

**Entwicklung und Optimierung
einer externen Ionenquelle in Kombination mit einem
Quadrupolionenfallen – Hybridmassenspektrometer
und erste Untersuchungen zur Fragmentierung sowie
Photoionisationseffizienz**

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Christian – Albrechts – Universität zu Kiel

vorgelegt von

Marco Ehlers

aus Kiel

Kiel, April 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Grotemeyer

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Mäder

Tag der mündlichen Prüfung : 05.06.2003

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Dekan

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis.....	vi
Kapitel 1.....	1
Ziel der Arbeit	1
Kapitel 2	5
Theoretische Grundlagen	5
2.1 Massenspektrometer	5
2.1.1 Sektorfeldmassenspektrometer	6
2.1.2 Ion – Cyclotron – Resonanz – Massenspektrometer.....	9
2.1.3 Fourier - Transform – ICR (FT – ICR)	10
2.1.4 Flugzeitmassenspektrometer	11
2.1.5 Quadrupolmassenspektrometer.....	14
2.1.6 Quadrupol – Ionenfallen – Massenspektrometer	16
2.1.6.1 Aufstellen und Lösen der Bewegungsgleichungen eines elektrisch geladenen Teilchens in einer Paul - Falle.....	19
2.1.6.2 Masse / Ladungs - Verhältnisbestimmung in einer Quadrupolionenfalle.....	27
2.2 Ionisationsmethoden	29
2.2.1 Chemische Ionisation.....	29
2.2.2 Elektronenionisation	30
2.2.3 Photoionisation	30
2.2.4 Multiphotonenionisation.....	32
2.2.5 Photo – Ionisations – Effizienz (PIE)	45
2.3 Zusammenfassung der Massenanalytoren und Ionisationsverfahren.....	48
Kapitel 3.....	51
Aufbau und Optimierung des Experimentes	51
3.1 Das Einlasssystem.....	52
3.1.1 Überschallgasstrahlen und adiabatische Expansion	53
3.1.2 Das Ventil	60
3.1.3 Untersuchung der Auswirkung des Düsen – Skimmer – Abstandes auf das Ionensignal	62
3.1.4 Optimierung des Ventil – Skimmer - Abstandes	65
3.2 Das Lasersystem und der optische Aufbau	67
Kapitel 4.....	70
Die Entwicklung einer externen Ionenquelle.....	70
4.1 Nachteile der herkömmlichen Versuchsanordnungen.....	70
4.2 Der Umbau zur externen Ionisierung: Umbau I.....	71
4.3 Ergänzung einer Ablenkelektrode: Umbau II	74
4.4 Ergänzung einer elektrischen Linse: Umbau III	76
4.5 Korrektur der Elektrodenabstände: Umbau IV	79
4.6 Die Auswirkungen des Jets auf die Flugbahn der Ionen in der externen Ionenquelle.....	81

Kapitel 5	86
Die Ionenfalle	86
5.1 Aufbau der Ionenfalle	86
5.2 Die Einkopplung	89
5.3 Der Speicherprozess	90
5.4 Die Extraktion.....	94
5.4.1 Die zeitliche Veränderung der RF – Spannung während des Ausschaltens	97
5.4.2 Messung des Ionensignals bei unterschiedlichen Wartezeiten zwischen Abschalten der RF – Spannung und Extraktionspuls	100
Kapitel 6	102
Der Reflektor	102
6.1 Aufbau des Reflektors	102
6.2 Funktionsweise des Reflektors	104
6.3 Zusammenhang zwischen Abzug der Ionen aus der Ionenfalle und dem Reflektor	107
Kapitel 7	109
Der Detektor	109
7.1 Aufbau und Funktionsweise des Detektors.....	109
7.2 Die Micro – Sphere – Plate (MSP)	112
Kapitel 8	114
Optimierung von Einkoppelzeit, Phasenanpassung und Speicherzeiten:	
Weitere Messungen am Benzol	114
8.1 Messungen unter Veränderung der Einkoppelzeit	114
8.2 Einfluss der Phase der RF – Spannungsamplitude auf die Einkopplung	117
Kapitel 9	120
Synchronisation und Spannungsversorgung	120
9.1 Timing des Experiments	120
9.2 Spannungsversorgung und Datenaufnahme	124
Kapitel 10	125
Messungen am <i>n</i> – Propylbenzol	125
10.1 Photoionisationseffizienz (PIE) von <i>n</i> – Propylbenzol	125
10.2 Abhängigkeit der Wellenlängenverschiebung von der Potentialdifferenz in der Ionenquelle	133
10.3 Fragmentierungsverhalten von <i>n</i> – Propylbenzol	138
10.3.1 Modelle und Theorien kinetischer Reaktionen	138
10.3.2 Metastabile Ionen im Hybridmassenspektrometer	140
10.3.3 Methode zur Bestimmung metastabiler Ionen	143
10.4 Bestimmung der Ratenkonstanten: 1C2P – Ionisationsprozess bei der <i>trans</i> – Form des <i>n</i> - Propylbenzols	146
10.5 Zusammenfassende Diskussion	152

Kapitel 11	154
Messungen am p – Xylol	154
11.1 Zwischenzustandsspektrum von p – Xylol	155
11.2 Optimierungen der Spannungen an den Elektroden.....	158
11.3 Photoionisationseffizienzmessungen (PIE) am p – Xylol nach der Optimierung der Elektrodenspannungen	160
11.3.1 PIE – Messung zur Speicherzeit $T_S = 0$	161
11.3.2 Photoionisationseffizienzkurven zu verschiedenen Speicherzeiten...	164
Kapitel 12	171
Abschließende Bewertung und Ausblick	171
Anhang I	clxxiv
Schaltplan des Experimentes	clxxv
Anhang II	clxxvi
Bild der Ionenfalle und des Reflektors	clxxvi
Anhang III	clxxvii
Bild des Detektors	clxxvii
Anhang IV	clxxviii
Origin – Programme zur Datenauswertung der 1C2P – Absorptionsspektren	clxxviii
Literaturverzeichnis	clxxix

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Sektorfeldmassenspektrometer nach Nier – Johnson 8

Abbildung 2: Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers..... 15

Abbildung 3: Darstellung einer dreidimensionalen Quadrupolionenfalle 17

Abbildung 4: Schema des Stabilitätsbereiches einer dreidimensionalen Paul - Falle 24

Abbildung 5: Absorptionsschemata verschiedener Multiphotonenionisationsprozesse .. 33

Abbildung 6: Multiphotonenionisations – Massenspektrum von *p* – Xylol..... 36

Abbildung 7: Autoionisations – Leitermodell 37

Abbildung 8: Mechanismus zur Photodissoziation angeregter Neutralteilchen..... 38

Abbildung 9: Molekülionen – Leitermechanismus; Leiter – Wechsel – Modell 39

Abbildung 10: Prinzip des Leiter – Wechsel – Modells..... 40

Abbildung 11: Anregung für Zwei – Photonen – Ionisation zur Bestimmung..... 46

Abbildung 12: Flugzeitspektrum des Benzoldimers nach Zwei – Photonen – Ionisation.. 47

Abbildung 13: Aufbau des Quadrupolionenfalle – Reflektron – Flugzeit – MSP..... 51

Abbildung 14: Schematische Darstellung der Bildung eines Überschallgasstrahls 54

Abbildung 15: Geschwindigkeitsverteilung vor und nach der adiabatischen Expansion 55

Abbildung 16: Temperatur der Freiheitsgrade 58

Abbildung 17: Absorptionsspektren des NO₂ – Moleküls..... 59

Abbildung 18: Aufbau des verwendeten General Valve Ventils (Serie 9)..... 60

Abbildung 19: Absorptionsspektrum von *p* – Xylol..... 63

Abbildung 20: Absorptionsspektrum von *p* – Xylol..... 64

Abbildung 21: Skizze des verwendeten Aufbaus..... 65

Abbildung 22: Zusammenhang zwischen Abstand Ventil – Skimmer 66

Abbildung 23: Abhängigkeit der Intensität des Ionensignals von Benzol..... 67

Abbildung 24: Optischer Aufbau mit eingezeichneten Strahlengängen..... 68

Abbildung 25: Schematischer Aufbau der Einlasskammer..... 71

Abbildung 26: Skizze Umbau I..... 72

Abbildung 27: Benzolspektrum bei einer Speicherzeit $T_S = 18 \mu s$ 73

Abbildung 28: Skizze Umbau II..... 74

Abbildung 29: Benzolspektrum..... 75

Abbildung 30: Skizze Umbau III..... 76

Abbildung 31: Bestimmung des Auflösungsvermögens..... 77

Abbildung 32: Skizze Umbau IV..... 79

Abbildung 33: Externe Ionenquelle..... 80

Abbildung 34: Bestimmung des Auflösungsvermögens des optimierten Aufbaus..... 80

Abbildung 35: Kräfteparallelogramm eines Massenpunktes..... 82

Abbildung 36: Theoretische Flugbahn einer Punktladung in der ext. Ionenquelle 83

Abbildung 37: Einfluss der Überschussenergie 84

Abbildung 38: Ortsfokus der externen einstufigen Ionenquelle. 85

Abbildung 39: Elektrodenform der Quadrupolionenfalle 87

Abbildung 40: Elektrisches Schaltbild der Ionenquelle mit anschließender Ionenfalle .. 88

Abbildung 41: Potentialverhältnisse bei der Einkopplung..... 89

Abbildung 42: Equipotentiallinien zum Zeitpunkt des Speicherns 91

Abbildung 43: Simulation einer Ionentrajektorie nach einer Speicherzeit 0..... 92

Abbildung 44: Simulation einer Ionentrajektorie nach einer Speicherzeit $T_S = 26 \mu s$ 93

Abbildung 45: Simulation einer Ionentrajektorie nach einer Speicherzeit $T_S = 52 \mu s$... 93

Abbildung 46: Spannungsverlauf während des Speichervorganges..... 95

Abbildung 47: Verlauf der Equipotentiallinien während der Extraktionsphase..... 96

Abbildung 48: Verlauf der RF – Spannungskurven zum Zeitpunkt des Ausschaltens. 98

Abbildung 49: Signalintensität des Molekül (106) – und Fragmentions (91).....	100
Abbildung 50: Schematische Darstellung des justierbaren Reflektors.....	103
Abbildung 51: Schematischer Aufbau des zweistufigen Reflektrons.....	105
Abbildung 52: Zusammenhang von Abzugspotential in der Ionenfalle und Reflektor....	108
Abbildung 53: Schematischer Aufbau des Würfeldetektors.....	110
Abbildung 54: Detektiertes Ionensignal in Abhängigkeit von der Detektorgröße.	111
Abbildung 55: Micro – Sphere – Plate.....	113
Abbildung 56: Benzolspektrum bei unterschiedlichen Einkoppelzeiten.....	115
Abbildung 57: Simulation von Ionen unterschiedlicher Masse.....	115
Abbildung 58: Phasenanpassung der RF – Spannungsamplitude an die Einkoppelzeit.	117
Abbildung 59: Periodizität des Ionensignals zu verschiedenen Speicherzeiten.....	119
Abbildung 60: Timing des Experiments.....	121
Abbildung 61: Signalverlauf der verwendeten Delay – und Pulsgeneratoren.....	123
Abbildung 62: Strukturen der gauche – und trans – Form.....	126
Abbildung 63: 1C2P – Zwischenzustandsspektrum von n – Propylbenzol.....	127
Abbildung 64: Photoionisationseffizienzmessung von n – Propylbenzol.....	129
Abbildung 65: Darstellung der Laserleistung.....	131
Abbildung 66: Photoionisationseffizienzmessung von n – Propylbenzol.....	132
Abbildung 67: Gespeichertes und ungespeichertes PIE – Spektrum.....	133
Abbildung 68: Darstellung dreier Photoionisationseffizienzkurven.....	134
Abbildung 69: Ionensignal in Abhängigkeit von der Wellenlänge.....	135
Abbildung 70: Abhängigkeit der Ionisationsenergie.....	136
Abbildung 71: Schematische Darstellung von Flugzeitmassenspektren.....	142
Abbildung 72: Entstehung der metastabilen Fragmentensignale.....	145
Abbildung 73: Fragmentierungsmechanismus von Propylbenzol.....	146
Abbildung 74: 1C2P – Kinetikmessung (266,03 nm).....	147
Abbildung 75: 1C2P – Kinetikmessung (262,33 nm).....	148
Abbildung 76: Isomerisierungs – und Fragmentierungsreaktionen.....	149
Abbildung 77: Strukturformel des p – Xylols.....	155
Abbildung 78: 1C2P – Absorptionsspektrum von p – Xylol,.....	156
Abbildung 79: 1C2P – Absorptionsspektrum von p – Xylol.....	157
Abbildung 80: Ungespeichertes Photoionisationseffizienzspektrum von p – Xylol.....	158
Abbildung 81: Signalperiodizität in Abhängigkeit von der Speicherzeit bei p - Xylol...	159
Abbildung 82: Flugzeitspektrum des p – Xylols n. einer Zwei – Photonen – Ionisation.	160
Abbildung 83: Photoionisationseffizienzkurve im ReTOF – Betrieb (ohne Ionenfalle)..	162
Abbildung 84: Photoionisationseffizienzkurve im ReTOF – Betrieb (ohne Ionenfalle)..	162
Abbildung 85: Normierte Laserintensität (MOPO – System I).....	163
Abbildung 86: Photoionisationseffizienz von p – Xylol, Speicherzeit $T_S = 26 \mu s$	164
Abbildung 87: Ionisationseffizienz.....	165
Abbildung 88: Ionisationseffizienz bei einer Speicherzeit von $T_S = 52 \mu s$	166
Abbildung 89: Ionisationseffizienzkurven bei einer Speicherzeit $T_S = 78 \mu s$	167
Abbildung 90: Ionisationseffizienzkurven bei verschiedenen Speicherzeiten.....	168
Abbildung 91: Signalintensität in Abhängigkeit von der Speicherzeit.....	169

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Auflösungsvermögen und Abstandsänderung</i>	<i>78</i>
<i>Tabelle 2: Frequenz zu verschiedenen Spannungsamplituden</i>	<i>99</i>
<i>Tabelle 3: Wellenlängen der Absorptionsbanden im Zwischenzustandsspektrum.....</i>	<i>128</i>

Kapitel 1

Ziel der Arbeit

Komplexe chemische Reaktionen setzen sich prinzipiell aus einer Serie von Elementarreaktionen zusammen. Gewinnt man eine ausreichende Menge an Informationen über einzelne elementare Reaktionsschritte, lässt sich ein Modell für die Gesamtreaktion entwickeln.

Bei unimolekularen Reaktionen handelt es sich um die einfachste Art einer Elementarreaktion. Die Fragmentierungs – und Umlagerungsreaktionen eines isolierten Moleküls laufen in einem abgeschlossenen System, d.h. ohne äußere Einflüsse ab. Experimentell lassen sich solche wechselwirkungsfreien Bedingungen erreichen, indem die Drücke in der Messapparatur während der Gasphase gering gehalten werden. Die Massenspektrometrie konnte im Verlauf ihrer über hundertjährigen Entwicklung [THO 1897] nicht nur zur Gewinnung von Erkenntnissen über den Aufbau von Atomen und Molekülen beitragen, sondern bewährte sich als geeignetes Analyseverfahren zur Untersuchung von Ionenreaktionen.

Während die Massenspektrometrie in ihren Anfängen als physikalische Nachweismethode für Atome und deren Isotope eingesetzt wurde [AST 19, AST 24], erfuhr sie in den vierziger und fünfziger Jahren als ein analytisches Hilfsmittel gerade in der organischen Chemie eine

beispielhafte Entwicklung und konnte sich als eine universelle und leistungsfähige Methode etablieren.

Mit der Einführung von Sektorfeld – Massenspektrometern wurden erstmalig Messungen an organischen Molekülen sowie den daraus entstehenden Fragmenten durchgeführt. Die Flugzeit der Ionen in diesem Massenspektrometer begrenzte dabei jedoch das zeitliche Auflösungsvermögen.

Mit der Kombination aus der von Paul [PAU 53] entwickelten Quadrupolionenfalle sowie einem Flugzeitmassenspektrometer konnte der Beobachtungszeitraum der Ionen deutlich vergrößert werden.

Bisher kamen bei zeitabhängigen Untersuchungen ausschließlich Stoßgase zum Einsatz. Diese Edelgase dienten als Puffer, um die Speichereigenschaften zu optimieren. Die auf diese Weise erhaltenen Daten ließen allerdings keine Schlüsse auf unimolekulare Reaktionen zu, da die Ergebnisse durch Stöße der gespeicherten Ionen mit dem Puffergas verfälscht worden waren.

Mit der vorliegenden Arbeit soll nun in diesem Zusammenhang ein innovativer Ansatz verfolgt werden. Hierfür wurde eine neue Methode entwickelt, die weiterführende experimentelle Untersuchungen erlaubt. Dabei wurde erstmalig eine externe Ionenquelle mit einer Quadrupolionenfalle kombiniert und im Verlauf der Messungen optimiert.

Diese selbst entwickelte Ionenquelle bietet die Möglichkeit, die extern erzeugten Ionen ohne Verwendung von Puffergas über einen längeren Zeitraum wechselwirkungsfrei zu speichern. Auf diese Weise wird eine Untersuchung reiner unimolekularer Reaktionen erreicht.

Ziel dieser Arbeit war es, den Zerfallsmechanismus von n – Propylbenzolradikalkationen sowie die Photoionisationseffizienz von n – Propylbenzol und p – Xylol zu untersuchen. Zusätzlich sollte die apparative Flexibilität kritisch betrachtet werden.

Aus diesen Überlegungen heraus erklärt sich das Interesse an diesen Untersuchungen.

Die vorliegende Arbeit beginnt mit der Darstellung theoretischer Grundlagen. In diesem Rahmen soll ein kurzer Überblick über verschiedene Massenspektrometer und Ionisationsmethoden gegeben werden. Schwerpunkte bilden Quadrupolionenfalle, Multiphotonenionisation sowie Photoionisationseffizienz.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau der verwendeten Apparatur. Dabei werden deren einzelne Komponenten näher beschrieben.

Im anschließenden Kapitel sollen das Zusammenwirken von externer Ionenquelle und Ionenfalle sowie die hierbei auftretenden Probleme im Speziellen behandelt werden. Dabei wird die Entwicklung der externen Ionenquelle durch verschiedene Umbaumaßnahmen dargestellt.

Mit den verschiedenen Phasen, die im Zusammenhang mit der Ionenfalle stehen, beschäftigt sich Kapitel 5. Darüber hinaus werden Untersuchungen zum Abklingen der RF – Spannungsamplitude sowie zum Verhalten des Ionensignals angestellt.

In Kapitel 6 und 7 folgen Aufbau und Funktionsweise des verwendeten Reflektors sowie des Detektors.

Im Anschluss werden Messungen an Benzol durchgeführt. Anhand dieser Ergebnisse wird die Funktionsweise der Anlage überprüft und optimiert.

Eine Darstellung der Synchronisation der in diesem Experiment verwendeten Komponenten sowie deren Spannungsversorgungen erfolgt in Kapitel 9.

Das folgende Kapitel reflektiert die Untersuchungen zur Photoionisationseffizienz an n – Propylbenzol. Darüber hinaus werden mit Hilfe von massenspektroskopischen Messungen energieabhängige Ratenkonstanten der einzelnen miteinander konkurrierenden Umlagerungs – und Fragmentierungsreaktionen bestimmt.

Speicherzeitabhängige Photoionisationseffizienzuntersuchungen am p – Xylol schließen sich in Kapitel 11 an. Hierbei werden u. a. die Ergebnisse vor sowie nach einer Optimierung der Elektrodenspannungen miteinander verglichen.

Abschließend erfolgt eine kurze zusammenfassende Darlegung vorliegender Arbeit.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel wird das Thema dieser Arbeit aus theoretischer Sicht beleuchtet. Ausgehend von den wichtigsten Massenspektrometern [BRU 87] soll ein Überblick über verschiedene Ionisationsmethoden gegeben werden.

2.1 Massenspektrometer

Zur Erzeugung von Ionen sowie zur Auftrennung eines erzeugten Partikelstrahls lässt sich eine Vielzahl verschiedener physikalischer Methoden und Gerätschaften nutzen. Zu ihnen zählen Massenspektrometer.

Mit Hilfe dieser Geräte können aus einer gasförmigen Probe Ionen erzeugt, nach ihrem Masse / Ladungs – Verhältnis getrennt und registriert werden.

Heute sind viele Hybridsysteme kommerziell erhältlich. Diese Entwicklungen kombinieren einzelne Spektrometertypen miteinander, wie zum Beispiel ein Magnet – Sektorfeld und ein Quadrupol.

Der folgende Abschnitt beschränkt sich auf die Darstellung der wichtigsten Massenspektrometer [BRU 87].

Zu diesen gehören:

- Magnetische und elektrische Sektorfeldmassenspektrometer
- Ion – Cyclotron – Resonanz – Massenspektrometer (ICR)
- Fourier – Transform – ICR
- Flugzeitmassenspektrometer
- Quadrupolmassenspektrometer
- Quadrupolionenfallen – Massenspektrometer

2.1.1 Sektorfeldmassenspektrometer

Die in der Massenspektrometrie gängigsten Massenseparatoren sind die einfach– bzw. doppelt – fokussierenden Systeme.

Die einfach– fokussierenden Systeme verwenden zur Massentrennung ein magnetisches Feld. Wird dieses Magnetfeld zusätzlich mit einem elektrischen Feld kombiniert, so erhält man ein doppelt – fokussierendes Massenspektrometer.

Tritt ein Ionenstrahl aus Ionen gleicher kinetischer Energie in ein Magnetfeld B , dessen Feldlinien orthogonal zur Flugrichtung der Ionen verlaufen, werden sie durch die auf die Ionen wirkende Lorentzkraft auf eine Kreisbahn gelenkt, deren Radius sich aus der Dempster – Gleichung ergibt:

$$\frac{m}{q} = \frac{rB}{v} \quad \text{G 1}$$

mit $q = z \cdot e$.

Für die Geschwindigkeit v der Ionen folgt aus der kinetischen Energie:

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}. \quad \text{G 2}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich die Grundgleichung für ein Magnetfeldmassenspektrometer:

$$\frac{m}{ze} = \frac{r^2 B^2}{2U}. \quad \text{G 3}$$

Das Auflösungsvermögen eines solchen Massenseparators ist auf einige 1000 limitiert, da es sich hierbei um einen „Momentum – Seperator“ handelt, bei dem Ionen gleicher Masse, aber unterschiedlicher kinetischer Energie durch das B – Feld nicht auf einem Fokuspunkt abgebildet werden.

Eine Kompensation dieser Unterschiede der kinetischen Energie ist durch die Verwendung eines elektrostatischen Feldes möglich. In einem E – Feld ist die Bewegung eines Ions energieabhängig. Es gilt:

$$eE = \frac{mv^2}{r}. \quad \text{G 4}$$

Es können nur Teilchen einer Masse durch den Energieselektor gelangen, wenn sie das gleiche Potentialgefälle durchlaufen haben. Kombiniert man Magnetfelder mit elektrostatischen Feldern, sind Massenauflösungen von 150000 möglich.

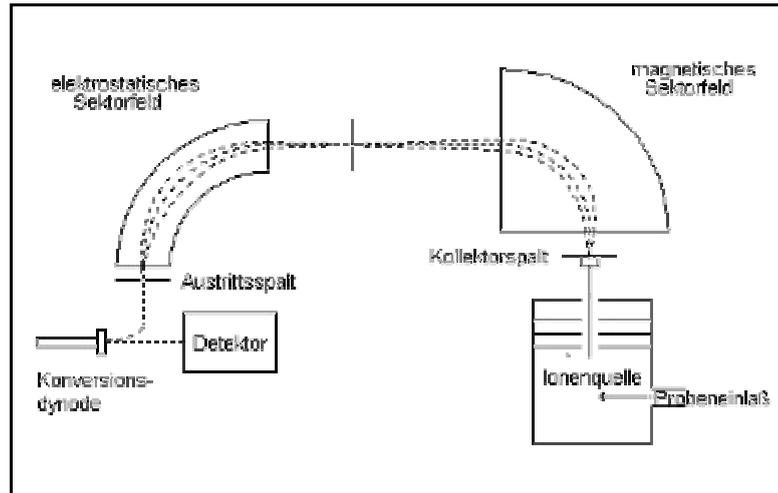


Abbildung 1: Sektorfeldmassenspektrometer nach Nier – Johnson

Eine bestimmte Reihenfolge der Anordnung beider Felder gibt es nicht. Fliegen die Ionen erst durch ein elektrostatisches Feld und anschließend durch ein Magnetfeld, bezeichnet man diese Anordnung als Nier – Johnson – Geometrie, vgl. Abbildung 1. Schließt sich dem Magnetfeld das elektrostatische Feld an, so spricht man von einer umgekehrten Nier – Johnson – Anordnung.

Neben diesen existiert ein weiterer Aufbau, der als Mattauch – Herzog – Geometrie bezeichnet wird. Die prinzipielle Funktionsweise beruht darauf, dass die magnetischen und elektrostatischen Felder nicht nur fokussierend wirken, sondern auch eine Ablenkung des Ionenstrahls hervorrufen können. Hierdurch lassen sich simultan ganze Massenbereiche abbilden [BRU 87].

2.1.2 Ion – Cyclotron – Resonanz – Massenspektrometer

In einem Ion – Cyclotron – Resonanz – Massenspektrometer (ICR) bewegen sich die zu untersuchenden Ionen senkrecht zu den Feldlinien eines Magnetfeldes. Die Ionen fliegen in einem Magnetfeld B auf Kreisbahnen entsprechend:

$$\frac{mv_s}{r} = q \cdot B, \quad \text{G 5}$$

wobei v_s die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu den Magnetfeldlinien und $q = z e$ die Ladung ist.

Der Unterschied zu den Sektorfeldspektrometern liegt in der Einstrahlung einer Zyklotronfrequenz ω_c

$$\omega_c = \frac{v_s}{r}. \quad \text{G 6}$$

Stimmt die Kreisfrequenz des Teilchens mit der Zyklotronfrequenz überein, wird es Energie absorbieren. Der Radius dieses Teilchens wird sich daraufhin vergrößern und an den Kondensatorplatten einen Stromimpuls auslösen.

Bei einem Druck von 10^{-12} mbar und einer Magnetfeldstärke von 7 Tesla für Massen von 40 Dalton erreichte *Wanzenek* [WAN 87] ein enorm hohes Auflösungsvermögen von $R = 10^8$.

Das Verfahren der ICR – Massenspektrometrie liegt somit an der Spitze des Auflösungsvermögens aller derzeit benutzten massenspektrometrischen Verfahren. Die Ionen können zudem noch über einen Zeitraum von Tagen gespeichert und beobachtet werden [BUR 76].

Eine Erweiterung der ICR – Massenspektrometrie stellt die Fourier – Transform – ICR – Massenspektrometrie dar, deren Grundprinzip im Folgenden erläutert werden soll.

2.1.3 Fourier – Transform – ICR (FT – ICR)

Das Kernstück eines FT – ICR – Massenspektrometers bildet eine Penning – Falle. Wie bei den im vorigen Abschnitt besprochenen ICR – Geräten basiert auch ihre Funktionsweise auf dem Umstand, dass geladene Teilchen in einem statischen Magnetfeld auf Kreisbahnen gezwungen werden, um hier eine Zyklotronbewegung auszuführen. Entlang der Magnetfeldrichtung verhindern statische elektrische Felder ein Entweichen der Ionen. Auf diese Weise ist es möglich Ionen für Minuten bzw. Stunden zu speichern, um sie anschließend auf dieser Zeitskala zu untersuchen. Der Speicherbereich wird hierbei durch die Stärke des Magneten begrenzt.

Mit einem supraleitenden Magneten von 7 Tesla können Teilchen mit einem Masse / Ladungs-Verhältnis $\frac{m}{q} = 3 \cdot 10^4$ gespeichert werden.

Zu einem höchstauflösenden Massenspektrometer wird ein solches Gerät, indem man die von Ionen in den Elektrodenplatten der Penning – Zelle induzierte Ladung als Funktion der Zeit misst.

Wird die Zyklotronfrequenz sehr schnell ($\Delta t \sim 1\text{ms}$) über einen weiten Bereich kontinuierlich durchgestimmt (Frequenz – Sweep), erhält man mit Hilfe der Fourier – Transformation dieses Signals in der Zeitdomäne ein Frequenzspektrum, das gleichzeitig das Massenspektrum darstellt.

Die Frequenz, mit der sich die gespeicherten Teilchen auf Kreisbahnen im Magnetfeld bewegen, ist für eine gegebene Magnetfeldstärke nur mehr von dem Masse / Ladungs – Verhältnis abhängig. Damit haben Ionen mit $m/q = 200$ eine Massenauflösung ($m/\Delta m$) von $1,7 \cdot 10^6$. Für ein Verhältnis $m/q = 2000$ wird immer noch ein $m/\Delta m$ von $2 \cdot 10^5$ erreicht.

Nachteile eines ICR's bzw. FT – ICR's sind die limitierte dynamische Reichweite sowie das für eine Messung benötigte hohe Vakuum von $\sim 10^{-12}$ mbar (siehe Abschnitt 2.1.2 ICR).

2.1.4 Flugzeitmassenspektrometer

Die Entwicklung der Flugzeitmassenspektrometrie begann 1946 mit dem Vorschlag eines „Ion – Velocitrons“ von W. E. Stephens [STE 46]. Unabhängig davon wurde von A. E. Cameron et al. [CAM 48] das erste Flugzeit – Massenspektrometer gebaut. Da das Massenauflösungsvermögen eines solchen Instrumentes nicht mit anderen, speziell den Magnet – Sektorfeld – Geräten konkurrieren konnte, wurden verschiedene Verbesserungen vorgenommen.

Zu diesen zählten die Einführung zweistufiger Abzugsfelder durch Wiley und McLaren [WIL 55], die Kompensation von Energiefehlern [SAN 70, HOL 84] oder die Verwendung elektrostatischer Felder durch

Poschenrieder [POS 71, 75] zwecks Energiekorrektur. Selbst diese Korrekturen brachten nicht den gewünschten Erfolg.

Mit der Einführung einer Energiefokussierung der Ionen mittels eines elektrostatischen Feldes durch B. A. Mamyrin [MAM 73] konnte ein Massenauflösungsvermögen von ca. 3000 erreicht werden.

Mit Hilfe der „Velocity Compaction“ – Technik von Muga [MUG 87, 88], bei der sich die gebildeten Ionen gegen ein gepulstes elektrostatisches Feld bewegen, lassen sich theoretische Auflösungsvermögen von 100000 erzielen.

Eine vollständige Diskussion der verschiedenen Techniken sowie ihrer Vor – und Nachteile in der Flugzeitmassenspektrometrie ist in diversen Arbeiten [BOE 87, WAL 85, WOL 83] zu finden.

Aus diesem Grunde soll im Folgenden nur eine kurze Einführung gegeben werden.

Die in einer Ionenquelle auf beliebige Weise gepulst gebildeten Ionen besitzen eine Anfangsgeschwindigkeit von $v = 0$ und werden auf ihre Endgeschwindigkeit v in Richtung Detektor beschleunigt.

Da die auf alle Massen wirkende Kraft gleich groß ist, erfahren größere Massen eine geringere Beschleunigung als kleinere Massen und somit eine kleinere Geschwindigkeit. Für die Ionen gilt

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU. \quad \text{G 7}$$

Aus obiger Gleichung (G 7) folgt $v \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$. Die Separation der Massen eines Flugzeitmassenspektrometers beruht auf der Massenabhängigkeit der Ionenflugzeiten in der Ionenquelle und der Driftregion.

Für das Zurücklegen einer Flugstrecke L in der Driftregion benötigt ein Ion die Zeit

$$T = \frac{L}{\sqrt{\frac{2qU}{m}}}. \quad \text{G 8}$$

Für die Flugzeit in der Ionenquelle ergibt sich ein äquivalenter Ausdruck.

Durch eine Addition dieser Werte erhält man die Gesamtflugzeit der Ionen im Massenspektrometer.

Das Auflösungsvermögen dieser Geräte ist im Wesentlichen durch Fehlerquellen am Bildungsort der Ionen beschränkt. Zu diesen gehören die Zeitunschärfe bei der Entstehung der Ionen, die Ortsunschärfe der gebildeten Ionen sowie die Impulsunschärfe, die sich auf eine Energie – und eine Zeitkomponente zurückführen lässt.

Die endliche Entstehungszeit der Ionen ist ein wesentlicher Grund für die Zeitunschärfe. Diese bleibt während der Flugzeit der Ionen konstant. Die Ortsunschärfe wird durch die unterschiedlichen Entstehungsorte in der Ionenquelle bedingt. Diese resultieren aus den unterschiedlichen Abzugpotentialen am Ort der Ionisierung. Daraus ergeben sich wiederum unterschiedliche Flugzeiten im Massenspektrometer. Die Impulsunschärfe lässt sich auf intrinsische Faktoren der Moleküle bzw. Ionen zurückführen, zum Beispiel thermische Energieverteilung oder die bei der Ionendissoziation freigesetzte kinetische Energie.

Eine Korrektur der Energieunschärfe lässt sich durch den Einsatz eines Ionenspiegels (Reflektor), wie von Mamyrin [MAM 73] vorgeschlagen, bewerkstelligen. Das Prinzip eines Ionenspiegels basiert auf der von der

kinetischen Energie abhängigen Eindringtiefe der Ionen. Hochenergetische, schnelle Ionen dringen weiter in das elektrostatische Feld ein als Ionen, die eine geringere kinetische Energie besitzen. Die Flugstrecke der hochenergetischen Ionen im Reflektor ist somit länger als die der langsameren, niederenergetischen Ionen, vgl. Kapitel 6.

Einen weiteren erheblichen Einfluss hat die Verwendung eines netzlosen Reflektors. Boesl et al. [BOE 87, SCH 86] konnten zeigen, dass Netze, die in einem Reflektor zur Erzeugung eines homogenen elektrostatischen Feldes eingesetzt werden, zu einer Dispersion der Ionen führen können. Dieses nimmt wiederum negativen Einfluss auf die Massenauflösung. Abhängig von der Dichte der Netzmaschen verringert sich der Transmissionsgrad.

In dieser Arbeit wird ein Reflektron – Flugzeitmassenspektrometer mit einer Quadrupolionenfalle gekoppelt. Da es sich bei dieser Ionenfalle um die Weiterentwicklung eines Quadrupols handelt, geht der ausführlichen Betrachtung der Ionenfalle im Folgenden die Theorie eines Quadrupolmassenspektrometers voraus.

2.1.5 Quadrupolmassenspektrometer

Diese Massenspektrometer [STE 53] besitzen die Fähigkeit, sehr schnelle Massenscans durchzuführen (siehe unten). Aus diesem Grund werden sie vornehmlich für die Restgasanalyse eingesetzt.

Das Prinzip der Quadrupolmassenspektrometer beruht auf der Stabilität der Flugbahn der Ionen. Dabei existiert für Ionen eines Masse / Ladungs – Verhältnis eine stabile Trajektorie während des Fluges durch den Massenanalysator.

Ionen mit einem abweichenden Masse / Ladungs – Verhältnis stoßen gegen die Wände bzw. Analysatorstäbe. Der Analysator besitzt somit auch bei diesem Gerät die Funktion eines Massenfilters.

Dieser besteht aus je zwei sich gegenüberliegenden hyperbolisch geformten Stäben, die in diesem Fall zueinander quadratisch angeordnet sind, siehe Abbildung 2.

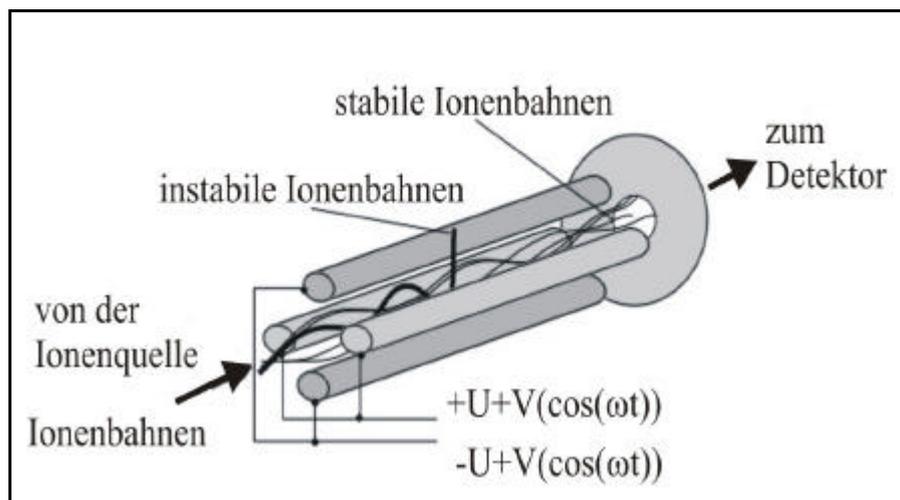


Abbildung 2: Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers

An den Elektrodenpaaren liegt eine Gleichspannung an, der je eine Wechselspannung mit positivem und negativem Vorzeichen überlagert wird. Für einen Quadrupol mit einem Stababstand r ergibt sich ein Potential:

$$\Phi = (U_0 + U_1 \cdot \cos \omega t) \cdot \frac{(X^2 - Y^2)}{r^2}. \quad \text{G 9}$$

Der Quotient aus Gleich- und Wechselspannung bestimmt nun für jedes Masse / Ladungs – Verhältnis die Trajektorie und somit die auf den Detektor treffenden Ionen. Eine schnelle Variation der angelegten Spannungen erlaubt hohe Scanraten, wie sie z. B. für die Kopplung mit einem Gaschromatographen notwendig wäre.

Ein optimales Auflösungsvermögen des Quadrupols erreicht man durch eine extreme Spannungsstabilisierung sowie durch sehr genaue Anfertigung der Stäbe und deren Anordnung. Mit Quadrupol-Instrumenten lassen sich Massenauflösungen von ca. 4000 erreichen.

2.1.6 Quadrupol – Ionenfallen – Massenspektrometer

Ausgehend von einem Quadrupol entwickelten Paul und Steinwedel die Ionenfalle. Wegen ihrer Kompaktheit sowie ihrem breiten Einsatzbereich finden Ionenfallen auf dem Gebiet der Massenspektrometrie Verwendung. Da die in diesem Experiment verwendete Messapparatur unter anderem aus einer Quadrupolionenfalle besteht, wird deren physikalisches Prinzip zum besseren Verständnis in diesem Abschnitt ausführlich erläutert [GER 03].

Betrachtet man die Laplace – Gleichung :

$$\Delta \mathbf{j}(x, y, z) = 0 \qquad \text{G 10}$$

für ein elektrostatisches Potential, so folgt, dass dieses im Vakuum kein lokales Extremum haben kann. Aus diesem Grund können elektrisch geladene Teilchen mit einem elektrostatischen Feld nicht in einem begrenzten Raumbereich stabil gehalten werden.

Mit Hilfe eines elektrodynamischen Feldes ist es möglich einen „stabilen Raumbereich“ in der Paul – Falle zu erzeugen. Das Speichern der elektrisch geladenen Teilchen erfolgt in diesem Fall durch ein oszillierendes elektrisches Quadrupolfeld.

Die Paul – Falle besteht aus drei hyperbolisch zylindersymmetrischen Elektroden, zwei Endcaps sowie einer Ringelektrode, siehe Abbildung 3.

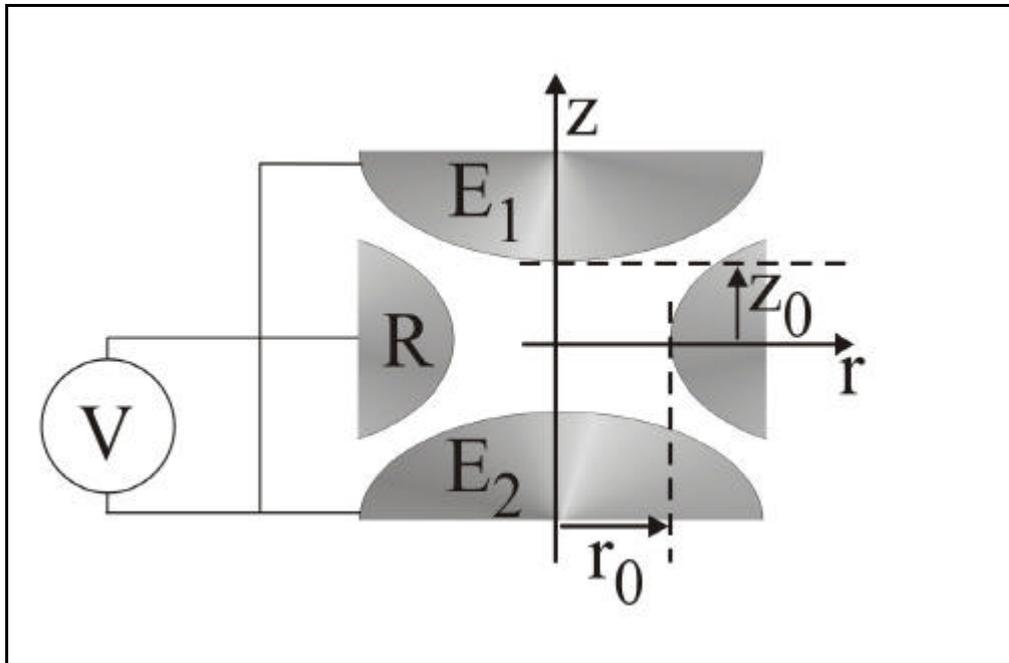


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer dreidimensionalen Quadrupolionenfalle
(R: Ringelektrode, E₁, E₂: Endcaps)

Die Abstände der inneren Elektrodenoberflächen zueinander werden durch

$$r^2 = \pm r_0^2 + 2z^2 \quad \text{G 11}$$

beschrieben.

Der Radius r_0 bezeichnet den Abstand vom Mittelpunkt der Falle zur inneren Oberfläche der ringförmigen Quadrupolelektrode (Ringelektrode), während $2z$ der Abstand zwischen den hyperbolisch aufgebauten Endelektroden (Endcaps) darstellt. Das Vorzeichen „+“ in G 11 entspricht der Ringelektrode (mittlere Elektrode). Das Vorzeichen „-“ gilt für die beiden Endcaps (obere bzw. untere Elektrode).

Wird eine Spannung V an die Elektroden angelegt, entsteht im Inneren der Falle ein elektrisches Feld, das durch das folgende Potential beschrieben werden kann:

$$\mathbf{j} = V \cdot \frac{r^2 - 2z_0^2}{2r_0^2}. \quad \text{G 12}$$

Dieses lässt sich als spezieller Fall eines allgemeinen Quadrupolfeldes

$$\mathbf{j} = \frac{V}{r_0^2} \cdot (\mathbf{I}_x x^2 + \mathbf{I}_y y^2 + \mathbf{I}_z z^2) \quad \text{G 13}$$

betrachten.

Die Konstanten $\lambda_{x,y,z}$ charakterisieren die einzelnen Komponenten der elektrischen Feldstärken. Da das elektrostatische Potential die Laplace – Gleichung erfüllt, müssen die Gewichtskonstanten folgender Forderung entsprechen:

$$\mathbf{I}_x + \mathbf{I}_y + \mathbf{I}_z = 0. \quad \text{G 14}$$

Aus einem Vergleich der Gleichung G 12 und G 13 erhält man für den dargestellten Quadrupol:

$$\mathbf{I}_x = 1/2, \quad \mathbf{I}_y = 1/2, \quad \mathbf{I}_z = -1. \quad \text{G 15}$$

Da die angelegte Spannung V eine Kombination aus einer Gleichspannung V_{DC} und einer Wechselspannung mit der Kreisfrequenz ω_{AC} ist, folgt:

$$V = V_{DC} - V_{AC} \cdot \cos(\omega_{AC}t), \quad \text{G 16}$$

wobei V_{AC} die Wechselspannungsamplitude darstellt.

Diese Vorbetrachtungen waren notwendig, da die in Gleichung G 16 dargestellte Spannung V für die Lösung der Bewegungsgleichungen sowie für die Bestimmung der Stabilitätsparameter benötigt wird.

2.1.6.1 Aufstellen und Lösen der Bewegungsgleichungen eines elektrisch geladenen Teilchens in einer Paul - Falle

Betrachtet man zunächst einmal die eindimensionale Bewegungsgleichung eines elektrisch geladenen Teilchens in einem elektrischen Feld, so folgt:

$$m\ddot{\vec{r}} = -q \cdot \vec{\nabla}j, \quad \text{G 17}$$

wobei m die Masse, $q = ze$ die Ladung und \vec{r} der Ortsvektor des Teilchens ist.

Mit den Gleichungen G 13 und G 16, angewendet auf G 17, erhält man die Bewegungsgleichungen in x -, y - und z - Richtung:

$$\ddot{x} + 2 \frac{I_x}{r_0^2} \cdot \frac{q}{m} [V_{DC} - V_{AC} \cdot \cos(\omega_{AC}t)] \cdot x = 0; \quad \text{G 18}$$

$$\ddot{y} + 2 \frac{I_y}{r_0^2} \cdot \frac{q}{m} [V_{DC} - V_{AC} \cdot \cos(\omega_{AC}t)] \cdot y = 0; \quad \text{G 19}$$

$$\ddot{z} + 2 \frac{I_z}{r_0^2} \cdot \frac{q}{m} [V_{DC} - V_{AC} \cdot \cos(\omega_{AC}t)] \cdot z = 0. \quad \text{G 20}$$

Setzt man u stellvertretend als Koordinate für x , y , und z ein, so ergibt sich im allgemeinen Fall:

$$\ddot{u} + 2 \frac{I_u}{r_0^2} \cdot \frac{q}{m} [V_{DC} - V_{AC} \cdot \cos(\mathbf{w}_{AC}t)] \cdot u = 0. \quad \text{G 21}$$

Diese Gleichungen entsprechen den Mathieu – Differentialgleichungen in folgender kanonischer Form:

$$u'' + (a_u - 2q_u \cdot \cos(2x)) \cdot u = 0, \quad \text{G 22}$$

wobei a_u und q_u die Stabilitätsparameter darstellen.

Die sich aus G 21 ergebenden Differentialgleichungen können in die Form G 22 gebracht werden, wenn Folgendes erfüllt ist:

$$x = \frac{1}{2} \mathbf{w}_{AC} t; \quad \text{G 23}$$

$$a_u = 8 \frac{I_u}{r_0^2} \frac{V_{DC}}{\mathbf{w}_{AC}^2} \frac{q}{m}; \quad \text{G 24}$$

$$q_u = 4 \frac{I_u}{r_0^2} \frac{V_{AC}}{\mathbf{w}_{AC}^2} \frac{q}{m}. \quad \text{G 25}$$

Auf diese Weise lassen sich die Stabilitätsparameter bestimmen.

Der nächste Schritt beschäftigt sich mit der Lösung einer Matthieu' schen Differentialgleichung. Mit Hilfe solcher Gleichungen lassen sich die Trajektorien der gespeicherten Ionen beschreiben, wenn sie sich im Stabilitätsbereich befinden.

Die allgemeine Lösung einer solchen Differentialgleichung ist durch eine unendliche Reihe:

$$u = A_u \cdot e^{\mu_u x} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \cdot e^{2inx} + B_u \cdot e^{-\mu_u x} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \cdot e^{-2inx} \quad \text{G 26}$$

mit $\mu_u = i \mathbf{b}_u$ gegeben. Mit dem Floquet – Parameter \mathbf{b}_u werden im Folgenden die Säkularfrequenzen $\Omega_{u,n}$ bestimmt. Die physikalische Erklärung dieses Parameters erfolgt später im Zusammenhang mit der Erklärung des Stabilitätsbereiches. Die Konstanten A_u und B_u sind von den Anfangsbedingungen abhängig. Die Konstanten μ_u und $C_{2n,u}$ hängen von a_u und q_u ab.

Aus der allgemeinen Lösung der Gleichung G26 folgt, dass nur stabile Lösungen existieren, wenn μ_u rein imaginär ist, d. h. $\mathbf{m}_u = i \mathbf{b}_u$, wobei \mathbf{b}_u eine reale Konstante bezeichnet.

In diesem Fall ist die Lösung dieser Gleichung G 26 eine Linearkombination von Oszillatoren, deren Frequenz $\Omega_{u,n}$ (Teilchenfrequenz) durch

$$\Omega_{u,n} = \left(\frac{1}{2} \mathbf{b}_u + n \right) \cdot \omega_{AC} \quad \text{G 27}$$

unter Zuhilfenahme der Gleichung G 23 bestimmt werden kann.

Für die Grundschiwingung ($n = 0$ in G 27) lässt sich der Floquet – Parameter \mathbf{b}_u näherungsweise herleiten [MAR 89]:

$$\mathbf{b}_u \cong \sqrt{a_u - \frac{(a_u - 1)q_u^2}{2(a_u - 1)^2 - q_u^2} - \frac{(5a_u + 7)q_u^4}{32(a_u - 1)^3(a_u - 4)} - \frac{(9a_u^2 + 58a_u + 29)q_u^6}{64(a_u - 1)^5(a_u - 4)(a_u - 9)}}. \quad \text{G 28}$$

Ist $q_u \leq 0,4$ so kann dieser Ausdruck angenähert werden durch [MAR 89]:

$$\mathbf{b}_u \cong \sqrt{a_u + \frac{1}{2} \cdot q_u^2}. \quad \text{G 29}$$

Betrachtet man den Fall, dass für die Gleichspannung $V_{DC} = 0$ gilt, folgt für \mathbf{b}_u

$$\mathbf{b}_u(q_u) \geq \frac{1}{\sqrt{2}} |q_u| \quad \text{und} \quad \lim_{q_u \rightarrow 0} \mathbf{b}_u(q_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} |q_u|.$$

Für die Säkularfrequenz Ω_u der Grundschiwingung ($n = 0$) ergibt sich durch Einsetzen in G 27:

$$\Omega_u \cong \frac{1}{2\sqrt{2}} |q_u| \cdot \mathbf{w}_{AC}. \quad \text{G 30}$$

Setzt man für den Stabilitätsparameter q_u den Ausdruck G 25 ein, so erhält man aus G 30 für die Säkularfrequenz der Grundschiwingung den Näherungsausdruck:

$$\Omega_u \cong \sqrt{2} \frac{|I_u|}{r_0^2} \cdot \frac{V_{AC}}{\mathbf{w}_{AC}} \cdot \frac{|q|}{m}. \quad \text{G 31}$$

In dieser Gleichung steht V_{AC} für die Amplitude der Wechselspannung, ω_{AC} für ihre Frequenz und $|q| = |ze|$ für den Betrag der Ladung.

Unter Zuhilfenahme der Konstanten $I_x = 1/2$, $I_y = 1/2$, $I_z = -1$ folgt, dass die Säkularfrequenzen in der $x - y -$ Ebene und der $z -$ Richtung in einem Verhältnis 1:2 stehen. Die oszillierenden Teilchen bilden also eine 2:1 Lissajous – Figur. Die Stabilität der Teilchenbahnen hängt von den Stabilitätsparametern a_u und q_u ab. Eine grafische Darstellung der Werte von a_u und q_u in einer zweidimensionalen Ebene zeigt Abbildung 4.

Der Floquet – Parameter b_u ist, wie aus Gleichung G 29 erkennbar, nur von den Stabilitätsparametern abhängig.

Dadurch wird auch die Stabilität der Matthieu – Differentialgleichung nur durch diese beiden Parameter bestimmt.

Werden für stabile Lösungen dieser Matthieu – Gleichungen die Werte für die Parameter grafisch aufgetragen, so ergeben sich die Stabilitätsbereiche.

Eine „Kurvenbegrenzung“ des Bereiches entsteht für $\beta_u = 0$ und $\beta_u = 1$.

Die analytische Beschreibung dieser Kurven durch Potenzreihen wurde von March and Hughes [MAR 89] vorgenommen:

$$a_{u,0} = -\frac{1}{2}q_u^2 + \frac{7}{128}q_u^4 - \frac{29}{2304}q_u^6 + \dots; \quad \text{G 32}$$

$$a_{u,1} = 1 - q_u - \frac{1}{8}q_u^2 + \frac{1}{64}q_u^3 + \frac{1}{1536}q_u^4 + \frac{11}{36864}q_u^5 + \frac{49}{589824}q_u^6 + \dots \quad \text{G 33}$$

Die Oszillation auf stabilen Bahnen liegt zwischen diesen Kurven und wird durch $0 \leq \beta_u \leq 1$ begrenzt, wobei u wieder stellvertretend für die Raumkoordinaten $r(x, y)$ oder z steht.

In einem dreidimensionalen Raum wie in einer Paul – Falle kann das geladene Teilchen nur stabilen Bahnen folgen, wenn alle drei Bewegungskomponenten stabil sind. Der gesamte Bereich entsteht aus einer Schnittmenge der einzelnen Stabilitätsbereiche, vgl. Abbildung 4.

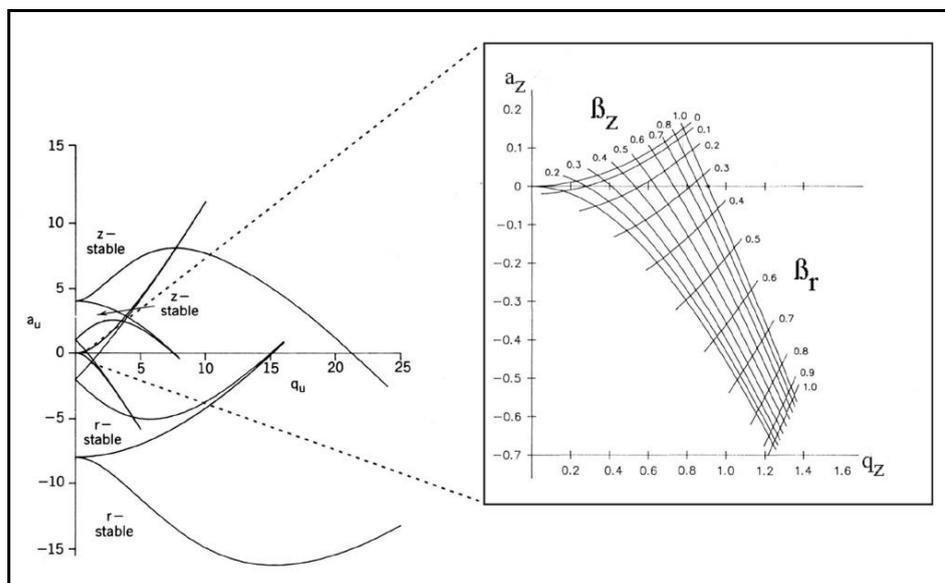


Abbildung 4: Schema des Stabilitätsbereiches einer dreidimensionalen Paul - Falle

Bei einer Spannungsversorgung aus reiner Wechselspannung, d.h. $V_{DC} = 0$ und somit $a_u = 0$, ist der Bereich der Stabilität am breitesten. Die gespeicherten Teilchen bewegen sich auf stabilen Bahnen, wenn $0 \leq q_z \leq 0,9$ ist.

Die Grenzen für die Stabilität sind durch $0 \leq \beta_z \leq 1$ gegeben. Für diesen Bereich ergibt sich für die Grundschiwingung ($n = 0$) mit G 27:

$$\omega_{AC} > 2\Omega_z. \quad \text{G 34}$$

Die Grundschiwingung eines gespeicherten Teilchens kann mit der Schwiwingung eines mechanischen harmonischen Oszillators verglichen werden.

Dieser besteht aus einer Masse m , die an einer Feder mit der Federkonstanten k befestigt ist. Die Frequenz dieses harmonischen Oszillators beträgt:

$$\Omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad \text{G 35}$$

Bei bekannter Schwiwingungsfrequenz des Teilchens der Masse m lässt sich die Federkonstante der Bindung dieses Teilchens berechnen.

Stellt man G 35 nach der Federkonstanten k um und setzt die Näherungslösung für die Schwiwingungsfrequenz des Teilchens in der Falle (G 31) ein, so ergibt sich für die Federkonstante k_u :

$$k_u \cong 2 \cdot \frac{I_u^2}{r_0^4} \cdot \frac{V_{AC}^2}{\omega_{AC}^2} \cdot \frac{q^2}{m}. \quad \text{G 36}$$

Der Index u steht auch hier für eine Raumrichtung x , y oder z .

Auf diese Weise erhält man eine Beschreibung der harmonischen Näherung eines Teilchens in einer Quadrupolionenfalle.

Die auf ein Teilchen wirkende Kraft entlang der x – Achse beträgt demnach:

$$F_x = -k_x \cdot x. \quad \text{G 37}$$

Verallgemeinert man dieses und führt auch hier wieder den Index u ein, der für x , y oder z steht, dann ergibt sich:

$$F_u = -k_u \cdot u. \quad \text{G 38}$$

Dieses Kraftfeld kann als elektrostatisches Feld aufgefasst werden, das mit einem Pseudopotential beschrieben werden kann.

Mit der Definition eines Potentials lässt sich für das Pseudopotential Folgendes aufstellen:

$$d\Phi_u = \frac{F_u}{q} du. \quad \text{G 39}$$

Setzt man den Ausdruck von G 36 in G 38 ein, erhält man:

$$F_u = -2u \cdot \frac{I_u^2}{r_0^4} \cdot \frac{V_{AC}^2}{W_{AC}^2} \cdot \frac{q^2}{m}. \quad \text{G 40}$$

Aus den Gleichungen G 39 und G 40 ergibt sich durch anschließende Integration über u :

$$\Phi_u \cong \frac{I_u^2 V_{AC}^2}{r_0^4 \mathbf{w}_{AC}^2} \cdot \frac{q}{m} u^2. \quad \text{G 41}$$

Dieses Potential Φ_u wird Pseudopotential genannt und beschreibt einen parabolischen Potentialtopf. Die „Höhe“ der Wände dieses Potentialtopfes wird durch den Quotienten $\frac{V_{AC}^2}{\mathbf{w}_{AC}^2}$ bestimmt. Er ist umso „tiefer“, je höher die Wechselspannungsamplitude und je niedriger die Frequenz ist.

2.1.6.2 Masse / Ladungs – Verhältnisbestimmung in einer Quadrupolionenfalle

Eine direkte Bestimmung dieses Masse / Ladungs – Verhältnisses kann unter Einbeziehung der Gleichung G 31 durch Umstellen nach q/m erfolgen:

$$\frac{q}{m} \cong \frac{r_0^2}{\sqrt{2} I_u} \frac{\mathbf{w}_{AC}}{V_{AC}} \cdot \Omega_u. \quad \text{G 42}$$

Mit der Frequenz der Teilchenbewegung $f_u = \Omega_u / 2\mathbf{p}$ und dem Effektivwert der Wechselspannungsamplitude $V_{AC,eff} = V_{AC} / 2\sqrt{2}$ folgt aus Gleichung G 42:

$$\frac{q}{m} \cong \frac{\mathbf{p}^2 r_0^2}{I_u} \frac{f_u \cdot f_{AC}}{V_{AC,eff}}, \quad \text{G 43}$$

wobei $f_{AC} = \mathbf{w}_{AC} / 2\mathbf{p}$ ist.

Mit dieser Gleichung lässt sich das Masse / Ladungs – Verhältnis bestimmen, wenn q_u klein genug ist, da für große q_u außerhalb des Stabilitätsbereiches keine stabilen Lösungen der Matthieu' schen Differentialgleichungen existieren [MAR 89].

Aus Gleichung G 27 ($n = 0$) und der Beziehung für den Floquet – Parameter

$$\mathbf{b}_u(q_u) \geq \frac{1}{\sqrt{2}} |q_u| \text{ erhält man für } \omega_{AC}$$

$$\mathbf{w}_{AC} \geq \frac{2\sqrt{2}}{q_u} \cdot \Omega_u . \quad \text{G 44}$$

In praxi hat sich folgende Näherung bewährt

$$\mathbf{w}_{AC} \geq 10 \cdot \Omega_u \quad \text{G 45}$$

unter der Voraussetzung, dass $q_{u,max} \approx 0,28$ der Grenzwert ist.

Eine Beschreibung der Teilchenbahnen in einer Quadrupolionenfalle kann durch die Lösung der Matthieu – Differentialgleichungen erfolgen. Diese sind nur in dem durch die Parameter a_u , q_u und β dargestellten Stabilitätsbereich gültig. In diesem lässt sich die Säkularfrequenz eines gespeicherten elektrisch geladenen Teilchens mit einem bestimmten Masse / Ladungs – Verhältnis berechnen. Dieses ist eine Voraussetzung für das Experiment, um Einkoppel – , Speicher – und Abzugsbedingungen aufeinander abzustimmen.

Nach der Betrachtung unterschiedlicher Ionisationsmethoden wird in Kapitel 5 dieser Arbeit näher auf die Probleme der experimentellen Umsetzung eingegangen.

2.2 Ionisationsmethoden

Das Grundprinzip der Massenspektrometrie basiert darauf, die auf unterschiedliche Arten erzeugten Ionen nach ihrem Masse / Ladungs – Verhältnis zu charakterisieren.

Eine Ionisation der Substanzen kann thermisch, durch elektrische Felder oder durch den Beschuss der Probenmoleküle mit Elektronen oder Photonen erfolgen. Im Folgenden wird ein Überblick über einige Ionisationsmethoden gegeben.

2.2.1 Chemische Ionisation

Bei der Chemischen Ionisation wird zu den thermisch verdampften Probenmolekülen ein Überschuss an Reaktantgas in die Ionenquelle eingelassen. Durch Elektronenbeschuss wird dieses ionisiert.

Diese Ionisierungsmethode stellt einen bimolekularen Prozess dar, der das neutrale Probenmolekül durch Protonentransfer, Ladungsaustausch oder Anionenabstraktion ionisiert.

Die Chemische Ionisation ist ein „weiches“ Ionisierungsverfahren. Durch Unterdrückung der Fragmentierungen ist das Molekulargewicht ermittelbar.

2.2.2 Elektronenionisation

Bei dieser Wechselwirkung zwischen hochenergetischen Elektronen (~ 70 eV) mit dem Molekül handelt es sich um eine „harte“ Ionisationsmethode. Diese ist zur selektiven Anregung nicht geeignet.

Die Energieübertragung findet durch „Stöße“¹ zwischen Elektronen und der zu untersuchenden Substanz statt. Auf das Probenmolekül wird eine breite Energieverteilung übertragen, wodurch es zu einer Vielzahl von Fragmentierungsreaktionen kommt.

Die Beobachtung des Molekülions wird in diesem Fall schwierig oder gar unmöglich, da Fragmentationen mit hoher Wahrscheinlichkeit das resultierende Massenspektrum dominieren werden.

2.2.3 Photoionisation

Moleküle können durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ionisiert werden. Die Ionisationsgrenze bei anorganischen und organischen Molekülen liegt in einem Bereich von etwa 6 bis 16 eV, was einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 77 nm entspricht. Erste Ergebnisse solcher Ein – Photonen – Ionisationen lieferten R. W. Ditchburn und F. L. Arnot [ARN 29] im Jahre 1929 sowie A. Terenin und B. Popov [POP 32] im Jahre 1932. Umfassendere Untersuchungen folgten von F. P. Lossing [LOS 56] 1956 und J. D. Morrison et al. [MOR 57]. Letztere benutzten für ihre Untersuchungen breitbandige Lichtquellen mit sehr ungenauer Wellenlängendefinition.

¹ Der Begriff „Stoß“ ist in Relation zu molekularen Größen irreführend, da das sehr kleine Elektron schwerlich einen atomaren bzw. molekularen Bestandteil eines Moleküls treffen kann.

Erst der Einsatz von Monochromatoren [MOR 58] machte eine genaue Definition der Ionisationswellenlänge und damit eine energiselektive Anregung möglich. Mit ihrer Hilfe konnte man diese Methode zur Bestimmung von Ionisations – und Auftrittsenergien verwenden [MAR 67, REI 71].

Die Ein – Photonen – Ionisation brachte allerdings auch Schwierigkeiten mit sich. Die Probleme beliefen sich zum einen auf die Verwendung kurzwelliger Strahlung. Eine extrem kurze Wellenlänge ließ sich nur mit Hilfe von Synchrotronstrahlung erreichen [PAR 73, GUY 76], die sich allerdings nicht zum umfassenden Einsatz in der Massenspektroskopie eignete.

Zum anderen wurde durch die Absorption eines Photons so viel Energie in das Molekül gepumpt, dass die Ionisationsgrenze überschritten wurde und Fragmentierungsreaktionen stattfanden.

In den sechziger Jahren ermöglichte die Entwicklung von Lasern, Ionen mittels Laserstrahlung in der Quelle eines Massenspektrometers zu erzeugen. Verschiedene Möglichkeiten wurden 1963 von R. E. Honig et al. beschrieben [HON 63]. Die Ionisation der Teilchen erfolgte in diesem Fall allerdings durch den Laserbeschuss eines Drahtes, der auf Grund des Photoeffektes Elektronen emittierte.

Die Erzeugung von Ionen aus Molekülen durch direkte Laserstrahlung sowie ihr massenselektiver Nachweis wurde 1970 von Berezhetskaya et al. [BER 70] und 1971 von Chin [CHI 71] durchgeführt. Diese Experimente führten unter Verwendung eines festfrequenten Lasers zur Bildung von Molekülionen aus H_2 , J_2 , D_2O und CCl_4 . Für den Ionisationsprozess musste hier eine Mehrfachabsorption von Photonen stattfinden, da die verwendete Energie unterhalb der Ionisationsschwelle lag.

Zur Erklärung dieser Mehrfachabsorptionen existieren unterschiedliche Modellvorstellungen. Im nächsten Abschnitt werden diverse Möglichkeiten beschrieben.

2.2.4 Multiphotonenionisation

Die Multiphotonenionisation beruht auf der Mehrfachabsorption von Photonen in einem Molekül. Dieser Prozess besitzt nur eine geringe Wahrscheinlichkeit. Diese lässt sich erheblich steigern, wenn die Wellenlänge der eingestrahlten Photonen mit einer Absorptionswellenlänge im elektronischen Spektrum eines Moleküls übereinstimmt. Bei dieser resonanzverstärkten Absorption werden definierte elektronische Zustände des Moleküls populiert. Erfolgt diese Mehrfachabsorption über solche elektronischen Zustände, nennt man diesen Ionisationsprozess auch Multiphotonenionisation.

Für die Ionisation eines Moleküls durch Photonen – Absorption müssen folgenden Voraussetzungen erfüllt sein:

- a. Im gewählten Wellenlängenbereich muss das Molekül absorbieren.
- b. Durch Akkumulation muss die benötigte Ionisationsenergie aufgebracht werden.

In Abbildung 5 sind die wichtigsten Schemata von Multiphotonen-Anregungen, die durch Absorption mehrerer Photonen im Molekül zur Ionisation führen können, dargestellt.

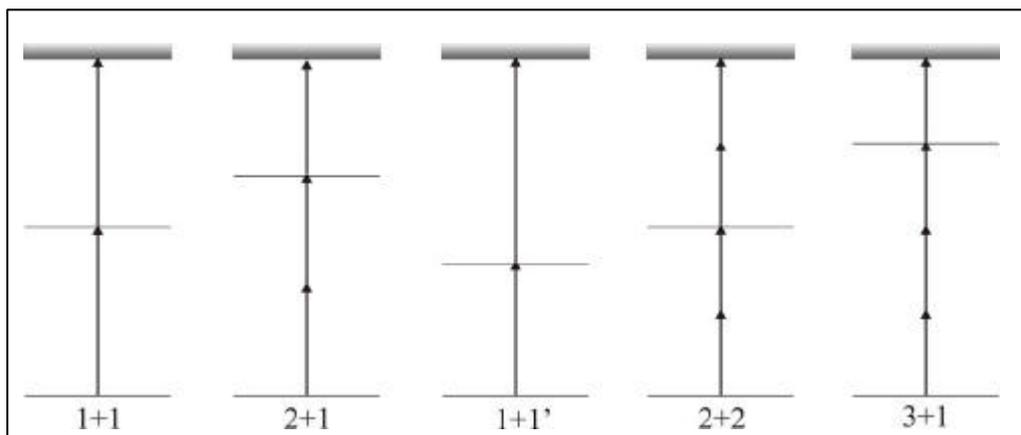


Abbildung 5: Absorptionsschemata verschiedener Multiphotonenionisationsprozesse

Da sich die schrittweise Akkumulation mit dem Heraufsteigen einer Leiter vergleichen lässt, spricht man von einer Absorptionsleiter. Dieser Vergleich ist jedoch bei Überschreitung des Ionisationspotentials nicht mehr gültig, da an dieser Stelle die „Leiter“ des Molekülions beginnt.

Im einfachsten Fall führt die Absorption durch zwei Photonen (1+1 – Absorption) zur Ionisation, da die eingestrahelte Energie über der Ionisationsgrenze liegt. Bei der 2+1 – Absorption (UV – Bereich) führt die Absorption zweier Photonen zur Population eines Zwischenzustandes, während das dritte Photon die Ionisierung des Moleküls auslöst. Eine weitere in der Literatur erwähnte Ionisation kommt durch die Verwendung zweier Photonen unterschiedlicher Wellenlänge zustande (1+1' – Absorption) [POT 78, WAL 84, WAL 88]. Hierbei wird mit dem ersten absorbierten Photon ein resonanter Zwischenzustand populiert, während die Absorption des zweiten Photons die Ionisierung auslöst. Mit dieser Methode ist ein „Herantasten“ an die Ionisationsgrenze möglich, siehe Abschnitt 2.2.5.

Andere Prozesse, wie die 2+2 – und die 3+1 – Absorption sind ebenfalls bekannt. Hier werden allerdings VIS – Photonen zur Ionisation benutzt.

Darüber hinaus ist eine nichtresonante Ionisation durch Mehrphotonenabsorption ebenfalls möglich. Hierbei werden zwei Photonen ohne Populierung eines Zwischenzustandes simultan absorbiert [GIL 85]. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses ist aber eher gering, da für die gleichzeitige Aufnahme zweier Photonen sehr hohe Laserintensitäten benötigt werden.

Die physikalischen Grundlagen der resonanten Multiphotonenionisation sind in vielen Arbeiten ausführlich dargestellt und diskutiert worden [NEU 77, SCH 84, BOE 87, LET 87]. Es soll an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick über die Grundlagen gegeben werden. Besonderes Interesse gilt dabei den Vorhersagen über Ionenausbeute sowie den Besetzungswahrscheinlichkeiten einzelner Zustände.

Es existieren verschiedene mathematische Ansätze, um Mehrfachabsorptionen von Photonen in einem Molekül zu beschreiben. Ein Ansatz ist die zeitabhängige Störungstheorie höherer Ordnung [SCH 85, KRA 85]. Ein Nachteil dieser theoretischen Betrachtung besteht darin, dass das Photon und das Molekül (bzw. Atom) als getrennte Systeme betrachtet werden. Im Gegensatz hierzu wird bei den Floquet – Theorien das Photon und Molekül bzw. Atom als ein System betrachtet. Eine einfachere theoretische Betrachtungsweise geht von Rategleichungen [JOH 80, ROB 80] oder „Master – Equations“ [JOR 86] aus, um physikalisch messbare Größen vorherzusagen. Alle bei der Multiphotonenionisation auftretenden Effekte können bei diesem Ansatz nicht berücksichtigt werden.

Der Einfluss der bei der Ionisation auftretenden photochemischen Prozesse, wie die interne Schwingungsrelaxation (IVR), die interne Konversion (IC) sowie das „Intersystem Crossing“ (ISC), lässt sich hiermit erklären.

Der Vergleich Theorie zu Experiment ist durch U. Boesl [BOE 87] beschrieben worden. Es zeigte sich, dass eine Messung der Ionenausbeute – in Abhängigkeit der Laserintensität aus den Ergebnissen der Ratengleichungen – einen Rückschluss auf den Anregungsmechanismus ermöglicht.

Mit der Entstehung eines Molekülions durch die Ionisation eines neutralen Moleküls ist die Absorption von weiteren Photonen in der ionischen Spezies möglich.

Experimente mit Multiphotonenionisation kleinerer organischer Moleküle konnten zeigen, dass es durch eine Weiterabsorption von Photonen in den Molekülionen zu starken Fragmentierungen dieser kommen kann, vgl. Abbildung 6.

Massenspektren, die im Wesentlichen nur das Molekülion einer Verbindung zeigen, werden als *weiche* Massenspektren bezeichnet, vgl. Abbildung 6 a). Massenspektren, die eine moderate Fragmentierung aufweisen, werden als *partiell harte* Massenspektren bezeichnet. Eine nahezu totale Fragmentierung mit der Dominanz atomarer Bestandteile tritt bei denjenigen auf, die auch als *harte* Massenspektren bezeichnet werden, vgl. Abbildung 6 d).

Die Spektren verdeutlichen, dass man durch die Eigenschaft der Multiphotonenionisation den Fragmentierungsgrad durch die Laserstrahlleistung während der Ionisation bestimmen kann.

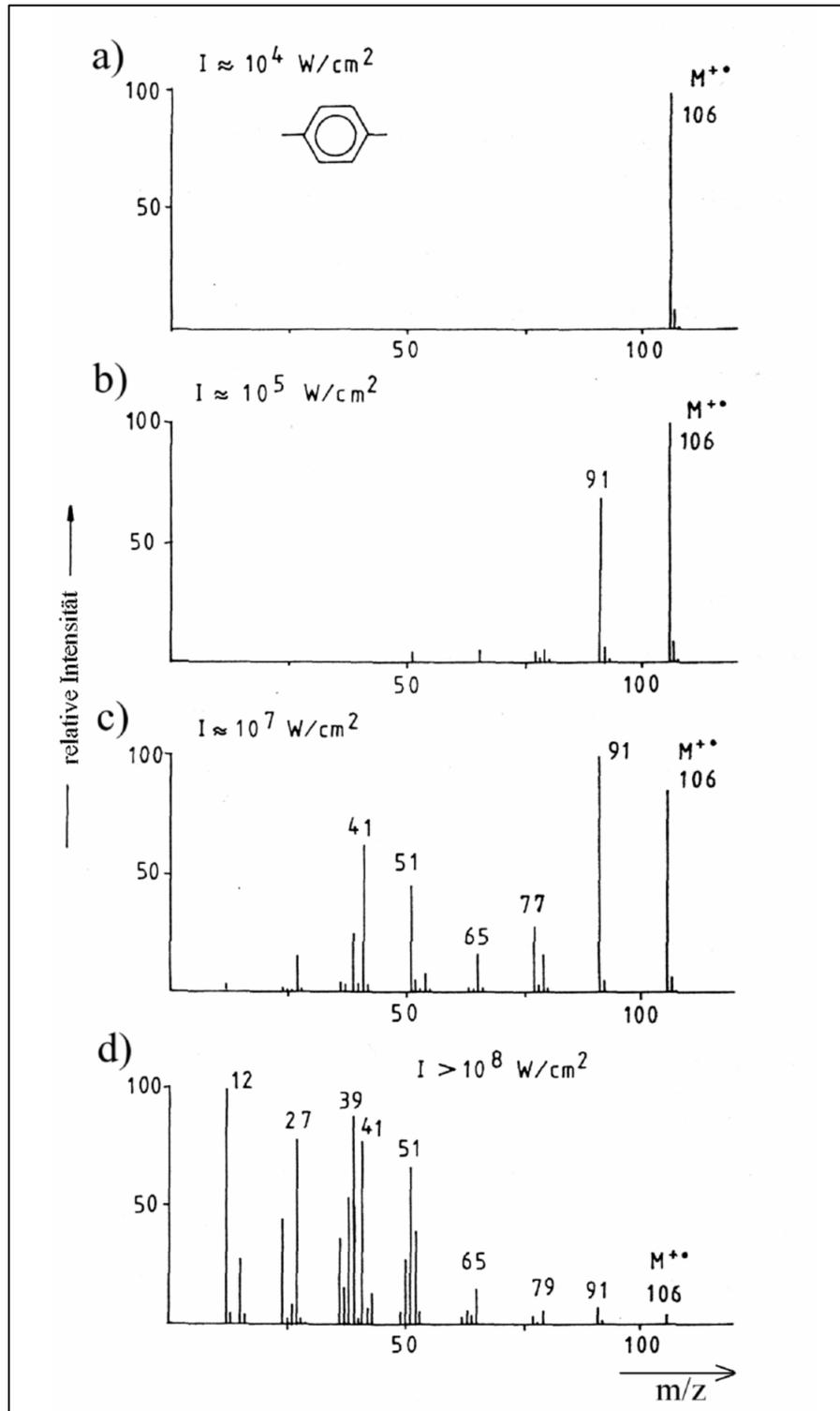


Abbildung 6: Multiphotonenionisations – Massenspektrum von *p*-Xylol. Der unterschiedliche Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit von der Laserintensität ist dargestellt.

Für eine Beschreibung dieses Fragmentierungsverhaltens von Ionen nach einer Absorption von Photonen existieren ebenfalls verschiedene Theorien. An dieser Stelle werden nur die wesentlichen Möglichkeiten zur Beschreibung dieses Prozesses erläutert.

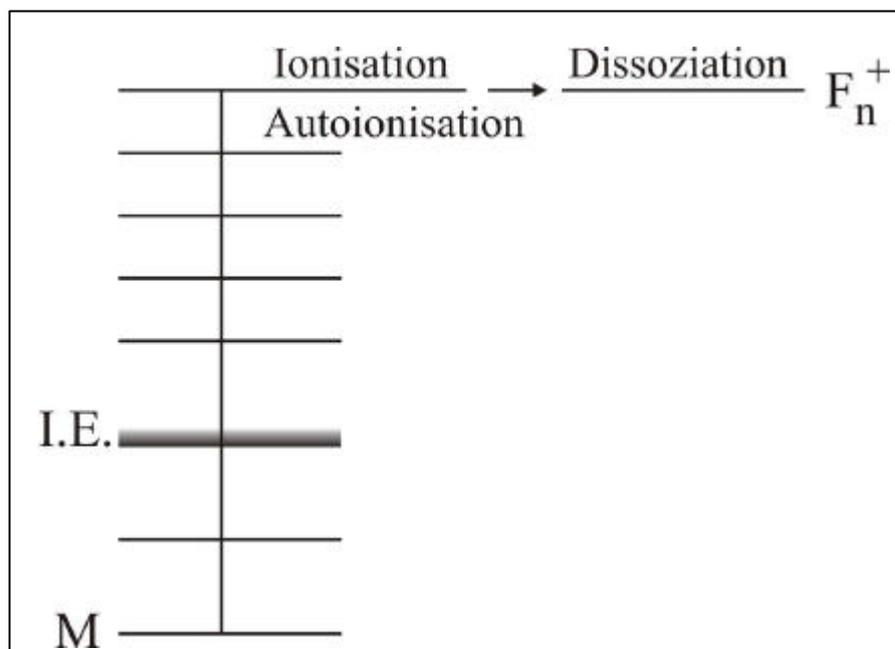


Abbildung 7: Autoionisations – Leitermodell

Im Autoionisations – Leitermodell, vgl. Abbildung 7, wird über die Aktivierungsenergie autoionisierender Zustände² das Molekül so weit über die Ionisierungsenergie angeregt, dass die gesamte Energie zur Erzeugung der Fragmentionen bereits im neutralen Molekül zur Verfügung steht. Die Anwendbarkeit dieses Modells auf Moleküle ist jedoch noch nicht bewiesen worden, weshalb es nicht zur Erklärung des Fragmentierungsverhaltens von Molekülen unter Verwendung niedriger Laserintensitäten herangezogen werden sollte.

Dieser Prozess könnte ab einer Laserintensität $<10^{10} \text{ Wcm}^{-2}$ und nichtresonanter Multiphotonen – Anregung wieder eine Rolle spielen.

² Diese sind Zustände, die relativ leicht in den ionisierenden Zustand übergehen können.

Aus verschiedenen Untersuchungen bei niedrigeren Laserintensitäten [BER 82, MCV 84] wurde gefolgert, dass der Einfluss autoionisierender Zustände auf den Multiphotonenionisationsprozess zu vernachlässigen ist.

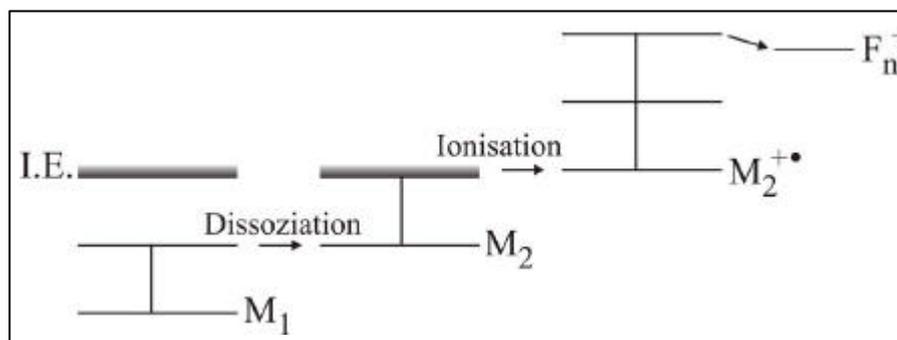


Abbildung 8: Mechanismus zur Photodissoziation angeregter Neutralteilchen

Die Photodissoziation angeregter Neutralteilchen zeigt einen direkten Zusammenhang mit der Multiphotonenionisation, vgl. Abbildung 8. Ein elektronisch angeregter neutraler Zwischenzustand reagiert durch Fragmentation in ein anderes Molekül ab. Dieses Molekül kann wiederum durch weitere Photonenabsorption ionisiert werden und wieder fragmentieren. Hierbei handelt es sich um einen schnellen Prozess, der durch die Wahl der Laserwellenlänge und durch die Variation der Laserintensität kontrolliert werden kann.

Der Molekülionen – Leitermechanismus („Ladder – Climbing“ – Mechanismus) lässt sich zur Erklärung von Fragmentierungsreaktionen nach MUPI bei Laserpulsen im Nanosekundenbereich heranziehen. Dessen Erweiterung, das Leiter – Wechsel – Modell („Ladder – Switching“ – Modell), vgl. Abbildung 9, hat sich bei Laserpulsen < 10 ps bewährt.

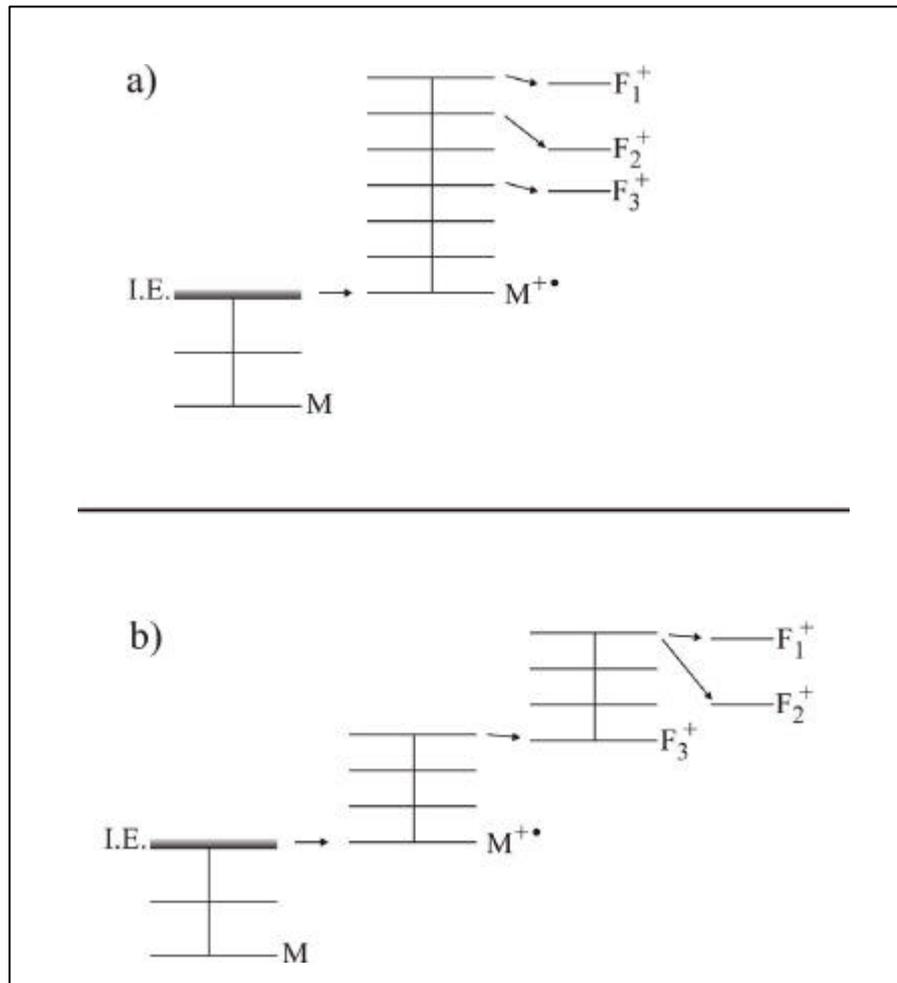


Abbildung 9: a) Molekülionen – Leitermechanismus; b) Leiter – Wechsel – Modell

Beim Molekülionen – Leitermechanismus wird das Molekülion durch einen Anregungsmechanismus gebildet. Dieses ist nun während eines Laserpulses imstande weitere Photonen zu absorbieren.

Die Folge ist eine Population verschiedener angeregter Zustände des Molekülions. Diese Ionen werden unter Abspaltung von Neutralteilchen zu kleineren Ionen fragmentiert [JOH 85].

Eine experimentelle Überprüfung des Molekülion – Leitermechanismus' sowie des Leiter – Wechselmechanismus' wurde erstmals von Boesl et al. [BOE 80] am Benzol durchgeführt. Es handelte sich hierbei um ein Zwei – Farben – Experiment, bei dem der Ionisationslaser die neutralen Moleküle ionisiert, während ein zweiter Laser (Wellenlänge variabel) zeitverzögert die Fragmentierung induziert.

In mehreren Untersuchungen konnte bewiesen werden, dass die Multiphotonenionisation und die Fragmentierung von organischen Molekülen nur durch einen dieser Prozesse erfolgen kann und die Autoionisation vernachlässigbar ist.

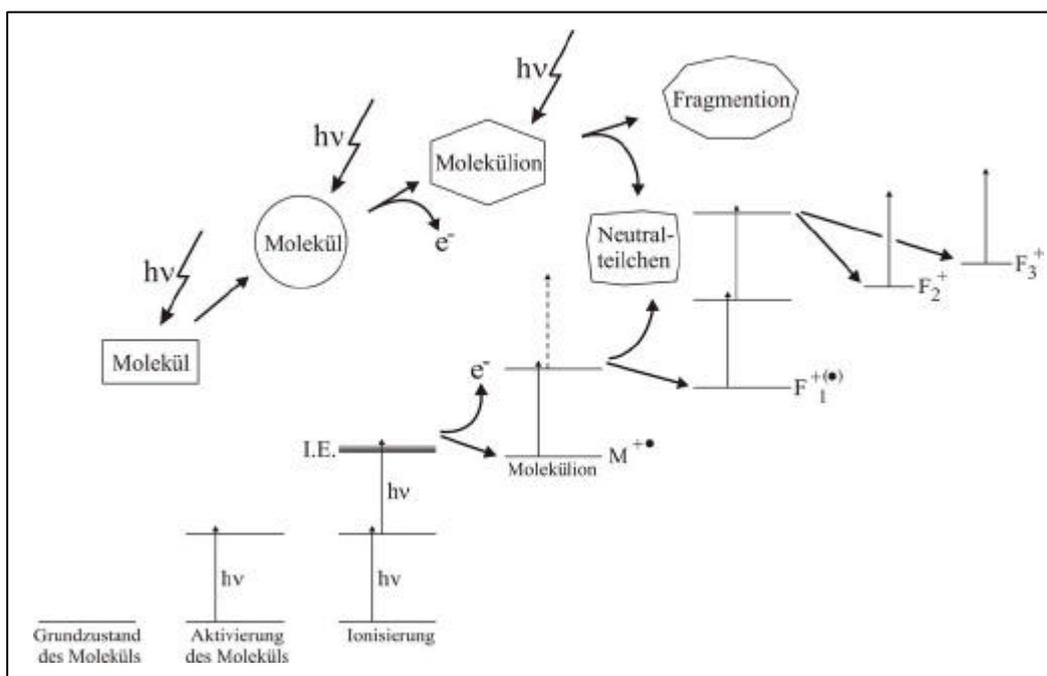


Abbildung 10: Prinzip des Leiter – Wechsel – Modells:
Bildung von Fragmenten einer Multiphotonenanregung

Beim Leiter – Wechsel – Modell spielt ebenfalls die Multiphotonenabsorption eine entscheidende Rolle bei der Entstehung des Molekülions, vgl. Abbildung 10.

Ist die Laserintensität ausreichend hoch, absorbiert das Molekülion so viele Photonen, bis seine innere Energie weit über dem Wert der kritischen Energie des Fragmentierungsprozesses liegt. Dadurch wird die Rate für die Reaktion größer als die für eine weitere Absorption. Es entstehen somit Fragmentionen, die nun wiederum Photonen absorbieren können, bis sich ein neuer Reaktionskanal im „Fragment – Ion“ öffnet und zu einem weiteren Zerfall führt. Dieser Prozess kann vielfach durchlaufen werden.

Einen experimentellen Nachweis für das Auftreten dieses Prozesses wurde unter Zuhilfenahme einer Zwei – Farben – Anregung von Benzol von Boesl et al. erbracht [BOE 82].

Es konnte bewiesen werden, dass in einem MUPI – Experiment eine Photonen – Absorption und Photodissoziation der Fragmentionen möglich ist, wobei dieser Prozess den entscheidenden Schritt in der Bildung kleiner Fragmentionen darstellt.

Der Einsatz unterschiedlicher Wellenlängen zur Ionisierung und zur Fragmentierung verdeutlichte, dass nur das Leiter – Wechsel – Modell das Fragmentierungsverhalten von Molekül – und Fragmentionen befriedigend erklären kann.

Die Zwei – Farben – Anregung stellt ein weiteres wesentliches Hilfsmittel für Untersuchungen der Fragmentierungsreaktionen von Ionen dar. Nach der Bildung des Molekül – oder Fragmentions ist eine Analyse der wellenlängenabhängigen Fragmentierung unter Benutzung des zweiten Lasers möglich.

Bei der Verwendung von UV – oder VIS – Strahlung (zweiter Laser) zur Fragmentierung kommt es zu einer Anregung energetisch höher liegender Fragmentierungsreaktionen, da durch die Absorption eines

dieser Photonen mehr Energie in einem Ion akkumuliert wird. In organischen Molekülen kann eine geringfügige Veränderung dieser Wellenlänge zu einer Änderung im Massenspektrum führen. Diese bezieht sich auf das Auftreten von Fragmentionen und deren Intensitäten [JOH 87, 88].

In der Literatur existieren drei Ansätze zur theoretischen Beschreibung der Fragmentierungsreaktionen:

- Maximum – Entropie – Modell (informationstheoretisches Modell);
- Produktphasenraum – Modell, Annahme eines reinen Molekülionen – Leitermechanismus (statistisches Modell);
- Annahme des „Ladder – Switching“ – Modells (statistisches Modell).

Der von Silberstein und Levine [LEV 80, LEV 83] eingeführte informationstheoretische Ansatz nimmt an, dass als einziger Parameter eine mittlere Energie E durch den MUPI – Prozess im Molekül gespeichert wird.

Eine Umlagerung vor einer Fragmentierung, die auch zum Auftreten von Ionen beitragen könnte, wird vernachlässigt. Eine Verfeinerung dieses Modells durch Benutzung zusätzlicher Parameter lässt bei organischen Verbindungen die Grobstrukturen eines MUPI – Massenspektrums erkennen.

Das Produktphasenraum – Modell wurde von Reberstrost und Mitarbeitern [REB 81] eingeführt. Auch bei diesem Modell wird angenommen, dass alle Photonen nur im Molekülion absorbiert werden. Alle Fragmentationen können direkt aus dem Molekülion oder durch sequentielle oder parallele Reaktionen aus Fragmentationen der ersten Generation entstehen. Eine Parallele zum Modell der Quasi – Gleichgewichts – Theorie (QET), vgl. Abschnitt 10.3.1, die zur Erklärung von Elektronen – Ionisations – Massenspektren organischer Moleküle herangezogen wird, ist zu erkennen.

Exzellente lässt sich dieses auf experimentelle Ergebnisse anwenden, die mit einem Laser erzielt wurden, deren Pulsdauer im Picosekundenbereich liegt. Diese Laserpulsdauer ist so kurz, dass die gebildeten primären Ionen kaum eine Möglichkeit haben eine Energieumverteilung vorzunehmen und Fragmentationen zu bilden. Die Verwendung von Lasern mit solch kurzer Pulsdauer wurde von El-Sayed und Mitarbeitern [SAY 84] diskutiert.

El – Sayed et al. konnten nachweisen, dass die Fragmentierungsprozesse direkt aus den Molekülionen erfolgen. In weiteren Forschungsarbeiten [SAY 85] untersuchten sie das Fragmentierungsverhalten von Benzaldehyd bei unterschiedlichen Laserpulsdauern. Sie konnten nachweisen, dass bei einer Pulsdauer im Nanosekunden – Bereich die primären Fragmentationen aus den niederenergetischen Fragmentierungskanälen des Molekülions kommen. Im Vergleich dazu werden bei der Picosekundenanregung die primären Fragmente aus den höherenergetischen Niveaus des Molekülions gebildet.

Im Massenspektrum wird deutlich, dass fast alle beobachtbaren Fragmente direkt aus den Molekülionen gebildet werden.

Das statistische Modell unter der Annahme des Ladder – Switching lässt eine Konkurrenz zwischen unimolekularer Reaktion und Photonen – Absorption in der Zeit eines Laserpulses zu. Eine grundlegende Annahme ist dabei, dass die unimolekularen Fragmentierungsraten eines Ions mit einer Erhöhung der Anregungsenergie so schnell ansteigen, dass ab einer Energieschwelle diese Fragmentierungen mit der Photonenabsorption im Ion konkurrieren und sogar überwiegen können. Statistische Theorien machen eine Berechnung von Reaktionsraten, Intensitäten und Energieverteilungen einzelner Ionen und deren Fragmente möglich. Ein direkter Zusammenhang zwischen Theorie und Experiment konnte von Dietz et al. [DIE 82] am Beispiel Benzol gezeigt werden. Der Prozess des „Ladder – Switching“ lässt sich anhand dieser Ergebnisse auf alle Moleküle bei einer Nanosekunden Anregung übertragen.

Kühlewind et al. [KÜH 83] gelang durch die Untersuchung von metastabilen Ionen des Benzols ein weiterer Beweis für das Ladder – Switching – Modell. In späteren Arbeiten [KÜH 85] wurde das Fragmentierungsverhalten von Anilin untersucht. Ein sehr hoher Anteil an metastabilen Ionen des Anilins konnte nachgewiesen werden, was auf eine sehr niedrige Energie hindeutet. Solche Energieverteilungen können nur in einem „Ladder – Switch“ – Mechanismus vorkommen.

In einem Prozess, bei dem alle Photonen nur im Molekülion absorbiert werden, tritt dieser Mechanismus nicht auf.

In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass eine Abgrenzung der beiden Mechanismen, dem Molekülionen – Leiter – Mechanismus und dem Leiter – Wechsel – Modell, in der Anwendung mit der MUPI bei organischen Molekülen sehr schwer ist. Die eindeutige Bestimmung ist nur durch Zwei – Farben – Experimente möglich. Demgegenüber lässt sich, wie oben schon diskutiert, das Ladder – Switching bei Laserpulsdauern im Nanosekundenbereich als bestätigt ansehen.

Das Ladder – Switch – Modell ist kein rein sequentieller Prozess. Das heißt, dass nach der Absorption eines Photons simultan unterschiedliche Fragmentierungsprozesse ablaufen können, deren Auftreten nur von ihrer Energiebarriere und der Kinetik bestimmt werden. Dieses Modell erfasst parallele wie sequentielle Fragmentierungsschritte ohne zwischengeschaltete Photonenanregung sowie die stufenweise Multiphotonen – Ionisation.

2.2.5 Photo – Ionisations – Effizienz (PIE)

Eine wesentliche Größe zur Beschreibung eines Moleküls ist die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron zu entfernen. Diese Ionisationsenergie (I.E.) kann durch ein Zwei – Farben – Experiment bestimmt werden.

Die experimentelle Bestimmung der Ionisationsgrenze beruht auf der Messung der Ionenausbeute nach einer Zwei – Photonen – Ionisation mit zwei Farben (2P2C). Das Anregungsschema für eine Zwei – Farben – Ionisation zur Bestimmung der Ionisationsgrenze ist in Abbildung 11 dargestellt.

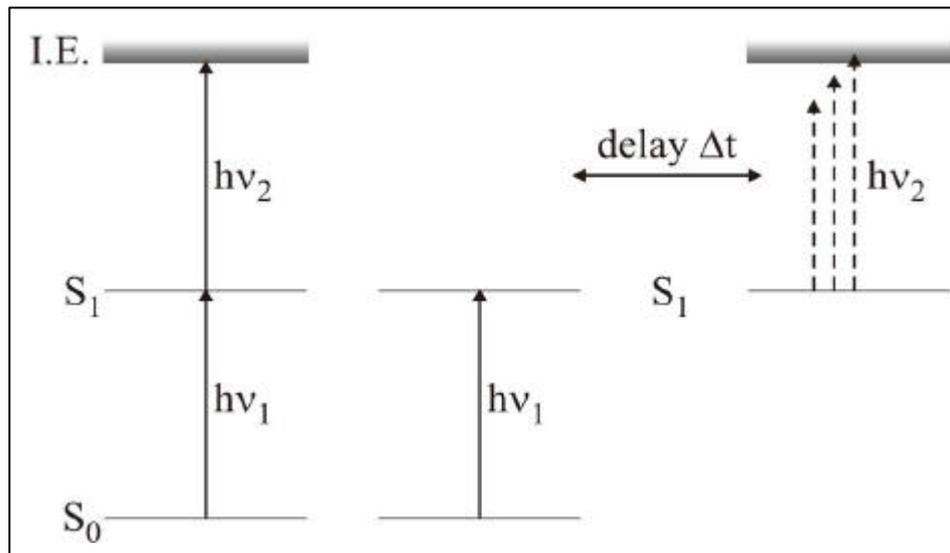


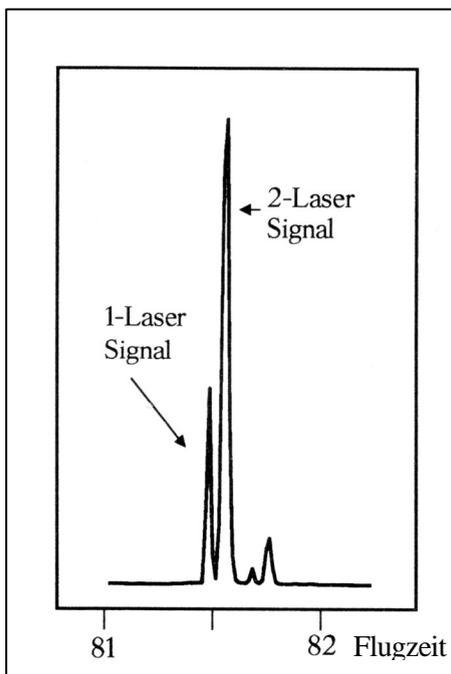
Abbildung 11: Anregung für Zwei – Photonen – Ionisation zur Bestimmung der Ionisationsenergie. Das erste Photon besitzt eine feste Energie, während die Energie des zweiten Photons variiert werden kann.

Mit dem ersten Photon der Energie $h \cdot n_1$ wird das neutrale Probenmolekül aus dem Grundzustand S_0 in einen definierten Schwingungszustand in einem elektronischen Zustand S_1 angeregt.

Diese Energie bleibt während des Experimentes bestehen. Die Wellenlänge bzw. die Energie $h \cdot n_2$ des zweiten Photons wird schrittweise erhöht, bis die Ionisation des Moleküls eintritt.

Zur Steigerung der Sensibilität des Experimentes wird ein zeitliches Delay Δt von einigen 10 ns zwischen der Absorption des ersten Photons und der Einstrahlung des zweiten Photons eingestellt. Auf diese Weise erreicht man eine zeitliche Trennung der beiden Ionensignale. Der in diesem Zusammenhang eventuell auftretende störende Untergrund durch die nicht gewollte Zwei – Photonen – Ionisation des ersten Lasers ist beseitigt.

Eine Messung am Benzoldimer verdeutlicht diesen Sachverhalt, vgl. Abbildung 12.



Ionen, die durch den ersten (ungewollten) Zwei – Photonen – Prozess des ersten Lasers entstehen, besitzen durch dieses Delay eine frühere Startposition als die durch den zweiten Laser entstandenen Ionen.

Abbildung 12: Flugzeitspektrum des Benzoldimers nach Zwei – Photonen – Ionisation. Das „Zwei - Laser - signal“ ist durch eine zeitliche Verzögerung des zweiten Lasers getrennt zu beobachten. Die kleinen Signale gehören zum Benzoldimer mit einem ^{13}C -Kohlenstoffatom [KRA 93].

Eine weitere Möglichkeit ein Zwei – Farben – Signal zu erhalten, besteht darin, die Intensität des ersten (resonanten) Lasers so weit zu reduzieren, bis dieser keine Ionisation mehr auslöst. Erst durch das zweite, zeitlich versetzt eingestrahlte (nichtresonante) Photon wird die Ionisation eingeleitet.

Da für eine nichtresonante Absorption die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation sehr gering ist, kann die Leistung des zweiten Lasers zwecks Signalverbesserung höher sein. In unseren Messungen betrug die Leistung des zweiten Lasers ca. 3 mJ.

2.3 Zusammenfassung der Massenanalytoren und Ionisationsverfahren

In den letzten Abschnitten dieses Kapitels wurden verschiedene Ionisationsverfahren sowie unterschiedliche Massenseparatoren vorgestellt. Untersucht man diese in der Massenspektrometrie eingesetzten Techniken im Zusammenhang mit der MUPI, müssen verschiedene Umstände berücksichtigt werden, die sich aus der Kombination von Ionenquelle und Analysator ergeben.

Die Ionisation mittels eines Lasers ist im Wesentlichen ein gepulstes Verfahren. Der Massenseparator muss demnach in der Lage sein, diese Pulsstruktur der Ionenerzeugung zu verarbeiten. Im Prinzip sind alle Separatoren dazu imstande. Es gibt aber Techniken, die dafür weniger geeignet sind, z. B. die des Magnetsektorfeldmassenspektrometers.

Die ICR – Technik ist von verschiedenen Arbeitsgruppen zusammen mit der Multiphotonenionisation eingesetzt worden. Diese Kombinationen unterscheiden sich unter den Gruppen erheblich auf Grund der eingesetzten Gerätetypen sowie der verwendeten Laser. McIver et al. z. B. benutzten in ihrem Aufbau eine Kopplung aus einem Quadrupol – Massenfilter, das vor einer ICR – Speicherzelle sitzt [MCI 76].

Das am häufigsten zusammen mit der MUPI eingesetzte Gerät ist das Flugzeitmassenspektrometer. Der Vorteil dieses Gerätes liegt darin, dass mit jedem Laserschuss ein komplettes Massenspektrum aufgezeichnet werden kann.

Es können Massenaufösungen ($m/\Delta m$) erreicht werden, die über denen kleinerer Magnet – Sektorfeld – Geräte liegen. Bei der verwendeten Flugzeittechnik nimmt die Massenauflösung mit steigenden Molekülmassen zu, während bei allen anderen Systemen das Massenauflösungsverhältnis mit zunehmender Molekülgröße abnimmt.

Die Bestimmung der Elementarzusammensetzung und der Kinetik des Ions setzt immer ein maximales Auflösungsvermögen voraus. Beispielsweise ist für die Trennung des Massendubletts für das Verhältnis O_2/S in einem Molekül der Masse 1000 ein Auflösungsvermögen von 200000 nötig. Dieser Wert lässt sich nur mittels eines ICR – bzw. FT – ICR – Spektrometers erreichen.

Ein Signal kann auf unterschiedliche Weise zusammengesetzt sein. Eine Berechnung der möglichen chemisch sinnvollen Summenformeln dieser Zusammensetzungen zeigt, wie viele Möglichkeiten existieren. Für eine Bestimmung der Elementarkompositionen ist oftmals ein Auflösungsvermögen von 500000 nötig.

Ein solch hohes Massenauflösungsvermögen können die heutigen Flugzeitmassenspektrometer nicht erreichen, da die Massenfeinabstimmung an die Flugzeit gebunden ist.

Das in dieser Arbeit verwendete Quadrupolionenfallen – Flugzeitmassenspektrometer mit externer Ioneneinkopplung erreicht ein Massenauflösungsvermögen von ~ 1160 bei einer Masse 78.

Dieses Auflösungsvermögen wird u. a. durch die Abhängigkeit Flugzeit – Massefeinabstimmung sowie durch die Einkopplung der Ionen in die Falle beeinflusst. Besitzen die Ionen beim Abzug aus der Ionenfalle eine unterschiedliche kinetische Energie, wird die Halbwertsbreite des Signals vergrößert.

Ein weiteres Problem stellt die durch die Verwendung eines Überschallmolekularstrahls auftretende Extraktion der Ionen aus der Ionenquelle dar. Der Zusammenhang zwischen der Einkopplung, dem damit verbundenen Einfluss auf die Trajektorien und der Auskopplung werden u. a. in Kapitel 5 erläutert und diskutiert. Eine Optimierung des verwendeten Versuchsaufbaus wird beschrieben, um die Vorgehensweise bei der Lösung aufgetretener Probleme hervorzuheben.

Kapitel 3

Aufbau und Optimierung des Experimentes

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät besteht aus einer Kombination einer Quadrupolionenfalle mit einem Reflektron – Flugzeitmassenspektrometer, wie es in Abbildung 13 dargestellt ist. Die Grundkonstruktion dieses Hybridsystems, das eine Ionisierung in der Falle ermöglicht, stammt von U. Wilhelm [WIL 97].

Der Umbau auf eine Ionisierung außerhalb der Ionenfalle (externe Ionisierung) ist Bestandteil dieser Arbeit [EHL 00].

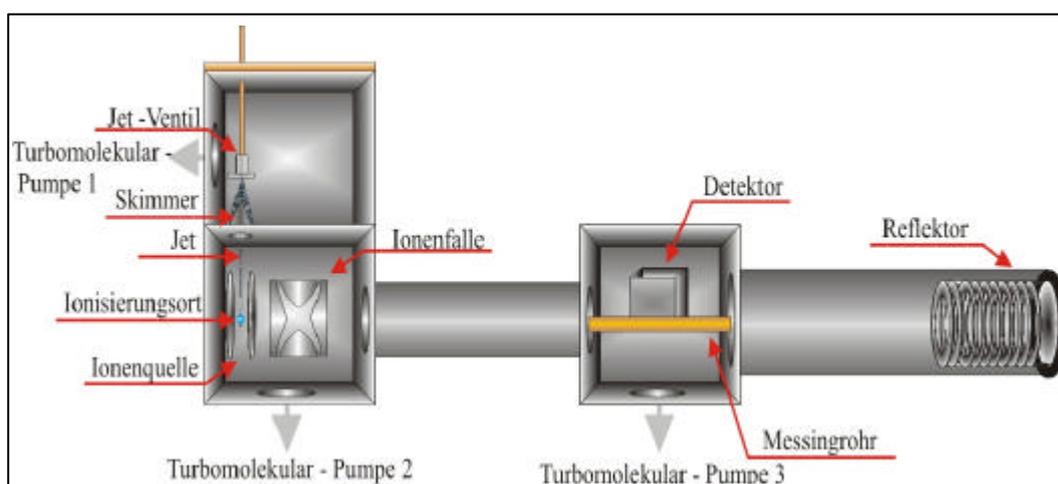


Abbildung 13: Schematischer Aufbau des Quadrupolionenfallen – Reflektron – Flugzeit – Massenspektrometers mit externer Ionenerzeugung. Das Messingrohr dient der Abschirmung der Ionen und den elektrischen Feldern des Detektors, damit dieser die Flugbahn der Ionen nicht beeinflusst.

Das Experiment besteht aus:

- einem Einlasssystem;
- einer Quadrupolionenfalle mit externer Ionenquelle;
- einem Flugrohr mit Reflektron;
- einem Detektor;
- einem Lasersystem;
- der Synchronisation.

Diese Elemente werden in diesem Abschnitt sowie in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

3.1 Das Einlasssystem

Es bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten zum Einlass gasförmiger oder thermisch flüchtiger Substanzen in ein Flugzeitmassenspektrometer an: ein kontinuierlicher sowie ein gepulster Einlass. Um die zu untersuchende Substanz mittels Laserstrahlung analysieren zu können, musste diese „kalt“ sein. Über einen gepulsten Einlass erfolgte die Kühlung in einem Jet. Dieser ermöglichte eine Abkühlung der internen Freiheitsgrade (Vibrations-, Rotations- und Translationsmoden). Der dabei auftretende Abkühlungseffekt führte zu scharfen Rotations – und Vibrations – Strukturen und wurde von Campargue et al. beschrieben [CAM 48]. Diese entdeckten bei ihren Untersuchungen die „*Zone of Silence*“, die sich bei bestimmten Druckverhältnissen kurz hinter der Düsenöffnung bildet.

Das hierbei verwendete Hybridmassenspektrometer ist mit einem Einlasssystem ausgestattet, das für flüssige, leicht flüchtige Proben konstruiert wurde. Das gefüllte Probenröhrchen wird mittels Swagelok – Schraubkupplung an das Zuleitungsrohr für das Trägergas geschraubt. Dem vorbeiströmenden Trägergas mischen sich die verdampfenden Probenmoleküle bei.

Dieses Gasgemisch wird mit Hilfe eines Ventils gepulst ins Vakuum gebracht. Der notwendige Druck (10^{-7} mbar) wird durch drei Turbomolekularpumpen der Firma Pfeiffer (TPU 240, TUM 260, TPU 330) erreicht. Für die Ansteuerung dieser Pumpen werden drei Geräte des Typs TCP 121 der Firma Balzers verwendet.

3.1.1 Überschallgasstrahlen und adiabatische Expansion

Das Prinzip der Bildung eines Überschallgasstrahls zeigt Abbildung 14. Das sich in einem Reservoir befindliche Gemisch aus beispielsweise Edelgas, in dieser Arbeit Argon, und darin gelöst die zu untersuchende Substanz³ expandieren von einem Druck von 3 bar in ein Vakuum mit einem Druck von etwa 10^{-7} mbar.

³ Die Konzentration der Probensubstanz in diesem Trägergas beträgt etwa 0,1 %.

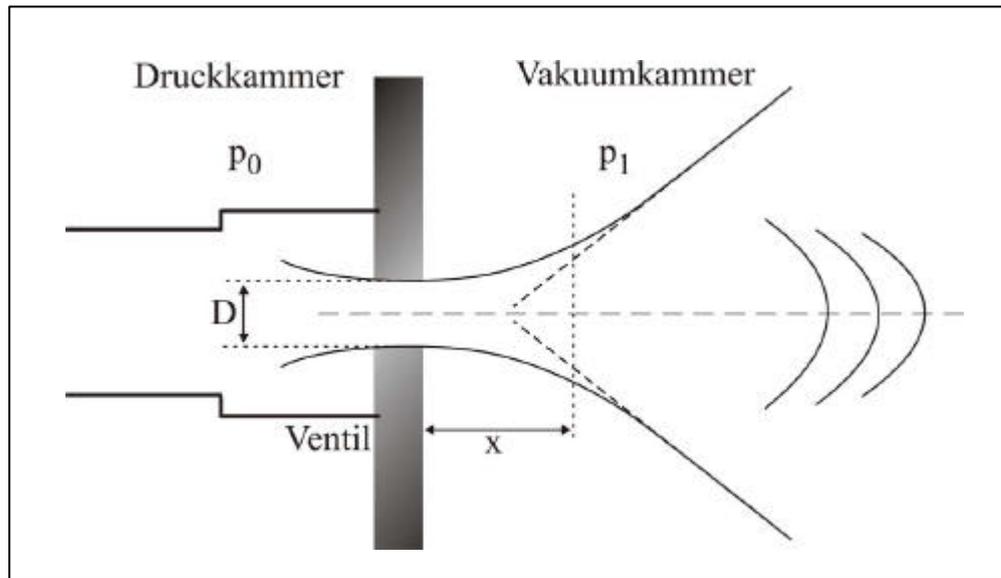


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Bildung eines Überschallgasstrahls

Einen effusiven Gasstrahl erhält man unter der Bedingung, dass der Durchmesser der Düsenöffnung D sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle ist.

Für den Fall, dass der Durchmesser der Düsenöffnung sehr viel größer als die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist, d.h. $D \gg \lambda$, erreicht man die Eigenschaft eines Überschallgasstrahls.

Einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen stellt der Quotient D/l dar, der in der Literatur auch als Düsen – Knudsenzahl bezeichnet wird. Eine Vergrößerung dieser Zahl bedeutet auch eine Erhöhung der auftretenden Stöße, die sowohl in der Düse bzw. der Düsenöffnung als auch in der Expansionsphase erfolgen. Die Stöße sorgen für eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente in Flugrichtung der Moleküle. Diese Zusatzkomponente führt zu einer schmaleren Geschwindigkeitsverteilung im Gasstrahl, vgl. Abbildung 15.

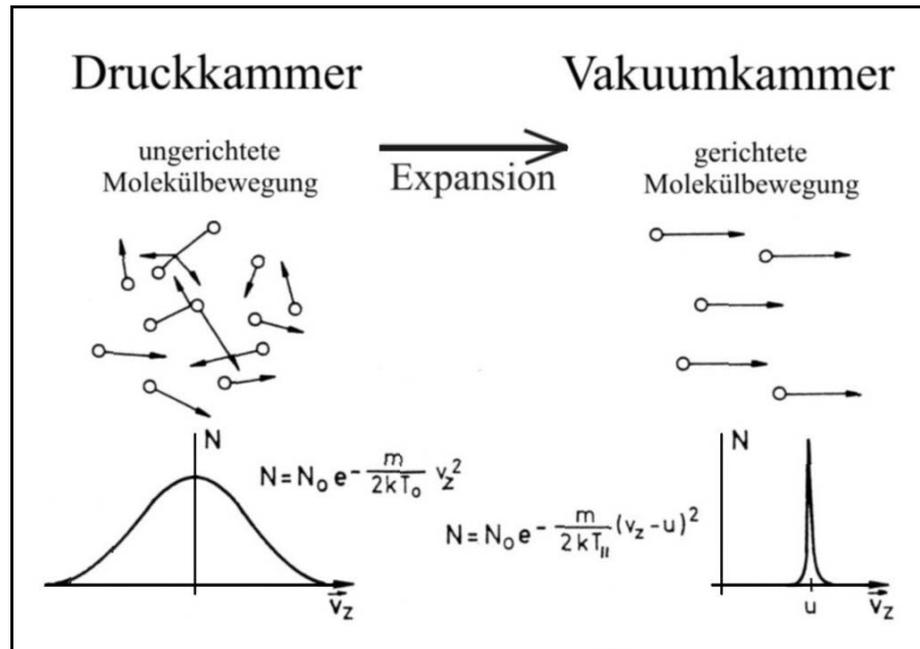


Abbildung 15: Geschwindigkeitsverteilung vor und nach der adiabatischen Expansion

In der Druckkammer (Reservoir) bewegen sich die Moleküle ungeordnet. Bei der Expansion werden die ungerichteten thermischen Bewegungen in gerichtete Bewegungen umgewandelt. Zusätzlich verdichten sich die Teilchen „an der Flugachse“.

Unter idealen Bedingungen besitzen alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit. Ihre Translationsenergie sollte $\sim 0^\circ\text{K}$ betragen.

Unter realen Bedingungen (Laborbedingungen) eines Expansionsexperimentes ist die erreichbare Temperatur von den Expansionsbedingungen abhängig.

Für die Bedingungen vor und nach der Düse gelten folgende Verhältnisse:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\left(\frac{g}{g-1} \right)} = \left(\frac{n}{n_0} \right)^{(g-1)} = \left(1 + \frac{1}{2} \cdot (g-1) \cdot M^2 \right)^{-1}, \quad \text{G 46}$$

wobei T bzw. T_0 die Temperatur nach bzw. vor der Expansion, p bzw. p_0 der Druck nach bzw. vor der Expansion ist; $M = v/a$ ist die Machzahl (v : Geschwindigkeit des Teilchenflusses, $a = (g \cdot kT/m)^{1/2}$: Schallgeschwindigkeit), n die Dichte des Gases und $g = c_p/c_v$; c_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck, c_v bei konstanten Volumen.

Mit Kenntnis der Abhängigkeit der Machzahl vom Abstand der Düse in Einheiten des Düsendurchmessers lässt sich für jede Raumposition im Strahl die Temperatur, der Druck, die Dichte etc. berechnen.

Die Teilchenflussgeschwindigkeit v wird kurz hinter der Düsenöffnung erreicht und bleibt dann konstant. Verhält sich das expandierende Gas bzw. Gasgemisch ideal, so gilt nach dem Energieerhaltungssatz [GRO 89]:

$$-\frac{1}{2}mv^2 = \Delta H = C_p \cdot \Delta T; \quad \text{G 47}$$

$$\Delta H = \frac{3}{2}kT_{\parallel} + kT_{\perp} + \int_0^T c_{rot} dT + \int_0^T c_{vib} dT. \quad \text{G 48}$$

Dem expandierenden Gas wird nicht nur aus der kinetischen Energie parallel und senkrecht zur Flugrichtung Enthalpie entzogen, sondern auch aus den Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden. Wie stark diese Freiheitsgrade abgekühlt werden, richtet sich danach, ob sie mit der Translationsenergie im Gleichgewicht stehen. Des Weiteren ist die Abkühlung auch von den Expansionsbedingungen bzw. experimentellen Gegebenheiten abhängig.

Betrachtet man einen Überschallmolekularstrahl nach dem Düsenaustritt, so nimmt die Teilchendichte und damit verbunden die Anzahl der Stöße zwischen den Teilchen in diesem Strahl mit steigender Entfernung ab.

An dem Punkt, wo keine Stöße mehr zwischen den Teilchen stattfinden, ist die Endtemperatur des Strahles erreicht. Man spricht auch vom „Free – Flow“ – Gebiet. Wenn die Anzahl der Stöße unter einen kritischen Wert sinkt, d.h. der Abstand von der Düse zu groß wird, stehen die unterschiedlichen Freiheitsgrade nicht mehr im Gleichgewicht miteinander, sondern frieren sukzessiv ein⁴. Die durch die Expansion minimal zu erreichende Vibrationstemperatur stellt eine obere Grenze für die Rotationstemperatur dar, die wiederum die obere Grenze für die Translationstemperatur bildet.

⁴ Auch als „Sudden – Freeze – Modell“ bezeichnet.

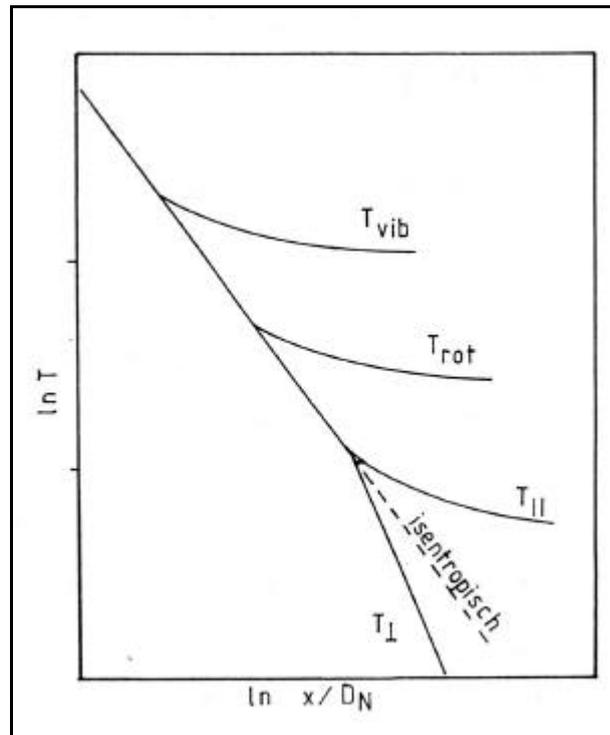


Abbildung 16: Temperatur der Freiheitsgrade in Abhängigkeit vom Abstand in Düsendurchmessern

Eine adiabatische Expansion kühlt am effektivsten die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade ab. Die Vibrationsfreiheitsgrade werden am geringfügigsten abgekühlt.

Zur Veranschaulichung der somit erreichbaren Werte der Freiheitsgrade wird ein Absorptionsspektrum des $N O_2$ - Moleküls gezeigt.

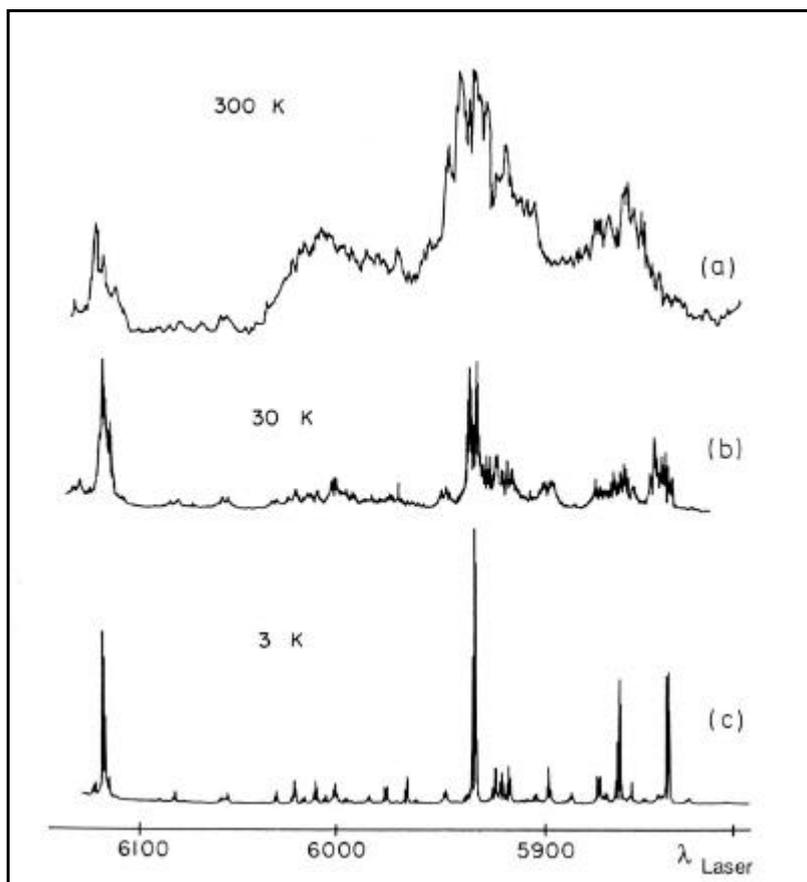


Abbildung 17: Absorptionsspektren des NO_2 – Moleküls bei verschiedenen Rotationstemperaturen [DEM 93]

Die Verwendung von Überschallmolekularstrahlen ist in der Spektroskopie evident, vgl. Abbildung 17. Eine detaillierte Übersicht über Anwendungsmöglichkeiten in der chemischen Analyse hat Hayes [HAY 87] gegeben.

Es gibt grundsätzlich eine wichtige Tatsache in der Spektroskopie, die bei allen Anwendungen in einem Überschallgasstrahlen zu berücksichtigen ist: Bei einem beliebigen Molekül sind nach Abkühlung nur wenige rovibronische Zustände populiert. Im Spektrum lassen sich diese deutlich erkennen.

Solche Zustände sind bei UV – Absorptionsspektren in Lösung nicht sichtbar. Es zeigt sich lediglich eine einhüllende Kurve aller Banden.

Eine Abkühlung ermöglicht also eine selektive Ionisation. Durch die Abkühlung der Translationsfreiheitsgrade kommt es zu einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle, was wiederum zu geringen Impulsunschärfen in der Ionenquelle führt. Somit wird mit dem Einsatz von Überschallgasstrahlen in der Flugzeitmassenspektrometrie ein hohes Massenaufklärungsvermögen erreicht.

3.1.2 Das Ventil

Um einen Überschallsstrahl zu erzeugen, wird im Rahmen des Experimentes ein Ventil der Firma General Valve (Serie 9) eingesetzt.

Dieses Ventil besteht im Wesentlichen aus einer Magnetspule, einem ferromagnetischen Kern, zwei Federn, einem Ventilstößel aus Teflon sowie einer Ventilplatte mit einer Öffnung, vgl. Abbildung 18. Der Durchmesser der Ventilöffnung beträgt 0,8 mm.

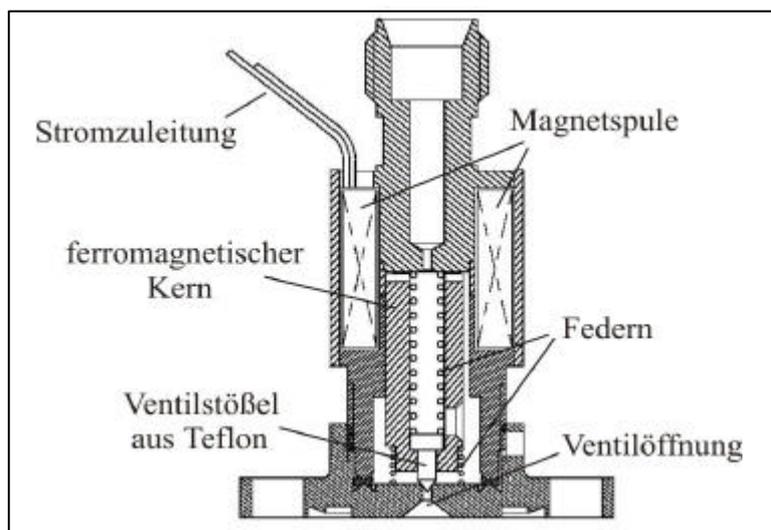


Abbildung 18: Aufbau des verwendeten General Valve Ventils (Serie 9)

Wird eine Spannung (24 V, 500 mA) an die Spule angelegt, werden der Magnetkern und somit der Ventilstößel zurückgezogen. In diesem Augenblick öffnet das Ventil. Der geöffnete Zustand dauert an, solange der Strom durch die Spule fließt.

Für die elektrische Steuerung des Ventils wird ein IOTA ONE Pulsdriver (General Valve) verwendet. Er eröffnet die Möglichkeit der internen bzw. mittels eines TTL – Signals der externen Taktung. Im Vergleich zu einem kontinuierlichen, effusiven Einlasssystem bietet ein gepulster Gaseinlass eine Reihe von Vorteilen:

- Es gelangt weniger Gas in das Vakuum. Ohne dass es zu Einbrüchen im Vakuum kommt, lassen sich für die Dauer des Ionisationsprozesses größere Mengen des Analyten in das Massenspektrometer überführen.
 - Zusätzlich wird durch das Einbringen geringerer Substanzmengen ein besseres Auflösungsvermögen erreicht, vgl. Kapitel 4.
- Das Gemisch aus Trägergas und nichtionisierten neutralen Probenmolekülen wird zwischen den Ventilöffnungszeiten vollständig abgepumpt. Die Wahrscheinlichkeit von Stoßprozessen zwischen den Gasmolekülen und den extern erzeugten Ionen kann verringert werden, vgl. Kapitel 4.
- Durch die hohe Druckdifferenz vor und nach dem Ventil sowie durch die kurzen bzw. schnellen Öffnungszeiten ($\sim 150 \mu\text{s}$) wird eine adiabatische Expansion erreicht. Man erhält somit einen extrem kalten Gasstrahl, der eine schmale Verteilung der inneren Energie der Moleküle aufweist, vgl. Abschnitt 3.1.1.

3.1.3 Untersuchung der Auswirkung des Düsen – Skimmer – Abstandes auf das Ionensignal

Der in diesem Experiment verwendete Skimmer mit der Form eines Hohlkegels hat die Funktion, den mittleren und somit am besten gekühlten Gasstrahl herauszuschälen. Der Durchmesser der oberen Öffnung (1,2 mm) dient dabei als Maß für die in die Ionenquelle eingelassene Gasmenge.

Neben den Ventilöffnungszeiten ist dieses eine weitere unterstützende Maßnahme, den Gasfluss zu regulieren. Die Strahldivergenz des durch den Skimmer in die Ionisationskammer und in die externe Ionenquelle eintretenden Düsenstrahls kann mit der Variation des Abstandes Ventil – Skimmer eingestellt werden.

Ein zu groß gewählter Ventil – Skimmer – Abstand hat jedoch zur Folge, dass nur eine kleine Gasmenge in die Ionisationskammer eingelassen wird. Dieses wirkt sich wiederum negativ auf die Signalintensität aus. Ist das Signal zu schwach, kann ein Speicherprozess über einen längeren Zeitraum nicht mehr beobachtet werden, da die Verluste an Ionen während dieses Prozesses zu hoch sind.

Wird der Abstand allerdings zu gering gewählt, erhöht sich die Strahldivergenz, so dass die eingelassenen Neutralen gegen die Elektroden der Ionenquelle prallen. Die dadurch bedingten Turbulenzen setzen die Kühlung des Gasstrahls herab.

Eine gezielte Anregung der Moleküle ist nicht mehr möglich. Dieses macht sich durch eine Verbreiterung der Absorptionspeaks im Spektrum bemerkbar.

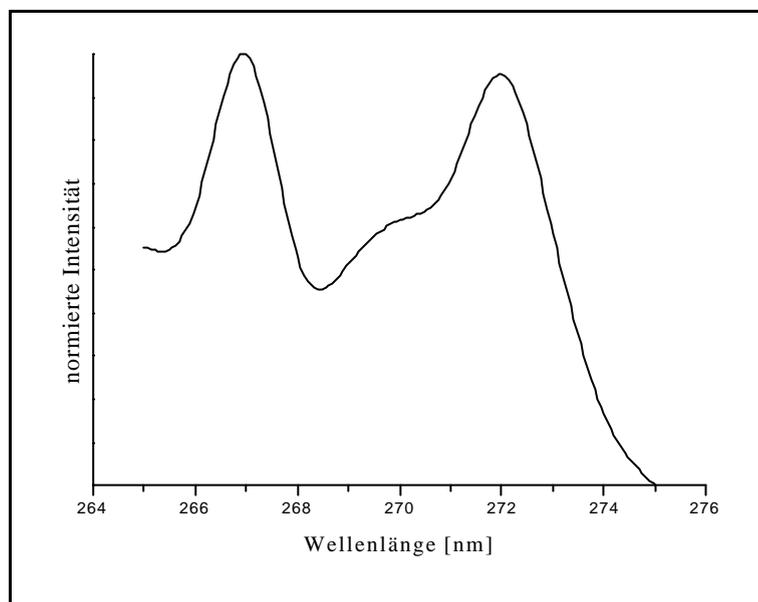


Abbildung 19: Absorptionsspektrum von *p*-Xylol, gemessen mit schlecht gekühltem Gasstrahl

Abbildung 19 zeigt ein schlecht gekühltes Absorptionsspektrum von *p*-Xylol. Man erkennt nur die einhüllende Kurve aller Banden, wie sie auch bei einem Spektrum ohne Kühlung z. B. bei UV-Absorptionsspektren der Verbindung in Lösung vorkommt. Diese durchgeführten Messungen veranschaulichen den in Abschnitt 3.1.1 erläuterten Sachverhalt. Einen direkten Vergleich der Spektren mit und ohne Kühlung zeigt Abbildung 20.

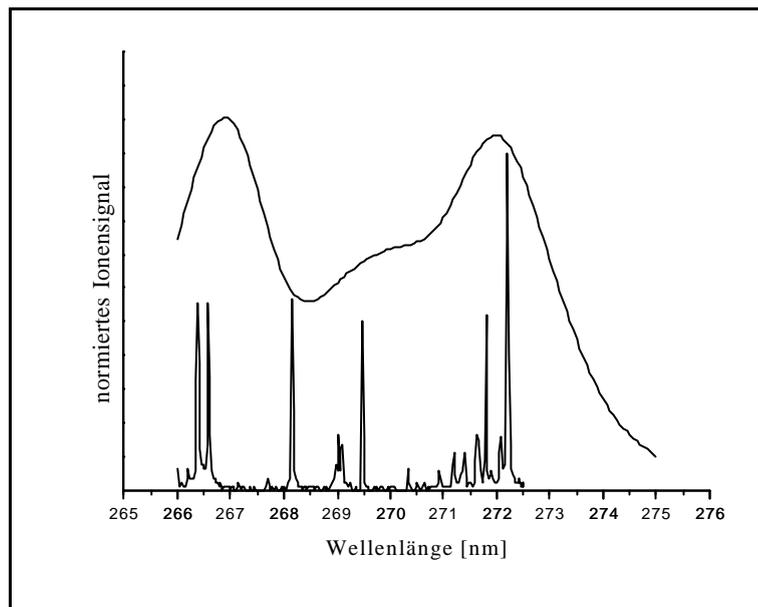


Abbildung 20: *Absorptionsspektrum von p – Xylol.*
Gezeigt sind zwei Spektren in einem Bereich von 266 nm bis 275 nm.
Die obere (einhüllende) Kurve zeigt das Spektrum bei schlechter Kühlung.
Die untere Kurve zeigt den Einfluss eines Überschallgasstrahls
und die damit verbundene sehr gute Kühlung.

Jeder in dieser Abbildung dargestellte Datenpunkt entspricht der Summation hundert einzelner Laserschüsse.

Es ist zu erkennen, dass eine genaue Bestimmung der Lage der Absorptionspeaks bei einem ungekühlten Spektrum nicht möglich ist.

Dieses bedeutet, dass eine selektive Ionisation einer Substanz bzw. einzelne diskrete Zustände nur durch eine Kühlung erreicht werden können. Ist die Summation für einen Datenpunkt abgeschlossen, wird die Wellenlänge des Lasers in 0,05 nm Schritten weitergefahren. Der 0 - 0 – Übergang des p – Xylols wird bei 272,14 nm gemessen. Dieser liegt unter dem von Boesl et al. [BOE 87] bestimmten Wert von 272,18 nm. Diese Abweichung ist auf Kalibrierungsfehler zurückzuführen.

3.1.4 Optimierung des Ventil – Skimmer – Abstandes

Um einen für die Messungen optimalen Abstand zwischen Ventil und Skimmer zu ermitteln, wurde der Quotient $\frac{a}{r}$ (mit a : Abstand Ventil –

Skimmer und r : Radius der Skimmeröffnung) mit dem Quotienten $\frac{a'}{r'}$ (mit a' : Abstand Ventil – Ionisationsort und r' : Radius des divergenten Strahles) gleichgesetzt, vgl. Abbildung 21.

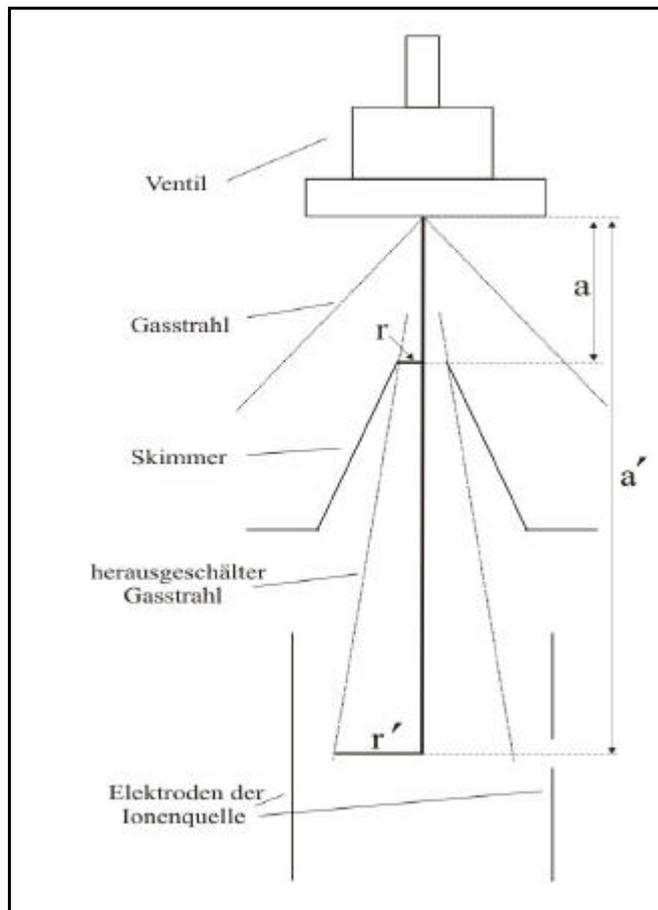


Abbildung 21: Skizze des verwendeten Aufbaus, bestehend aus Ventil, Skimmer und Elektroden der Ionenquelle mit den für die Abschätzung der Strahldivergenz notwendigen Abständen

Die sich aus dieser Beziehung ergebenden Werte für r' sind in Abbildung 22 bei gleichzeitiger Variation des Ventil – Skimmer – Abstandes grafisch dargestellt (Strahlensatz).

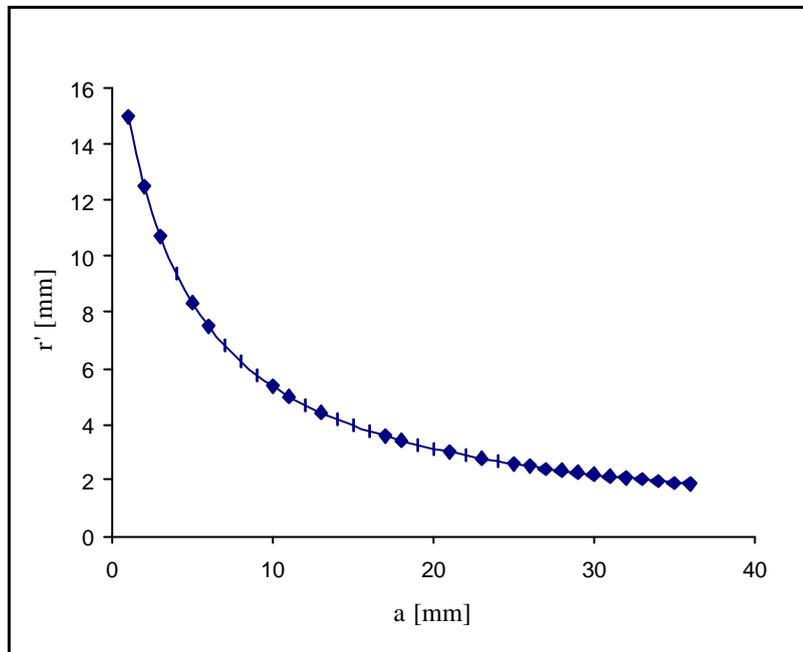


Abbildung 22: Zusammenhang zwischen Abstand Ventil – Skimmer (a) und Radius des divergenten Gasstrahls (r') bei konstantem Abstand zwischen Skimmer und Ionisierungsort

Zu erkennen ist, dass sich der Radius r' des divergierenden Gasstrahls in der externen Ionenquelle für größere Abstände zwischen Ventil und Skimmer asymptotisch einem Grenzwert nähert. Ab $a = 30\text{mm}$ kann r' als konstant betrachtet werden.

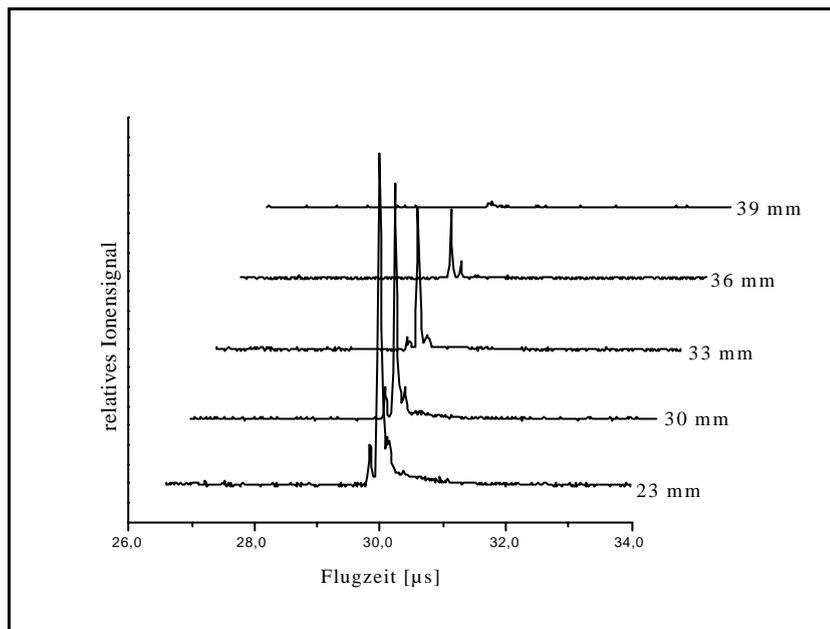


Abbildung 23: *Abhängigkeit der Intensität des Ionensignals von Benzol bei Vergrößerung des Ventil – Skimmer – Abstandes*

Die in diesem Zusammenhang erstmalig durchgeführten Messungen bei einer Speicherzeit $T_S = 18 \mu\text{s}$ zeigten eine hohe Signalintensität für diesen Wert, die erst ab einem Ventil – Skimmer – Abstand $a > 30 \text{ mm}$ stark abnahm, vgl. Abbildung 23. Aus den vorangegangenen Untersuchungen ergibt sich somit ein optimaler Ventil – Skimmer – Abstand von 30 mm, um ein Optimum zwischen Strahldivergenz r' und eingelassener Gasmenge zu erhalten.

3.2 Das Lasersystem und der optische Aufbau

Für die durchgeführten Messungen wurden zwei gepulste Laser eingesetzt. Bei dem ersten Laser handelt es sich um einen Nd: YAG (Surelite II) gepumpten Farbstofflaser (Scanmate, Lambda Physik). Die Pulsdauer dieses Farbstofflasers beträgt nach Datenblatt 7 ns. Als Farbstoff wurde Coumarin 153 in Methanol verwendet (Tuning Range: 522 nm – 600 nm).

Bei einer Pumpleistung von ~ 20 mJ erhält man nach Frequenzverdopplung⁵ UV – Licht von ~ 1 mJ.

Zur Untersuchung der Fragmentierungsprozesse wurde dieser Laserstrahl durch eine Linse ($f = 200$ mm) fokussiert und mit Hilfe einer Schablone durch ein Fenster in die Ionisationskammer und somit mittig durch die externe Ionenquelle geleitet.

Für die Photoionisationseffizienzmessungen wurde ein zweiter Laser verwendet. Dafür wurde das MOPO 790 – System (Master – Oszillator – Power – Oszillator) eingesetzt. Dieses System wird durch einen Nd: YAG Laser Pro 230 (Spectra Physics) gepumpt. Das MOPO – System ist in einem großen Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums durchstimmbare. Durch die Frequenzverdopplereinheit FDO – 900 (Spectra Physics) steht ein Wellenlängenbereich im UV von 230 nm bis 350 nm zur Verfügung. Größere Leistungsschwankungen im Scanbetrieb konnten bei diesem System vermieden werden, da die Tables für einen kleinen Wellenlängenbereich (< 4 nm) geschrieben wurden.

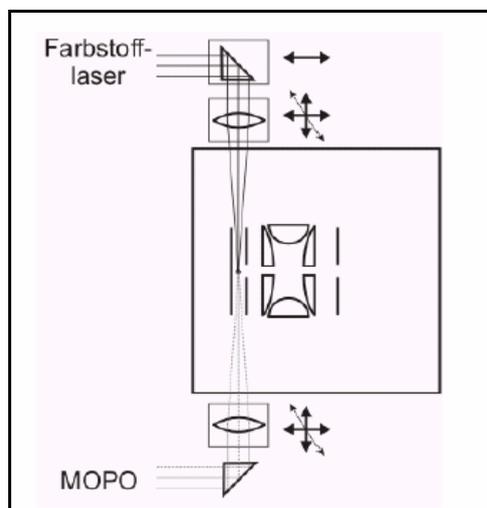


Abbildung 24: Optischer Aufbau mit eingezeichneten Strahlengängen

⁵ Die Frequenzverdopplung erfolgt durch ein BBO 1 – Kristall.

Eine Draufsicht auf die Ionisationskammer verdeutlicht den Strahlengang der Laser (Abbildung 24). Diese kreuzen sich in der Mitte der externen Ionenquelle. Hierbei wurde der zweite Laserstrahl defokussiert, um ein größeres Ionisationsvolumen in der Mitte der externen Ionenquelle zu erhalten.

Ein Zwei – Farben – Zwei – Photonen – Prozess ließ sich durch folgende Maßnahmen realisieren:

- a) Beide Laser wurden synchronisiert, um ein zeitgleiches Schießen der Laser zu erreichen.
- b) Die Intensität des ersten Laserstrahls wurde so weit abgeschwächt, bis das von ihm erzeugte Ionensignal verschwunden war.
- c) Die Wellenlänge des zweiten Lasers wurde nichtresonant eingestellt, so dass auch dieses Ionensignal verschwand.

Die sich kreuzenden Laserstrahlen erzeugten nun gemeinsam ein Ionensignal, das sich in seiner Intensität durch ein zeitliches Delay optimieren ließ, vgl. Kapitel 2, Abschnitt 2.2.5.

Kapitel 4

Die Entwicklung einer externen Ionenquelle

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem Aufbau einer externen Ionenquelle.

Ausgehend von der kritischen Betrachtung der herkömmlichen Methode, die interne Ionisierung, wird die Versuchsanordnung mit selbst entwickelter externer Ionenquelle beschrieben. Messergebnisse werden zunächst deskriptiv dargestellt. Anschließend werden diese diskutiert und zu Umbauzwecken ausgewertet.

4.1 Nachteile der herkömmlichen Versuchsanordnungen

In herkömmlichen experimentellen Versuchsanordnungen ließ man die zu untersuchende Substanz in den Probenraum (Ionenfalle) ein. Dabei wurde der Laser zur Ionisation durch eine Bohrung an der Ringelektrode geleitet, siehe Abbildung 25. Um die Ionen über einen längeren Zeitraum auf stabilen Trajektorien zu halten, ließ man zusätzlich Puffergas in die Ionenfalle ein.

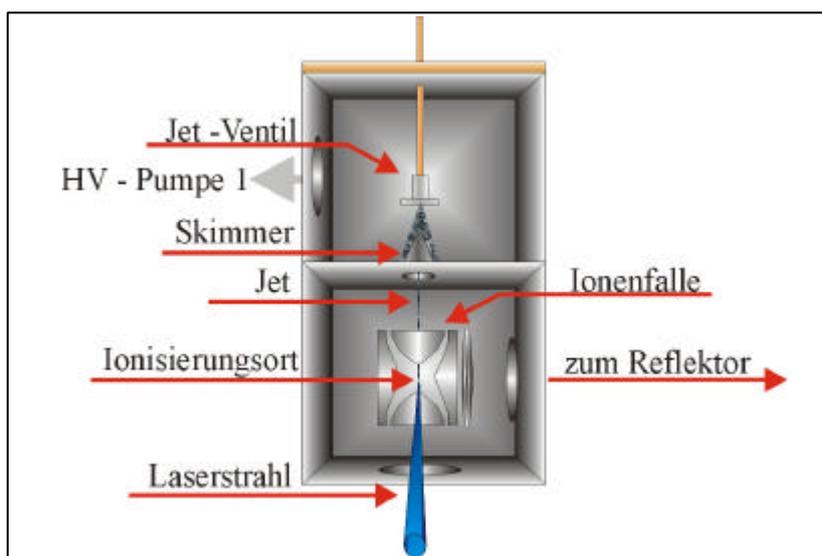


Abbildung 25: Schematischer Aufbau der Einlasskammer und Ionenfallenkammer bei interner Ionisierung. Der Laserstrahl wird durch eine Bohrung an der Ringelektrode geführt.

Durch diese interne Ionisierung konnten durch Stöße der Ionen mit den Neutralen bzw. dem Puffergas Reaktionsmechanismen induziert werden. Bei dieser Methode wirken sich die eingelassenen Neutralen sowie das verwendete Puffergas negativ auf die Kinetik der gespeicherten Ionen aus.

4.2 Der Umbau zur externen Ionisierung: Umbau I

Eine Möglichkeit, unimolekulare Reaktionen ohne störende Einflüsse zu untersuchen, bietet eine externe Ionisierung. Um die damit verbundenen induzierten Fragmentierungen während der Messungen zu vermeiden, musste zum einen auf das Puffergas verzichtet werden. Zum anderen war es notwendig, die Ionen orthogonal zum Überschallgasstrahl abzuziehen, damit die Neutralen sowie das Trägergas nicht in die Ionenfalle gelangen.

Der Umbau der experimentellen Anordnung, mit dessen Hilfe nun eine externe Ionisierung der eingelassenen Neutralen ermöglicht wurde, beschränkte sich zunächst auf die Versetzung des Ventils. Der Molekularstrahl verlief dadurch vor der Ionenfalle durch die Mitte der Elektroden der externen Ionenquelle, vgl. Abbildung 26.

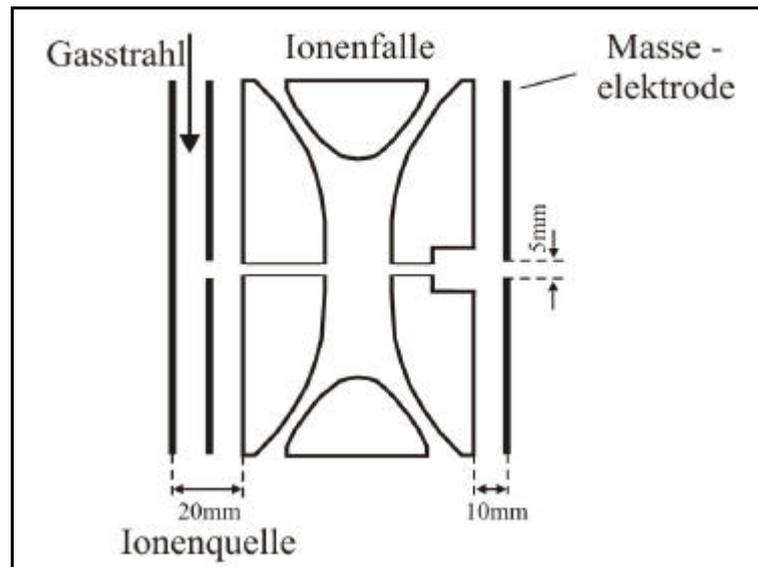


Abbildung 26: Skizze der in der Ionisationskammer befindlichen experimentellen Anordnung nach dem Umbau

Der prinzipielle Aufbau der in dieser Arbeit entwickelten neuen einstufigen externen Ionenquelle ist relativ einfach. Sie besteht aus einer kreisförmigen Ringelektrode und einer ringförmigen Beschleunigerelektrode, die eine zentrische Bohrung von 5 mm aufweist. Der Abstand zwischen den Elektroden der externen Ionenquelle (Repeller- und Beschleunigerelektrode) sowie zwischen Beschleunigerelektrode und erstem Endcap der Ionenfalle betrug 10 mm. Die Spannungen an den Elektroden der Ionenquelle wurden während dieser und der folgenden Untersuchungen konstant gehalten. Die Spannungen an den Elektroden der Ionenfalle wurden gepulst verändert.

Eine ausführlichere Untersuchung des Zusammenspiels der externen Ionenquelle und der Ionenfalle findet in Kapitel 8 statt.

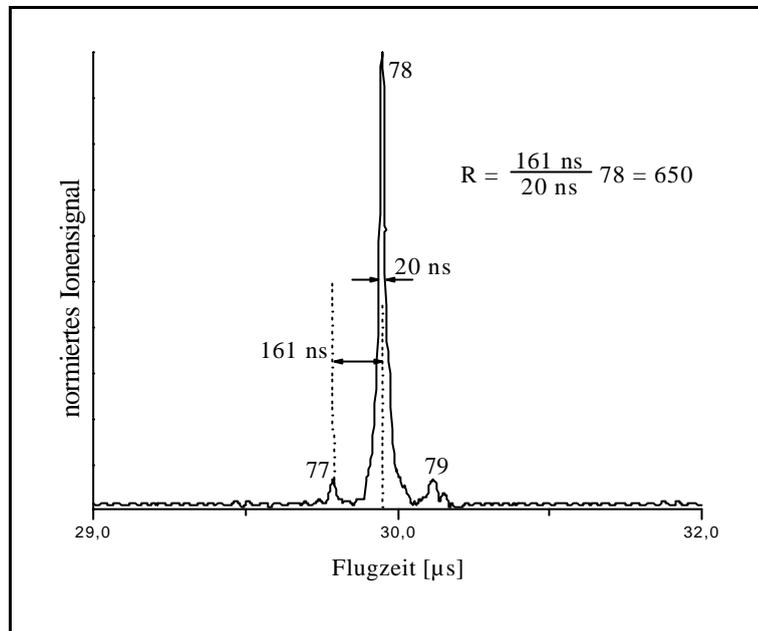


Abbildung 27: Benzolspektrum bei einer Speicherzeit $T_S = 18 \mu\text{s}$

Messungen mit diesem Aufbau an Benzol ergaben ein Massenauflösungsvermögen von $R = 650$ bei einer Speicherzeit von $18 \mu\text{s}$, vgl. Abbildung 27. Die Intensität des Peaks der Masse $m = 78$ war mit 90 mV relativ gering im Vergleich zu Experimenten mit interner Ionisierung. Da die Intensität der zu untersuchenden metastabilen Ionen maximal 10% der Vorläuferionen erreichten, konnten mit diesem Umbau zunächst keine Untersuchungen zur Kinetik über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden.

4.3 Ergänzung einer Ablenkelektrode: Umbau II

Ziel der zweiten Umbauphase war es, die Signalintensität der Vorläuferionen zu erhöhen. Mit Hilfe einer $x - y$ - Elektrode sollte untersucht werden, ob eine Ablenkung des Ionenstrahls nach dem Verlassen der Ionenquelle die Anzahl der gespeicherten Ionen in der Falle deutlich erhöhen könnte.

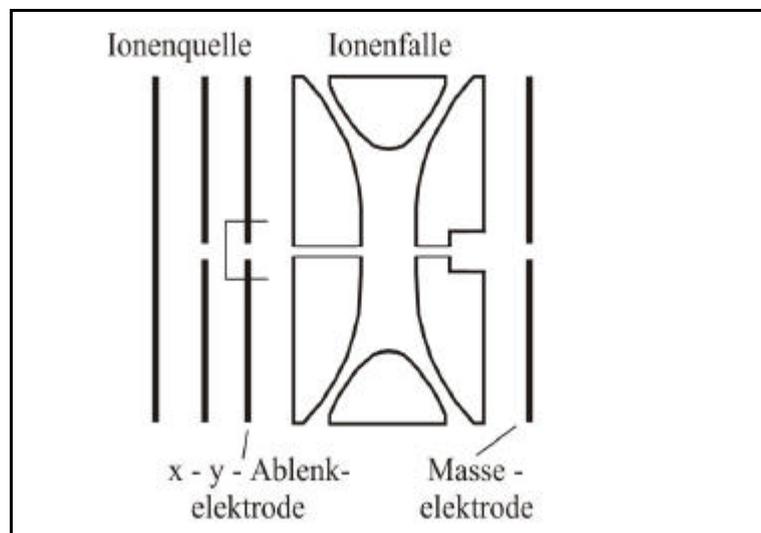


Abbildung 28: Aufbau der experimentellen Anordnung mit einer $x - y$ - Ablenkelektrode zwischen Ionenquelle und Ionenfalle.
Der Abstand der Elektroden betrug jeweils 10 mm.

Die $x - y$ - Ablenkelektrode wurde zwischen Beschleunigerelektrode der Ionenquelle und dem ersten Endcap gesetzt, siehe Abbildung 28. Die Ablenkelektrode besaß hierbei die Funktion, die aus der Quelle austretenden Ionen in ihrer $x - y$ - Position zu verändern. Hierdurch sollten mehr Ionen in die Falle gelangen.

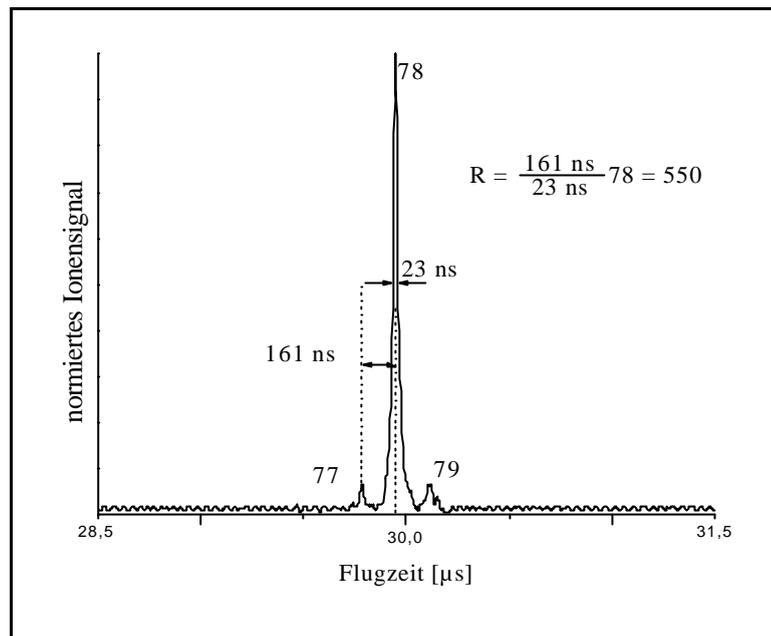


Abbildung 29: Unter Verwendung einer Ablenkelektrode gemessenes Benzolspektrum bei einer Speicherzeit $T_S = 18 \mu\text{s}$

In den nun durchgeführten Messungen konnte bei einer Speicherzeit von $T_S = 18 \mu\text{s}$ und einem gering veränderten Massenaufklärungsvermögen von $R = 550$ eine Intensitätssteigerung des Vorläuferionensignals erreicht werden. Diese Steigerung belief sich jedoch lediglich auf einen Wert von 10 bis 15% gegenüber den vorangegangenen Messungen.

Eine mögliche Erklärung hierfür liefert ein zu großer Streuwinkel der aus der Ionenquelle austretenden Ionen. In diesem Fall nähert sich nur ein geringer Anteil der Ionen der z – Achse nah genug, um in die Ionenfalle zu gelangen.

Die Überprüfung dieses Sachverhaltes erforderte eine weitere Umbaumaßnahme der Versuchsanordnung, die im Folgenden beschrieben wird.

4.4 Ergänzung einer elektrischen Linse: Umbau III

Um die Ionen nach Verlassen der Ionenquelle zu bündeln und somit deren Streuwinkel beim Eintritt in die Ionenfalle zu minimieren, wurde die Ablenkelektrode im experimentellen Aufbau durch eine elektrische Linse ersetzt, vgl. Abbildung 30.

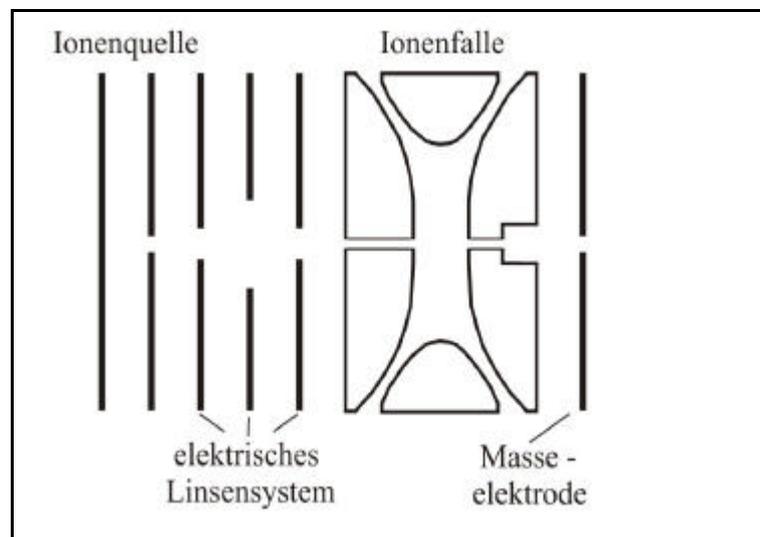


Abbildung 30: Aufbau der experimentellen Anordnung mit einer elektrischen Linse zwischen Ionenquelle und Ionenfalle zur Bündelung der aus der Quelle austretenden Ionen. Der Abstand der Elektroden betrug jeweils 10 mm.

Gegenüber den in Abschnitt 4.2 durchgeführten Messungen ergab sich mit dieser Anordnung eine 20-prozentige Intensitätssteigerung des Vorläuferionensignals. Die erreichte Steigerung ließ somit vermuten, dass die Aufweitung des Ionenstrahls durch den Einsatz der elektrischen Linse kompensiert worden war.

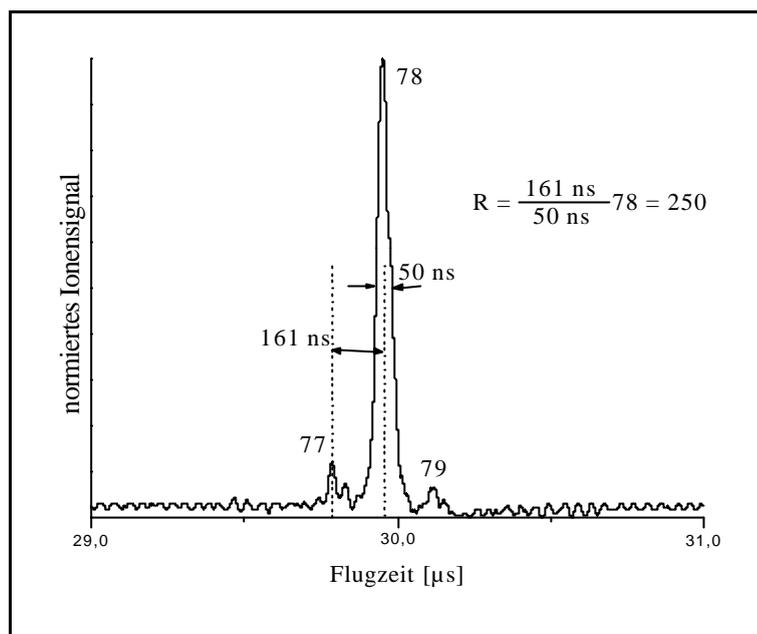


Abbildung 31: Bestimmung des Auflösungsvermögens am gemessenen Benzolspektrum bei einer Speicherzeit $T_S = 18\mu\text{s}$ unter Verwendung eines elektrischen Linsensystem zur Bündelung der Ionen.

Gleichzeitig verringerte sich die Massenauflösung allerdings auf $R \approx 250$, vgl. Abbildung 31. Dieser Umstand ließ sich auf den vergrößerten Abstand der Ionenquelle zum ersten Endcap zurückführen: Die neutralen Probenmoleküle wurden mit Hilfe eines Laserstrahls ionisiert, der eine endliche Ausdehnung besaß. Hierdurch entstand eine Ionenwolke, deren Größe dem Laserstrahldurchmesser entsprach. In dieser erfuhren die Ionen, die sich entlang der z – Achse befanden, unterschiedliche Abzugspotentiale.

Die Ionen, die ein höheres Abzugspotential aufweisen, bewegen sich auf Grund ihrer höheren kinetischen Energie schneller als solche, die nur eine geringe Energie besitzen. Auf der z – Achse existiert somit ein Punkt (time – focal – point), an dem die schnelleren die langsameren Ionen überholen. Dieser time – focal – point befindet sich bei einer einstufigen externen Ionenquelle in doppelter Entfernung zur Beschleunigerelektrode als der Ioinisierungsort.

Diese Lage des Fokuspunktes änderte sich während der Umbauphasen nicht, da der Elektrodenabstand der Ionenquelle konstant gehalten wurde. Da es sich um eine einstufige Ionenquelle handelt, ist dieser Punkt unabhängig von den anliegenden Spannungen.

Durch das Einsetzen zusätzlicher Elektroden zwischen externer Ionenquelle und Ionenfalle wurde allerdings die Falle in der experimentellen Anordnung nach hinten gerückt, so dass sich der time – focal – point vom Fallenmittelpunkt weiter entfernte.

Der Zusammenhang zwischen der starken Abnahme des Auflösungsvermögens und einem vergrößerten Abstand der Ionenquelle zum ersten Endcap ist für die vorgenommenen Messungen aus Tabelle 1 ersichtlich. Eine genauere Erläuterung dieser Beziehung und weiterer Auswirkungen erfolgt in Abschnitt 4.6.

Umbau	Abstand [mm]	Auflösungsvermögen R
1	1	650
2	2	550
3	4	250

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Auflösungsvermögen und Abstandsänderung

4.5 Korrektur der Elektrodenabstände: Umbau IV

Als nächster Schritt wurden die planparallel angeordneten Elektroden der Ionenquelle in einem Abstand von 40 mm angeordnet, vgl. Abbildung 32.

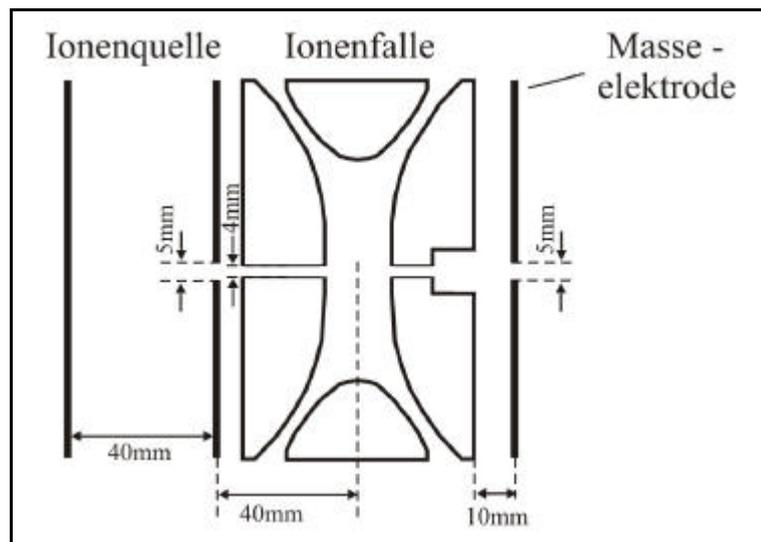


Abbildung 32: Aufbau der Ionenquelle mit optimierten Elektrodenabständen der Ionenquelle und Ionenfalle

Dieser Abstand ermöglichte die Fokussierung der Ionen im Zentrum der Ionenfalle, um eine bessere Auflösung des Ionensignals zu erreichen, siehe Abbildung 33.

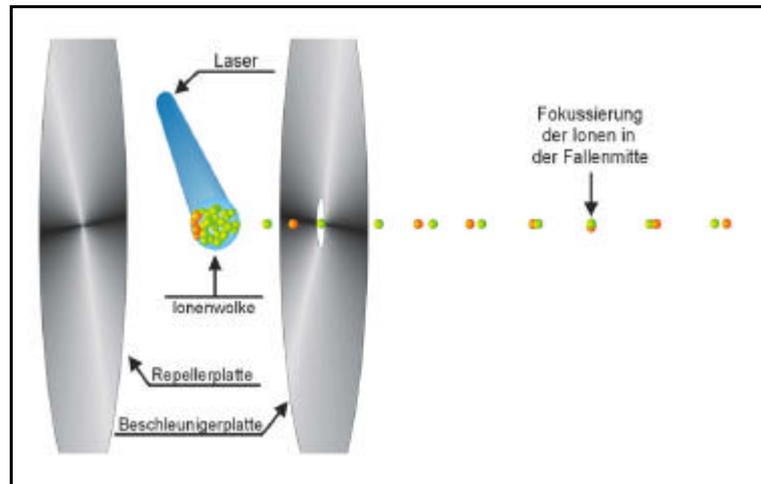


Abbildung 33: Externe Ionenquelle: Die Abbildung zeigt den Aufbau der externen Ionenquelle mit der Fokussierung der am Ionisierungsort entstandenen Ionen, die in der Ionenwolke abhängig vom Entstehungsort ein unterschiedliches Potential aufweisen.

Mit Hilfe dieser Anordnung konnte im Vergleich zum ersten Umbau das Massenaufklärungsvermögen von ca. 650 auf ca. 1160 fast verdoppelt werden, vgl. Abbildung 34.

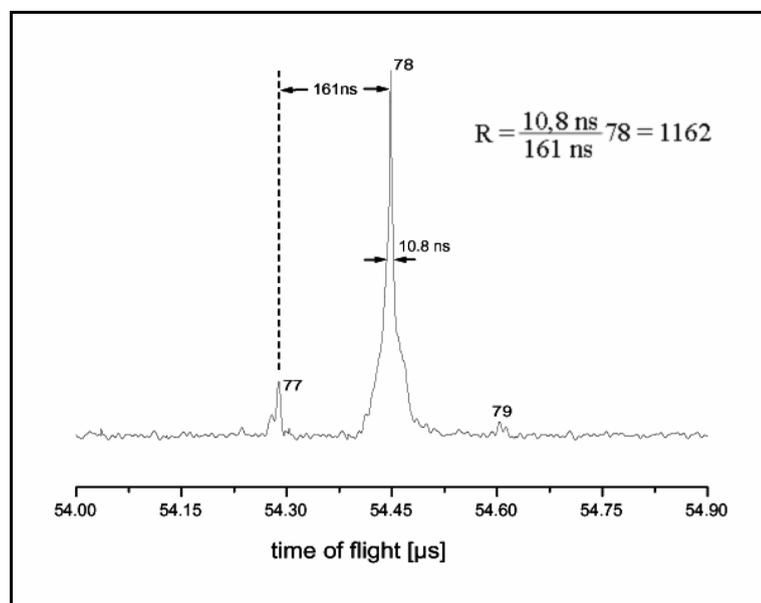


Abbildung 34: Bestimmung des Auflösungsvermögens des optimierten Aufbaus bei einer Speicherzeit $T_s = 18 \mu\text{s}$ (Benzol)

Gleichzeitig gelangte durch den geringeren Abstand Beschleuniger-
elektrode – erstes Endcap (5 mm) eine höhere Anzahl Ionen in die Falle,
so dass auch die Signalintensität des Vorläuferions auf einen Wert von
300 mV anstieg. Das heißt, dass der Streuwinkel der aus der externen
Ionenquelle austretenden Ionen durch die Verkleinerung des Abstandes
keinen großen Einfluss auf die in die Ionenfalle eintretenden Ionen mehr
zeigt.

Diese Ergebnisse belegen, dass die vorgenommenen Umbaumaßnahmen
die negativen Einflüsse auf die Ionen zunächst erfolgreich minimiert
haben.

4.6 Die Auswirkungen des Jets auf die Flugbahn der Ionen in der externen Ionenquelle

Da die Probenmoleküle durch adiabatische Expansion (vgl. Abschnitt 3.1.1) mit Überschallgeschwindigkeit in die Ionenquelle eingelassen werden, besitzen die Neutralen eine Geschwindigkeitskomponente v_y in y – Richtung.

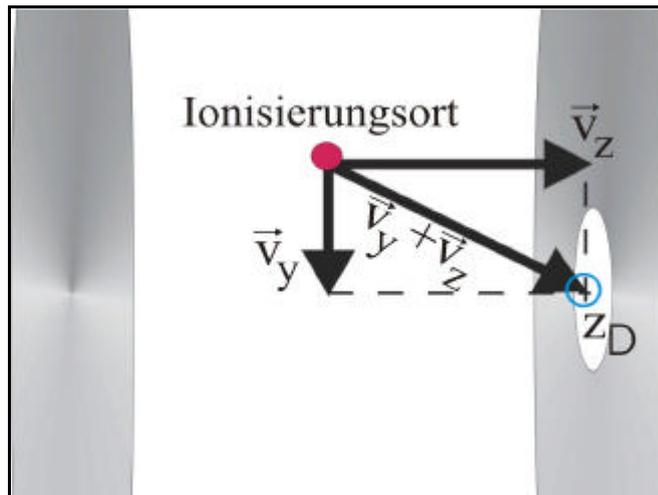


Abbildung 35: *Kräfteparallelogramm eines Massenpunktes bei einem Potential in der Mitte der Ionenquelle (Ionisierungsort = rot). Der Punkt, an dem die Ionen die Beschleunigerplatte passieren, wird mit z_D bezeichnet.*

Da der Abzug der Ionen orthogonal zum Gasstrahl erfolgt, liegt der Ionisierungsort oberhalb der zentrischen Bohrung der Beschleunigerplatte. In Abbildung 35 ist das Kräfteparallelogramm für ein Ion dargestellt. Aufgrund des Feldgradienten im Elektrodenzwischenraum setzt sich die Flugbahn eines ionisierten Moleküls aus einer Addition mehrerer Kräfteparallelogramme für jede elektrische Feldlinie zusammen (Superpositionsprinzip).

Die theoretisch bestimmte Flugbahn eines Ions in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz der Elektroden ist in Abbildung 36 dargestellt.

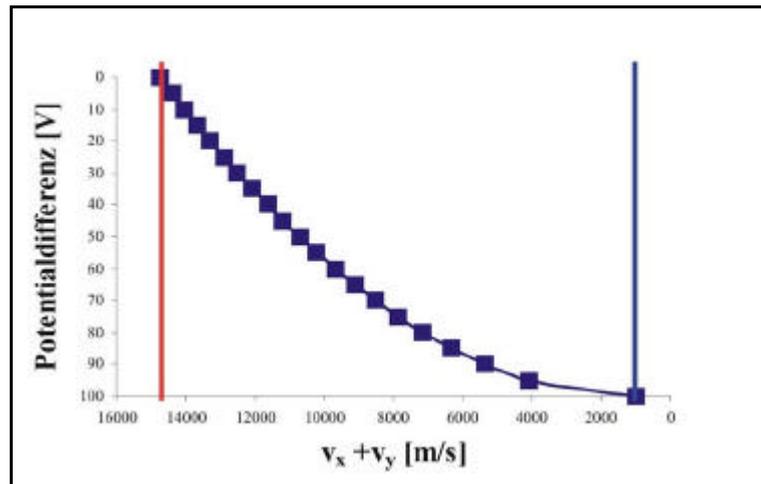


Abbildung 36: Theoretische Flugbahn einer Punktladung in der externen Ionenquelle. Dargestellt ist die Potentialdifferenz (normiert auf das Potential der Repellerelektrode) zwischen Ionisierungsort und Beschleunigerelektrode. Die rote Markierung zeigt den Ionisierungsort. Die blaue Markierung steht für die Oberfläche der Beschleunigerplatte (z_D).

Um den Effekt zu minimieren, dass die nicht ionisierten Probenmoleküle die Ionen auf ihrer Flugbahn durch Stöße behindern, wurden der Abstand der Düse zum Skimmer, der Durchmesser der Skimmeröffnung sowie der Elektrodenabstand aufeinander abgestimmt.

Zusätzlich wurde durch die Vergrößerung des Elektrodenabstandes der Feldgradient schwächer, was den auftretenden Spannungsschwankungen der Versorgungsgeräte entgegenwirkte.

Der oben eingeführte Fokuspunkt in der Falle spielt für das Speichern der Ionen eine große Rolle, da diese in der Mitte der Ionenfalle in diesem „Punkt“ (z_F) annähernd die gleichen Startbedingungen für die Säkularbewegung besitzen.

Die Ionen der Ionenwolke, die in die Ionenfalle eingekoppelt werden, besitzen durch ihre unterschiedlichen Anfangsbedingungen in der

externen Ionenquelle verschiedene Startpositionen und damit verbunden unterschiedliche kinetische Energien beim Abzug.

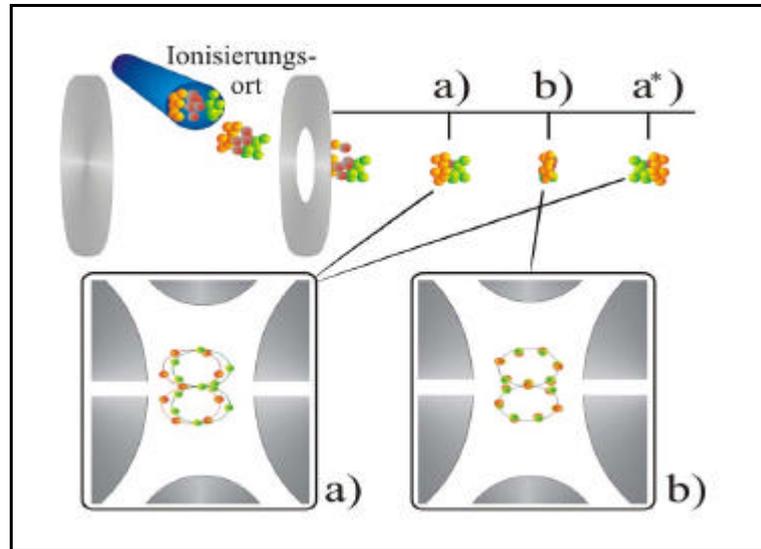


Abbildung 37: a): Die unterschiedlichen Abzugspotentiale nehmen Einfluss auf die Säkularbewegung der Ionen in der Ionenwolke.
b): Im Fokuspunkt z_F haben die Ionen gleiche Startbedingungen und bewegen sich auf stabilen Trajektorien.

In Abbildung 37 wird der Einfluss der Überschussenergie auf die Ionentrajektorien während der Einkoppelsituation deutlich. Die unterschiedlichen Startbedingungen haben eine Verschlechterung der Speicherbedingungen und damit des Auflösungsvermögens zur Folge.

Drückt man die relative Breite der Flugzeitverteilung eines Ionenpaketes (Ionenwolke) in der Driftstrecke durch eine Taylor – Entwicklung mit Termen der relativen Verteilung der kinetischen Energie U aus, so erhält man

$$\frac{\Delta t}{t} = a \frac{\Delta U}{U} + b \left(\frac{\Delta U}{U} \right)^2 + c \left(\frac{\Delta U}{U} \right)^3 + \dots$$

Für die externe Ionenquelle (einstufige Ionenquelle) existiert ein Ort auf der feldfreien Driftstrecke (Strecke: Ionenquelle – Ionenfalle), an dem der Koeffizient a Null ist. An dieser Stelle gilt:

$$\frac{dt}{dz_s} = 0,$$

wobei z_s der Startpunkt und t die Flugzeit ist. Die Strecke bis zum Fokuspunkt z_F (Ortsfokus) entspricht dem doppelten Abstand der Strecke Ionisierungsort z_s und der Beschleunigerelektrode. Hinter der externen Ionenquelle befindet sich die Ionenfalle, vgl. Abbildung 38.

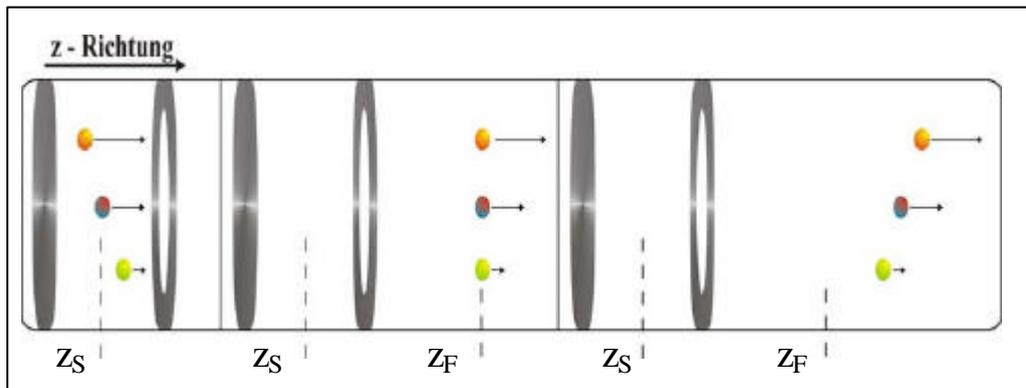


Abbildung 38: Ortsfokus der externen einstufigen Ionenquelle.
 z_s ist der Startpunkt der Ionen,
 z_F ihr Fokuspunkt (time – focal – point).

Kapitel 5

Die Ionenfalle

Die Ionenfalle ist für die zeitabhängige Reaktionskinetik in der Massenspektroskopie ein unentbehrliches Tool. Sie wird in vielen Bereichen dieses Forschungsgebietes eingesetzt.

Im Folgenden werden der Aufbau dieser Ionenfalle sowie die verschiedenen Phasen, in die der gesamte Speichervorgang unterteilt werden kann, behandelt. Es folgen Untersuchungen zur zeitlichen Veränderung der RF – Spannung sowie vertiefende Messungen des Ionensignals bei unterschiedlichen Wartezeiten.

5.1 Aufbau der Ionenfalle

Die Ionenfalle⁶ besteht aus einem ersten und zweiten Endcap sowie der dazwischen liegenden Ringelektrode. Die Elektroden haben an der Innenseite eine hyperbolische Form, vgl. Abbildung 39. Der Abstand der Endcaps beträgt 10 mm. Für die Ringelektrode ergibt sich nach G 10 ein Innendurchmesser von 20 mm.

⁶ Ein Bild der verwendeten Ionenfalle findet sich in Anhang II.

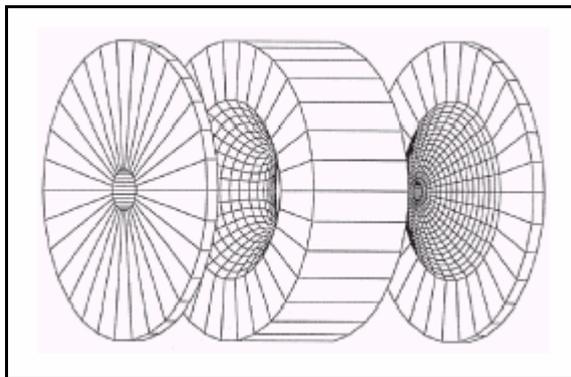


Abbildung 39: Elektrodenform der Quadrupolionenfalle

Das erste Endcap besitzt für die einfliegenden Ionen eine zentrische Bohrung von 4 mm Durchmesser. Für den Ionenaustritt weist das zweite Endcap eine Öffnung von 2 mm auf. Da die Ionenfalle ursprünglich für eine interne Ionisierung konstruiert wurde, ist die Ringelektrode mit je zwei sich gegenüberliegenden Lochpaaren für den Gaseinlass und den Einsatz eines Lasers zur Ionisation versehen.

Eine weitere Elektrode befindet sich hinter dem zweiten Endcap. Durch diese erreicht die Ionenfalle die Funktion einer zweistufigen Ionenquelle. Diese Elektrode ermöglicht eine Fokussierung der Ionen auf den Detektor, womit ein höheres Auflösungsvermögen erreicht werden konnte [UPH 02].

Alle verwendeten Elektroden sind am Rand mit vier Bohrungen versehen. So lassen sie sich auf vier auf dem Vakuumdeckel montierten Teflon – Gewindestangen (elektrisch nicht leitend) fixieren. Die Elektrodenabstände werden ebenfalls durch Teflonringe realisiert.

Die elektrische Verschaltung der einzelnen Elektroden wird in Abbildung 40 dargestellt.

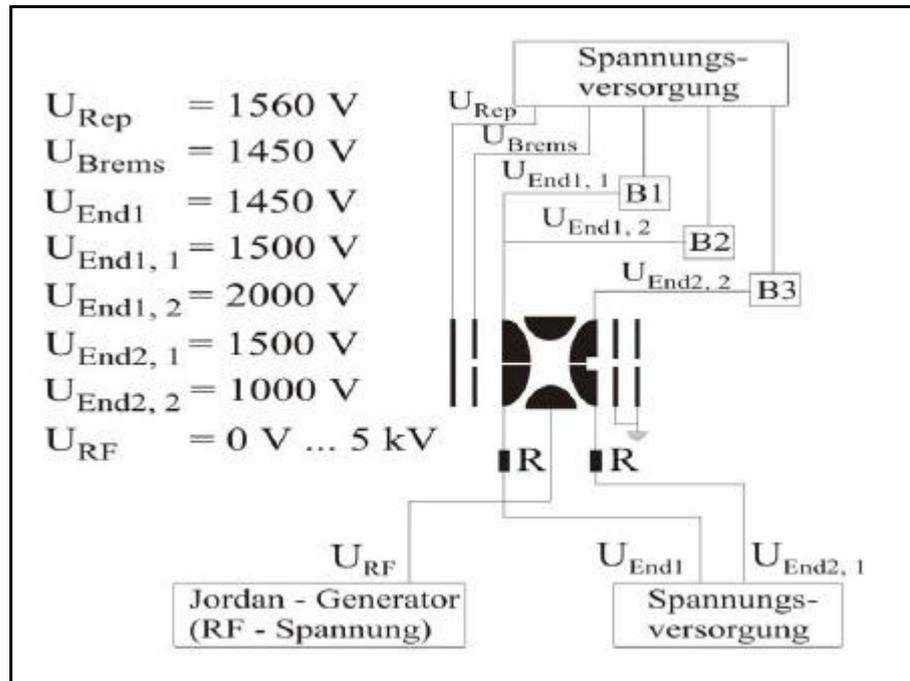


Abbildung 40: Elektrisches Schaltbild der Ionenquelle mit anschließender Ionenfalle⁷

Die Elektroden der Ionenquelle liegen auf statischem Potential. Für den „normalen“ Betriebsmodus (ohne Falle) beträgt das Potential an der Repellerelektrode 1670 V, das der Beschleunigerelektrode 1003 V. Wird für die Messungen die Ionenfalle eingesetzt (Speichermodus), besitzt die Repellerelektrode ein Potential von 1560 V und die Beschleunigerelektrode ein Potential von 1450 V. Die für den Speichermodus an der externen Ionenquelle anliegenden Potentiale werden auch bei unterschiedlichen Massen nahezu konstant gehalten. Die Einkopplung in die Falle wird über die Veränderung der Einkoppelzeit gesteuert.

⁷ Ein Schaltbild des gesamten Experimentes findet sich in Anhang I.

5.2 Die Einkopplung

In diesem Abschnitt wird die Kombination aus externer Ionenquelle und Ionenfalle während der Einkopplungsphase dargestellt und diskutiert. Mit der Einkopplung werden hierbei der Abzug aus der externen Ionenquelle sowie der Eintritt der Ionen in die Falle bezeichnet.

Durch eine Potentialdifferenz zwischen Repellerelektrode und Beschleunigerelektrode in der Ionenquelle fliegen die Ionen auf der z-Achse in Richtung Falle und werden abgebremst. In der Fallenmitte kommen sie zum Stillstand.

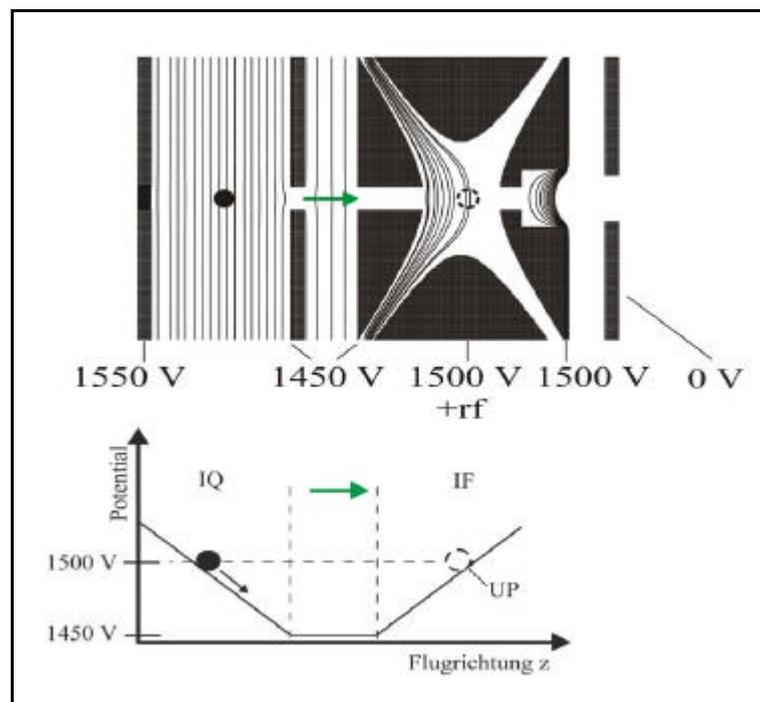


Abbildung 41: Potentialverhältnisse bei der Einkopplung.
Die Potentiale im Ionenquellenbereich (IQ), in der beschleunigungsfreien Driftstrecke (grüner Pfeil) und der Ionenfallenbereich (IF) sind eingezeichnet.

An diesem Ort haben die Ionen ihre gesamte kinetische in potentielle Energie umgewandelt, da das Potential am Ionisierungsort mit dem Potential im Fallenzentrum übereinstimmt, vgl. Abbildung 41.

Bei dieser Betrachtung handelt es sich jedoch um den Idealfall. In praxi lässt sich die durch den Jordan – Generator bedingte RF – Spannung nur für eine gewisse Zeit ausschalten und ist somit während der Einkopplung vorhanden.

Durch ihre Amplitude erhalten die Ionen eine zusätzliche kinetische Energie beim Eintritt in die Falle. Damit haben die Ionen eine veränderte Startposition zu Beginn des Speicherprozesses.

5.3 Der Speicherprozess

Die unterschiedlichen Startpositionen der Ionen beim Speichern (siehe Abschnitt 5.1) haben einen negativen Einfluss auf die Ionentrajektorien während des Speichervorganges. Theoretisch behandelt wurden diese in Kapitel 2 Abschnitt 2.1.6.1.

Der Speichervorgang wird durch das Hochschalten des ersten Endcaps von 1456 Volt auf 1500 Volt eingeleitet. Der Verlauf der Equipotentiallinien zeigt die mit dem Programm *SIMION 3.0* durchgeführte Simulation, vgl. Abbildung 42.

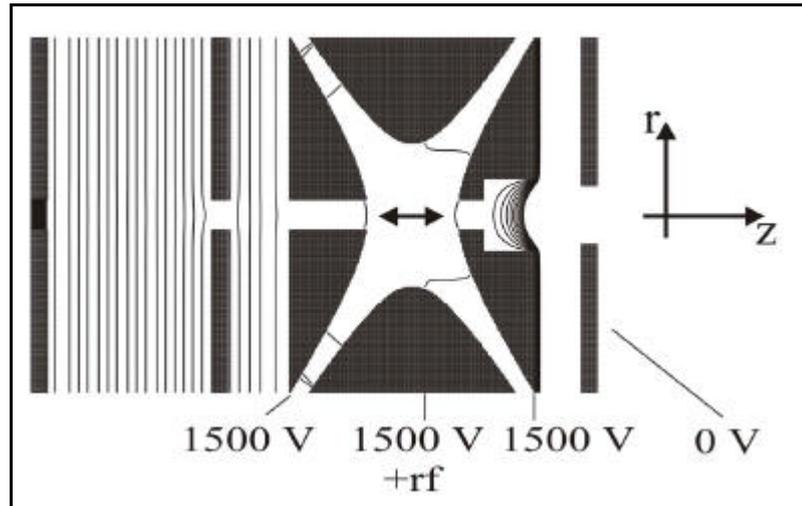


Abbildung 42: Equipotentiallinien zum Zeitpunkt des Speicherns

Bedingt durch die gepulste Spannungserhöhung erhalten die Ionen eine zusätzliche kinetische Energie in z – Richtung. Die Folge ist eine zusätzliche periodische Bewegung der Ionen auf der z – Achse um das Fallenzentrum. Dieses Phänomen verdeutlichen Simulationen in Abbildung 43, Abbildung 44 und Abbildung 45.

Mit ihrer Hilfe wird der Einfluss der Überschussenergie der Ionen auf deren Säkularbewegung, Startposition und Startgeschwindigkeit untersucht.

Abbildung 43 stellt den Idealfall dar: Die Ionen kommen in der Fallenmitte zum Stillstand, d.h. sie wandeln ihre gesamte kinetische in potentielle Energie um, vgl. Abschnitt 5.2, Abbildung 41.

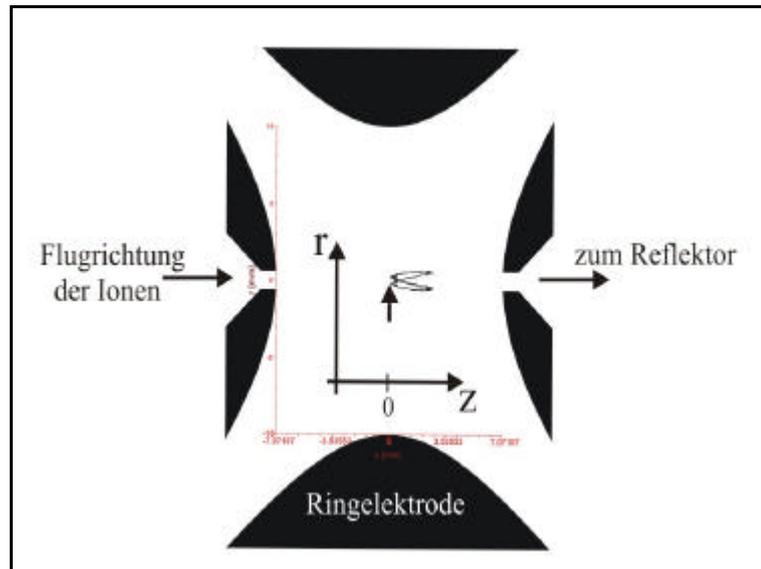


Abbildung 44: Die dargestellte Simulation zeigt eine Ionentrajektorie nach einer Speicherzeit von $T_S = 26 \mu\text{s}$. Der Potentialunterschied zwischen Ionisierungsort und Fallenzentrum betrug 15 V.

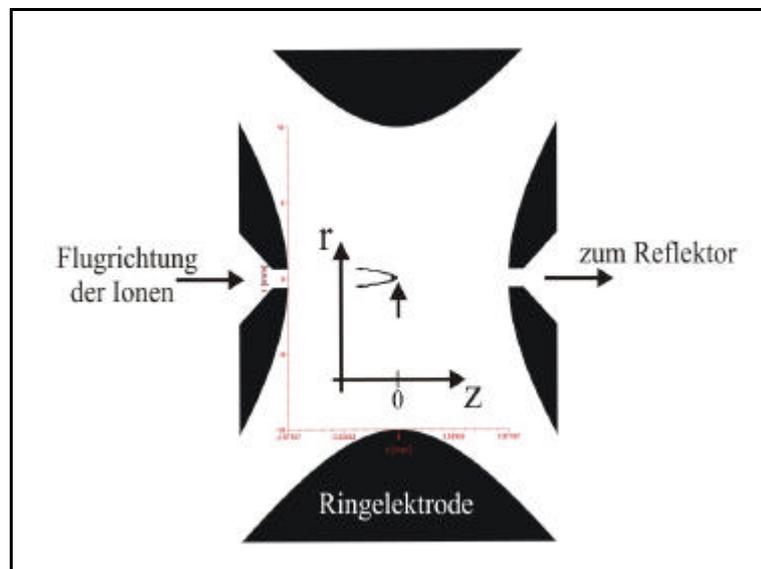


Abbildung 45: Die dargestellte Simulation zeigt eine Ionentrajektorie nach einer Speicherzeit von $T_S = 52 \mu\text{s}$. Der Potentialunterschied zwischen Ionisierungsort und Fallenzentrum betrug 15 V.

Nach einer Speicherzeit von $T_s = 52 \mu\text{s}$ (zwei Umläufe) liegt der Wert der Auslenkung bei $z = -0,35\text{mm}$, siehe Abbildung 45.

Hiermit wird der Beweis geliefert, dass eine vorhandene Überschussenergie zur Startzeit unterschiedliche Abzugspotentiale zur Folge hat. Dadurch ergibt sich eine zusätzliche Verbreiterung des Ionensignals.

Die Mitbewegung des Bahnenschwerpunktes macht sich im Flugzeitspektrum durch eine Verbreiterung des Ionensignals bemerkbar. Diese darf nicht mit der durch die Bildung metastabiler Ionen bedingten Verbreiterung verwechselt werden. Da dieser Unterschied im Flugzeitmassenspektrum nicht immer erkennbar ist, erweist sich die Suche nach metastabilen Ionen im Flugzeitspektrum als schwierig.

5.4 Die Extraktion

Nach der Speicherzeit wird während der Extraktionsphase die RF – Spannung an der Ringelektrode ausgeschaltet. Nach einer zeitlichen Verzögerung von $\sim 1,2 \mu\text{s}$ (vgl. Abschnitt 5.4.1 und 5.4.2) wird das erste Endcap durch einen Behlke – Pulser von 1500 Volt auf 2000 Volt geschaltet. Zeitgleich wird das zweite Endcap von 1500 Volt heruntergesetzt auf 1000 V, vgl. Abbildung 46.

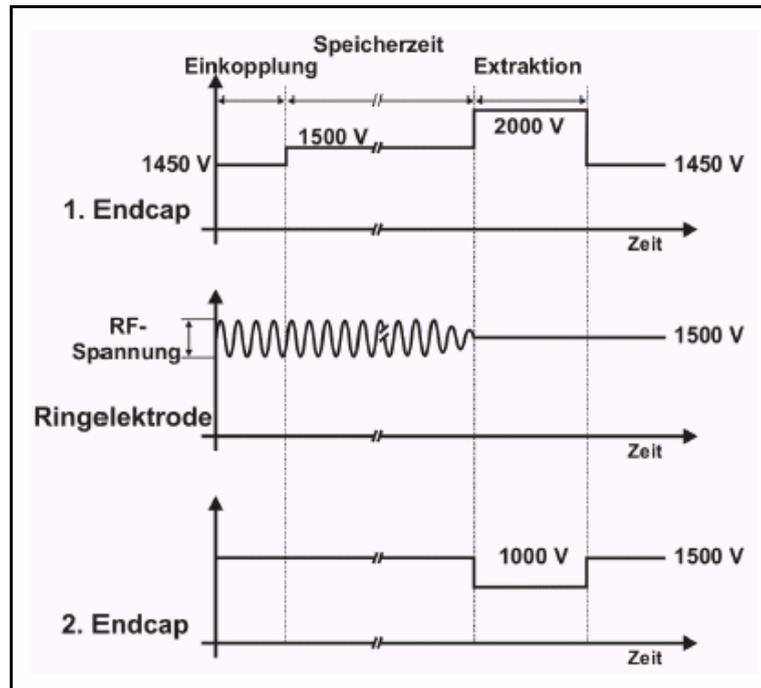


Abbildung 46: Spannungsverlauf während des Speichervorganges

Besitzen die Ionen unterschiedliche Startpositionen, weisen sie nach vollständigen Umläufen auch unterschiedliche Abzugspotentiale auf.

Die Simulation zeigt, dass die Equipotentiallinien in der Falle näher zusammenliegen, d.h. der Feldgradient in der Falle ist stärker als bei der Einkoppelphase, vgl. Abbildung 47.

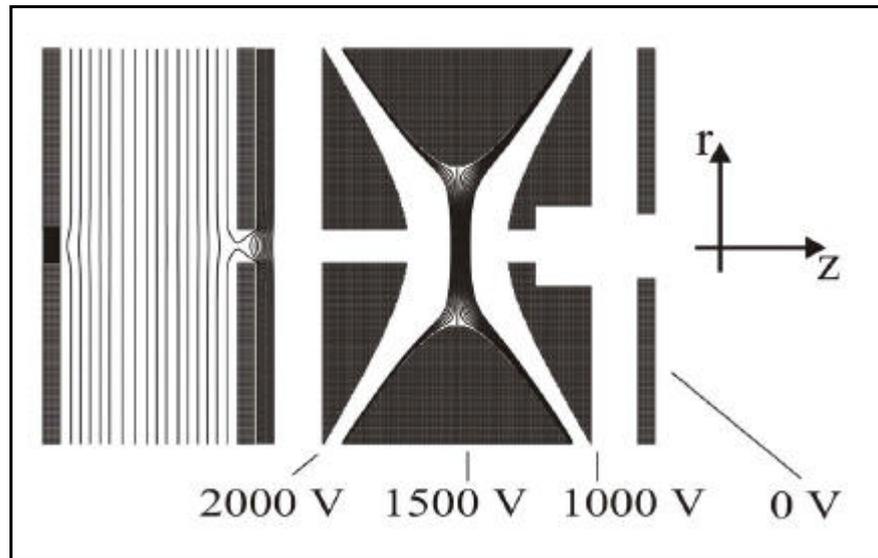


Abbildung 47: Verlauf der Equipotentiallinien während der Extraktionsphase

Das oben dargestellte Problem, das sich wie eine Kettenreaktion durch den ganzen Speichervorgang zieht, kann durch eine Phasenanpassung der RF – Spannung an die Einkoppelzeit minimiert werden.

Die Phasenanpassung erfolgt bei einer festen Einkoppel – und Speicherzeit. Für Benzol lag bei diesen Messungen die Einkoppelzeit bei $3,2 \mu\text{s}$ und die Speicherzeit bei $17 \mu\text{s}$. Durch eine Veränderung der Phase am Delay – Generator lässt sich das Signal optimieren, vgl. Kapitel 8, Abschnitt 8.2.

Eine Methode zur experimentellen Überprüfung des Potentials der extrahierten Ionen wird in Abschnitt 6.3 erläutert.

5.4.1 Die zeitliche Veränderung der RF – Spannung während des Ausschaltens

Ein weiteres Problem stellt das Nachschwingen der Amplitude der RF – Spannung nach dem Abschalten dar.

Die Wechsellspannungsamplitude des RF – Generators lässt sich in einem Bereich von $0 \text{ V} \leq V_{pp} \leq 5000 \text{ V}$ einstellen. In diesem Spannungsbereich soll der Generator laut Herstellerangaben eine Triggerfrequenz von 1 MHz liefern.

Anhand von Probemessungen wurden das Abklingverhalten sowie der Wert der Triggerfrequenz überprüft.

Die benutzte maximale Amplitude lag bei $V_{OP,max} \approx 500 \text{ Volt}$. Zu verschiedenen RF – Spannungsamplituden wurde jeweils ein Bild aufgenommen.

Die Abklingkurven der RF – Spannung bei unterschiedlichen Amplituden sind in Abbildung 48 dargestellt.

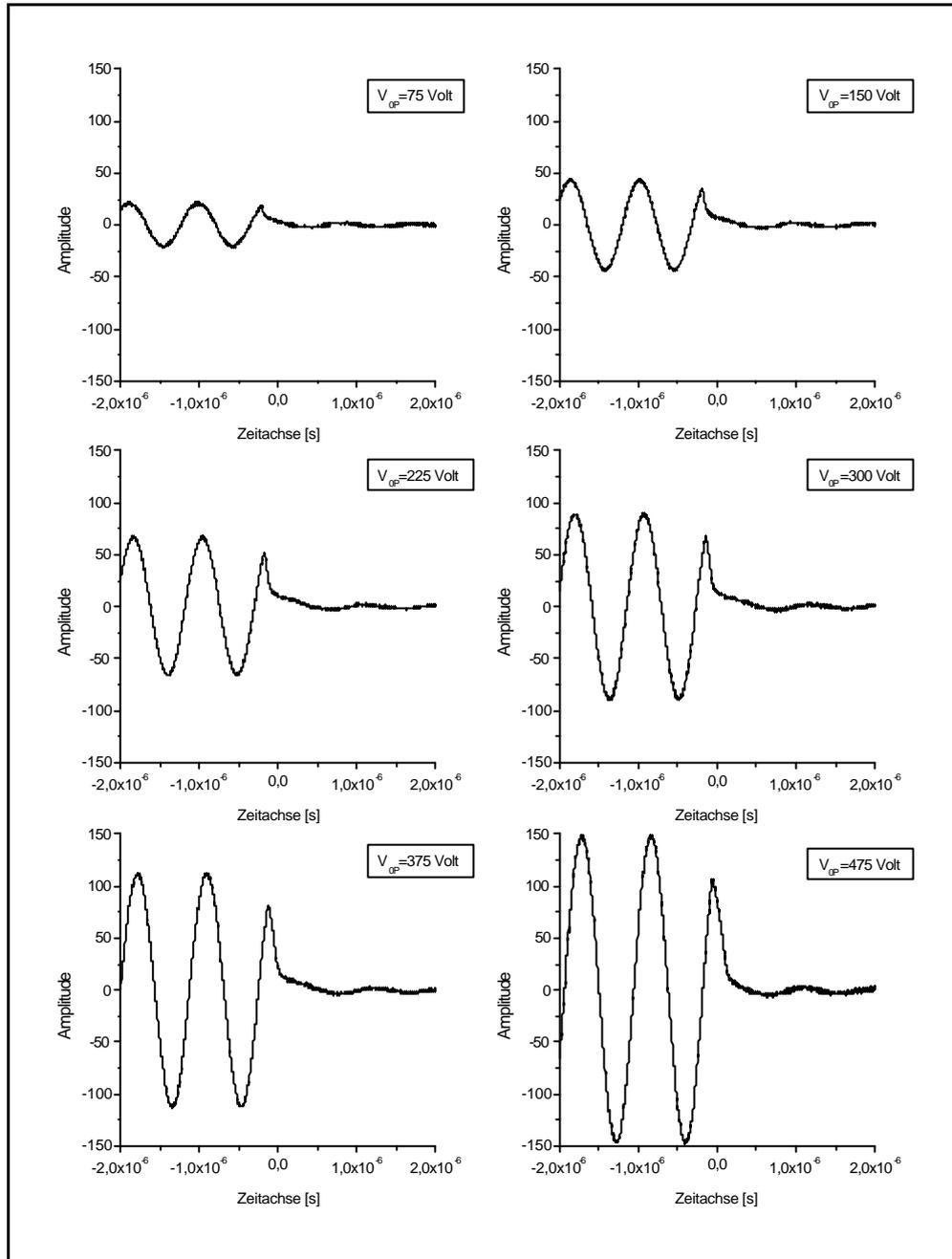


Abbildung 48: Verlauf der RF – Spannungskurven zum Zeitpunkt des Ausschaltens

Die Amplitude der RF – Spannung V_{0P} und die Frequenz f des Triggersignals sind in Tabelle 2 protokolliert.

V_{0P} / Volt	f [MHz]
75	1,22
150	1,13
225	1,13
300	1,13
375	1,13
475	1,13

Tabelle 2: Frequenz zu verschiedenen Spannungsamplituden

Bei einer Spannung $V_{0P} = 75$ V ergibt sich eine Frequenz von $f = 1,22$ MHz. Im Vergleich zu den Herstellerangaben wurde ein prozentualer Fehler von ~ 20 % ermittelt. Erhöht man diese Spannung, so verringert sich die Abweichung. Die gemessene Frequenz beträgt nun 1,13 MHz.

Da dieser Frequenzwert für die in diesem Experiment verwendeten Spannungsamplituden konstant blieb, wurden die Säkularfrequenzen der zu speichernden Spezies mit 1,13 MHz nach G 43 (Abschnitt 2.1.6.2) berechnet.

Vergleicht man den eingestellten Maximalwert mit dem Wert nach dem Ausschaltimpuls ($0,78\mu\text{s}$ später), ist die Amplitude um ca. 20 – 30 % gesunken. Weitere $0,2\mu\text{s}$ später geht der Amplitudenwert durch Null in den negativen Bereich und führt kleine maximalwertabhängige periodische Schwingungen durch. Die hierbei auftretenden Amplituden liegen bei 2 % des Ausgangswertes.

Aus den Untersuchungen ergibt sich somit eine Wartezeit zwischen Abschalten der RF – Spannung und Extraktionspuls von $\Delta t \sim 1\mu\text{s}$. Dieser Wert wird im nächsten Abschnitt anhand von Messungen überprüft.

5.4.2 Messung des Ionensignals bei unterschiedlichen Wartezeiten zwischen Abschalten der RF – Spannung und Extraktionspuls

Die im vorigen Abschnitt erfolgten Betrachtungen wurden durch Messungen am p – Xylol vertieft. Dazu wurde bei einer Speicherzeit $T_S = 20 \mu\text{s}$ das Delay von $0 \mu\text{s}$ bis $2,5 \mu\text{s}$ in $0,1 \mu\text{s}$ – Schritten erhöht und die Intensität des gemessenen Ionensignals aufgenommen.

Abbildung 49 zeigt die Abhängigkeit dieser Intensität des Molekülions ($m = 106$) sowie dessen Fragments ($m = 91$) von der Zeitverzögerung.

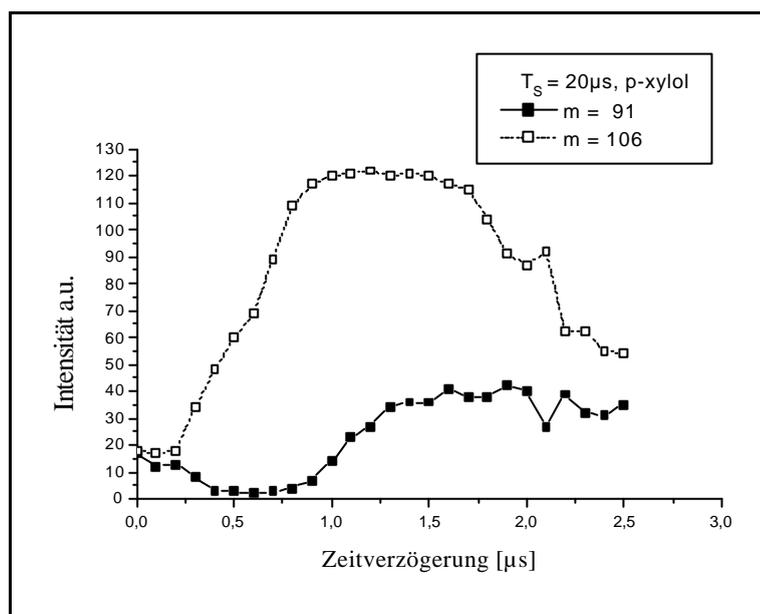


Abbildung 49: Signalintensität des Molekül (106) – und Fragmentions (91) von p – Xylol bei einer Speicherzeit $T_S = 20 \mu\text{s}$

Die Signalintensität für $m/z = 106$ erreicht bei $1,2 \mu\text{s}$ ein Maximum. Dieser Wert nimmt ab $1,5 \mu\text{s}$ relativ schnell ab. Die Intensität des gemessenen Ionensignals ($m/z = 91$) durchläuft sein Maximum bei ca. $1,8 \mu\text{s}$.

Dieser unterschiedliche Kurvenverlauf resultiert aus den heterogenen Speicherbedingungen. Die Spannungen, die Einkoppelzeit sowie die Umlaufzeit der Ionen in der Falle lassen eine optimale Speicherung des Molekülpeaks zu (kein Puffergas). Das Fragment wird für eine Speicherzeit $T_S = 20 \mu\text{s}$ mitgespeichert, besitzt aber aufgrund seiner Masse andere Speicherbedingungen. Diese müssten für den Speichervorgang wiederum auf die jeweilige Masse optimiert werden.

Kapitel 6

Der Reflektor

Die prinzipielle Funktionsweise eines Reflektors wurde bereits in Kapitel 2 Abschnitt 2.1.4 angesprochen. Im Folgenden sollen Aufbau und Funktionsweise näher erläutert werden. Abschließend wird der Zusammenhang zwischen Reflektor und dem Abzugspotential der Ionen während der Extraktion aus der Ionenfalle hergestellt.

6.1 Aufbau des Reflektors

Der Reflektor besteht aus zehn ringförmigen, je 1 mm – starken Metallblenden, einer Endplatte sowie einer Grundplatte, auf der alles montiert ist (Abbildung 50). Die gesamte Anordnung ist über PVC – Gewindestangen auf einer 5 mm – starken Platte fixiert. Der gleichmäßige Abstand der einzelnen Metallblenden ist durch Distanzringe vorgegeben. Diese weisen eine Dicke von $10\text{mm} \pm 0.01\text{mm}$ auf.

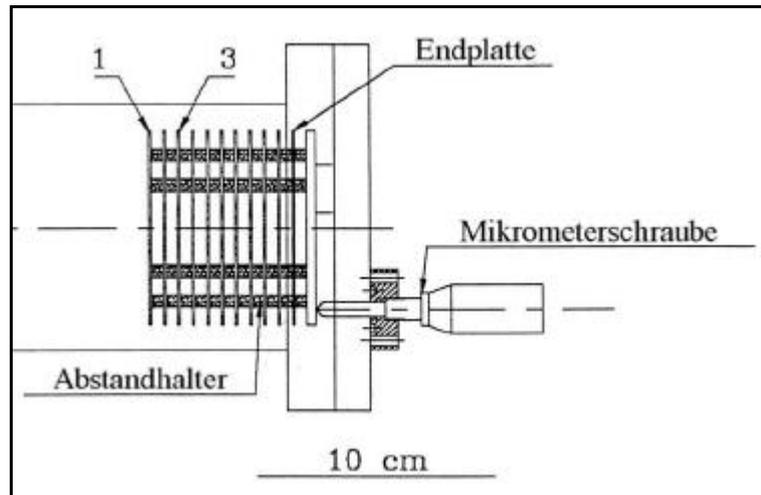


Abbildung 50: Schematische Darstellung des justierbaren Reflektors⁸ aus V2A – Stahl. Stahlringe 1-3: Bremsfeld

Der dadurch entstandene Herstellungsfehler beträgt $\sim 0,2\%$. Diese Abweichung hat auf die im Reflektor herrschenden Potentiale keinen entscheidenden negativen Einfluss. Die „Abstandshülsen“ dürfen nicht elektrisch leitfähig sein, um einen elektrischen Kontakt der Reflektorblenden zu vermeiden. Es wurde aus diesem Grund ebenfalls PVC verwendet.

Die gesamte Einheit wird über ein Rillenkugellager beweglich an einen DN 100 CF Blindflansch montiert. Die Winkeleinstellung des Reflektors erfolgt durch zwei Mikrometerschrauben, deren Enden zwei weitere Auflagepunkte darstellen. Hierdurch wird eine Feinjustage ermöglicht.

Der Reflektor wurde so konzipiert, dass die reflektierten energiekorrigierten Ionen durch die Verwendung von unterschiedlich großen Reflektorplatten zusätzlich auf den Detektor fokussiert werden.

⁸ Ein Bild des Reflektors findet sich in Anhang II.

Eine einfachere Lösung wäre eine Reflektoreinheit, die unter einem Winkel von 0° arbeiten würde. Hierfür müsste man einen Detektor mit zentrischer Bohrung benutzen. Durch diesen wäre eine Detektion aller reflektierten Ionen möglich.

Eine solche Anordnung wurde von *Della Negra* und *Le Beyec* verwendet [NEG 84]. In ihrem Versuchsaufbau benutzten diese einen „Ringdetektor“, der aus zwei in Reihe geschalteten MCP's aufgebaut war. Letztere wiesen eine zentrische Bohrung auf. Die zu analysierenden Ionen konnten den Reflektor durch diese Bohrung im Detektor passieren. Die reflektierten Ionen trafen durch ihre bedingte Strahldivergenz im Reflektor auf den Detektor.

Eine optimale Ausnutzung der Detektoroberfläche in Verbindung mit höherer Auflösung ist gewährleistet. Nach der Reflektion werden die Ionen auf von der Eindringtiefe unabhängige Bahnen gelenkt. Ein solcher Detektor wurde aus Kostengründen in diesem Experiment nicht verwendet, siehe Kapitel 7.

6.2 Funktionsweise des Reflektors

In Bezug auf die Extraktionsphase der Ionenfalle findet im Reflektor eine zusätzliche Verminderung der Signalbreite statt. Eine Geschwindigkeits- bzw. Energiefokussierung wird völlig entkoppelt von der Extraktionsphase der Ionenfalle im Reflektron durchgeführt.

Dieses Prinzip verdeutlicht Abbildung 51.

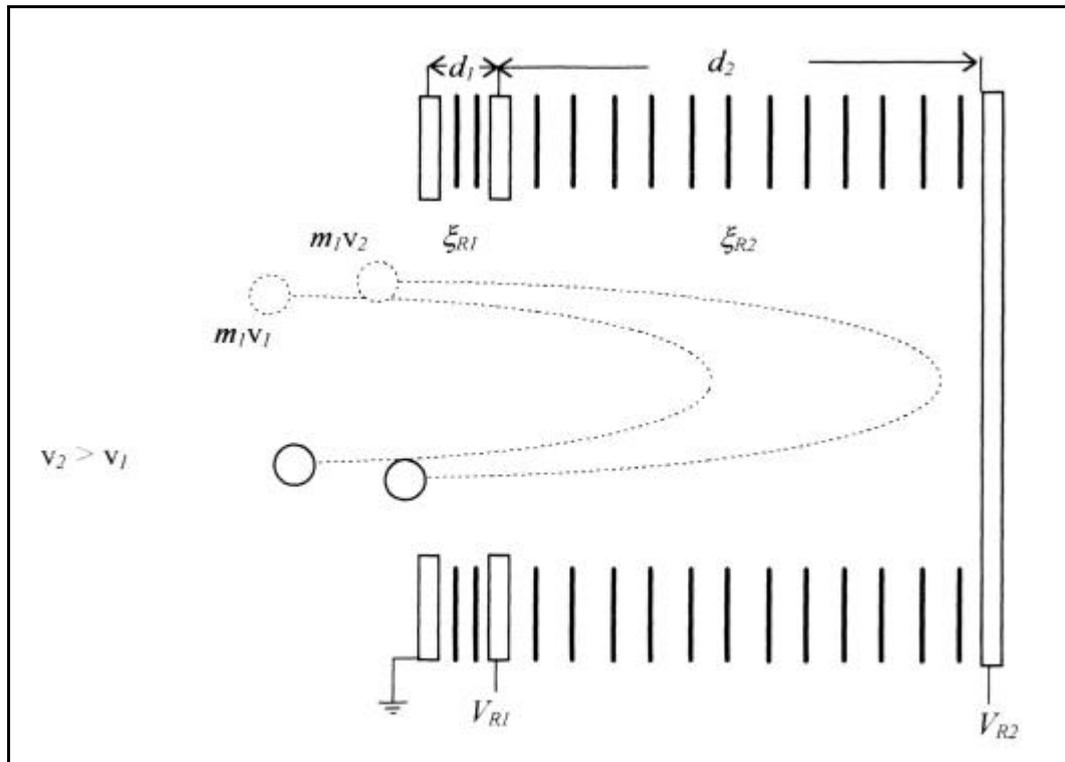


Abbildung 51: Schematischer Aufbau des zweistufigen Reflektrons. Die zur Minimierung von Potentialdurchgriffen eingesetzten Gitter an den Bremsfeldelektroden sind nicht eingezeichnet.

Die aus der Ionenfalle extrahierten Ionen gleicher Masse m_1 aber unterschiedlichen Geschwindigkeiten $v_2 > v_1$ passieren den Reflektor. Schneller fliegende Ionen werden tiefer in das elektrische Feld eintauchen und länger in ihm verweilen als langsamere. Die im Reflektor herrschenden Feldstärken werden so gewählt, dass beide Ionen zeitgleich den Detektor erreichen. Die zeitliche Dispersion des Reflektors steigt mit kleineren Feldstärken ebenso an wie die benötigte Reflektortiefe [WES 87].

In der ersten Stufe, dem Bremsfeld, wird der größte Teil der Geschwindigkeit der aus der Falle extrahierten Ionen vermindert. In der zweiten Stufe, der Endspannung (wesentlich schwächeres Feld) findet die Dispersion statt [COT 94].

Für ein Ion mit der Geschwindigkeit v verringert sich beim Eintritt in das Reflektoren durch die erste Stufe mit der homogenen Feldstärke ξ_{R1} die Geschwindigkeit auf den Wert

$$v_{R1}^2 = (v^2 - 2a_{R1}d_1). \quad \text{G 49}$$

Die Zeit, die das Ion für die erste Stufe benötigt, beträgt

$$t_{R1} = \frac{1}{a_{R1}}(v - v_{R1}). \quad \text{G 50}$$

Für die zweite Stufe braucht das Ion die Zeit

$$t_{R2} = \frac{v_{R1}}{a_{R2}}, \quad \text{G 51}$$

bis es zum Stillstand abgebremst wird. Die gesamte Zeit, in der sich die Ionen im Reflektor bewegen, beträgt

$$t_{Ref} = 2 \cdot (t_{R1} + t_{R2}). \quad \text{G 52}$$

In Analogie zur Ionenquelle setzt sich die Gesamtflugzeit aus der Summe der Verweildauern in der Ionenquelle t_i , in den Drifträumen t_{F1} und t_{F2} sowie im Reflektor t_{Ref} zusammen:

$$t_{gesamt} = t_i + t_{F1} + t_{Ref} + t_{F2}. \quad \text{G 53}$$

Zur mathematischen Behandlung der geschwindigkeitsfokussierenden Eigenschaften wird diese Gesamtflugzeit partiell abgeleitet und Null gesetzt.

$$\frac{\partial t_{\text{gesamt}}}{\partial v} = 0. \quad \text{G 54}$$

Die Lösung dieser geschwindigkeitsfokussierenden Bedingung liefert das Verhältnis der elektrischen Feldstärken von Brems – zu Endfeld. Eine ausführliche Diskussion dieser Gleichung wurde von K. G. Standing [STA 88] und R. Kaufmann [KAU 91] durchgeführt.

6.3 Zusammenhang zwischen Abzug der Ionen aus der Ionenfalle und dem Reflektor

Zur experimentellen Überprüfung des Abzugsortes der Ionen in der Falle bei der Extraktion legt man das Bremsfeld des Reflektors auf 0 Volt. Dessen Endspannung wird auf einen höheren Spannungswert als das Potential in der Fallenmitte (1500 Volt) eingestellt.

Bei einem Abzug der Ionen aus der Ionenfalle muss das Signal bei einer schrittweisen Absenkung der Endspannung des Reflektors unter 1500 Volt verschwinden, da die aus der Falle extrahierten Ionen gegen die Grundplatte des Reflektors fliegen und neutralisiert werden, vgl. Abbildung 52.

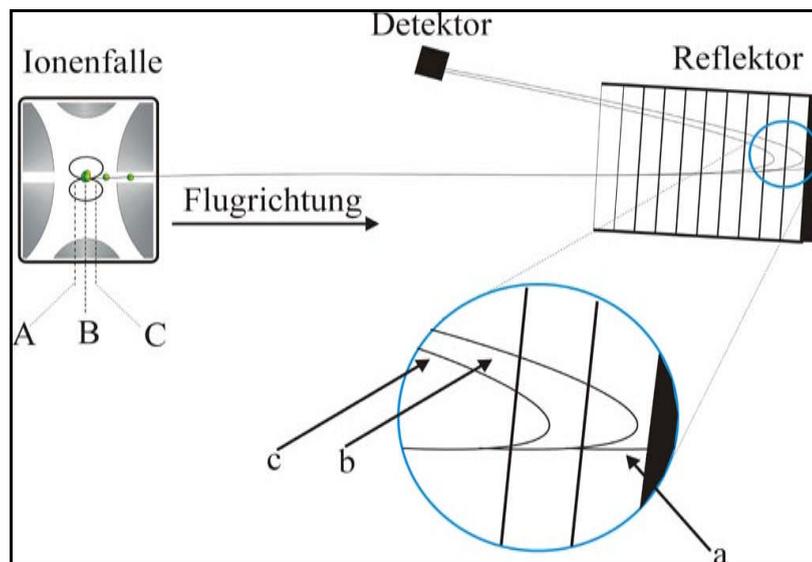


Abbildung 52: Zusammenhang von Abzugspotential in der Ionenfalle und Reflektor. Ionen mit hoher kinetischer Energie (entspricht Abzugspunkt A) fliegen in den Reflektor und werden an der „Endplatte“ neutralisiert (Flugbahn a). Ionen mit geringem Abzugspotential (Punkt C) beschreiben Flugbahn c. Ionen, deren Wendepunkt (Flugbahn b) sich „an“ der Endplatte befindet, haben als Startpunkt bei der Extraktion Punkt B.

Um sicherzustellen, dass die Ionen auch nach längeren Speicherzeiten aus der Mitte der Ionenfalle abgezogen werden, muss das o. g. Vorgehen über unterschiedliche Speicherzeiten wiederholt werden.

Kapitel 7

Der Detektor

Gegenstand des folgenden Kapitels bildet der Detektor. Neben Aufbau und Funktionsweise dieses Gerätes soll die Micro – Sphere – Plate als eines seiner Elemente näher beschrieben werden.

7.1 Aufbau und Funktionsweise des Detektors

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde der von K. Zipperer [ZIP 90] an der Technischen Universität München entwickelte Würfel-detektor⁹ verwendet (Abbildung 53). Bei der Auswahl des Detektors für dieses Experiment waren seine Dimensionen entscheidend.

⁹ Ein Bild des Detektors findet sich in Anhang III.

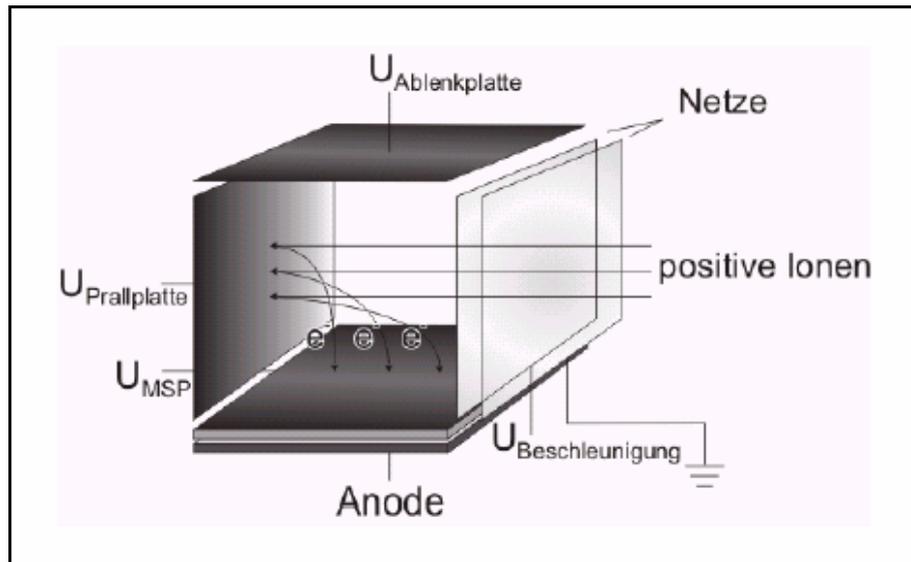


Abbildung 53: Schematischer Aufbau des Würfeldetektors

Die Ionen werden nach ihrer Extraktion aus der Ionenfalle auf den Detektor reflektiert. Hier erfahren sie nach dem Durchfliegen eines geerdeten Netzes mit $-2,7\text{ kV}$ eine Nachbeschleunigung und treffen danach senkrecht auf eine Goldoberfläche. Durch den Aufprall der Ionen werden aus dieser Oberfläche Elektronen emittiert. Diese werden vom elektrischen Potentialverlauf in der Würfeinheit auf die MSP gelenkt. Dort lösen die Elektronen wiederum Sekundärelektronen aus, die zu einem für das Oszilloskop registrierbaren Spannungspuls führen. Die Ausmaße des Detektors können dazu führen, dass nur ein Teil der Ionen in der Ionenwolke auf den Detektor trifft, vgl. Abbildung 54.

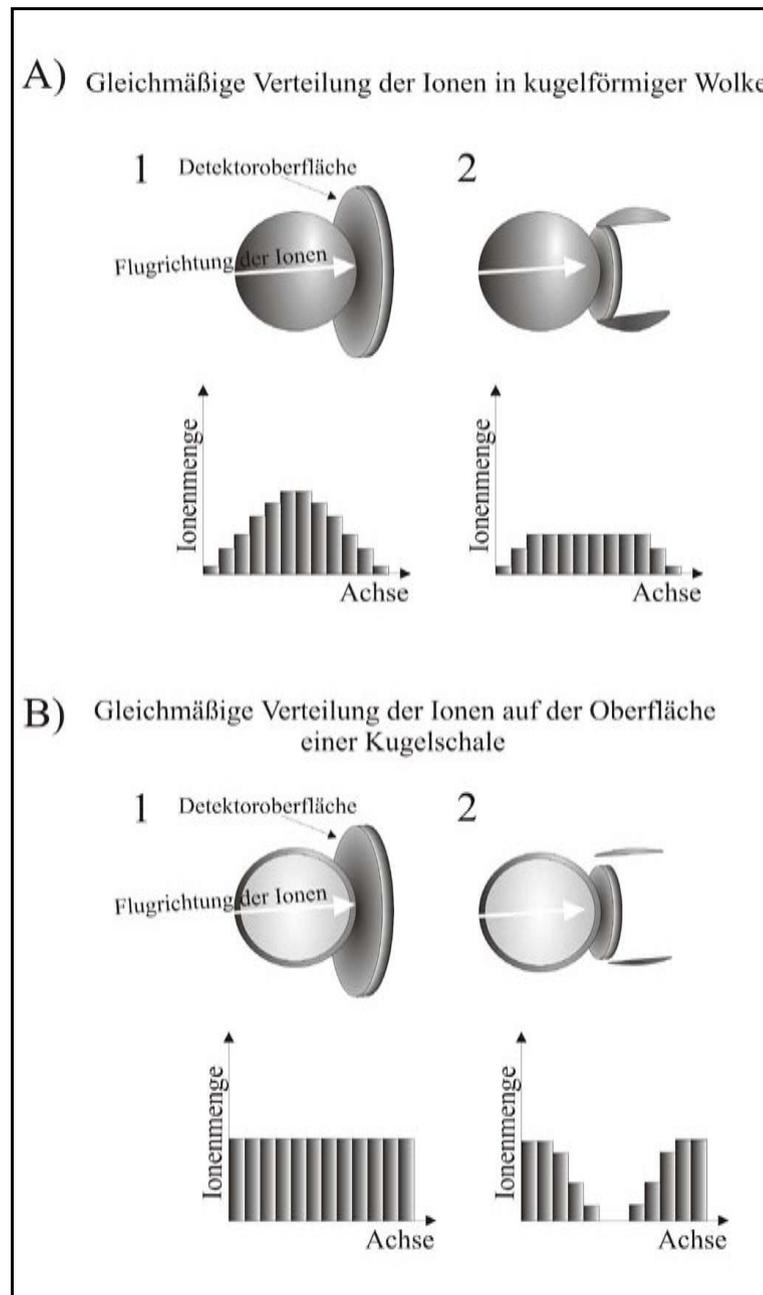


Abbildung 54: Detektiertes Ionensignal in Abhängigkeit von der Detektorgröße.

A)1: Alle Ionen werden vom Detektor erfasst, A)2: Signal aus A)1 wird abgesägt, B)1: Sind alle Ionen auf der Oberfläche einer Kugelschale gleichmäßig verteilt, ergibt sich ein Rechtecksignal, B)2: Das Rechtecksignal wird zu einem Sattel, da der mittlere Teil diskriminiert wird.

In dieser vereinfachten Darstellung ist erkennbar, wie sich das Detektorsignal ändert, wenn nur ein Teil der kugelförmigen Ionenwolke

auf den Detektor trifft. Dass diese Ionen in Segmenten erfasst werden, liegt an der begrenzenden Zeitauflösung des Detektors. Die Segmente sind typischerweise 2 ns (500 MHz Takt) bzw. 1 ns (1 GHz Takt) breit. Durch diese Breite wird die Ionenwolke in Scheiben aufgeteilt und es ergibt sich ein wie in Abbildung 54 dargestelltes Signal. In Abbildung 40 A) 1 wird davon ausgegangen, dass die Ionen in der Wolke gleichmäßig verteilt sind. Bei ausreichend großem Detektor wird die gesamte Ionenwolke erfasst und erzeugt ein charakteristisches Gaußprofil. Ist der Detektor kleiner als die Ionenwolke, geht ein Teil der Ionen verloren und es kommt zu einem abgeschnittenen Gaußprofil.

In Abbildung 54 B) 1 ist die Verteilung der Ionen in der Wolke ungleichmäßig. Sie sind in diesem Fall im Mittelpunkt der Ionenwolke entstanden. Von dort bewegen sich die Ionen isotrop mit gleicher Geschwindigkeit auseinander. Vorausgesetzt alle Ionen treffen auf den Detektor, wird das resultierende Ionensignal rechteckförmig sein, da sich in den Segmenten der kugelförmigen Ionenwolke dieselbe Anzahl an Ionen befindet. Wird nur ein Teil detektiert, kommt es in der Mitte des Ionensignals zu einem Tal, vgl. Abbildung 54 B) 2.

7.2 Die Micro – Sphere – Plate (MSP)

Den Kern des Detektors bildet die *Micro – Sphere – Plate (MSP)*. Hierbei handelt es sich um einen sehr kompakter Elektronenvervielfacher. Die MSP besteht aus 50 µm großen Glasperlen, die gesintert zu einer dünnen durchlässigen Platte geformt wurden.

Auf die MSP auftreffende Elektronen schlagen Sekundärelektronen heraus, vgl. Abbildung 55. Diese Elektronen werden durch das angelegte elektrische Feld beschleunigt und fliegen durch die poröse Schicht aus Glasperlen.

Kollidieren die Elektronen mit den Glasperlen, werden weitere Sekundärelektronen erzeugt, die eine Elektronenlawine auslösen.

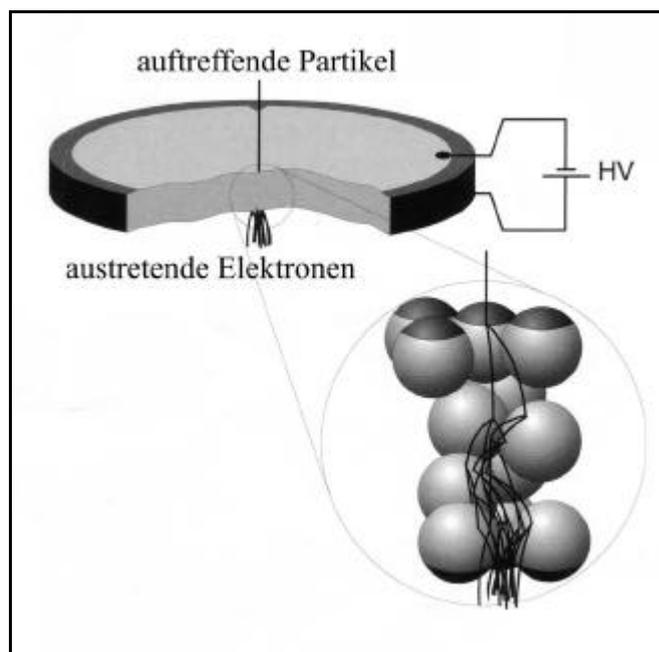


Abbildung 55: *Micro – Sphere – Plate*

Die Sekundärelektronen werden an der Oberfläche generiert und durch das elektrische Feld ausgerichtet. Durch diesen Tunneleffekt ist beinahe die ganze Fläche ausgenutzt [TEC 03].

Kapitel 8

Optimierung von Einkoppelzeit, Phasen- anpassung und Speicherzeiten: Weitere Messungen am Benzol

Aufbauend auf die vorangegangenen Untersuchungen werden in diesem Kapitel weiterführende Messungen an Benzol durchgeführt. Mit ihrer Hilfe soll eine Optimierung der Einkoppelzeit und der Phasenanpassung erreicht sowie mögliche Zykluszeiten ermittelt werden.

8.1 Messungen unter Veränderung der Einkoppelzeit

Die in diesem Abschnitt dargestellten Simulationen (Abbildung 57) ergaben für ein Masse / Ladungs – Verhältnis von 78 eine Einkoppelzeit von $3,18 \mu\text{s}$. Der experimentell ermittelte Wert für die Einkoppelzeit betrug dagegen $3,2 \mu\text{s}$. Somit konnte eine weitgehende Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis von Simulation und Experiment festgestellt werden.

In Abbildung 56 sind Spektren mit unterschiedlichen Einkoppelzeiten dargestellt.

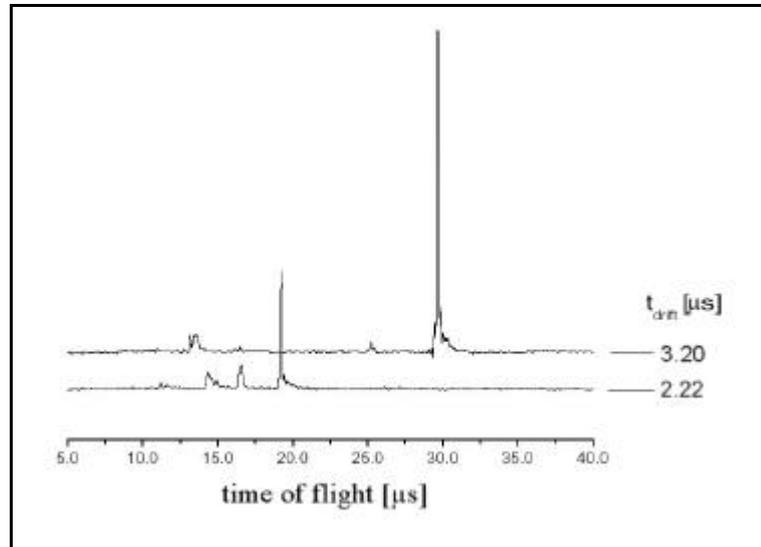


Abbildung 56: Benzolspektrum bei unterschiedlichen Einkoppelzeiten

Im Idealfall ist die Einkoppelzeit auf den Nulldurchgang der RF – Spannung abgestimmt und die Ionen können die Falle ohne Überschussenergie passieren, vgl. Abschnitt 5.1.

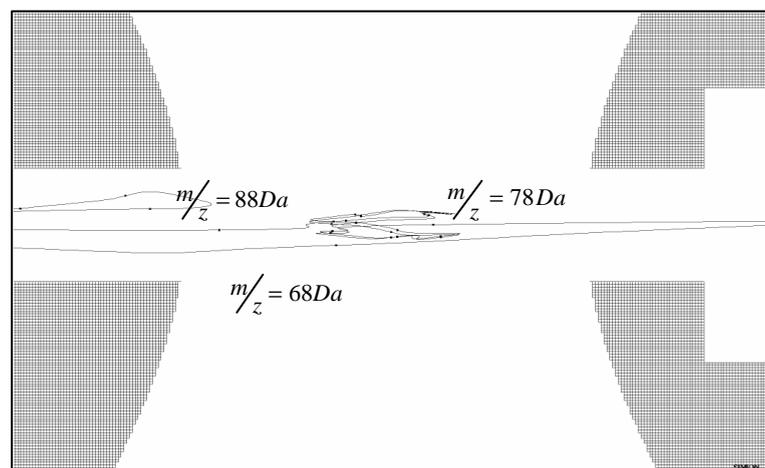


Abbildung 57: Simulation von Ionen unterschiedlicher Masse und damit verbunden unterschiedlicher Einkoppelzeiten

Die in Abbildung 57 dargestellte Simulation macht diesen Sachverhalt deutlich: Bei einer auf die Masse $m = 78$ (Benzol) optimierten Einkoppelzeit von $t = 3,2 \mu\text{s}$ wird nur diese Masse gespeichert.

Bei gleicher Einkoppelzeit, aber unterschiedlicher Masse ergeben sich abweichende Flugzeiten.

Bei einer Masse von $m = 88$ wird das Eintreten in die Falle durch eine zu geringe Geschwindigkeit verhindert. Die Masse kann in diesem Fall den Potentialberg der RF – Spannungsamplitude nicht überwinden und gelangt somit nicht ins Falleninnere.

Beträgt die Masse $m = 68$, besitzen die Teilchen eine hohe Geschwindigkeit. Hierdurch können sie zwar in die Falle eintreten, jedoch aufgrund ihrer zu hohen kinetischen Energie nicht gehalten werden. Ein Speichern ist somit nicht möglich.

Mit diesem experimentellen Aufbau ist es somit zum ersten Mal gelungen die Ionendichte in der Falle und somit die induzierten Fragmentierungen zu reduzieren.

8.2 Einfluss der Phase der RF – Spannungsamplitude auf die Einkopplung

Um den Einfluss der Phasenveränderung der sinusförmigen RF – Spannung auf die Ioneneinkopplung zu untersuchen, wurde bei konstanten Spannungsverhältnissen zwischen Repeller – und Beschleunigerelektrode sowie fester Einkoppelzeit die Phase als einziger Wert während der Messungen variiert.

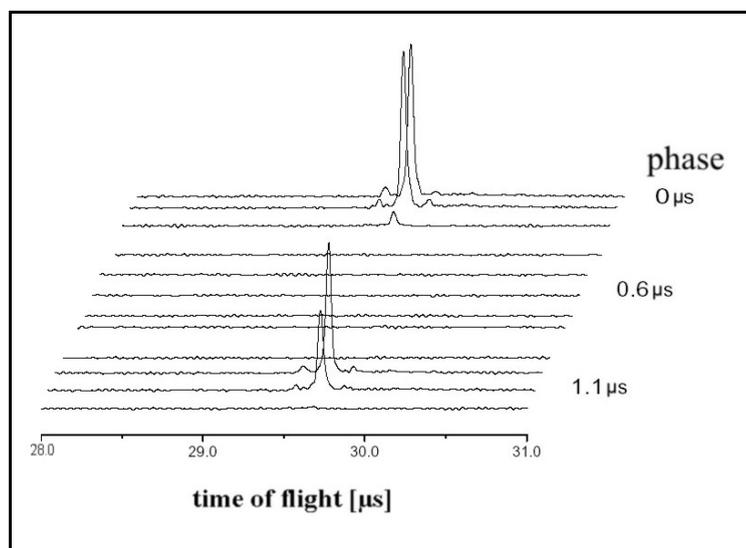


Abbildung 58: Phasen Anpassung der RF – Spannungsamplitude an die Einkoppelzeit

Bei der Phasen Anpassung der RF – Amplitude handelt es sich ebenfalls um einen kritischen experimentellen Parameter. Abbildung 58 zeigt gemessene Flugzeitspektren von Benzol ($m/z = 78$) zu unterschiedlichen Phasen der RF – Spannungsamplitude. Die dargestellte Phase umfasst zwölf Schritte von jeweils $0,1 \mu\text{s}$, um eine vollständige Periode zu beschreiben.

Es wird deutlich, dass die Ionen nur für eine kurze Dauer – zeitlich gesehen um den Zeitpunkt der optimierten Phase – gespeichert werden. Diese Zeitdauer wurde experimentell festgelegt auf $\pm 0,08 \text{ ns}$.

Messungen der Speicherzeit extern erzeugter Ionen haben gezeigt, dass sich die hierbei beobachteten Spektren von Spektren intern erzeugter Ionen unterscheiden. Die unter Verwendung der externen Ionenquelle gemessenen typischen Flugzeitspektren von Benzol zeigt Abbildung 59 (oben) für ausgesuchte Speicherzeiten. Das Signal bei einer Flugzeit von $29,5 \mu\text{s}$ entspricht dem Benzolsignal ($m/z = 78$).

Die unterschiedlichen Flugzeiten könnten mit der Position der Ionenwolke in der Falle zum Zeitpunkt des Abzugs zusammenhängen, da die Ionen dort verschiedene Potentiale besitzen.

Die Signalperiodizität der gespeicherten Ionen lag bei einem ganzzahligen Vielfachen der Zykluszeit. Betrachtet man zusätzlich das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von der Speicherzeit, ist eine leichte Abnahme zu höheren Speicherzeiten zu erkennen, vgl. Abbildung 59 (unten). Einen möglichen Grund hierfür liefert der durch die Coloumb – Abstoßung verbreiterte Durchmesser der Ionenwolke.

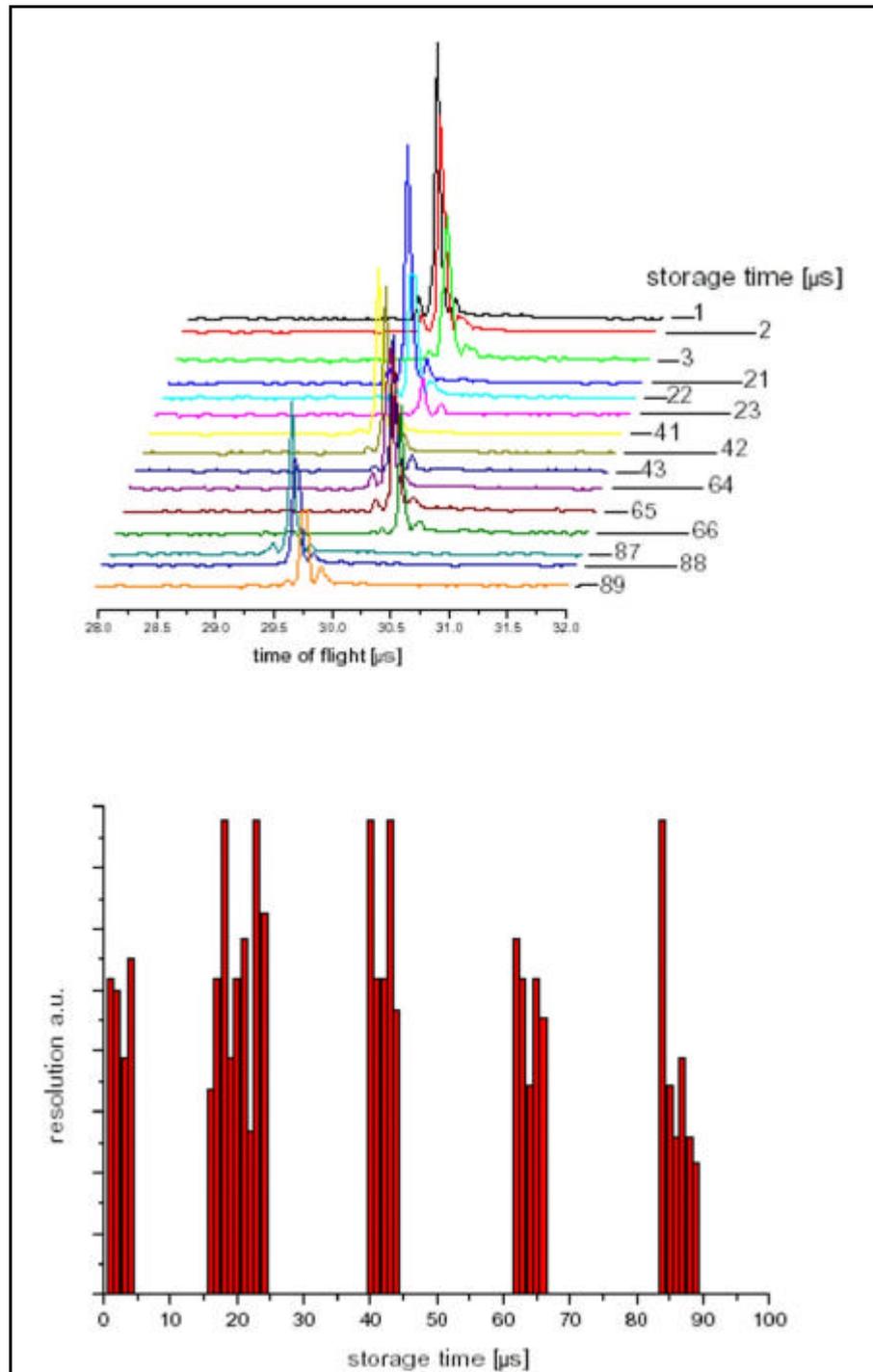


Abbildung 59: Darstellung der Periodizität des Ionensignals zu verschiedenen Speicherzeiten (oben). Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von der Speicherzeit (unten).

Kapitel 9

Synchronisation und Spannungsversorgung

In diesem Abschnitt wird der zeitliche Ablauf des Ionisations – und Speichervorganges erläutert. Hierbei müssen Einfarben – und Zweifarben – Zweiphotonen – Prozesse voneinander unterschieden werden.

Während bei Einfarben – Zweiphotonen – Prozessen der Ionisationslaser gleichzeitig die Funktion eines Anregungslasers besitzt, kommen bei Zweifarben – Zweiphotonen – Prozessen zwei Laser mit unterschiedlichen Aufgaben (Anregung und Ionisation) zum Einsatz.

9.1 Timing des Experiments

Beginnend mit der Öffnung des Ventils erfolgt $\sim 560 \mu\text{s}$ später die Anregung der Probenmoleküle (*n* – Propylbenzol, *p* – Xylol) durch den Farbstofflaser. Nach weiteren 10 ns folgt die Ionisation durch das MOPO – System.

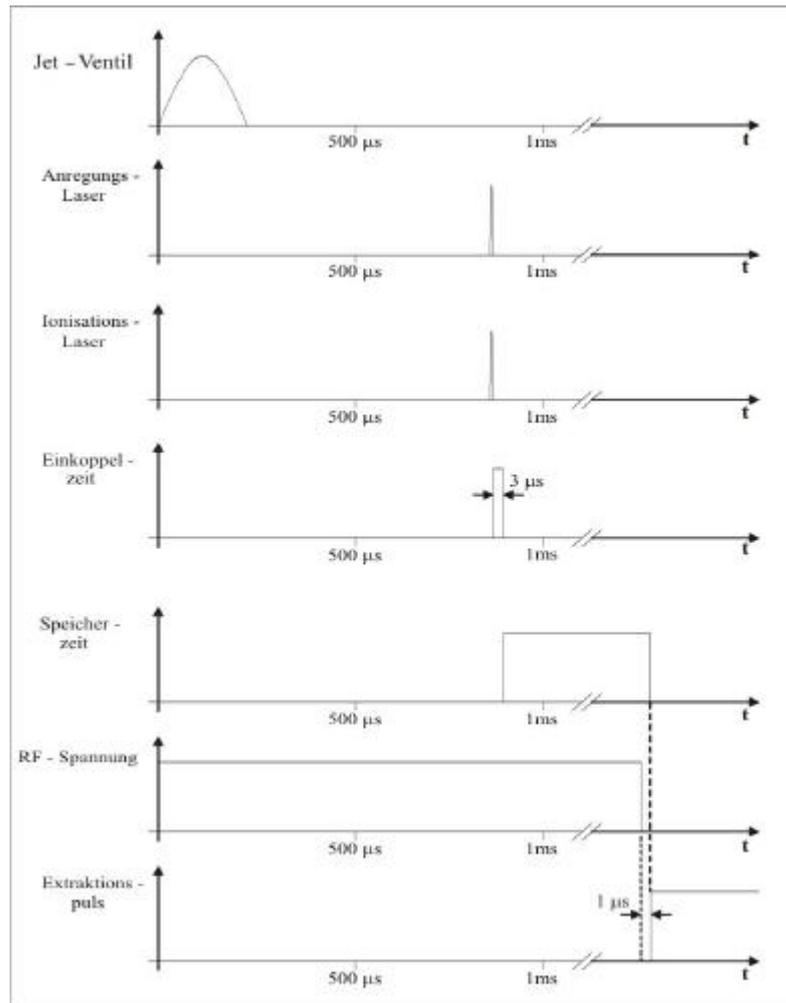


Abbildung 60: Timing des Experiments

Die dadurch entstandenen Ionen fliegen aus der externen Ionenquelle und passieren nach $3,115 \mu\text{s}$ die Falle, in deren Zentrum sie abgebremst werden. Es beginnt die Speicherphase. Nach Beendigung dieser Phase wird die RF-Spannung ausgeschaltet. $1,2 \mu\text{s}$ später wird die Extraktionphase eingeleitet, vgl. auch Kapitel 5, Abschnitt 5.4. Dazu werden zeitgleich das erste und zweite Endcap auf ihre Abzugspotentiale gesetzt, vgl. Abbildung 60. Für das Timing werden mehrere Delay- und Pulsgeneratoren benötigt.

Das Referenzsignal liefert der Jordan – RF – Generator. Auf die steigende Flanke seines Triggersignales wird der erste Stanford Delay – Generator DG 535 mit 20 Hz getriggert. Dieser steuert die Blitzlampe des MOPO – Systems.

Über den t_0 – Ausgang des ersten Stanford wird ein zweiter Delay – Generator des gleichen Typs angesteuert (Eingang Trigger Ext.). Dieser triggert das Ventil, den Q – Switch des Farbstofflasers, die Wechselfspannung an der Ringelektrode sowie die eingesetzten Behlke – Schalter mit 10 Hz. Für die Steuerung der Blitzlampe des Farbstofflasers wird eine zusätzliche analoge Delaybox, die ebenfalls eine Taktfrequenz von 10 Hz aufweist, verwendet. Für die zeitliche Verzögerung zwischen der RF – Spannung und dem Extraktionspuls sorgt eine Delay – Box 2, vgl. Abbildung 61.

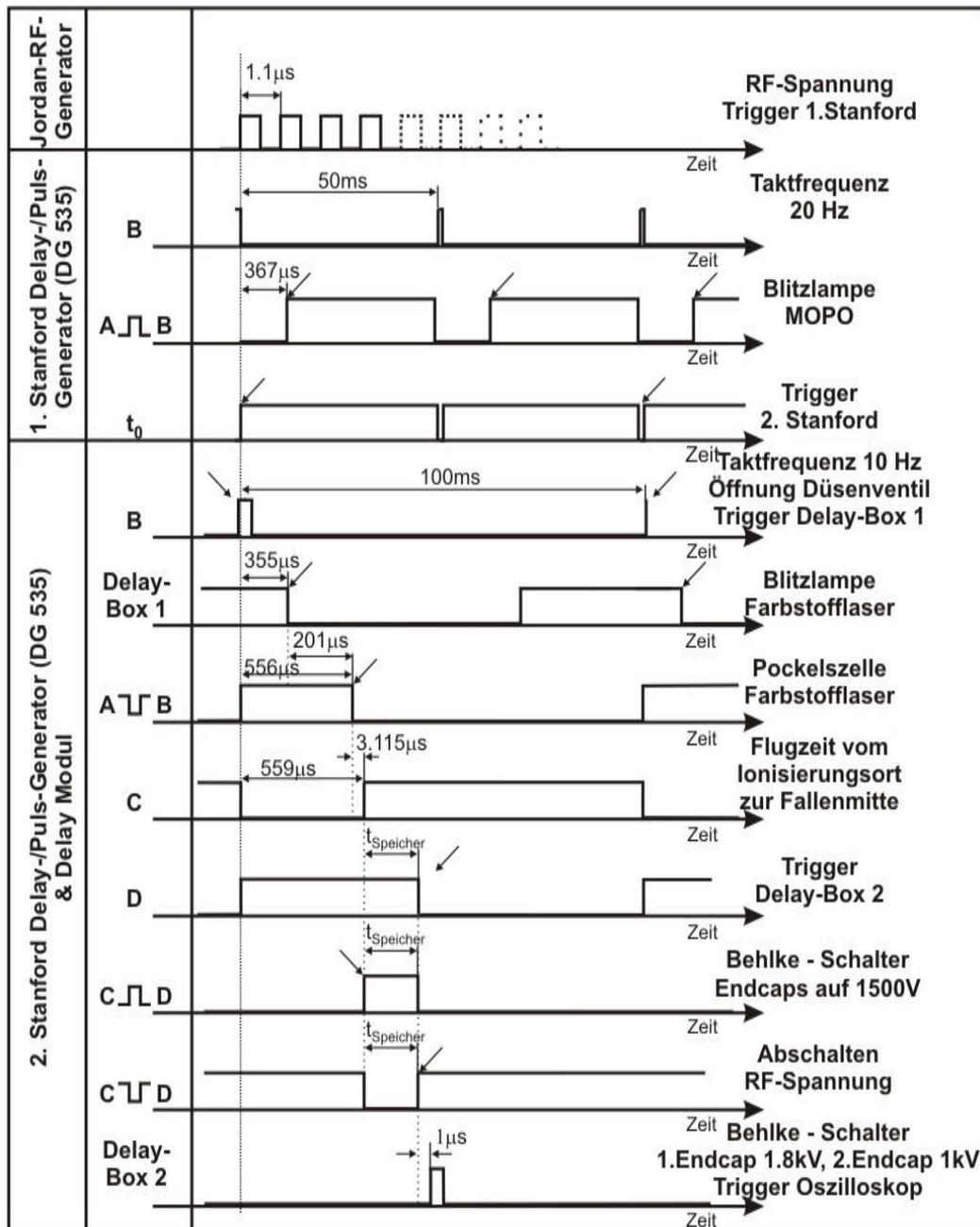


Abbildung 61: Signalverlauf der verwendeten Delay – und Pulsgeneratoren

9.2 Spannungsversorgung und Datenaufnahme

Die verwendeten Spannungen für die Elektroden der Quadrupolionenfalle lieferten vier Hochspannungsnetzteile der Firma *FUG* (drei Geräte des Typs HCE 35 – 2000, eines vom Typ HCN 140 – 3500). Die externe Ionenquelle und der Reflektor werden über einen Spannungsteiler versorgt, der seine Spannung wiederum von einem *FUG* – Gerät (Typ NCM 35 – 2000) erhält. Die Detektorspannung liefert ein Netzteil *FUG* (Typ HCN 140 – 6500). Zur Datenaufnahme dient ein Oszilloskop (Typ 9370) der Firma *Le Croy*. Dieses wird über die eingebaute GPIB – Schnittstelle (IEEE 488) mit einem PC verbunden und mit dem Programm Deimos bzw. Callisto [*GUN02*], in denen zusätzlich die Ansteuerung der Laser implementiert ist, zur Signalaufnahme verwendet.

Die Aufnahme der 1C2P – Absorptionsspektren wurden unter Zuhilfenahme der werkseigenen Software aufgenommen. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit Hilfe eines zu diesem Zwecke geschriebenen Programmes für Origin 6.0 (Anhang IV). Mit diesem wurden die Flugzeitspektren negiert und normiert sowie durch Integration die wellenlängenabhängige Intensität erhalten.

Kapitel 10

Messungen am *n* – Propylbenzol

Gegenstand dieses Kapitels bilden verschiedene Untersuchungen an *n* – Propylbenzol.

Neben Messungen zur Photoionisationseffizienz sowie zur Wellenlängenverschiebung in Abhängigkeit zur Potentialdifferenz wird das Fragmentierungsverhalten von *n* – Propylbenzol beschrieben. Ausgehend von Modellen und Theorien unimolekularer Reaktionen sollen metastabile Ionen mit Hilfe des Quadrupolionenfallenmassenspektrometers mit externer Ionenquelle untersucht und eine Methode zu deren Bestimmung erläutert werden.

Es folgen die Ermittlung der Ratenkonstanten sowie eine abschließende Diskussion der Ergebnisse.

10.1 Photoionisationseffizienz (PIE) von *n* – Propylbenzol

Zu Beginn der Messungen zur Photoionisationseffizienz wurde in Anlehnung an R. E. Smalley et al. [SMA 80] als Erstes ein 1C2P – Zwischenzustandsspektrum des *n* – Propylbenzols aufgenommen. Mit

dessen Hilfe konnten die Frequenzen der Absorptionsbanden der *trans* – und *gauche* – Form ermittelt werden, vgl. Abbildung 62.

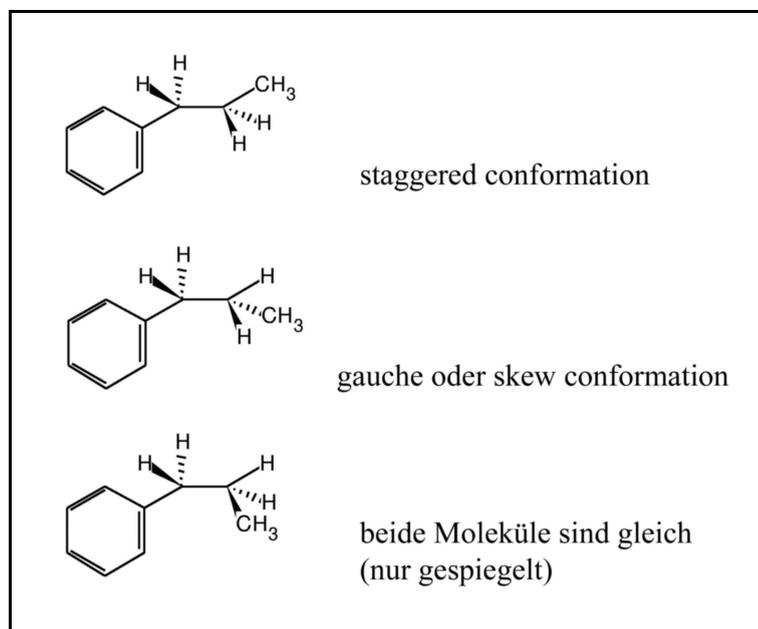


Abbildung 62: Strukturen der *gauche* – und *trans* – Form

Die staggered conformation wird in der Literatur oft als *trans* conformation bezeichnet. Dieser Ausdruck ist allerdings weniger treffend, da es sich hierbei um eine gestaffelte bzw. antiperplanare Anordnung handelt (englisch: *staggered*). Bei dieser Konformation stehen die Bindungen „auf Lücke“. Die großen Gruppen (Benzol– sowie Methyl – Gruppe) befinden sich im größtmöglichen Abstand zueinander.

Die *gauche* oder auch skew conformation lässt sich mit dem Begriff „schiefgestaffelt“ oder *synclinal* ins Deutsche übertragen. Während sich hier die Bindungen immer noch „auf Lücke“ befinden, sind die großen Gruppen benachbart.

Die Wellenlänge λ des zweiten MOPO – Systems wurde in einem Bereich $262,0 \text{ nm} \leq \lambda \leq 266,5 \text{ nm}$ gescannt. Die Schrittweite betrug $\Delta\lambda = 0,01 \text{ nm}$, vgl. Abbildung 63.

Eine zweite, genauere Messung wurde mit dem Farbstofflaser in einem kleineren Wellenlängenbereich von $265,9 \text{ nm}$ bis $266,9 \text{ nm}$ mit einer Schrittweite $\Delta\lambda = 0,005 \text{ nm}$ durchgeführt.

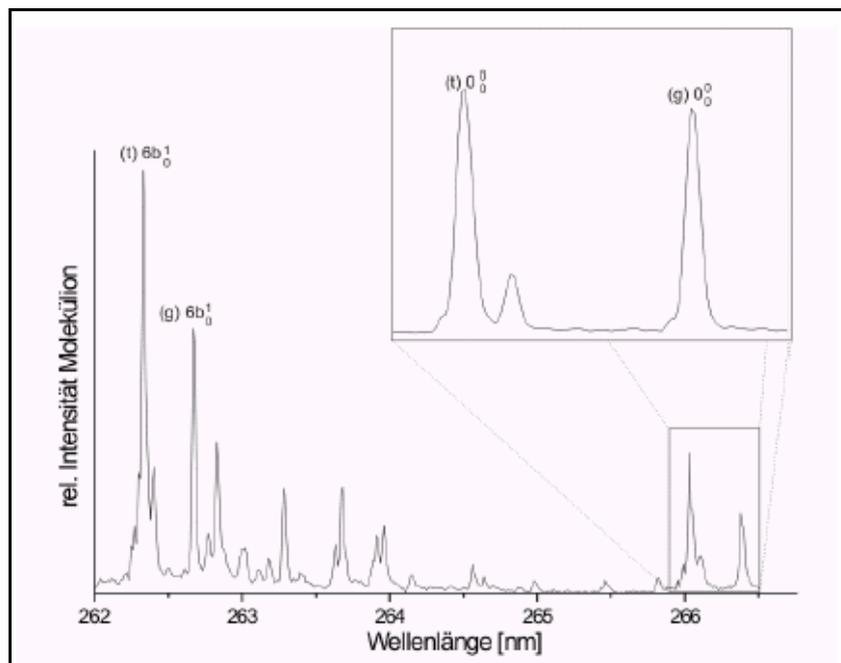


Abbildung 63: *1C2P* – Zwischenzustandsspektrum von *n* – Propylbenzol.
 Beim Übersichtsscan wurde das zweite MOPO – System verwendet.
 Ein kleinerer Wellenlängenbereich wurde mit dem Farbstofflaser aufgenommen.
 Für jede Wellenlänge wurden über beiden Spektren über 100 Laserschüsse gemittelt.

Im Vergleich mit den Literaturwerten [SMA 80] erkennt man für das zweite MOPO – System eine kleine Abweichung der Wellenlängen, vgl. Tabelle 3.

$\lambda_{\text{literatur}}$ [nm]	λ_{MOPO} [nm]	λ_{FS} [nm]	Zuordnungen
266,422	266,38	266,355	(g) 0_0^0
266,149	266,110	266,085	-
266,076	266,030	266,005	(t) 0_0^0
264,004	263,960	-	-
263,960	263,910	-	-
263,714	263,680	-	-
263,295	263,280	-	-
262,874	262,830	-	-
262,715	262,670	-	(g) $6b_0^1$
262,449	262,400	-	-
262,375	262,330	-	(t) $6b_0^1$

Tabelle 3: Wellenlängen der Absorptionsbanden im Zwischenzustandsspektrum von *n* – Propylbenzol, (g): gauche – Form, (t): trans – Form. Die Zuordnungen sind entnommen aus [SMA 80].¹⁰

Die Literaturwerte sind den Wellenlängen des MOPO's gegenüber um $\Delta \lambda_{\text{max}} = 0,05$ nm zu kleineren Wellenlängen verschoben. Ein Vergleich mit den Wellenlängen des Farbstofflasers zeigt eine maximale Verschiebung von $\Delta \lambda_{\text{max}} = 0,071$ nm.

Diese Wellenlängenverschiebungen lassen sich vermutlich auf Kalibrierungsfehler zurückführen.

Um die Verschiebungen zu minimieren, wurde der Farbstofflaser vor Beginn der Messungen mit einer Hohlkathodenlampe auf die Spektrallinie von Neon (540,056 nm) kalibriert [SAL 99].

¹⁰ X_z^y : X = Schwingungsmode; y = Quantenzahl (QZ) im angeregten Zustand; z = QZ im Grundzustand [HER 91].

Aufbauend auf diesen Voruntersuchungen konnte nun das Verhalten der Photoionisationseffizienz eines 2C2P – Ionisationsprozesses am *n* – Propylbenzol zeitabhängig näher betrachtet werden.

Die Wellenlänge des Farbstofflasers wurde auf die Energie eines Zwischenzustandes des *n* – Propylbenzols eingestellt, während der Ionisationslaser (zweites MOPO – System) nahe der Ionisationsgrenze gescannt wurde. Als Zwischenzustände wurden der 0_0^0 – Übergang bei 266,005 nm (trans – Form) sowie der 0_0^0 – Übergang bei 266,335 nm gewählt.

Die Photoionisationseffizienzmessungen wurden zunächst im Normalbetrieb (ohne Falle) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_A = 266,005$ nm durchgeführt.

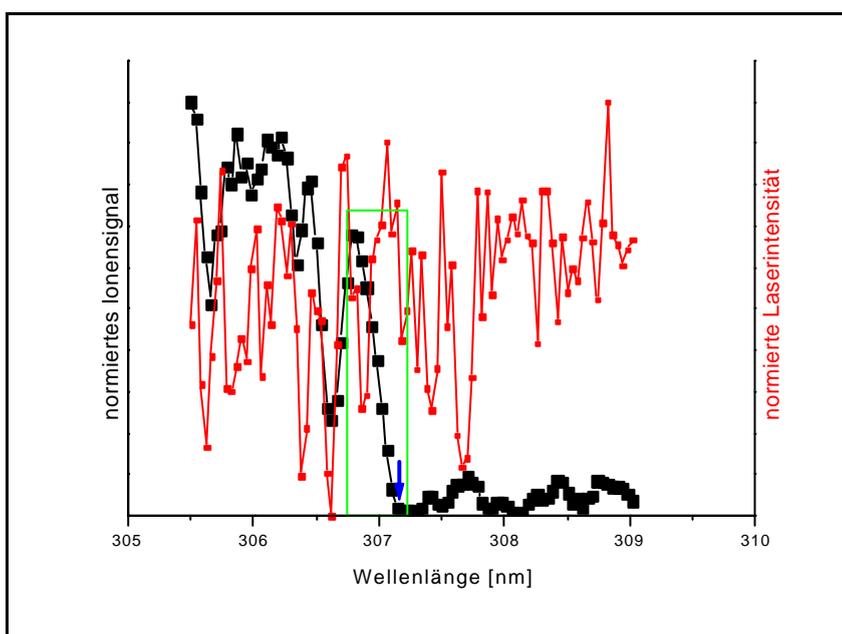


Abbildung 64: Photoionisationseffizienzmessung von *n* – Propylbenzol über den 0_0^0 – Übergang der trans – Form, ungespeichert.

Es ergibt sich eine Ionisationsgrenze von 307,480 nm (blauer Pfeil). Zu höheren Energien beobachtet man einen Anstieg des Molekülsignals, bis die Signalintensität bei einer Wellenlänge von 306,80 nm zum Einbruch kommt.

Mit dem Absinken der Laserintensität bei einer Wellenlänge von 306,62 nm lässt sich ein Einbruch des Ionensignals beobachten. Ein kausaler Zusammenhang liegt nahe, lässt sich zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht eindeutig klären.

Die Ursache für den Signalabfall könnte ebenso im Strahlversatz am Ionisierungsort liegen, der durch den langen optischen Weg des Ionisationslasers zustande kommen könnte.

Um zu überprüfen, wie stark der Laserstrahl des MOPO – Systems 2 seine Lage am Ionisierungsort ändert, wurden zwei Wellenlängenscans in einem Bereich von 305 nm bis 309 nm durchgeführt. Hierfür wurde Millimeterpapier an einem Leistungsmesskopf vor dem Eintrittsfenster der Ionisationskammer befestigt.

Die während des Scans auftretenden Abweichungen vom Referenzpunkt¹¹ betragen maximal $\pm 4\text{mm}$. Da der Strahldurchmesser von 12mm am Ionisierungsort im Verhältnis zur maximalen Auslenkung sehr groß ist, kann eine ständige Ionisierung garantiert werden. Der Einfluss des Strahlversatzes auf die Ionisation konnte somit ausgeschlossen werden.

Neben der Überprüfung der Positionsänderungen des Strahls wurde gleichzeitig die Laserleistung gemessen. Abbildung 65 stellt diese für beide Wellenlängenscans dar.

¹¹ Punkt, an dem der Ionisationslaser vor dem Scannen für eine Wellenlänge justiert wurde

Um zu überprüfen, ob ein Einbruch der Laserintensität von der „Scanrichtung“ abhängig ist, wurde im ersten Fall von 305 nm bis 309 nm, im zweiten Fall von 309 nm bis 305 nm gescannt. Die Intensitätsschwankungen beider Messungen waren reproduzierbar, d.h. die Laserleistung verhielt sich unabhängig zur Richtung, in die gescannt wurde.

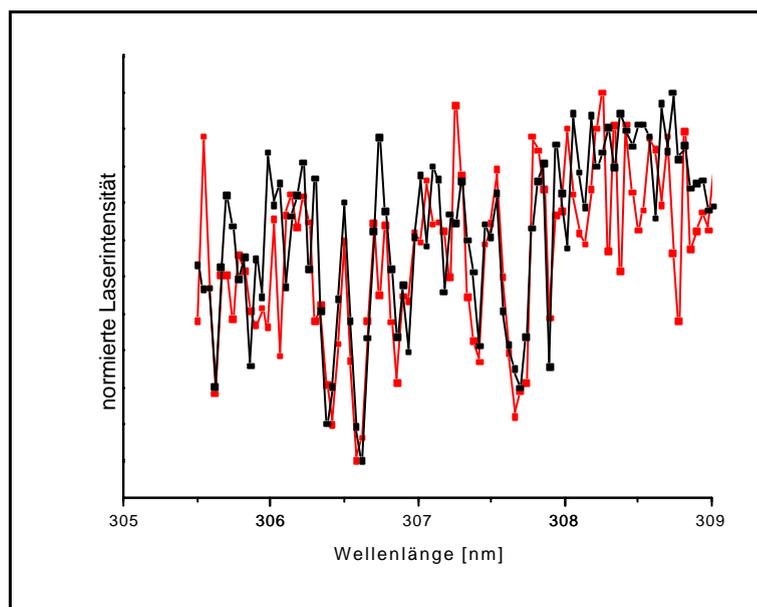


Abbildung 65: Darstellung der Laserleistung.
Es wurden zwei Wellenlängenscans durchgeführt.

Auffällig ist jedoch, dass das Signal bei einer Wellenlänge von 306,4 nm im Gegensatz zur Laserintensität nicht abnimmt. Sollte es sich hierbei um einen Einbruch der Laserintensität handeln, müssten Messungen der Ionen im gespeicherten Zustand ähnliche Ergebnisse liefern.

Um einen Vergleich zwischen einem ungespeicherten und einem gespeicherten Photoionisationseffizienzspektrum ziehen zu können, wurden die PIE – Messung für eine Speicherzeit $T_s = 21\mu\text{s}$ durchgeführt, vgl. Abbildung 66.

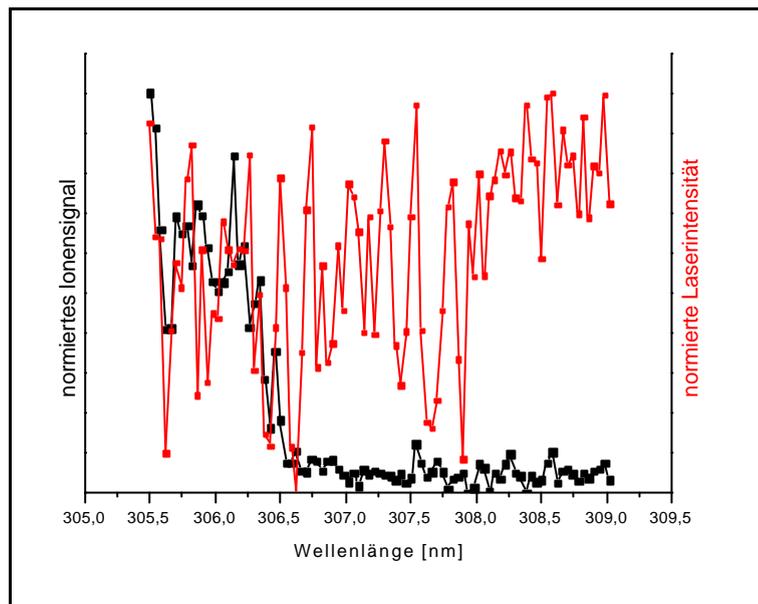


Abbildung 66: Photoionisationseffizienzmessung von *n*-Propylbenzol über den 0_0^0 -Übergang der *trans*-Form, Speicherzeit $T_S = 21 \mu\text{s}$

Im Gegensatz zur Effizienzkurve der ungespeicherten Ionen bricht die Kurve im gespeicherten Zustand nicht ein. Die Laserintensität als Ursache des Einbruchs kann somit verworfen werden.

Die Wellenlänge der Ionisationsgrenze wurde bei diesem gespeicherten Spektrum allerdings zu $\lambda = 306,720 \text{ nm}$ bestimmt, d.h. im Vergleich mit einem ungespeicherten Spektrum zeigt sich eine Verschiebung der Ionisationsgrenze, siehe Abbildung 67.

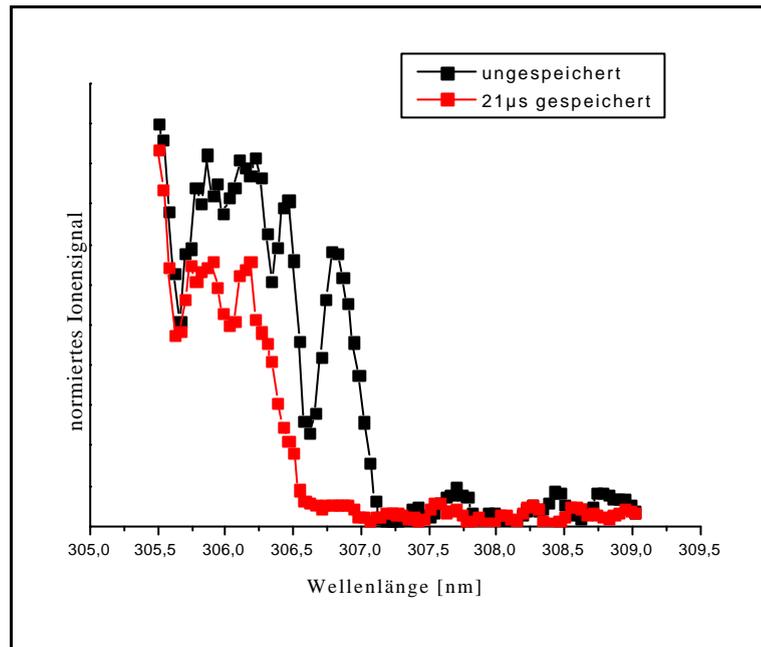


Abbildung 67: Gespeichertes und ungespeichertes PIE – Spektrum über 0_0^0 - Anregung der gauche - Form

Diese Wellenlängenverschiebung von $\Delta \lambda_{\text{Ion}} = 0,95 \text{ nm}$ wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

10.2 Abhängigkeit der Wellenlängenverschiebung von der Potentialdifferenz in der Ionenquelle

Stellt man die Photoionisationseffizienzkurven für unterschiedliche Potentialdifferenzen in der Ionenquelle in einem Diagramm dar, vgl. Abbildung 68, kann man auch hier einen laserintensitätsabhängigen Anstieg des Ionensignals ab einer Wellenlänge von 306,660 nm beobachten.

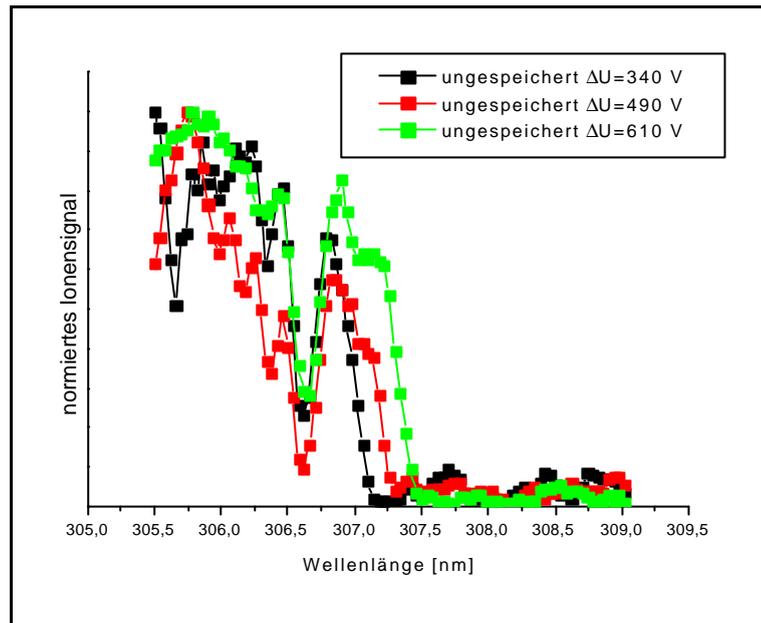


Abbildung 68: Darstellung dreier Photoionisationseffizienzkurven bei verschiedenen Potentialdifferenzen, ungespeichert

Zudem ist erkennbar, dass die starken Intensitätsschwankungen des Ionisationslasers auf die Bestimmung der Ionisationsgrenze und den folgenden Anstieg (Ionisationseffizienz) keinen negativen Einfluss nehmen.

Die Erhöhung der Potentialdifferenz in der Ionenquelle hingegen lässt bei höheren Differenzen im Anstieg der Ionisationseffizienz eine Stufe erscheinen, deren Entstehung noch nicht geklärt werden konnte.

Zudem ist zu erkennen, dass sich die Ionisationsgrenze bei Erhöhung der Potentialdifferenz der externen Ionenquelle zwar zu höheren Wellenlängen verschiebt, jedoch der Einbruch des Ionensignals bei einer Wellenlänge von 306,64 nm für die unterschiedlichen Potentialdifferenzen nahezu konstant bleibt.

Zur Klärung der Wellenlängenverschiebung bei ungespeicherten und gespeicherten PIE – Spektren wurden die Ionisierungsenergien des *trans* – *n* – Propylbenzols zu unterschiedlichen Potentialdifferenzen in der Ionenquelle bestimmt.

Hierfür erfolgte eine Aufzeichnung der Ionisationsgrenze in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken in der Ionenquelle, vgl. Abbildung 69.

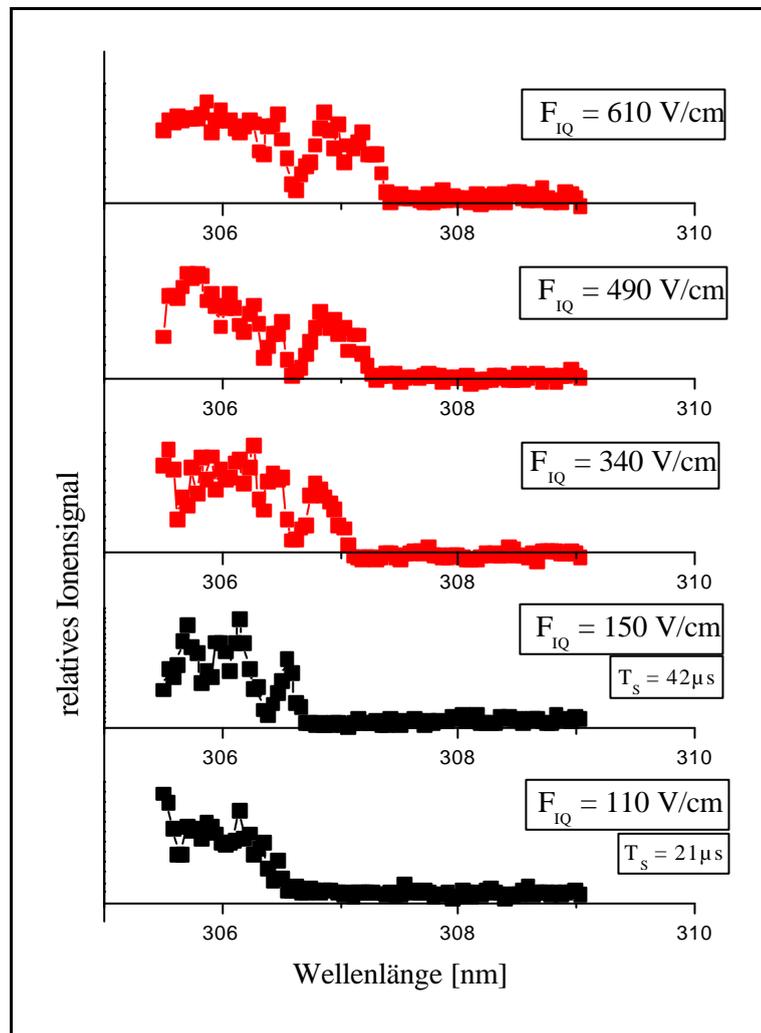


Abbildung 69: Ionensignal in Abhängigkeit von der Wellenlänge, ungespeichert (rot) und gespeichert (schwarz) bei verschiedenen elektrischen Feldstärken

Trägt man die Ionisierungsenergie in Abhängigkeit von der Wurzel der elektrischen Feldstärke in einem Diagramm ein, erhält man durch lineare Regression eine Gerade.

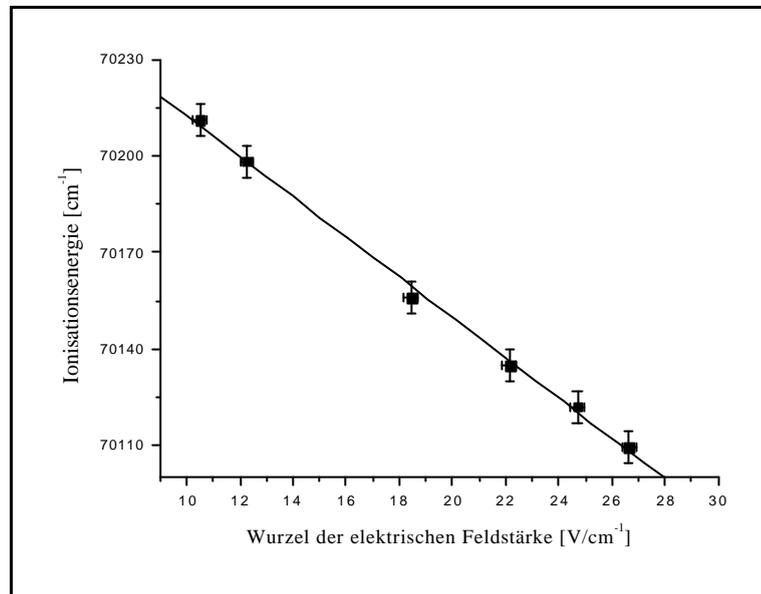


Abbildung 70: *Abhängigkeit der Ionisationsenergie von der elektrischen Feldstärke in der Ionenquelle*

Für die Regressionsgerade (Abbildung 70) ergibt sich:

$$E_{\text{Ionisierung}} = 70275 \text{ cm}^{-1} (\pm 6 \text{ cm}^{-1}) - 6,264 \text{ cm}^{-1} (\pm 0,399 \text{ cm}^{-1}) \sqrt{F_{\text{Ion}}} [\text{V}/\text{cm}] \quad \mathbf{G 55}$$

Für die Berechnung wurde der Fehler der elektrischen Feldstärke zu $\Delta F_{\text{Ion}} = \pm 5 \text{ V}$ und der der Ionisationsenergie zu $\Delta E_{\text{Ion}} = \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. Die spektrale Ungenauigkeit der Laser wurde aufgrund der vorangegangenen Kalibrierung durch die Hohlkathodenlampe in diesen Berechnungen vernachlässigt.

Für die adiabatische Erniedrigung der Ionisationsenergie durch ein elektrisches Feld ergibt sich theoretisch nach W. A. Chupka [CHU 93]:

$$\Delta E = 6,12 \text{ cm}^{-1} \cdot \sqrt{F \text{ [V/cm]}}, \quad \text{G 56}$$

wobei F wieder für die elektrische Feldstärke in der Ionenquelle steht.

Der von M. Takahashi und K. Kimura [KIM 92] mit Hilfe der ZEKE – Technik ermittelte Wert für die Verschiebung beträgt $\Delta E_{\text{Ion}} = 70278 \text{ cm}^{-1} (\pm 8 \text{ cm}^{-1})$. Dieser stimmt mit dem in diesen Untersuchungen ermittelten Wert von $\Delta E_{\text{Ion, gem}} = 70275 \text{ cm}^{-1} (\pm 6 \text{ cm}^{-1})$ weitestgehend überein.

Auffällig ist, dass sich bei einem gespeicherten Effizienzspektrum ($T_s = 42 \text{ ms}$) und einer höheren Potentialdifferenz (150 V/cm) ebenfalls ein Einbruch des Signals ergibt. Es handelt sich demnach um einen Effekt, der durch zu hohe Potentialunterschiede der Elektroden der externen Ionenquelle hervorgerufen wird.

Zwei sich überlagernde Ionisationsmechanismen wären als Ursache denkbar, da die Wellenlänge dieses Einbruches einer ungespeicherten Ionisationseffizienzkurve mit der Ionisationsgrenze einer gespeicherten Kurve übereinstimmt.

10.3 Fragmentierungsverhalten von *n* – Propylbenzol

Der folgende Abschnitt beginnt mit der Darstellung theoretischer Grundlagen kinetischer Reaktionen. Mit Hilfe der Quadrupolionenfalle mit externer Ionenquelle sollen im Weiteren sowohl metastabile Ionen untersucht als auch die Ratenkonstante des Zerfalls von *n* – Propylbenzol ermittelt werden.

10.3.1 Modelle und Theorien kinetischer Reaktionen

In energiereichen isolierten Molekülen bzw. Ionen in der Gasphase können grundsätzlich zwei unterschiedliche Arten von Reaktionen ablaufen. Hierbei handelt es sich um

- a) Isomerisierung
- b) Fragmentierung
 - a. Reaktionen mit Energiebarriere zur Rückreaktion (häufig Eliminierungen)
 - b. Reaktionen ohne Energiebarriere (einfache Bindungsbrüche)

Im Fall der Fragmentierungen handelt es sich um unimolekulare Reaktionen. Der einfachste Ansatz zur Beschreibung solcher Reaktionen stammt von Lindemann [LIN 22]. Sein Modell findet zwar eine Erklärung für die bei einer unimolekularen Reaktion auftretenden Phänomene, erreicht allerdings nur geringfügige Übereinstimmungen mit experimentellen Daten.

Im Gegensatz dazu hat sich die Quasi – Equilibrium – Theorie in der Massenspektrometrie bewährt. Diese Theorie gründet auf folgenden Annahmen:

1. Im Vergleich zur Reaktionsdauer wird für eine Anregung wenig Zeit benötigt.
2. Im Gegensatz zur Fragmentierung findet eine Energieumverteilung im Molekül schnell statt.
3. Aus einer Reihe von miteinander konkurrierenden unimolekularen Reaktion entstehen die Fragmentierungsprodukte.
4. Bei den im Massenspektrometer gebildeten Ionen handelt es sich um ein isoliertes System. Die Rate für einen bestimmten Prozess hängt somit nur von der Anregungsenergie ab.

Eine detaillierte Beschreibung der Theorie findet sich bei H. C. Ramsberger et al. [RAM 27].

Eine weitgehende Übereinstimmung mit experimentellen Daten konnte allerdings auch diese Theorie nicht liefern. Erst mit Hilfe halbklassischer Methoden, wie zum Beispiel von Marcus and Rice [MAR 65] oder der Direct – bzw. Exact – Count – Methode [RAB 64], ließen sich genauere Ergebnisse für die Zustandsdichte ermitteln.

Im Rahmen dieser Methode wird für die Bestimmung der Ratenkonstante $k(E)$ eine Vielzahl von Daten benötigt. Neben Angaben über den Symmetriefaktor der Reaktion, die Konfiguration des Edukts sowie des kritischen Komplexes erfordert eine solche Berechnung Daten über die Schwingungs– und Rotationsniveaus von Edukt und angeregtem Komplex sowie über die Aktivierungsenergie E_0 der Reaktion.

Die Konfiguration des Edukts, bei dem es sich im massenspektrometrischen Fall meist um das Molekülion handelt, ist häufig hinreichend bekannt. Die Konfiguration des kritischen Komplexes kann aus zwei unterschiedlichen Geometrien bestehen.

Bleiben die freien Rotatoren im Übergangszustand erhalten, spricht man von einem „lockeren“ Komplex („loose complex“). Dies betrifft oft einfache Bindungsbrüche, bei denen die Bindung so lange gestreckt wird, bis eine Dissoziation erfolgt.

Kommt es dagegen zu einem Einfrieren der internen Rotatoren, handelt es sich um einen festen Komplex („tight complex“). Dies ist bei Umlagerungsreaktion, die einen mehrgliedrigen Übergangszustand ausbilden, der Fall.

Weiterführende Information über die Geometrie des kritischen Komplexes und gleichzeitig über den Symmetriefaktor erhält man u. a. durch Untersuchungen des Kinetic Energy Release (KER) [WIL 97].

10.3.2 Metastabile Ionen im Hybridmassenspektrometer

Ionen, die zwischen der Ionenquelle bzw. Ionenfalle und dem Detektor entstehen, werden in der Massenspektrometrie als metastabil bezeichnet. Zum ersten Mal gelang Hipple und Condon [CON 45] im Jahre 1945, die Verbreiterung von Ionensignalen eines Massenspektrums auf metastabile Zerfälle in der feldfreien Driftstrecke zurückzuführen. Diese Ionensignale waren breiter und weniger intensiv als die üblichen.

Die Messung solcher metastabiler Signale bringt zusätzliche Erkenntnisse über unimolekulare Reaktionen:

- Durch den langsamen Zerfall metastabiler Ionen kann relativ exakt die Reaktionsrate k in Abhängigkeit zur inneren Energie E eines Fragmentierungsprozesses bestimmt werden. Dies geschieht, indem das Verhältnis der Anzahl metastabiler Ionen zur Anzahl der Vorläuferionen in Abhängigkeit zur Speicherzeit und damit zur Ionenlebensdauer ermittelt wird.
- Metastabile Ionen besitzen aufgrund der zeitlichen Verzögerung zwischen Ionisation und Fragmentierung nur wenig überschüssige Energie. Aufgrund ihres langsamen Zerfalls und ihrer daher hohen Lebensdauer entstehen sie erst im Anschluss an den Ionisationsprozess.

Durch eine Energiekorrektur des verwendeten Reflektors wird der negative Einfluss von metastabilen Zerfällen, wie die beim Zerfall der Ionen auf die Zerfallsprodukte übertragene kinetische Energie, vermieden.

Das in dem Reflektor herrschende Feld ist in der Lage, das metastabile Ionensignal von dem Molekülionensignal abzutrennen und somit eindeutig nachzuweisen.

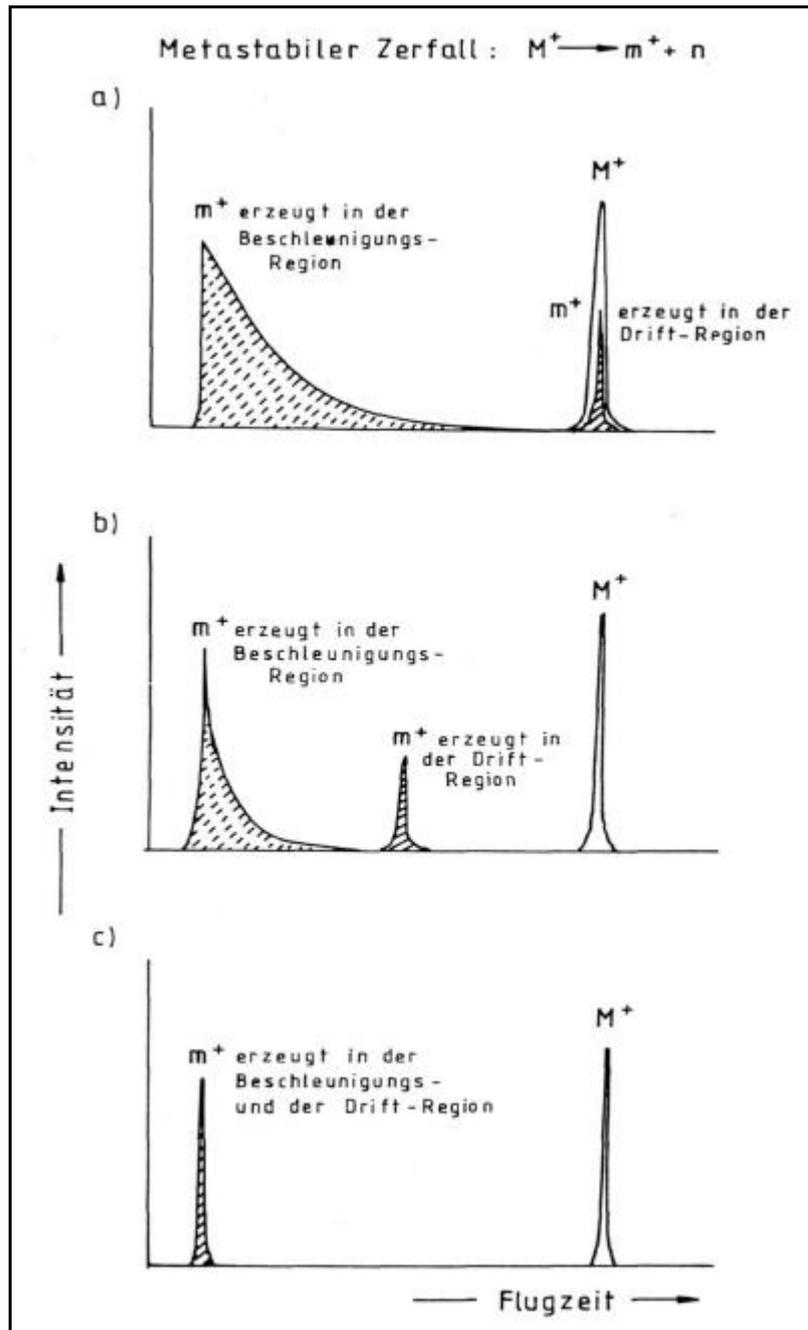


Abbildung 71: Schematische Darstellung von Flugzeitmassenspektren mit unterschiedlichen Reflektoreinstellungen: a) unkorrigiert, b) partiell korrigiert, c) optimal korrigiert

Abbildung 71 a) zeigt metastabile Ionen in einem unkorrigierten Flugzeitmassenspektrum. Dabei werden alle in der Driftstrecke gebildeten metastabilen Ionen nicht separat detektiert, sondern liegen unter dem „stabilen Signal“.

Ionen, die in der Beschleunigungsstrecke zerfallen, sind für die asymmetrische Verbreiterung des Fragment – Ionen – Signals verantwortlich. Durch eine Korrektur des Reflektorfeldes wird das Signal der metastabilen Ionen komplett unter das Fragmentationensignal verschoben, vgl. Abbildung 71 c).

Wie metastabile Ionen nun in einem Reflektron – Flugzeitmassenspektrometer bestimmt und untersucht werden können, zeigt Abbildung 71 b). Die Spannungen des Reflektors werden soweit verändert, dass eine Trennung der metastabilen Ionen von den stabilen Fragmentionen erreicht wird. Eine kontinuierliche Spannungsveränderung erlaubt sogar ein „Hinwandern“ des Signals der metastabilen Ionen zum Signal des entsprechenden Vorläuferions. In diesem Fall spricht man von einem unkorrigierten Reflektor. Ein solcher unkorrigierter Modus hilft Zerfallsbeziehungen von Ionen aufzuklären.

10.3.3 Methode zur Bestimmung metastabiler Ionen

Bei der Bestimmung von Reaktionsraten mit Hilfe des Trap – TOF's werden Ionensignalflächen des Vorläuferionensignals sowie des metastabilen Ionensignals zu verschiedenen Speicherzeiten erfasst. Hierbei entspricht der speicherzeitabhängige Quotient beider Ionensignalflächen dem Verhältnis der Anzahl der metastabilen Ionen zu den Vorläuferionen.

Metastabile Ionen besitzen im Allgemeinen eine sehr geringe Überschussenergie, d. h. die Reaktionsrate $k(E)$ wird sich während der Ionenflugdauer im Mittel wenig verändern.

Am Beispiel von *n*-Propylbenzol wurde die Reaktionsrate des Zerfalls zum $C_7H_7^+$ -Fragment ermittelt.

Als Erstes wurde das Massenspektrometer bei den folgenden Messungen ohne Ionenfalle betrieben. Die Brems- und Endfeldspannung wurde bei konstantem Verhältnis verringert. Die Bremsspannung des verwendeten Spannungsteilers war zur Einhaltung dieses Verhältnisses an die Endspannung gekoppelt. Zur Absenkung beider Spannungen musste somit nur die Endspannung geregelt werden.

Die Veränderung des Ionensignals in Abhängigkeit der Endspannung des Reflektors zeigt Abbildung 72.

Der Kurvenverlauf bei den Endspannungen $U_{\text{End}} = 1660 \text{ V}$, 1580 V und 1500 V zeigen den Fall des optimal korrigierten Reflektors. Die spontan gebildeten Ionen ($m/z = 91$) und die aus dem metastabilen Zerfall des *n*-Propylbenzoliens entstandenen Benzyl- (Tropylium-) Ionen erreichen zur selben Zeit den Detektor. Eine Spannungsabsenkung der Endspannung auf 1460 Volt lässt ein Herauswandern des metastabilen Signals aus dem Signal der spontan gebildeten Ionen erkennen. Bei einer weiteren Absenkung fliegen die Ionen gegen die Grundplatte des Reflektors und werden somit neutralisiert, siehe auch Kapitel 6, Abschnitt 6.3.

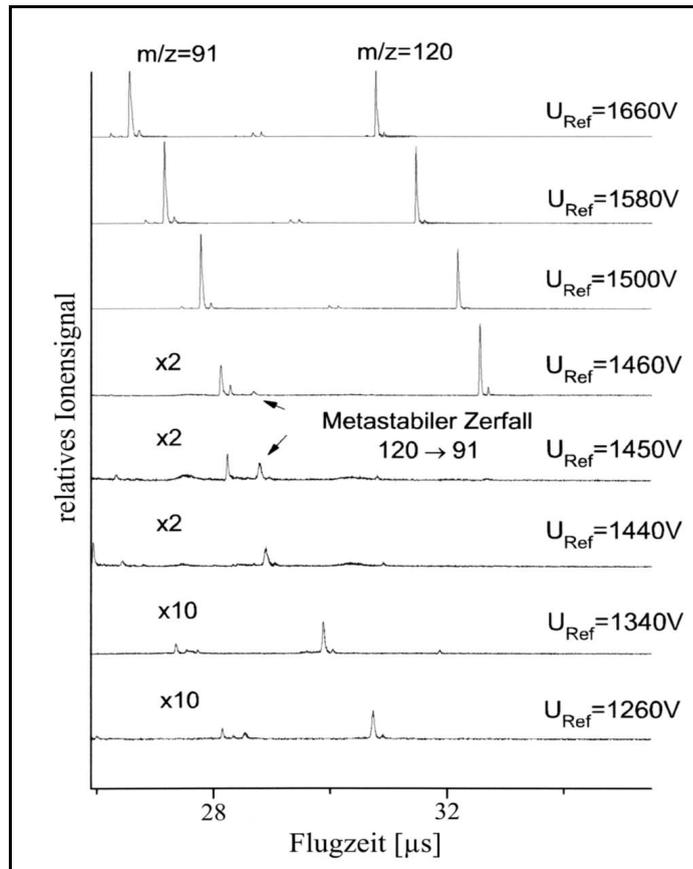


Abbildung 72: Entstehung der metastabilen Fragmentensignale bei unterschiedlichen Endspannungen des Reflektors

Bei einer Endspannung von $U_{End} \approx \frac{91}{120} \cdot 1660V = 1258V$ fliegen die metastabilen Ionen auf derselben Flugbahn durch das Reflektoron wie die *n*-Propylbenzolionen. Vergleicht man diesen Spannungswert mit dem experimentell bestimmten Wert von 1260 V, so ist die Differenz der Spannungen von $\Delta U_{End} = 2V$ zu vernachlässigen, da die verwendeten Spannungsversorgungsgeräte bei längerem Betrieb Schwankungen im Bereich ± 3 Volt aufweisen.

10.4 Bestimmung der Ratenkonstanten: 1C2P – Ionisationsprozess bei der *trans* – Form des *n*-Propylbenzols

Die o. g. Methode zur Messung metastabiler Ionensignale im Re – TOF wurde zur Untersuchung des unimolekularen Zerfalls der Propylbenzol – Radikalkationen ($m/z = 120$) zu Tropylium – Ionen benutzt, vgl. Abbildung

73.

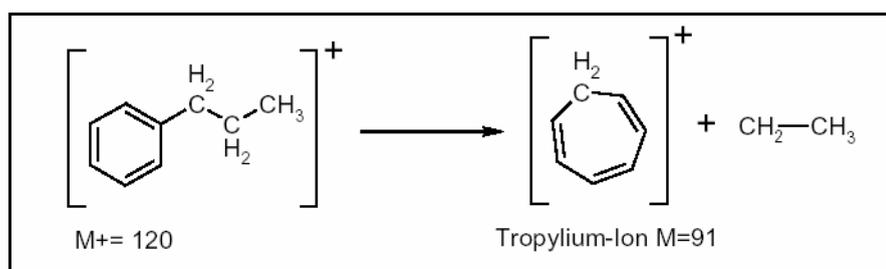


Abbildung 73: Fragmentierungsmechanismus von Propylbenzol

In diesem Rahmen wurden REMPI – Messungen über den 0_0^0 – Übergang und die 6_0^0 – Vibration der *trans* – Form durchgeführt.

Zu unterschiedlichen Speicherzeiten T_S wurden die Ionensignale der Vorläuferionen sowie deren Fragmentionen gemessen und aufgetragen.

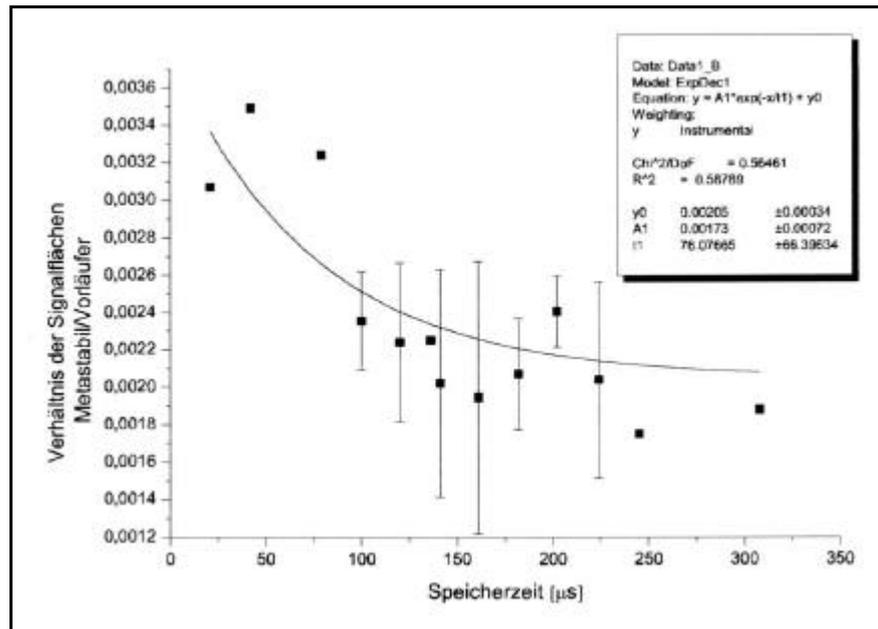


Abbildung 74: 1C2P – Kinetikmessung über den 0_0^0 -Zustand (266,03 nm)

Die in Abbildung 74 an die Messpunkte angefitzte Funktion ergab sich zu:

$$\frac{F_{\text{Meta.}}}{F_{\text{Vorl.}}} = 0,00173(\pm 0,00072) \cdot e^{-\frac{T_S}{76,1(\pm 66,4)\text{ms}}} + 0,00205(\pm 0,00034). \quad \text{G 57}$$

Daraus folgt für die Ratenkonstante des unimolekularen Zerfalls

$$k_{0_0^0} = \frac{1}{76,1(\pm 66,4)\text{ms}} \approx 1,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}. \text{ Aus Abbildung 74 geht hervor, dass unter}$$

Berücksichtigung der eingetragenen Fehlerbalken die Ratenkonstante in einem Bereich $10,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \leq k_{0_0^0} \leq 0,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ liegt.

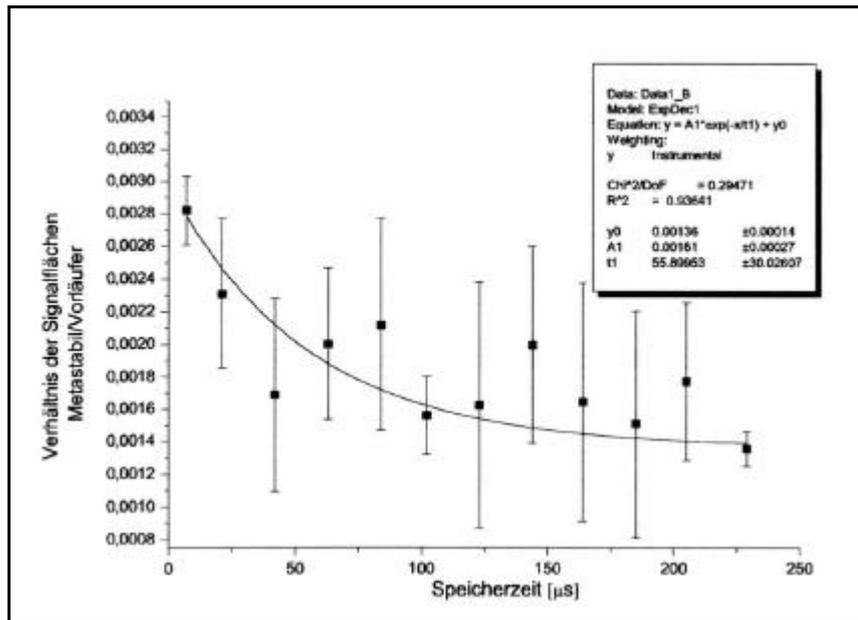


Abbildung 75: 1C2P – Kinetikmessung über den $6b_0^1$ - Zustand (262,33 nm)

Die Kurve in Abbildung 75 zeigt den zeitlichen Verlauf des metastabilen Zerfalls von *n* – Propylbenzol (*trans* – Form) bei der Ionisation über den $6b_0^1$ - Übergang. In dieser Abbildung bilden die dargestellten Messwerte das arithmetische Mittel aus drei Messungen. Die angefitzte Funktion ergab sich in diesem Fall zu:

$$\frac{F_{\text{Meta.}}}{F_{\text{Vorl.}}} = 0,00161(\pm 0,00027) \cdot e^{-\frac{T_s}{55,9(\pm 30,0) \text{ms}}} + 0,00136(\pm 0,00014). \quad \text{G 58}$$

Bei diesen Messungen wurde eine Ratenkonstante $k_{6b_0^1} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ermittelt, wobei der Fehlerbereich zwischen $3,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $1,2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ lag.

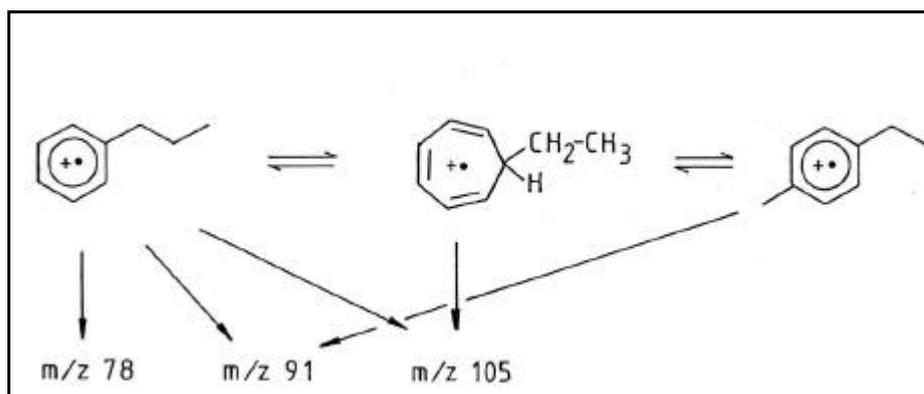


Abbildung 76: Isomerisierungs- und Fragmentierungsreaktionen von *n*-Propylbenzol-Moleküllionen

Propylbenzolionen können sich nach ihrer Ionisierung zu anderen Ionenstrukturen umlagern oder verschiedene Fragmentationsreaktionen durchführen, vgl. Abbildung 76.

Die häufigste Fragmentierungsreaktion des *n*-Propylbenzols ist die Bildung des Ions mit $m/z = 91$. Das Masse / Ladungs - Verhältnis dieses Ions entspricht dabei dem Verlust eines Ethylradikals.

Die Ionisationsenergie des *n*-Propylbenzols liegt nach Rosenstock [ROS 77] bei 8,72 eV.

Die Einfarben - Zweiphotonen - Ionisierungsprozesse wurden zunächst mit einer Wellenlänge von 266,03 nm gemessen. Die Gesamtenergie der eingestrahlten Photonen betrug hierbei 9,33 eV. Dieses Ergebnis liegt 0,61 eV über der Ionisationsenergie.

Mit einer Wellenlänge von 262,33 nm wurde ein Wert von 9,46 eV für die Gesamtenergie ermittelt. Dieses ergibt eine Überschussenergie von 0,74 eV. Im ersten Fall ($\lambda = 266,03$ nm) konnte eine Ratenkonstante von $k_{00} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ errechnet werden.

Im zweiten Fall ($\lambda = 262,33$ nm) ergab sich ein Wert $k_{00} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ für die Ratenkonstante.

Anhand dieser differierenden Ergebnisse lässt sich feststellen, dass bei einer höheren Wellenlänge (erster Fall) die Ratenkonstante geringer ausfällt als bei einer niedrigeren Wellenlänge (zweiter Fall).

Dies legt die Vermutung nahe, dass bei höherer eingestrahelter Energie vermehrt Fragmentierungsreaktionen (vor allem Bildung des Ions $m/z = 91$) ablaufen, während bei einem niedrigen Wert dieser Energie vor allem Umlagerungen stattfinden.

Bisherige Untersuchungen, die mit Hilfe einer Quadrupolionenfalle mit interner Ionisierung sowie unter Verwendung von Puffergas durchgeführt wurden, haben beim metastabilen Zerfall von Anilin in $C_5H_6 + HCN$ einen biexponentiellen Abfall gezeigt [WIL 97].

Es wurde bei diesen Messungen festgestellt, dass es sich hierbei vermutlich um zwei konkurrierende Systeme handelt, deren Ratenkonstanten sich zu ($k_1 = 6 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$ ($A = 81\%$) bzw. $k_2 = 3,4 \cdot 10^2 \text{ 1/s}$ ($B = 19\%$)) ermitteln ließen. Eine mögliche Erklärung boten die Strukturveränderungen des Anilins und damit verbunden die unterschiedlichen Strukturen der Fragmentionen. Ebenfalls denkbar wäre eine Überlagerung von Photonen- sowie Stoßaktivierung. In diesem Fall würden die Anilinionen durch Stöße mit den in die Falle eingelassenen Neutralen bzw. dem Puffergas zur metastabilen Dissoziation angeregt.

In einer Vielzahl von Experimenten konnten bereits Reaktionen von Molekülionen mit Molekülen des Puffergases beobachtet werden [WIL 97]. Die Variation des Hintergrunddruckes konnte in der Falle durch die Ventilöffnungszeiten reguliert werden. Durch die damit verbundene

Änderung der Ratenkonstante konnten stoßaktivierte Prozesse nachgewiesen werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Werte für die Ratenkonstanten bei einer internen Ionisierung unter Zuhilfenahme von Puffergas in der Größenordnung von $\sim 10^6 \frac{1}{s}$ liegen. Bei einer Verringerung der Ventilöffnungszeit (geringerer Druck in der Falle) wurden Messungen am Anilin durchgeführt [LEE 01]. Die Werte der Ratenkonstanten wurden in diesem Fall zu $k_1 = 1,1 \cdot 10^5$, $k_2 = 7,6 \cdot 10^3$ ermittelt. Zu erkennen ist auch hier die Abhängigkeit der Zerfallsprozesse vom Hintergrunddruck.

Die in dieser Arbeit ermittelten Ratenkonstanten liegen in der Größenordnung von $\sim 10^4 \frac{1}{s}$. Da bei der internen Ionisation Neutrale und Puffergasmoleküle in die Ionenfalle eingelassen wurden, ist es wahrscheinlich, dass die unterschiedlichen Werte der Ratenkonstanten auf eine Stoßaktivierung zurückzuführen sind. Durch Stöße der Ionen mit den Neutralen sowie dem Puffergas findet ein Energieaustausch statt. Ein Teil der Translationsenergie des Puffergases wird hierbei in Anregungsenergie umgewandelt. Untersuchungen von M. Lubman [LUB 97] zeigen eine Winkelabhängigkeit dieses Stoßeffectes.

Bisher gelang es nicht, den Effekt der Umlagerung ohne die Verwendung von Puffergas zu untersuchen.

Um einen genaueren Einblick in die Umlagerungsmechanismen zu erhalten, bietet sich das verwendete Hybridinstrument in Kombination mit einer externen Ionenquelle an, da erstmalig ohne den verfälschenden Einfluss von Puffergas die Ratenkonstanten bestimmt werden konnten.

10.5 Zusammenfassende Diskussion

Gegenstand der erstmalig mit Hilfe einer externen Ionenquelle durchgeführten Untersuchungen bildeten Photoionisationseffizienz sowie Fragmentierungsreaktionen von *n*-Propylbenzol. Anhand der Effizienzmessungen im normalen Re – TOF – Betrieb sowie bei unterschiedlichen Speicherzeiten konnte eine Verschiebung der Wellenlänge festgestellt werden.

Im Vergleich mit den von M. Takahashi und K. Kimura durchgeführten Messungen konnten die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zur Klärung dieses Effektes beitragen.

Die adiabatische Erniedrigung der Ionisationsenergie durch ein angelegtes äußeres elektrisches Feld zeigte in beiden Fällen dasselbe Verhalten. Die Messungen belegen eine eindeutige lineare Abhängigkeit der Ionisierungsenergie von der elektrischen Feldstärke.

Es gelang zudem eine genaue Bestimmung der Ionisationsenergie auf zehn Wellenzahlen.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich mit Hilfe dieses Hybridmassenspektrometers das metastabile Spektrum nach R. Weinkauff et al. [WEI 90] im statischen sowie auch im dynamischen Fall messen lässt.

Die Aufnahme metastabiler Ionensignale ist für höhere Speicherzeiten (mehrere hundert Mikrosekunden) möglich, obwohl auf die Verwendung von Puffergas in der Ionenfalle verzichtet wurde.

Zu erkennen ist, dass die Fragmentierung aus energetisch höher angeregten Radikalkationen schneller verläuft als bei den energetisch niedrigeren. Ein Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Ratenkonstanten mit denen anderer Arbeitsgruppen, vgl. C. Lifshitz [LIF 02], zeigt in den Größenordnungen eine weitgehende Übereinstimmung.

Die große Streuung der Messpunkte bei den durchgeführten Untersuchungen liegt hauptsächlich an der Intensitätsschwankung des für diese Messungen verwendeten MOPO's. Zusätzlich war eine betriebsdauerabhängige Abnahme der Laserleistung dieses Systems zu beobachten.

Die vom Speicherprozess abhängigen Intensitätsschwankungen resultieren hauptsächlich aus der Empfindlichkeit der Spannungen an den Endcaps. Eine Spannungsveränderung am zweiten Endcap von beispielsweise 2 Volt lässt das Ionensignal auf dem Oszilloskop völlig verschwinden.

Kapitel 11

Messungen am *p* – Xylol

Gegenstand dieses Kapitels bilden Untersuchungen am *p* – Xylol. Neben 1C2P – Messungen zur Bestimmung der Energien der Zwischenzustände wurden Photoionisationseffizienzmessungen durchgeführt.

Um den Signaleinbruch nach dem Einsetzen der Ionisation, wie am *n* – Propylbenzol gezeigt, zu verhindern, wurden zuvor Optimierungen vorgenommen. Es wurden hierbei die an den Elektroden der externen Ionenquelle anliegenden Spannungen erneut aufeinander abgestimmt.

Damit verbunden war eine Erhöhung der maximalen Speicherzeit bei gleichbleibendem Auflösungsvermögen von $R \approx 1160$.

Den Abschluss des Kapitels bilden die Diskussion der Ergebnisse sowie ein Vergleich mit Untersuchungen mittels interner Ionisierung.

11.1 Zwischenzustandsspektrum von *p* – Xylol

Xylol besteht aus zwei Methylgruppen, die an einem Phenylring angelagert sind. Grenzen diese Gruppen direkt aneinander, handelt es sich um ortho – Xylol (o – Xylol). Liegen diese einander gegenüber, spricht man von para – Xylol (p – Xylol). Die Anordnung, bei der eine freie Anlagerungsstelle zwischen den Methylgruppen auftritt, wird als meta – Xylol (m – Xylol) bezeichnet. In dieser Arbeit wurde das para – Xylol untersucht, vgl. Abbildung 77.

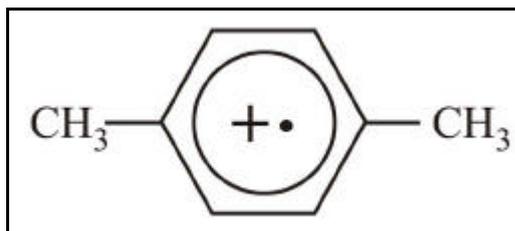


Abbildung 77: Strukturformel des *p* – Xylols

Für die folgenden Messungen wurde der Farbstofflaser (Scanmate) der Firma Lambda Physics benutzt. Um zu überprüfen, ob es sich um ein 1C2P – Experiment handelt, wurde das Ionensignal in Abhängigkeit von der Laserleistung gemessen. Durch Auftragen des Logarithmus´ der Laserleistung gegen den Logarithmus der Signalintensität erhielt man eine Gerade. Aus der Steigung dieser Geraden konnte die Anzahl der am Ionisierungsprozess beteiligten Photonen ermittelt werden. Die Messungen ergaben eine Steigung von $n = 1,91$. Somit war sichergestellt, dass es sich hierbei um einen Einfarben – Zweiphotonen – Prozess handelt.

Um die Energien möglicher Zwischenzustände im *p* – Xylol zu ermitteln, über die die resonante Multiphotonenionisation stattfinden konnte, wurde zunächst ein Zwischenzustandsspektrum aufgenommen. Hierfür wurde das Farbstofflasersystem in einem Wellenlängenbereich von 272,5 nm bis 265 nm mit einer Schrittweite von 0,005 nm gescannt. Für diesen Wellenlängenbereich wurde der Farbstoff Coumarin 153 eingesetzt. Bei dieser Messung und den folgenden wurden für jede Wellenlänge über 100 Aufnahmen gemittelt.

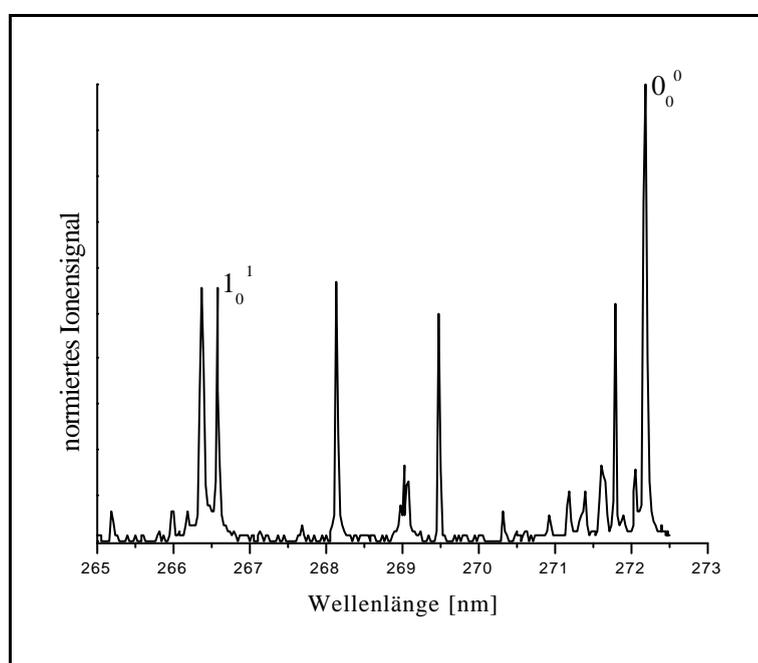


Abbildung 78: *1C2P* – Absorptionsspektrum von *p* – Xylol, gemessen im *ReTOF* – Betrieb

Das in Abbildung 78 dargestellte Absorptionsspektrum wurde mit einem *1C2P* – Ionisationsprozess mit dem Farbstofflaser durchgeführt. Vergleicht man das Ein – Farben – *REMPI* – Spektrum dieser Arbeit mit einem von Selim M. Senkan et al. aufgenommenen Spektrum (Abbildung 79), lassen sich neben unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen Abweichungen bei der Lage der Peaks erkennen.

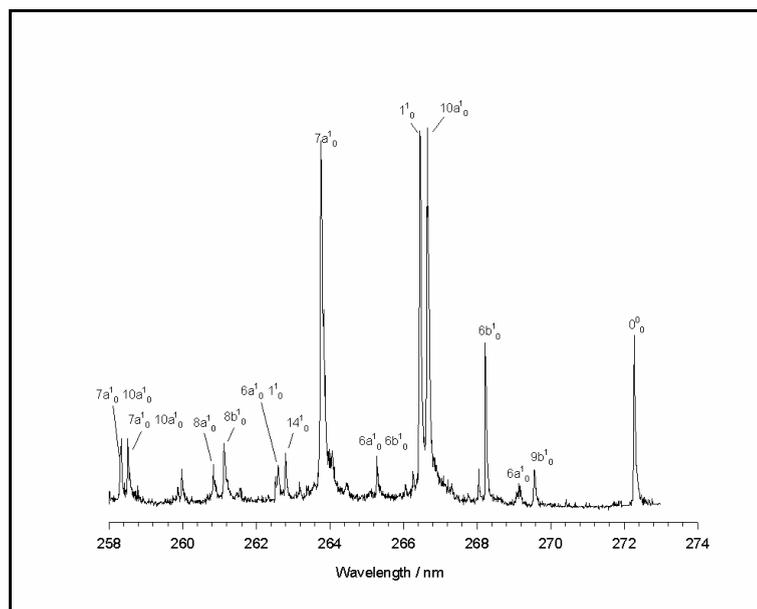


Abbildung 79: *1C2P* – Absorptionsspektrum von *p*-Xylol [SEN 01]

Die Lage des $S_1\ 0_0^0$ -Überganges ist um 0,06 nm verschoben. Ein Vergleich mit dem von Ebata et al. [EBA 84] durchgeführten Messungen zeigt, dass der 0_0^0 -Übergang in deren Spektren bei 36728 cm^{-1} (272,27 nm) liegt.

In Arbeiten von Breen et al. [BRE 87] wurde die Energie des 0_0^0 -Überganges zu 36733 cm^{-1} (272,23 nm) bestimmt. Dieses Spektrum zeigt nur die Torsionsschwingungen der Methylgruppe, die mit denen aus Abbildung 78 in der Lage (Wellenlänge) übereinstimmen.

Bei dem in dieser Arbeit gemessenen Spektrum liegt der Übergang bei 36737 cm^{-1} (272,21 nm). Dieser Unterschied kann aufgrund der großen Differenz zwischen den Werten nicht auf Kalibrierungsfehler des hier verwendeten Lasers zurückgeführt werden.

Der Fehler der zur Kalibrierung verwendeten Neon – Hohlkathodenlampe beträgt $< 2,0\text{ cm}^{-1}$. Bezogen auf den 0_0^0 -Übergang stimmen die Abstände der auftretenden Peaks mit den Messungen von Ebata et al. in ihrer Lage weitgehend überein.

Die einzige von Ebata et al. zugewiesene Vibration liegt bei 774 cm^{-1} . Sie wurde der „ring breathing“ – Schwingung 1_0^1 zugeordnet. Bei dieser Schwingung bewegen sich die C – Atome des Phenylringes so, dass sich der Ringumfang vergrößert und verkleinert. Die Stellung der C – Atome zueinander bleibt unverändert, während die Abstände zwischen ihnen dabei zu – und abnehmen.

11.2 Optimierungen der Spannungen an den Elektroden

Erste PIE – Messungen am *p* – Xylol lieferten einen ähnlichen Kurvenverlauf wie den des *n* – Propylbenzols. Nach einem steilen Anstieg zu Beginn der Ionisation folgte auch hier ein Einbruch der Signalintensität. Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, existiert ein Zusammenhang zwischen diesem Einbruch und den Spannungsverhältnissen der externen Ionenquelle.

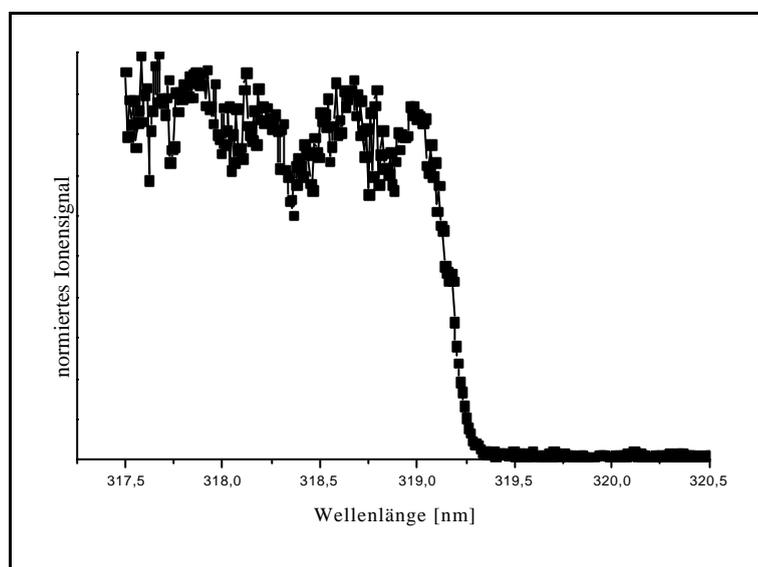


Abbildung 80: Ungespeichertes Photoionisationseffizienzspektrum von *p* – Xylol

Es erfolgte bei diesen Messungen eine Absenkung der Spannung der Beschleunigerplatte von 1460 V auf 1445 V bei gleichzeitiger Erhöhung der Einkoppelzeit auf $3,27 \mu\text{s}$. Ein Einbruch durch eine zu hohe Potentialdifferenz wurde verringert, wodurch vermutlich eine Überlagerung zweier unterschiedlicher Effekte weitgehend vermieden wurde, vgl. Abbildung 80.

Diese Verringerung der Beschleunigungsspannung hatte auf die Lage des Ortsfokus keine Auswirkungen, da es sich hierbei um eine einstufige Ionenquelle handelt, bei der dieser Fokus nur vom Elektrodenabstand abhängt.

Da die Ionen jedoch nach dem Verlassen der externen Ionenquelle einen kleinen Potentialberg hinauf wandern mussten, konnte die Überschussenergie in der Fallenmitte noch weiter minimiert werden, so dass eine Erhöhung der maximalen Speicherzeit möglich wurde. Ein Wellenlängensprung zwischen dem gespeicherten und ungespeicherten PIE-Spektrum konnte damit jedoch nicht vermieden werden, vgl. Abschnitt 11.3.2.

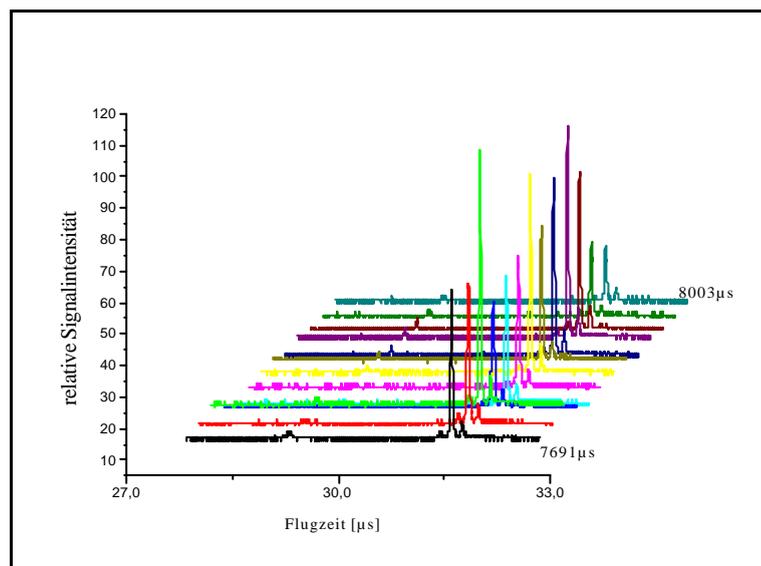


Abbildung 81: Signalperiodizität in Abhängigkeit von der Speicherzeit bei *p* - Xylol

Zum ersten Mal konnte mit diesem optimierten experimentellen Aufbau (Umbau IV) und einer um 15 V geringeren Beschleunigungsspannung eine kohärente Bewegung der gespeicherten Ionen bis zu einer Speicherzeit von $T_S = 8$ ms nachgewiesen werden.

11.3 Photoionisationseffizienzmessungen (PIE) am *p* – Xylol nach der Optimierung der Elektrodenspannungen

Das Verhalten der Photoionisationseffizienz wurde am *p* – Xylol mit Hilfe eines 2C2P – Ionisationsprozesses im Bereich der Ionisationsgrenze in Abhängigkeit von der Anregungsenergie sowie der Speicherzeit untersucht. Die Wellenlänge des Farbstofflasers wurde auch für diese Messungen so gewählt, dass seine Energie der eines Zwischenzustandes des *p* – Xylols entsprach.

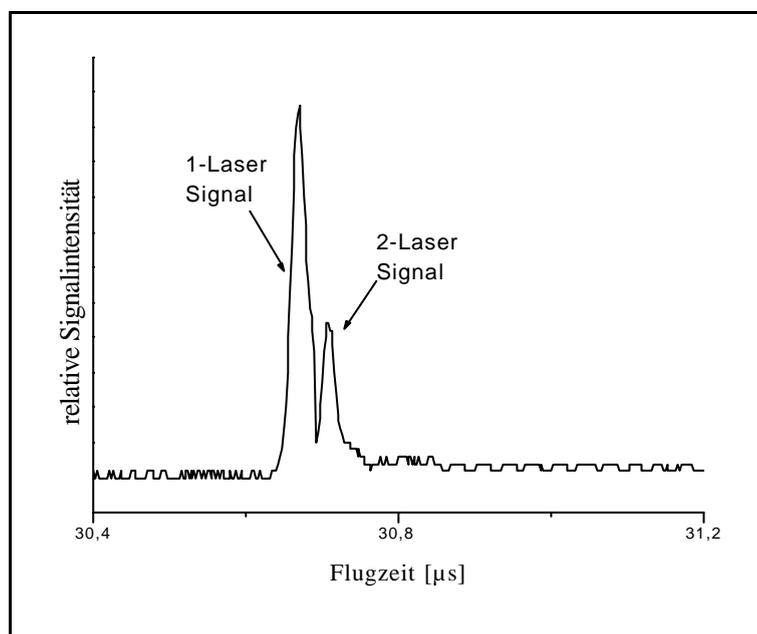


Abbildung 82: Flugzeitspektrum des *p* – Xylols nach einer Zwei – Photonen – Ionisation

Zur Ionisation aus dem angeregten Zustand wurde das MOPO – System 1 benutzt, da sich dieses durch eine geringere Leistungsschwankung auszeichnete. Dieser Laser wurde gegenüber dem Anregungslaser um ~ 50 ns verzögert. Das 1 – Laser – Signal entstand durch Absorption zweier Photonen des ersten Lasers. Das 2 – Laser – Signal ist wegen der Zeitverzögerung getrennt zu beobachten, vgl. Kapitel 2 Abschnitt 2.2.5. Das Zweifarben – Signal im ungespeicherten Zustand ist relativ klein. Eine Messung der PIE – Spektren über eine Speicherzeit von $T_S = 273$ μ s hinaus war in diesem Fall nicht möglich, da es während des Speicherprozesses zu Verlusten in der Falle kam, die das Ionensignal ab dieser Speicherzeit verschwinden ließen.

11.3.1 PIE – Messung zur Speicherzeit $T_S = 0$

Zuerst wurden Photoionisationseffizienzkurven im ReTOF – Modus, d.h. ungespeichert (ohne Ionenfalle) aufgenommen. Die Wellenlänge des Anregungslasers (Farbstofflaser) entsprach dabei dem 0_0^0 - Übergang des *p*-Xylols. Der Ionisationslaser (MOPO – System 1) wurde in einem Wellenlängenbereich $317,5 \text{ nm} \leq \lambda_2 \leq 320,5 \text{ nm}$ gescannt, vgl. Abbildung 83. In einem Wellenlängenbereich von 319,33 nm bis 319,43 nm setzt die Ionisation ein.

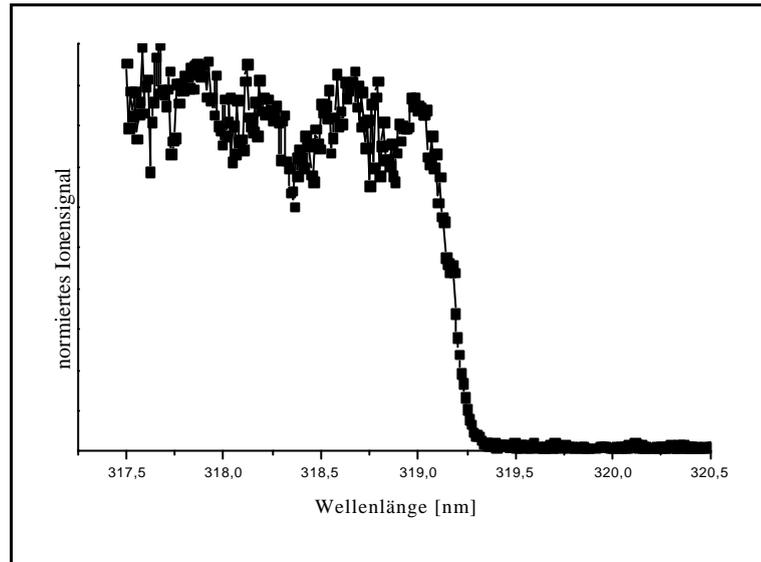


Abbildung 83: Photoionisationseffizienzkurve im ReTOF – Betrieb (ohne Ionenfalle).
Der Wellenlängenbereich des Ionisationslasers lag bei 317,5 nm $\leq \lambda \leq$ 320,5 nm.

Für eine genauere Bestimmung der Ionisationsgrenze wurde diese Messung in einem schmalen Wellenlängenbereich mit einer kleineren Schrittweite des Ionisationslasers aufgenommen.

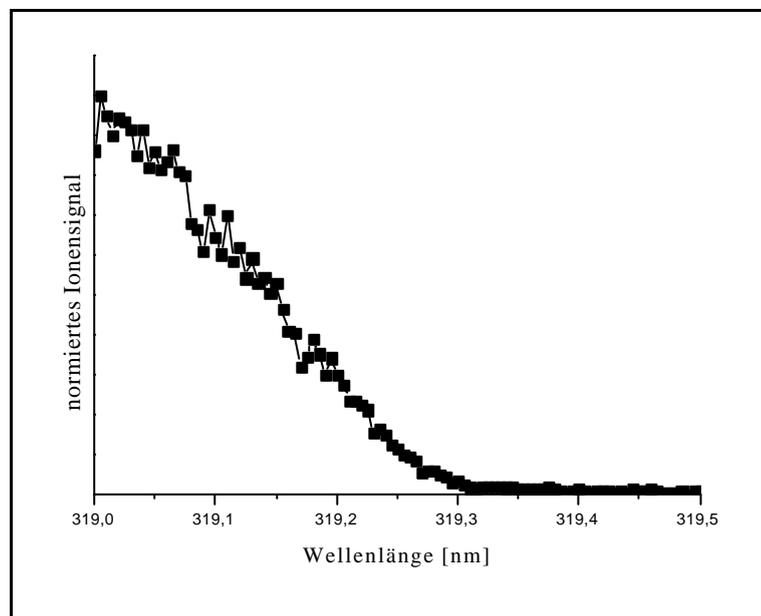


Abbildung 84: Photoionisationseffizienzkurve im ReTOF – Betrieb (ohne Ionenfalle).
Der Wellenlängenbereich liegt bei 319,0 nm $\leq \lambda \leq$ 319,5 nm.

Die Schrittweite bei dieser Messung betrug $\Delta\lambda_2 = 0,005$ nm. Die Ionisation setzt bei diesem ungespeicherten Spektrum bei einer Wellenlänge $\lambda_2 = 319,31 \pm 0,025$ nm bzw. $8,44 \pm 0,01$ eV ein, vgl. Abbildung 84.

Die erstmalig mit diesem Gerät gemessene PIE machte eine Bestimmung der Ionisationsgrenze auf sechs Wellenzahlen möglich.

Es ist somit eine weitestgehende Übereinstimmung mit der von Vilesov und Terenin [TER 57] ermittelten Ionisationsgrenze von $8,44 \pm 0,02$ eV festzustellen.

Betrachtet man die Leistung des Ionisationslasers (MOPO – System 1), erkennt man, dass diese in diesem Wellenlängenbereich als konstant angesehen werden kann, vgl. Abbildung 85.

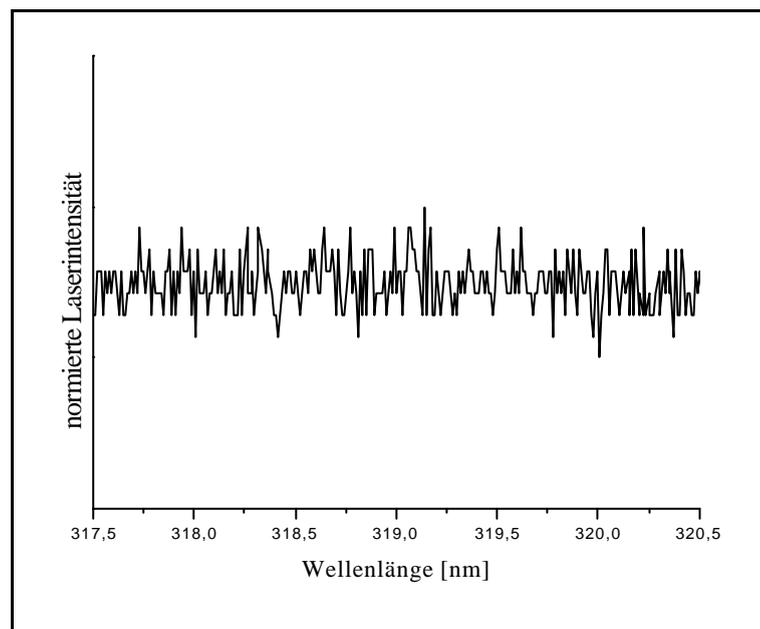


Abbildung 85: Normierte Laserintensität (MOPO – System 1)
in Abhängigkeit von der Wellenlänge

11.3.2 Photoionisationseffizienzkurven zu verschiedenen Speicherzeiten

Um die Photoionisationseffizienz der ungespeicherten Ionen mit der der gespeicherten Ionen vergleichen zu können, wurde die Wellenlänge des Anregungslasers (Farbstofflaser) bei $\lambda_1 = 272,14 \text{ nm}$ belassen. Die Wellenlänge λ_2 des Ionisationslasers (MOPO) wurde dagegen im Wellenlängenbereich $317,5 \text{ nm} \leq \lambda_2 \leq 320 \text{ nm}$ verändert. Die Photoionisationseffizienzkurve bei einer Speicherzeit von $T_S = 26 \mu\text{s}$ zeigt Abbildung 86.

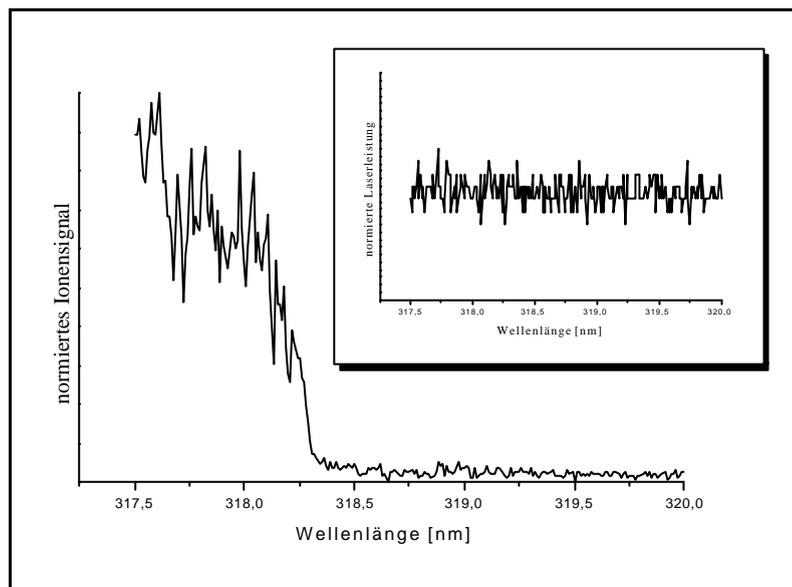


Abbildung 86: Photoionisationseffizienz von *p*-Xylol bei einer Speicherzeit $T_S = 26 \mu\text{s}$.
 Oben rechts ist die Laserleistung in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt.
 Die Wellenlänge des Anregungslaser wurde auf den Wert des Zwischenzustandes ($\lambda_1 = 272,14 \text{ nm}$)
 eingestellt, während die Wellenlänge des Ionisationslasers (λ_2) verändert wurde.

Auch im Rahmen dieser Messungen wird der Einfluss der adiabatischen Erniedrigung auf die Ionisationsgrenze deutlich.

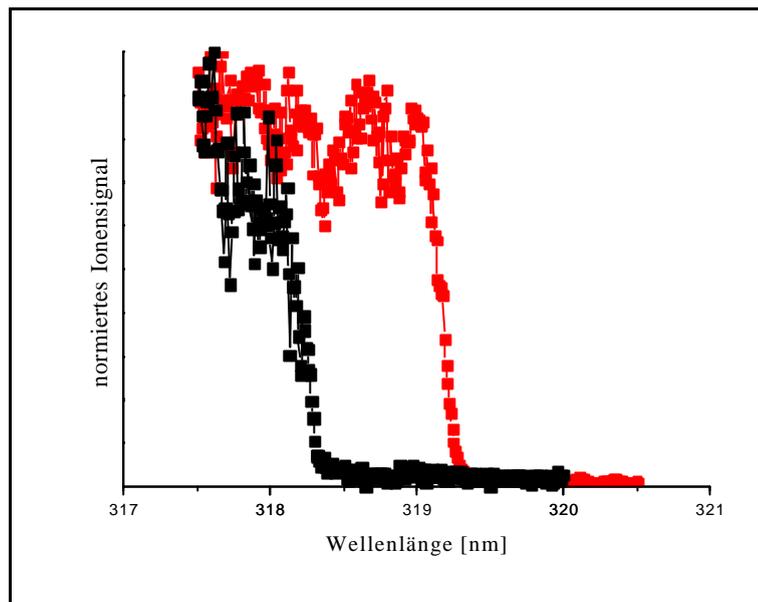


Abbildung 87: Ionisationseffizienz von ungespeicherten (rot) und gespeicherten (schwarz) Molekülonen bei $T_S = 26 \mu\text{s}$

Ein Vergleich der ermittelten Werte für die Ionisationsgrenze von ungespeicherten ($\lambda_2 = 319,31 \pm 0,025 \text{ nm}$) sowie gespeicherten Molekülonen ($\lambda_2 = 318,51 \pm 0,025 \text{ nm}$) (Abbildung 87) zeigt eine Wellenlängendifferenz von $\sim 0,8 \text{ nm}$. Vergleicht man diese Wellenlängendifferenz mit der des *n*-Propylbenzols, lässt sich feststellen, dass es sich hierbei ebenfalls um den Effekt der adiabatischen Erniedrigung der Ionisationsgrenze handelt.

Abbildung 86 zeigt eine Stufe in der Ionisationseffizienz bei $\lambda_2 = 318,17 \text{ nm}$. Ein Vergleich mit dem in Abbildung 84 dargestellten Spektrum unter Berücksichtigung der Wellenlängendifferenz (vgl. Abbildung 87) lässt ein deutliches Herauswachsen einer Stufe bei einer Speicherzeit $T_S = 26 \mu\text{s}$ erkennen (unter Berücksichtigung des Weglängenunterschiedes zwischen ungespeichertem und gespeichertem Spektrum). Diese Stufe konnte bisher noch nicht eindeutig zugeordnet werden.

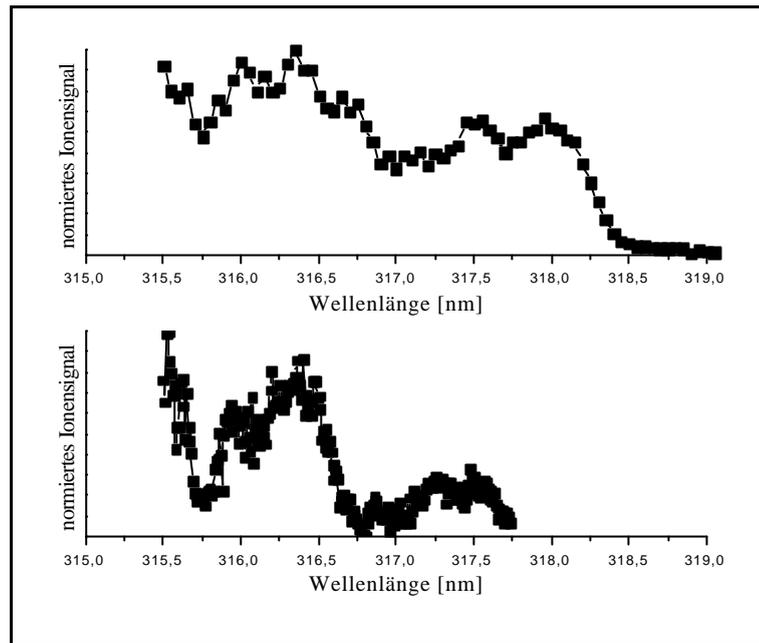


Abbildung 88: Darstellung der Ionisationseffizienz bei einer Speicherzeit von $T_S = 52 \mu\text{s}$.
 Im oberen Spektrum wurde wieder die Wellenlänge des Ionisationslasers
 in einem Bereich von $315,5 \text{ nm} \leq \lambda \leq 319,0 \text{ nm}$ gescannt.
 Beim unteren Spektrum wird die Wellenlänge in einem kleineren Bereich gescannt.

Spektren einer höheren Speicherzeit $T_S = 52 \mu\text{s}$ lassen ebensolche Stufen erkennen, die unabhängig von der Laserleistung sind. Im oberen Teil der Abbildung 88 ist ein Wellenlängenscan mit einer Schrittweite von $\Delta\lambda = 0.05 \text{ nm}$ dargestellt. Das untere Spektrum wurde mit einer Schrittweite von $\Delta\lambda = 0.01 \text{ nm}$ aufgenommen. Beide Spektren zeigen das gleiche Verhalten und sind reproduzierbar.

Der auf den Zwischenzustand 36738 cm^{-1} ($272,2 \text{ nm}$) bezogene Abstand der in den PIE-Kurven auftretenden ersten Stufen beträgt bei einer Speicherzeit $T_S = 26 \mu\text{s}$ 71 cm^{-1} bzw. bei einer Speicherzeit $T_S = 52 \mu\text{s}$ 107 cm^{-1} . Hierbei könnte es sich um die von Held et al. [HEL 98] zugeordneten Torsionsschwingungen der Methylgruppe handeln. Die Energie relativ zur Ionisationsgrenze betrug bei deren Messungen 76 cm^{-1} bzw. 113 cm^{-1} .

Dieses würde bedeuten, dass speicherzeitabhängig verschiedene Schwingungen angeregt werden. Es wäre somit erstmalig gelungen, durch eine speicherzeitabhängige Aufnahme der Photoionisationseffizienzkurven verschiedene Molekülschwingungen anzuregen. Darüber hinaus ließen sich in diesem Zusammenhang Schwingungsenergie – Umverteilungszeiten berechnen.

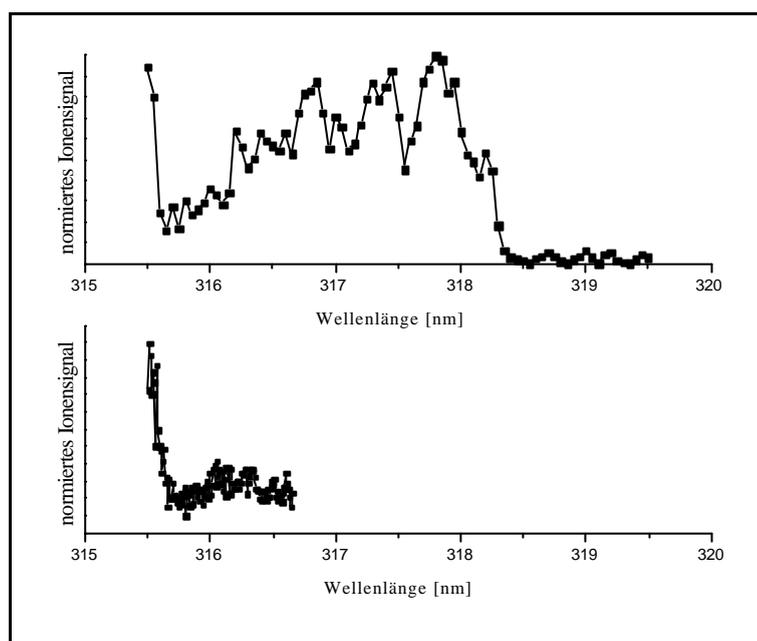


Abbildung 89: Ionisationseffizienzkurven bei einer Speicherzeit $T_S = 78 \mu\text{s}$
 Im oberen Spektrum wurde die Wellenlänge des Ionisationslasers in einem Bereich von 315 nm $\leq \lambda \leq$ 319,5 nm in 0,05 nm – Schritten gescannt. Beim unteren Spektrum wurde die Wellenlänge in einem kleineren Bereich mit einer Schrittweite von $\Delta\lambda = 0,005 \text{ nm}$ gescannt.

Bei einer weiteren Erhöhung der Speicherzeit auf $T_S = 78 \mu\text{s}$ ist ebenfalls eine reproduzierbare Stufe zu erkennen. Der auf den Zwischenzustand 36738 cm^{-1} bezogene Abstand der in den PIE - Kurven auftretenden Stufe beträgt 272 cm^{-1} . Dieser Wert ist identisch mit dem Abstand der zweiten Stufe bei $T_S = 52 \mu\text{s}$, konnte aber nicht zugeordnet werden. Betrachtet man die PIE – Kurve (Abbildung 89 oben), zeigt sich eine Struktur auf der Stufe. Zu erkennen ist jeweils ein Peak bei den Wellenlängen 316,8 nm, 317,3 nm

sowie 317,8 nm. Die Abstände der Peaks betragen 0,5 nm. Die Peaks konnten noch nicht zugeordnet werden. Eventuell könnte es sich hierbei um Rotationsniveaus handeln.

Die PIE zeigt bei einer weiteren Erhöhung der Speicherzeit auf $T_s = 273 \mu\text{s}$ keine reproduzierbaren Strukturen mehr. Gleichzeitig lässt sich durch einen Vergleich mit einer PIE – Kurve bei einer Speicherzeit $T_s = 26 \mu\text{s}$ ein unterschiedlicher Anstieg erkennen, vgl. Abbildung 90.

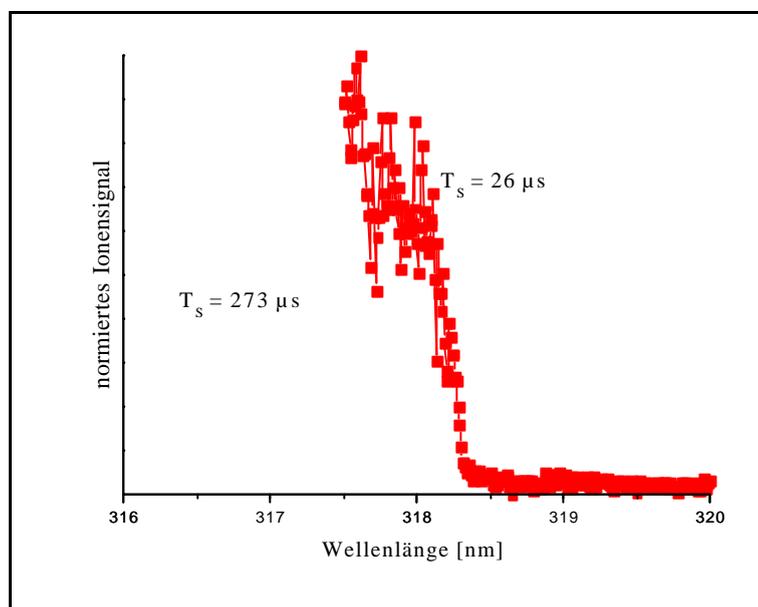


Abbildung 90: Ionisationseffizienzkurven bei verschiedenen Speicherzeiten

Dieser Effekt lässt sich möglicherweise wie folgt erklären:

Die Moleküle bewegen sich relativ schnell im Jet. Bei einer Einstrahlung unterhalb der Ionisierungsenergie zerfallen die angeregten Moleküle verhältnismäßig langsam.

Da diese durch die räumliche Ausdehnung des Ionenstrahls an verschiedenen Orten in der Ionenquelle entstandenen angeregten Moleküle abgezogen werden, ist die Speichereffizienz für später entstandene Ionen niedriger. Bei kürzeren Speicherzeiten werden auch die Ionen gespeichert, die sich nicht auf stabilen Trajektorien befinden.

Mit Verlängerung der Speicherzeit beschränkt sich die Speicherung auf Ionen, die den Stabilitätsparametern genügen. Es können somit weniger Ionen gespeichert werden, vgl. Abbildung 91.

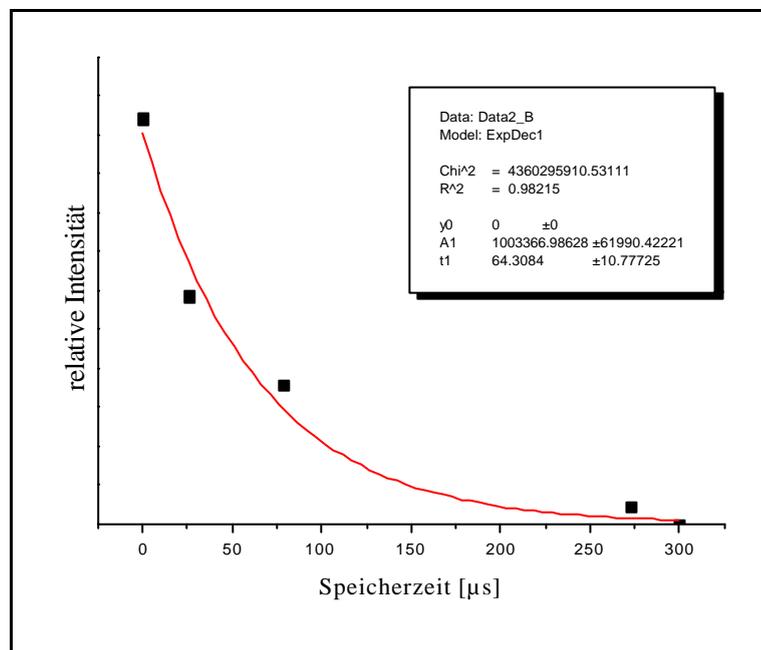


Abbildung 91: Signalintensität in Abhängigkeit von der Speicherzeit

Zudem lässt sich aus Abbildung 91 erkennen, dass die Intensität des Ionensignals mit der Speicherzeit exponentiell abnimmt. Dieses hängt unter anderem mit der Coulombabstoßung zusammen, die die Ionenwolke bei längeren Speicherzeiten auseinander fließen lässt. Hierdurch werden wiederum weitere Ionen von ihren stabilen Bahnen abgebracht. Beachtlich ist, dass die Intensität zwischen ungespeicherten ($T_S = 0 \mu\text{s}$) und gespeicherten Ionen ($T_S = 26 \mu\text{s}$) fast auf die Hälfte absinkt.

Das bedeutet, dass ca. 50% der extern erzeugten Ionen während des Speicherns verloren gehen. Das Verschwinden des Signals bei einer Speicherzeit $T_S = 300 \mu\text{s}$ lässt sich auf die geringe Intensität des Zwei – Farben – Signals zurückführen.

Lifshitz et al. führten diese Effizienzuntersuchungen mit Hilfe einer internen Ionisation (in der Ionenfalle) und unter Verwendung von Puffergas durch. Durch das Puffergas ist eine gleichzeitige Untersuchung von Molekül– und Fragmentionen möglich, da diese während der Speicherzeit durch Stöße mit den Puffergasmolekülen auf stabilen Trajektorien gehalten werden.

Die Messungen von Lifshitz et al. [LIF 91] zeigen allerdings eine Verschiebung der Ionisationsenergie der Tochterionen zu geringeren Energien. Dies bedeutet, dass bei Molekülen, die sich in der Falle dicht an der Ionisationsgrenze befinden, eine Ionisation durch Stöße mit dem Puffergas erfolgt.

Diese Überlegungen zeigen, dass Untersuchungen von Molekül– bzw. Fragmentionen je nachdem, ob eine interne oder externe Ionisierung gewählt wird, unterschiedlichen experimentellen Voraussetzungen unterliegen. Aufgrund der verschiedenen Apparaturen werden im Rahmen der Messungen unterschiedliche Schwerpunkte gesetzt. Ein direkter Vergleich der in dieser Arbeit beobachteten Ergebnisse mit Resultaten herkömmlicher Messmethoden kann aus diesem Grund nicht in jedem Fall vorgenommen werden.

Kapitel 12

Abschließende Bewertung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Fragmentierungsreaktionen und Photoionisationseffizienzmessungen an *n* – Propylbenzol und *p* – Xylol durchgeführt.

Das Zentrum der Arbeit bilden erste Untersuchungen mit einer selbst entwickelten externen Ionenquelle. Dieser Aufbau erlaubt eine Trennung der Ionen von den neutralen Probenmolekülen. Dadurch lassen sich die bei der internen Ionisation auftretenden intrinsischen Schwierigkeiten minimieren.

Auf dem Gebiet der Multiphotonenionisation (MUPI) bietet der Einsatz einer Quadrupolionenfalle in Verbindung mit einer externen Ionenquelle eine alternative Methode, Messungen ohne Verwendung von Puffergas durchzuführen. Stoßinduzierte Fragmentierungsreaktionen können demnach vermieden werden.

Darüber hinaus ermöglicht die MUPI eine energieselektiv von der Wellenlänge abhängige Ionisation und Fragmentierung. Die sich daraus

ergebenden Vorteile für die massenspektrometrische Analytik werden mit den vorliegenden Ergebnissen dieser Arbeit erstmalig aufgezeigt.

So ermöglicht die hohe Sensitivität der Messapparatur eine Bestimmung der Ionisationsgrenzen sowie der Ionisationseffizienz der verwendeten Substanzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits eine Vielzahl von Optimierungen des Gerätes vorgenommen, die schließlich mit einem maximalen Massenauflösungsvermögen von $R = 1160$ die Größenordnung interner Ionisierung erreichten.

Grenzen der Anwendung wurden jedoch während des Speicherzyklus' erkennbar.

Zum einen sollte der Jordan Generator weiterentwickelt bzw. ersetzt werden, um den Einfluss der Amplitude der RF – Spannung während der Einkopplung der Ionen auszuschalten.

Zum anderen arbeiten die Spannungsversorgungsgeräte noch nicht optimal, so dass eine maximale Speicherzeit auf $T_S = 8$ ms begrenzt war.

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse können lediglich einen ersten Einblick in die neu entwickelte Messmethode der externen Ionisation geben.

Eine Optimierung des Flugzeitmassenspektrometers ist allerdings von großem wissenschaftlichen Interesse.

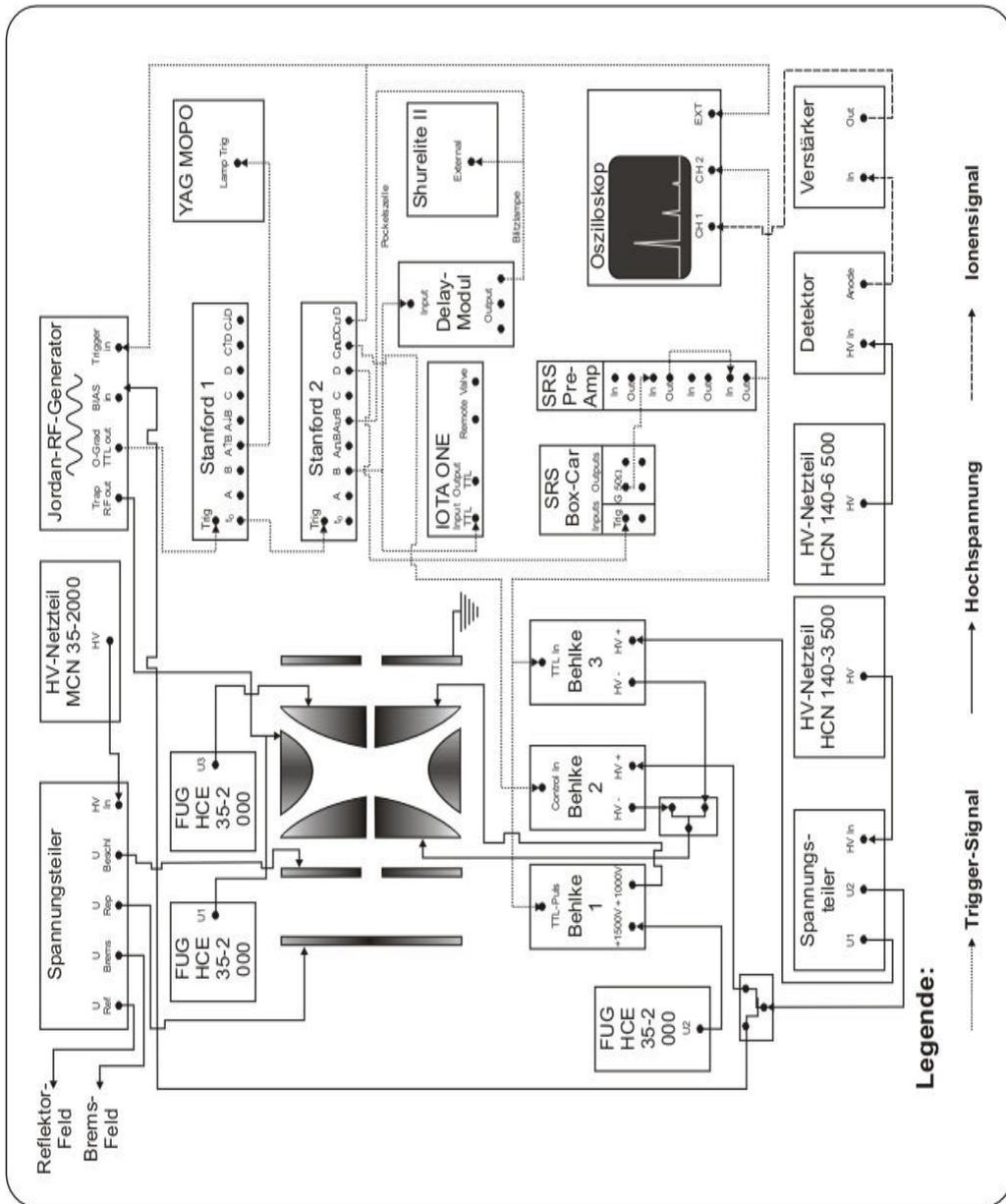
Durch die Erweiterung des Flugrohrdurchmessers und somit des Akzeptanzwinkels ließe sich bei gleichzeitiger Vergrößerung des Reflektors ein höheres Auflösungsvermögen erreichen.

Darüber hinaus könnte ein gepulster Betrieb der Ionenquelle MATI – Spektroskopie ermöglichen. Problematisch wäre in diesem Zusammenhang allerdings die geringe Signalintensität während des Speichervorganges.

Als eine Ergänzung zur internen Ionisation können somit Messungen unter Verwendung einer externen Ionenquelle wichtige Informationen über zeitabhängige unimolekulare Reaktionen sowie Photoionisationseffizienz liefern. Besondere Aufmerksamkeit sollte hierbei der speicherzeitabhängigen Anregung verschiedener Schwingungszustände geschenkt werden.

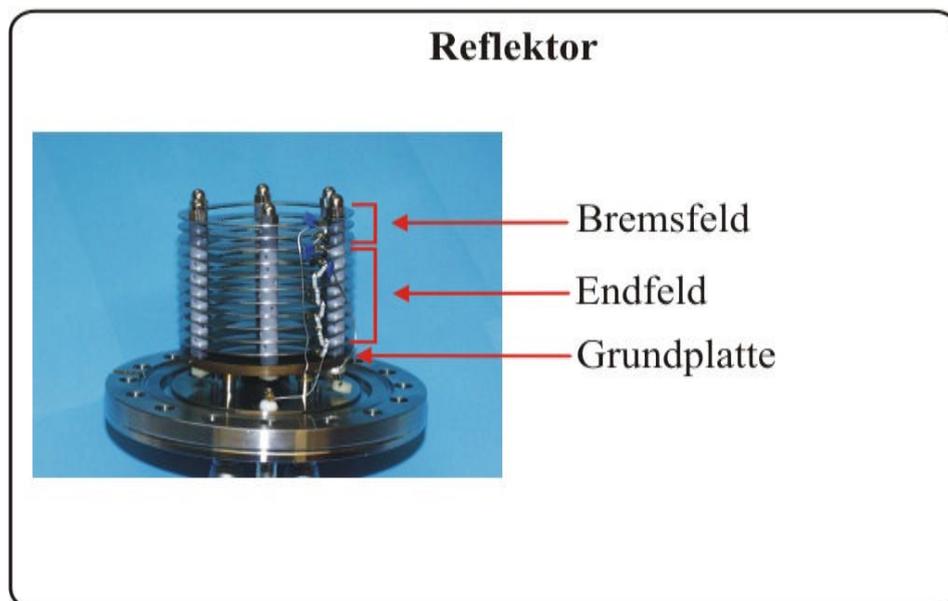
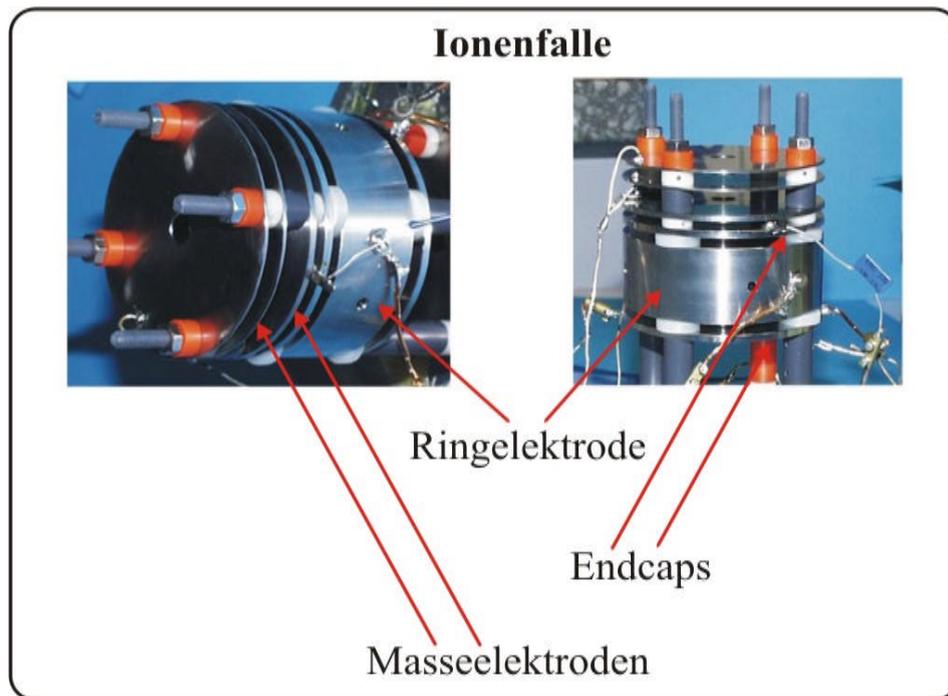
Anhang I

Schaltplan des Experimentes



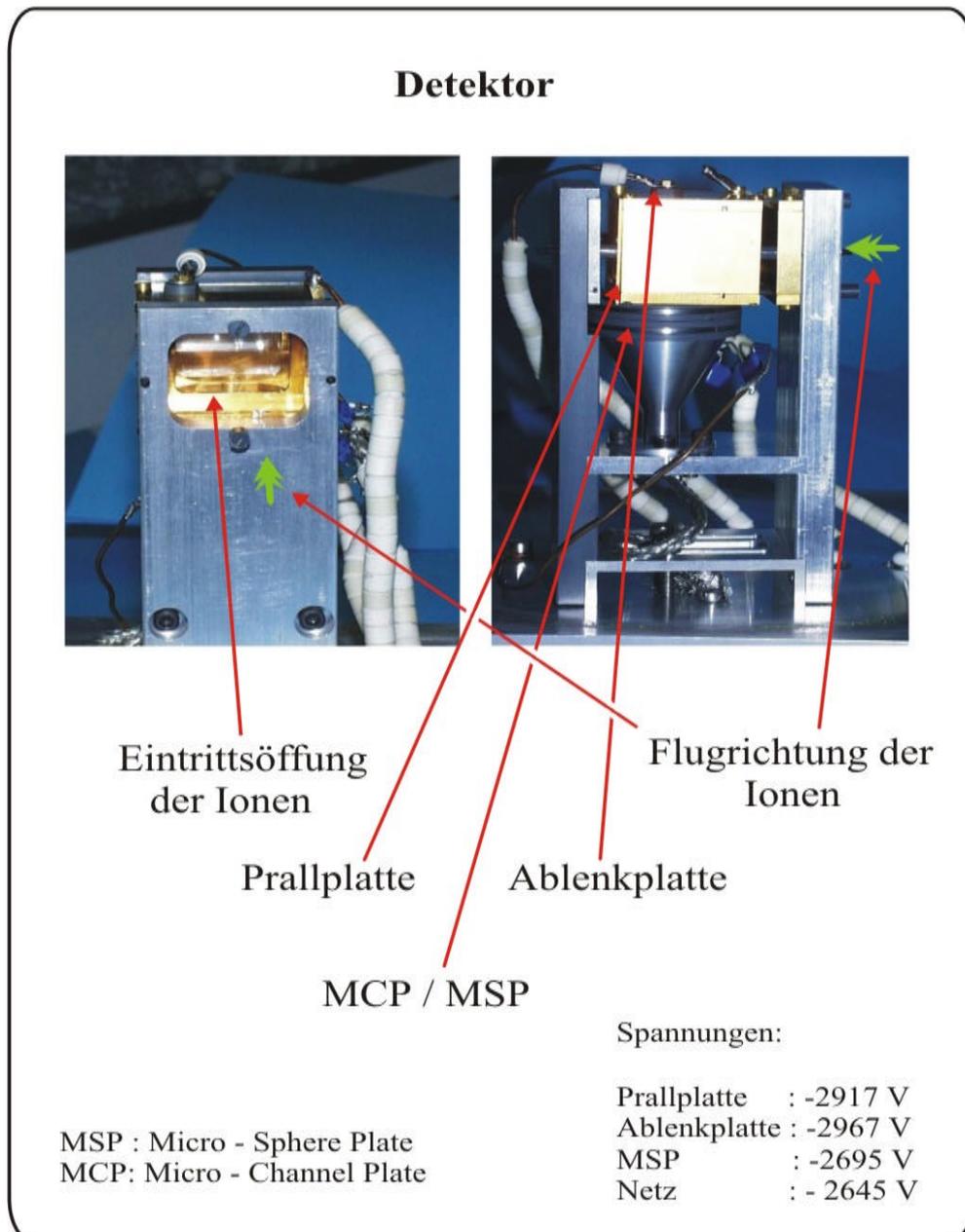
Anhang II

Bilder der Ionenfalle und des Reflektors



Anhang III

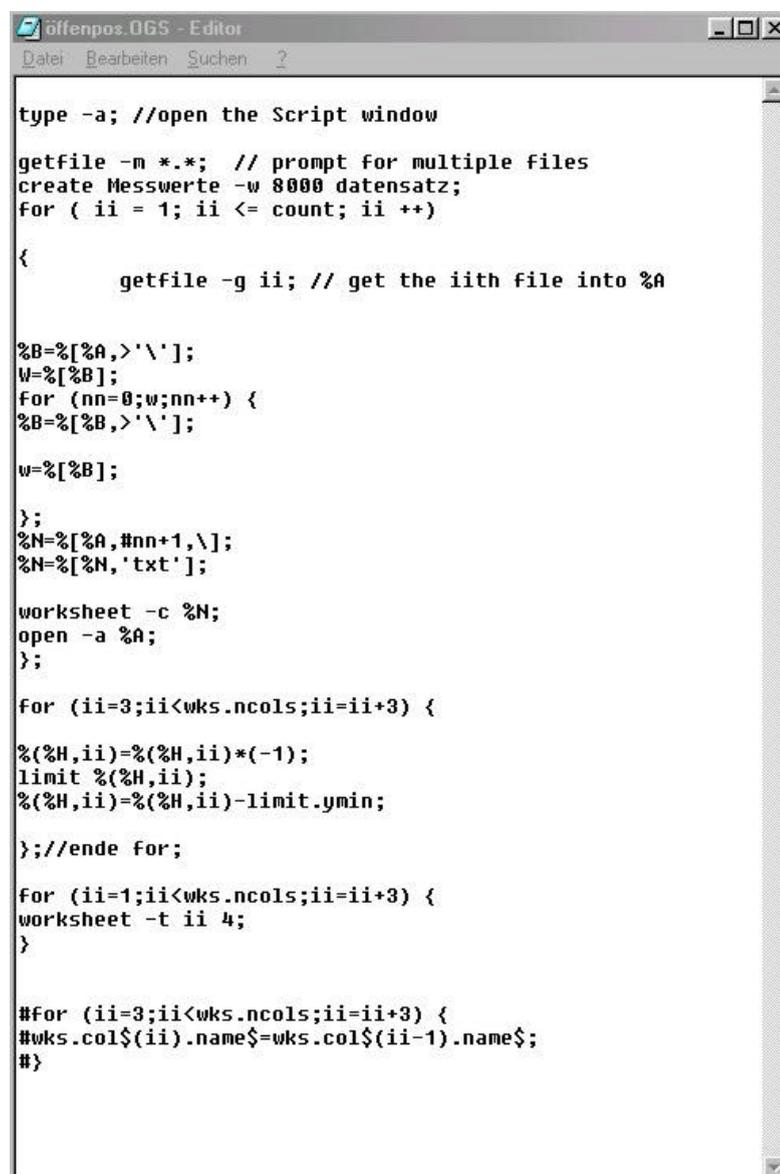
Bilder des Detektors



Anhang IV

Origin – Programme zur Datenauswertung der 1C2P – Absorptionsspektren

Einlesen der Messdaten



```
offenpos. OGS - Editor
Datei Bearbeiten Suchen ?

type -a; //open the Script window

getfile -m *.*; // prompt for multiple files
create Messwerte -w 8000 datensatz;
for ( ii = 1; ii <= count; ii ++ )
{
    getfile -g ii; // get the iith file into %A

%B=%[A,>'\''];
W=%[B];
for (nn=0;w;nn++) {
%B=%[B,>'\''];
w=%[B];
};
%N=%[A,#nn+1,\];
%N=%[N,'txt'];

worksheet -c %N;
open -a %A;
};

for (ii=3;ii<wks.ncols;ii=ii+3) {

%(H,ii)=%(H,ii)*(-1);
limit %(H,ii);
%(H,ii)=%(H,ii)-limit.ymin;

};//ende for;

for (ii=1;ii<wks.ncols;ii=ii+3) {
worksheet -t ii 4;
}

#for (ii=3;ii<wks.ncols;ii=ii+3) {
#wks.col$(ii).name$=wks.col$(ii-1).name$;
#}
```

Integration

Die Benutzung dieses Programms setzt die Umbenennung eines Worksheets in den Namen „grenzen“ voraus. In dieses Worksheet werden die Flugzeitgrenzen eingesetzt.

```

Integral.ogs - Editor
Datei Editieren Suchen ?
-----
//makro, um das Fenster mit den Ergebnissen zu erzeugen;

def ergebnisfenster {

if (exist(integrallist)-2); { # Falls es ein Fenster mit dem Namen "integrallist" gibt,;
#brich ab
//erzeuge ergebnisfenster
peaks=grenzen!wks.maxrows;

create integrallist -w 350 rot Peak ;
work -a peaks;
#wks.col1.format=2;#Text

for (ii=2;ii<=peaks+1;ii++) {
work -n $(ii) Peak$(ii-1);}
}
//Ende des Makros;
}
-----

//-----;
//Makro, um einen Datensatz an allen Stellen zu integrieren;
//der MAKRO erwartet, dass der Name der Datenspalte in %M uebergeben wird

def integrieren {
ende=integrallist!wks.maxrows;#ende=anzahl der zeilen in "integrale"
peaks=grenzen!wks.maxrows;
summe=0;
l=%P;
%A=%P,$(1-2)];
%A=%A,>'_'];

%(integrallist,1,ende+1)=%A;
for (jj=1;jj<=peaks;jj++) {

anfang=%(grenzen,1,jj);
schluss=%(grenzen,2,jj);

d=index(anfang,%M); #finde den Index fuer den ANfangs x-wert
e=index(schluss,%M); #entsprechend fuer das Ende (%C ist die aktive Spalte)
integrate %M -b d -e e; #eingebaute Integrationsfunktion
A=integ.y0;
%(integrallist,jj+1,ende+1)=A;

}}
//Ende Makro;
}
-----
%M=%M;
ergebnisfenster;
win -a %J;
for (ii=3;ii<=%J!wks.ncols;ii=ii+3) {
//getstring "welche daten?";
%M=wks.col$(ii).name$;
%M=%M %M;
%M=wks.col$(ii-1).name$;
%M=%M %M;
integrieren;
//win -a %J;
}

```

Literaturverzeichnis

- [ARN 29] Ditchburn, R. W., Arnot, F. L.; Proc. Royal. Soc., London, **A 123**, 516, 1929.
- [AST 19] Aston, F. W. ; Philos. Mag. VI **38**, 707, 1919.
- [AST 24] Aston, F. W.; « Isotopes », 2nd Edition, Edward Arnold & Co., London, 1924.
- [BER 70] Berezhetskaya, N. K., Varanov, G. A., Delone, G. A., Delone, N. B., Pisskova, G. K.; Sov. Phys., JETP **31**, 403 (engl. Übers.), 1970.
- [BER 82] Bernstein, R. B.; J. Phys. Chem. **86**, 1178, 1982.
- [BOE 80] Boesl, U., Neusser, H. J., Schlag, E. W.; J. Chem. Phys., **72**, 4327, 1980.
- [BOE 82] Boesl, U., Neusser, H. J., Schlag, E. W.; Chem. Phys. Lett., **87**, 1, 1982.
- [BOE 87] Boesl, U., Neusser, H. J., Schlag, E. W.; Chem. Phys. Lett., **87**, 1, 1987.
- [BOE 87] Boesl, U.; Habilitationsschrift, 1987.
- [BOE 90] Boesl, U., Weinkauff, R., Walter, K., Weickhardt, C., Schlag, E. W.; J. Phys. Chem., **94**, 8567, 1990.
- [BRE 87] 1. Breen, P. J., Warren, J. A., Bernstein, E. R.; J. Chem. Phys. **87**, 1917, 1987.
2. Breen, P. J., Bernstein, E. R.; J. Chem. Phys. **87**, 3269, 1987.
- [BRU 87] Brunée, C. ; Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., **76**, 121, 1987.
- [BUR 76] Lehman, T. A., Bursey, M. M.; Ion Cyclotron Resonance Spectrometry; J. Wiley & Sons, Chichester 1976.

- [CAM 48] Cameron A. E., Eggers D. F.; Rev. Sci. Instrum., **19** (9), 605-607, 1948.
- [CAM 48] Cameron, A. E., Eggers, D. F. Jr.; Rev. Sci. Instrum., **19**, 605, 1948.
- [CAM 81] Campargue, R., Lebéhot, A., Lemonier, J. C., Murette, D.; « Rarefield Gas Dynamics », Fischer, S. S. (Hrsg.), **Vol. 74** of Progress in Astronautics and Aeronautics, 1981.
- [CHI 71] Chin, S. L.; Phys. Rev., **A 4**, 992, 1971.
- [CHU 93] 1. Chupka, W. A.; J. Phys. Chem., **98**, 6, 4520 – 4530, 1993.
2. Chupka, W. A.; J. Phys. Chem., **99**, 8, 5800 – 5806, 1993.
- [COL 73] Collins, B. C., Johnson, B. W., Popescu, D., Muna, G., Pascu, M. E., Popescu, I.; Phys. Rev. A, **8**, 2197, 1973.
- [CON 45] Hipple, J. A., Condon, E. U.; Phys. Ref. **68**, 54, 1945.
- [COO 78] Cooke, W. E., Gallagher, T. F.; Phys. Rev. 1978, **A 17**, 1226, 1948.
- [COT 94] Cotter, R. J.; ACS Symposium Series **549**, 1994.
- [DEM 93] Demtröder, W.; Laserspectroscopy, Springer Verlag 1993.
- [DIE 82] Dietz, W., Boesl, U., Neusser, H. J., Schlag, E. W.; S. H. Lin. Chem. Phys. **66**, 105, 1982.
- [EBA 84] Ebata, T., Suzuki, Y., Mikami, N., Miyashi, T., Ito, M.; Chem. Phys. Lett. **110**, 597, 1984.
- [EHL 00] Ehlers, M., Schmidt, S., Lee, B. J., Grottemeyer, J.; Euro. J. Mass. Spectrom. **6**, 377 – 385, 2000.
- [FUN 81] Fung, K. H., Selze, H. L., Schlag, E. W.; Z. Naturforsch., **36a**, 1257, 1981.
- [GER 03] Information Internet Research.
URL: http://www.tu-chemnitz.de/physik/ION/Teaching/Archiv/Laborpraktikum_I/Kohlenstoff_2000/Quadrupole.pdf

- [GIL 85] Becker, C. H., Gillen, K. T.; *J. Vac. Sci. & Technol.*, **A 3**, 1347, 1985.
- [GRO 88] Grotemeyer, J., Schlag, E. W.; *Angewandte Chemie* **4**, 461, 1988.
- [GRO 89] Grotemeyer, J.; *Habilitationsschrift*, 1989.
- [GUN 02] Gunzer, F.; *Dissertation*, 2002.
- [GUY 76] Guyon, P. M.; *Adv. Mass Spectrom.* **6**, 403, 1976.
- [HAY 87] Hayes, J. M.; *Chem. Rev.* **87**, 745, 1987.
- [HEL 98] Held, A., Selzle, H. L., Schlag, E. W.; *J. Chem. Phys. A* **102**, 9625, 1998.
- [HER 91] Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman of Polyatomic Molecules*, 1991.
- [HOL 84] 1. Axelson, E., Holmlid, L.; *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.*, **59**, 231, 1984.
2. Holmlid, E.; *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.* **59**, 247, 1984.
- [HON 63] Honig, R. E., Woolsten, J. R.; *Appl. Phys. Lett.* **2**, 138, 1963.
- [JOH 80] Zakheim, D. S., Johnsen, P. M.; *Chem. Phys.* **46**, 1980.
- [JOH 85] Stiller, W. S., Johnston, M. V.; *J. Chem. Phys.* **89**, 2717, 1985.
- [JOH 87] Kinsel, G. R., Segar, K. R., Johnston, M. V.; *Org. Mass Spectrom.* **22**, 627, 1987.
- [JOH 88] Kinsel, G. R., Johnston, M. V.; *Anal. Chem.* **60**, 2084, 1988.
- [JOR 86] 1. Schenk, I., Jortner, J.; *Chem. Phys.* **97**, 1, 1986.
2. Schenk, I., Jortner, J.; *Chem. Phys.* **106**, 179, 1986.
- [KAS 28] 1. Kassel, L. S.; *Phys. Chem.*, **32**, 225, 1928.
2. Kassel, L. S.; *Phys. Chem.*, **32**, 1065, 1928.
- [KAU 91] Spengler, B., Kirsch, D., Kaufmann, R.; *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **5**, 198, 1991.

- [KAW 94] Kawazumi, H., Isoda, Y., Ogawa, T.; J. Phys. Chem. **98**, 170, 1994.
- [KRA 85] Delone, N., Krailov, V. P.; Springer Series in Chemical Physics, Springer Verlag Berlin, **28**, 59, 1985.
- [KRA 93] Krause, H.; Dissertation, 1993.
- [KÜH 83] 1. Kühlewind, H., Neusser, H. J., Schlag, E. W.; Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **51**, 255, 1983.
2. Kühlewind, H., Neusser, H. J., Schlag, E. W.; Laser Chem. **3**, 3, 1983.
- [KÜH 85] 1. Kühlewind, H., Neusser, Boesl, U., H. J., Schlag, E. W.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**, 276, 1985.
2. Kühlewind, H., Neusser, H. J., Schlag, E. W.; J. Chem. Phys. **82**, 5452, 1985.
- [LEE 01] Lee, B. J.; Dissertation, 2001.
- [LET 87] Letokhov, V. S.; "Laser Photoionization Spectroscopy", Academic Press, Orlando, 1987.
- [LEV 88] Levy, D. H., Wharton, L., Smalley, R. E.; Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Vol.2, ed. by C.B. Moore, Academic, New York 1988.
- [LIF 02] Cui, W., Hu, Y., Lifshitz, C.; Eur. Phys. J. **20**, 565 – 571, 2002.
- [LIF 91] Lifshitz, C.; Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. **106**, 159 – 173, 1991.
- [LIN 22] Lindemann, F. A.; Trans. Faraday Soc. **17**, 598, 1922.
- [LIN 72] Petterson, T. A., Lineberger, W. C.; Chem. Phys. Lett. **13**, 40, 1972.
- [LOS 56] Lossing, F. P., Tatanka, I.; J. Chem. Phys. **25**, 1031, 1956.
- [LUB 97] Ling, H., Lubman, D. M.; Rapid Commun. Mass Spectrom. **11**, 1467 – 1477, 1997.

- [MAM 73] Mamyrin, B. A., Karatev, V. I., Smikk, D. K., Zagulin, V. A.; Sov. Phys. JETP (engl. Übersetzung) **37**, 45, 1973.
- [MAR 67] Marr, G. V.; „Photoionization Processes in Gases“, Academic Press, New York, 1967.
- [MAR 89] March, Raymond E. and Hughes, Richard J.; “Quadrupole Storage Mass Spectrometry”, John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- [MAR 65] Marcus, R. A.; J. Phys. Chem. **43**, 2658 – 2661, 1965.
- [MCI 76] Irion, M. P., Bowers, W. D., Hunter, R. L., Rowland, F. S. McIver, R. T. Jr.; Chem. Phys. Lett. **93**, 375, 1982.
- [MCV 84] Koplitz, B. D., McVey, J. K.; J. Chem. Phys. **80**, 2271, 1984.
- [MOR 57] Hurzeler, H., Ingram, M. G., Morrison, J. D.; J. Chem. Phys., **27**, 313, 1957.
- [MOR 58] Hurzeler, H., Ingram, M. G., Morrison; J. D., J. Chem. Phys. **28**, 76, 1958.
- [MUG 87] Muga, M. L.; Anal. Instrum. **16**, 31, 1987.
- [MUG 88] Muga, M. L.; Biomed. Environ. Mass Spectrom. **16**, 131, 1988.
- [NEG 84] S. Della Negra und Y. Le Beyec; Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. **61**, 21, 1984.
- [NEU 77] Neusser, H. J.; Habilitationsschrift, 1977.
- [NEU 87] Neusser, H. J.; Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Processes **79**, 141, 1987.
- [PAR 73] Parr, G. R., Taylor, J. W. ; Rev. Sci. Instrum. **44**, 1578, 1973.
- [PAU 53] Paul W., Steinwedel H.; “Z. Naturforsch. **8A**, p. 448-450, 1953.
- [POP 32] Terenin, A., Popov, B.; Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion **2**, 299, 1932.

- [POS 71] Poschenrieder, W.; Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. **6**, 413, 1971.
- [POS 75] Poschenrieder, W.; [BOE 87]., **16**, 353, 1975.
- [POT 78] Antonov, V. S., Knyazev, I. N., Letokhov, V. S., Matiuk, V. M., Movshev, V. K., Potapov, V. K.; Opt. Lett. **3**, 37, 1978.
- [RAB 64] Rabinovitsch, B. S., Setser, D. W.; Adv. Photocam **3**, 1, 1964.
- [RAM 27] Ramsberger, H. C., Rice, O. K.; J. Am. Chem. Soc. **49**, 1617, 1927.
- [REB 81] Rebentrost, F.; Ben – Shaul, A.; Chem. Phys. Lett. **74**, 3255, 1981.
- [REI 71] Reid, N. W.; Int. J. Mass Spectrom. **6**, 1, 1971.
- [ROB 80] Fisanick, D. S., Eichelberger, T. S., Heath, B. A., Robin, M. B.; J. Chem. Phys. **72**, 5571, 1980.
- [ROS 77] Rosenstock, H. M., Draxl, K., Steiner, B. W., Herron, J. T.; J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. **6**, Suppl. 1, 1977.
- [SAL 99] Saloman, E. B., Sansonetti, C. J., Martin, W. C.; NIST Atomic Spectra Database (url: <http://physlab2.nist.org>), 1999.
- [SAN 70] 1. Sanzone, G.; Rev. Sci. Instrum. **41**, 741, 1970.
2. Browder, J. A., Miller, R. L., Thomas, W. A., Sanzone, G.; Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. **37**, 99, 1981.
- [SAY 84] 1. Gobeli, D. A., Morgan, J. R., St. Pierre, R. J., El – Sayed, M. A.; J. Phys. Chem. **88**, 178, 1984.
2. Gobeli, D. A., Simon, J. D., El – Sayed, M. A.; J. Phys. Chem. **88**, 3949, 1984.
3. Yang, J. J., Simon, J. D., El – Sayed, M. A.; J. Phys. Chem. **88**, 6091, 1984.
- [SAY 85] 1. Gobeli, D. A., El – Sayed, M. A.; Chem. Rev. **85**, 529-554, 1985.

2. Gobeli, D. A., Simon, J. D., Sensharma, D. K., El – Sayed, M. A.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **63**, 149, 1985.
 3. Gobeli, D. A., El – Sayed, M. A.; *J. Phys. Chem.* **89**, 1722, 1985.
 4. Yang, J. J., Gobeli, D. A., El – Sayed, M. A.; *J. Phys. Chem.* **89**, 3426, 1985.
- [SCH 83] Kühlewind, H., Boesl, U., Weinkauff, R., Neusser, H. J., Schlag, E. W.; *Laser Chem.* **3**, 3, 1983.
- [SCH 84] Lin, S. H., Fujimara, Y., Neusser, H. J., Schlag, E. W.; Academic Press, Orlando, 1984.
- [SCH 85] Fain, B., Kono, H., Lin, S. H., Henke, W. E., Selze, H. L., Schlag, E. W.; *J. Chinese Chem. SOC.* **32**, 187, 1985.
- [SCH 86] Frey, R., Weiß, G., Kaminsky, H., Weiß, M., Boesl, U., Grottemeyer, J., Walter, K., Schlag, E. W.; *Proc. 34th Ann. Conf. Mass Spectrom. and All. Topics, Cincinatti*, 515, 1986.
- [SEN 01] Information Internet Research.
URL: <http://www.seas.ucla.edu/~senkan/xylpaper.html>
- [SIL 80] Silberstein, J., Levine, R. D.; *Chem. Phys. Lett.* **74**, 6, 1980.
- [SIL 83] Silberstein, J., Levine, R. D.; *J. Chem. Phys.* **75**, 5735, 1983.
- [SMA 80] Hopkins, J. B., Powers, D. E., Smalley, R. E.; *J. Chem. Phys.* **72** (9), 5039 – 5048, 1980.
- [STA 88] Tang, X., Beavis, R., Ens, W., LaFortune, F., Schueler, B. und Standing, K. G.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **85**, 43, 1988.
- [STE 46] Stephens, W. E.; *Bull. Am. Phys. Soc.* **21**, 22, 1946.
- [STE 53] Paul, W., Steinwedel, H.; *Z. Naturforsch.* **A 8**, 448, 1953.
- [TEC 03] Information Internet Research. URL: <http://www.tectra.de/detect.htm#MSP>, 02 / 2003.

- [TER 57] Vilesov, F. I., Terenin, A. N.; Dokl. Akad. Nauk SSSR **115**, 744 (im Original 539), 1957.
- [THO 1897] Thomson, J. J.; Philos. Mag. V **44**, 293, 1897; Proc. Camb. Philos. Soc., **9**, 243, 1897.
- [UPH 02] Uphoff, A.; Dissertation, 2002.
- [WAL 84] Smith, M. A., Hager, J. W., Wallace, S. C.; J. Chem. Phys. **80**, 3097, 1984.
- [WAL 85] Walter, K.; Diplomarbeit, 1985.
- [WAL 88] Hager, J. W., Wallace, S. C.; Anal. Chem. **60**, 5, 1988.
- [WAN 87] Bamberg, H., Wanzek, K.P.; Proc. 35th Ann. Conf. Mass Spectrom. Allied Topics, 1116, 1987.
- [WEI 90] Weinkauff, R.; Dissertation, 1990.
- [WES 87] Standing, K. G., Beavis, R., Ens, W., LaFortune, F., Main, D., Schueler, B., Tang, X., Westmore, J. B.; Anal. Instrum. **16**, 173, 1987.
- [WIL 55] Wiley, W. C., McLaren, I. M.; Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150, 1955.
- [WIL 97] Wilhelm, U.; Dissertation, 1997.
- [WOL 83] Gohl, W., Rutscher, R., Lane, H. J., Wollnik, H.; Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. **48**, 411, 1983.
- [WOO 84] Woodward, A. M., Chupka, W. A., Colson, S. D.; J. Chem. Phys. **88**, 4567, 1984.
- [ZIP 90] Zipperer, K.; Diplomarbeit, 1990.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. Grottemeyer für die Bereitstellung des Promotionsthemas sowie für seine ideenreiche Unterstützung. Desweiteren danke ich ihm für zahlreiche Anregungen und den großen Freiraum, den er mir bei meinen Forschungen zugestanden hat.

Herrn Prof. Dr. V. Helbig danke ich dafür, dass er stets reges Interesse am Fortgang dieser Arbeit in Form zahlreicher Diskussionen gezeigt hat.

Dank gebührt ebenfalls den Kollegen der Arbeitsgruppe (Carsten Zechmann, Tassilo Muskat, Frank Gunzer, Bong – Jun Lee) für das freundliche Arbeitsklima.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Andreas Uphoff bedanken, der mich selbst aus der Ferne tatkräftig unterstützt und motiviert hat.

Ebenso danke ich Uwe Eggers, Michael Karstens und Klaus Warns für die kompetente Lösung elektronischer und technischer Probleme sowie Andreas, Frank, Frank und Meister Will für die Anfertigung zahlreicher Komponenten.

Herrn Professor R. Graham Cooks und seinen Mitarbeitern danke ich für ein kostenloses Update des Simulationsprogrammes ITMS.

Danken möchte ich natürlich auch meinem „Mulli“, die mit mir Tage und Nächte verbracht hat, um diese Arbeit in verständlicher Form zu Papier zu bringen.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, Claudia, meiner Schwester und Kai Sebastian, die mir meine Ausbildung erst ermöglicht und mich in jeder Lage unterstützt haben.

Erklärung

Die vorgelegte Arbeit

Entwicklung und Optimierung einer externen Ionenquelle in Kombination
mit einem Quadrupolionenfalle – Hybridmassenspektrometer
und erste Untersuchungen zur Fragmentierung sowie
Photoionisationseffizienz

ist nach Form und Inhalt (abgesehen von der Beratung durch meinen
akademischen Lehrer, Prof. Dr. J. Grotemeyer) meine eigene Arbeit.

Nur Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht worden:

“Design and set-up of an external ion source coupled to a quadrupole-ion-trap reflectron-time-of-flight hybrid instrument“, M. Ehlers, S. Schmidt, B.J. Lee und J. Grotemeyer;
Eur. J. Mass Spectrom. 6, 377 - 385 (2000).

DGMS – Tagung 2001: Speicherung von extern eingekoppelten Ionen in einer
Quadrupol – Ionenfalle ohne Verwendung von Puffergas.

DGMS – Tagung 2002: Photoeffizienzuntersuchungen von extern eingekoppelten Ionen
in einer Quadrupol – Ionenfalle.

BUNSEN – Tagung 2002: Extern eingekoppelte Ionen und deren Speicherung.

DGMS – Tagung 2003: Photoionisationseffizienzuntersuchungen und
Fragmentierungsreaktionen von extern eingekoppelten Ionen.

Es ist von mir noch kein Promotionsversuch unternommen worden.

Marco Ehlers

Lebenslauf

Marco Ehlers

Diplom – Physiker
geb. 06.06.1970 in Kiel
Staatsangehörigkeit: deutsch

Dehnckestraße 1
24116 Kiel
Tel.: 0431 / 1498770

Familienstand

ledig, keine Kinder

Schulbildung

1977 – 1981 Goethe – Grundschule in Kiel
1981 – 1987 Goethe – Realschule in Kiel
1987 – 1991 Berufliche Schulen am Schützenpark, Fachgymnasium
(Technischer Zweig)

Studium

WS 91 / SS 98 Studium der Physik an der Christian – Albrechts –
Universität zu Kiel

WS 97 / SS 98 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Experimentelle
und Angewandte Physik,
Abteilung Atom- und Plasmaphysik

11 / 98 – 10 / 99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde der Universität
Stuttgart

seit 11 / 99 Wissenschaftlicher Angestellter mit Zielrichtung Promotion
an der Christian – Albrechts – Universität
zu Kiel am Institut für Physikalische Chemie, AK Prof. Dr.
J. Grotemeyer