0-100 μs , 340-360 μs) Messungen durchgeführt.

Bei Speicherzeiten über 360 μs sind die metastabilen Signale so klein, dass kein weiterer Vergleich möglich ist. Im Vergleich zur internen Ionenfalle sind in der Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle keine Stöße zwischen Ionen und dem Trägergas zu erwarten. Die mit diesen beiden unterschiedlichen Experimenten bestimmten Zerfallsraten des Anilin-Kations müssen sich folglich unterscheiden.

Zum Vergleich mit den oben dargestellten Untersuchungen wird im folgenden Kapitel 5.6.4 mit Hilfe der Ionenfalle unter externer Ionenerzeugung die Geschwindigkeitskonstante k ohne den Einfluß stoßinduzierter Prozesse bestimmt .

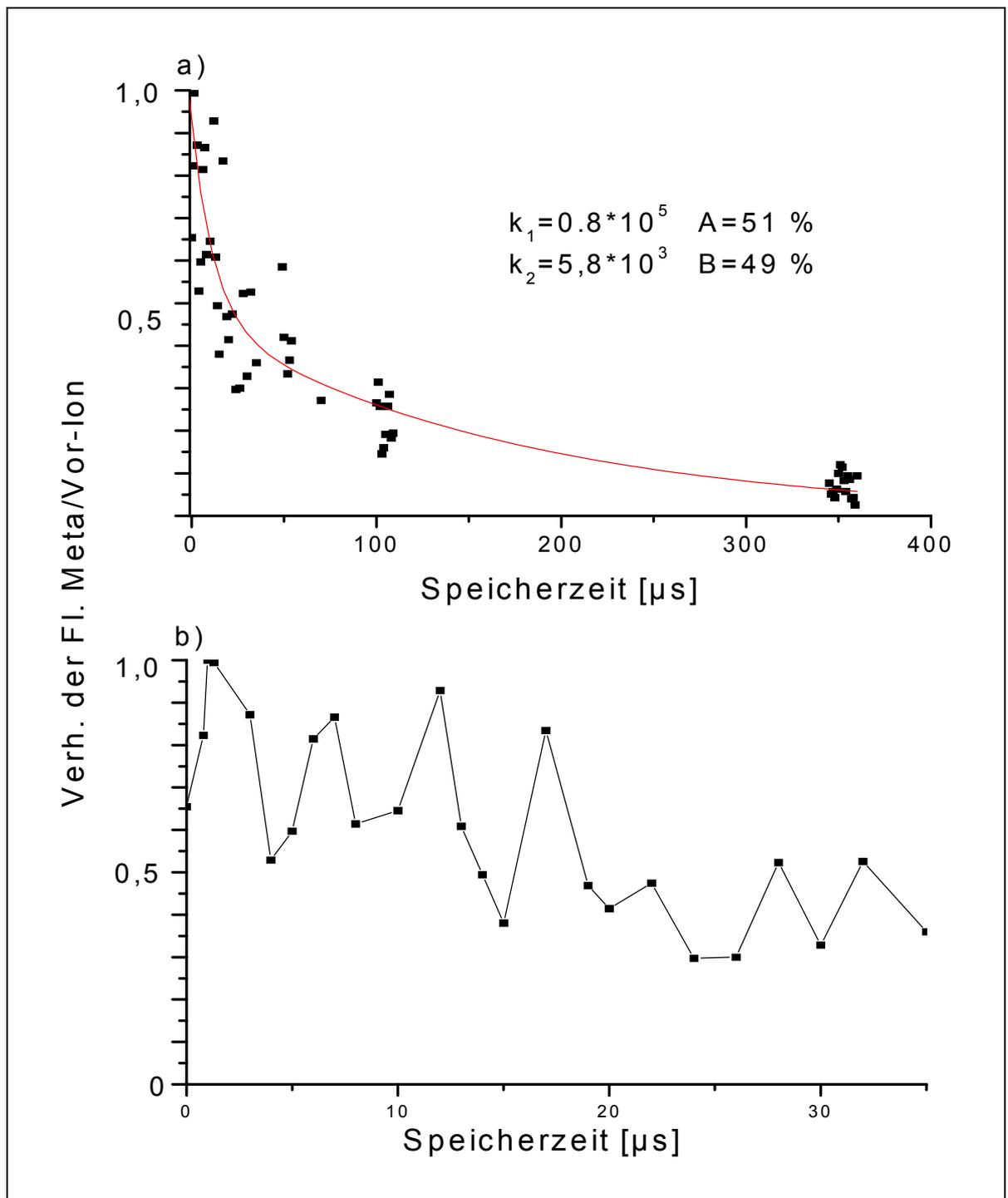


Abb. 5.18: a) Die Verhältnisse der Peakflächen der Metastabilen-/Vorläufer-Ionensignale gegen Speicherzeit bei einem angezeigten Druck $p = 4 \cdot 10^{-7}$ mbar.

b) Die Periodizität der Peakflächen der Metastabilen-/Vorläufer-Ionensignale.

5.7.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktion von p-Xylol in Abhängigkeit seiner inneren Energie mit Hilfe externer Einkopplung in die Ionenfalle

Die Struktur des $C_7H_7^+$ -Kations, das durch Zerfall verschiedener Molekülonen (z. B. Xylol⁺, Toluol⁺, Cycloheptatrien⁺) entstehen kann, wird in den letzten Jahren kontrovers diskutiert^{78,79,80}. Für das $C_7H_7^+$ -Kation sind die folgenden wichtigsten strukturierten Radikalkationen vorgeschlagen worden.

Tropylium-Radikalkation

Benzyl-Radikalkation

Tolyl-Radikalkation

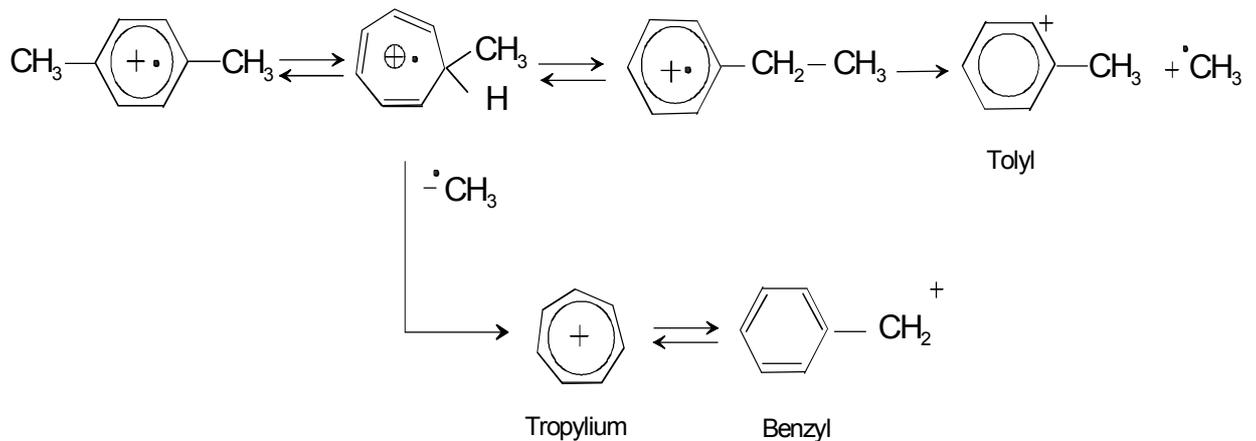


Abb 5. 19 Mögliche Zerfallswege des M^+ p-Xylol zu $C_7H_7^+$

Die p-Xylolionen zerfallen nach einem komplizierten Mechanismus in $C_7H_7^+$ -Kationen. Ein günstiger Zerfallsprozess für alle $C_8H_{10}^{+\bullet}$ -Ionen ist die Bildung des Tropylium-Ions. Ob das Fragmentation $C_7H_7^+$ direkt durch Zerfall aus dem Vorläuferion entstanden ist oder aus einer Reihe aufeinanderfolgender Zerfälle hervorgeht, kann in dieser Untersuchung noch nicht entschieden werden.

Die p-Xylolionen wurden mit einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser (Farbstoff Coumarin153) bei einer Wellenlänge von 261-266 nm erzeugt. Dabei sollen die Moleküle mit möglichst geringer Überschussenergien erzeugt werden.

Bei der Ionenfalle unter externer Ionenerzeugung muß bei der Definition des Nullpunktes für die Speicherzeit eine Einkoppelzeit von $3.5\mu\text{s}$ berücksichtigt werden. Zu allen Speicherzeiten werden daher $3.5\mu\text{s}$ hinzuaddiert. Die Nullpunktzeit entspricht hier nicht der Speicherzeit $0\mu\text{s}$, sondern dem Zeitpunkt der Ionisation. Die erste Messung ist daher ohne Speicherung durchgeführt worden, wobei alle Elektroden der Ionenfalle ausgeschaltet waren.

Die Schwierigkeit bei den Messungen ist, dass die Intensität der metastabilen Fragmentionen sehr klein ist. Der gesamte Anteil an Vorläuferionen, der während der Flugzeit zum Reflektor metastabil zerfällt und detektiert wurde, betrug etwas weniger als 1%. Da ein größerer Zerfall anzunehmen ist, begründen sich Abweichungen der Messergebnisse aus der großen Dunkelziffer an nichtdetektierten metastabilen Ionen.

Das andere Problem bei der Messung ist der Abzugsort in der Ionenfalle. Unterschiedliche Abzugsorte verursachen unterschiedliche kinetische Energie der Ionen. Ihre Schwankungen sind im Gegensatz zu denen in der internen Ionenfalle viel größer. Daher mussten die Spannungen am Reflektor für jede Messung neu eingestellt werden. Eine alternative Lösung ist den exakten Abzugsort in Abhängigkeit von der Speicherzeit zu bestimmen. Von diesem speicherzeitabhängigen Abzugsort aus müssen dann die Messungen durchgeführt werden.

Die Periodizität, die durch Ionenstoß mit dem Trägergas verursacht wird, konnte hier nicht beobachtet werden.

Untersuchungen der Isomerisierungs- und Fragmentierungsreaktionen der $C_8H_{10}^{+\bullet}$ -Molekülionen sind in der Literatur⁸¹ ausführlich geschrieben.

Dabei wurde die Aktivierungsenergie sowie die Struktur der Molekülionen und Übergangszustände des verkürzten Energieprofils zur Berechnung der kinetischen Daten der Fragmentierungs- und Isomerisierungsreaktionen der $C_8H_{10}^{+\bullet}$ -Ionen benutzt.

Bei dem Zerfall des p-Xylols wurden die metastabilen Ionen über eine Reihe von Folgereaktionen oder über direkten Zerfall erhalten. Die Reaktion schreitet stets in der Richtung fort, in der das thermodynamisch stabilere Folgeprodukt gebildet wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt ausschließlich von der inneren Energie ab, die durch MUPI zugeführt werden muß. Die Ratenkonstante $k(E)$ ließ sich aus der Messungen in Abbildung 5.20 ermitteln.

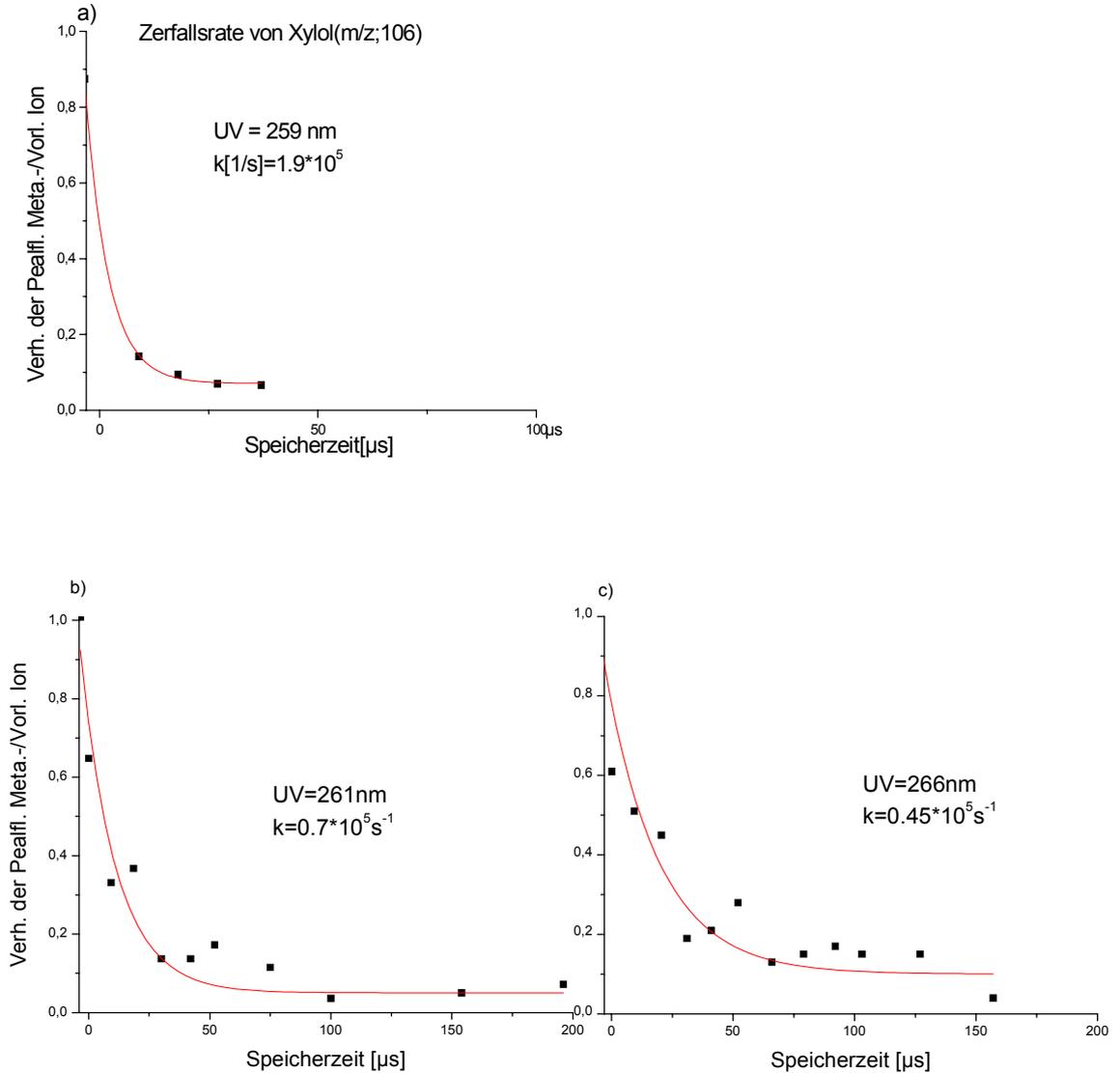


Abb. 5.20: Die Verhältnisse der Peakflächen der Metastabilen-/Vorläufer-Ionensignale gegen Speicherzeit bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Für die Messung in der Abbildung 5. 20 a) die bei UV-Wellenlängen von 259 nm aufgenommen wurde, ist das Flächenverhältnis bei längerer Speicherzeit so klein, dass kein weiterer Vergleich möglich ist. Die Flächenverhältnisse wurden bei der Speicherzeit 0 µs auf eins normiert.

Die aus diesen Messungen erhaltenen $k(E)$ -Werte sind in der Abbildung 5.21 dargestellt. Wegen technischer Probleme mit dem Reflekttron sind darin leider nur drei Werte eingetragen, was eine weitere Diskussion nicht erlaubt. Dabei entspricht der Bereich zwischen 10^6 und 10^5 s^{-1} dem metastabilen Zeitfenster für Reaktionen im MS, die nach der Speicherung von p-Xylol in der feldfreien Driftstrecke zerfallen sind.

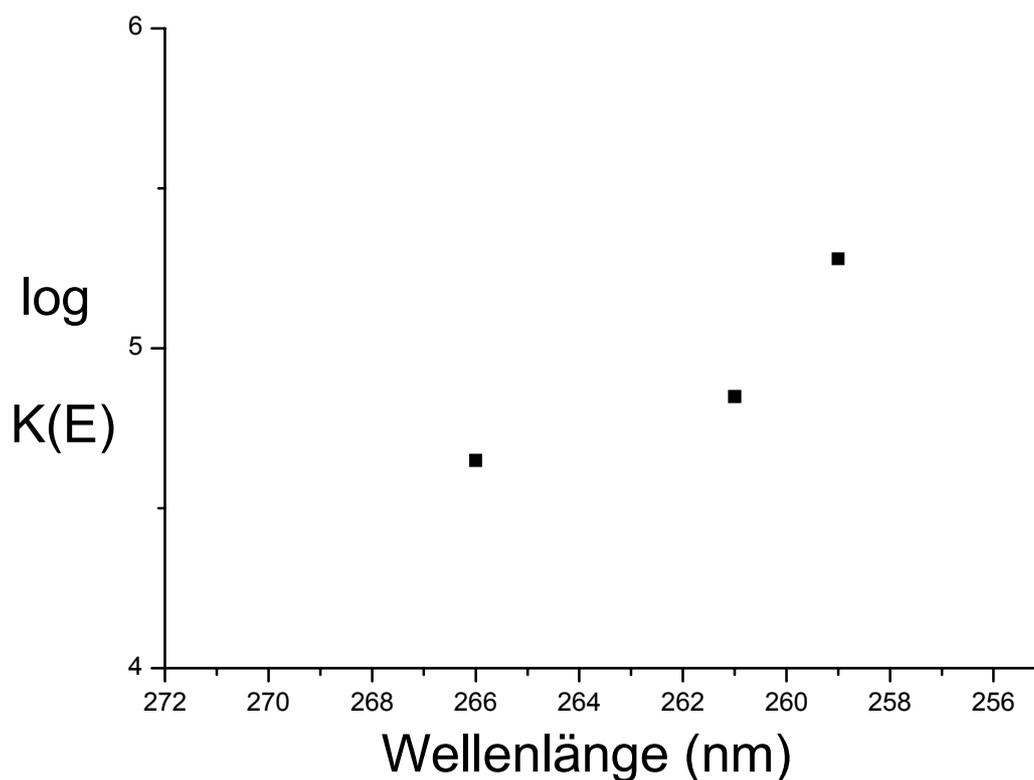


Abb. 5. 21 gemessene $k(E)$ -Funktionen für $C_8H_{10}^{+\bullet} \rightarrow C_7H_7^+ + CH_3$. Die horizontalen Linien begrenzen den Bereich zwischen 10^6 und 10^5 s^{-1} und stellen das „metastabile Zeitfenster“ für Reaktionen im MS dar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden zwei Teile, ein physikalisch-technischer und ein physikalisch-analytischer Abschnitt. Der physikalisch-technische Teil umfasst neben dem Einsetzen und Optimieren einer neuen Ionenquelle an die Ionenfalle die Simulationsrechnung.

Der physikalisch- analytische Teil beinhaltet die Aufnahme und Analyse der Massenspektren von Anilin und p-Xylol.

Zuerst wurde eine Untersuchung zur Bestimmung von Ratenkonstanten mit einem Hybrid-Massenspektrometer, bestehend aus einer Paul-Ionenfalle und einem Reflektron-Massenspektrometer durchgeführt. Dabei wurde das Hybrid-Massenspektrometer mit einem Düsenexpansionseinlasssystem kombiniert, um neutrale Moleküle möglichst tief abzukühlen. Das Ergebnis zeigt, dass die Verhältnisse der Peakflächen der Ionensignal gegen Speicherzeit aufgrund der Stöße mit dem neutralen Trägergas regelmäßige Schwankungen aufweist.

Zur Vermeidung der regelmäßigen Schwankungen der Verhältnisse wurde eine Ionenfalle mit einer externen Ionenquelle aufgebaut, so dass das Trägergas nicht in die Ionenfalle gelangt. Die durch die Multiphotonabsorption erzeugten Ionen werden in die Ionenfalle eingekoppelt, während das neutrale Trägergas senkrecht zum Ionenstrahl weiter in die Turbomolekularpumpe fliegt.

Vor dem Aufbau der Ionenfalle mit externer Ionenquelle wurden mit dem Computerprogramm „Simion“ Rechnungen durchgeführt.

Um die Funktion und die Eigenschaft dieser Ionenfalle besser zu verstehen, wurde mit Hilfe des PC-basierten Programm Simion die Einkopplungsphase, kinetische Energie und die säkulare Bewegung während der Speicherzeit und Extraktionsphase genau betrachtet.

Da die Qualität und Quantität der Massenspektren sehr von der Extraktionsphase abhängig sind, wurden mehrere Darstellungen nach der Speicherzeit mit dem Reflektron beschrieben.

Die Ergebnisse wurden mit den experimentellen Messungen verglichen und daraus Schlussfolgerungen gezogen.

Die Ergebnisse der Simulation mit der Ionenfalle unter externer Ionenerzeugung zeigen schon, dass sich das Verhalten der Ionen in dieser Ionenfalle von dem in der internen Ionenfalle unterscheidet.

Die Hauptursache des unterschiedlichen Verhaltens ist die kinetische Energie, die nach der Einkopplung der Ionen aus der externen Ionenquelle erhalten bleibt. Die Schwankung der säkularen Bewegungen ist in z-Richtung deutlich. Nach der Speicherzeit sind die Ionen an unterschiedlichen Orten positioniert, wodurch wiederum die kinetischen Energien bei der Extraktion festgelegt sind.

Bei dem Experiment erschwert unterschiedliche kinetische Energie die Messungen der Ratenkonstante $k(E)$ vom metastabilen Zerfall. Dadurch lässt sich eine optimale Einstellung des Reflektrons schwer auffinden.

Um die kinetische Energie genau zu verstehen, wurde das Reflektron als Energieanalysator verwendet. Zuerst wurde mit dem begitterten Reflektron ein Methode zur Trennung von Vorläuferion und metastabil gebildetem Ion vorgestellt. Danach wurde eine neue Methode vorgestellt, die nicht nur Trennung der beiden Ionen, sondern auch die exakte Bestimmung der kinetischen Energie beider Ionen auch bei geringer Signalintensität ermöglicht. Dabei wurden zwei elektrischen Felder ausgenutzt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die bestehende Apparatur dahingehend zu erweitern, dass die Wechselwirkung der Ionen mit dem Trägergas in der Ionenfalle beschränkt wird. Somit ist die Möglichkeit gegeben, dass metastabile Zerfälle ausschließlich von der inneren Energie abhängen.

Die Messungen der Ratenkonstante $k(E)$ durch externe Ionenerzeugung zeigen dass sich die stoßinduzierten Schwankungen der Ratenkonstante $k(E)$ nicht mehr beobachten lassen. Die geringeren Intensitäten der metastabilen Ionen und das speicherzeitabhängige Erscheinen der Ionensignale erschweren jedoch das Experiment. Die Ionenfalle mit der externen Ionenquelle arbeitet ebenso zuverlässig wie die Ionenfalle mit der internen Ionenquelle, obwohl die Handhabung viel komplizierter und das Ionensignal viel geringer und labiler ist.

Die Testmessungen zeigen, dass das „metastabilen Zeitfenster“ in dem Bereich zwischen 10^{-5} und 10^{-6} s und damit im Bereich typischer metastabiler Zerfallsreaktionen im MS liegt.

Bislang konzentriert sich die Arbeit auf den Aufbau und der Funktionalität des Gesamtkonzepts. Sie wurde bzgl. der Testmessungen am Detektor erfolgreich demonstriert. Weiter besteht die Möglichkeit der Messungen des metastabilen Zerfalls in Abhängigkeit von der großen inneren Energiebereich.

In Zukunft sollte das Interesse hauptsächlich der Untersuchung des metastabilen Zerfalls mit zwei Farben-Photoionisation gelten. In diesem Zusammenhang ist die Erweiterung des Experiments so geplant, daß die unterschiedlichen Zerfalls-Prozesse u. a. hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Einstrahlung von zwei Wellenlängen und Schwarzkörperstrahlung untersucht werden.

Die aus den experimentelle Messungen erhaltenen $k(E)$ -Werte sollen mit denen aus dem RRKM-Theorie erhaltenen $k(E)$ -Werten verglichen werden, um weitere Information über Dissoziationsmechnismen zu erhalten.

Dabei kann das Markieren der Molekülionen mit Deuterium Informationen über Zerfallswege liefern.

Weiterhin liegt eine interessante Aufgabe in der Fortsetzung der Bestimmung der kinetischen Energiefreisetzung (KER) von C. Weickhard an Anilin-Molekulionen.⁸²

Die bei der Stoßaktivierung entstandene überschüssige Energie ε^* in der internen Ionenfalle verursacht eine Energieunschärfe und führt zu einer Verbreiterung der Fragmentionen-Signale. Hier soll die Abnahme der zusätzlichen Verbreiterung der Flugzeitverteilung der metastabilen Fragmentionen untersucht werden, da in der Ionenfalle unter externer Ionenerzeugung keine Energieübertragung durch Stoß stattfindet. Die Messwerte des KER in der internen Ionenfalle sollen mit denen der KER-Werte der Ionenfalle mit externer Ionenquelle verglichen werden.

7 Literaturverzeichnis

- ¹ C. Lifshitz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, (1991), 106, 159
- ² U. Wilhelm, *Dissertation Universität Würzburg*, (1997)
- ³ M. Ehlers, S. Schmidt, B.J. Lee and J. Grotemeyer; *Euro. J. Mass Spectrom.* 6, 377-385 (2000)
- ⁴ a) C. Bruneel in *Mass Spectrometer*, Editor R. I. Reed, Academic Press, London-New York, Kap. 7 (1965)
- b) C. Bruneel; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 76 (1987) 121.
- ⁵ R.S. Annan, H. J. Köchling, J. A. Hill and K. Biemann; *Rap. Commun. Mass Spectrom.*, 6(1992) 298-302.
- ⁶ A. O. Nier; *Rev. Sci. Instrum.*, 11(1940) 212.
- ⁷ W. D. Davis, T. A. Vanderlice; *Trans. Of the 8th National Symposium of Vacuum Technology*, (1960) 417.
- ⁸ T. A. Lehmann, M. M Bursey; „*Ion Cyclotron Resonance Spectrometry*“ ; J. Wiley & Sons, Chichester (1976)
- ⁹ K. P. Wancek; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 60 (1984) 11
- ¹⁰ S. T. Fountain, H. Lee and D.M. Lubman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 8, 407 (1994)
- ¹¹ H. Lee and David M. Lubman, *Anal. Chem.* 67., 1400 (1995).
- ¹² W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* 26 (1955) 79
- ¹³ B. A. Mamyrin, V.I. Karataev, D. V. Shikk, V. A. –ZETP, 37 (1973) 45
- ¹⁴ W. A. de Heer und P. Milani, *The Review of Scientific Instruments* 62 (3). 670 (1991)
- ¹⁵ N. W. Mc. Lachlan: *Theory and Applications of Mathieu functions*, Claderon Press, Oxford (1947), S. 401.

- ¹⁶ J. Meixner, F. W. Schäfke: Mathieu'sche Funktionen und Sphäroidfunktionen, Springer-Verlag, Heidelberg (1954), S. 414.
- ¹⁷ J. P. Caricco, *Dyn. Mass. Spectrom.*, (1972), 3, 1.
- ¹⁸ F. v. Busch u. W. Paul, *Z. Phys.*, 164 (1961) 581
- ¹⁹ U. v. Zahn, *Z. Phys.* , 168 (1962) 129.
- ²⁰ K. P. Aicher, Dissertation Universität Würzburg,(1996)
- ²¹ R.G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, R. G. Lester; *Metastabile Ions*, Elsevier, New York (1973).
- ²² Fred W. McLafferty, Frantisek Turecek, *Interp. v. Massenspektren*, Akad. Verl.,(1995)
- ²³ O.K. Rice, H. C. Ramsperger; *J. Amer. Chem. Soc.*: 49, (1927) 1617
- ²⁴ L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.*,32 (1928) 255.
- ²⁵ L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* , 32 (1928) 1065
- ²⁶ R.A. Marcus, O. K. Rice; *J. Phys. Colloid. Chem.* , 55, (1951) 894.
- ²⁷ R.A. Marcus; *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 359.
- ²⁸ K. Levsen; *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1978)
- ²⁹ W. Forst, *Theorie of Unimolecular Reactions*, Academic Press, New York,(1973)
- ³⁰ T. Bear in: *Gas Phase Ion Chemistry 1*, ed. M. T. Bowers, Academic Press, New York (1979), Kap. 5
- ³¹ J. C. Lorquet; *Org. Mass Spectrom.*, 16 (1981) 469
- ³² F. Temps, *Habilitation*, Universität Göttingen (1995)
- ³³ F. W. McLafferty, F. Turecek, *Interpr. v. Massenspektren. Spektr. Akadem. Verlag Heidelberg*, (1995)
- ³⁴ W. Cui, B. Hadas, B. Cao, and C. Lifshitz , *J. Phys. Chem. A*, Vol,104, No. 27, (2000)
- ³⁵ U.P. Schlunegger; *Angew. Chem.* (1975), 87, 731-740.

- ³⁶ C. Weickhart, Diplomarbeit, TU München (1991)
- ³⁷ C. Wesdemiotis, Dissertation, Technische Universität Berlin, (1979)
- ³⁸ W. Demtröder und H. –J. Foth, Phys. Bl. 43, 7 (1987)
- ³⁹ J. B. Andersen, in P. P. Wegener, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics, Dekker, New York, (1974)
- ⁴⁰ G. Scoles, Atomic and Molecular Beam Methods (1), Oxford University Press, (1988)
- ⁴¹ H. Haberland, in Bergmann-Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Vielteilchensysteme Kapitel 8, Cluster.
- ⁴² U. Wilhelm, Dissertation Universität Würzburg,(1997)
- ⁴³ U. Wilhelm, C. Weickhardt and J. Grottemeyer, Rapid Commun. Mass Spectrom. **10**, 473 (1996).
- ⁴⁴ W. Paul u. H. Steinwedel, Z. Naturforschung. 8a (1953) 448
- ⁴⁵ W. Paul u. M. Raether, Z. Phys., 140 (1955) 262
- ⁴⁶ W. Paul, H. P. Reinhardt u. U. v. Zahn, Z. Phys. 152 (1958) 143
- ⁴⁷ P. H. Dawson: Quadrupole Mass Specktrom. and its Application.Elsevier, Amsterdam (1976)
- ⁴⁸ V. M. Doroschenko and R. J. Cooks, Rapid Commun. Mass Spectrom. 7, 822(1993)
- ⁴⁹ J. Qin and B. T. Chait, Anal. Chem. 68, 1784 (1996).
- ⁵⁰ J. Qin and B. T. Chait, Anal. Chem. 68, 2108 (1996).
- ⁵¹ J. Qin and B. T. Chait, Anal. Chem. 68, 2102 (1996).
- ⁵² D.M. Chambers, S.W. Thomas, L.I. Grace, B.D.: Andresen, ASMS (1996).
- ⁵³ P. Kofel, M. Stöckli, J. Krause and U. P. Schlunegger, Rapid Commun. Mass Spectrom. 10, 658 (1996)
- ⁵⁴ M. Müller, Diplomarbeit, Uni. Würzburg (1994).
- ⁵⁵ K. P. Aicher, Doktorarbeit Uni. Würzburg, (1996).

- ⁵⁶ SCANMate, Handbuch, Lambda Physik, (1994).
- ⁵⁷ Iwan W Griffiths Rapid. Commun. Mass. Spectrom. Vol. 4. No 3. (1990)
- ⁵⁸ R.E. Kaiser, Jr., J. N. Louris, J. W. Amy and R. G. Cooks, Rapid Commun. Mass Spec. Vol. No 3, 225 (1989)
- ⁵⁹ R.P. Schmid, C. Weickhardt, Int. J. Mass Spectrom., in Press
- ⁶⁰ M. D. Lubman, W. E. Bell, M. N. Kronick; Anal. Chem.. 55 (1983) 1437
- ⁶¹ K. Zipperer, Diplomarbeit, TU München, (1990)
- ⁶² L. He, Y. -H. Liu, Y. Zhu and D. M. Lubman, Rapid Commun. Mass Spectrom., 11, 1440 (1997)
- ⁶³ S.T. Fountain, H. Lee and D.M. Lubman; Rapid Comm. Mass. Spectrom., 8(1994) 407
- ⁶⁴ H. Lee and David M. Lubman, Anal. Chem. 67., 1400 (1995)
- ⁶⁵ D. M. Chambers, S. W. Thomas, L. I. Grace, B. D: Andresen, ASMS (1996).
- ⁶⁶ J.W. Hepburn, D.J. Trevor, J.E. Pollard, D. A. Shirley
Y. T. Lee, J. Chem. Phys. 76 (1982) 4287
- ⁶⁷ F. v. Moseley, P. C. Cosby. Rev. 125 (1972) 1726
- ⁶⁸ U. Boesl, R. Weinkauff, H. J. Neusser, E. W. Schlag, J. Phys. Chem. 86 (1982) 4857
- ⁶⁹ J.M. Grundwürmer , Dissertation Uni. Würzburg (1996)
- ⁷⁰ H. Kühlenwind, U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, Nachr. Chem. Tech. Lab, 32/3 (1984) 205
- ⁷¹ O. Echt, P.D. Dao, S. Morgan, A. W. Castleman, Jr. J. Chem. Phys., 82 (1985) 4076
- ⁷² M.A. Johnson, M. L. Alexander, W. C. Lineberger Chem. Phys. Lett., 112 (1984) 285
- ⁷³ J. Grottemeyer, Habilitationsschrift, TU-München, (1989)
- ⁷⁴ H. Kühlewind, H. J. Neusser, E. W. Schlag; Laser Chem. 3, 3 (1983)
- ⁷⁵ H.J. Neusser, U. Boesl, R. Weinkauff, E. W. Schlag

Int. J. Mass Spect. Ion Phys. 60 (1984) 147

⁷⁶ H.M. Rosenstock, Adv. Mass Spectrom. (1968), 4, 523.

⁷⁷ Ling He, David M. Lubman Rapid Commun. Mass Spectrom. 11, 1467-1477(1997)

⁷⁸ F. W. McLafferty, P.J. Todd, D. C. McGilvery, M. A. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 3360

⁷⁹ R.G. Cooks, J. H. Beynon, M. Bertrand, M. K. Hoffman, Org. Mass spectrum. 7 (1973) 1303

⁸⁰ K. B. Tomer, C. R. Guenat, L. J. Deterding, Anal. Chem. 60 (1988)

⁸¹ J. Grotemeyer, Dissertation , Universität Bielefeld, (1982)

⁸² C. Weickhardt and C. Lifshitz, Eur. Mass Spectrom. 1, 223-228 (1995)

Lebenslauf

Geboren am 2. 6. 1959 in Gang-Jin der Republik Korea

Schulbildung

1968-1973	Grundschule in Gang-Jin / Republik Korea
1974-1976	Mittelschule in Seoul / Republik Korea
1977-1979	Gymnasium in Seoul / Republik Korea mit Abschluss der Hochschulreife

Wehrdienst

1982-1983	Militärdienst in Chonnam
-----------	--------------------------

Hochschulausbildung und berufliche Tätigkeit

1980-1981	Studium der Physik an der Chonnam Universität in Kwang-ju / Republik Korea
1983-1984	Krankenpflegerausbildung / Republik Korea
1985-1986	Studienkolleg in Hamburg
1986-1997	Studium der Physik an der Universität Bielefeld und Tätigkeit als Krankenpflegehelfer (Diplomarbeit zum Thema „ Aufbau eines Experimentes zur Untersuchung freier Clusterionen“)
Seit März 1998	Promotion an der Abt. physikalischer Chemie und Analytik der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Grotemeyer zunächst an der TU-Cottbus mit anschließendem Wechsel ders. an die Christian-Albrechts-Universität in Kiel. Während der Anfertigung der Dissertation zum Thema „Simulation und Aufbau eines Hybrid-Instrumentes mit einer externen Ionenquelle zur Untersuchung von metastabilen Zerfällen organischer Molekülonen“, Betreuung verschiedener Praktika in Physikalischer Chemie.
November 2000	Veröffentlichung im Euro. Mass Spectrom. („ Design and set-up of an external ionsource...“ 6, 377-385)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. Grotemeyer danke ich herzlich für die Ermöglichung dieser Arbeit seine tatkräftige und ideenreiche Unterstützung.

Weiter danke ich ihm für hilfreiche Diskussionen und den großen Freiraum, den er mir bei meinen Forschungen zugestanden hat.

Herrn Dr. C. Zechmann danke ich nicht nur für seine Unterstützung im Labor, sondern auch in freundschaftlicher Begleitung während der gesamten Zeit.

Besonders gilt mein Dank (ex.-)Dipl. Chem. T. Muskat für das „Kollektullesen dieser Arbeit“ und die vielen konstruktiven Vorschläge zur Verbesserung vor allem im sprachlichen Bereich.

Herrn Dipl. Phys. M. Ehlers sei gedankt, da sich das Experimentieren mit ihm immer interessant gestaltete.

Herrn Dipl. Chem. A. Uphoff danke ich besonders für die Unterstützung bei den Simulationen und seine stete Bereitschaft für offene Diskussionen.

Herrn Dipl. Chem. C. Grun sei gedankt für Rat und Tat bei der Bewältigung von Problemen mit der EDV.

Auch den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dipl. Phys. F. Gunzer, und Dipl. Pharm. O. Abd-El Rahman möchte ich für das positive und freundliche Arbeitsklima danken.

Mein Dank gilt auch der steten Hilfsbereitschaft von Herrn Dipl. Ing. U. Eggers, Herrn K. Warns, die zur Lösung vieler elektronischer und technischer Probleme beitragen haben.

Herrn M. Karstens danke ich für die gute Betreuung der Vakuumpumpen.

Besonders meiner Freundin Elke Zimmermann und auch meinen Freunden Jenny und Julian Korth danke ich sehr, da sie mir in besonderen Stressphasen immer zur Seite standen und mich in meiner Arbeit tatkräftig und aufmunternd unterstützt haben.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich hier vorliegende Arbeit selbständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden.

Kiel, 25. Juli 2001

(Bong-Jun Lee)