

Untersuchungen zu ionenchemischen Reaktionen
und Mobilitätsmessungen an schweren Elementen
in einer Puffergaszelle

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von
Achim Dretzke
geboren in Darmstadt

Mainz, 2003

Datum der mündlichen Prüfung: 2003

Zusammenfassung

Die vorgelegte Arbeit beschreibt vorbereitende Untersuchungen zu ionenchemischen Reaktionen und Mobilitätsmessungen schwerer Elemente ($Z > 100$) in einer mit Argon gefüllten Puffergaszelle. Dazu wurden am Element Erbium ($Z=68$), dem chemischen Homolog von Fermium ($Z=100$), zunächst in einem Fourier-Transformations-Massenspektrometer (FT/MS) Reaktionen mit Sauerstoff (O_2), Methan (CH_4) und Butylen (C_4H_8) untersucht und deren Reaktionskonstanten zu $k_{Er+O_2} = (3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$, $k_{Er+C_4H_8} = (1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ gemessen. Für die Reaktion $Er^+ + CH_4$ wurde eine Obergrenze der Reaktionskonstante von $k_{Er+CH_4} \leq 6,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ bestimmt. Dieselben Reaktionen wurden anschließend in einer mit 60 mbar Argon gefüllten Puffergaszelle am Tandembeschleuniger des Max-Planck-Instituts für Kernphysik in Heidelberg studiert. Das in die Zelle eingeschossene Erbium wurde nach der Thermalisierung in einem zweistufigen Laserprozess resonant ionisiert. Diese Messungen führten zu gleichen Ergebnissen wie die FT/MS-Messungen ($k_{Er+O_2} = (3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$, $k_{Er+CH_4} \leq 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$). Die Reaktion von Erbium mit Butylen wurde ebenfalls beobachtet, eine Reaktionskonstante konnte jedoch nicht bestimmt werden. Die Reaktion von Erbium mit Sauerstoff wurde auch mit den direkt in die Puffergaszelle eingeschossenen Ionen ohne Laserionisation untersucht. Eine reproduzierbare Reaktionskonstante konnte nicht bestimmt werden, mögliche Ursachen werden diskutiert.

Aus der Driftzeit der Ionen im Puffergas können Ionenmobilitäten bestimmt werden. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Ionenradien und damit auch auf Bindungslängen in Molekülen. Zwischen Plutonium und Americium wurde bei einer Driftzeit von $(1,88 \pm 0,01) \text{ ms}$ ein Driftzeitunterschied von $(0,07 \pm 0,02) \text{ ms}$ gemessen und daraus eine relative Verringerung des Ionenradius von Americium gegenüber dem von Plutonium um $(3,1 \pm 1,3)\%$ bestimmt. Relativistische Rechnungen sagen für den atomaren Radius von Americium gegenüber Plutonium eine Kontraktion in gleicher Größenordnung voraus; für Ionenradien existieren zur Zeit noch keine Rechnungen. Aus den gemessenen Driftzeiten des Plutoniums von $(1,85 \pm 0,01) \text{ ms}$ und Plutoniumoxids von $(2,38 \pm 0,01) \text{ ms}$ wurde eine Zunahme des Ionenradius des Plutoniumoxids gegenüber dem Plutonium um $(28 \pm 2)\%$ bestimmt.

Außerdem wurden Reaktionen von Ruthenium ($Z=44$) und Osmium ($Z=76$), beides chemische Homologe von Hassium ($Z=108$), mit Sauerstoff in der FT/MS-Apparatur untersucht, mit dem Ziel widersprüchliche Messungen der Reaktionskonstanten aufzuklären.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Vorüberlegungen	5
2.1	Motivation	5
2.2	Ionenchemische Reaktionen in der Gas-Phase	6
2.2.1	Theoretische Beschreibung chemischer Reaktionen	6
2.2.2	Ionenchemische Reaktionen in der Puffergaszelle	8
2.2.3	Auswahl der Testreaktionen	9
2.3	Driftzeitmessungen	9
3	FT/MS-Referenzmessungen	13
3.1	Prinzip der ICR-Massenspektrometrie	13
3.2	Experimentaufbau	18
3.2.1	Das Massenspektrometer	18
3.2.2	Druckmessung in der Zelle	22
3.3	Durchführung der Messungen	24
3.3.1	Zeitlicher Ablauf des Experimentes	25
3.3.2	Der Quenchprozess	28
3.4	Massenkalibrierung	30
3.5	Bestimmung der Reaktionskonstante	30
3.6	Messergebnisse	33
3.6.1	Testmessung Methan - Methan	33
3.6.2	Erbium - Sauerstoff	37
3.6.3	Erbium - Methan	39
3.6.4	Erbium - Butylen	40
3.7	Zusammenstellung der Ergebnisse	45
4	Reaktionen in einer Puffergaszelle	47
4.1	Experimentaufbau	47
4.1.1	Die IGQMS-Apparatur	47
4.1.2	Ioneneinschuss	49
4.1.3	Laserionisation	50
4.1.4	Filamenthalterung	51
4.1.5	Gasversorgung	51
4.1.6	Zellenpotenziale	53
4.2	Durchführung der Messungen	56
4.2.1	Testmessungen mit einem Erbiumfilament	56
4.2.2	Stoßinduzierte Fragmentation ionischer Moleküle	59

4.2.3	Chemische Reaktionen mit lasererzeugten Ionen	61
4.2.4	Chemische Reaktionen mit direkt eingeschossenen Ionen	70
5	Diskussion der Ionenchemie in der Puffergaszelle	73
5.1	Reaktionen mit eingeschossenen laserionisierten Ionen	73
5.2	Reaktionen mit direkt eingeschossenen Ionen	74
6	Driftzeitmessungen in der Puffergaszelle	77
6.1	Motivation	77
6.2	Experimentaufbau	77
6.3	Durchführung der Messungen	78
6.4	Vorexperimente an Americium	79
6.5	Bestimmung der Driftzeit	80
6.6	Messergebnisse	85
6.6.1	Driftzeitunterschiede Pu – Am	85
6.6.2	Driftzeitunterschiede Pu – PuO	87
6.7	Diskussion	87
7	Ausblick	91
A	Reaktionsraten-Modelle	95
A.1	Langevin-Modell	95
A.2	Average-Dipole-Orientierung (ADO)-Modell	96
A.3	Vergleich Experiment – Theorie	97
A.4	Chemische Reaktionen mit einzelnen Atomen	98
B	Ruthenium- und Osmiummessungen	99
B.1	Ruthenium - Sauerstoff	99
B.2	Osmium - Sauerstoff	101
C	FT/MS Daten und Einstellungen	109
C.1	Blockschaltbilder	109
C.2	Messesequenz	109
C.3	Messparameter	118
D	Verzeichnis verwendeter Symbole	119
	Abbildungsverzeichnis	122
	Tabellenverzeichnis	123
	Literaturverzeichnis	125

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchung der atomaren, chemischen und kernphysikalischen Eigenschaften der schweren Elemente ist eine besondere Herausforderung. Schwere Elemente werden in Kernfusionsreaktionen mit Produktionsraten von oft nur wenigen Atomen pro Woche erzeugt [HM00]. Ihre Lebensdauern sind kurz, oftmals nur im Bereich von Millisekunden.

Das Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen richtet sich auf die Überprüfung der aus der Periodizität beim Aufbau der elektronischen Hülle der Elemente vorhergesagten chemischen und physikalischen Eigenschaften innerhalb einer homologen Gruppe, weil relativistische Effekte bei den schwersten Elementen zu Abweichungen von der Periodizität führen können. Hervorgerufen werden diese Effekte – vereinfacht gesagt – durch die Schrumpfung der Wellenfunktionen von $s_{1/2}$ - und $p_{1/2}$ -Elektronen. Über die Abschirmung des Kernpotenzials von Elektronen innerer Schalen hat dieser Effekt indirekt auch Einfluss auf die äußeren Leuchtelektronen. In den Transaktiniden sind das insbesondere die 5f-, 6d-, 7p- und 7s-Elektronen, die energetisch dicht benachbart sind. Infolge ihrer unterschiedlichen radialen Ladungsverteilung wirken sich die Änderungen der Abschirmung auf die Bindungsenergien entsprechender Elektronenkonfigurationen und somit auch auf die chemischen Eigenschaften dieser Elemente aus.

Die gegenwärtig am weitesten fortgeschrittene Methode des Studiums der Eigenschaften schwerer Elemente ist die Chemie an einzelnen Atomen in wässriger Lösung [Sch01] und in der Gasphase [Sch95]. Mit ihr wurden detaillierte chemische Informationen mit nur wenigen Atomen der Ladungszahl $Z=106$ (Seaborgium) [SBD+97], $Z=107$ (Bohrium) [EBD+00] und auch $Z=108$ (Hassium) [DBD+02] gewonnen. Diese Technik ist jedoch limitiert auf Elemente mit Halbwertszeiten größer 0,8 s [Tür02].

Einen weiteren experimentellen Zugang zu den atomaren Eigenschaften bietet die Laserspektroskopie. Die zu untersuchenden Atome werden nach ihrer Erzeugung in einer Puffergaszelle abgestoppt und in einem Zwei-Stufen-Laserprozess resonant ionisiert [BEF+97], wonach die Ionen aus der Zelle ausgespült und massenselektiv nachgewiesen werden. Ausgehend von Multikonfigurations-Dirac-Fock (MCDF)-Rechnungen konnten mit dieser Technik erstmals an Fermium ($Z=100$), einem Element für das bisher keinerlei atomspektroskopische Daten vorhanden waren, atomare Niveaus gefunden werden [SBD+03, Sew03]. Eines der schwersten noch spektroskopierbaren Elemente ist wohl Nobelium ($Z=102$), das noch mit einem Wirkungsquerschnitt von $\sigma = 3,4 \mu\text{b}$ [GYL+88] erzeugt werden kann. Für die Erzeugung noch schwererer Elemente nehmen die Wirkungsquerschnitte, auch bei Verwendung radioaktiver Targets, drastisch ab. Sie betragen für Lawrencium ($Z=103$) $\sigma = 40 \text{ nb}$ [Sch88] und für Elemente mit $Z \leq 104$ sogar nur noch wenige Picobarn [Mün88], so dass die Methode der Laserspektroskopie an diesen Elementen

nicht mehr praktikabel ist.

An dieser Stelle setzen die Überlegungen zu dieser Arbeit an, deren Ziel einerseits die Erkenntnis darüber ist, welches Potenzial im Studium von ionenchemischen Reaktionen in einer mit Edelgas gefüllten Puffergaszelle liegt. Andererseits soll untersucht werden, ob die Messung der Ionenbeweglichkeit über die Driftgeschwindigkeit der Ionen in elektrischen Feldern der Puffergaszelle die Bestimmung von Ionenradien und darüber das Studium der relativistischen Effekte ermöglicht. Derartige Untersuchungen bieten sich geradezu an, da die eingeschossenen schweren Elemente zu 87% als einfach-geladene Ionen abgestoppt werden [BLA+92].

Durch Zugabe von Reaktionsgasen wie Methan, Butylen und Sauerstoff zum Puffergas können ionenchemische Reaktionen untersucht werden. Die dabei bestimmten Reaktionskonstanten können mit chemischen Homologen in einer Gruppe verglichen und so wiederum der Einfluss relativistischer Effekte studiert werden. Geht man davon aus, dass für eine verlässliche Aussage zum chemischen Verhalten einige hundert Einzelmessungen nötig sind [Kra93], kann diese Technik noch an Elementen, die mit Wirkungsquerschnitten im Bereich von Picobarn erzeugt werden können ($Z=103$, $Z=104$, $Z=105$ [Mün88]), angewandt werden. Die Halbwertszeit der zu untersuchenden Ionen darf dabei die Verweildauer von einigen Millisekunden in der Puffergaszelle nicht unterschreiten.

Aus den Driftzeitmessungen der Ionen in geeigneten elektrischen Feldern E in der Puffergaszelle kann die Beweglichkeit $K = v/E$ bestimmt werden. Daraus lassen sich Ionenradien und im Falle der Moleküle auch Bindungslängen ableiten. Der Vergleich der gemessenen Ionenradien mit den radialen Wellenfunktionen erlaubt einen direkten mikroskopischen Test der Dirac-Fock-Rechnungen. Da es möglich sein sollte, die Driftzeit an wenigen Ionen zu bestimmen, sollten auch diese Untersuchungen an Elementen, die nur mit sehr geringen Produktionsraten erzeugt werden, durchführbar sein.

Es ist geplant, ionenchemische Untersuchungen und Driftzeitmessungen an schweren Elementen an der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt im Rahmen des SHIPTRAP-Projektes [ABB+98] durchzuführen [DBK+01]. Die in dem Geschwindigkeitsfilter SHIP („Separator for Heavy Ion Production“, [MFH+79]) erzeugten Fusionsprodukte sollen dazu in einer mit Argon gefüllten Puffergaszelle [DAB+00] abgestoppt werden. In vorbereitenden Experimenten muss jedoch gezeigt werden, dass ionenchemische Untersuchungen in einer Gaszelle zu den gleichen Ergebnissen führen, wie sie mit konventionellen Messtechniken gewonnen werden. Dieser Zwischenschritt ist notwendig, da die Anwesenheit des Puffergases den Ablauf der chemischen Reaktion (z.B. durch Dreikörperstöße) beeinflussen könnte. Zusätzlich könnte auch der Energieverlust beim Abstoppen zu einer lokalen Temperaturerhöhung des Puffergases in der Umgebung des abgestoppten Ions führen und so die Reaktionskonstante verändern.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Studien am Element Erbium ($Z=68$), einem chemischen Homolog von Fermium ($Z=100$), mit verschiedenen Gasen wie Sauerstoff, Methan und Butylen durchgeführt. Die Reaktionskonstanten werden dazu mit einer Referenzapparatur, einem Fourier-Transformations-Massenspektrometer (FT/MS), unter wohldefinierten Bedingungen bestimmt. Nach den Vorüberlegungen, die in Kapitel 2 beschrieben sind, werden diese Messungen in Kapitel 3 dargestellt. Die Untersuchungen der gleichen ionenchemischen Reaktionen in einer am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg aufgebauten Apparatur mit Puffergaszelle werden in Kapitel 4 vorgestellt und die Ergebnisse in Kapitel 5 miteinander verglichen. In Kapitel 6 werden Messungen der relativen Driftzeitunterschiede zwischen Plutonium und Americium bzw. Plutonium und Plutoniumoxid vorgestellt. Diese Untersuchungen knüpfen an frühere Messungen an,

bei denen Driftzeitunterschiede zwischen Fermium und Californium beobachtet wurden [BDE+02]. Die Arbeit schließt mit einem Ausblick in Kapitel 7.

Im Anhang werden Untersuchungen der Reaktionen von Ruthenium und Osmium ($Z=76$), beides chemische Homologe von Hassium ($Z=108$), mit Sauerstoff im Fourier-Transformations-Massenspektrometer vorgestellt. Beide Reaktionen wurden zuvor von einer anderen Gruppe in einer Pennigfalle untersucht, wobei die für Ruthenium gemessene Reaktionsrate [RHK+02] im Widerspruch zu theoretischen Erwartungen [PM84] und Messungen von Chen und Armentrout [CA95] steht. Die Messungen mit dem Fourier-Transformations-Massenspektrometer sollen diese Ergebnisse mit einer anderen Messtechnik überprüfen.

Kapitel 2

Vorüberlegungen

2.1 Motivation

Ein zentraler Bestandteil des SHIPTRAP-Projektes [ABB+98] ist die Puffergaszelle. In ihr werden Ionen abgestoppt, wobei sie als neutrale Atome oder als einfach geladene Ionen thermalisieren. Die Ionen werden wie bei der IGISOL-Technik („Ion-Guide-Isotope-Separation-On-Line“ [AAH+86]) mit dem Puffergas ausgespült und Penning-Fallen zugeführt, wo z.B. direkte Massenmessungen, β - oder γ -spektroskopische Untersuchungen, ionenchemische Experimente oder Laserspektroskopie durchgeführt werden können [SAB+02]. Notwendige Voraussetzung für diese Untersuchungen ist, dass Ionen und nicht-ionenchemische Verbindungen aus der Zelle extrahiert werden.

Begünstigt durch ihre, gegenüber neutralen Atomen um mehrere Größenordnungen höhere, Reaktivität, können in der Puffergaszelle an den eingeschossenen Ionen chemische Reaktionen auftreten. Verunreinigungen im Puffergas können über Ladungsaustauschreaktionen den Ladungszustand der Ionen unkontrolliert verändern [PHRD02] oder sich mit den Ionen zu Molekülen verbinden [PHRD02]. Diese Reaktionen sind unerwünscht, da sie zu Verlusten der Ionen in der Puffergaszelle führen können.

Bei allen Projekten, bei denen Puffergaszellen, beispielsweise als Ionenquelle nach dem IGISOL-Prinzip, eingesetzt werden, müssen ionenchemische Reaktionen vermieden werden. Als Beispiel sei das in den USA im Aufbau befindliche Projekt RIA („Rare Isotope Accelerator“) [Sav01] genannt. Dort wird ein radioaktiver Ionenstrahl in eine Gaszelle eingeschossen und die thermalisierten Ionen werden wieder aus der Gaszelle extrahiert [SSC+02]. Puffergaszellen werden zudem als Laserionenquelle eingesetzt [KAB+96], wobei im Gas abgestoppte und neutralisierte Fusionsprodukte mit Lasern ionisiert werden. Sie werden auch als gasgefüllte Separatoren verwendet, um durch Kernfusionsreaktionen erzeugte Elemente vom Primärstrahl abzutrennen [LAE+95].

Einerseits sind chemische Reaktionen also störend, weil für nachfolgende Experimente mit den Ionen die Effizienz reduziert wird, andererseits zeigen diese Beobachtungen aber auch, dass ionenchemische Untersuchungen in der Gasphase mit gezielt in die Zelle eingebrachten Gasen möglich sein sollte. Während also auf der einen Seite die Frage lautet, wie durch Vermeiden von ionenchemischen Reaktionen in der Puffergaszelle die Effizienz bei der Extraktion von Ionen optimiert werden kann, ist auf der anderen Seite von Interesse, welche Erkenntnisse aus den ionenchemischen Reaktionen über die Eigenschaften der schweren Elemente – insbesondere die relativistischen Effekte – gewonnen werden können.

Untersuchungen zur Vermeidung ionenchemischer Reaktionen in der Puffergaszelle wurden an der Universität Leuven (Belgien) durchgeführt: Es wurden Reaktionen von

eingeschossenen und abgestoppten Nickel- und Titanionen mit Gasverunreinigungen, wie z.B. Stickstoff, Wasser und Sauerstoff, beobachtet und diese untersucht, indem dem Puffergas kontrolliert verschiedene Reaktionsgase beigemischt wurden [KBH+01]. Es gelang durch Anlegen einer Dissoziationsspannung gebildete Moleküle wieder zu dissoziieren und so die Verluste durch chemische Reaktionen zu minimieren [KFG+98].

Dass es aber auch möglich ist, durch die Untersuchung ionenchemischer Reaktionen Informationen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente zu erhalten, belegen zahlreiche Publikationen auf dem Gebiet der Ionenchemie in der Gasphase. Über die Messung von Reaktionskonstanten können detaillierte Aussagen über Elektronenkonfigurationen und die Größe der Orbitale gewonnen werden [Arm91]. Dies geschieht, indem eine Reihe ähnlicher Elemente, wie z.B. alle Elemente einer Periode [ChA95] oder beispielsweise die Gruppe der Lanthaniden [MGB+00], mit jeweils den gleichen Reaktionsgasen untersucht wird. Als Beispiele seien die Untersuchungen zur Reaktivität von Übergangsmetallionen wie Hf^+ , Ta^+ oder W^+ mit O_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , C_4H_8 und CO_2 mit Hilfe der Fourier-Transformations-Ionen-Zyklotron-Resonanz (FT-ICR)-Spektroskopie und verwandter Methoden genannt [IB91, MMT93].

2.2 Ionenchemische Reaktionen in der Gas-Phase

In der Gasphasen-Ionen-Chemie werden Reaktionen von Ionen (sowohl einzelner Atome als auch ionisierter Moleküle) mit verschiedenen Gasen studiert. Dabei wird untersucht, welche Reaktionen stattfinden können und mit welcher Geschwindigkeit sie ablaufen. Im Folgenden wird gezeigt, wie chemische Reaktionen beschrieben werden können und wie man ihren Geschwindigkeitsverlauf bestimmen kann. Theoretische Modelle, mit denen die Reaktionsgeschwindigkeiten vorhergesagt werden können, werden kurz vorgestellt.

2.2.1 Theoretische Beschreibung chemischer Reaktionen

Während eine chemische Reaktion abläuft, ändern sich die Konzentrationen $[X]$ der beteiligten Stoffe. Im gleichen Maße wie die Reaktanden abnehmen, nehmen die Produkte zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit v drückt aus, wie schnell die Konzentrationsänderungen stattfinden [Mor96]:

$$v(X) = -\frac{d[X]}{dt}. \quad (2.1)$$

Die Geschwindigkeit ist proportional zur Konzentration, der Proportionalitätsfaktor k wird Reaktionskonstante genannt. Der genaue Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Konzentration hängt von der jeweiligen Reaktion ab und muss experimentell bestimmt werden. Dabei kann die Geschwindigkeit auch quadratisch oder von dem Produkt mehrerer Konzentrationen abhängen. Die Summe der Exponenten der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz entspricht der Reaktionsordnung. Bei Reaktionen erster Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Konzentration eines Reaktanden ab:

$$v(A) = k \cdot [A]. \quad (2.2)$$

Eine der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen ist die von Erbiumionen mit Sauerstoff:



Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu den Konzentrationen von Erbium $[Er^+]$ und Sauerstoff $[O_2]$:

$$v(ErO^+) = k \cdot [Er^+] \cdot [O_2]. \quad (2.4)$$

Es handelt sich folglich um eine Reaktion „zweiter Ordnung“. Liegt jedoch einer der Reaktionspartner im Überfluss vor, so hat dessen (nahezu gleich bleibende) Konzentration keinen Einfluss auf das Geschwindigkeitsverhalten. In einem solchen Fall spricht man von einer Reaktion „Pseudo-erster Ordnung“ [Moe70].

Für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionen ist die Konzentration des Reaktionsgases (z.B. $[O_2]$) sehr viel größer als die Konzentration der Ionen (z.B. $[Er^+]$). Die Reaktionen verhalten sich somit wie Reaktionen erster Ordnung. Alle hier untersuchten Reaktionen sind solche Reaktionen „Pseudo-erster Ordnung“.

Der zeitliche Verlauf der Reaktion (2.3) ist in Abb. 2.1 dargestellt. In gleicher Weise wie die Konzentration von Erbium $[Er^+]$ abnimmt, nimmt die Konzentration von Erbiumoxid $[ErO^+]$ zu. Die Summe beider Konzentrationen ist zu jeder Zeit konstant und entspricht der Anfangskonzentration des Reaktanden.

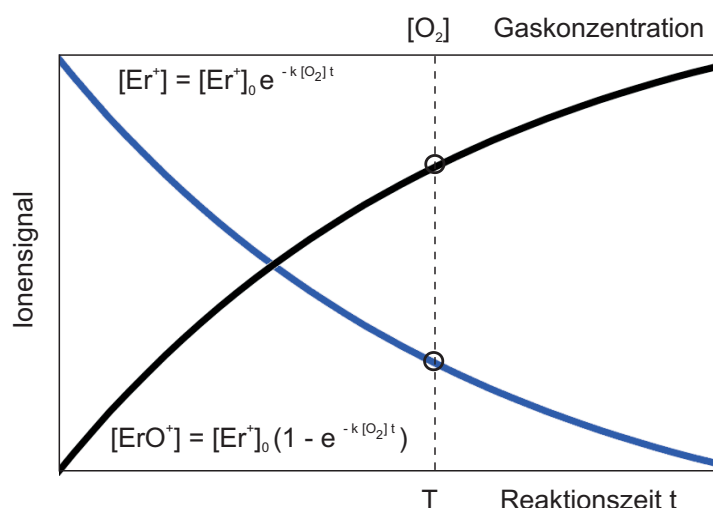


Abbildung 2.1: Zeitlicher Verlauf der ionenchemischen Reaktion $Er^+ + O_2 \rightarrow ErO^+ + O$. Aufgetragen ist die exponentielle Abnahme der Erbium-Konzentration $[Er^+]$ und die damit verbundene exponentielle Zunahme der Erbiumoxid-Konzentration $[ErO^+]$. Die gleiche Kurve kann statt über der Reaktionszeit auch über der Konzentration des Reaktionsgases aufgetragen werden.

Aus dem Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen erster Ordnung¹ folgen somit die Zeitabhängigkeiten:

$$[Er^+] = [Er^+]_0 \cdot e^{-k[O_2]t}, \quad (2.5)$$

$$[ErO^+] = [Er^+]_0 \cdot (1 - e^{-k[O_2]t}), \quad (2.6)$$

$$[Er^+] + [ErO^+] = [Er^+]_0. \quad (2.7)$$

¹Die Reaktionen „Pseudo-erster Ordnung“ werden im Folgenden mit Reaktionen erster Ordnung gleichgesetzt, auch wenn es sich korrekterweise um Reaktionen zweiter Ordnung handelt.

Ist der funktionale Zusammenhang einer Reaktion (das Geschwindigkeitsgesetz, die Reaktionsordnung) bekannt, so kann die Reaktionskonstante k theoretisch aus der Messung der Konzentrationen beider beteiligten Stoffe zu einer beliebigen Reaktionszeit bestimmt werden. Alternativ kann auch die Konzentration eines Stoffes zu zwei verschiedenen Reaktionszeiten gemessen werden. Um die Gültigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes jedoch zu überprüfen, sind Messungen aller beteiligter Konzentrationen zu verschiedenen Reaktionszeiten notwendig.

Basierend auf der Stoßtheorie können Reaktionskonstanten berechnet werden. Für die Reaktionskonstante nach dem Langevin-Modell [GS58] gilt mit der Ladung q , der reduzierten Masse μ und der Polarisierbarkeit α des Reaktionsgasmoleküls:

$$k_{lv} = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}. \quad (2.8)$$

Für Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment μ_D wird das ADO („Average Dipole Orientation“)-Modell verwendet. Die ADO-Reaktionskonstante berechnet sich nach

$$k_{ADO} = 2\pi q \frac{\sqrt{\alpha} + c\mu_D \sqrt{\frac{2}{\pi k_B T}}}{\sqrt{\mu}} \quad (2.9)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T , $c = -0,06062 + 0,76217 f - 0,8681 f^2 + 0,49057 f^3 - 0,10572 f^4$ und $f = \frac{\mu_D}{\sqrt{\alpha \cdot 10^{-12}}}$. Da es in der chemischen Fachliteratur üblich ist, werden auch in dieser Arbeit die gemessenen Reaktionskonstanten als Verhältnis zur theoretischen Langevin- bzw. ADO-Rate angegeben. In Kapitel A wird die Langevin- bzw. ADO-Reaktionskonstante hergeleitet.

2.2.2 Ionenchemische Reaktionen in der Puffergaszelle

Sollen Reaktionskonstanten in einer Puffergaszelle gemessen werden, muss zunächst einmal gezeigt werden, dass die so bestimmten Reaktionskonstanten mit denen, die unter idealen Bedingungen in einer Referenzapparatur gemessen werden, übereinstimmen. Die Messbedingungen in der Puffergaszelle unterscheiden sich von etablierten Methoden zur Untersuchung ionenchemischer Reaktionen in der Gasphase in zwei Punkten: Zum einen findet die Reaktion in Anwesenheit eines Puffergases statt, was zu Dreikörperstößen führen kann, die möglicherweise die chemische Reaktion beeinflussen. Zum anderen wird während der Reaktion ein Ionenstrahl hoher Energie in die Puffergaszelle eingeschossen und abgestoppt. Durch den Energieverlust des Ions am Ende seiner Reichweite kann es zu einer lokalen Temperaturerhöhung des Puffergases in der Umgebung des abgestoppten Ions kommen. Es muss untersucht werden, ob eine solche Temperaturerhöhung auftritt und einen Einfluss auf die Reaktion ausübt. Die Frage ist, ob in diesem Fall überhaupt von einer Reaktion bei Raumtemperatur (300 K) ohne zusätzliche Energiezufuhr (exotherme Reaktionen) ausgegangen werden kann. Durch das eingeschossene Ion werden zudem Puffergasatome ionisiert, die die ionenchemischen Reaktionen ebenfalls beeinflussen könnten.

Um den Einfluss des Puffergases ohne die vom Strahl verursachten Effekte zu studieren, kann die ionenchemische Reaktion an den neutral abgestoppten, thermalisierten und laserionisierten Atomen, wie in Abb. 2.2 (rechts) dargestellt, durchgeführt werden. Beobachtet man die Reaktion an den direkt eingeschossenen Ionen (linke Abb. 2.2), so werden darüber hinaus gegebenenfalls die oben erwähnten Effekte der Temperaturerhöhung und der Puffergasionen-Bildung den Ablauf der Reaktion verändern.

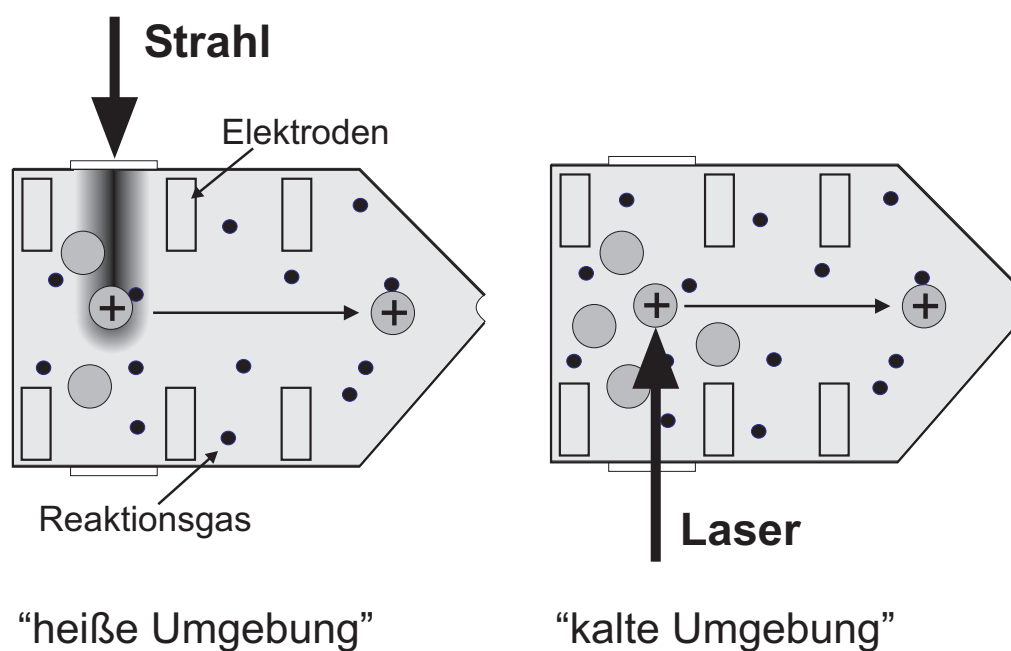


Abbildung 2.2: Ionenproduktion in der Puffergaszelle. Werden die chemischen Reaktionen an den direkt eingeschossenen Ionen in einer „heißen Umgebung“ durchgeführt (linkes Bild), kann ein möglicher Einfluss des Ionenstrahls auf den Reaktionsablauf untersucht werden. Reaktionen an Ionen, die durch Laserresonanzionisation in „kalter Umgebung“ erzeugt werden (rechtes Bild), können nur durch die Anwesenheit des Puffergases beeinflusst werden.

2.2.3 Auswahl der Testreaktionen

Die Voruntersuchungen wurden am Element Erbium ($Z = 68$) durchgeführt. Als Reaktionspartner wurden die Gase Sauerstoff (O_2), Methan (CH_4), und Butylen (C_4H_8) gewählt. Die Reaktion mit Methan ist endotherm und ohne zusätzliche Energiezufuhr nicht möglich. Sollte in der Puffergaszelle eine Reaktion von Erbium mit Methan zu beobachten sein, so deutet dies darauf hin, dass z.B. durch Temperaturerhöhung des Puffergases, verursacht durch den Schwerionenstrahl, Energie zugeführt wurde. Die Reaktion von Butylen mit Erbium ist aus der Literatur bekannt und eignet sich somit ebenfalls als Test. Sauerstoff wurde gewählt, weil er sehr reaktiv ist und somit gut zu beobachtende Reaktionen mit Erbium erwartet wurden.

2.3 Driftzeitmessungen

Ein Vergleich der radialen Wellenfunktionen mit gemessenen Ionenradien würde einen direkteren mikroskopischen Test der Dirac-Fock-Rechnungen erlauben. In Abb. 2.3 sind von J.P. Desclaux berechnete Atomradien aus Ref. [Des73] dargestellt. Die Kontraktion benachbarter Aktinide beträgt etwa 1% [Des73], wovon etwa 20% auf den Einfluss der Relativistik zurückzuführen sind [Pyy88]. Durch Zusätze zum Puffergas wie H_2 , O_2 , H_2O , CH_4 etc. bilden sich Molekülionen. Aus der Messung der Driftzeiten von Molekülionen lassen sich Informationen über Bindungslängen und die Struktur einfacher dreidimensionaler

Moleküle gewinnen. Der Einfluss relativistischer Effekte darauf wurde im Bereich der Aktinide bisher nur theoretisch studiert [Pyy88]. Nach den in Abb. 2.4 nach Berechnungen von P. Pyykkö [Pyy79] dargestellten Potenzialenergiekurven wird auch für Molekülradien im Bereich der Lanthanide und Aktinide eine relativistische Kontraktion erwartet.

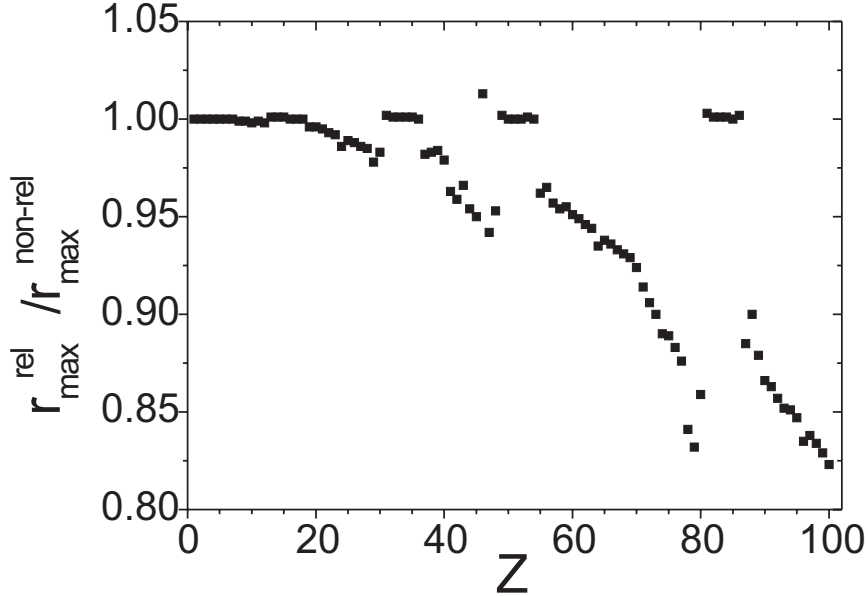


Abbildung 2.3: Relativistische Kontraktion der Atome. Aufgetragen ist das Verhältnis des Maximums der Wellenfunktion des äußersten Orbitals aus nicht-relativistischer zu relativistischer Rechnung über der Ordnungszahl Z . Bei den Elementen, bei denen das äußerste Orbital ein s-Orbital ist, nimmt der relativistische Einfluss auf die Atomradien mit zunehmender Ordnungszahl zu. Ist das äußerste Orbital ein p-Orbital (z.B. bei $Z = 31$ bis 36) oder ein d-Orbital (bei $Z = 46$, Palladium) tritt keine direkte relativistische Kontraktion auf. Die Berechnungen stammen von J.P. Desclaux [Des73].

Für Ionen lassen sich die Radien durch Messung der Driftzeit bestimmen. Je nach Größe benötigen die Ionen unterschiedliche Zeiten für ihren Weg s durch die Puffergaszelle. Die Driftzeit t hängt von dem elektrischen Feld $E(s)$ in der Puffergaszelle und der Ionenmobilität K ab. v_D bezeichnet die Driftgeschwindigkeit:

$$t = \int_S \frac{ds}{v_D(s)} = \frac{1}{K} \int_S \frac{ds}{E(s)}. \quad (2.10)$$

Durch Messung der Driftzeit lässt sich die Ionenmobilität K bestimmen. Hieraus wiederum ermittelt man den Impulsübertragungs-Wirkungsquerschnitt $\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{eff})$ gemäß der Gleichung

$$\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{eff}) = \frac{3}{16} \frac{e}{N} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T_{eff}}} \frac{1 + \alpha}{K} \quad (2.11)$$

mit e der Ionenladung, N der Anzahldichte der Puffergasatome, μ der reduzierten Masse, k_B der Boltzmann-Konstante und α einer nach Ref. [MM88] vernachlässigbaren Korrektur höherer Ordnung ermitteln. Die effektive Temperatur T_{eff} ist gegeben durch:

$$\frac{3}{2} k T_{eff} = \frac{3}{2} k T + \frac{1}{2} M v_D^2 \approx \frac{3}{2} k T \quad (2.12)$$

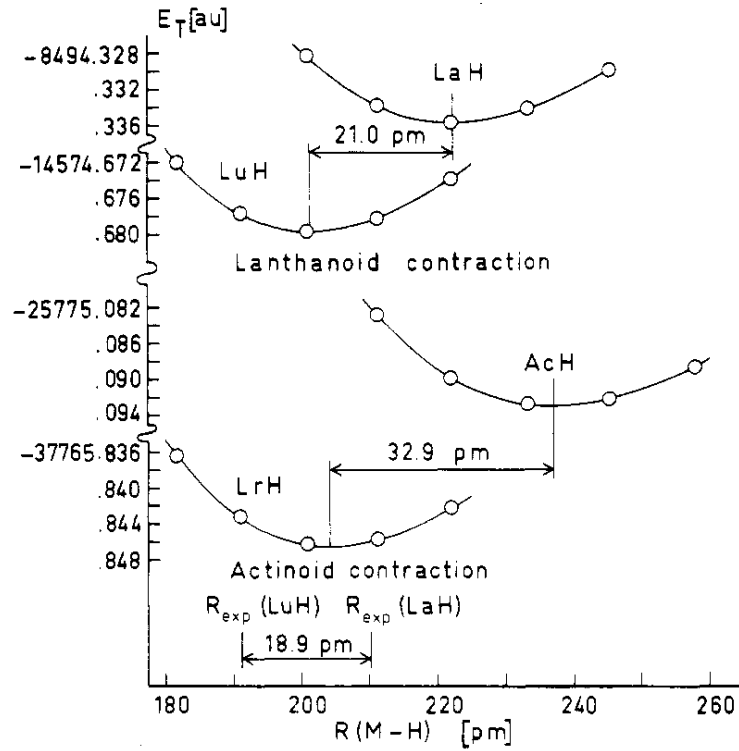


Abbildung 2.4: Potenzialenergiekurven von Lanthaniden- und Aktinidenmolekülen. Die berechneten Potenzialminima für LuH und LrH sind gegenüber LaH und AcH zu kleineren Molekülradien verschoben. Dies wird durch die relativistische Kontraktion der s-Orbitale und die Expansion der d-Orbitale der Lanthanide und Aktinide verursacht, die sich in gleicher Weise auf die Molekülorbitale auswirken. Die Abbildung ist Ref. [Pyy79] entnommen.

mit der Masse M des Puffergasatoms und der Temperatur T des Puffergases [MM88].

Der Impulsübertragungs-Wirkungsquerschnitt $\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{eff})$ kann unter der Modellannahme harter Kugeln für Ionen und Puffergasatome ausgedrückt werden durch:

$$\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{eff}) = \pi d^2 = \pi(r_{gas} + r_{ion})^2. \quad (2.13)$$

r_{gas} und r_{ion} sind die Radien der Puffergasatome und der driftenden Ionen. Bei bekanntem Radius des Puffergasatoms kann so der Ionenradius des Atoms bestimmt werden.

Werden nur relative Änderungen in den Radien einzelner Ionen betrachtet, so ist die Kenntnis der genauen Ionentrajektorie und der elektrischen Felder nicht notwendig. Die relative Änderung der Ionenradien ist einzig von den Driftzeiten t abhängig [BDE+02]:

$$\frac{\Delta r_{ion}}{r_{ion}} \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{t} \left(1 + \frac{r_{gas}}{r_{ion}} \right). \quad (2.14)$$

Kapitel 3

Referenzmessungen mit dem Fourier–Transformations–Massen– spektrometer

Die Reaktionskonstanten für die Reaktionen von Erbium mit verschiedenen Gasen müssen unter exakt definierten Bedingungen ermittelt werden. Dafür bietet sich die Technik der Fourier–Transformations–Massenspektrometrie (FT/MS)¹ an [CM74, MHJ98]. Die zu untersuchenden Ionen werden in einer Penningfalle gespeichert und ihre Massen über ihre Zyklotronbewegungen (Ionen-Zyklotron-Resonanz) in einem Magnetfeld bestimmt [BC87]. Solche Geräte sind inzwischen in den Laboratorien weit verbreitet. Sie ermöglichen die Speicherung und Manipulation der Ionen und den gleichzeitigen (massenselektiven) Nachweis aller Ionen [Mar00].

In diesem Kapitel werden die Referenzmessungen vorgestellt. Der Beschreibung des Messprinzips und des Versuchsaufbaus folgen die einzelnen Messungen verschiedener chemischer Reaktionen.

3.1 Prinzip der Ionen–Zyklotron–Resonanz–Massen–spektrometrie

In einer Penningfalle ist ein geladenes Teilchen mit der Ladung q durch elektrische ($\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$) und magnetische Felder ($\vec{B} = B\hat{e}_z$) eingeschlossen. Das elektrische Potenzial Φ einer Penningfalle wird nach [GM91] beschrieben durch:

$$\Phi(x, y, z) = V_{trap} \left(\gamma + \frac{1}{d_0^2} (2z^2 - x^2 - y^2) \right). \quad (3.1)$$

V_{trap} ist die Fallenspannung, γ und d_0 sind Geometrieparameter. Für kubische Zellen der Kantenlänge a gilt [GM91]:

$$\gamma = \frac{1}{3}, \quad (3.2)$$

$$d_0^2 = \frac{a^2}{2\alpha} \quad \text{mit} \quad \alpha = 2.77373. \quad (3.3)$$

¹Ebenso gebräuchlich ist die Bezeichnung FT-ICR für Fourier–Transformations–Ionen–Zyklotron–Resonanzspektrometrie.

Das Koordinatensystem ist in Abb. 3.2 dargestellt. Der Koordinatenursprung ist in der Zellenmitte. Geladene Teilchen, die sich in diesem Feld bewegen, unterliegen der Lorentzkraft \vec{F} :

$$\vec{F} = -q\vec{\nabla}\Phi + q(\dot{\vec{x}} \times \vec{B}). \quad (3.4)$$

Aus $m\ddot{\vec{x}} = \vec{F}$ folgt:

$$\ddot{x} - \omega_c \dot{y} - \frac{1}{2} \omega_z^2 x = 0, \quad (3.5)$$

$$\ddot{y} + \omega_c \dot{x} - \frac{1}{2} \omega_z^2 y = 0, \quad (3.6)$$

$$\ddot{z} + \omega_z^2 z = 0. \quad (3.7)$$

mit

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \quad (\text{Zyklotronfrequenz}) \quad \text{und} \quad (3.8)$$

$$\omega_z = \sqrt{\frac{qV_{trap}}{m d_0^2}} \quad (\text{axiale Frequenz}). \quad (3.9)$$

Während die Bewegung in z-Richtung eine eigenständige harmonische Bewegung ist, sind die Bewegungen in der x- bzw. der y-Ebene miteinander gekoppelt. Mit dem komplexen Ansatz $u = x + iy$ folgt aus den Gln. (3.5) und (3.6):

$$\ddot{u} + i\omega_c \dot{u} - \frac{1}{2} \omega_z^2 u = 0. \quad (3.10)$$

Mit dem Ansatz $u = e^{-i\omega t}$ folgt daraus:

$$\omega^2 - \omega_c \omega + \frac{1}{2} \omega_z^2 u = 0. \quad (3.11)$$

Diese Gleichung hat die zwei Lösungen ω_+ (modifizierte Zyklotronfrequenz) und ω_- (Magnetronfrequenz) [Kre91]:

$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (\text{modifizierte Zyklotronfrequenz}), \quad (3.12)$$

$$\omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (\text{Magnetronfrequenz}). \quad (3.13)$$

$$(3.14)$$

Alle drei Bewegungen sind in Abb. 3.1 grafisch dargestellt. Wenn

$$\frac{V_{trap}}{d_0^2} \ll B, \quad (3.15)$$

dann folgt aus den Gln. (3.8) und (3.12):

$$\omega_+ \approx \omega_c. \quad (3.16)$$

Diese Beziehung ist im Allgemeinen für alle ICR-Spektrometer erfüllt. Im Folgenden muss daher nicht mehr zwischen Zyklotronfrequenz und modifizierter Zyklotronfrequenz unterschieden werden.

Mit dem Zyklotron-Bahnradius (r_+) bzw. dem Magnetron-Bahnradius (r_-) gilt nach [SM93] für die zugehörigen Energien, die der Summe der kinetischen und potenziellen Energie entsprechen:

$$E_+ = \frac{m}{2}(\omega_+^2 - \omega_+\omega_-) r_+^2, \quad (3.17)$$

$$E_- = \frac{m}{2}(\omega_-^2 - \omega_+\omega_-) r_-^2, \quad (3.18)$$

$$E_z = \frac{m}{2}\omega_z^2 d_0^2, \quad (3.19)$$

$$E_{\text{gesamt}} = E_+ + E_- + E_z. \quad (3.20)$$

Um die Größenordnungen der jeweiligen Frequenzen und Energien zu verdeutlichen, sei ein einfach-geladenes Ion der Masse 166 u (Erbium) in einer kubischen Falle der Kantenlänge $a = 4,8$ cm mit einer Fallenspannung $V_{\text{trap}} = 1$ V und einem Magnetfeld von $B = 2,7$ T angenommen. Zur Berechnung der Zyklotron- bzw. Magnetronenergie wurde ein maximaler Bahnradius $r_+ = r_- = 2,4$ cm angenommen. Nach den oben aufgeführten Gleichungen folgt:

$$\omega_+ = 1,57 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (\approx 250 \text{ kHz}), \quad (3.21)$$

$$\omega_- = 446 \text{ s}^{-1} \quad (\approx 71 \text{ Hz}), \quad (3.22)$$

$$\omega_z = 3,74 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (\approx 5,9 \text{ kHz}), \quad (3.23)$$

$$E_+ = 1,2 \text{ keV}, \quad (3.24)$$

$$E_- = -0,6 \text{ meV}, \quad (3.25)$$

$$E_z = 0,5 \text{ eV}, \quad (3.26)$$

$$E_{\text{gesamt}} = 1,2 \text{ keV}. \quad (3.27)$$

Die Magnetronenergie ist dabei immer negativ, da die (negative) potenzielle Energie gegenüber der kinetischen überwiegt [SM93].

Ionen-Zyklotron-Resonanz-Massenspektrometer nutzen die Abhängigkeit der Ladung und der Masse eines Ions von der (messbaren) Zyklotronfrequenz. In einem ersten Schritt werden die zu untersuchenden Ionen, wie in Abb. 3.2 dargestellt, in der Falle gespeichert. Durch Dipoleinstrahlung ihrer Zyklotronfrequenz werden sie kohärent angeregt; sie absorbieren Energie von dem eingestrahlten Feld und weiten ihre Bahnen dabei auf. Nach Abschalten der Anregungsfrequenz kreisen die Ionen auf einem festen Bahnradius, der von der eingestrahlten Energie abhängt. Man muss dabei zwei Fälle unterscheiden:

1. Wenn das Ion sich auf der Zellenachse befindet und angeregt wird, so weitet sich seine Zyklotronbahn auf. Der Radius der Magnetronbewegung ist und bleibt – wenn keine anderen Kräfte wie z.B. durch Stöße mit Gasmolekülen auf das Ion einwirken – null. Dieser Fall wurde in Abb. 3.2 vorausgesetzt.

2. Die Anregung eines Ions, das sich im Abstand r zur Zellenachse befindet, weitet ebenfalls die Zyklotronbahn auf. Der Mittelpunkt der Zyklotronbewegung bewegt sich dabei jedoch auf einem Kreis des Radius $r = r_-$ mit der entsprechenden Magnetronfrequenz. Da die Magnetronbewegung nicht angeregt wird, ändert sich auch ihr Radius nicht.

Die einzelnen Bahnbewegungen hängen von der Art der Anregung ab. Die hier beschriebene Bewegung gilt für die Dipolanregung, die bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen eingesetzt wurde. Bezüglich anderer Anregungen, wie z.B. die in neueren ICR-Geräten verbreitete Quadrupolanregung und ihrer entsprechenden Ionenbewegungen, sei auf die

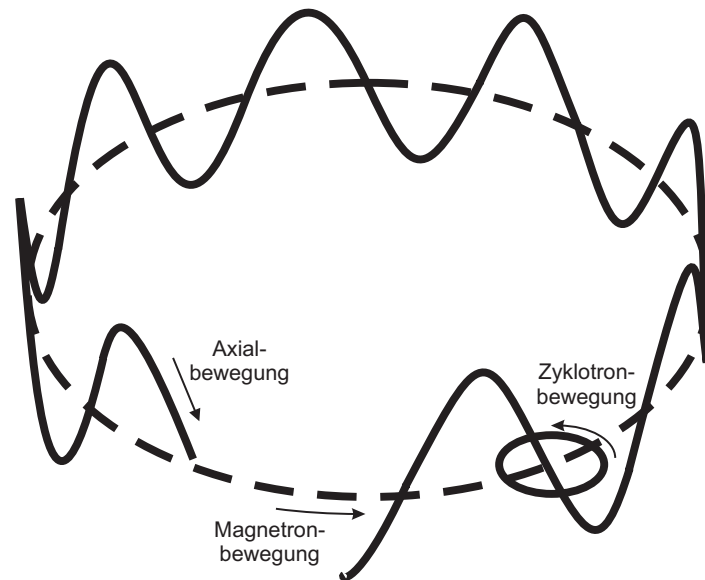


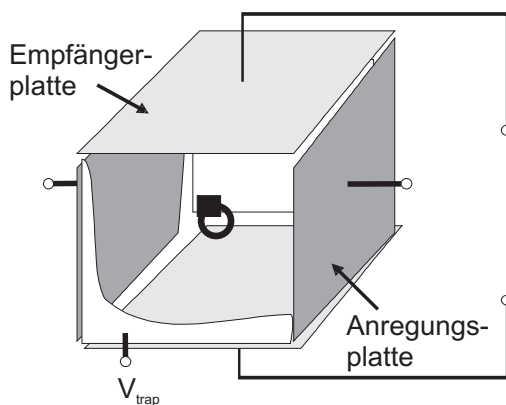
Abbildung 3.1: Bewegung eines geladenen Teilchens in einer Penningfalle. Die gestrichelte Linie ist die langsame Magnetron Komponente der Bewegung, der die schnelle Zyklotronkreisbewegung überlagert ist. Die axiale Bewegung ist durch das Fallenpotenzial gegeben.

Literatur (z.B. [Mar00, MHJ98, SM93]) verwiesen. Die durch die Anregung kohärent kreisenden Ionenpakete erzeugen in den Empfängerplatten ein nachweisbares zeitabhängiges Signal. Dessen Frequenz entspricht der Zyklotronfrequenz und seine Amplitude ist proportional zur Zahl der Ionen.

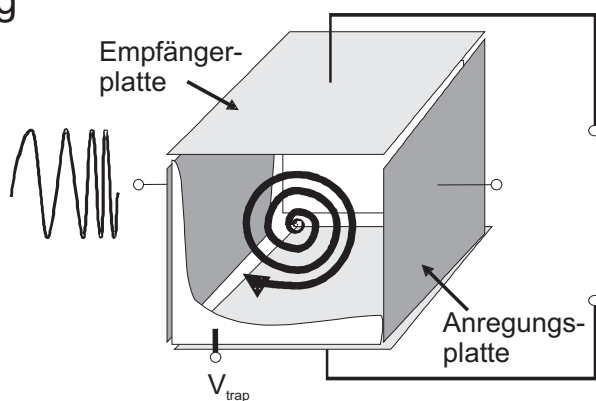
Das nachgewiesene Signal wird verstärkt und digitalisiert. Eine schnelle Fourier-Transformation überführt es in den Frequenzbereich [MV90]. Das Frequenzspektrum kann über die Gl. (3.8) in ein Massenspektrum umgerechnet werden [Mar85]. Korrekterweise müsste die Auftragung der Ionenintensitäten über dem Quotienten von Masse und Ladung (m/Z) erfolgen; in der Praxis treten jedoch mehrheitlich einfach geladenen Ionen auf, so dass die Ladung $Z = 1$ gesetzt wird. Mehrfach-geladene Ionen haben einfach-geladenen gegenüber eine höhere Zyklotronfrequenz, so dass sich im Massenspektrum fälschlicherweise eine entsprechend niedrigere Masse ergibt: n -fach geladene Ionen erscheinen im Massenspektrum nur bei einem n -tel ihrer tatsächlichen Masse. Dies muss bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden.

Der besondere Vorteil der ICR-Technik ist der gleichzeitige Nachweis unterschiedlicher Ionen. Strahlt man ein Signal sich kontinuierlich ändernder Frequenz ein, so werden alle Ionen, deren Zyklotronfrequenzen darin enthalten sind, gleichzeitig angeregt. Das nachgewiesene Signal enthält dann ebenfalls eine Überlagerung aller Zyklotronfrequenzen und damit die Information über die Massen aller in der Zelle gespeicherten Ionen. Durch das gezielte Einstrahlen verschiedener Frequenzen unterschiedlicher Intensität lassen sich die Ionen manipulieren. Durch diese selektive Anregung können Ionen verschiedenen Masse- zu Ladungsverhältnisses auf verschieden große Bahnradien (d.h. auf unterschiedliche kinetische Energien) gebracht werden. Strahlt man dabei genügend Energie ein, so dass der Bahnradius die Zellenwand erreicht, werden die Ionen aus der Zelle entfernt [GM96].

Speicherung



Anregung



Nachweis

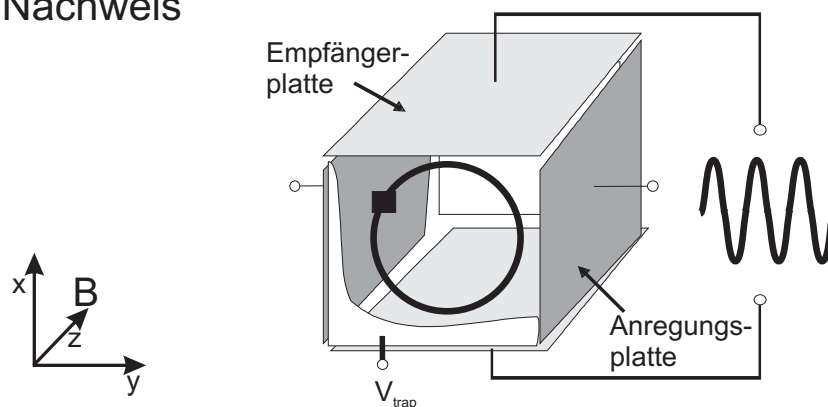


Abbildung 3.2: Funktionsprinzip der ICR-FT/MS. Ionen, die in der Zelle gespeichert sind, werden durch Einstrahlung ihrer Zyklotronfrequenz kohärent angeregt und erlangen einen größeren Bahnradius. Das Signal ihrer Spiegelladungen wird von den Empfängerplatten nachgewiesen.

3.2 Experimentaufbau

3.2.1 Das Massenspektrometer

Für die Messungen wurde ein zweizelliges Fourier-Transformations-Massenspektrometer (FT/MS) der Firma Extrel² (EXTREL FT/MS 2001-DX) eingesetzt (s. Abb. 3.3). Durch die Zweizellentechnik ist es möglich, Ionen in der ersten (Präparations-) Zelle zu selektieren, chemische Reaktionen durchführen etc. und sie nach anschließender Überführung in der zweiten (Analysator-) Zelle unter niedrigem Restgasdruck hochauflösend zu spektroskopieren.

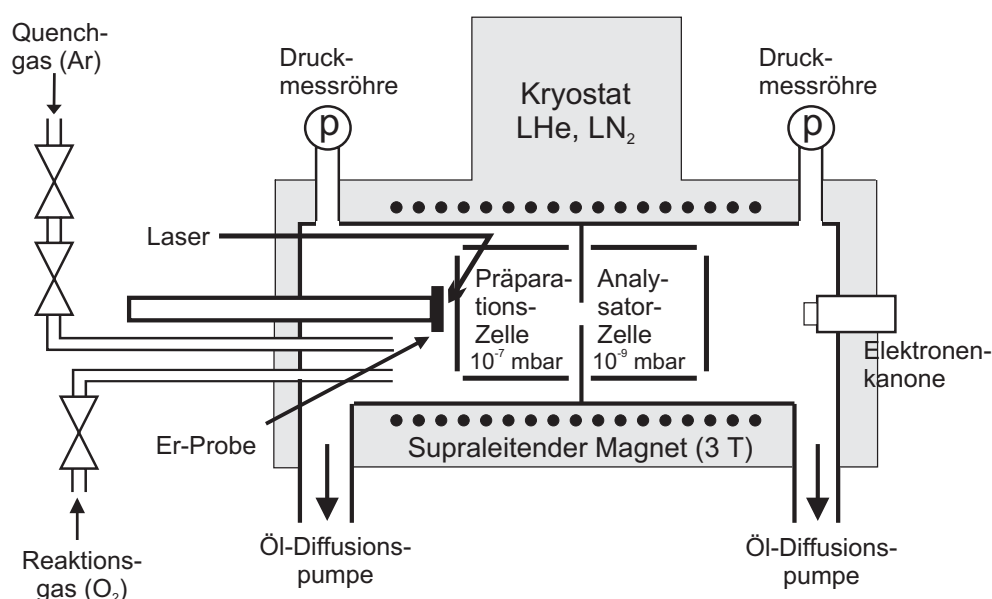


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der EXTREL FT/MS 2001. Feste Proben können durch einen Laser direkt vor der Zelle ionisiert werden. Eine Elektronenkanone ermöglicht die Ionisation von Gasen. Die Ionen können nach Bedarf in der Präparations- oder Analysatorzelle gespeichert und nachgewiesen werden. Das Reaktionsgas wird kontinuierlich zugegeben, ein Quenchgas kann bei Bedarf über zwei Ventile eingepulst werden.

Beide Zellen sind kubisch aufgebaut. Sie sind an Metallstäben aufgehängt, die am Endflansch des Vakuumrohrs (auf der Präparations-Seite) angebracht sind. In Abb. 3.4 ist die Zelle dargestellt, die sich in der Mitte des Vakuumrohrs befindet. Die Zellenplatten sind in Abb. 3.5 schematisch gezeichnet. Die metallischen Platten sind als Gitter gefertigt, um die Zelle leicht auspumpen bzw. Reaktionsgas begeben zu können. Die beiden Empfängerplatten auf der Analysator-Seite sind aus Ganzmetall, da sie so eine möglichst große Nachweisfläche haben und kleine Ionensignale noch mit hoher Auflösung gemessen werden können. Beide Zellen teilen sich eine Endplatte, die gleichzeitig als Pumpsperr

²Die Massenspektrometersparte der Firma Extrel ist mittlerweile von der Firma Finnigan MAT Bremen übernommen worden.

zwischen den beiden Vakuumsektionen wirkt. Zum Transfer der Ionen hat sie eine Öffnung von 4 mm Durchmesser. Die Endplatte der Analysatorzelle weist eine ebenso große Öffnung auf. Die Endplatte der Präparationszelle hat eine V-förmige Öffnung für Laser und Kameraoptik. An die Endplatten kann ein variables Fallenpotenzial (V_{trap}) von 1 - 10 V bezüglich der Empfänger- und Anregungsplatten angelegt werden.

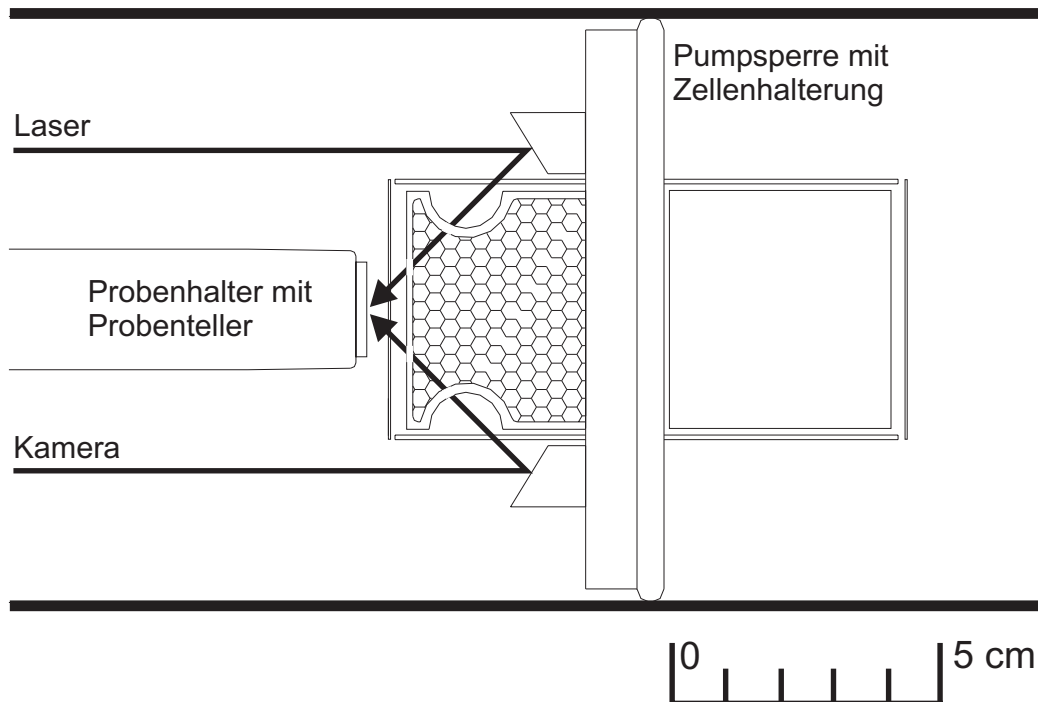


Abbildung 3.4: Aufsicht auf die FT/MS-Zelle mit dem Probenhalter. Das Vakuumrohr hat eine Länge von 1 m und einen inneren Durchmesser von 10,8 cm. In seiner Mitte ist die 96 mm lange Zelle montiert. Der Laserstrahl wird mit einem Hohlspiegel durch die Zelle auf die Probe fokussiert. Durch eine zweite Öffnung in der oberen Zellenplatte (Platte E1 in Abb. 3.5) kann die Probe mit einer Kamera beobachtet werden. Beide Spiegel sind oberhalb der Zellenplatte angebracht. Die unteren Zellenplatten und die Haltestäbe der Zelle sind nicht dargestellt.

Kernstück des Vakuumsystems bilden zwei Öl-Diffusionspumpen³ (jeweils 805 l/s Pumpleistung) mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen⁴ für die beiden Vakuumsektionen. Eine dritte Drehschieberpumpe ermöglicht das Evakuieren des Probenvorrates für gasförmige oder flüssige Proben und der Probenschleuse für feste Proben. Im Anhang C.1 ist das Vakuumsystem schematisch dargestellt. Die Vakuumsteuerung erfolgt standardmäßig über einen Vakuumcomputer. Um Ventile und Pumpen auch unabhängig vom Computer betätigen zu können, wurde eine manuelle Vakuumsteuerung von der Elektronikwerkstatt des Institutes gebaut. Die Messung des Vorvakuums erfolgt mittels Piranimesströhren⁵, die Bestimmung des Drucks in den beiden Zellen mit zwei Bayard-Alpert-

³Edwards Diffstak MK.2 160/700M

⁴Alcatel 1012A

⁵Granville-Phillips Convectron 275

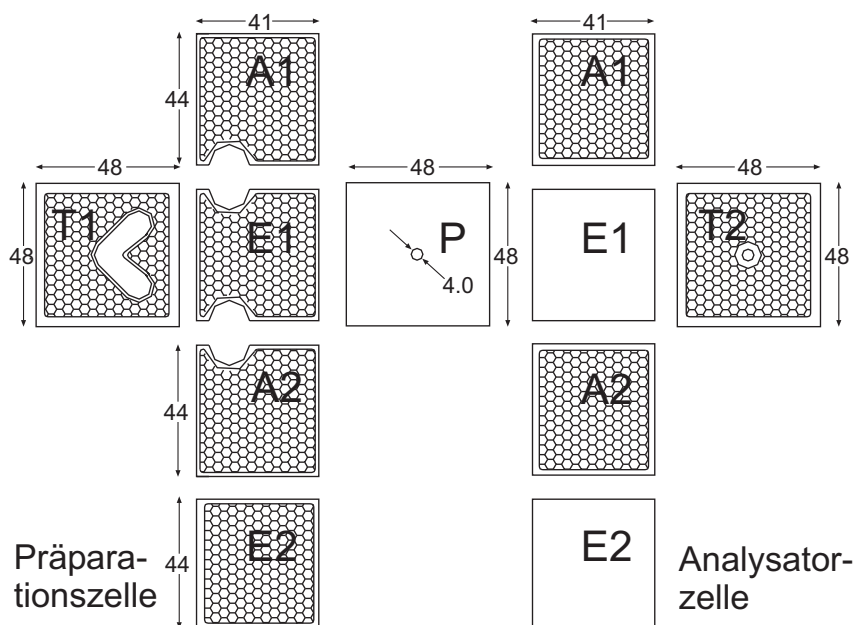


Abbildung 3.5: FT/MS-Zellenplatten. Gezeigt ist die Abwicklung der Zellenplatten; die Platten E1 befinden sich oben, die Platten E2 unten. Die Gitterstruktur und Öffnungen sind nur schematisch gezeichnet, die Halterungen nicht dargestellt. Zwischen den Fallenplatten (T) und der Pumpsperrplatte (P) liegt das Fallenpotenzial an. Über die Anregungsplatten (A) kann die Zyklotronfrequenz eingestrahlt und über die Empfängerplatten (E) aufgenommen werden. Die Platten auf der Präparationsseite haben Öffnungen für Laser und Kameraoptik. Alle Maße sind in mm angegeben.

Heißkathoden-Messröhren⁶. Die einzelnen Komponenten des Vakuumsystems sind separat ausheizbar bis 150 °C, die Vakuumkammer bis 300 °C.

Ein Vorratsbehälter von ca. 0,2 l kann mit dem Proben- oder Reaktionsgas gefüllt werden. Über ein nachträglich angebrachtes Feindosierventil⁷ kann das Gas in die Zelle eingelassen werden. Ein weiterer Vorratsbehälter mit einem Volumen von 1 l kann mit einem Quenchgas (Argon 6.0) gefüllt werden. Dieses Gas kann mit zwei hintereinander geschalteten Magnetventilen in die Apparatur eingelassen werden. Ein kleines Volumen von ca. 1 cm³ zwischen den beiden Ventilen ermöglicht das Einpulsen einer gleichbleibenden Gasmenge (der Druck ist aufgrund des großen Vorratsbehälter nahezu konstant).

Das Magnetfeld wird von einer supraleitenden Spule mit einem Strom von 34 A erzeugt. Die Spule hat einen inneren freien Durchmesser von 15,2 cm, die Homogenität des Magnetfeldes beträgt nach Herstellerangabe 10⁻⁵ auf einer Länge von 3 cm mit einer Drift von 9·10⁻⁶ pro Jahr. Die Magnetfeldstärke wurde über die in Kapitel 3.4 beschriebene Kalibrierung zu 2,70 Tesla bestimmt. Das Kryosystem besteht aus einem äußerem Flüssig-Stickstoff-Tank (60 l, Standzeit 10 Tage) und einem inneren Flüssig-Helium-Tank (60 l, Standzeit 6 Wochen).

Für die Ionenerzeugung steht sowohl ein CO₂-Laser⁸ als auch eine Elektronenkanone zu Verfügung. Der Laser wird mit einem Gasgemisch aus He, CO₂ und N₂ betrieben. Seine Wellenlänge beträgt 10,6 μm, seine Pulsdauer 40 ns (Herstellerangabe). Die am

⁶Granville-Phillips 274

⁷Leybold UHV-Ganzmetall-Dosierventil 873

⁸Tachisto 216

Ausgang des Lasers vor der Einkopplung in die Apparatur mit einem Powermeter gemessene Laserenergie beträgt (680 ± 30) mJ. Mit dem Laser können Ionen von einer festen Probe mittels Laserablation erzeugt werden. Die Probe befindet sich eingeklemmt auf dem in Abb. 3.6 dargestellten drehbaren Probenhalter. Der Probenhalter kann bezüglich der Anregungs- und Empfängerplatten auf ein Potenzial von 0 - 10 V gelegt werden. Durch eine Vakuumschleuse wird der Probenhalter mit dem Probenhalter bis zu einem Abstand von ca. 5 mm vor die Präparationszelle gefahren, so dass er die in Abb. 3.4 gezeigte Position erreicht. Der Laserstrahl wird über justierbare Spiegel parallel zur Magnetachse in die Apparatur eingekoppelt. Direkt neben der Zelle ist ein Hohlspiegel angebracht, der den Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Der Fokus selbst ist durch den Hohlspiegel fest vorgegeben und seine Größe kann nicht verändert werden. Sein Durchmesser konnte mit auf den Probenhalter geklebtem Thermopapier sichtbar gemacht und zu ca. 0,3 mm abgeschätzt werden. Durch die Justagemöglichkeiten der Strahlführung vom Laser zum Hohlspiegel kann die Position des Laserfokus um wenige zehntel Millimeter auf der Probe verschoben werden. Die Intensität der Laserstrahlung von ca. $2,4 \cdot 10^8 \frac{W}{cm^2}$ erzeugt auf der Metalloberfläche eine verdampfende Atomwolke sowie einige Elektronen und Ionen. Die Elektronen im Plasma werden durch Absorption von Laserstrahlung beschleunigt und können durch Kollisionen die Ionen anregen und so auch höher geladenen Ionen erzeugen. Die maximale Energie der lasergenerierten Ionen kann nach [KB85] durchaus einige Elektronenvolt überschreiten. Ein zweiter Spiegel auf der dem Laser gegenüberliegenden Seite der Zelle und eine entsprechende Optik mit Kamera ermöglichen die optische Kontrolle der Probe und des Laserfokus.

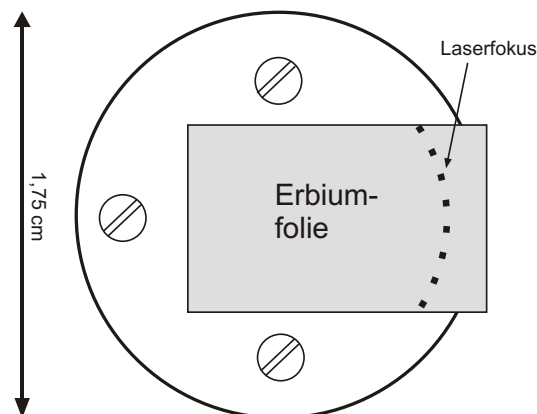


Abbildung 3.6: FT/MS-Probenhalter. Die Erbiumfolie ist mit einem Halteblech auf dem Probenhalter festgeschraubt. Durch Drehung des Probenhalters kann der Auftreffort des Laserfokus auf die Probe entlang der gepunkteten Linie variiert werden.

Gase können über eine Elektronenkanone ionisiert werden. Die aus einem glühenden Rheniumfilament emittierten Elektronen werden auf 70 eV beschleunigt und ionisieren die Gasmoleküle in der Zelle. Die Elektronenkanone ist im Abstand von ca. 40 cm von der Analysatorzelle angebracht. Sie ist so justiert, dass die Elektronen entlang der Zellenachse laufen und somit auch noch in der Präparationszelle Gasmoleküle ionisieren können.

Das Massenspektrometer wird über einen Computer⁹ bedient, auf dem eine programmierte Steuersequenz abläuft. Der Hauptrechner steuert neben dem Vakuumcomputer

⁹NICOLET 1280 Prozessor

die SWIFT¹⁰-Steuereinheit. Diese generiert die Anregungssignale, die nach Verstärkung durch den HV-Anregungsverstärker auf die Zellenplatten gegeben werden. Die nachgewiesenen Signale werden von einem Vorverstärker über die Steuereinheit an den Hauptrechner übergeben und dort digitalisiert, fourier-transformiert und als Massenliste abgespeichert. Aus dieser Liste, die die jeweiligen Massen und Ionenintensitäten enthält, kann der Computer zu Darstellung ein grafisches Massenspektrum erzeugen. Der Verstärker hat eine Bandbreite von 500 Hz bis 4 MHz, digitalisiert werden können Signale bis 2,66 MHz (dies entspricht bei einem Magnetfeld von 2,7 T einer unteren Masse von ca. 15,6 u). Die höchste nachweisbare Masse ist seitens der Computersoftware auf 16000 u begrenzt; der Verstärker kann innerhalb seiner Bandbreite noch Zyklotronsignale von Massen bis ca. 22000 u verstärken. Ein Blockschaltbild der Steuerelektronik ist in Abb. C.2 dargestellt. In Abb. 3.7 sind Beispiele für ein Anregungssignal und ein Nachweissignal gezeigt.

3.2.2 Druckmessung in der Zelle

Die Messung des Druckes in den beiden Zellen erfolgt über je eine Bayard-Alpert-Heißkathoden-Messröhre, die wegen des starken Magnetfeldes des Spektrometers ca. 50 cm oberhalb der Zelle, gegenüber der Diffusionspumpe, angebracht ist. In der Messröhre werden Elektronen emittiert, die die Restgasmoleküle ionisieren. Die so erzeugten positiven Ionen treffen auf einen Kollektor und werden nachgewiesen [WAW89]. Der Gasdruck ist dabei proportional zum Ionenstrom. Die Wahrscheinlichkeit für die Ionisierung, und damit die Intensität des zu messenden Ionenstroms ist von der Gasart abhängig. Der abgelesene Druck muss daher mit einem der Gasart entsprechenden Korrekturfaktor R_x multipliziert werden.

Lampe et al. [LFF57] haben gezeigt, dass der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation von Molekülen linear mit der Polarisierbarkeit α der Gasmoleküle verknüpft ist. Bartmess und Georgiadis publizierten in [BG83] für einige Gase experimentell bestimmte Gasartfaktoren R_x und stellten eine empirische Formel auf, nach der sie berechnet werden können:

$$R_x = 0,36 \alpha + 0,30. \quad (3.28)$$

Hierbei ist zu beachten, dass Gl. (3.28) nach [BG83] besonders für Alkene einen zu niedrigen Wert liefert. Für Butylen wurde daher ein gasartabhängiger Faktor berechnet, der sich aus der Abweichung experimentell bekannter Gase (Propylen, Hexylen etc.) zu oben genannter Formel ergibt. Folgende Gasartfaktoren R_x werden für die Messungen verwendet:

Butylen:	$4,25 \pm 0,2,$
Methan:	$1,62 \pm 0,02,$
Sauerstoff:	$0,87 \pm 0,02.$

Der gemessene Druck p ist der abgelesene Druck p_{abg} , korrigiert mit dem Gasartfaktor R_x :

$$p = p_{abg} \cdot R_x. \quad (3.29)$$

Die Verlässlichkeit der Druckmessung muss, insbesondere da sie nicht direkt am Ort der chemischen Reaktion, sondern ca. 50 cm entfernt davon erfolgt, mit einer Testreaktion verifiziert werden. In Kapitel 3.6.1 wird dazu als Testmessung die Eigenreaktion von Methan untersucht.

¹⁰Stored Waveform Inverse Fourier Transformation

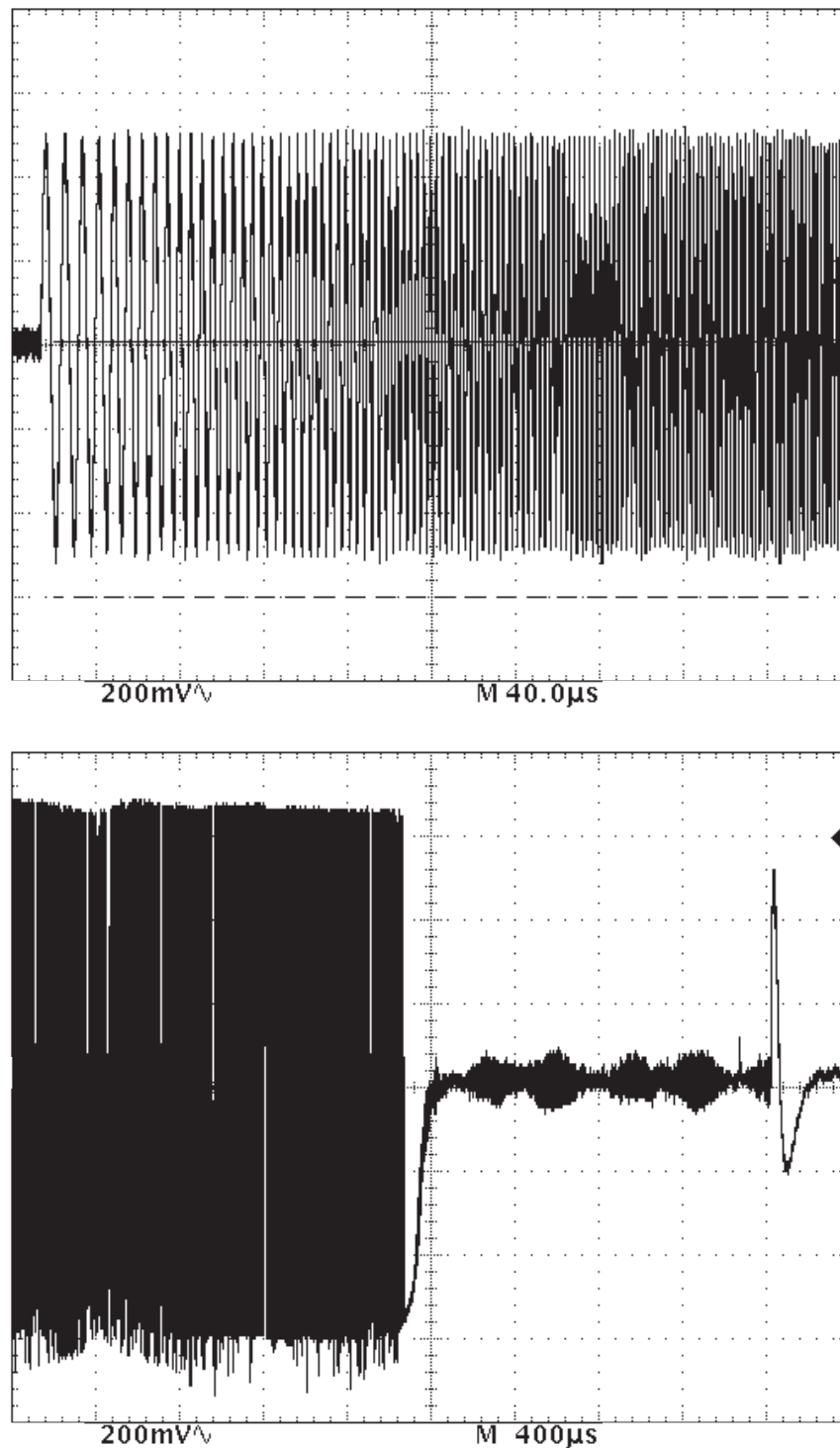


Abbildung 3.7: Beispiel für ein typisches ICR-Anregungs- und Nachweissignal. Bei dem Anregungssignal (oben) wurde die Frequenz von 100 kHz bis 2,6 MHz innerhalb von 2,1 ms linear mit der Zeit erhöht. Unten ist ein Nachweissignal von Erbiumionen, die in der Präparationszelle gespeichert waren, dargestellt. Das Signal wurde hinter dem Vorverstärker mit einem Oszilloskop aufgenommen. Bis zur Bildmitte sieht man die Anregung, die zeitgleich von den Empfängerplatten aufgezeichnet wird. Nach etwa 200 μ s ist das Signal der Ionen sichtbar. Die große Amplitude am Ende des Nachweissignals ist apparativ bedingt und nicht mehr Bestandteil des Nachweissignals. Die Nachweiszeit beträgt in diesem Beispiel im Gegensatz zu den später durchgeführten Messungen nur 1,6 ms.

3.3 Durchführung der Messungen

Bevor die Messungen durchgeführt wurden, mussten optimale Vakuumbedingungen hergestellt werden. Die Apparatur wurde ca. 24 Stunden ausgeheizt. Dabei wurde der Vakuumflansch auf der Präparations- bzw. auf der Analysatorseite auf ca. 120 °C, der Probenhalter auf ca. 75 °C und das Probenvolumen für die gasförmigen Proben mit den entsprechenden Zuleitungen auf ca. 100 °C geheizt. Die gepulsten Ventile wurden etwa zwei Stunden im Sekundentakt geöffnet und geschlossen und mit einem Heißluftgebläse erwärmt. Nach der Ausheizung wurde die Elektronenkanone einige Minuten angestellt, um das Filament von den beim Heizvorgang der Zelle abgedampften Verunreinigungen zu reinigen. Die Ausheiz- und Reinigungsprozeduren wurde nach jeder neuen Evakuierung der Apparatur vor den Messungen durchgeführt.

Für die Erbium-Messungen wurde der in Abb. 3.6 dargestellte Probenteller mit einer 25 µm dicken Erbiumfolie¹¹ auf den Probenhalter montiert und die Probenschleuse mit einer Drehschieberpumpe evakuiert. Nach wenigen Minuten konnte die Probe in die Apparatur eingeschleust werden. Vor den Messungen wurde mit eingeschleuster Probe mehrere Stunden gewartet, um den Restgasdruck in der Apparatur auf $5 \cdot 10^{-9}$ bis $1 \cdot 10^{-9}$ mbar zu reduzieren.

Zu Beginn einer Messserie wurde das Reaktionsgas in den zuvor evakuierten Probenvorratsbehälter eingelassen und ein Druck zwischen 200 und 500 mbar eingestellt. Der Vorratsbehälter für das Quenchgas wurde über ein Dosierventil mit Argon 6.0¹² befüllt. Der Druck betrug darin (9 ± 2) mbar. Das Reaktionsgas wurde über das Feindosierventil aus dem Probenvorratsbehälter in die Zelle eingelassen. Eine Wartezeit von ca. zwei Stunden sorgte dafür, dass der in der Apparatur eingestellte Druck im Gleichgewicht war und während der Messung konstant blieb. Als Reaktionsgas wurde Butylen-(1) 2.0, Methan 4.5 und Sauerstoff 4.8 aus Druckgasdosen¹³ eingesetzt.

Für einen eingestellten Reaktionsgasdruck wurden vier Messungen mit identischen Parametern durchgeführt. Danach wurde die Reaktionszeit verändert. Um unkontrollierbare Trends in den Messungen auszuschließen, wurde die Reaktionszeit nicht kontinuierlich erhöht oder erniedrigt, sondern zwischen langen und kurzen Zeiten gewechselt. Bei sehr kurzen Reaktionszeiten beeinflusst der Ionenauswurf die unmittelbar folgende Anregung der Ionen für den Nachweis. Als Folge dessen werden z.B. Isotopenverhältnisse nicht korrekt wiedergegeben. Die kleinste eingestellte Reaktionszeit betrug aus diesem Grund 30 ms. Die einzelnen Schritte, die das Steuerprogramm durchlief sind im nächsten Kapitel erklärt. Aus den gespeicherten Messdaten kann die Auswertungssoftware eine Liste der einzelnen Massen mit ihrer jeweiligen Intensität erstellen oder ein Massenspektrum entsprechend Abb. 3.10 generieren.

Bei den Messungen mit der Elektronenkanone (Eigenreaktion von Methan) wurde, um deutlichere Massensignale und einen niedrigeren Untergrund zu erhalten, der in Kapitel 3.3.1 beschriebene Messzyklus automatisch 20 mal durchlaufen und die Spektren vor ihrer Ausgabe aufaddiert. Bei den Messungen, bei denen die Ionen mit Laserablation erzeugt wurden, wurden Einzelmessungen durchgeführt, um gelegentlich auftretende Fehlschüsse des Lasers, die zu keinem Ionensignal führten, direkt zu erkennen und diese Spektren auszusortieren. Zu viele Laserschüsse auf die gleiche Probenstelle können die Oberfläche so schädigen, dass keine Ionen mehr erzeugt und in der Zelle eingefangen werden können.

¹¹Goodfellow ER000200

¹²Linde AG

¹³Messer Griesheim GmbH

Die Probe musste daher ungefähr alle 40 bis 100 Laserschüsse um einen kleinen Winkel gedreht werden.

Alle Messungen fanden ausschließlich in der Präparationszelle statt. Die hochauflösende Massenbestimmung in der Analysatorzelle war für diese Experimente nicht erforderlich; selbst zur Unterscheidung von 1-, 2- oder 3-fach geladenen Ionen reicht eine Massenauflösung von 0,3 u aus. Ein Transfer der Ionen in die Analysatorzelle nach der chemischen Reaktion hätte zu einem unnötigen Ionenverlust geführt. Die Temperatur in der Zelle betrug für alle Messungen $T = (295 \pm 5)$ K.

3.3.1 Zeitlicher Ablauf des Experimentes

Während einer Messung läuft die in Abb. 3.8 dargestellte Folge von Einzelschritten ab. Die Parameter für die einzelnen Schritte sind den Experimenten individuell angepasst.

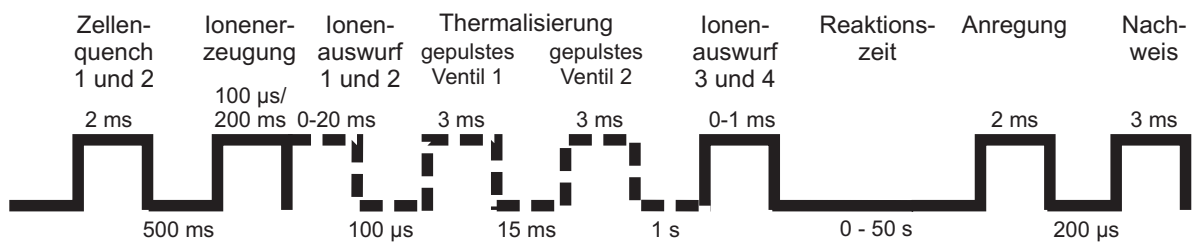


Abbildung 3.8: Zeitlicher Ablauf einer ICR-Messung (schematisch). Nachdem alle Ionen aus der Zelle entfernt sind (Zellenquench) werden neuen Ionen mit dem Laser (Zeitdauer $100 \mu\text{s}$) oder der Elektronenkanone (Zeitdauer 200 ms) erzeugt und in der Zelle gespeichert. Vor und nach der Thermalisierung können gezielt Ionen bestimmter Masse aus der Zelle entfernt werden. Die Reaktionszeit kann von 0 bis 50 s eingestellt werden. Die Ionen werden nach der Anregung nachgewiesen. Die gestrichelt dargestellten Teilschritte fanden nicht bei allen Messungen statt.

Jede Messung besteht aus folgenden Teilschritten:

1. Zellenquench 1 und 2: Zu Beginn der Messung wird die mittlere Fallenplatte auf ein Potenzial von 0 V und die beiden äußeren Fallenplatten für jeweils 1 ms zuerst auf $9,75 \text{ V}$ dann auf $-9,75 \text{ V}$ bezüglich der Anregungs- und Nachweisplatten gelegt, um eventuell noch in der Zelle vorhandene negative und positive Ionen zu entfernen.
2. Ionenerzeugung: Die Ionen werden entweder durch Laser oder Elektronenkanone erzeugt. Erfolgt die Ionisierung mit Laserstrahlung, so wird während des Laserschusses für die Dauer von $100 \mu\text{s}$ das Fallenpotenzial der vorderen Präparationsplatte im Bezug auf die Empfänger- und Nachweisplatten von 1 V auf 0 V und das Potenzial des Proben Tellers von 0 V auf 5 V gelegt, wie in Abb. 3.9 dargestellt. Der Laserschuss erfolgt ca. $20 \mu\text{s}$ nach dem Lasertrigger. Durch die Laserablation wird eine Atomwolke erzeugt [HDB+82]. Damit die Ionen, die nur einen Anteil von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ an den erzeugten Teilchen haben, diese Atomwolke durchdringen und zu der vorderen Fallenplatte gelangen können, werden sie durch das Potenzial des Proben Tellers beschleunigt. Die eingestellten 5 V sind ein für dieses Gerät empirisch bestimmter Wert, bei dem ein Großteil der Ionen die Zellenplatte nach Stößen mit den verdampften Atomen mit einer Restenergie $\leq 1 \text{ eV}$ erreichen kann. Die Ionen haben nach ihrer Erzeugung etwa $80 \mu\text{s}$ Zeit, in die Falle zu gelangen. Diese Zeit muss so

gewählt sein, dass die Ionen auch nach ihrer Reflexion an der hinteren Fallenplatte, die ein unverändertes Potenzial von 1 V hat, die Falle nicht mehr verlassen können. Bei einem Fallenpotenzial von 1 V können einfach geladene Ionen mit einer Energie von $E \leq 1$ eV eingefangen werden. Für Erbium ($m = 166$ u) beträgt ihre Geschwindigkeit $v \leq \sqrt{\frac{2E}{m}} = 1080$ m/s. In einer Zeit von $80 \mu\text{s}$ legen sie daher eine maximale Entfernung von ca. 8 cm zurück¹⁴. Die Distanz von der vorderen bis zur hinteren Zellenplatte und zurück beträgt $2 \cdot 4,8$ cm = 9,6 cm. Die Ionen können die Falle folglich nicht mehr verlassen, da das Potenzial der vorderen Fallenplatte rechtzeitig wieder auf 1 V geschaltet wird. Die mögliche räumliche Verteilung der Ionen in der Falle lässt sich allenfalls grob abschätzen, indem man davon ausgeht, dass die Ionen sich nach der Lasererzeugung mit ihrer kompletten kinetische Energie senkrecht zum Magnetfeld bewegen und Stöße mit Gasmolekülen vernachlässigt werden. Sie werden durch Lorentz- und Zentripetalkraft auf eine Kreisbahn mit dem Radius $r = \frac{\sqrt{2Em}}{eB} = 0,7$ mm gezwungen. Innerhalb dieses Radius um die Zellenachse sind – näherungsweise – alle Ionen in der Zelle lokalisiert. Ihr Magnetronradius, der genau diesem Abstand entspricht, ist somit klein gegenüber dem Zyklotronbahnradius nach der Anregung. Die räumliche Verteilung wird aber auch von den Stößen der Ionen in der verdampfenden Atomwolke beeinflusst und lässt sich daher nicht exakt bestimmen.

Werden gasförmige Proben ionisiert, so wird die Elektronenkanone für 200 ms angeschaltet. Da die Ionisierung in der Zelle stattfindet, werden die Fallenpotenziale nicht verändert.

3. Ionenauswurf 1 und 2: Durch einen oder mehrere Ionenauswürfe können unerwünschte Ionen, die sich in der Zelle befinden und die Messung durch chemische Reaktionen mit dem Probegas oder den zu untersuchenden Ionen stören, entfernt werden. Die Ionen werden durch Einstrahlung ihrer Zyklotronfrequenz auf so große Bahnradien gebracht, dass sie auf die Zellenplatten treffen. Die Wirksamkeit der Ionenauswürfe kann durch die Aufnahme eines Massenspektrums unmittelbar nach dem Auswurf kontrolliert werden. Dieser Schritt fand nur bei den Methan–Methan-Messungen statt.
4. Thermalisierung: Die Thermalisierung dient dazu, die erzeugten Ionen auf thermische Energien zu kühlen. Nur dann liegen definierte Bedingungen vor, unter denen eine chemische Reaktion untersucht werden kann. Zuerst wird das gepulste Ventil 1 geöffnet und das Reservoir zwischen den Ventilen mit Argon gefüllt. Eine Verzögerung von 15 ms stellt sicher, dass das Magnetventil wieder geschlossen ist, bevor sich das gepulste Ventil 2 öffnet und das Argon in die Apparatur einlässt. Dies führt zu einem kurzzeitigen Argondruckanstieg in der Zelle von mindestens $6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die anschließende Verzögerung (Delay) von 1 s gibt den Ionen Zeit, mit den Argongasmolekülen Quenchstöße auszuführen. In Kapitel 3.3.2 wird die Wirksamkeit des Quenchstoßes zur Thermalisierung abgeschätzt. Bei den Methan–Methan-Messungen erfolgte keine Thermalisierung, da die Reaktion nach [BE92] innerhalb des hier vorliegenden Energiebereichs unabhängig von der Energie der Ionen ist.

¹⁴Die tatsächlich zu Verfügung stehende Zeit kann je nach Laserschuss geringfügig variieren. Die Zeit der Ionen für die Strecke vom Probenhalter zur Falle (ca. 0,5 cm) wurde bei der Abschätzung ebenfalls vernachlässigt.

5. Ionenauswurf 3 und 4: Auch nach dem Thermalisieren können wie bei Ionenauswurf 1 und 2 noch einmal unerwünschte Ionen (beispielsweise Verunreinigungen aus dem Quenchgas) aus der Zelle entfernt werden. An dieser Stelle müssen auch alle Reaktionsprodukte, die sich bis zu diesem Zeitpunkt schon gebildet haben, eliminiert werden, um den Startzeitpunkt der Reaktion genau festzulegen.
6. Reaktionszeit: Die einstellbare Zeit bis zur Anregung entspricht der chemischen Reaktionszeit der Ionen.
7. Anregung: Alle Ionen in der Zelle werden durch Einstrahlung des Anregungssignals zum Nachweis auf höhere Bahnradialen gebracht. Das Anregungssignal wird in 2,14 ms kontinuierlich von 100 kHz (≈ 410 u) auf 2,66 MHz ($\approx 15,6$ u) erhöht.
8. Nachweis: Nach einer Pause von $200 \mu\text{s}$ nach der Anregung wird das Signal der Spiegelladungen der Ionen mit den Empfängerplatten nachgewiesen. Der Nachweis kann nicht gleichzeitig mit der Anregung erfolgen, da sonst das Anregungssignal, wie in Abb. 3.7 ersichtlich, ebenfalls nachgewiesen wird.

Eine genaue zeitliche Übersicht der verschiedenen Messungen ist in Tabelle 3.1 aufgelistet. In Kapitel C.2 ist das verwendete Steuerprogramm aufgeführt. Eine Auflistung aller darin enthaltenen Parameter mit ihren eingestellten Werten findet sich in Kapitel C.3.

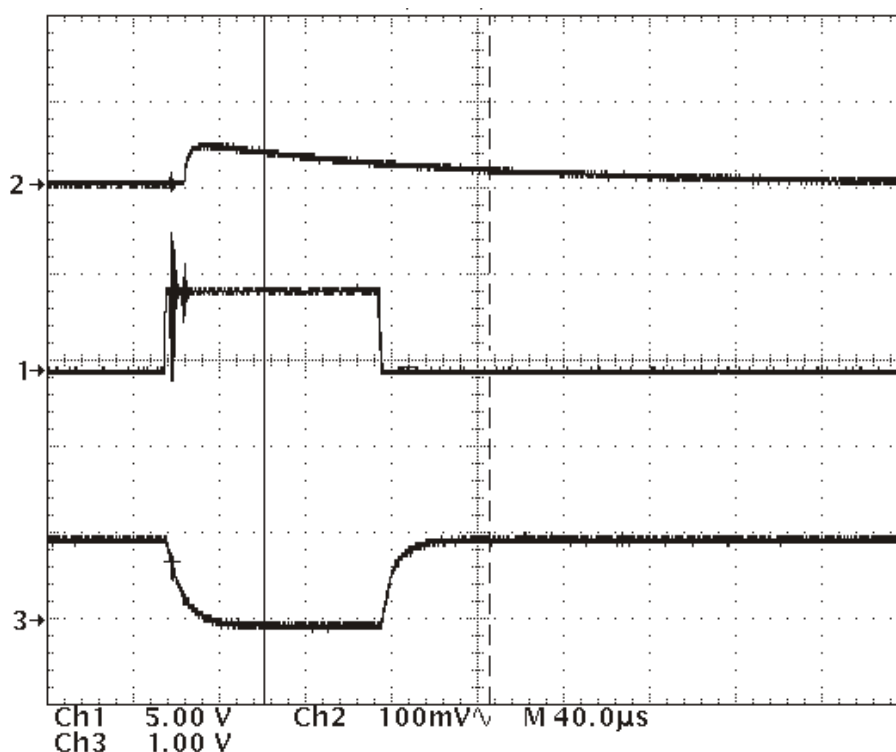


Abbildung 3.9: Fallenpotenzial beim Ioneneinfang. Das Fallenpotenzial (3) von 1 V wird während des Lasertriggers (1) für die Dauer von $100 \mu\text{s}$ auf 0 V gesetzt. Der Zeitpunkt des Laserschusses wurde mit einer Fotodiode ermittelt (2) und ist gegenüber dem Trigger zwischen 10 und $20 \mu\text{s}$ verzögert.

Tabelle 3.1: Zeitlicher Ablauf der Experimente für die verschiedenen ionenchemischen Reaktionen. Die kurzen Verzögerungen (Delay) von 100 μs bzw. 200 μs zwischen einzelnen Sequenzen sind technisch bedingt.

	Methan + Methan	Er + Sauerstoff	Er + Methan	Er + Butylen
Zellenquench 1	1 ms			
Zellenquench 2	1 ms			
Delay	500 ms			
Ionenerzeugung	Elektr.: 200 ms	Laser: 100 μs		
Ionenauswurf 1	10 ms (27-30 u)		2,4 ms (59-90 u)	
Delay	100 μs		100 μs	
Ionenauswurf 2	9 ms (26-59 u)			
Delay	100 μs			
gepulstes Vent.1		ohne Quench: 0 ms, mit Quench: 3 ms		
Füllung Reserv.		15 ms		
gepulstes Vent.2		ohne Quench: 0 ms, mit Quench: 3 ms		
Delay		1 s		
Ionenauswurf 3	750 μs (17-21 u)	500 μs (176-197 u)	500 μs (176-197 u)	110 μs (179-188 u)
Delay				100 μs
Ionenauswurf 4				400 μs (207-230 u)
Reaktionszeit	0,03..3 s	0,03..20 s	0,03..40 s	0,03..50 s
Anregung	2,14 ms			
Delay	200 μs			
Nachweis	3,38 ms			

3.3.2 Der Quenchprozess

Die gespeicherten Ionen haben gemäß Gl. (3.20) anfangs eine Energie von ca. 0,5 eV. Wenn eine chemische Reaktion unter Raumtemperaturbedingungen untersucht werden soll, müssen die Ionen daher erst gekühlt werden. Dies geschieht durch das Einlassen eines Argon-Quenchstoßes in die Zelle vor dem Startzeitpunkt der chemischen Reaktion [MLP96]. Dieser Quenchstoß sorgt zugleich dafür, dass eventuell vorhandene, durch die Laserionisation angeregte Zustände der Ionen in ihren Grundzustand gequencht werden [MLMM97]. Dies ist notwendig, da sich Ionen in angeregten Zuständen chemisch anders verhalten können, als Ionen im Grundzustand [Arm91].

Die Anzahl der Stöße mit dem Quenchgas, die benötigt werden, um die Ionen zu thermalisieren, soll im Folgenden abgeschätzt werden. Man definiert das logarithmische Verhältnis der Anfangs- und Endenergie des zu kühlenden Teilchens (E_0 und E) als Le-

thargie¹⁵ (u):

$$u = \ln \frac{E_0}{E}. \quad (3.30)$$

Für den mittleren Lethargiezuwachs pro Stoß gilt:

$$\xi = \ln \frac{\overline{E_0}}{E} = \frac{1 - (1 + q)e^{-q}}{1 - e^{-q}} \quad (3.31)$$

mit

$$q = \ln \left(\frac{M_Q + M_I}{M_Q - M_I} \right)^2. \quad (3.32)$$

M_Q ist die Masse des Quenchgasatoms, M_I die des Ions. Um ein Ion der Masse $M_I = 166$ u von einer nach Gl. (3.26) berechneten Fallenenergie $E_0 = 0,5$ eV auf thermische Energie ($E_{th} = 0,025$ eV) in Argon ($M_Q = 40$ u) abzubremesen, sind x Stöße mit den Gasatomen notwendig:

$$x = \frac{1}{\xi} \ln \frac{E_0}{E_{th}} \approx 8. \quad (3.33)$$

In [Her60] findet sich basierend auf der Theorie des elastischen Stoßes eine Herleitung der hier verwendeten Formeln.

Ob mindestens acht Stöße während des Quenchens stattgefunden haben, kann aus den eingestellten Quenchbedingungen abgeschätzt werden. Bei den Messungen war während der Öffnung des zweiten gepulsten Ventils ein Druckanstieg mit der Heißkathoden-Messröhre feststellbar. Der in der Falle herrschende Argondruck zur Zeit des Quenchens kann aber nicht zuverlässig bestimmt werden, da die Messröhren in einem Abstand von ca. 50 cm oberhalb der Zelle angebracht sind und das Quenchgas nach Einlass abgepumpt wird. Der von der Messröhre ermittelte Druck kann also bestenfalls eine untere Grenze sein, der tatsächliche Druck in der Falle sollte deutlich höher liegen. Die Messröhre zeigte während des Einpulsens für eine knappe Sekunde einen Wert von mindestens $7 \cdot 10^{-5}$ mbar an. Teilweise schaltete sich die Messröhre selbsttätig ab, was bei Drücken $\geq 10^{-4}$ mbar geschieht. Die Anzahl der Stöße x der Ionen mit dem Quenchgas entspricht gemäß $x = \frac{\bar{v}}{\bar{l}} \cdot t$ nach [GKV92] dem Quotienten aus der Ionengeschwindigkeit \bar{v} und der mittleren freien Weglänge \bar{l} multipliziert mit der Quenchzeit t . Mit $\bar{v} = \sqrt{\frac{2E_{ion}}{m_{ion}}}$ und $\bar{l} = \frac{k_B T}{\pi p (r_{Ar} + r_{ion})^2}$ folgt für die Quenchzeit t unter der Annahme, dass der Argondruck und die Ionengeschwindigkeit konstant bleiben:

$$t = \sqrt{\frac{m_{ion}}{2E_{ion}}} \cdot \frac{k_B T}{\pi p (r_{Ar} + r_{ion})^2} \cdot x. \quad (3.34)$$

Mit einem Argon-Quenchdruck von $p \geq 7 \cdot 10^{-5}$ mbar benötigen die Erbiumionen (als Radius r_{ion} wurde näherungsweise der Atomradius angenommen) für die in Gl. (3.33) berechneten acht Stöße eine Quenchzeit von $t \leq 18$ ms. Da die Ionen 1 s Zeit zum Quenchen haben, kann davon ausgegangen werden, dass die Ionen im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung sind.

Die zum Quenchen angeregter Zustände benötigte Anzahl von Stößen lässt sich leider nicht einfach abschätzen. Je nach angeregtem Zustand können von unter 50 bis nach [AGST93] in Ausnahmefällen weit über 1000 Kollisionen nötig sein. Unterstellt man eine

¹⁵Lethargie ist ein Begriff, der ursprünglich in der Reaktortechnik in Bezug auf abzubremesende Neutronen verwendet wird. Siehe z.B. [Her60].

Mindestquenchezzeit von 0,5 s bei dem abgelesenen (Mindest-)Quenchgasdruck von $7 \cdot 10^{-5}$ mbar, so entspricht dies bei der hier verwendeten Quenchprozedur mehr als 200 Stößen. Aus der Literatur (z.B. [MLMM97, MLP96]) ist bekannt, dass diese Quenchbedingungen im Allgemeinen ausreichen. Die Wirksamkeit des Quenchvorgangs, kann dadurch sichergestellt werden, dass auch bei längeren Quenchzeiten bzw. höheren Quenchgasdrücken keine Änderung im Geschwindigkeitsverhalten der zu untersuchenden Reaktion mehr beobachtet wird.

Die Untersuchung aller Reaktionen fand sowohl mit als auch ohne Argon-Quenchstoß statt. Wurden dabei jeweils die gleichen Reaktionskonstanten gemessen, so zeigt die Reaktion keine Abhängigkeit von der Energie der Ionen, die ohne Thermalisieren maximal 1 eV betragen kann. In diesem Bereich ist die Reaktion energieunabhängig. Gleichzeitig werden entweder keine angeregten Zustände erzeugt oder sie reagieren in gleicher Weise wie die Grundzustandsionen. In einem solchen Fall konnten weitere Messungen, z.B. bei anderen Reaktionsgasdrücken, ohne Thermalisierungsvorgang durchgeführt werden. Grundsätzlich ist eine Messung ohne Quenchen bzw. Thermalisieren – wenn sie zu gleichen Ergebnissen führt – sinnvoller, da dann keine Ionen durch Stöße mit dem Quenchgas verloren gehen können.

3.4 Massenkalisierung

Die Zyklotronfrequenz hängt gemäß Gl. (3.8) vom Magnetfeld ab. Um das Verhältnis von Ladung zu Masse der Ionen genau bestimmen zu können, muss die Stärke des Magnetfeldes bekannt sein. Durch Messung von Ionen bekannter Masse kann das Massenspektrometer kalibriert werden. Die Kalibriersubstanz sollte leicht zu ionisieren sein und über einen großen Massenbereich in möglichst viele eindeutige Massen fragmentieren. Eine für diesen Zweck sehr häufig eingesetzte Substanz ist Perfluortributylamin (PFTBA, $C_{12}F_{27}N$). Das Massenspektrometer besitzt eine Autokalibrierungsfunktion, die nach Einlassen des PFTBA gestartet wurde und die Kalibrierung selbsttätig durchführte. Ein Glasröhrchen mit der flüssigen Substanz wurde dazu an den Probeneinlass angeschlossen, das PFTBA in das zuvor evakuierte Probenvolumen verdampft und von dort über das Dosierventil in die Apparatur eingelassen. Der PFTBA-Druck in der Zelle betrug $6 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Ionisierung erfolgte mit der Elektronenkanone. Da zur Kalibrierung nur die Massen (bzw. ihre zugehörigen Zyklotronfrequenzen) benötigt werden und beispielsweise Verhältnisse der Signalhöhen unterschiedlicher Massen unberücksichtigt bleiben, ist die Kalibrierung von den eingestellten Experimentparametern nahezu unabhängig. Es sollte allerdings so viel PFTBA eingelassen werden, dass die Massenstruktur, wie in Abb. 3.10, deutlich sichtbar ist. Aus den bekannten Massen und den gemessenen Zyklotronfrequenzen wurde das Magnetfeld zu $B = 2,70$ T bestimmt.

Die ordnungsgemäße Massenkalisierung wurde durch die Messung bekannter Massen (z.B. Methan, Erbium, Osmium) in den später durchgeführten Experimenten bestätigt.

3.5 Bestimmung der Reaktionskonstante

Am Beispiel der Reaktion Methan + Methan wird im Folgenden gezeigt, wie die Reaktionskonstante bestimmt werden kann. Alle gemessenen Reaktionen wurden in der gleichen Weise ausgewertet.

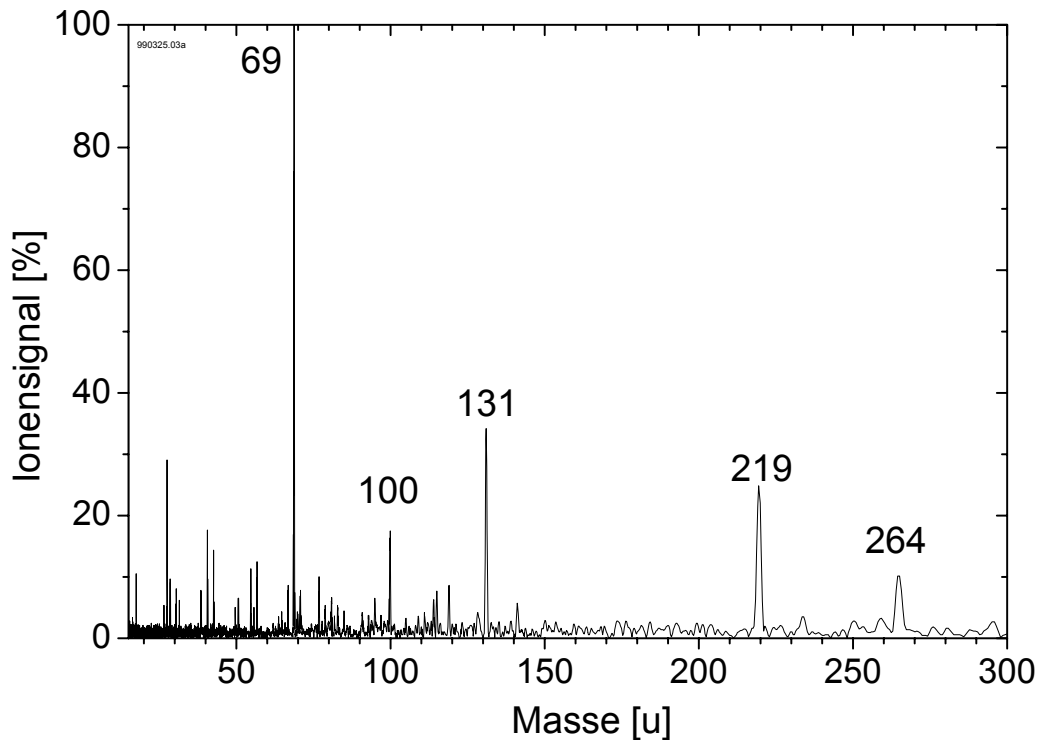


Abbildung 3.10: Aus der Massenliste erzeugtes Massenspektrum von Perfluortributylamin. Die Fragmentation des PFTBA ($C_{12}F_{27}N$) über den gesamten Massenbereich kann zur Massenkalibration des Spektrometers benutzt werden. Die nicht beschrifteten Massen sind Verunreinigungen in der Zelle, die nicht auf das PFTBA zurückgehen, die Kalibrierung jedoch nicht beeinflussen.

Zu jeder eingestellten Reaktionszeit wurden bei konstantem Druck $n = 4$ Messungen durchgeführt. Aus den jeweiligen Massenlisten wurden die Signalhöhen der Ausgangs- ($[CH_4^+]$) und Endprodukte ($[CH_5^+]$) ausgegeben und zueinander ins Verhältnis R gesetzt. Der Untergrund im Massenspektrum wurde über einen vergleichbaren Massenbereich gemittelt und von der Signalhöhe der Ionen abgezogen. Waren mehrere Isotope vorhanden (z.B. im Erbium), wurden die Untergrund-korrigierten Signalhöhen aller Isotope addiert. Die nach Gl. (3.36) bestimmten Mittelwerte der berechneten Ionenverhältnisse R wurden in Abb. 3.13 über der Reaktionszeit t aufgetragen. Als Fehler wurde die Standardabweichung nach Gl. (3.37) benutzt:

$$R_i = \left[\frac{[CH_4^+]}{[CH_4^+] + [CH_5^+]} \right]_i \quad (3.35)$$

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{[CH_4^+]}{[CH_4^+] + [CH_5^+]} \right]_i}{n} \quad (3.36)$$

$$\Delta \bar{R} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n - 1}}. \quad (3.37)$$

Mit dem Computerprogramm Minuit¹⁶ wurde an die Mittelwerte mit ihren Fehlern gemäß Gl. (2.5) eine Exponentialfunktion der Form

$$R = A \cdot e^{-ct} \quad (3.38)$$

¹⁶Minuit Version 94.1, CERN, Genf

mit

$$c = k [CH_4] = k \cdot \frac{p R_x}{k_B T} \quad (3.39)$$

angepasst. Die Reaktionskonstante k lässt sich aus Gl. (3.39) mit dem angepassten Parameter c , dem Druck p , dem in Kapitel 3.2.2 eingeführten Korrekturfaktor für die Gasart R_x , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T wie folgt berechnen:

$$k = \frac{c p R_x}{k_B T}, \quad (3.40)$$

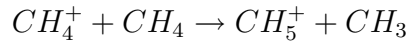
$$\Delta k = \sqrt{\left(\frac{k}{p} \Delta p\right)^2 + \left(\frac{k}{R_x} \Delta R_x\right)^2 + \left(\frac{k}{c} \Delta c\right)^2 + \left(\frac{k}{T} \Delta T\right)^2}. \quad (3.41)$$

Die Messungen wurden jeweils für verschiedene Reaktionsgasdrücke durchgeführt und die erhaltenen Reaktionskonstanten gemittelt.

3.6 Messergebnisse

3.6.1 Testmessung Methan - Methan

Die Reaktion von Methan (CH_4) mit Methan



wurde als Testmessung ausgewählt, um zu zeigen, dass mit den eingestellten Betriebsparametern in diesem Massenspektrometer korrekte Reaktionskonstanten gemessen werden können. Zusätzlich können mit diesen Messungen die Druckanzeigen für das Reaktionsgas überprüft und gegebenenfalls kalibriert werden. Die Selbstreaktion von Methan eignet sich dafür, da nur ein Gas an der Reaktion beteiligt ist [BE92]. Die Reaktionskonstante wurde in der Vergangenheit mit verschiedenen Techniken bis zu einer Ionenenergie von 3,4 eV sehr genau gemessen. Innerhalb dieses Bereiches ist die Reaktionskonstante energieunabhängig [IMTV86]. Ein Thermalisierungsschritt ist daher nicht notwendig.

Die Erzeugung der Ionen erfolgt bei dieser Messung mit der Elektronenkanone. Dabei muss sichergestellt sein, dass die Energie der Elektronen richtig gewählt wird. Einerseits muss sie größer als das Ionisationspotenzial des Gases sein, andererseits kann aber nach [GDMG96] eine zu hohe Elektronenenergie zur Erzeugung angeregter Zustände im Molekülion führen. Angeregte Zustände können mit anderen – unbekannt – Raten reagieren und sind daher zu vermeiden. Bei einer Elektronenenergie von 70 eV ist die Ionenausbeute hoch, wobei keine Hinweise auf angeregte Zustände gefunden wurden. Dies zeigt sich in den gleichen Ionenverhältnissen, die für verschiedene Reaktionsgasdrücke bei einer Energie von 20 eV gemessen wurden (s. Abb. 3.11). Für die Testmessung wurden die Ionen daher mit einer Elektronenenergie von 70 eV erzeugt. Der Elektronenstrom betrug jeweils $3 \mu\text{A}$.

In [IMTV86] sind die Reaktionskonstanten für die Selbstreaktion von Methan aus verschiedenen ICR-Messungen tabelliert. Diese Literaturwerte wurden zu $k = (1,13 \pm 0,08) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s})$ gemittelt. Aus der Massenliste (ein daraus generiertes Spektrum ist in Abb. 3.12 dargestellt) wurden die Ionenverhältnisse CH_4^+ zu $(\text{CH}_4^+ + \text{CH}_5^+)$ für verschiedene Reaktionszeiten und Reaktionsgasdrücke berechnet und in Abb. 3.13 aufgetragen. An den exponentiellen Abfall dieses Verhältnisses wurde eine Abfallkonstante c angepasst, mit der sich nach Gl. (3.40) unter Kenntnis der Reaktionskonstante der tatsächliche Reaktionsgasdruck

$$p = \frac{k k_B T}{c R_x} \quad (3.42)$$

berechnen lässt.

Aus der Auftragung des so bestimmten tatsächlichen Reaktionsgasdrucks p über dem an der Bayard-Alpert-Heißkathoden-Messröhre abgelesenen Druck¹⁷ p_g ergibt sich der in Abb. 3.14 dargestellte lineare Zusammenhang mit den angepassten Parametern $p_0 = (8,9 \pm 7,9) \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ und $A = (1,25 \pm 0,08)$:

$$p = \frac{p_g - p_0}{A}, \quad (3.43)$$

¹⁷Der abgelesene Druck ist für die entsprechende Gasart (Methan) korrigiert worden.

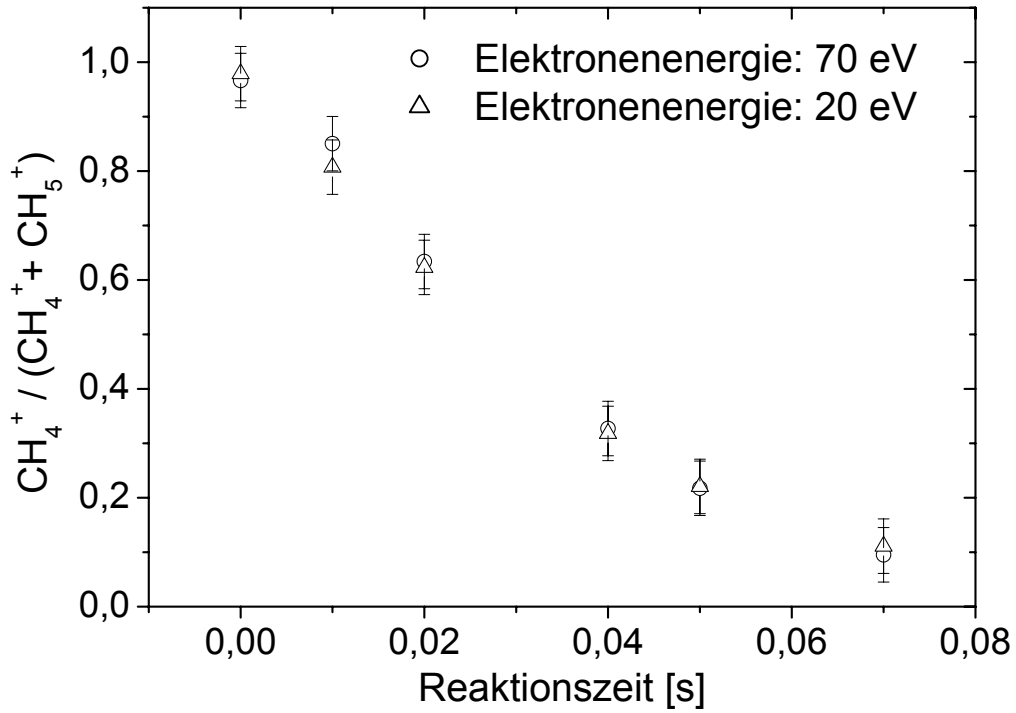


Abbildung 3.11: Einfluss der zur Ionisierung verwandten Elektronenenergie bei der Eigenreaktion von Methan. Aufgetragen ist das Verhältnis von CH_4^+ zu $(\text{CH}_4^+ + \text{CH}_5^+)$ für verschiedene Reaktionszeiten. Gemessen wurde bei einer Energie von 70 eV (○) und 20 eV (△) bei einem unkalibrierten Druck von ca. $1,2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

$$\Delta p = \sqrt{\left(\frac{1}{A} \Delta p_0\right)^2 + \left(\frac{p_g - p_0}{A^2} \Delta A\right)^2}. \quad (3.44)$$

Der tatsächliche Druck p lässt sich nun für alle folgenden Messungen aus dem abgelesenen und für die Gasart korrigierten Druck nach folgender Formel berechnen:

$$p = \frac{p_g - p_0}{A} R_x = \frac{p_g - 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}}{1,25} R_x. \quad (3.45)$$

Der Fehler Δp ist durch den Messfehler der Messröhre Δp_g gegeben, der nach Herstellerangabe $\pm 20\%$ beträgt. Die Unsicherheit aus der Geradenanpassung (s. Gl. (3.44)) ist dem gegenüber zu vernachlässigen.

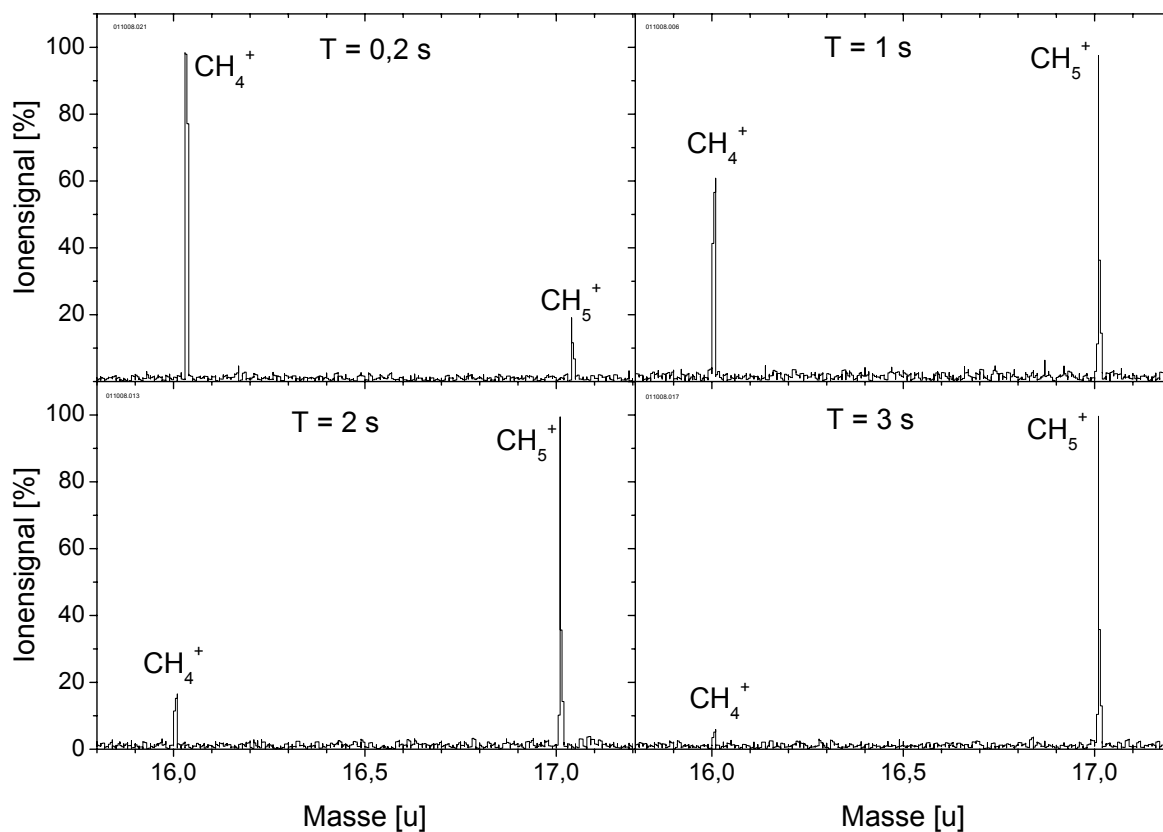


Abbildung 3.12: Eigenreaktion von CH_4^+ zu CH_5^+ . Gemessen bei einem unkalibrierten Druck von $p = 4,0 \cdot 10^{-8}$ mbar und Reaktionszeiten von $T = 200$ ms, 1 s, 2 s und 3 s. Das CH_4^+ (16 u) geht mit zunehmender Reaktionszeit in CH_5^+ (17 u) über.

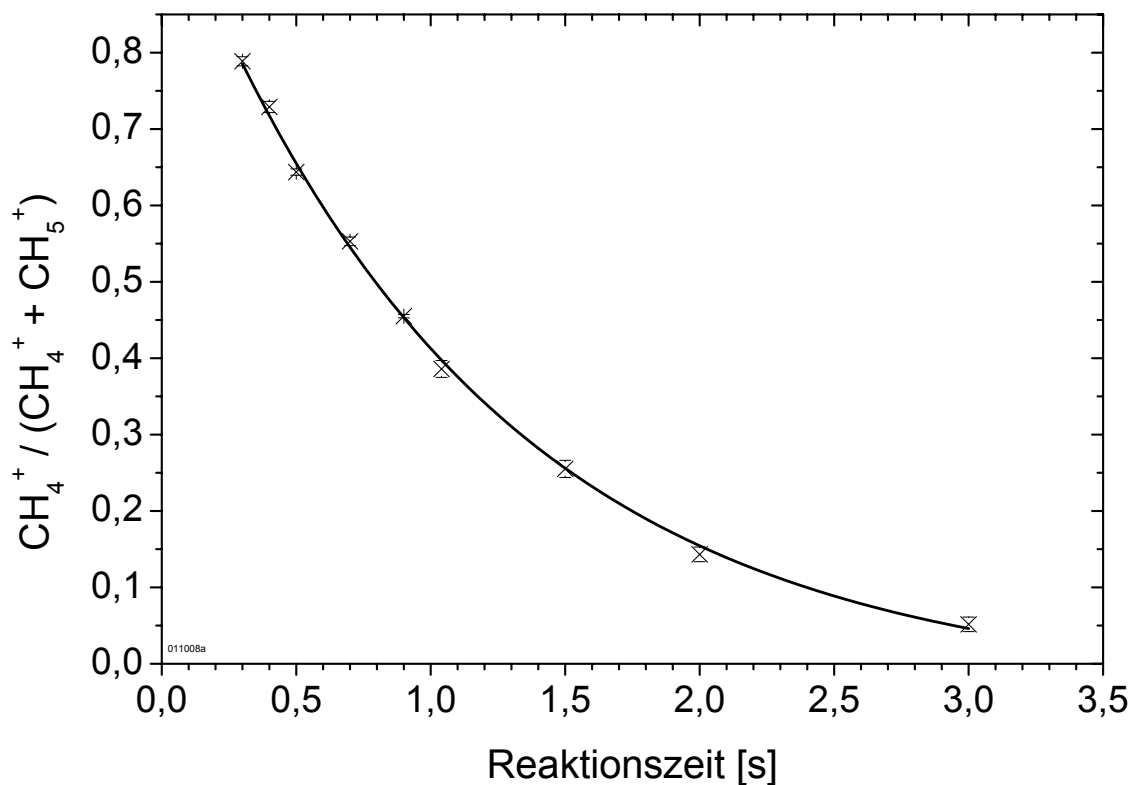


Abbildung 3.13: Intensitätsverhältnis von CH_4^+ zu $(\text{CH}_4^+ + \text{CH}_5^+)$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Gemessen bei einem unkalibrierten Druck von $p = 4,0 \cdot 10^{-8}$ mbar.

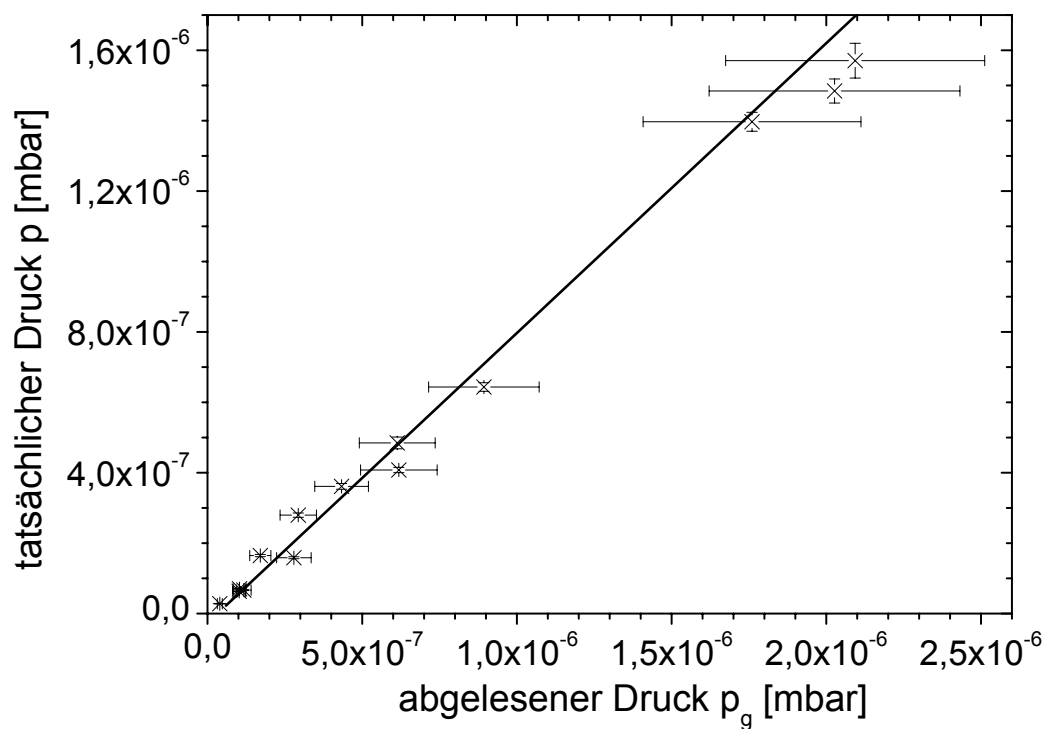


Abbildung 3.14: Zusammenhang zwischen abgelesenem und tatsächlichem Druck. Die Parameter der angepassten Gerade wurden mit dem Rechenprogramm Minuit bestimmt.

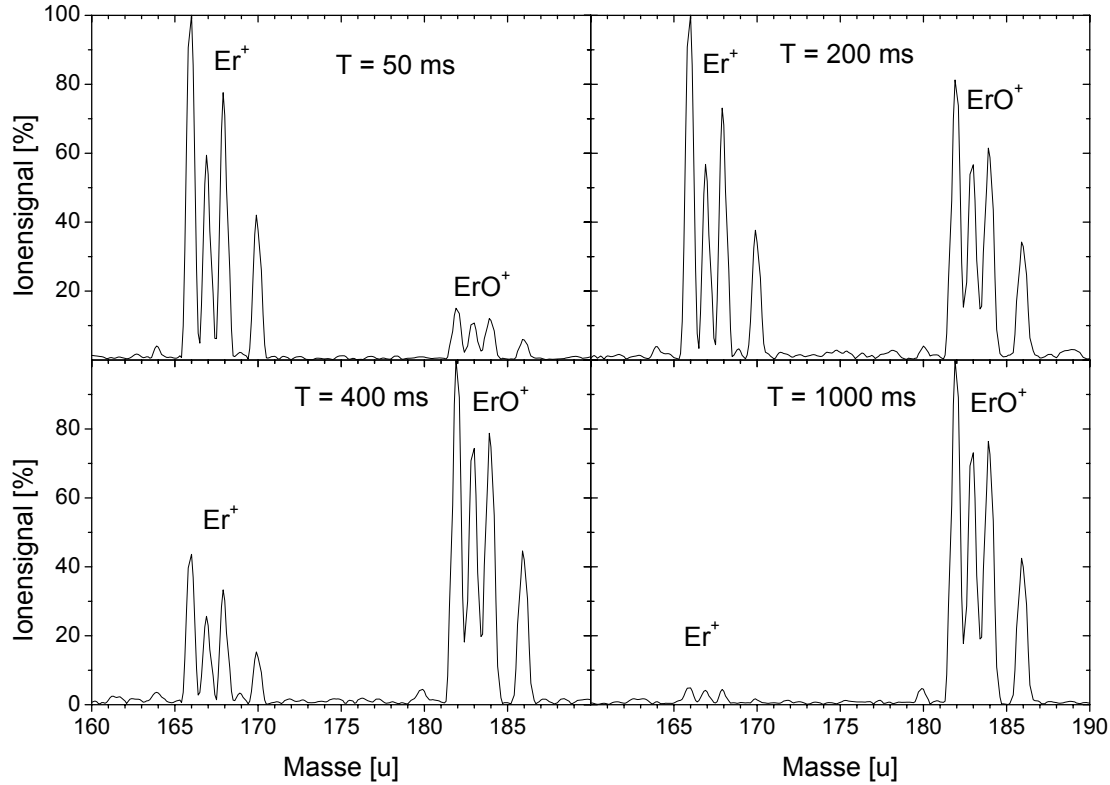
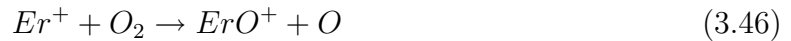


Abbildung 3.15: Erbium–Sauerstoff-Spektrum. Gemessen bei einem Druck von $p = (4,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$ mbar und Reaktionszeiten von $T = 50$ ms, 200 ms, 400 ms und 1000 ms. Von 166 u bis 170 u ist die Isotopenverteilung von Er^+ , von 182 u bis 186 u die Isotopenverteilung von ErO^+ zu sehen.

3.6.2 Erbium - Sauerstoff

Die Reaktion von Erbiumionen mit Sauerstoff läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



In Abb. 3.15 sind die gemessenen Spektren für verschiedene Reaktionszeiten abgebildet. Aus dem exponentiellen Abfall der Er^+ -Konzentration über der Zeit (Abb. 3.16) wurden nach Gl. (3.40) die Reaktionskonstanten bestimmt und über ihren jeweiligen Reaktionsgasdrücken in Abb. 3.17 aufgetragen.

Es wurde sowohl die Reaktion mit als auch ohne Quenchgas (Argon) untersucht. Das Einpulsen des Quenchgases führte jedoch zu keiner veränderten Reaktionskonstante. Die gespeicherten Ionen haben ohne Thermalisieren im Fallenpotenzial von 1 V eine maximale Energie von 1 eV, bis zu der die Reaktion folglich energieunabhängig ist. Aus der Mittelung aller gemessener Reaktionskonstanten ergibt sich eine Reaktionskonstante von:

$$k_{Er+O_2} = (3,57 \pm 0,28) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s}). \quad (3.47)$$

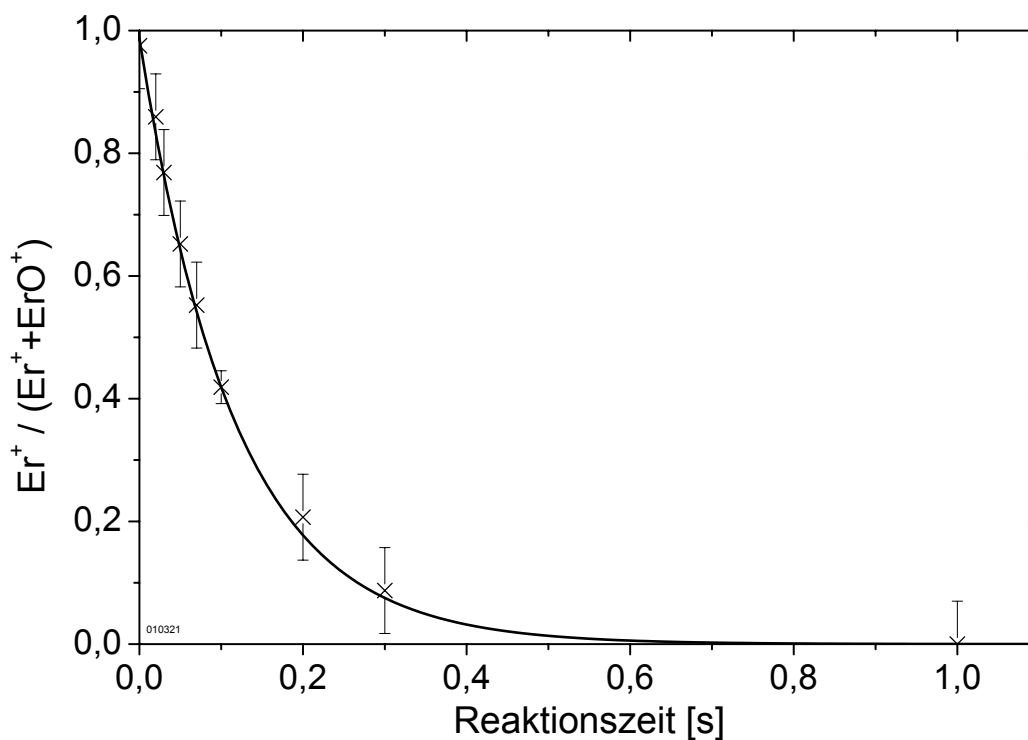


Abbildung 3.16: Intensitätsverhältnis von Er^+ zu $(\text{Er}^+ + \text{ErO}^+)$ als Funktion der Zeit. Gemessen bei einem Druck von $p = (4,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$ mbar mit Argon-Quench.

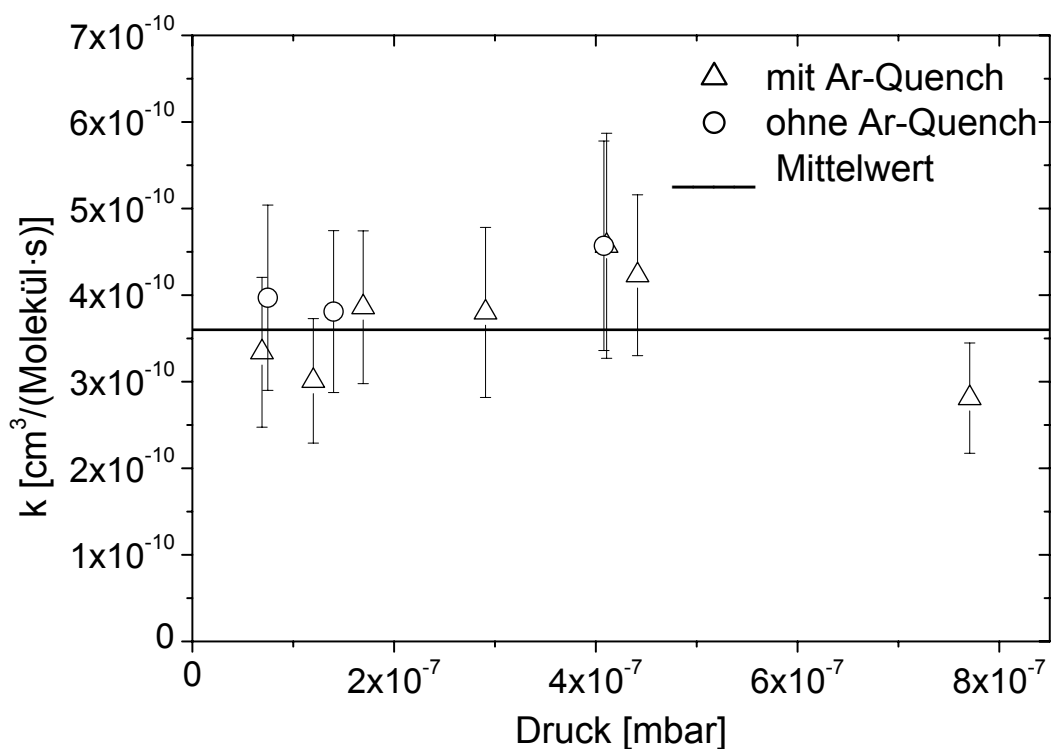


Abbildung 3.17: Reaktionskonstanten $k_{\text{Er}^+ + \text{O}_2}$ für die Reaktion $\text{Er}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ErO}^+ + \text{O}$ für verschiedenen Messungen mit (Δ) und ohne (\circ) Argon-Quench. Der Fehler in der Druckmessung beträgt $\pm 20\%$ und ist nicht dargestellt.

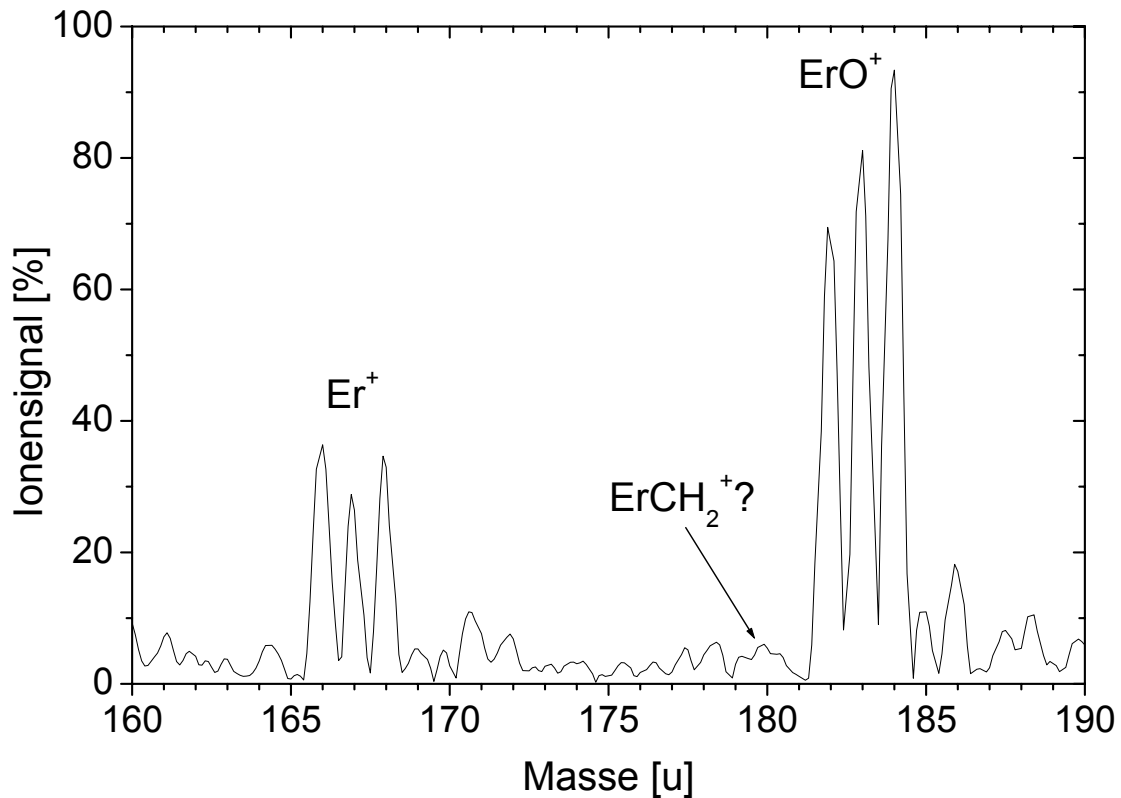
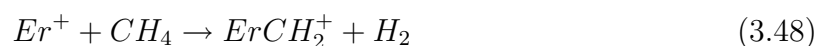


Abbildung 3.18: Erbium–Methan-Spektrum. Gemessen bei einem Druck von $p = (1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ mbar und einer Reaktionszeit von $T = 10$ s. Von 166 u bis 170 u ist die Isotopenverteilung von Er^+ , von 182 u bis 186 u die Isotopenverteilung von ErO^+ zu sehen. $ErCH_2^+$ hat eine Masse von 180 u und 181 u für die ersten beiden Erbiumisotope, die durch ihre Masse von ErO^+ unterscheidbar sind.

3.6.3 Erbium - Methan

Die Reaktion von Erbium mit Methan sollte nach folgender Reaktionsgleichung ablaufen:



In dem in Abb. 3.18 dargestellten Massenspektrum ist die Isotopenverteilung von Erbium und Erbiumoxid zu sehen. Das Oxid entstand durch Reaktionen des Erbiums mit Sauerstoffverunreinigungen im Reaktionsgas und in der Gasversorgungsanlage. Das zu erwartende Reaktionsprodukt $ErCH_2^+$ hat einen Massenbereich von 180 u bis 184 u und überlagert sich somit mit dem Erbiumoxid. Es können daher nur jeweils die ersten beiden Erbiumisotope (166 u und 167 u) bzw. 180 u und 181 u zur Analyse herangezogen werden. Bei den beiden Massen (180 u und 181 u) wurden jedoch, selbst bei hohen Methandrücken von $p = 1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar und langen Reaktionszeiten von $T = 10$ s, keine Reaktionsprodukte beobachtet.

Im Folgenden wird eine Obergrenze für die Reaktionskonstante der Erbium–Methan-Reaktion abgeschätzt. Die Signalhöhe in den Spektren auf den Massen 180 u und 181 u ist gegenüber dem Umtergrundsignal nicht erhöht. Würde man die Untergrundsignalhöhe von durchschnittlich 1% bezogen auf die Signalhöhe der Erbiummassen 166 u und 167 u jedoch vollständig als $ErCH_2^+$ -Signal werten, so ergibt sich als Obergrenze für die Reak-

tionskonstante

$$k_{Er+CH_4} \leq 6,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s}).$$

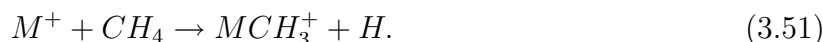
Die aus dem ADO-Modell folgende Reaktionskonstante beträgt hingegen

$$k_{Er+CH_4,ADO} = 9,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s}),$$

womit sich ein Verhältnis

$$\frac{k_{Er+CH_4}}{k_{Er+CH_4,ADO}} \leq 7 \cdot 10^{-6}$$

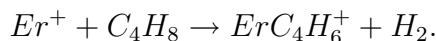
ergibt. Typischerweise sind die Verhältnisse zwischen der theoretischen und der experimentellen Reaktionskonstante (k_{lv} bzw. k_{ADO}) zwischen 0,1 und 1. Der hier bestimmte niedrige Wert von $\approx 10^{-5}$ lässt vermuten, dass keine Reaktion zwischen Erbium und Methan stattfindet. Dieses Ergebnis stimmt überein mit Messungen von Cornehl et al. [CHS+95], die ebenfalls keine Reaktion von Erbium mit Methan beobachtet haben. Sunderlin und Armentrout [SA89] haben bei einigen Lanthaniden (z.B. La^+ , Lu^+) bei zusätzlicher Energiezufuhr Reaktionen mit Methan gemessen. Da es sich um endotherme Reaktionen handelt, musste dabei Energie zugeführt werden. Für Lutetium setzte ab einer Energie von ca. 2 eV (im Schwerpunktsystem) eine Reaktion ein. Dabei traten mehrere Reaktionskanäle parallel auf, deren Verhältnis von der Energie abhängt [SA89]:



Ab einer Energie von ca. 6 eV gibt es nur noch einen Reaktionskanal, das Lutetium reagiert vollständig zu LuH^+ [SA89]. In weiteren Versuchen wurde daher versucht durch Erhöhung der Energie im Erbium noch eine Reaktion herbeizuführen. Dazu wurden durch Einstrahlen eines Zyklotronfrequenzbereichs, der einem Massenbereich von 163 u bis 171 u entspricht, die Erbiumionen in der Zelle auf größere Zyklotronbahnradien gebracht. Das Anregungssignal wurde dabei genau so lange eingestrahlt, dass gerade noch ein Ionensignal nachweisbar war und somit der höchstmögliche Bahnradius von 2,4 cm erreicht war. Auf diese Weise konnte ihre kinetische Energie von thermischer Energie gemäß Gl. (3.20) auf maximal 1,2 keV erhöht werden. Das entspricht einer Energie im Schwerpunktsystem von 128 eV. Der durchgefahrene Energiebereich kann allerdings nicht exakt bestimmt werden, da die Ionen auch durch Stöße mit Gasmolekülen aus der Zelle entfernt worden sein könnten. Obwohl die zugeführte Energie die für Lu^+ und La^+ benötigten Energien um ein Vielfaches überschritt, führte dies jedoch zu keiner ionenchemischen Reaktion. Eine Reaktion von Erbium mit Methan kann somit ausgeschlossen werden.

3.6.4 Erbium - Butylen

Die Reaktion Erbium - Butylen läuft gemäß [CHS+95] nach folgender Gleichung ab:



In Abb. 3.19 ist die chemische Umsetzung des Er^+ in ErC_4H_6^+ mit zunehmender Reaktionszeit zu sehen. Aus der exponentiellen Abnahme des Ionenverhältnisses, in Abb. 3.20

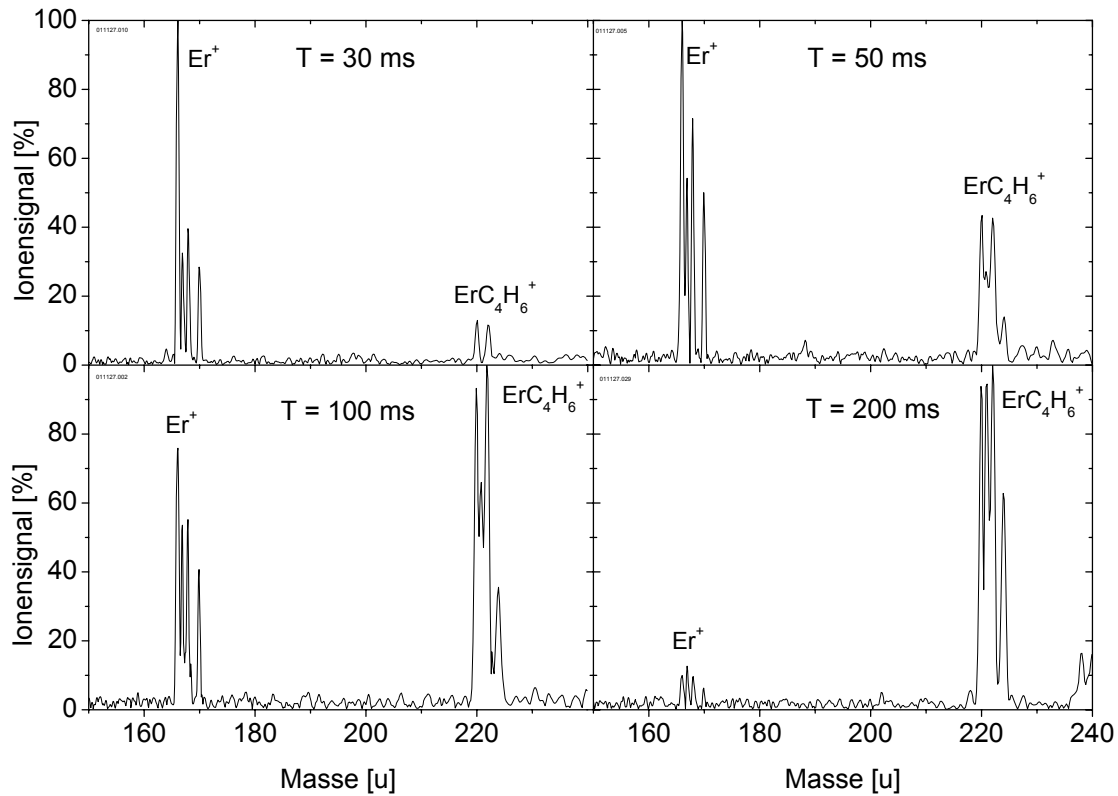


Abbildung 3.19: Erbium–Butylen-Spektren. Gemessen wurde bei einem Druck von $p = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ mbar und Reaktionszeiten von $T = 30, 50, 100$ und 120 ms. Von 166 u bis 170 u ist die Isotopenverteilung von Er^+ , von 221 u bis 225 u die Isotopenverteilung von $ErC_4H_6^+$ zu sehen. Die Erbiumionen wurden gequench.

dargestellt, lässt sich die Reaktionskonstante bestimmen. In Abb. 3.21 sind die Reaktionskonstanten aller Messungen mit Argon-Quench grafisch aufgetragen. Aus dem Mittelwert ergibt sich eine Reaktionskonstante von:

$$k_{Er+C_4H_8} = (1,30 \pm 0,14) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s}). \quad (3.52)$$

Das entspricht:

$$\frac{k_{Er+C_4H_8}}{k_{Er+C_4H_8,ADO}} = (0,12 \pm 0,01). \quad (3.53)$$

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Messungen von Cornehl et al. [CHS+95], die einen Wert von $k_{Er+C_4H_8} = (1,76 \pm 0,53) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s})$ bestimmt haben¹⁸.

Werden die gleichen Messungen ohne Argon-Quench durchgeführt, so ist eine eindeutige Bestimmung der Reaktionskonstante nicht mehr möglich. Die Ionenverhältnisse zeigen große Schwankungen, die zu den hohen Fehlern führen (s. Abb. 3.22); die Ergebnisse können nicht reproduziert werden. Die Energieverteilung der Ionen ist durch ihren Entstehungsprozess bestimmt. Da der Laser in seiner Leistung schwanken kann, sich aber

¹⁸Die in [CHS+95] publizierten Reaktionskonstanten sind wegen einer fehlerhaften Druckeichung um einen Faktor 1,6 zu hoch [Sch02].

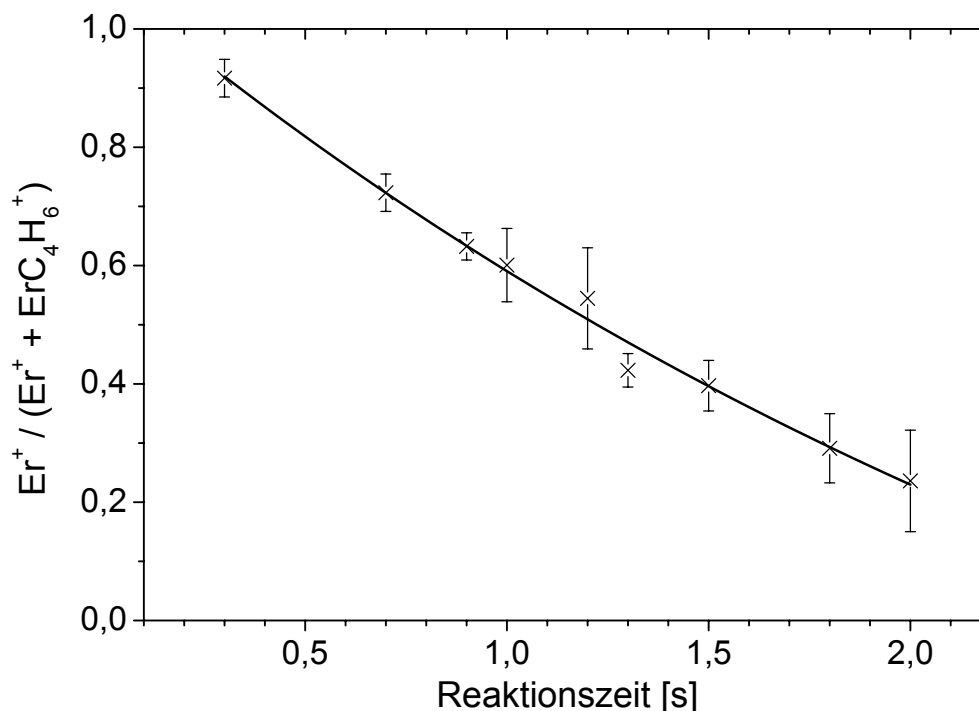


Abbildung 3.20: Intensitätsverhältnis von Er^+ zu $(\text{Er}^+ + \text{ErC}_4\text{H}_6^+)$ mit Argon-Quench als Funktion der Zeit. Gemessen wurde bei einem Druck von $p = (7,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Ionenverluste durch Stöße mit dem Quenchgas verhindern längere Messzeiten.

auch die Oberfläche der Erbiumprobe mit jedem Laserschuss verändert, variiert die Energieverteilung der erzeugten Ionen, wobei Ionen mit einer Energie bis zu 1 eV in der Zelle gespeichert werden. Zudem können Ionen in verschiedenen angeregten Zuständen vorliegen. Werden nun durch fehlendes Quenchen mit Argon keine definierten Bedingungen geschaffen, so können die einzelnen Ionen unterschiedlich schnell reagieren. Da sich die Verhältnisse von Messung zu Messung deutlich ändern können, variiert dementsprechend auch die jeweils gemessene Reaktionskonstante. Dabei ändert sich nur die Reaktionsgeschwindigkeit, es werden keine weiteren Reaktionskanäle beobachtet. Eine Quenchwirkung kann allerdings auch ohne das Einpulsen von Argon erreicht werden. Bei hohen Reaktionsgasdrücken übernimmt das Butylen zusätzlich die Funktion des Quenchgases. Eine entsprechende Messung ist in Abb. 3.23 gezeigt.

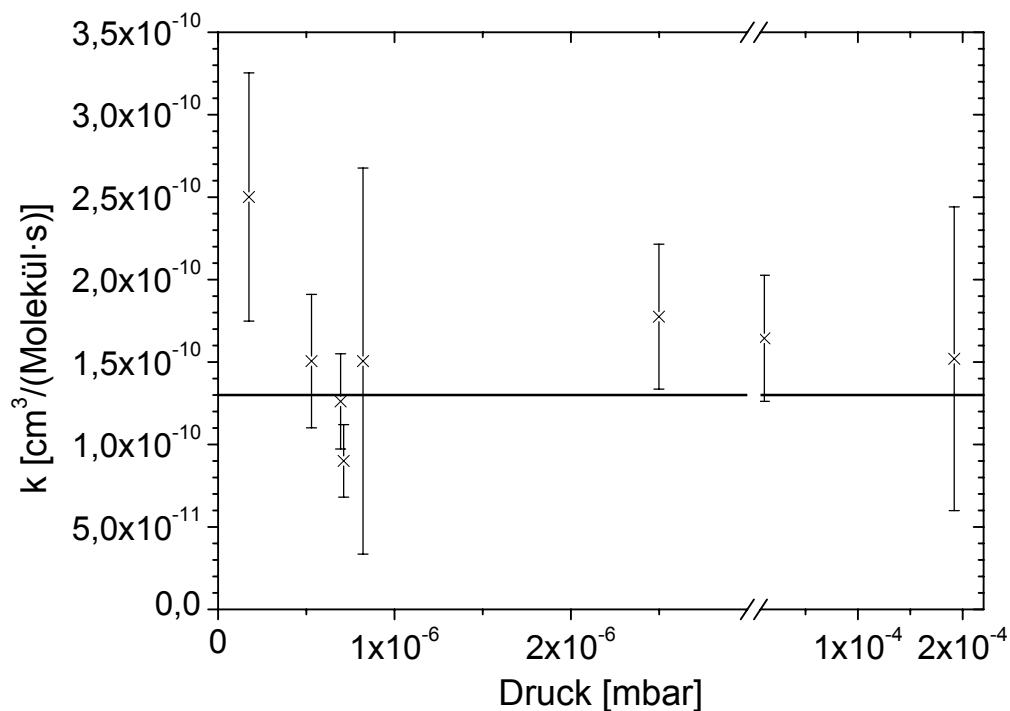


Abbildung 3.21: Reaktionskonstanten $k_{Er+C_4H_8}$ für die Reaktion $Er^+ + C_4H_8 \rightarrow ErC_4H_6^+ + H_2$ für verschiedenen Messungen mit Quench. Der Fehler in der Druckmessung beträgt $\pm 20\%$ und ist nicht dargestellt.

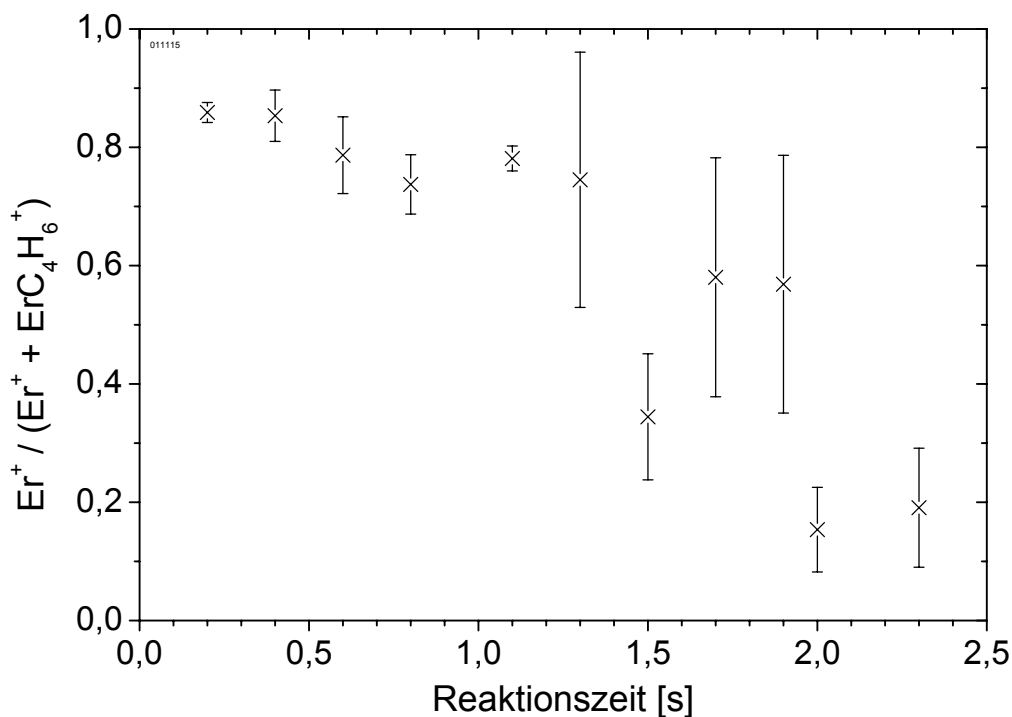


Abbildung 3.22: Intensitätsverhältnis von Er^+ zu $(Er^+ + ErC_4H_6^+)$ ohne Quench als Funktion der Zeit. Gemessen bei einem Druck $p = (6,8 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$ mbar.

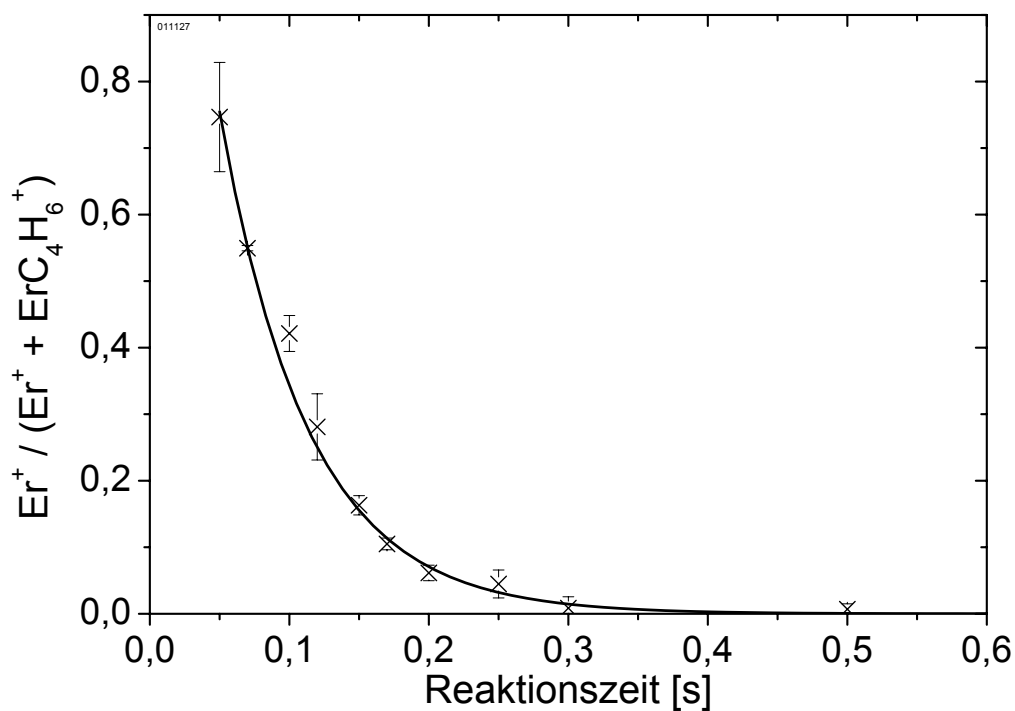


Abbildung 3.23: Intensitätsverhältnis von Er^+ zu $(\text{Er}^+ + \text{ErC}_4\text{H}_6^+)$ ohne Argon-Quench als Funktion der Zeit. Das Butylen wirkte wegen seines relativ hohen Druckes von $p = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ mbar gleichzeitig als Quenchgas.

3.7 Zusammenstellung der Ergebnisse

Die Reaktion von Erbium mit Sauerstoff zeigte bis zu einer maximalen Ionenenergie von 1 eV (entspricht ca. 0,16 eV im Schwerpunktsystem) keine Abhängigkeit vom Thermalisierungs- und Quenchprozess. Es handelt sich daher in diesem Bereich um eine energieunabhängige Reaktion. Eine Reaktion von Erbium mit Methan wurde, selbst nach Energiezufuhr auf bis zu 128 eV im Schwerpunktsystem, nicht beobachtet und kann daher ausgeschlossen werden. Die für die Reaktion von Erbium mit Butylen bestimmte Reaktionskonstante stimmt mit Messungen von Cornehl et al. [CHS+95] überein. Eine reproduzierbare Reaktionskonstante kann hier nur nach Thermalisierung und Quenchen gemessen werden. Das deutet darauf hin, dass die Reaktion entweder energieabhängig ist und/oder angeregte Zustände vorliegen, die mit anderen Geschwindigkeitskonstanten reagieren. In Tabelle 3.2 sind noch einmal alle gemessenen Reaktionskonstanten zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung aller gemessener Reaktionskonstanten von Erbium mit verschiedenen Reaktionsgasen. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. [‡]Für die Reaktion mit Sauerstoff bezieht sich das Verhältnis auf die Langevin-Reaktionskonstante k_{lv} .

Reaktion	k [$cm^3/(Molekül \cdot s)$]	k/k_{ADO}
$Er^+ + O_2$	$(3,57 \pm 0,28) \cdot 10^{-10}$	$(0,63 \pm 0,05)^{\ddagger}$
$Er^+ + CH_4$	$\leq 6,3 \cdot 10^{-15}$	$\leq 7 \cdot 10^{-6}$
$Er^+ + C_4H_8$	$(1,30 \pm 0,14) \cdot 10^{-10}$	$(0,12 \pm 0,01)$

Diese Ergebnisse bilden die Referenzdaten für die Untersuchungen in der Puffergaszelle, die im nächsten Kapitel beschrieben werden.

Kapitel 4

Untersuchungen ionenchemischer Reaktionen in einer Puffergaszelle

Die chemischen Reaktionen an Erbium, die in der ICR untersucht worden sind, wurden auch in der Puffergaszelle am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg durchgeführt. In ersten Vorexperimenten wurde das Erbium von einem Filament in der Puffergaszelle abgedampft. Diese Messungen sind in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Anschließend wurde vom Tandembeschleuniger ein Erbium-Strahl in die Puffergaszelle eingeschossen. In Abschnitt 4.2.3 werden die chemischen Untersuchungen an laserionisierten neutral abgestoppten Ionen und in Abschnitt 4.2.4 die Reaktionen mit direkt eingeschossenen Ionen beschrieben.

4.1 Experimentaufbau

4.1.1 Die IGQMS-Apparatur

Zentraler Bestandteil der in Abb. 4.1 dargestellten IGQMS-Apparatur (Ion-Guide Quadrupol Mass Separator) [ISV90] ist die Puffergaszelle. Eingeschossene Ionen werden durch Stöße mit dem Puffergas (60 mbar Argon) abgestoppt. Der Anteil, der dabei neutralisiert wird, kann mit Lasern erneut ionisiert werden. Elektrische Felder, die mit den in Abb. 4.2 dargestellten Elektroden erzeugt werden, leiten die Ionen zur Düse, wo sie vom Gasjet ausgespült werden. Auf ihrem Weg durch die Puffergaszelle zur Düse können die Ionen mit dem Puffergas beigemischten Reaktionsgasen reagieren. Während sie einen segmentierten Quadrupol [Sew97] durchlaufen, wird das Puffergas in einer differentiellen Pumpstrecke abgepumpt. Den nachfolgenden Quadrupolmassenfilter¹ können nur Ionen bestimmter (einstellbarer) Masse passieren. Sie werden in einem Channeltrondetektor nachgewiesen. Eine Gesamtansicht der Apparatur ist in Abb. 4.3 dargestellt. Gesteuert wird die IGQMS-Apparatur mit Camac Elektronelementen. Die Datenaufnahme erfolgt über ein Computersystem. In der Dissertation von M. Sewtz [Sew03] ist die Apparatur inklusive der Steuerelektronik und der Datenaufnahme detailliert beschreiben.

¹Balzers QMG 311

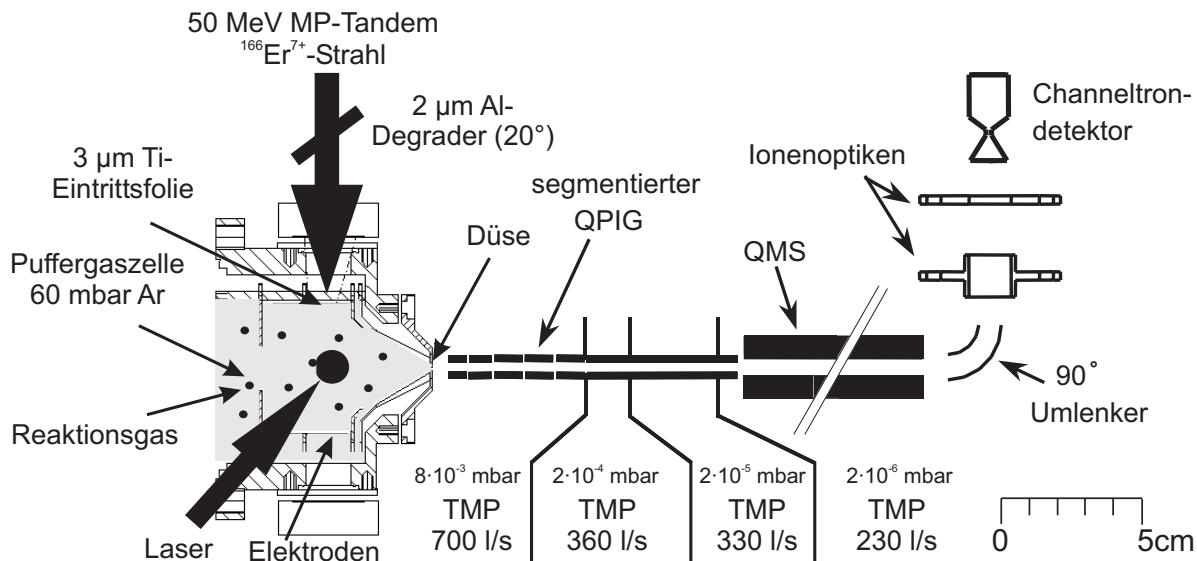


Abbildung 4.1: Prinzip der IGQMS-Technik (Ion-Guide Quadrupol Mass Separator). Die Ionen durchlaufen nach der Extraktion aus der Puffergaszelle in einem Quadrupol-Ion-Guide (QPIG) eine differentielle Pumpstrecke. Nach Passieren eines Quadrupolmassenfilter (QMS) werden sie mit einem Channeltrondetektor massenselektiv nachgewiesen. TMP bezeichnet die Turbomolekularpumpen.

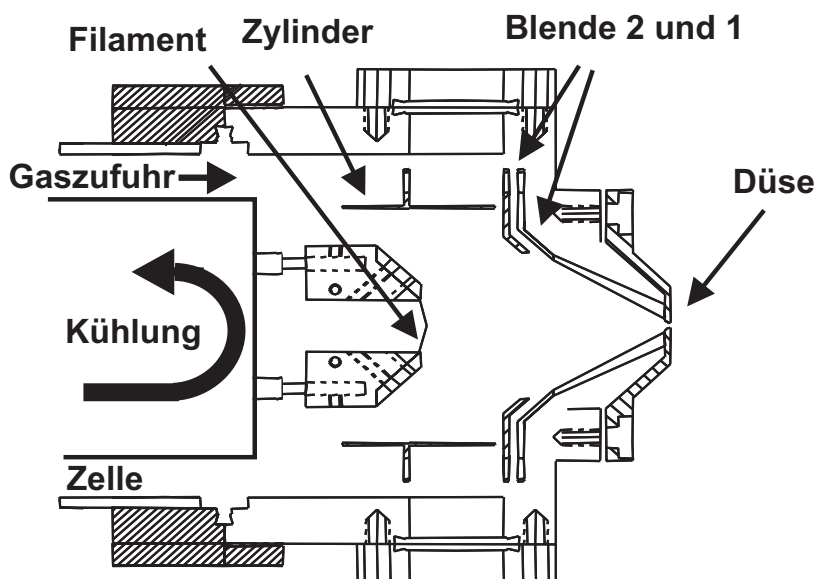


Abbildung 4.2: Die Puffergaszelle ist mit 60 mbar Argon gefüllt. Das Reaktionsgas ist dem Puffergas beigemischt. Zu Testzwecken können Atome von einem Filament abgedampft und mit den in die Zelle eingestrahlenen Lasern ionisiert werden. An Zelle, Düse, Blende 1 und 2, Zylinder und Filament sind Spannungen angelegt, so dass die Ionen mit Hilfe elektrischer Felder zur Düse geleitet werden, wo sie vom Gasjet ausgespült werden. Mit verdampfendem Stickstoff, der in die Filamenthalterung eingeblasen wird, kann das vorbeiströmende Puffergas gekühlt werden.

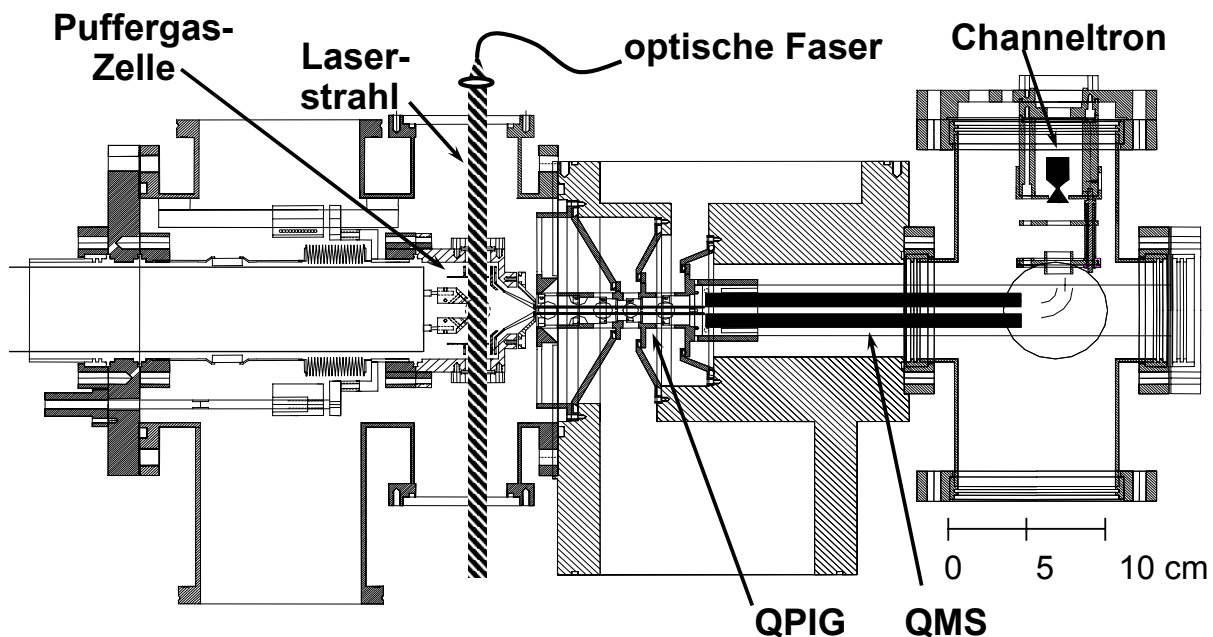


Abbildung 4.3: Ansicht der Puffergaszelle mit Vakuumkanälen. Die Ionen werden von dem Tandem-Beschleuniger senkrecht zu Laserstrahl und Papierebene in die Zelle eingeschossen. Die Laser werden über eine optische Faser zum Experiment geleitet. Die ausgespülten Ionen durchlaufen in einem Quadrupol-Ion-Guide (QPIG) eine differentielle Pumpstrecke, in der sie vom Gas separiert werden. Nach Durchlaufen des Quadrupol-Massenfilters (QMS) werden die Ionen im Channeltron nachgewiesen.

4.1.2 Ioneneinschuss

Die Ionen werden vom Tandembeschleuniger des Max-Planck-Institutes für Kernphysik in Heidelberg erzeugt und über das in Abb. 4.4 dargestellte Strahlrohrsystem dem Experiment zugeführt. Ein $^{166}\text{Er}^{7+}$ - bzw. $^{167}\text{Er}^{7+}$ -Strahl wurde mit einer Energie von 50 MeV zum Experiment fokussiert. Mit einer drehbaren 2 μm dicken Aluminiumfolie wurde die Strahlenergie kurz vor Eintritt in die Zelle auf ca. 33 MeV verringert. Die 3 μm dicke Titan-Eintrittsfolie der Zelle reduzierte die Energie zusätzlich auf ca. 3 MeV. Das entspricht der Energie, die in 60 mbar Argon innerhalb des Zellenvolumens abgestoppt werden kann. Die Feineinstellung der Energie erfolgte durch Drehung der Aluminiumfolie. Bei einem Winkel von ca. 70° (zur Strahlrichtung gemessen) war das beobachtete Ionensignal maximal. Die Ionen wurden so am effizientesten in denjenigen Teilen der Zelle abgestoppt, aus denen sie wieder schnell extrahiert werden konnten.

Für die Experimente wurde ein gepulster Strahl verwendet. Für die Reaktionen mit den direkt eingeschossenen Ionen (ohne Laserionisation) war eine kurze Produktionsphase („Strahl-An-Phase“) wichtig, um eine kleine Zeitverteilung der Ionen zu erhalten und somit den Fehler in der Zeitbestimmung zu minimieren. Es wurde eine Strahlpulsung von 1/19 (1 ms an / 19 ms aus) gewählt. Für die Reaktionen mit laserionisierten Ionen ist es von Vorteil, viele Atome in der Zelle zu sammeln. Dafür wurde eine Strahlpulsung von 4/16 (4 ms an / 16 ms aus) gewählt. Der gemittelte Strahlstrom am Experiment betrug zwischen 20 und 100 pA. Die Zeitstruktur des Tandembeschleunigers ist in Abb. 4.5 dargestellt.

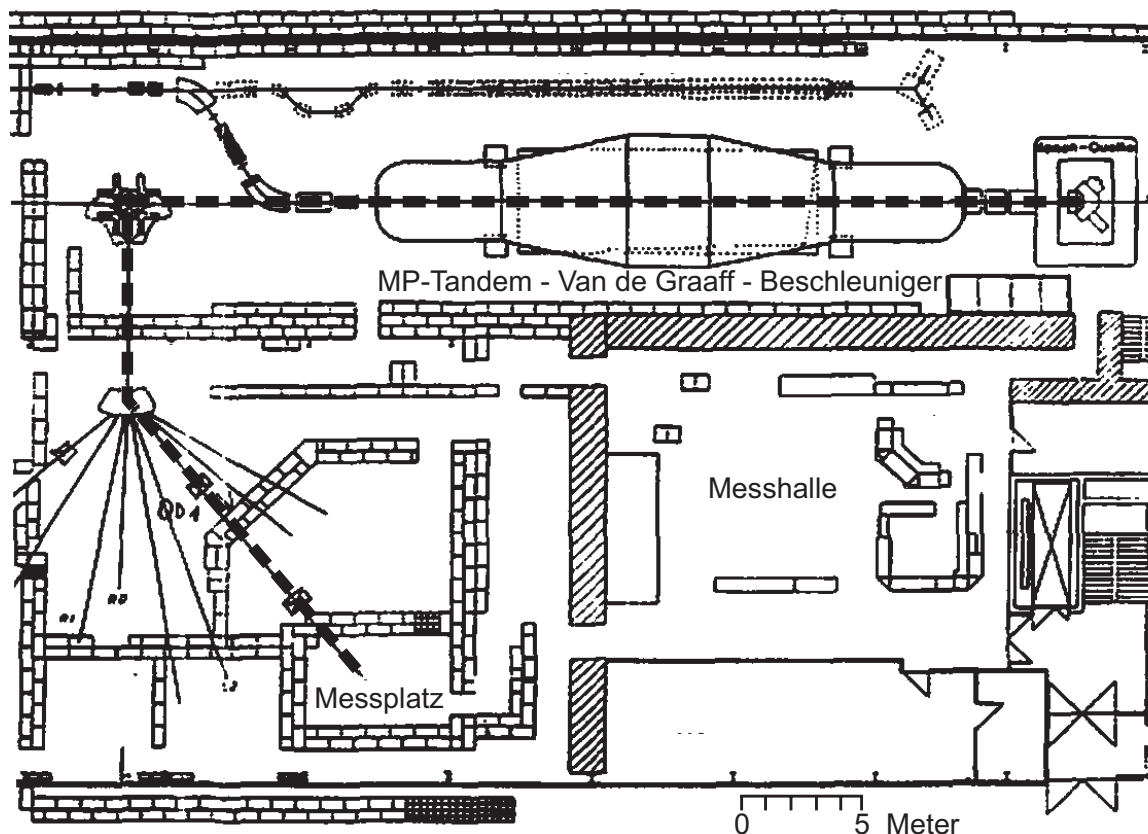


Abbildung 4.4: MP-Tandembeschleuniger-Anlage am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg. Der Erbium-Strahl wird vom Beschleuniger über einen 90° Ablenker und einen Schaltmagnet dem Messplatz L4 zugeführt. Die Strahlführung ist mit einer gestrichelten Linie wiedergegeben. Die Experimentsteuerung und Datenaufnahme befindet sich in der Messhalle.

4.1.3 Laserionisation

Von den eingeschossenen Ionen werden 13% [BLA+92] als neutrale Atome abgestoppt. Sie können mit einem Lasersystem erneut ionisiert werden. So besteht die Möglichkeit, zum einen direkt die geladenen Atome in einer „heißen Umgebung“, die durch den abgestoppten Teilchenstrahl entsteht, oder zum anderen die laserionisierten Atome in einer „kalten Umgebung“ zu untersuchen.

Für die Laserionisation wird die sog. Resonanz-Ionisations-Spektroskopie-Technik (RIS) [Let87] angewendet. Die Anregung erfolgt dabei über das in Abb. 4.6 dargestellte Zwei-Stufen-Laseranregungsschema. Mit einem gepulsten Farbstofflaser² (Farbstoff Courmarin 102, 472 nm, ca. 0,3 mJ Strahlenergie am Experiment) werden die Atome in ein Zwischeniveau angeregt, um dann mit einem gepulsten Excimer-Laser³ (351 nm, ca. 2 mJ Strahlenergie am Experiment) ionisiert zu werden. Durch den Prozess der Zweistufenanregung über ein resonantes Zwischeniveau wird sichergestellt, dass – in diesem Fall – nur Erbium ionisiert wird. Dies ist für die chemischen Untersuchungen von Bedeutung, da Ionen von anderen Elementen störende chemische Reaktionen eingehen könnten. Auf

²Lambda Physik FL2002

³Lambda Physik EMG104 MSC

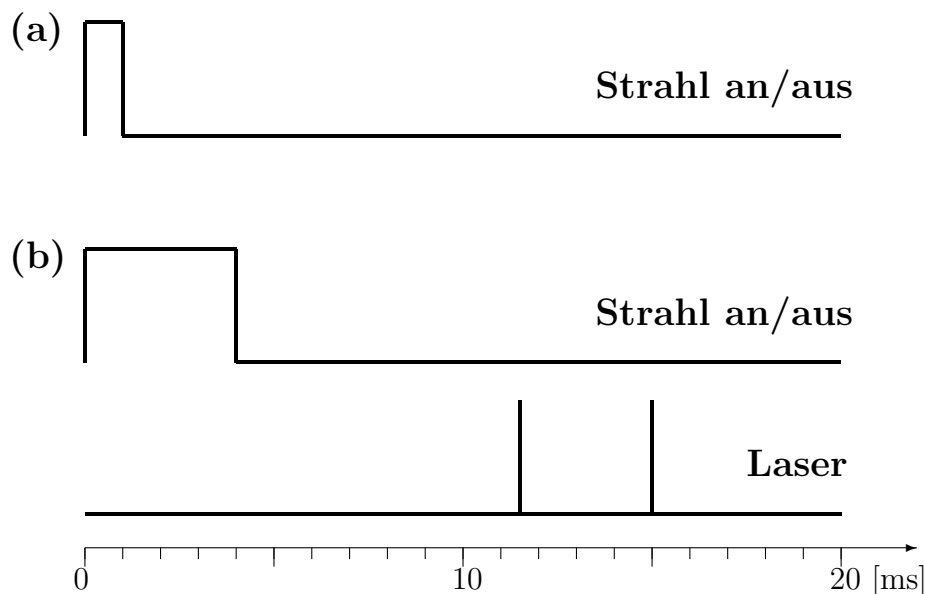


Abbildung 4.5: Zeitstruktur des Ionenstrahls und der Laserpulsung. (a) Strahlpulsung für die Messungen mit direkt eingeschossenen Ionen. (b) Strahl- und Laserpulsung für die Messungen mit laser-ionisierten Ionen (es wurden ein bzw. zwei Laserpulse pro Zyklus eingestrahlt).

diese Weise wird auch sichergestellt, dass die beobachteten Reaktionen von Ionen ausgehen. Reaktionen mit neutralen Atomen können natürlich auch auftreten, die entstehenden Moleküle würden jedoch nicht resonant ionisiert werden und sind somit unterscheidbar. Um eine möglichst hohe Anzahl Atome ionisieren zu können, wurden während der Strahl-Aus-Phase des Beschleunigers zwei Laserpulse erzeugt. Die Zeitstruktur der Laserpulse in Bezug auf den Ionenstrahl des Tandembeschleunigers ist in Abb. 4.5 dargestellt.

4.1.4 Filamenthalterung

Für Tests und Vorexperimente kann in der Zelle ein Filament angebracht werden. Atome können von ihm abgedampft und ebenfalls durch Laser-Resonanz-Ionisation ionisiert werden. Als Filament wurde eine 4 mm x 25 mm große und 25 μm dicke Tantalfolie⁴ gewählt, auf der auf eine ca. 3 mm große Stelle elektrolytisch 10^{15} nat. Er-Atome als Hydroxid abgeschieden wurden. Die Filamente wurden im Institut für Kernchemie der Universität Mainz nach dem von Eberhardt et al. in [EEF+95] beschriebenen Verfahren hergestellt. Um das Erbium nicht als Oxidverbindung sondern atomar abzdampfen, wurden die Filamente mit einer etwa 1 μm dicken Titanschicht bedampft. Beim Heizen des Filaments diffundiert das Erbium durch die Titanschicht und wird dabei in den atomaren Zustand reduziert [EHE+97]. Wie bei den neutral abgestoppten (vom Beschleuniger eingeschossenen) Ionen erfolgte die Ionisation durch Laser.

4.1.5 Gasversorgung

Die Gasversorgung erfolgt über die in Abb. 4.7 dargestellte Gasmischanlage. Das Argon-Puffergas (Reinheit 6.0 \simeq 99,9999%) wurde durch einen Getter⁵ zusätzlich gereinigt und

⁴Goodfellow TA000349

⁵Zirkon-Chemiesorptionsgetter SEAS GC50

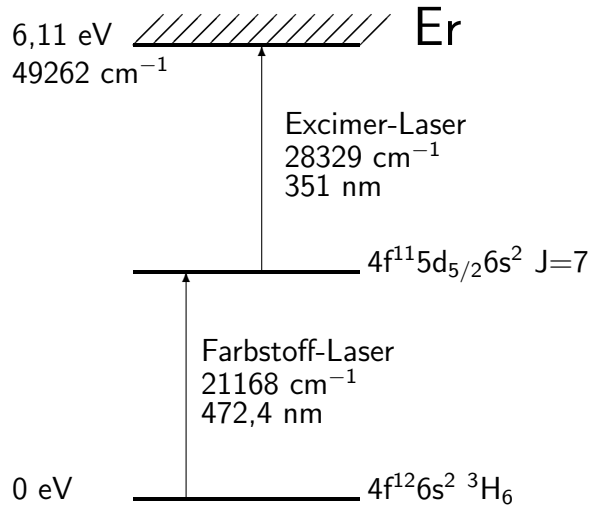


Abbildung 4.6: Zwei-Stufen-Laseranregungsschema von Erbium. Das Ionisationspotenzial von Erbium beträgt 6,11 eV (49262 cm⁻¹) [MFK+02]. Die Niveaubezeichungen sind den Referenzen [MFK+02] und [GK81] entnommen.

über ein Feindosierventil in die Puffergaszelle eingelassen. Dem Puffergas wurden die Reaktionsgase beigemischt. Um den sehr geringen Reaktionsgasgehalt von wenigen ppm jederzeit exakt reproduzieren zu können, wurde das Reaktionsgas nicht mit Feindosierventilen, sondern mit Glaskapillaren dosiert. Dazu wurde die in der Diplomarbeit von R. Feldmann [Fel97] aufgebaute Gasmischanlage entsprechend modifiziert.

Die verwendeten Kapillaren⁶ konnten in der Länge auf den einstellbaren Gasfluss angepasst werden. Da der Gasfluss gemäß Gl. (4.1) sehr empfindlich vom Innendurchmesser der Kapillare abhängt und von der Firma keine Aussage über dessen exakten Wert bzw. Schwankungen zu erhalten war, wurde der Gasfluss durch die Kapillaren kalibriert. Dies wurde im endgültig eingebauten Zustand durchgeführt, so dass weitere gasflussbestimmende Faktoren wie exakte Länge der Kapillare oder Verengung der Öffnung durch Klebstoffreste bei der Montage, ebenfalls berücksichtigt wurden. Der Gasfluss durch die Kapillare ist nach Ref. [WAW89]:

$$\Phi = \frac{\pi}{128 \cdot \eta} \cdot \frac{d^4}{l} \cdot \frac{(p_1^2 - p_2^2)}{2} \quad (4.1)$$

mit: Φ Gasfluss in mbar·l/s, η Viskosität des Gases in Pa·s, d Durchmesser der Kapillare in cm, l Länge der Kapillare in cm, p_1 Druck am Eingang der Kapillare in mbar und p_2 Druck am Ausgang der Kapillare in mbar.

Zur Kalibration wurde das Gasmischvolumen ($V = 1,37$ l) mit verschiedenen Sauerstoffdrücken gefüllt und jeweils durch die Kapillaren in Vakuum entleert. Aus dem zeitlichen Druckabfall wurde der Fluss errechnet und für die Kapillaren eine Konstante k_K gemäß

$$\Phi = \frac{k_K}{\eta} \cdot (p_1^2 - p_2^2) \quad (4.2)$$

⁶MicroQuartz Kapillaren der Gesellschaft für Quarzglas-komponenten mbH München

bestimmt. In Tabelle 4.1 sind die Konstanten k_K für die verwendeten Kapillaren aufgelistet.

Tabelle 4.1: Verwendete Glaskapillaren. Die Kapillarenkonstante k_K wurde experimentell bestimmt.

Durchmesser d [μm]	Länge l [cm]	k_K [l]
50	28,5	$1,9 \cdot 10^{-16}$
100	105	$9,6 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 4.2: Viskositäten der verwendeten Gase bei $T = 300$ K.

Gas	Viskosität η [Pa·s]
Butylen	$7,76 \cdot 10^{-6}$ [Mes89]
Methan	$11,2 \cdot 10^{-6}$ [TW87]
Sauerstoff	$20,8 \cdot 10^{-6}$ [CW85]

Der eigentliche Reaktionsgas-Partialdruck in der Puffergaszelle hängt zusätzlich vom Fluss und Druck des Puffergases (Argon) ab: $p_{RG} = \frac{\Phi_{RG}}{\Phi_{PG}} \cdot p_{PG}$.

Zur Bestimmung des Argonflusses wurde der Argon-Gasverbrauch während eines Zeitraums von mehreren Stunden bei in der Puffergaszelle konstantem Argondruck über die Abnahme des Gasflaschenvordrucks gemessen. Bei einem Druck $p_{PG} = (64 \pm 0,5)$ mbar stellte sich ein Fluss $\Phi_{PG} = (7,0 \pm 0,2)$ mbar·l·s⁻¹ ein. Der Fluss ist über die nach Gl. (4.2) bestimmte Proportionalitätskonstante $k_{AF} = \frac{\Phi_{PG}}{p_{PG}} = (0,109 \pm 0,004)$ l/s mit dem Argon-Zellendruck verknüpft. Für den Partialdruck des Reaktionsgases ergibt sich somit

$$p_{RG} = \frac{k_K \cdot (p_1^2 - p_{PG}^2)}{\eta \cdot k_{AF}}. \quad (4.3)$$

Um Wasser-Verunreinigungen im Reaktionsgas weitestgehend auszuschließen, konnte die Gaszufuhr gekühlt werden. Dazu wurde verdampfender Stickstoff, wie in Abb. 4.2 dargestellt, in die Filamenthalterung geleitet, um das vorbeiströmende Gas zu kühlen und das Wasser auszufrieren.

4.1.6 Zellenpotenziale

Die elektrischen Potenziale in der Zelle (Abb. 4.2) wurden für die jeweilige, in Abb. 4.5 dargestellte, Zeitstruktur des Ioneneinschusses optimiert. Dabei wurde versucht, durch manuelles Regeln der einzelnen Potenziale einerseits eine hohe Zählrate im Detektor nachweisen zu können und andererseits eine möglichst schmale Zeitverteilung zu erhalten. Die verwendeten Potenziale sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Zellenspannungen, die für die verschiedenen Messungen eingestellt wurden (s. Abb. 4.2).

Elektrode	4/16-Pulsung	1/19-Pulsung
Zelle [V]	261	261
Düse [V]	30	30
Blende 1 [V]	175	220
Blende 2 [V]	297	297
Zylinder [V]	251	251
Filament [V]	303	303

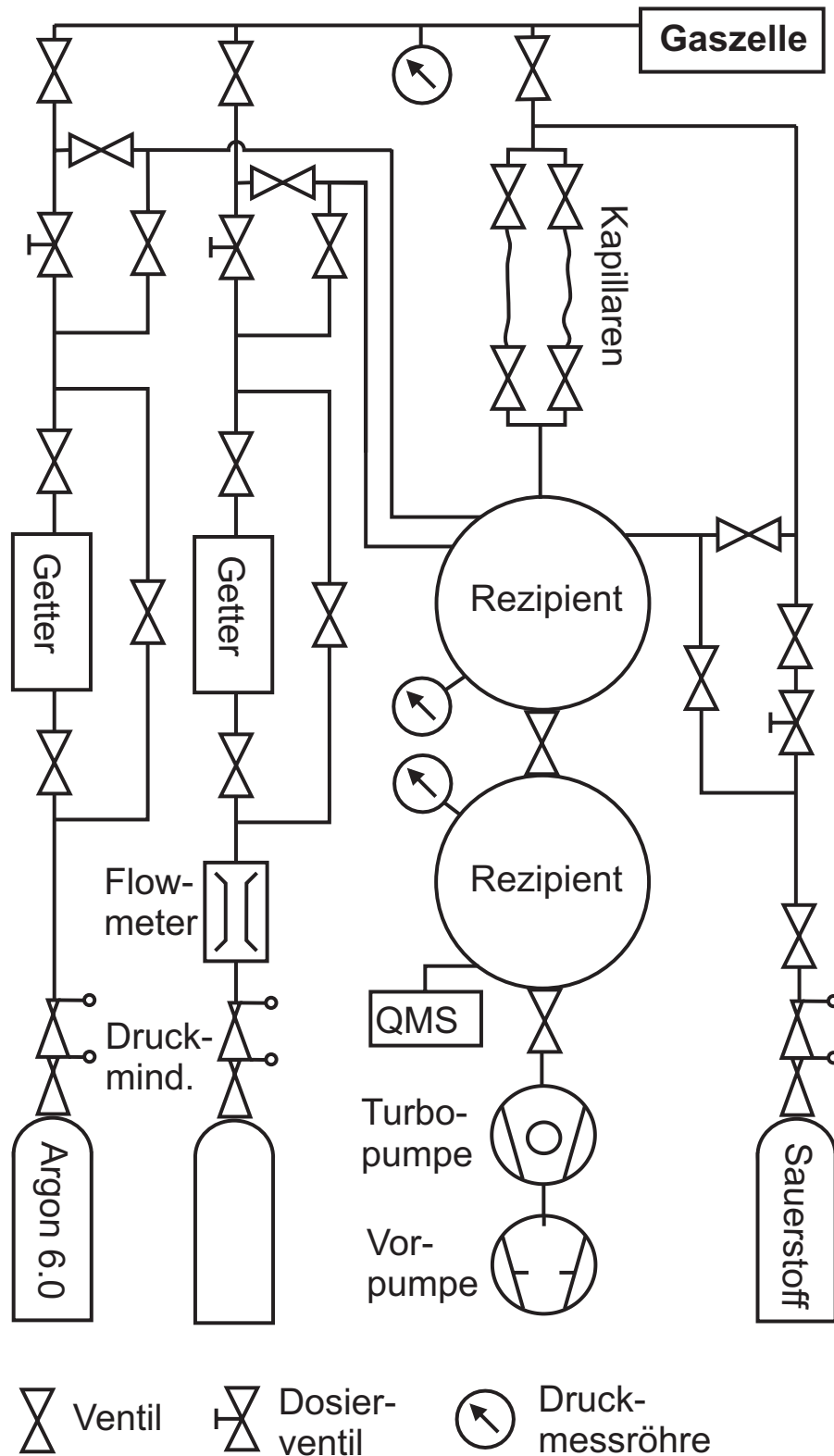


Abbildung 4.7: Gasversorgungs- und Mischanlage. Zuerst wurde der Argonfluss durch Druckanstiegsmessungen im Rezipienten eingestellt und das Gas dann direkt in die Zelle eingelassen. Das Reaktionsgas (z.B. Sauerstoff) wurde in die beiden miteinander verbundenen Rezipienten gefüllt und über die Kapillaren dem Puffergas beigemischt. Die Getter erhöhen die Gasreinheit.

4.2 Durchführung der Messungen

Vor jeder Messreihe wurde die Frequenz des Farbstofflasers, wie in Abb. 4.8 dargestellt, im Bereich der erwarteten Resonanz variiert und schließlich auf die Frequenz, bei der die maximale Zählrate zu beobachten war, eingestellt. Der Massenfiter wurde so eingestellt, dass er den relevanten Massenbereich über Erbium und die entsprechenden Reaktionsprodukte mehrfach durchlief. Dies wurde an den aufgenommenen Massenspektren wie z.B. Abb. 4.13 überprüft. Die Anzahl der Durchläufe wurde an die jeweilige Zählrate angepasst, die Durchlaufgeschwindigkeit betrug 100 ms/u.

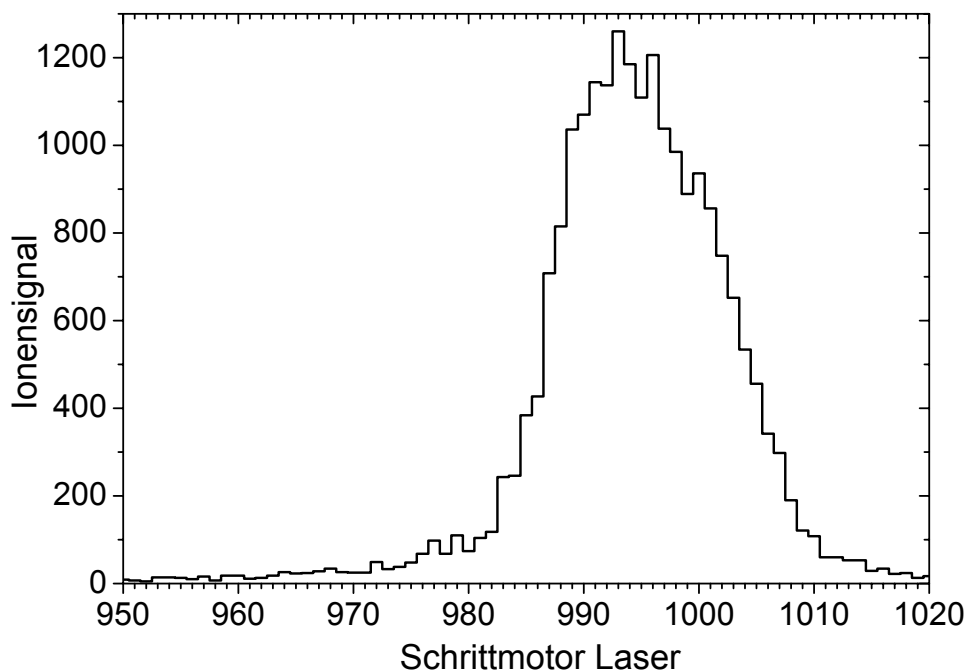


Abbildung 4.8: Zählrate in Abhängigkeit der Frequenz des Farbstofflasers (1. Schritt). Der Massenfiter ist auf 166 u (Erbium) eingestellt, das Erbium wurde vom Filament abgedampft. Die Resonanz bei #994 entspricht $21168,45 \text{ cm}^{-1}$. Ein Schrittmotorschritt entspricht 0,0084 nm.

4.2.1 Testmessungen mit einem Erbiumfilament

Zuerst wurde das Messprinzip „off-line“ (ohne einen Erbiumstrahl vom Tandembeschleuniger) getestet. Dafür wurde in der Zelle das in Abschnitt 4.1.4 beschriebene Filament montiert, von dem Erbiumatome abgedampft und durch die Laser ionisiert wurden. Die Laserionisation erfolgte nach dem in Abb. 4.6 dargestellten Anregungsschema. Das Reaktionsgas (Sauerstoff) wurde über ein Dosierventil zugegeben. Der Zellendruck (Argon) betrug bei diesen Messungen 35 mbar, wobei die elektrischen Felder dem Druck entsprechend angepasst werden mussten. Die manuell optimierten und eingestellten Spannungen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Die Filamenttemperatur wurde auf ca. 1400 °C eingestellt⁷; das entsprach einem Heizstrom von ca. 15 A und gewährleistete eine Zählrate in der Erbium-Resonanz von etwa

⁷Die Temperatur wurde mit einem Spektral-Glühfaden-Pyrometer (Keller, Mikropyrometer PB 06) bestimmt.

Tabelle 4.4: Optimierte Zellenspannungen für die Messungen mit dem Erbium-Filament (s. Abb. 4.2).

Elektrode	Potenzial [V]
Zelle	200
Düse	20
Blende 1	71
Blende 2	220
Zylinder	200
Filament	188

200 s^{-1} . Eine experimentelle Schwierigkeit bestand darin, dass die Filamenttemperatur sukzessive hochgeregelt werden musste, um die abgedampfte Teilchenzahl nahezu konstant zu halten. Dies führte aber auch zu einer vermehrten Abdampfung unerwünschter Fremd-atome und einer damit verbundenen Verunreinigung des Massenspektrums. Um dies zu unterdrücken, wurde das Filament in der Gaszelle mehrfach ohne Anwesenheit des Puffer-gases unterhalb der beobachteten Verdampfungstemperatur des Erbium hochgeheizt und Verunreinigungen abgedampft.

Auch ohne Zugabe des Reaktionsgases war in den Massenspektren neben Erbium auch Erbiumoxid zu sehen. Dies wurde aus Sauerstoffverunreinigungen in der Puffergaszelle gebildet⁸. Durch Zugabe von Sauerstoff wurde der Erbiumoxid-Anteil deutlich erhöht. Mit verschiedenen Sauerstoffdosierungen wurden die jeweiligen Erbium- und Erbiumoxidkonzentrationen gemessen, wobei in den Spektren jedoch keine eindeutige Abhängigkeit des Erbium-Erbiumoxid-Verhältnisses vom Sauerstoffgasdruck zu sehen war. Auch nach Zudrehen der Sauerstoffleitung und langem Warten reduzierte sich der Erbiumoxid-Anteil nicht mehr auf den anfänglichen Untergrundwert.

Die hohen Temperaturen des Filaments führten zu einer nicht unerheblichen Temperaturerhöhung der Puffergaszelle auf ca. $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Gleichzeitig traten – durch die hohe Filamenttemperatur begünstigt – vermutlich chemische Reaktionen des Erbiums mit dem Sauerstoff und Restgasmolekülen im Filament selbst auf. Die gemessenen Erbiumoxid-Signale wiesen zwar eine Abhängigkeit von der Laserfrequenz auf (das Erbiumoxid war resonant ionisiert), aber es wurden irreversible Veränderungen im Filament beobachtet. Die Spektren wurden im Laufe der Messungen immer wieder unsauber; kurzes und starkes Heizen unter Vakuum führte zu einer Reinigung des Filamentes, die jedoch immer häufiger durchgeführt werden musste.

Eine möglich Ursache hierfür könnte sein, dass das auf dem Filament abgeschiedene Erbium durch die hohe Temperatur mit dem beigemischten Sauerstoff zu Erbiumoxid reagiert, das dann abgedampft wird. Wird der abgedampfte Erbiumoxid- größer als der atomare Erbium-Anteil, ist eine Abhängigkeit vom eingestellten Sauerstoffdruck nicht mehr feststellbar.

Um bei deutlich niedrigeren Filamenttemperaturen arbeiten zu können, wurde anstatt des aufgedampften Erbium-Filamentes eine $4 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ große und $25 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Erbium-folie⁹ eingebaut. Damit ließen sich schon bei einem Filamentstrom von 2 A (das entspricht einer Filamenttemperatur von ca. $400 \text{ }^\circ\text{C}$) Zählraten von 200 s^{-1} in der Erbium-Resonanz

⁸Der bei den Messungen herrschende Sauerstoff-Restgasdruck wird in Kapitel 4.2.3 bestimmt.

⁹Goodfellow ER000200

erreichen.

Die Massenspektren waren gegenüber den auf Tantalblech abgeschiedenen Erbium-Filamenten deutlich reiner – im Massenbereich um das Erbium und Erbiumoxid sogar untergrundfrei, wie in Abb. 4.9 zu sehen ist. In dem in Abb. 4.10 dargestellten Streudiagramm ist die zeitliche Abhängigkeit des Ionensignals vom Laserpuls zu erkennen. Das Erbiumoxid driftet aufgrund seiner Größe mit kleiner Geschwindigkeit zur Düse und wird daher mit geringer Zeitverzögerung gegenüber dem Erbium nachgewiesen.

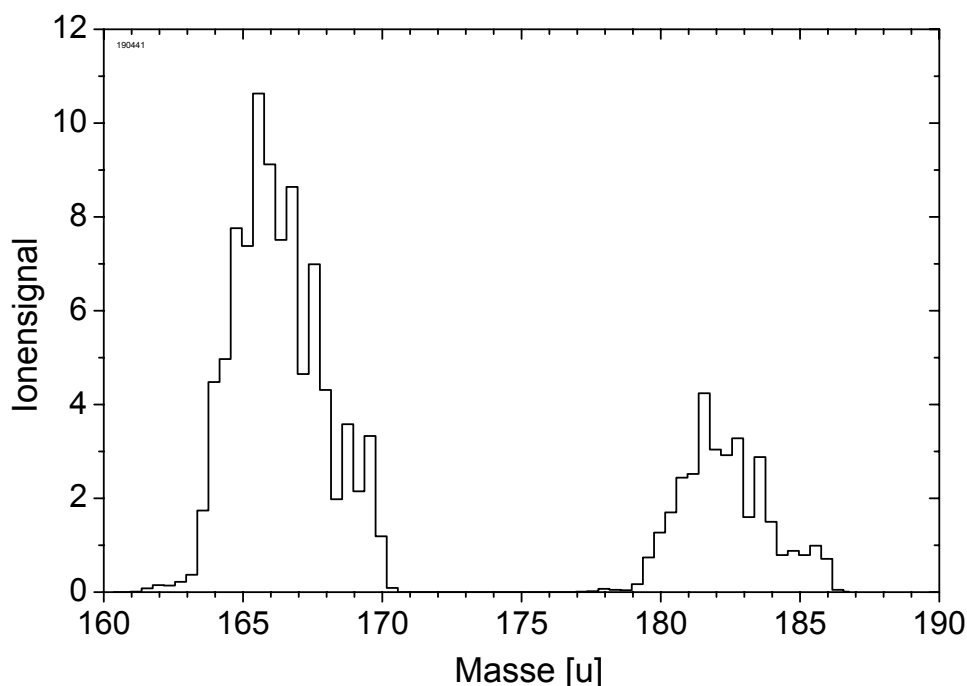


Abbildung 4.9: Massenspektrum von $^{nat}\text{Er}^+$ und $^{nat}\text{ErO}^+$. Die verschiedenen Isotope (Massen 166 - 170 u bzw. 182 - 186 u) können nicht einzeln aufgelöst werden. Das Erbium wurde von einer Erbiumfolie abgedampft und durch die Laser ionisiert.

Mit der Erbiumfolie war eine quantifizierte Bestimmung des Erbium- bzw. Erbiumoxid-Signals in Abhängigkeit des Sauerstoffdruckes ebenfalls nicht möglich. Vermutlich reichte auch die durch das neue Filament reduzierte Temperatur aus, das Erbium teilweise in Erbiumoxid zu überführen.

Kontrollierte Messungen mit den von Filament und Laser erzeugten Ionen in der Puffergaszelle waren nicht möglich. Der Grund dafür liegt sehr wahrscheinlich in den hohen Temperaturen, auf die das Filament aufgeheizt werden müssen. Unter Umständen wären Messungen möglich, wenn die Temperatur durch eine geeignete Filamentform reduziert werden könnte. Denkbar wäre z.B. ein breites Filament mit geringem elektrischen Widerstand (d.h. niedrige Temperatur), das in der Mitte deutlich verjüngt ist und so an dieser Stelle einen hohen Widerstand und damit auch eine hohe Temperatur aufweist. Die Atome würden dann lokalisiert abgedampft und die Temperaturerhöhung des Puffergases minimiert. Eine Kühlung des Puffer- und des Reaktionsgases könnte ebenso die beobachteten Effekte minimieren.

Da es wenig aussichtsreich erschien, mit Filamenten weitere Testmessungen durchzuführen, zumal bei späteren Messungen keine Filamente eingesetzt werden sollten, wurde

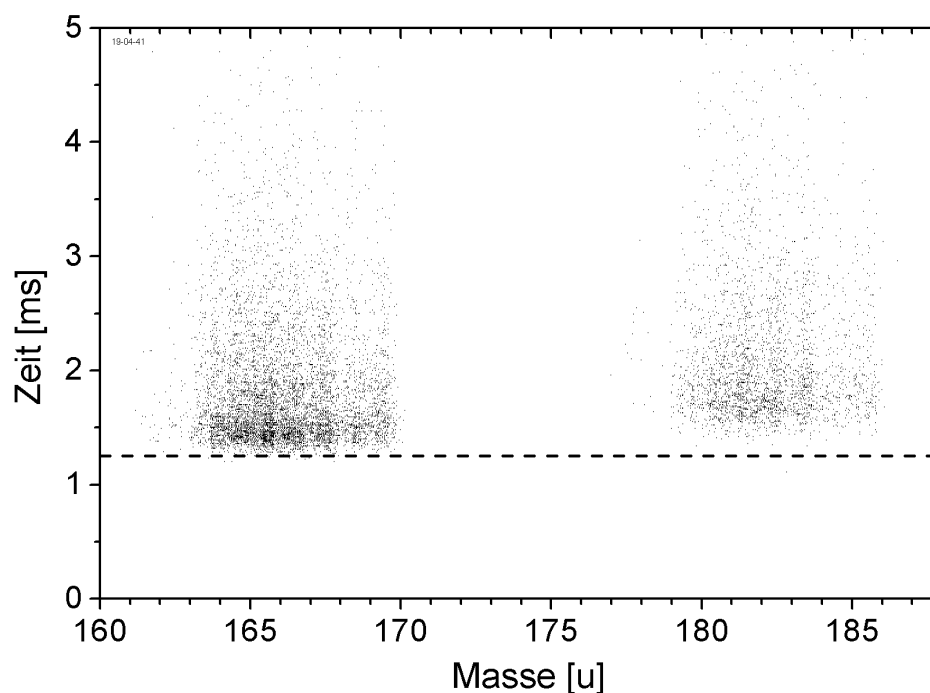


Abbildung 4.10: Streudiagramm der Messung der Reaktion $^{nat}\text{Er}^+$ mit Sauerstoff (O_2). Aufgetragen ist die Zeit über der Masse. Bei $t = 0$ ms wird der Laserpuls, der die Erbiumionen (Masse 166 - 170 u) erzeugt, eingestrahlt. Das Erbiumoxid (Masse 182 - 186 u) driftet mit kleinerer Geschwindigkeit zur Düse und wird daher mit einer Zeitverzögerung gegenüber dem Erbium nachgewiesen. Zur Verdeutlichung ist die gestrichelte Linie eingezeichnet.

auf weitere „off-line“-Messungen verzichtet. Alle folgenden Experimente zur Untersuchung ionenchemischer Reaktionen wurden mit der anfangs beschriebenen Messanordnung mit dem Erbium-Strahl des Tandem-Beschleunigers durchgeführt. Bevor diese Messungen jedoch dargestellt werden, soll an dieser Stelle noch die Fragmentation ionischer Moleküle anhand von Filament-Messungen diskutiert werden.

4.2.2 Stoßinduzierte Fragmentation ionischer Moleküle

Bei den Filamentmessungen treten neben den atomaren Ionen auch Oxide auf. Sie können auf unterschiedliche Weise gebildet werden. Dies wurde in Messungen mit einem Americium-Filament ($2,35 \cdot 10^{13}$ Atome ^{243}Am auf Tantal) untersucht. Zum einen kann sich das resonant ionisierte Americium mit Rest-Sauerstoff¹⁰ zum Americiumoxid verbinden. Zum anderen wird besonders bei hohen Filamenttemperaturen Americiumoxid direkt vom Filament abgedampft und durch den Excimer-Laser nicht-resonant ionisiert.

Stellt man den Massenfilter auf die Masse von Americiumoxid ein, so sieht man im nicht-resonanten Fall ein Ionensignal mit deutlicher Verzögerung gegenüber dem Americium, wie in Abb. 4.11c dargestellt. Dieses Signal wird durch Americiumoxid hervorgerufen, das direkt vom Filament abgedampft wird. Im resonanten Fall erhöht sich die Zählrate, da nun noch das Americiumoxid hinzukommt, das aus dem Americium mit dem Sauerstoff-Restgas reagiert. Da die Reaktion bei geringem Sauerstoffdruck auf dem Weg zur Düse

¹⁰Der in der Apparatur vorhandene Restgasdruck an Sauerstoff wurde bei den On-Line-Messungen in Kapitel 4.2.3 zu $p_{\text{O}_2,0} = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar bestimmt und sollte somit hier in vergleichbarer Größenordnung vorliegen.

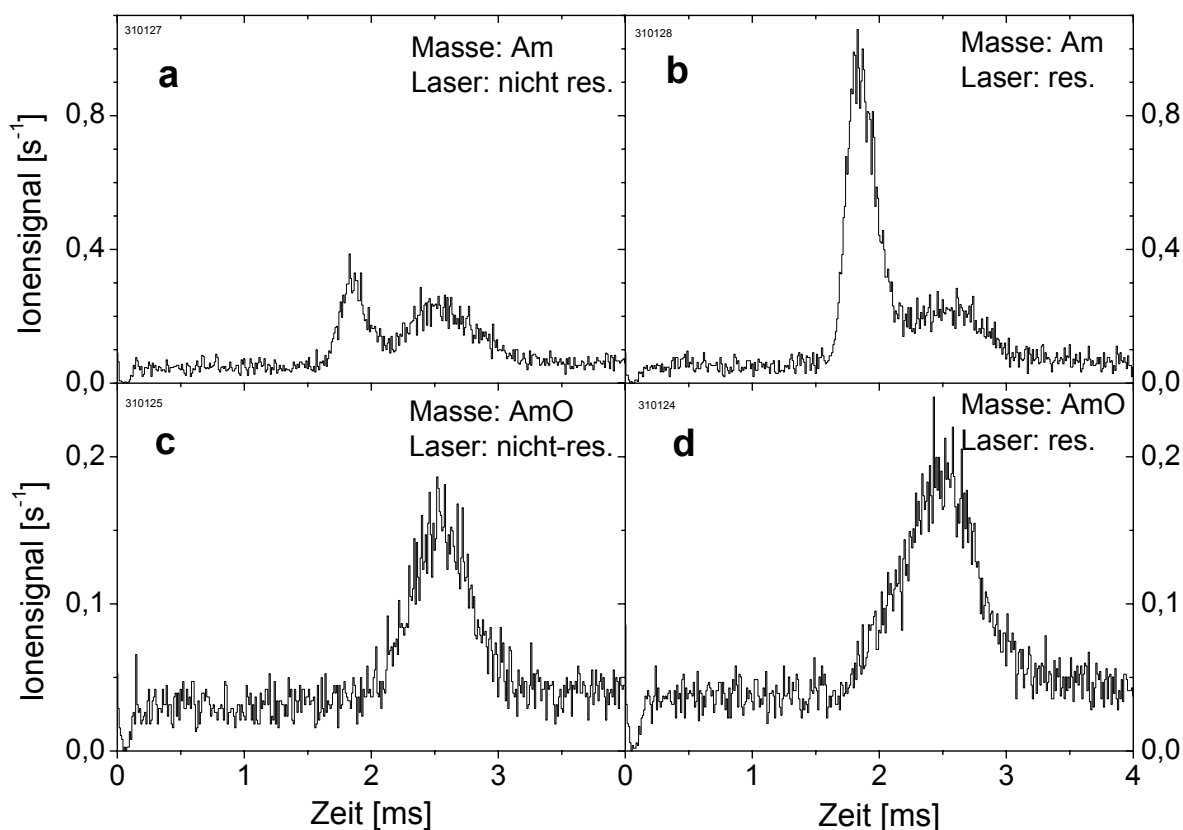


Abbildung 4.11: Zeitspektren von Americium (a und b) und Americiumoxid (c und d). In den beiden linken Bildern (a und c) wurde der Farbstofflaser nicht-resonant, rechts (b und d) mit der Americium-Resonanz eingestrahlt. Der Argondruck betrug 85 mbar.

stattfindet, ist das Ionensignal für das Americiumoxid verbreitert, s. Abb. 4.11d.

Werden dieselben Messungen durchgeführt, und ist der Massenfilter auf die Masse von Americium eingestellt, macht man eine weitere Beobachtung: Wie in Abb. 4.11a deutlich zu sehen ist, überlagert sich einem Americium-Signal ein zusätzliches Signal mit der Zeitverteilung des Americiumoxides. Offensichtlich wird an der Düse der Zelle Americiumoxid dissoziiert und das Americium nachgewiesen. Das Americium-Signal selbst kann folgendermaßen erklärt werden: Ein gewisser Anteil des Americiums wird entweder durch den Excimer-Laser nicht-resonant oder doch noch durch den außerhalb der Resonanz betriebenen Farbstofflaser ionisiert. Strahlt man den Farbstofflaser jedoch wieder auf der Resonanz ein, erhöht sich die Zählrate zu der Driftzeit, bei der das atomare Americium zu erwarten ist. Die Zählrate des später nachgewiesenen dissoziierten Americiumoxids bleibt hingegen konstant, wie in Abb. 4.11b zu sehen ist.

Bei diesen Messungen lag an der Düse ein Potential von 20 V und an der ersten Sektion des Quadrupol-Ion-Guides (s. Abb. 4.1) ein Potenzial von ca. 13 V bezüglich dem Erdpotential an. Dies entspricht einem Feldgradienten von 7 V/mm. Die Molekülionen, die mit dem Gas ausgespült werden, werden durch diese Potentialdifferenz beschleunigt und gewinnen so zusätzlich an Energie. Kommt es dann zu einem Stoß mit den Argonmolekülen und ist die zugeführte Energie größer als die Bindungsenergie im Molekül, kann das Molekül dissoziieren. Für AmO^+ ist die Bindungsenergie nicht exakt bekannt, im Bereich der Aktiniden beträgt sie ungefähr 7-8 eV [PM84]. Damit diese Energie im

Schwerpunktsystem aufgebracht werden kann, muss das AmO^+ -Molekül im Laborsystem eine kinetische Energie von mindestens 60 eV haben. Ein Stoß auf dem Weg zwischen Düse und Ion-Guide würde ausreichen, um das Molekül zu dissoziieren. Das aus der Düse ausströmende Gas expandiert mit Überschallgeschwindigkeit, bis es in einer Schockwelle auf Geschwindigkeiten kleiner der Schallgeschwindigkeit abgebremst wird [Mil88]. Um die Wahrscheinlichkeit für einen Dissoziationsstoß abzuschätzen, muss die Dichteverteilung des Gases in dieser Zone mit entsprechenden Strömungsmodellen simuliert werden. Diese aufwendigen Rechnungen wären jedoch über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus gegangen.

Beobachtet wurde die Dissoziation erst bei hohen Filamenttemperaturen, bei denen das Americium im Wesentlichen als Oxid abdampfte. Die Titanschicht war dann scheinbar schon so beschädigt, dass die Reduktion in atomares Americium kaum noch stattfand und daher fast kein atomares Americium mehr abgedampft wurde (ein ähnliches Verhalten wurde auch bei anderen Plutonium- und Erbium-Filamenten beobachtet). Dies führte zu einer sehr hohen Konzentration der Americiumoxid-Moleküle in der Zelle. Bei den ionenchemischen Untersuchungen werden die Moleküle durch Reaktionen mit den Puffergaszusätzen in deutlich kleinerer Anzahl erzeugt, gleichzeitig ist die Temperatur in der Puffergaszelle geringer als bei den Filamentmessungen. Ob auch unter diesen Bedingungen eine Dissoziation der gebildeten Moleküle auftritt, wird im folgenden Kapitel im Rahmen der Analyse der Messungen diskutiert.

4.2.3 Chemische Reaktionen mit lasererzeugten Ionen

Bei der sog. „kalten Produktion“ werden die chemischen Reaktionen mit im Puffergas thermalisierten Ionen untersucht, die nach dem Einschuss in die Zelle durch eine zweistufige Laseranregung erzeugt werden. Die Reaktionszeit der Ionen ergibt sich aus ihrer Aufenthaltszeit in der Zelle, die durch die elektrischen Felder beeinflusst werden kann. Zur Bestimmung der Reaktionszeit wurde die Ankunftszeit der Erbium-Ionen in Bezug auf den Laserpuls in Abb. 4.12 für die Messungen mit 4/16-Strahlpulsung (4 ms Strahl an / 16 ms Strahl aus) (a) und 1/19-Strahlpulsung (1 ms Strahl an / 19 ms Strahl aus) (b) dargestellt. Die mittleren Reaktionszeiten wurden über die Anpassung einer Gauß-Funktion an die Zeitverteilung zu

$$t_{416} = (2,07 \pm 0,19) \text{ ms} \quad (4/16\text{-Pulsung}), \quad (4.4)$$

$$t_{119} = (2,50 \pm 0,32) \text{ ms} \quad (1/19\text{-Pulsung}) \quad (4.5)$$

bestimmt.

Erbium - Sauerstoff

Es wurde, wie auch in den Referenzmessungen geschehen, die Reaktion $\text{Er}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ErO}^+ + \text{O}$ von Erbium mit Sauerstoff untersucht. Dazu wurden verschiedene Sauerstoff-Partialdrücke eingestellt und das Verhältnis der Ionen bestimmt. Das gemessene Ionen-signal ist proportional zur Konzentration der Ionen. In Abb. 4.13 ist neben Er^+ (166 u) und ErO^+ (182 u) auch $\text{ErO}(\text{H}_2\text{O})^+$ (200 u) zu sehen. Die Kenntnis darüber, ob das $\text{ErO}(\text{H}_2\text{O})^+$ in einem zweiten Reaktionskanal mit Erbium gebildet wurde, oder ob es sich um eine Folgereaktion des ErO^+ mit H_2O handelt, ist hierbei entscheidend. Im Falle eines

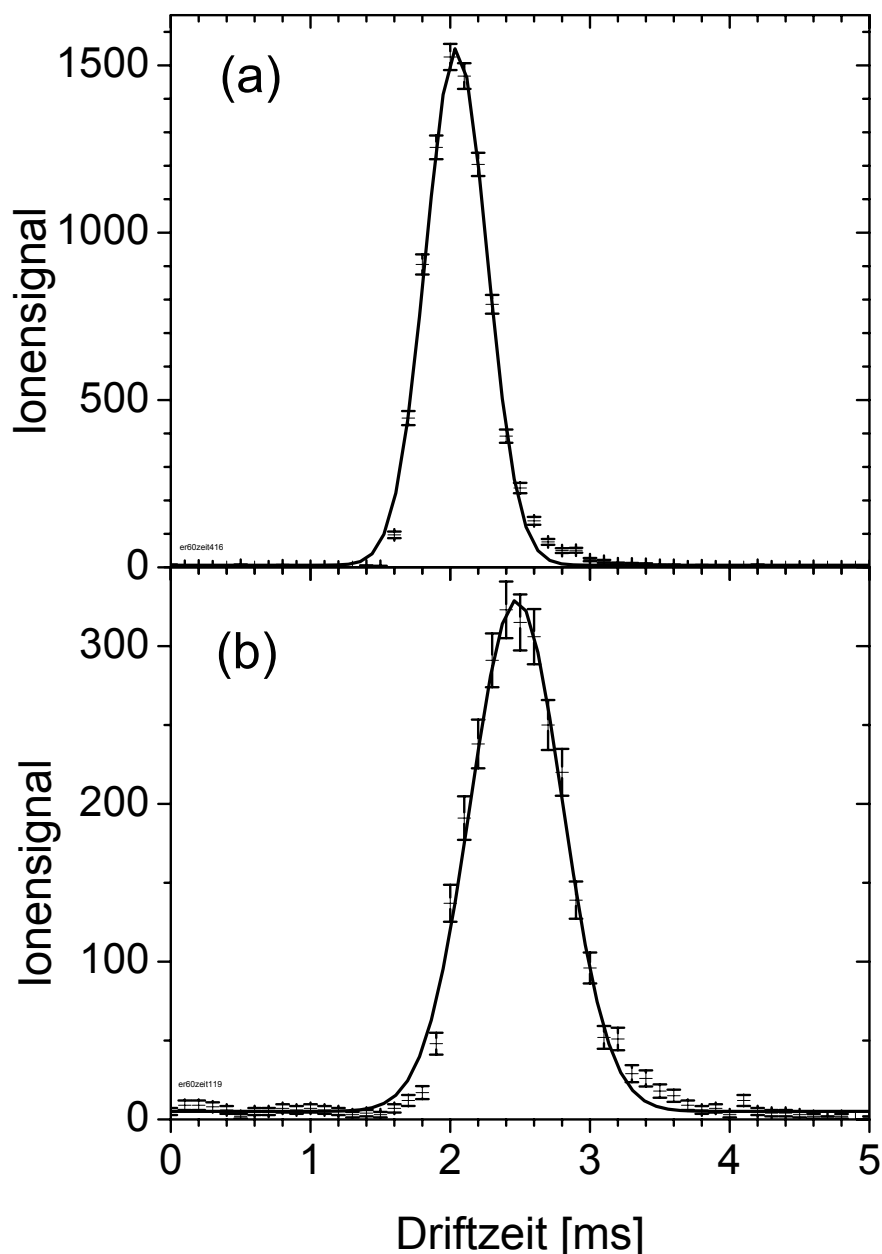


Abbildung 4.12: Zeitverteilung der Erbium-Ionen bei (a) 4/16-Pulsung (4 ms Strahl an / 16 ms Strahl aus) und (b) 1/19-Pulsung (1 ms Strahl an / 19 ms Strahl aus). Der Laserpuls liegt bei $t = 0$. Angepasst an die Zeitverteilung ist eine Gauß-Funktion mit den Parametern $t_0 = (2,069 \pm 0,003)$ ms und $\sigma = (0,194 \pm 0,001)$ ms (a) bzw. $t_0 = (2,50 \pm 0,01)$ ms und $\sigma = (0,32 \pm 0,01)$ ms (b).

zweiten Reaktionskanals kann die Reaktionskonstante nicht nach Gl. (2.5) bestimmt werden, da die Abnahme der Erbiumkonzentration von zwei Reaktionspartnern gleichzeitig (O_2 und H_2O) abhängen würde. Eine Folgereaktion des ErO^+ in $ErO(H_2O)^+$ beeinflusst jedoch nicht die zu untersuchende Reaktion von Erbium in Erbiumoxid. Aus Abb. 4.14 ist ersichtlich, dass das Verhältnis von ErO^+ zu der Summe von ErO^+ und $ErO(H_2O)^+$ als Funktion des Sauerstoffdrucks konstant ist. Das bedeutet, das $ErO(H_2O)^+$ ist ein Folgeprodukt des ErO^+ , das vermutlich mit Verunreinigungen durch Wasser in der Apparatur

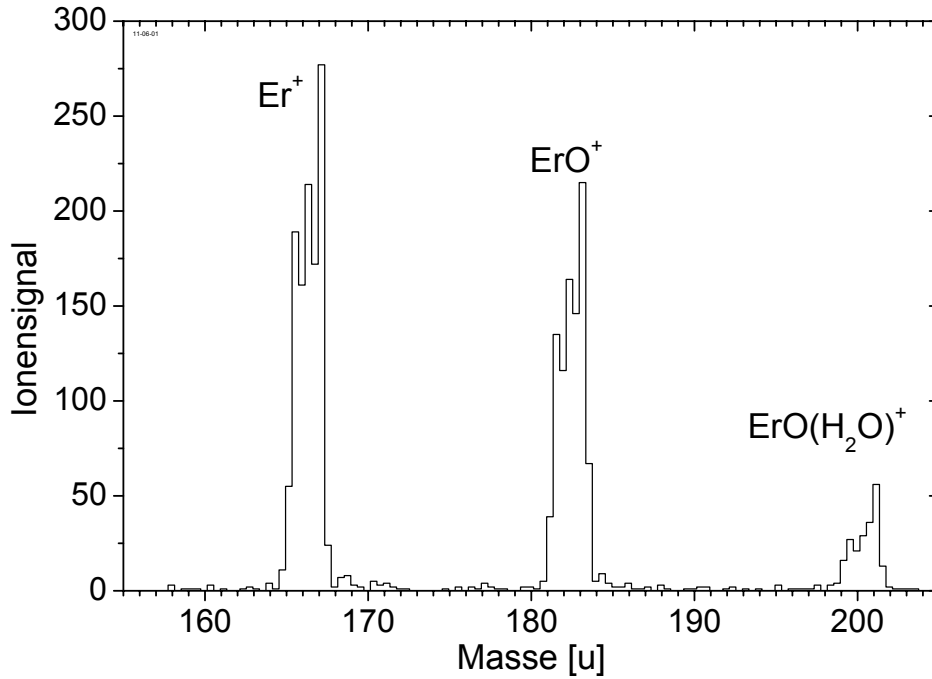


Abbildung 4.13: $\text{Er}^+ + \text{O}_2$ -Massenspektrum. Eingeschossen wurde das Isotop $^{166}\text{Er}^+$; bei 182 u ist ErO^+ und bei 200 u $\text{ErO}(\text{H}_2\text{O})^+$ zu sehen. Die Messungen wurden bei einem Sauerstoffdruck $p_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ mbar, einem Zellendruck von 60 mbar Ar und einer Strahl-Pulsung von 4/16 durchgeführt.

gemäß



gebildet wird. Bei der Bestimmung des Ionenverhältnisses muss das $\text{ErO}(\text{H}_2\text{O})^+$ dem ErO^+ zugerechnet werden. Aus dem in Abb. 4.14 dargestellten exponentiellen Abfalls des Er^+ zu $(\text{Er}^+ + \text{ErO}^+ + \text{ErO}(\text{H}_2\text{O})^+)$ -Verhältnisses über dem Reaktionsgasdruck wurde die Reaktionskonstante $k_{\text{Er}^+ + \text{O}_2} = (3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ bestimmt.

Eine entsprechende Auswertung der in Abb. 4.15 dargestellten Messergebnisse mit 1/19-Pulsung ergab eine Reaktionskonstante von $k_{\text{Er}^+ + \text{O}_2} = (2,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$. Aufgrund der veränderten Zeitstruktur war die Ionenausbeute nach der Laserionisierung geringer, was zu dem gegenüber den Messungen bei 4/16-Pulsung größeren Fehler führte.

Die Reaktionskonstanten beider Messserien wurden gewichtet gemittelt. Für die Reaktion von Erbium mit Sauerstoff ergibt sich somit eine Reaktionskonstante

$$k_{\text{Er}^+ + \text{O}_2} = (3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s}). \quad (4.8)$$

Bei den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Testmessungen mit dem Americium-Filament wurde das Fragmentieren bereits gebildeter Americiumoxid-Moleküle beobachtet. Es muss

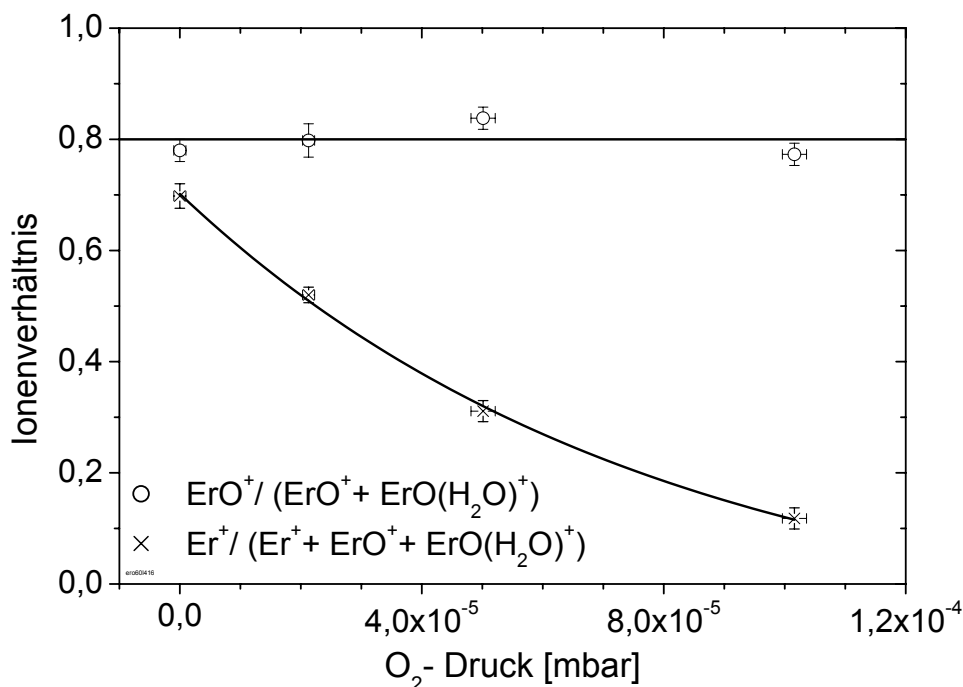


Abbildung 4.14: Intensitätsverhältnis von Er^+ zu $(\text{Er}^+ + \text{ErO}^+ + \text{ErO}(\text{H}_2\text{O})^+)$ als Funktion des O_2 -Gasdrucks (\times). Die Messungen wurden bei einem Zellendruck von 60 mbar Ar und einer Strahl-Pulsung von 4/16 durchgeführt. Das Verhältnis von ErO^+ zu $(\text{ErO}^+ + \text{ErO}(\text{H}_2\text{O})^+)$ hängt nicht vom eingestellten Sauerstoffdruck ab (\circ).

analysiert werden, ob dies auch bei den Erbiummessungen auftritt und gegebenenfalls in den Auswertungen berücksichtigt werden muss. Mit den jeweiligen Zeitspektren erhält man die Information, ob und welcher Anteil der Moleküle dissoziiert, so dass fälschlich gemessene atomare Ionen gegebenenfalls dem Oxid zugerechnet werden können. Bei allen Messungen mit eingeschossenem Erbiumstrahl wurde jedoch keine Dissoziation der ErO^+ -Moleküle beobachtet. In Abb. 4.16 sind Er^+ - und ErO^+ -Zeitspektren nach Zugabe von $(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ mbar Sauerstoff dargestellt. Eine Überlagerung des Er^+ -Signals durch dissoziiertes ErO^+ , wie es für Am^+ und AmO^+ in Abb. 4.11b zu beobachten war, ist nicht zu erkennen. Bei allen Messungen in der Puffergaszelle wurden die Zeitspektren in gleicher Weise analysiert, ohne eine Dissoziation zu beobachten.

Dass die Dissoziation bei den Messungen mit Americium beobachtet wurde, aber andererseits bei den Messungen mit dem Erbiumstrahl nicht auftrat, kann in den unterschiedlichen Experimentbedingungen begründet sein. Bei den Erbium-Messungen war der Feldgradient zwischen Düse und Ion-Guide wegen der höheren Düsenspannung von 30 V mit 17 V/mm größer als bei den Americiummessungen; der Zellendruck mit 60 mbar Argon war jedoch kleiner ($p = 85$ mbar bei den Americiummessungen), was die Strömungsverhältnisse hinter der Düse beeinflusst. Die Bindungsenergie für ErO^+ ist mit 6,4 eV [DMB86] in vergleichbarer Größe wie die der Sauerstoffbindungen in den Aktiniden. Ein entscheidender Unterschied beider Messungen war die Erzeugung des Oxids. Bei den Erbiummessungen entstand das Oxid durch Reaktion mit Sauerstoff, während bei den Filamentmessungen kein Sauerstoff beigesetzt wurde und das Americiumoxid in hoher Konzentration direkt vom Filament abdampfte.

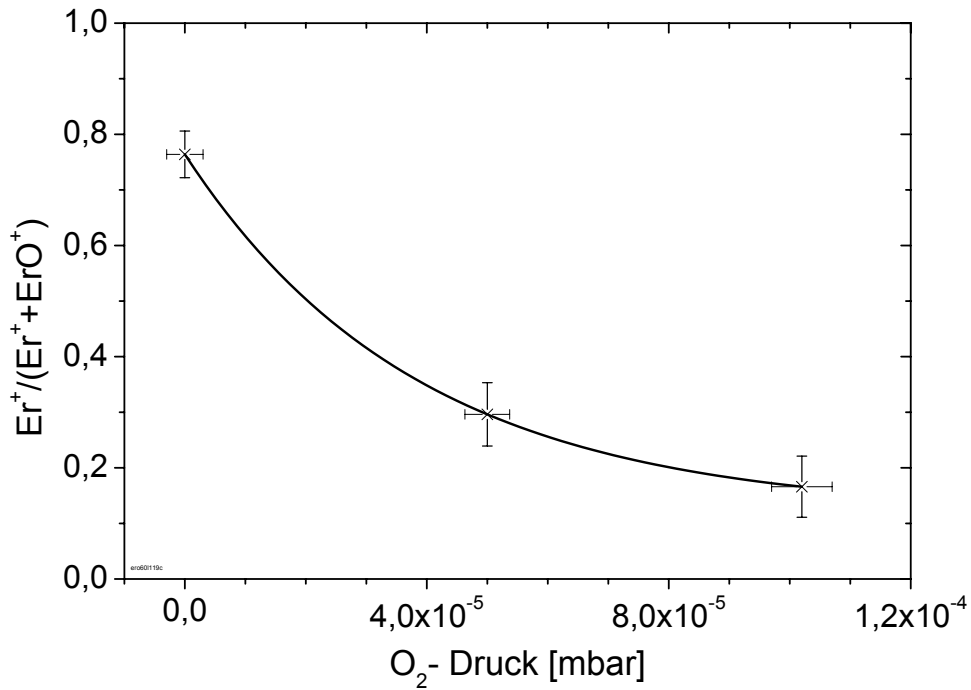


Abbildung 4.15: Intensitätsverhältnis von Er^+ zu $(\text{Er}^+ + \text{ErO}^+)$ als Funktion des O_2 -Gasdrucks. Die relativ großen Unsicherheiten resultieren aus der geringen Zählrate der laserionisierten Erbiumatome bei der 1/19-Pulsung. Die Messungen wurden bei einem Zellendruck von 60 mbar Ar durchgeführt.

Bestimmung des Sauerstoff-Restgasdrucks

In Abb. 4.14 wird deutlich, dass auch bei nicht zugegebenen Sauerstoffdruck eine Reaktion stattfand. Offensichtlich existiert in der Puffergaszelle ein Sauerstoffrestgasdruck $p_{\text{O}_2,0}$, der unabhängig von dem eingestellten Reaktionsgasdruck ist. Aus den Parametern der Funktionsanpassung kann dieser Restgasdruck berechnet werden. Mit dem Ansatz $\frac{[\text{Er}^+]}{[\text{Er}^+] + [\text{ErO}^+]} = e^{-(p+p_{\text{O}_2,0})c}$ folgt $c = (1,78 \pm 0,11) \cdot 10^4 \text{ mbar}^{-1}$ und

$$p_{\text{O}_2,0} = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ mbar}. \quad (4.9)$$

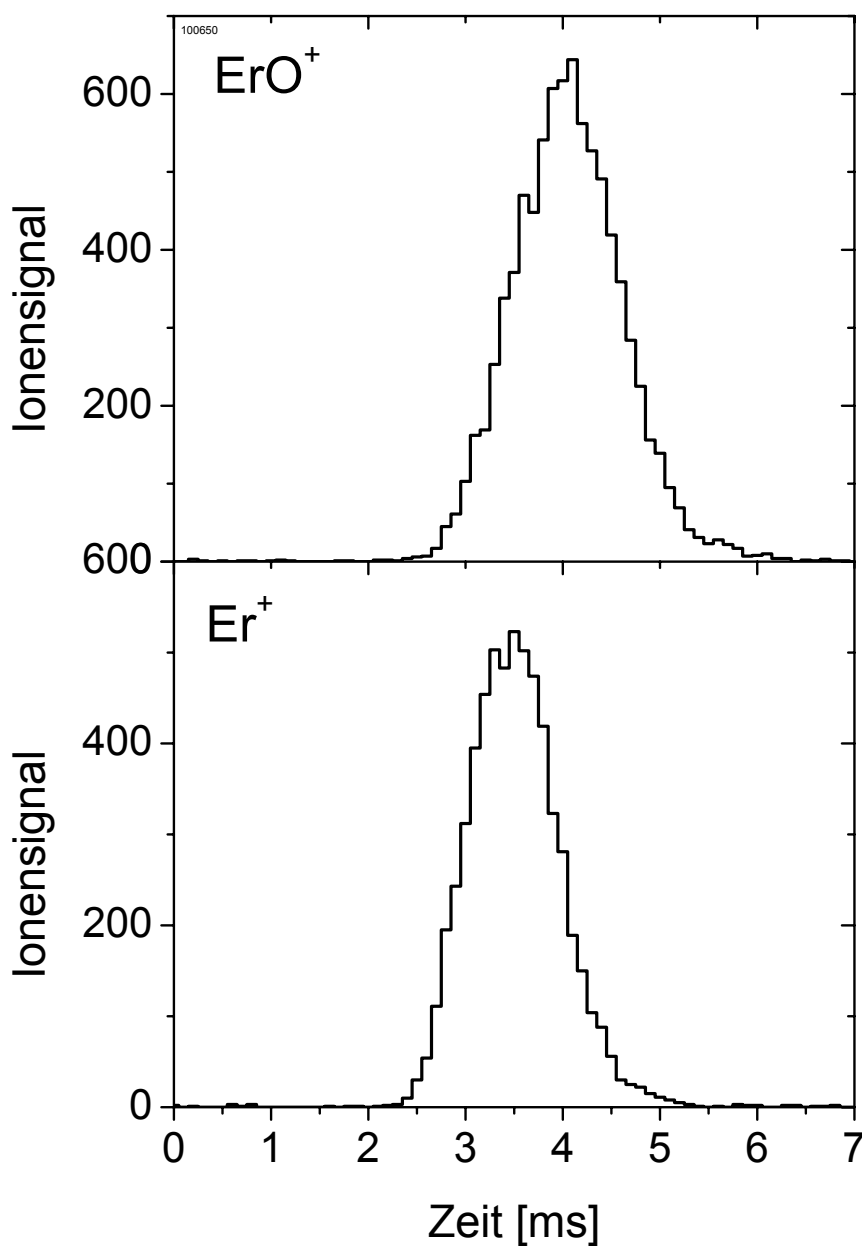


Abbildung 4.16: Zeitspektren von Erbium und Erbiumoxid. Gemessen wurde bei einem Sauerstoffdruck von $(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ mbar in 60 mbar Ar. Das $^{166}\text{Er}^+$ wurde in die Zelle eingeschossen und bei $t = 0$ mit den Lasern ionisiert. Eine Dissoziation des ErO^+ in Er^+ und O, die die Zeitstruktur des Er^+ -Signals beeinflussen würde, ist nicht zu beobachten.

Erbium - Methan

In Abb. 4.17 ist das Ergebnis der Reaktion von Erbium mit Methan dargestellt. Selbst bei einem eingestellten Methandruck von $p_{CH_4} = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ mbar und einer Reaktionszeit von $t = 2$ ms konnte keine Reaktion zu $ErCH_2^+$ beobachtet werden. Geht man für $ErCH_2^+$ von einer ähnlichen Driftzeit wie für ErO^+ oder $ErC_4H_6^+$ aus, so wäre ein $ErCH_2^+$ -Signal in einem Zeitfenster zwischen 15 ms und 17 ms zu erwarten. Aber auch außerhalb dieses Zeitbereichs ist auf der Masse des $ErCH_2^+$ keine erhöhtes Signal zu erkennen. Wertet man das Untergrundsignal vollständig als $ErCH_2^+$ -Signal, so ergibt sich für die Reaktionskonstante der Erbium-Methan-Reaktion eine Obergrenze von

$$k_{Er+CH_4} \leq 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s}).$$

Dies entspricht einem Verhältnis

$$\frac{k_{Er+CH_4}}{k_{Er+CH_4,ADO}} \leq 2 \cdot 10^{-8}.$$

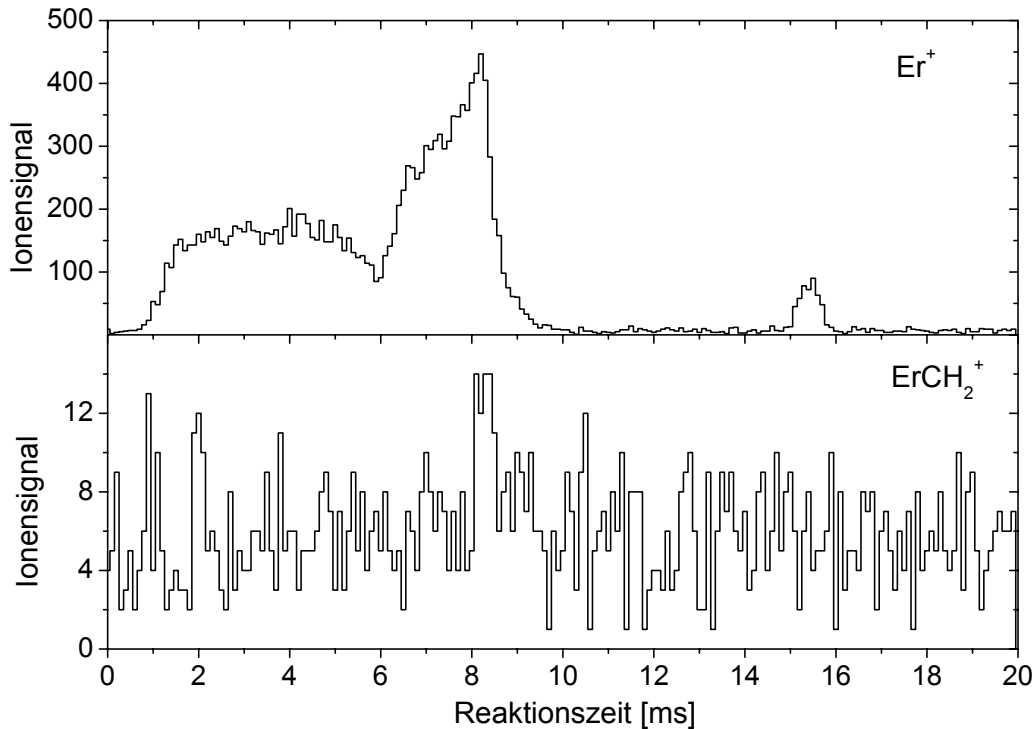
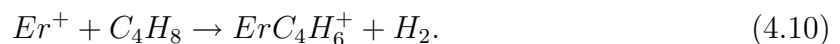


Abbildung 4.17: Zeitspektrum von Er^+ bzw. $ErCH_2^+$. Bei 13 ms wurden die Laserpulse eingestrahlt. Gemessen wurde bei einem Reaktionsgasdruck $p_{CH_4} = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ mbar. Der Strahl war während der ersten 4 ms angeschaltet. Der Zellendruck betrug 60 mbar Ar, die Reaktionszeit $t = (2,07 \pm 0,19)$ ms. Dargestellt ist die Summe aller mit diesen Parametern durchgeführten Messungen.

Erbium - Butylen

Untersucht wurde auch die Reaktion von Erbium mit Butylen (C_4H_8):



In Abb. 4.18 ist ein Massenspektrum nach der Zugabe von $(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ mbar Butylen dargestellt. Neben dem Reaktionsprodukt ErC_4H_6^+ ist auch ErO^+ in den Spektren zu sehen. Dies resultiert aus den Sauerstoff-Verunreinigungen in der Zelle. Trotz der hohen Butylenkonzentration hat nur ein geringer Teil des Er^+ zu ErC_4H_6^+ reagiert. Bei der Reaktionszeit von $t = 2,07$ ms und der in den ICR-Messungen bestimmten Reaktionskonstante $k_{\text{Er}^+ + \text{C}_4\text{H}_8} = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ hätte sich ein Verhältnis von $\text{Er}^+ / (\text{Er}^+ + \text{ErC}_4\text{H}_6^+) = 0,24$ ergeben müssen, welches durch die parallel auftretende Reaktion von Er^+ zu ErO^+ zusätzlich reduziert sein müsste. Tatsächlich wurde jedoch ein Verhältnis von $0,74 \pm 0,03$ beobachtet. Diese Diskrepanz lässt sich nur dadurch erklären, dass ein großer Teil des zugegebenen Butylens nicht mehr für die Reaktion mit Erbium zur Verfügung stand. Dies kann der Fall sein, wenn das Butylen mit anderen Reaktionspartnern Verbindungen bildet. Betrachtet man nicht nur das laserionisierte Erbium mit seinen Reaktionsprodukten, sondern (wie in Abb. 4.19 dargestellt) ein Massenspektrum aller Ionen, so beobachtet man eine Vielzahl Ionen unterschiedlicher Massen. Aus dem in Abb. 4.20 dargestellten Streudiagramm ist ersichtlich, dass diese Ionen keine Abhängigkeit vom Laserpuls, der bei $t = 13$ ms eingestrahlt wurde, zeigen. Es muss sich daher um Verbindungen des Butylens mit Verunreinigungen in der Zelle handeln, die vom Excimer-Laser ionisiert wurden. Solche Verunreinigungen wurden des öfteren nach der Beigabe von Kohlenwasserstoffen beobachtet. Da die tatsächliche Menge des Butylens, das eine Reaktion mit Erbium eingeht, nicht bestimmt werden kann, ist die Messung einer Reaktionskonstante nicht möglich.

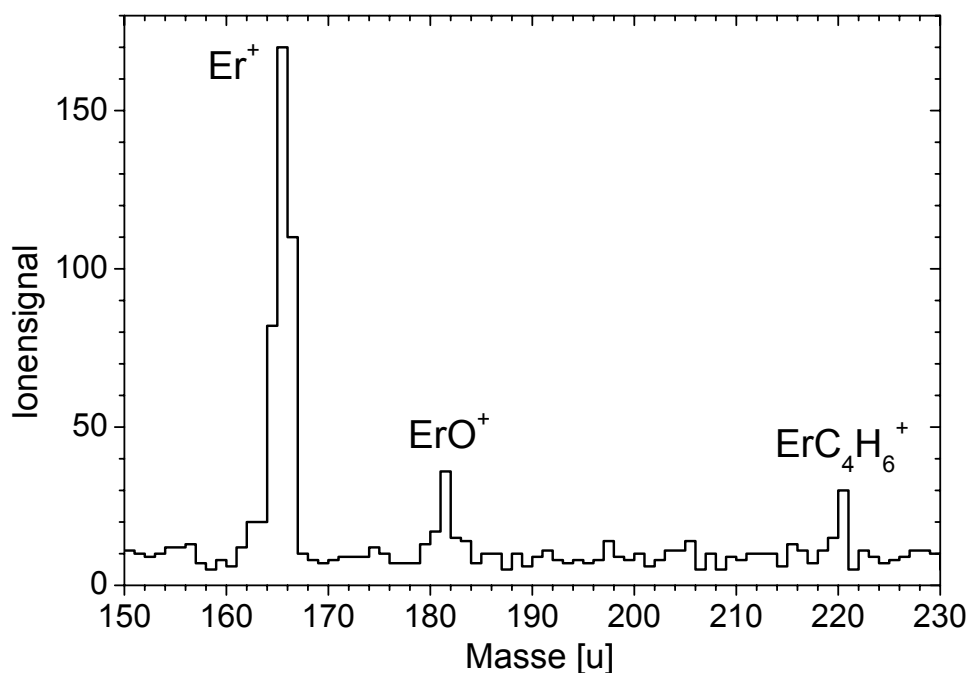


Abbildung 4.18: Massenspektrum von Er^+ nach Zugabe von $p = (2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ mbar Butylen (C_4H_8). Der Zellendruck betrug 60 mbar Ar. Neben Er^+ (166 u) ist ErO^+ (182 u) zu sehen. Dargestellt sind Ionensignale in einem Zeitfenster von 2 bis 5 ms nach den Laserpulsen.

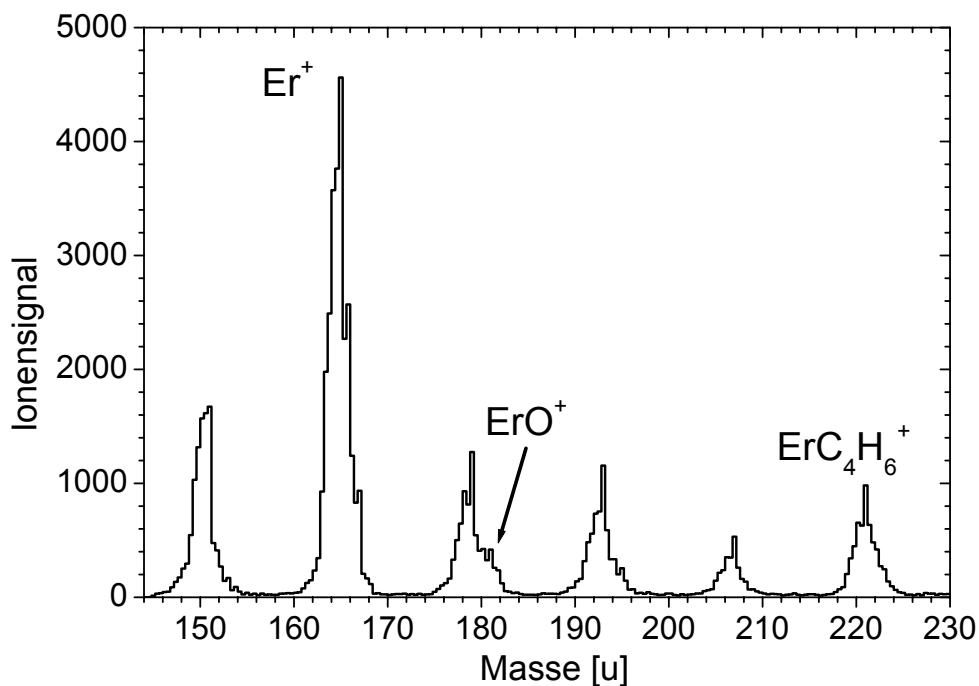


Abbildung 4.19: Massenspektrum von Er^+ nach Zugabe von $p = (2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ mbar Butylen (C_4H_8). Der Zellendruck betrug 60 mbar Ar. Neben Er^+ (166 u) ist ErO^+ (182 u) zu sehen. ErC_4H_6^+ (221 u) wird von unbekanntem Verunreinigungen überlagert. Dargestellt sind alle Ionensignale während des gesamten Messzyklus (20 ms).

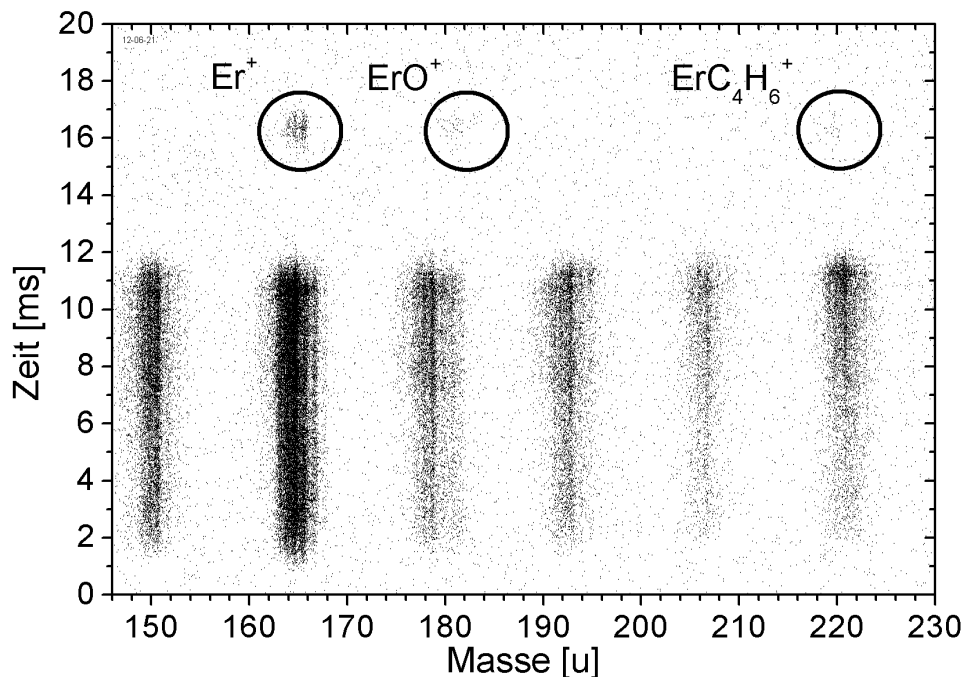


Abbildung 4.20: Streudiagramm von Er^+ nach Zugabe von $p = (2,3 \pm 0,1)$ mbar Butylen (C_4H_8). Aufgetragen ist die Reaktionszeit über der Masse. Von $t = 0$ bis 4 ms wurde Erbium in die Zelle eingeschossen. Der Zellendruck betrug 60 mbar Ar. Das markierte ErO^+ (182 u) und ErC_4H_6^+ (221 u) zeigt eine zeitliche Abhängigkeit vom Laserpuls bei $t = 13$ ms. D.h. es stammt aus Reaktionen mit resonant ionisierten Er^+ (166 u). Die anderen (unbekannten) Massen zeigen keine Laserabhängigkeit und sind daher keine Reaktionsprodukte des Er^+ .

4.2.4 Chemische Reaktionen mit direkt eingeschossenen Ionen

Bei der „heißen Produktion“ wurden chemische Reaktionen mit direkt eingeschossenen Ionen durchgeführt. Die Ionen werden nicht mehr an einem durch das ausgeleuchtete Laservolumen definierten Ort erzeugt, sondern sind nach dem Thermalisieren räumlich in der Zelle verteilt. Demzufolge benötigen sie unterschiedlich lange Zeiten für den Weg zur Düse. Da eine Messung so Reaktionen mit verschiedenen Reaktionszeiten beinhaltet, kann die Reaktionskonstante bestimmt werden, ohne dass bei den Messungen der Reaktionsgasdruck verändert werden muss. Dividiert man die Zeitverteilungen von Er^+ durch die Summe von Er^+ und seiner Endprodukte (z.B. ErO^+) so sollte sich ein exponentieller Abfall ergeben. Voraussetzung für die Bestimmung der Reaktionskonstante ist jedoch, dass der Druck des Reaktionsgases sehr genau bekannt ist. Dieser konnte anhand der Messungen an den laserionisierten Ionen in Kapitel 4.2.3 bestimmt werden (s. Gl. (4.9)). Außerdem müssen die Zellenpotenziale bei Einstrahlung der Ionen in die Zelle stabil sein.

Erbium - Sauerstoff

Die Reaktion von Erbium mit Sauerstoff ($\text{Er}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ErO}^+ + \text{O}$) wurde bei verschiedenen Sauerstoffdrücken gemessen. In Abb. 4.21 ist die Zeitverteilung von Er^+ und ErO^+ bei einem Sauerstoffdruck $p_{\text{O}_2} = (7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ mbar dargestellt.

In der Zeitverteilung von Er^+ ist nach ca. 1 ms ein Signalanstieg zu beobachten, die ersten Ionen erreichen in dieser Zeit die Düse. Der Ionenstrahl vom Beschleuniger ist 1 ms an- und 19 ms ausgeschaltet (1/19-Pulsung), wobei die zuletzt eingeschossenen Ionen wegen ihrer Transportzeit frühestens bei ca. 2 ms nachgewiesen werden können. In der Er^+ -Zeitverteilung ist während der Einschussphase (wegen der Transportzeit der Ionen im Zeitspektrum in Abb. 4.21 bei ca. 1 bis 2 ms) eine deutliche Zählratenzunahme zu erkennen. Während der Strahl-An-Phase können die Potenziale in der Zelle durch den eingeschossenen Ionenstrahl gestört werden, so dass sich die elektrischen Felder verändern. Dieser, in früheren Messungen schon beobachtete, Effekt klingt nach Abschalten des Ionenstrahls relativ schnell ab. Zur Bestimmung der Reaktionskonstante wurde an das in Abb. 4.21 aufgetragene Verhältnis von Er^+ zu ($\text{Er}^+ + \text{ErO}^+$) eine Exponentialfunktion angepasst. Für die Kurvenanpassung wurde der Zeitbereich (3 bis 6,9 ms) gewählt, in dem das Ausspülen der Ionen nicht durch den eingeschalteten Ionenstrahl gestört wurde. In der Er^+ -Zeitverteilung ist ab spätestens 3 ms eine gleichmäßige (exponentielle) Abnahme des Er^+ -Signals zu erkennen. Ab ca. 8 ms sind die Er^+ - und ErO^+ -Ionen fast vollständig aus der Zelle extrahiert. Um den Fehler bei der Divisionsbildung gering zu halten, wurden schon die Zeiten größer 6,9 ms bei der Kurvenanpassung nicht mehr berücksichtigt.

In Abb. 4.22 sind die Reaktionskonstanten aller Messungen von Erbium mit Sauerstoff bei verschiedenen Sauerstoffdrücken zusammengefasst dargestellt. Zusätzlich zu den Messungen mit 1/19-Pulsung (1 ms Strahl an / 19 ms Strahl aus) wurden auch die mit 4/16-Pulsung ausgewertet. Der fehlergewichtete Mittelwert über alle Messungen beträgt $k = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$ cm³/ (Molekül·s).

Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel mit den ICR-Messungen verglichen und die Verwendungsmöglichkeit der Puffergaszelle zur Untersuchung ionenchemischer Reaktionen diskutiert.

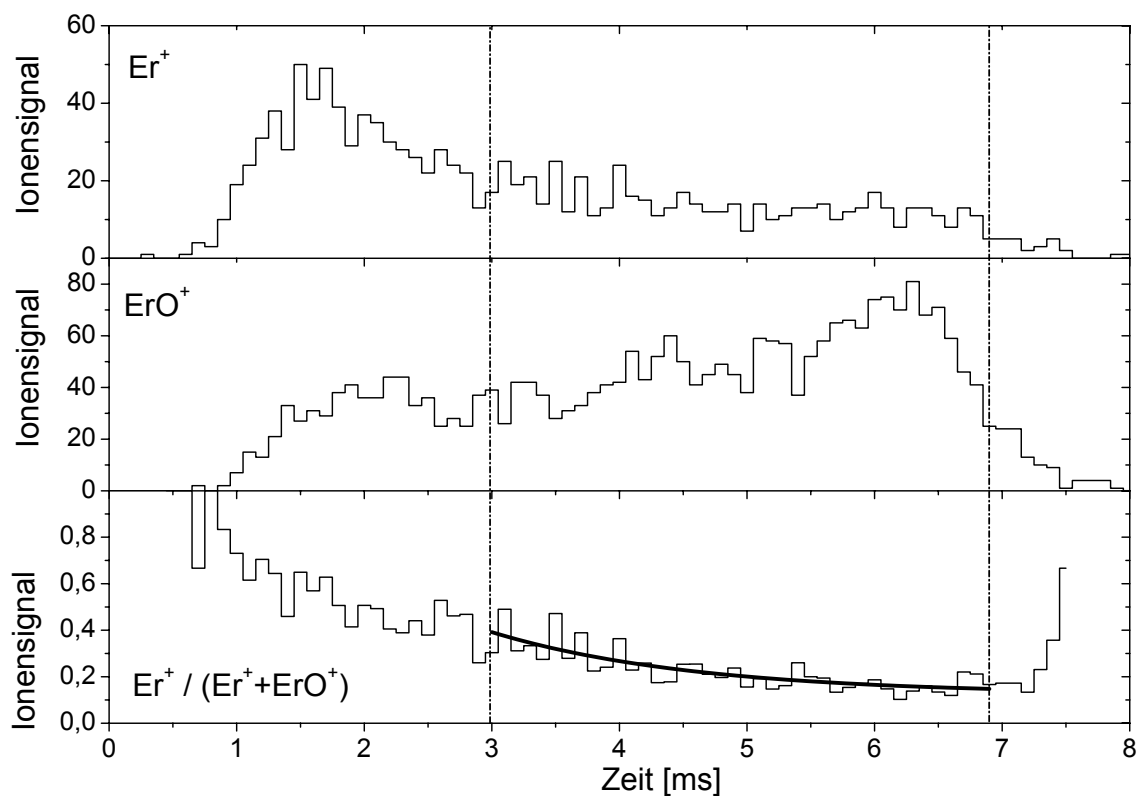


Abbildung 4.21: Zeitspektrum von Er^+ bzw. ErO^+ für die Reaktion mit direkt eingeschossenen Er^+ -Ionen. Gemessen wurde bei einem Reaktionsgasdruck $p_{\text{O}_2} = (7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ mbar mit 1/19-Pulsung. Der Zellendruck betrug 60 mbar Ar. Im unteren Grafen wurde an das Verhältnis der Er^+ zu $(\text{Er}^+ + \text{ErO}^+)$ -Zeitverteilungen ein exponentieller Abfall angepasst.

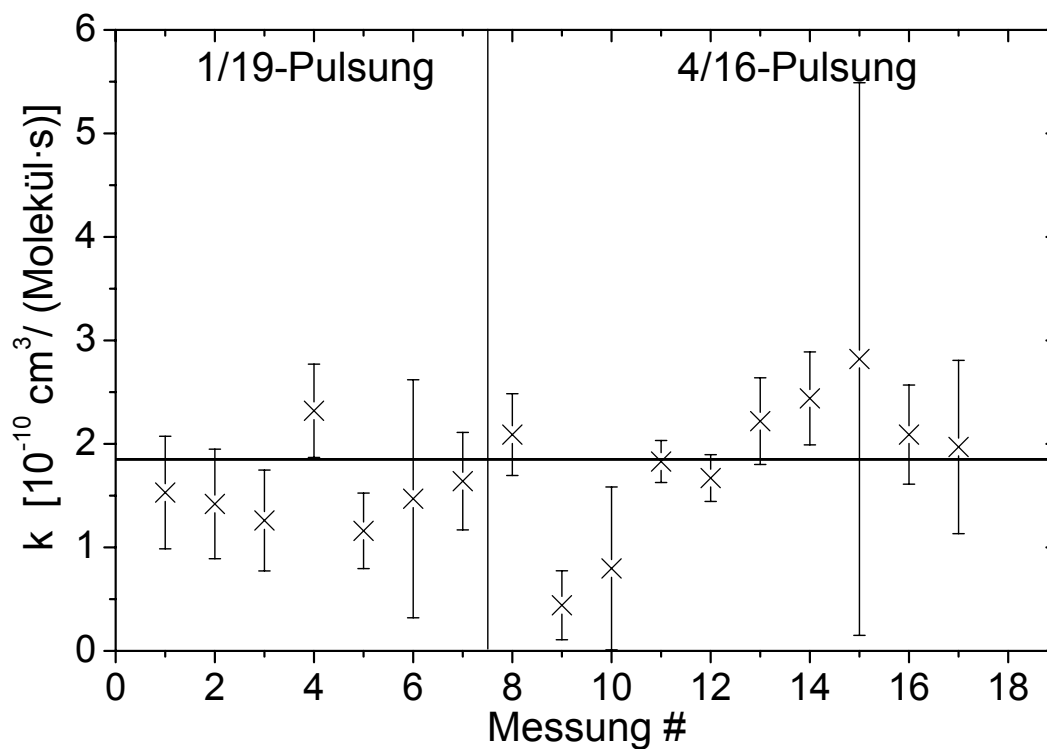


Abbildung 4.22: Reaktionskonstante k der Reaktion $\text{Er}^+ + \text{O}_2$ für direkt eingeschossene Ionen. Die Reaktionskonstante wurde für die einzelnen Messungen getrennt bestimmt und anschließend über alle Werte gemittelt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Sauerstoffdrücken bei 1/19-Pulsung und 4/16-Pulsung durchgeführt. Aufgetragen in Einheiten von $10^{-10} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s})$.

Kapitel 5

Diskussion der Ionenchemie in der Puffergaszelle

Ziel der Untersuchungen war, beurteilen zu können, ob in der Puffergaszelle ionenchemische Reaktionen studiert und ihre Reaktionskonstanten gemessen werden können. Dazu wurden die gleichen ionenchemischen Reaktionen in dem Fourier-Transform Massenspektrometer und in der Puffergaszelle untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse gegenübergestellt. Die Untersuchungen richteten sich auf zwei Aspekte: Zum einen kann das Puffergas, z.B. durch Dreikörperstöße, die Reaktion beeinflussen, was an den Reaktionen mit laserionisierten Erbiumionen studiert werden konnte. Zum anderen kann der Energieverlust der abgestoppten Ionen die Umgebung, in der die ionenchemische Reaktion stattfindet, verändern, beispielsweise durch lokale Temperaturerhöhung des Puffergases oder durch Plasmabildung. Der Einfluss des Ionenstrahls auf die Reaktion konnte an den ionenchemischen Reaktionen mit direkt eingeschossenen Ionen untersucht werden. Beides wird im Folgenden getrennt voneinander diskutiert.

5.1 Reaktionen mit eingeschossenen laserionisierten Ionen

In Tabelle 5.1 sind noch einmal alle gemessenen Reaktionskonstanten gegenübergestellt. Vergleicht man die Ergebnisse der ionenchemischen Untersuchungen in der Puffergaszelle mit denen der ICR-Messung, so stimmen die ermittelten Reaktionskonstanten für die Reaktion Erbium mit Sauerstoff innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein. Bei den Messungen von Erbium mit Methan konnte in beiden Fällen keine Reaktion festgestellt werden. Eine Reaktion von Erbium mit Butylen konnte in der Puffergaszelle – wie auch bei der ICR-Messung – beobachtet werden, wobei die Bestimmung der Reaktionskonstante in der Puffergaszellen-Messung nicht möglich war, da das Butylen eine Vielzahl unkontrollierbarer Reaktionen mit Verunreinigungen in der Puffergaszelle und im Puffergas einging. Die chemischen Untersuchungen an Ionen, die mit dem Laser in der Puffergaszelle ionisiert wurden, führt zu den gleichen Ergebnissen wie die – wohldefinierten – ICR-Messungen. Die Anwesenheit des Puffergases hat keinen Einfluss auf die ionenchemische Reaktion. Bei einem Argondruck von 60 mbar kommt es zu keiner beobachtbaren Zahl von Stößen der Argonatome mit den Reaktionspartnern, die genügend Energie übertragen, um gebildete Moleküle zu dissoziieren oder den Ablauf der Reaktion zu beeinflussen.

Bei allen Messungen muss jedoch sichergestellt werden, dass nicht verschiedene Reak-

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung der Reaktionskonstanten ICR – Puffergaszelle. Aufgelistet ist die Reaktionskonstante k in $[cm^3/(Molekül \cdot s)]$. Die Messungen in der Puffergaszelle beziehen sich auf lasererzeugte Ionen. †Eine Reaktion wurde beobachtet, die Bestimmung der Reaktionskonstante war jedoch nicht möglich.

Reaktion	ICR-Messung	Puffergaszelle
$Er^+ + O_2$	$(3,57 \pm 0,28) \cdot 10^{-10}$	$(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$
$Er^+ + CH_4$	$\leq 6,3 \cdot 10^{-15}$	$\leq 2 \cdot 10^{-17}$
$Er^+ + C_4H_8$	$(1,30 \pm 0,14) \cdot 10^{-10}$	†

tionen gleichzeitig auftreten. Dies ist in der ICR im Allgemeinen kein Problem, da hier von vornherein saubere Bedingungen vorliegen und etwaige Verunreinigungen sehr leicht aus der Zelle entfernt werden können. In der Puffergaszelle jedoch lassen sich trotz größter Sorgfalt Verunreinigungen im Puffer- und Reaktionsgas nicht immer vermeiden. Es ist daher wichtig, alle auftretenden (Konkurrenz-) Reaktionen zu beobachten und dies in die Auswertung gegebenenfalls einzubeziehen.

5.2 Reaktionen mit direkt eingeschossenen Ionen

Die aus den verschiedenen Messungen an den direkt eingeschossenen Ionen gemittelte Reaktionskonstante von $k = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} cm^3/(Molekül \cdot s)$ ist kleiner als der in den ICR-Messungen und der „kalten Produktion“ ermittelte und daher zu erwartende Wert. In der Schwankung der Daten lässt sich keine Systematik erkennen, eine Abhängigkeit von der Strahlpulsung liegt ebenfalls nicht vor.

Eine Ursache für die Abweichungen der Reaktionskonstante könnte in einer Temperaturerhöhung in der Zelle am Ort der abgestoppten Ionen liegen. Im Folgenden wird abgeschätzt, ob sich durch den Abstoppvorgang des Ionenstrahls in der Zelle eine Umgebung erhöhter Temperatur ausbilden kann, in der eine Reaktion verändert gegenüber den Raumtemperaturbedingungen abläuft. Es wird vereinfacht angenommen, dass das eingeschossene Erbiumion seine maximale Energie von 3 MeV vollständig an dem Ort, an dem es zu Ruhe kommt, abgibt. Die Zeit, die benötigt wird, die dadurch verursachte lokale Temperaturerhöhung auszugleichen, wird berechnet und mit der benötigten Zeit für einen Stoß zwischen Erbium und Sauerstoff, der zu einer Reaktion führen kann, verglichen. Da der zeitliche und räumliche Überlapp der implantierten Ionen vernachlässigt werden kann, wird dies für ein einzelnes Ion betrachtet.

Die zeitliche und räumliche Temperaturabhängigkeit $\vartheta(\vec{r}, t)$ einer anfänglichen Temperaturverteilung $\vartheta_0(\vec{r}', t)$ kann nach [Flü61] durch

$$\vartheta(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi\kappa t})^3} \int \vartheta_0(\vec{r}') \cdot e^{-\frac{(\vec{r} - \vec{r}')^2}{4\kappa t}} \cdot dr' \quad (5.1)$$

beschrieben werden. Mit der Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0,016 \frac{W}{mK}$, der Wärmekapazität $c_V = 0,52 \frac{J}{gK}$ und der Dichte $\rho = 96 \frac{g}{m^3}$ des Argongases ($p_{Ar} = 60$ mbar, $T = 300$ K) lässt sich der Temperaturleitwert $\kappa = \frac{\lambda}{c_V \rho} = 3,2 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}$ berechnen.

Die eingebrachte Wärmemenge Q ist mit der Temperaturdifferenz $\vartheta_0(\vec{r})$ über die

Beziehung

$$Q = c_V \cdot \rho \cdot \int \vartheta_0(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (5.2)$$

verknüpft. Es wird nun davon ausgegangen, dass die gesamte Energie in einem δ -funktionsförmigen Volumenelement deponiert wird:

$$\vartheta_0(\vec{r}) = \frac{Q}{c_V \rho} \cdot \delta(\vec{r}). \quad (5.3)$$

An der Stelle $\vec{r} = 0$ vereinfacht sich Gl. (5.1) zu:

$$\vartheta(t) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi\kappa t})^3} \int \frac{Q}{c_V \rho} \cdot \delta(\vec{r}') d\vec{r}' = \frac{Q}{c_V \rho} \cdot \frac{1}{(2\sqrt{\pi\kappa t})^3}. \quad (5.4)$$

Ein in die Zelle eingeschossenes Erbiumion hat eine Energie von $Q = 3$ MeV. Die dadurch verursachte lokale Temperaturerhöhung wird in der Zeit $t_A = 1,1 \cdot 10^{-7}$ s auf $\vartheta = 1$ K Temperaturdifferenz gegenüber der Umgebung abgebaut. Die Stoßrate \dot{Z} mit den Sauerstoffmolekülen kann über den gaskinetischen Stoßquerschnitt mit der Teilchendichte $n = 2,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ des Sauerstoffs ($p_{O_2} = 10^{-5}$ mbar, $T = 300$ K) nach [Atk96] zu $\dot{Z} = \sigma \bar{v}_{rel} n$ berechnet werden. Mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_{Er} \cdot m_{O_2}}{m_{Er} + m_{O_2}}$ kann die Relativgeschwindigkeit $\bar{v}_{rel} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = 487$ m/s berechnet werden. Mit dem Erbiumradius $r_{Er} = 175$ pm [KB37] und einem maximalen Sauerstoffradius¹ $r_{O_2} = 118$ pm [PH34] gilt für den Stoßquerschnitt $\sigma = \pi \cdot (r_{Er} + r_{O_2})^2 = 2,7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$.

Ein Stoß zwischen den Molekülen erfolgt durchschnittlich nach $t_S = \frac{1}{\sigma \bar{v}_{rel} n} = 3,2 \cdot 10^{-2}$ s. Das Verhältnis der Zeit für den Temperatenausgleich t_A und der Zeit für einen Stoß t_S , der zu einer Reaktion führen kann, beträgt $\frac{t_A}{t_S} \approx 3 \cdot 10^{-6}$. Dieser Vergleich zeigt, dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass eine ionenchemische Reaktion stattfindet, solange die Temperaturerhöhung noch nicht ausgeglichen ist.

Veränderungen im Reaktionsablauf könnten auch durch Argonionen hervorgerufen werden. Ladungsaustauschreaktionen zwischen Molekül- und Argonionen würden eine zu kleine Reaktionskonstante erklären, da nicht alle tatsächlich gebildeten ErO^+ -Ionen nachgewiesen würden. Dass eine große Zahl Argonionen in der Zelle erzeugt wird, kann leicht abgeschätzt werden: Monte-Carlo-Simulationen zeigen, dass in der Puffergaszelle nur ca. 20% der eingeschossenen Ionen abgestoppt werden [Sew03], so dass ca. 40% nicht in die Zelle gelangen und ein ebenso großer Teil durch die Zelle durchgeschossen wird. Der Ionenstrahl kann auf seinem Weg durch die Zelle das Puffergas ionisieren. Ein 3 MeV Erbiumion² wird bei einem Druck von 60 mbar Argon innerhalb der Zelle abgestoppt [NS70]. Zur Erzeugung eines Ionenpaares ist für Argon eine Energie von 26 eV nötig [Per91], so dass ein Erbiumion etwa $1 \cdot 10^5$ Argonatome ionisiert. Diese hohe Zahl Argonionen ist auch die Ursache für die Abschirmung der elektrischen Felder in der Strahl-An-Phase, die das Ausspülverhalten der Ionen aus der Zelle beeinflusst.

Eine Dissoziation der Moleküle an der Düse ist prinzipiell möglich und wurde auch von anderen Gruppen beobachtet [KFG+98]. Sie kann hier jedoch ausgeschlossen werden. In den Zeitspektren wäre sie durch veränderte Driftzeiten der Molekülionen gegenüber den atomaren Ionen nachzuweisen. Zudem würden dadurch auch die Reaktionen an den

¹Das Sauerstoffmolekül wird in dieser Abschätzung als Kugel angenommen, deren Radius der Summe der beiden Kovalenzradien entspricht. Die tatsächliche Stoßfläche ist kleiner und hängt zudem von der veränderlichen räumlichen Position des Moleküls ab.

²Dies entspricht der mittleren Energie der eingeschossenen Ionen.

lasererzeugten Erbiumionen beeinflusst, was jedoch nicht der Fall war. Die Dissoziation an der Düse wurde nur bei den Filamenttestmessungen unter anderen Experimentierbedingungen beobachtet (s. dazu Kapitel 4.2.2), bei den Messungen am eingeschossenen Erbium trat sie nicht auf.

Die angeführten Erklärungen gehen davon aus, dass die Reaktion mit der zu erwartenden (in den Messungen an den lasererzeugten Ionen bestimmten) Reaktionskonstante ablief und nicht alle Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten, da Ladungsaustausch oder Dissoziation zu Verlusten führten. Es ist aber auch denkbar, dass tatsächlich weniger Reaktionsprodukte entstehen. Z.B. könnte die hohe Zahl Raumladungen durch das Argonplasma den Ablauf der ionenchemischen Reaktion behindern, eine kleinere Reaktionskonstante wäre die Folge.

Für detaillierte Untersuchungen muss die Plasmabildung im Argon unterdrückt oder zumindest reduziert werden. Dies ist nur möglich, wenn sich der Anteil der durchgeschossenen Ionen im Vergleich zu dem Anteil der abgestoppten reduzieren ließe. Dazu muss die Energieverteilung der Ionen klein werden. Ein möglicher Ansatz dafür wäre ein vorgehalteter Energie- bzw. Geschwindigkeitsfilter (Wien-Filter). Durch ihn lassen sich Ionen eines festen Ladungszustandes und einer vorgegebenen Energie vom Beschleunigerstrahl separieren. Diese Ionen könnten, um die Aufstreuung und Energieverbreiterung klein zu halten, durch eine sehr dünne Eintrittsfolie in die Zelle eingeschossen werden. Es sollte so möglich sein, die eingeschossenen Ionen nahezu vollständig in der Zelle abzustoppen. Der Aufbau eines solchen Filters mit den entsprechenden Modifikationen an der Puffergaszelle war im Rahmen der zur Verfügung stehenden Experimentierzeit am MPI für Kernphysik jedoch nicht mehr durchführbar.

Für die geplanten Experimente mit schweren Elementen an SHIPTRAP ist eine solche Modifikation vermutlich nicht notwendig. Da aufgrund der geringen Produktionsraten nur noch wenige Ionen in die Zelle eingeschossen werden, reduziert sich die Plasmabildung im Puffergas. Ob dann die hier beobachteten direkten und indirekten Auswirkungen des implantierten Ionenstrahls auf den Ablauf der chemischen Reaktion nicht mehr auftreten, muss jedoch erst durch Messungen gezeigt werden.

Kapitel 6

Driftzeitmessungen in der Puffergaszelle

6.1 Motivation

Durch die Messung von Driftzeiten erhält man Aussagen über die Mobilitäten, aus denen wiederum die Ionenradien bestimmt werden können. Zwischen Atomradien benachbarter Aktinide erwartet man eine Kontraktion von ca. 1% [Des73]. Für Ionen wurden bisher noch keine Berechnungen veröffentlicht, eine entsprechende Kontraktion der Ionenradien konnte aber in einem off-line Experiment in der Puffergaszelle an den Elementen Fermium ($Z=100$) und Californium ($Z=98$) gezeigt werden [BDE+02]. Aus den Driftzeitunterschieden wurde das relative Verhältnis der Ionenradien von Fermium und Californium zu $\Delta r_{Fm+, Cf+}/r_{Cf+} \approx -2\%$ bestimmt [SBD+03]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit relativistischen Rechnungen für die Hauptmaxima der äußersten Wellenfunktionen der Atome, die $\Delta r_{Fm, Cf}/r_{Cf} = -3\%$ [Des73] ergeben.

Eine experimentelle Schwierigkeit bei diesen Messungen lag in der großen Unsicherheit des Startortes der driftenden Ionen, der durch die Größe des ausgeleuchteten Laservolumens definiert war. Ziel der nachfolgend beschriebenen Experimente war es, die Driftzeiten systematisch zu untersuchen und durch apparative Veränderungen, wie z.B. die Lasereinkopplung und die elektrischen Potenziale in der Zelle, die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen. Durchgeführt wurden die Messungen an Americium und an Plutonium.

6.2 Experimentaufbau

Die Driftzeitmessungen wurden in der in Kapitel 4 beschriebenen Puffergaszelle durchgeführt. Der Versuchsaufbau entspricht dem, der für die vorbereitenden Filament-Messungen zur Ionenchemie in der Puffergaszelle verwendet wurde (s. Kapitel 4.1). Als Filament wurde ein Tantal-Streifen eingesetzt, auf dem $7 \cdot 10^{12}$ Atome ^{243}Am und $1 \cdot 10^{12}$ Atome ^{239}Pu aufgebracht und mit einer Titanschicht bedampft wurden¹. Um die Zeitverteilung der Ionen möglichst klein zu halten, wurde versucht, das Ionisationsvolumen zu minimieren. Dafür wurden die beiden Laser nicht in einer, sondern in zwei Glasfasern zum Experiment geführt und dort rechtwinklig zueinander eingestrahlt. Der auf ca. 3 mm Durchmesser fokussierte Kreuzungspunkt beider Laser lag ca. 2 mm vom Filament entfernt, um den Einfluss des hohen Temperaturgradienten in der direkten Nähe

¹Maße und Herstellungsverfahren der Filamente s. Kapitel 4.2.1.

des glühenden Filaments auf die Driftstrecke gering zu halten. Die Leistung des Excimer-Lasers betrug am Experiment ca. 2,7 mJ, die des Farbstofflasers (Farbstoff Courmarin 307) ca. 2,5 mJ.

Die elektrischen Felder in der Zelle wurden so gewählt, dass die Driftzeit der ausgespülten Ionen möglichst lang und ihre Zeitverteilung möglichst scharf lokalisiert war. Die verwendeten Spannungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Durch den relativ hohen Zellendruck von $p = 90$ mbar (Argon) wurden die Driftzeiten zusätzlich erhöht.

Tabelle 6.1: Liste der Zellenspannungen, die für die Driftzeitmessungen eingestellt wurden. In Abb. 4.2 sind die Elektroden grafisch dargestellt.

Elektrode	Potenzial [V]
Zelle	200
Düse	20
Blende 1	196
Blende 2	215
Zylinder	230
Filament	270

6.3 Durchführung der Messungen

Die Filamenttemperatur wurde so eingestellt, dass sowohl Americium als auch Plutonium gleichzeitig in den Massenspektren beobachtet werden konnte. Ab einem Strom von ca. 10 A dampfte Americium, ab ca. 12 A auch Plutonium vom Filament ab. Die von B. Eichler et al. [EHE+97] experimentell und theoretisch bestimmte Abdampftemperatur von Plutonium für Titan-besputterte Filamente beträgt ca. 1000 °C. Für Americium existierten keine Messungen, B. Eichler et al. [EHE+97] berechneten jedoch ca. 800 °C. In Abb. 6.1 ist ein Massenspektrum über alle relevanten Isotope dargestellt. Es wurde benutzt, um den Massensfilter für die Messungen jeweils auf Americium, Plutonium und gegebenenfalls die jeweiligen Oxide einzustellen.

Während der Messung musste der Filamentstrom immer wieder erhöht werden, um eine ausreichende Menge Plutonium abzdampfen. Bei sehr hohen Temperaturen (ab einem Filamentstrom von ca. 16 A) wurden die auf dem Filament abgeschiedenen Americium- und Plutonium-Hydroxide wahrscheinlich nicht mehr ausreichend reduziert, so dass zusätzlich die Oxide PuO und AmO abgedampft wurden, während die Intensität des atomaren Plutoniums und Americiums deutlich nachließ.

Die Ionisation erfolgte über zweistufige Resonanzionisation, wobei der Excimer-Laser für den zweiten Schritt bei beiden Elementen fest auf 351 nm eingestellt war, während die Wellenlänge des Farbstoff-Lasers für den ersten Schritt bei Americium bzw. Plutonium jeweils angepasst wurde. Aus der Literatur [BW92] wurden entsprechende optische Übergänge ausgewählt und experimentell die mit der besten Effizienz ermittelt. Der Farbstofflaser wurde für Americium auf eine Wellenzahl von $19993,6 \text{ cm}^{-1}$ und für Plutonium auf $20425,7 \text{ cm}^{-1}$ eingestellt. Die Anregungsschemata sind in Abb. 6.2 dargestellt. In den

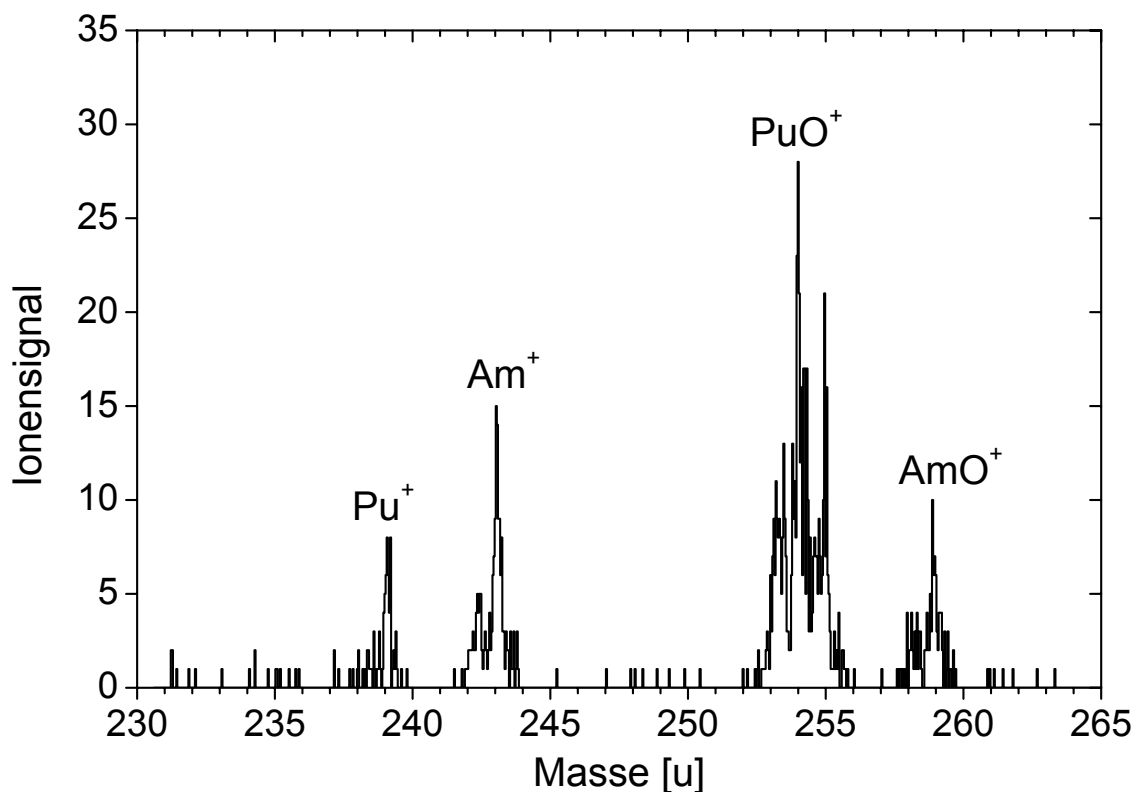


Abbildung 6.1: Massenspektrum von Americium und Plutonium. Neben Americium und Plutonium sind auch die jeweiligen Oxide zu sehen.

Abbildungen 6.3 und 6.4 sind Suchläufe („scans“) als Funktion der Laserfrequenz des ersten Anregungsschrittes für Plutonium und für Americium dargestellt. Für die späteren Messungen wurde die Frequenz des Farbstofflasers auf maximales Signal eingestellt.

6.4 Vorexperimente an Americium

Mit einem reinen Americiumfilament wurde das Messverfahren getestet. Gegenüber dem später verwendeten Mischfilament stand so mit $2,35 \cdot 10^{13}$ Atomen ^{243}Am eine deutlich höhere Teilchenzahl zu Verfügung. Der weitere Aufbau war bei allen Experimenten identisch.

Neben dem Test des Aufbaus, insbesondere der Lasereinkopplung und der Laseranregungsschemata für Americium, wurde mit den Messungen an dem reinem Americiumfilament die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse untersucht. Bei den späteren Messungen an Americium und Plutonium mussten sowohl die Laserfrequenzen als auch der Massenfilter abwechselnd auf das eine bzw. andere Element umgestellt werden. In den Testmessungen wurde ebenso verfahren, wobei dies – wie zu erwarten – keinen Einfluss auf die gemessene Zeitverteilung des Americiums hatte. Auch nach einigen Stunden Messzeit, wurden identische Driftzeiten gemessen. In einem weiteren Schritt wurde die Position des Laserstrahls durch Verschieben der Lasereinkopplung um ca. 1 mm verändert. In Abb. 6.5 ist der Einfluss auf das Ausspülverhalten zu sehen. Die Verschiebung in Richtung des Filaments

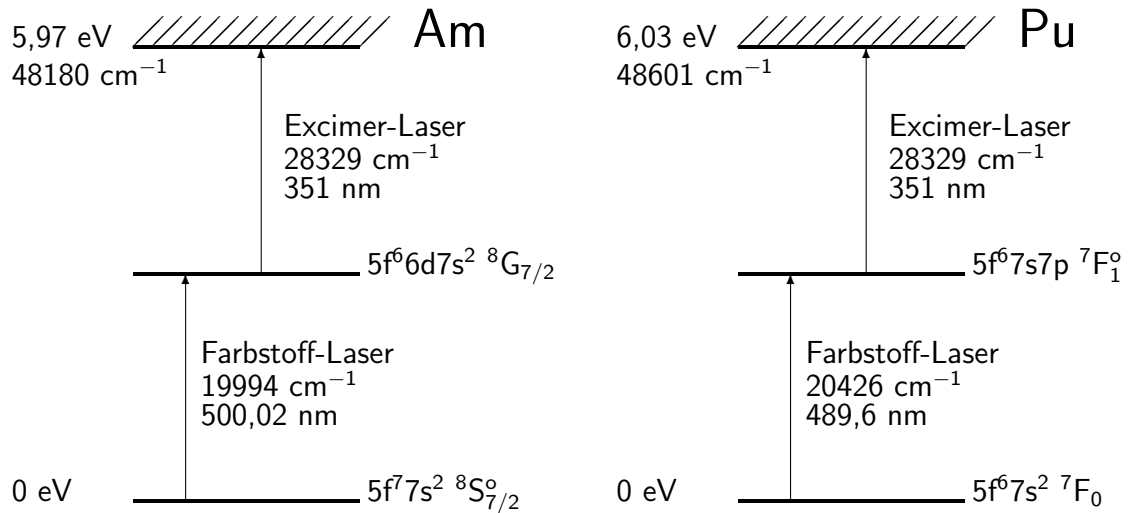


Abbildung 6.2: In den Messungen verwendetes Zwei-Stufen-Laseranregungs-Schema von Americium (links) und Plutonium (rechts). Das Ionisationspotenzial von Americium beträgt 5,97 eV (48180 cm^{-1}), von Plutonium 6,03 eV (48601 cm^{-1}) [ENE+98]. Die Niveaubezeichungen sind Ref. [BW92] entnommen.

führt zu einer längeren Driftstrecke, da die Ionen nun weiter entfernt von der Düse erzeugt werden. Die Zeitverteilung ändert ihre Form dabei jedoch nicht.

Eine ähnliche Verschiebung wurde nach Einlassen von flüssigem Stickstoff in den Filamentarm beobachtet². Dies ist in Abb. 6.6 dargestellt. Der beträchtliche Temperaturunterschied kann eine mechanische Veränderung in dem ca. 70 cm langem Filamentarm hervorrufen. Die Position des Filaments könnte sich durchaus im Bereich weniger Millimeter verändern. Aus Abb. 6.5 ist jedoch ersichtlich, dass der Startort der Ionen durch den Laser vorgegeben ist. Eine Veränderung der Filamentposition würde die Driftstrecke der Ionen nicht beeinflussen. Da aber das Filament gleichzeitig als Elektrode verwendet wird, ändert sich je nach ihrer Position auch das elektrische Feld in der Gaszelle. Die manuelle Veränderung des Potentials dieser Elektrode zeigt, dass schon Spannungsänderungen im Bereich weniger Prozent zu deutlich anderen Ausspülzeiten führen können. Nach Abschalten der Kühlung verschiebt sich die Zeitverteilung wiederum, bis sie nach einigen Minuten wieder ihre ursprüngliche Lage, die sie vor Einschalten der Kühlung hatte, erreicht hat. Ohne jegliche Temperaturveränderung, d.h. ohne Kühlung und ohne Veränderung des Filamentstroms, wurden über einen Experimentierzeitraum von mehreren Stunden identische Driftzeiten gemessen.

6.5 Bestimmung der Driftzeit

Um die Driftzeiten zu bestimmen, wurde an die Zeitverteilungen eine Gauß-Funktion angepasst. Dabei wurden nur die (steil) ansteigenden und ca. 1/3 der abfallenden Flanken

²Das Kühlen mit Stickstoff sollte zum einen einer Temperaturerhöhung des Puffergases durch das Filament entgegenwirken und zum anderen Verunreinigungen im Gas ausfrieren und damit die Gasreinheit erhöhen.

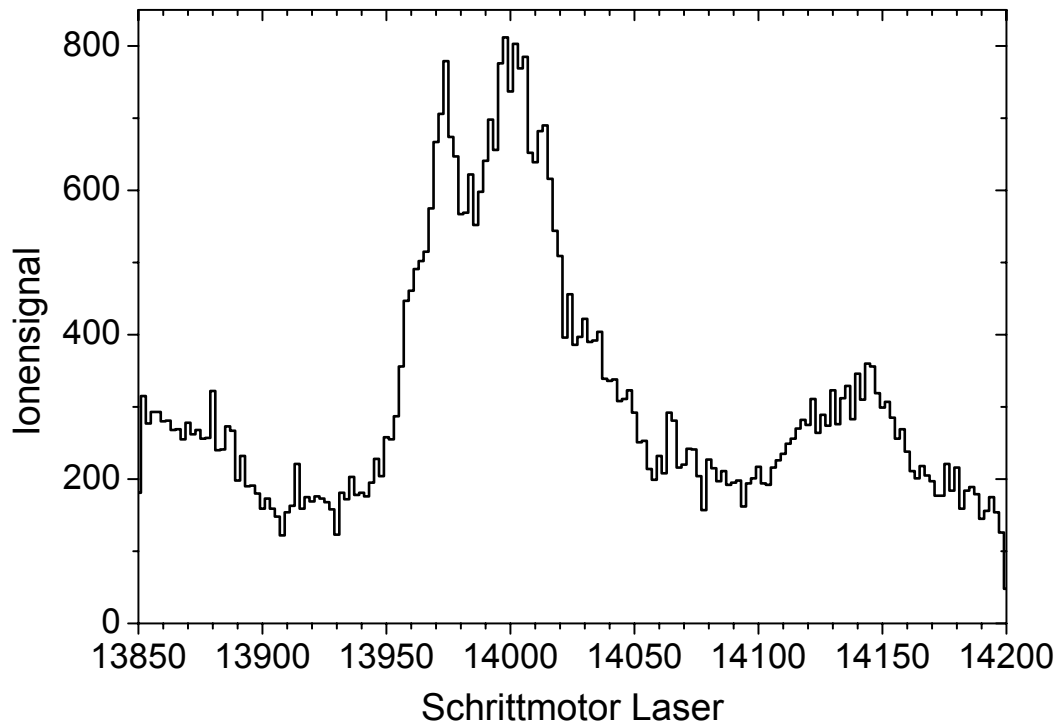


Abbildung 6.3: Suchlauf für Plutonium. Die Frequenz des Farbstofflasers wurde mit einem Schrittmotor über die erwartete Resonanz verfahren. Die eingestellte Plutoniumresonanz bei #14000 entspricht $20425,7 \text{ cm}^{-1}$. Ein Schrittmotorschritt entspricht $0,0084 \text{ nm}$.

berücksichtigt, da die Zeitverteilungen hinter dem Maximum langsamer abfielen. Dieser langsame Abfall wird durch Atome verursacht, die in der Zelle an Orten ionisiert werden, an denen die elektrischen Felder gering sind. Dies kann auch durch die gekreuzte Einstrahlung der beiden Laser nicht verhindert werden, da durch Reflexion an den Zellenoberflächen und den Ein- und Austrittsfenstern die Zelle großflächiger, aber mit deutlich verminderter Intensität, ausgeleuchtet wird. Die Driftzeiten dieser Ionen in der Zelle sind daher verhältnismäßig lang. In Abb. 6.7 ist die Anpassungsfunktion an die Zeitverteilung des Ionensignals beispielhaft dargestellt. Bei den in den Abbildungen 6.9 und 6.11 dargestellten Messergebnissen ist die Gauß-Funktion durchgezeichnet, damit die Lage des Maximums besser beurteilt werden kann.

Driftzeitunterschiede zweier Zeitverteilungen $a(t)$ und $g(t + \tau)$ lassen sich mit der Korrelationsfunktion $f(\tau)$ bestimmen:

$$f(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} a(t)g(t + \tau)dt. \quad (6.1)$$

Die Korrelationsfunktion ist in Abb. 6.8 am Beispiel einer Plutonium- und Americium-Messung dargestellt. Die Verschiebung der Driftzeiten zueinander ergibt sich aus der Lage des Maximums der Korrelationsfunktion. Für die Auswertung wurde die absolute Driftzeit eines Ions über die Gauß-Anpassung bestimmt und die relative Lage zueinander über die Korrelationsfunktion.

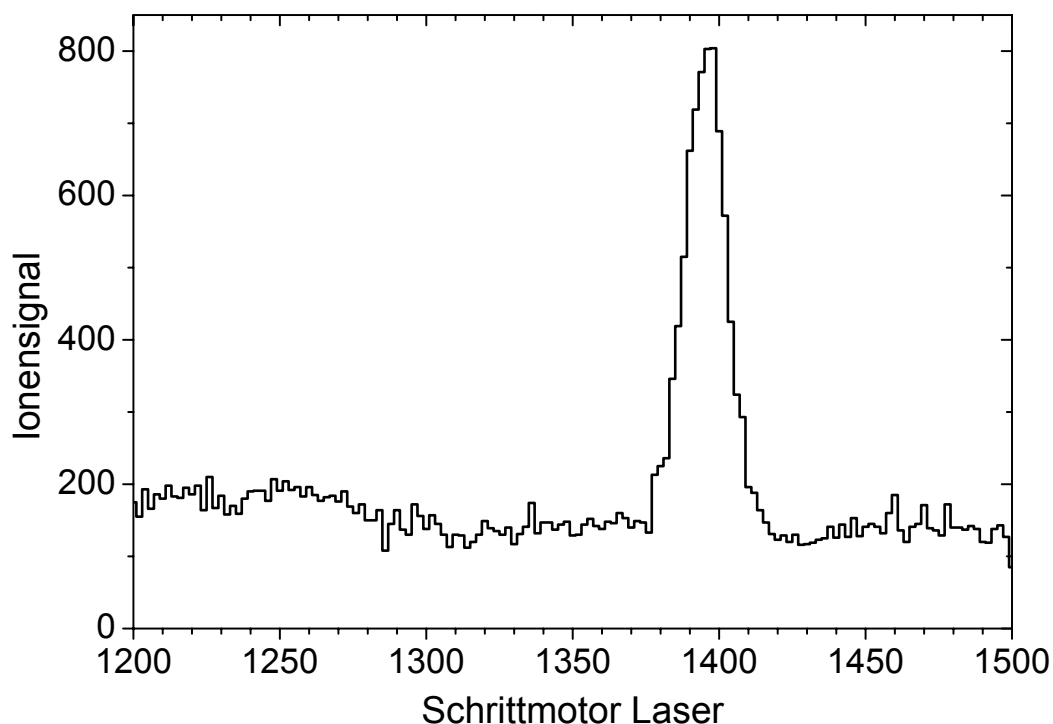


Abbildung 6.4: Suchlauf für Americium. Die Frequenz des Farbstofflasers wurde mit einem Schrittmotor über die erwartete Resonanz verfahren. Die eingestellte Americiumresonanz bei #1396 entspricht $19993,6 \text{ cm}^{-1}$. Ein Schrittmotorschritt entspricht $0,0084 \text{ nm}$.

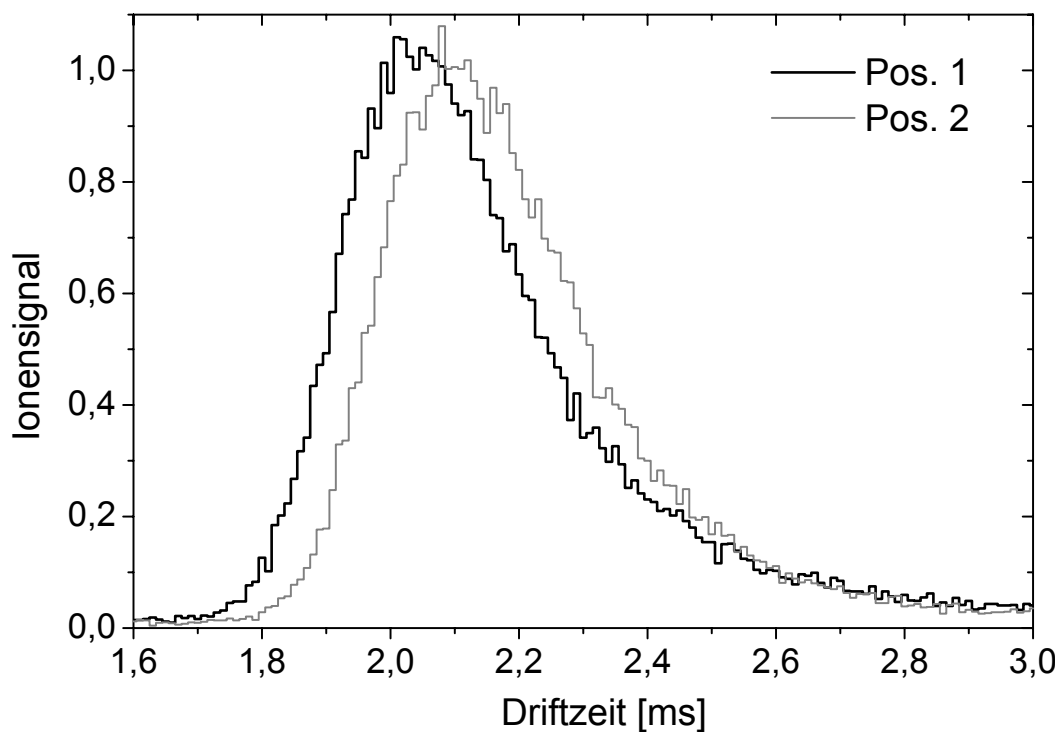


Abbildung 6.5: Driftzeit des Americiums in Abhängigkeit von der Laserposition. Befindet sich die Lasereinkopplung ca. 1 mm näher am Filament (Position 2), so erhöht sich die Driftzeit gegenüber Position 1.

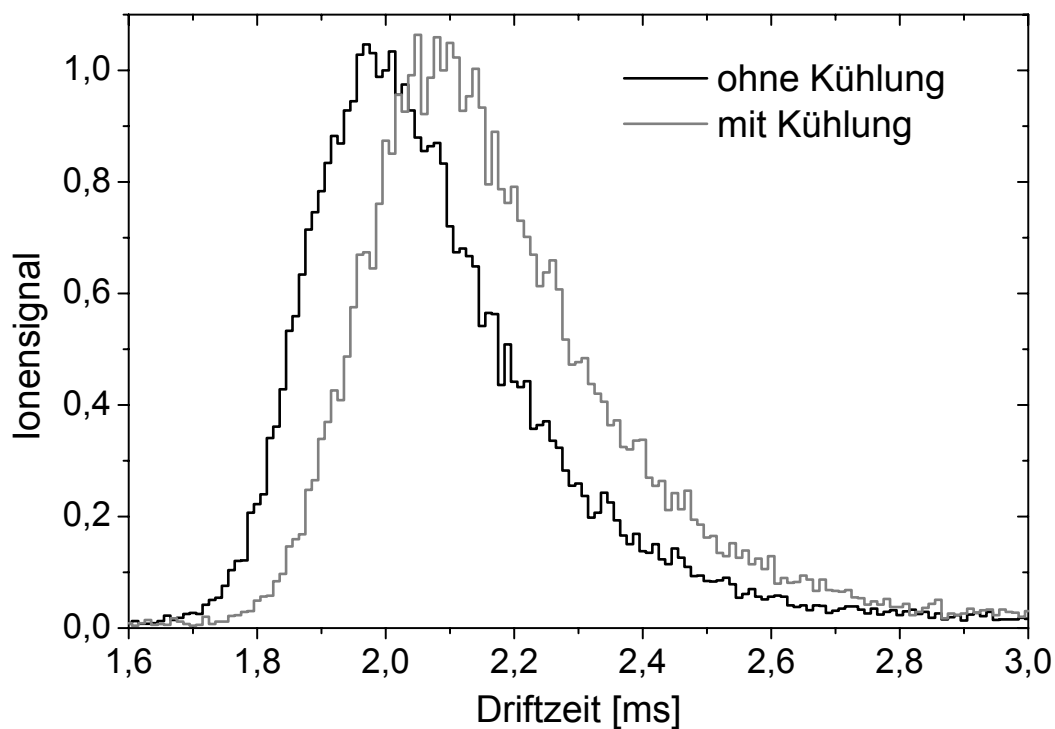


Abbildung 6.6: Driftzeit des Americiums in Abhängigkeit von der Filamentkühlung. Wird die Filamenthalterung gekühlt, verlängert sich die Driftzeit um ca. $100 \mu\text{s}$.

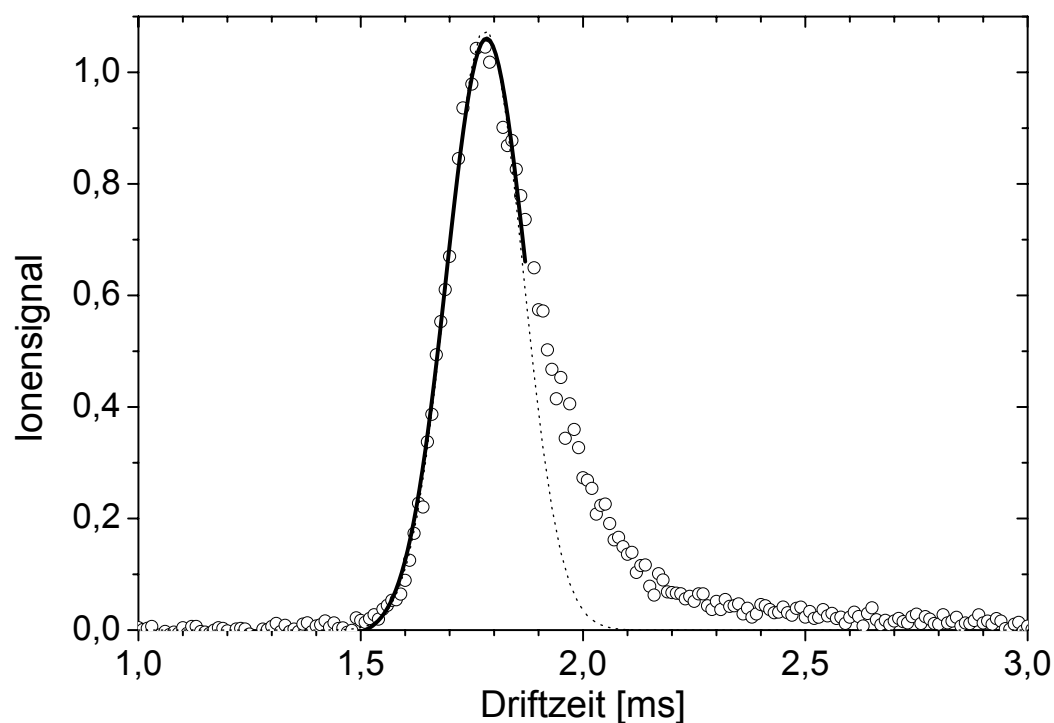


Abbildung 6.7: Die absoluten Driftzeiten wurden durch Anpassung einer Gauß-Funktion an die ansteigenden und um ca. 1/3 abfallenden Teile der Signalkurve (durchgezogene Linie) bestimmt.

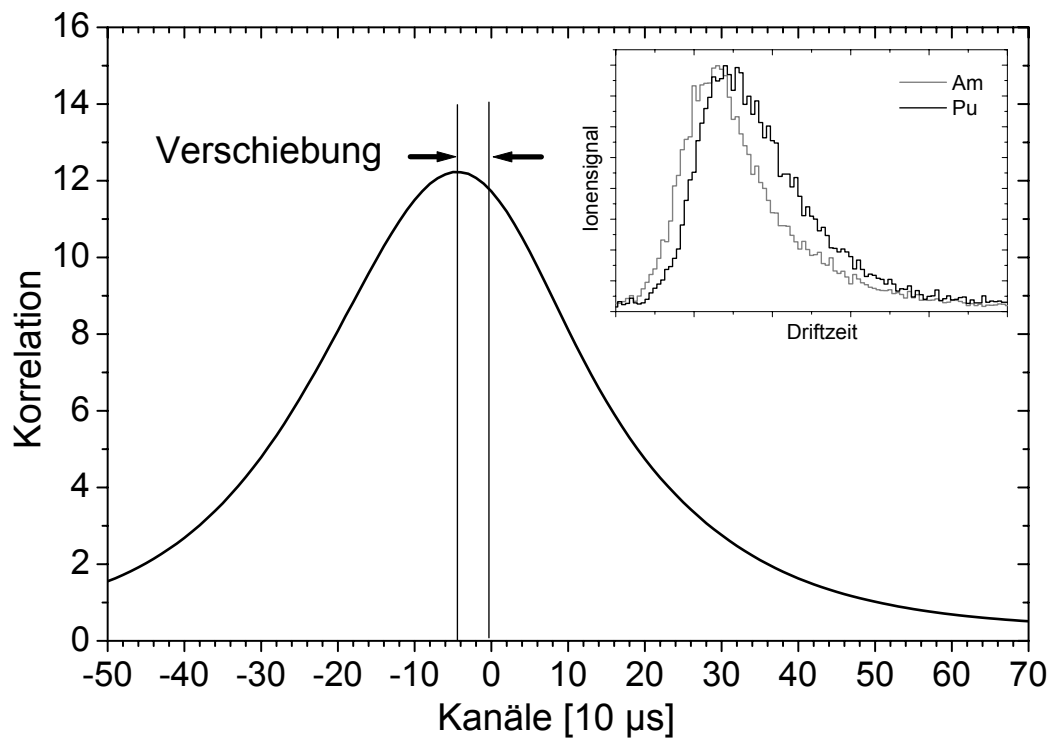


Abbildung 6.8: Die relativen Zeitverschiebungen (hier zwischen Americium und Plutonium) wurden mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion bestimmt. Ein Kanal entspricht 10 μ s.

6.6 Messergebnisse

6.6.1 Driftzeitunterschiede Pu – Am

In Abb. 6.9 sieht man sehr deutlich, dass das Americium gegenüber dem Plutonium geringfügig kürzere Driftzeiten hat. Die Auswertung mehrerer Messungen zeigte, dass die absolute Driftzeit jedoch Schwankungen unterworfen war.

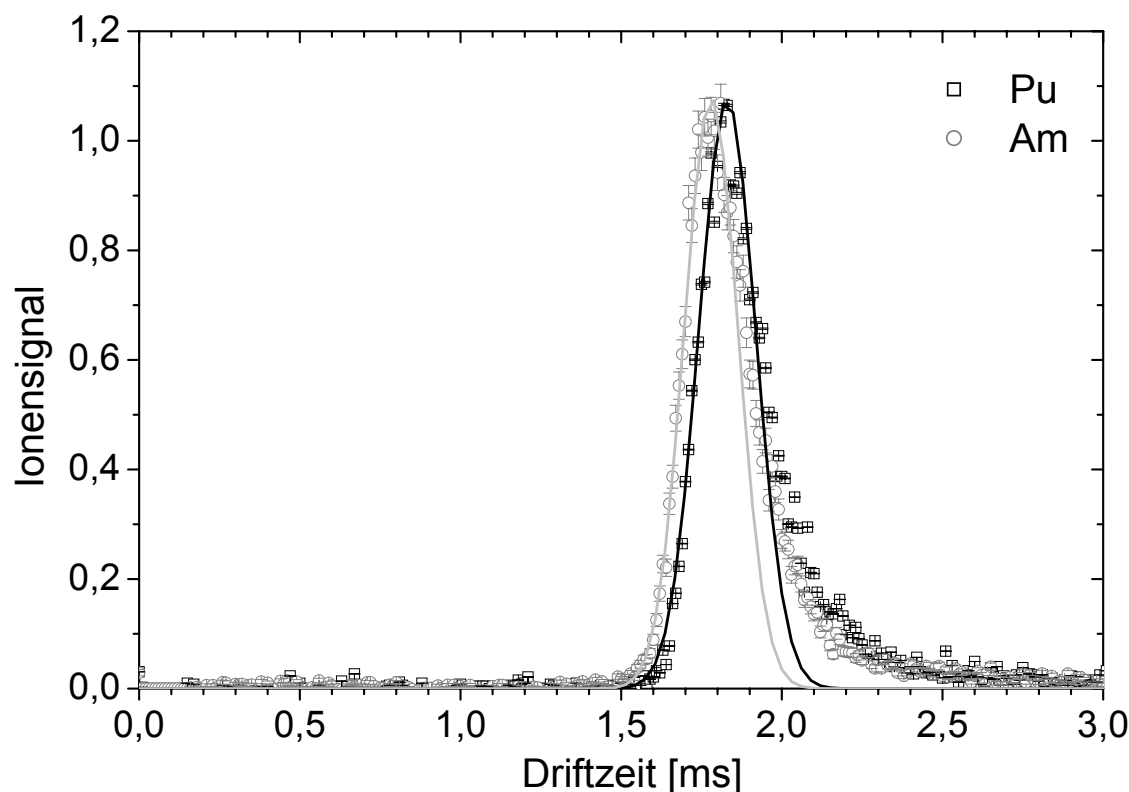


Abbildung 6.9: Driftzeitspektrum von Americium (grau) und Plutonium (schwarz). Zur Bestimmung der Driftzeit wurde an die ansteigende Flanke der Ionensignale eine Gauß-Funktion angepasst.

Um die Schwankungen zu analysieren, wurde jeder Datensatz in vier gleich große Abschnitte unterteilt und die Korrelation des ersten Teilstückes mit den jeweils drei anderen berechnet. Dabei treten Unterschiede von bis zu $\pm 10 \mu\text{s}$ auf. Diese unterliegen aber keinem erkennbaren Trend und entsprechen der Genauigkeit des Datenaufnahmesystems von einem Kanal.

In Abb. 6.10 sind alle Messungen in chronologischer Reihenfolge dargestellt. Der anfängliche Filamentstrom von 12,2 A musste nach einer knappen Stunde Messzeit auf 13,6 A erhöht werden, um eine ausreichend hohe Zählrate zu gewährleisten. Die jeweilige Messzeit wurde so gewählt, dass die absolute Zahl der nachgewiesenen Ionen konstant blieb.

Es fällt auf, dass die absolute Driftzeit stark vom Filamentstrom abhängig ist. In den Testmessungen, die mit dem Americium-Filament durchgeführt wurden, zeigte sich, dass eine sehr starke Abhängigkeit von der Temperatur besteht. Nach einer Erhöhung des Filamentstroms – und damit der Temperatur – braucht das System eine gewisse Zeit,

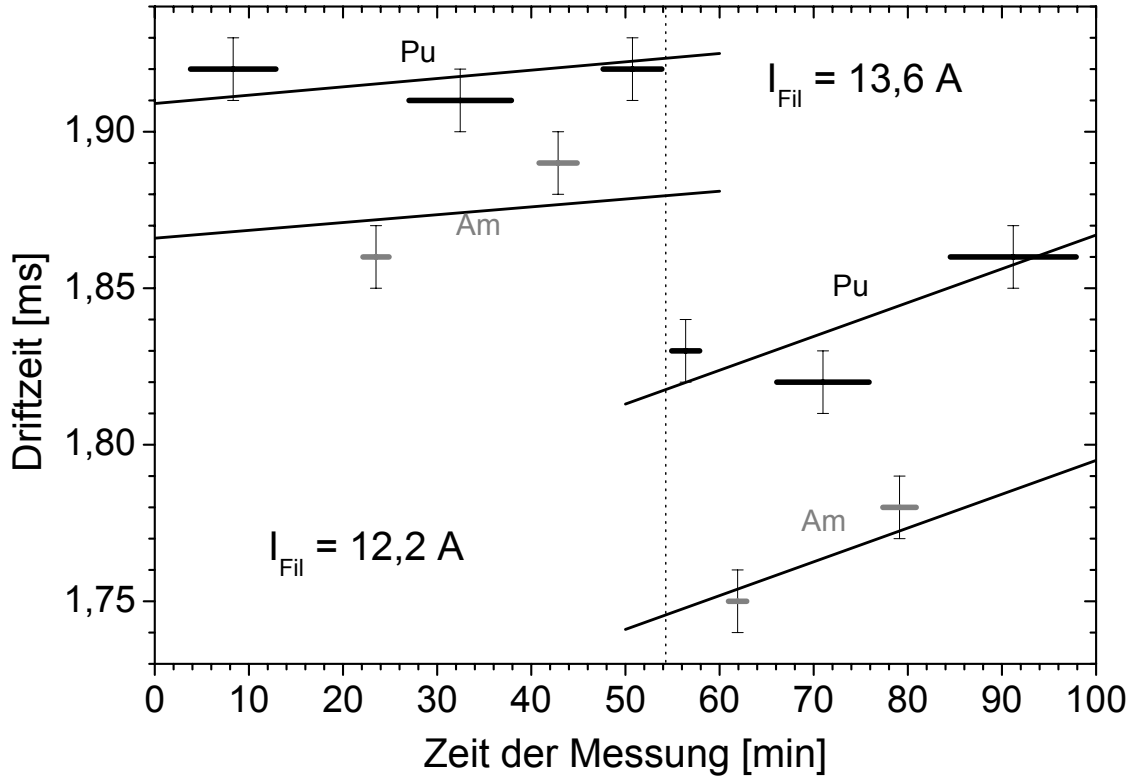


Abbildung 6.10: Die Driftzeiten wurden für Americium und Plutonium in mehreren aufeinander folgenden Messungen bestimmt. Die Länge der horizontalen Balken kennzeichnet die jeweilige Messdauer. Neben einer Streuung von ± 1 Kanal ($\cong 10 \mu\text{s}$) ist ein zeitlicher Trend zu erkennen. Die Verschiebung zwischen Americium und Plutonium wurde über die angepassten Geraden berechnet. Nach ca. 54 Minuten Messzeit (angedeutet durch die vertikale Linie) musste der Filamentstrom von 12,2 A (links) auf 13,6 A (rechts) erhöht werden.

um wieder in ein Gleichgewicht zu gelangen. Da das Erreichen des Gleichgewichts wegen der geringen Teilchenzahlen auf dem Filament nicht abgewartet werden konnte, wurde an die in Abb. 6.10 dargestellten Plutonium- bzw. Americiumdaten näherungsweise Geraden gleicher Steigung angepasst. Aus dem Achsenabschnitt dieser beiden Geraden wurde der Driftzeitunterschied bestimmt.

Für die Messungen bei einem Filamentstrom von $I_{Fil} = 12,2$ A beträgt die mittlere Driftzeit des Plutoniums $t_{Pu^+} = (1,92 \pm 0,01)$ ms. Aus der Geradenanpassung folgt der absolute Driftzeitunterschied $\Delta t_{Pu^+/Am^+} = (0,043 \pm 0,024)$ ms, so dass sich ein relativer Driftzeitunterschied $\frac{\Delta t_{Pu^+,Am^+}}{t_{Pu^+}}$ von $-(2,24 \pm 1,25)$ % ergibt. Bei dem Filamentstrom $I_{Fil} = 13,6$ A betragen die jeweiligen Zeiten $t_{Pu^+} = (1,84 \pm 0,01)$ ms und $\Delta t_{Pu^+/Am^+} = (0,072 \pm 0,024)$ ms, woraus ein relativer Driftzeitunterschied von $-(3,92 \pm 1,30)$ % folgt. Die jeweiligen Fehler sind durch die Geradenanpassung gegeben. Die Ergebnisse aus den Messserien beider Filamentströme wurden fehlergewichtet gemittelt. Mit der Näherung, dass der Radius von Argon ($r_{Ar} = 191$ pm [Lav37]) in ähnlicher Größe wie der Radius von Plutonium³ ($r_{Pu} = 196$ pm nach Berechnungen von Desclaux [Des73]) ist, wurde nach Gl. (2.14) die relative Abnahme des Ionenradius von Americium im Vergleich zu Plutonium

³Korrekterweise müsste hier eigentlich der Ionenradius betrachtet werden. Da für ihn keine Daten verfügbar waren, wurde der atomare Radius verwendet.

von

$$\frac{\Delta r_{ion}^{Pu^+,Am^+}}{r_{ion}^{Pu^+}} \approx \frac{\Delta t^{Pu^+,Am^+}}{t^{Pu^+}} = -(3,1 \pm 1,3) \% \quad (6.2)$$

bestimmt. In dem angegebenen Fehler bleibt die Abweichung durch die Näherung $r_{Ar} \approx r_{Pu}$ und die Verwendung des atomaren Plutoniumradius an Stelle des nicht bekannten Ionenradius unberücksichtigt.

6.6.2 Driftzeitunterschiede Pu – PuO

Der Driftzeitunterschied zwischen Plutonium und Plutoniumoxid, der in Abb. 6.11 dargestellt ist, konnte nicht durch mehrere Messungen bestimmt werden. Das Oxid dampfte erst bei sehr hohen Filamentheizströmen von 16 A ab, wobei der Plutoniumgehalt auf dem Filament schon deutlich reduziert war. Da der Filamentstrom aber während einer Messserie aus Gründen der Vergleichbarkeit nicht nachgeregelt werden konnte, war die Messzeit begrenzt. Der hier angegebene Driftzeitunterschied ist aus jeweils nur einer einzelnen Messung ermittelt worden.

Die Driftzeit des Plutoniums wurde über die Position eines angepassten Gauß-Profiles bestimmt, die Driftzeit des Plutonium-Oxids über die Korrelation beider Zeitverteilungen:

$$t_{Pu} = (1,85 \pm 0,01) \text{ ms}, \quad (6.3)$$

$$t_{PuO} = (2,38 \pm 0,01) \text{ ms}. \quad (6.4)$$

Mit der schon in Kapitel 6.6.1 verwendeten Näherung $r_{Ar} \approx r_{Pu^+}$ folgt nach Gl. (2.14) für die relative Änderung der Ionenradien:

$$\frac{\Delta r_{ion}^{Pu^+,PuO^+}}{r_{ion}^{Pu^+}} \approx \frac{\Delta t^{Pu^+,PuO^+}}{t^{Pu^+}} = (28 \pm 3) \%. \quad (6.5)$$

Die in Gl. (6.5) angegebene Unsicherheit entspricht dem maximalen prozentualen Unterschied der Driftzeiten, die bei zwei aufeinander folgenden Plutonium-Messungen bestimmt wurde; auch hier blieb der Fehler durch die Näherung $r_{Ar} \approx r_{Pu^+}$ unberücksichtigt. Für eine genauere Bestimmung konnten die Messungen nicht wiederholt werden, da keine Plutoniumatome auf dem Filament mehr vorhanden waren und weitere Filamente nicht zur Verfügung standen.

6.7 Diskussion

Der gemessene Unterschied der Ionenradien zwischen Americium und Plutonium von $(3,1 \pm 1,3)\%$ ist von vergleichbarer Größe wie die theoretisch vorhergesagte Kontraktion für die Atomradien von ca. 1,5% [Des73]. Für Ionenradien sind bisher keine entsprechenden Rechnungen durchgeführt worden.

Zwischen Plutonium und Plutoniumoxid wurde eine relative Zunahme der Ionenradien von $(28 \pm 3)\%$ gemessen. Bisher existieren keine relativistischen Rechnungen, in denen Aussagen über Molekülgrößen des Plutoniumoxid-Ions gemacht werden. Legt man hier aber wieder die jeweiligen Atomradien zu Grunde ($r_{Pu} = 196 \text{ pm}$ [Des73], $r_O = 59 \text{ pm}$ [PH34]), so ergibt sich daraus eine relative Änderung von ca. 30%. Dies kann jedoch nur

als sehr grobe Abschätzung dienen, da die jeweiligen Ionenradien von den Atomradien abweichen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei diesen experimentellen Bedingungen relative Driftzeiten zwischen Atomen nur mit einer Genauigkeit von ca. 30% (relativer Fehler) gemessen werden konnten. Der große Fehler hat im Wesentlichen zwei Ursachen. Der Startort der einzelnen Ionen, der durch den Bereich bestimmt ist, in dem die beiden Laser überlappen, ist zu groß. Mit fokussierten und gekreuzten Laserstrahlen kann zwar ein kleiner Überlapp eingestellt werden, durch Reflexion an den Ein- und Austrittsfenstern der Zelle wird aber schließlich doch ein größeres Volumen von den Lasern ausgeleuchtet. In den Vorexperimenten hat sich besonders deutlich gezeigt, dass die Position des Filaments mit der Temperatur variiert. Dies beeinflusst die elektrischen Felder in der Zelle und damit auch die Driftzeiten. Aufgrund der geringen Teilchenzahlen und der unterschiedlichen Abdampftemperaturen von Americium und Plutonium konnte die Filamenttemperatur nicht über einen längeren Zeitraum ohne Signalverlust konstant gehalten werden.

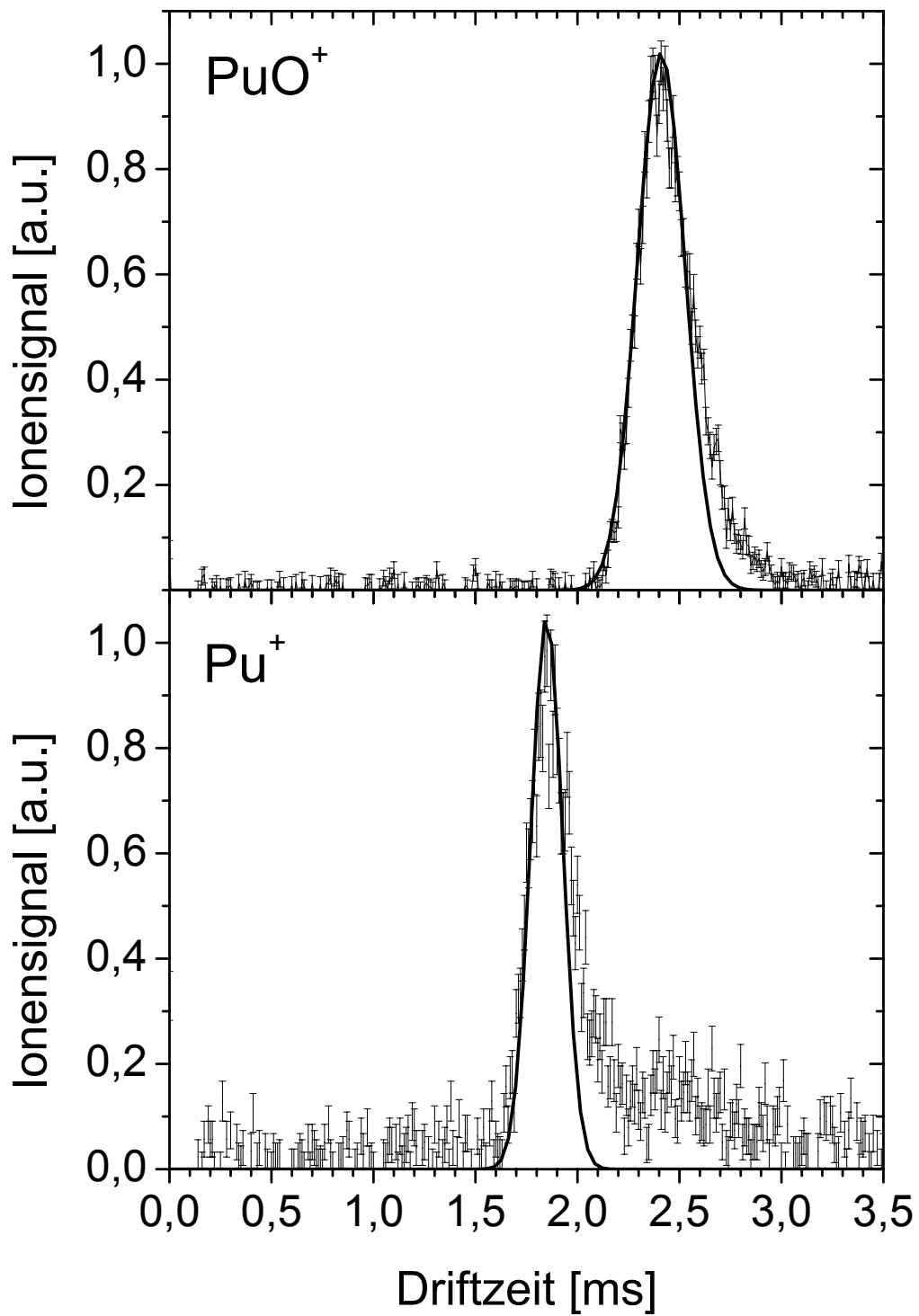


Abbildung 6.11: Driftzeitspektrum von Plutonium (Pu^+) und Plutoniumoxid (PuO^+). Zur Bestimmung der Driftzeit wurde an die ansteigende Flanke der Ionensignale eine Gauß-Funktion angepasst.

Kapitel 7

Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass ionenchemische Untersuchungen in einer Puffergaszelle durchgeführt werden können. In der verwendeten – ursprünglich für laser-spektroskopische Untersuchungen gebauten – Zelle ist dies uneingeschränkt nur für eingeschossene und laserionisierte Ionen möglich. Mit einem modifizierten Versuchsaufbau sollte es möglich sein, die Untersuchungsmöglichkeiten auch auf direkt eingeschossene Ionen zu erweitern. Weiterhin wurde gezeigt, dass in der Puffergaszelle relative Driftzeitunterschiede gemessen werden können. Für ein exaktes Studium der Driftgeschwindigkeiten und damit der Ionenradien müssen jedoch die Driftzeitdifferenzen genauer bestimmt werden.

Daraus ergeben sich zwei unterschiedliche, eventuell kombinierbare, Ansätze zur Weiterentwicklung der Puffergaszelle. Eine Möglichkeit ist der Bau einer Puffergaszelle für ionenchemische Untersuchungen. Chemische Untersuchungen an superschweren Elementen sollten an den direkt eingeschossenen Ionen durchgeführt werden, denn Laserionisation ist wegen der unbekanntenen Energieniveaus und der äußerst geringen Produktionsraten praktisch nicht möglich. Zuvor muss jedoch gezeigt werden, dass Reaktionskonstanten bei einem veränderten Aufbau auch wirklich gemessen werden können.

Eine neue Puffergaszelle sollte verschiedene Kriterien erfüllen: Der Abstopp- und Ausspülvorgang mit nachfolgendem Massennachweis muss so effizient wie möglich sein, was entsprechende Anforderungen an die elektrischen Felder und den Puffergasdruck stellt. Störende Reaktionen durch Verunreinigungen müssen vermieden werden. Es hat sich gezeigt, dass durch Kühlen des Gaseinlasses Verunreinigungen wie z.B. Wasser ausgefroren und damit entfernt werden können. Die Verweildauer der Ionen in der Zelle sollte zwar kurz sein, muss aber andererseits so lang sein, dass chemische Reaktionen beobachtet werden können. Die Reaktionszeit sollte dabei wenige Millisekunden nicht überschreiten, da andernfalls das Reaktionsgas so gering dosiert werden muss, dass eine genaue Einstellung des Gasflusses selbst über Kapillaren nicht mehr einfach zu realisieren ist. Es kann auch von Vorteil sein, nicht nur über den Reaktionsgasdruck Einfluss auf die Reaktion nehmen zu können, sondern zudem mit den elektrischen Feldern die Speicherzeit der Ionen und damit die Reaktionszeit zu variieren.

Der mögliche zweite Ansatz basiert auf der Konstruktion eines Driftzeitspektrometers. Darin können direkt atomphysikalische Eigenschaften wie Bindungslängen in Molekülen und Ionenradien bestimmt werden. Die Messungen in dieser Arbeit haben gezeigt, dass schon bei wenigen zentimeterlangen Driftstrecken Zeitverschiebungen im Prozentbereich beobachtet werden können. McDaniel et al. [MCD+70] haben gezeigt, dass ionenchemische Reaktionen auch in Driftzeitspektrometern untersucht und Reaktionskonstanten bestimmt werden können. In der hier verwendeten Puffergaszelle war dies aufgrund nicht

homogener elektrischer Felder, und daher ortsabhängiger Driftgeschwindigkeiten, nicht möglich.

Eine optimierte Puffergaszelle, in der Driftzeitmessungen und chemische Untersuchungen an SHIPTRAP durchgeführt werden können, sollte über eine mehrere Zentimeter lange Driftstrecke mit homogenen elektrischen Feldern verfügen. Die anfängliche Ionenverteilung, z.B. durch ein vorgegebenes Laserionisationsvolumen, sollte so klein sein, dass die Zeitverteilung der Ionen klein und die Messauflösung hoch ist. Bei den Trans-Fermium-Elementen ist eine Ionisation durch Laserresonanz nur schwer möglich; die Anregungsschemata sind nicht bekannt und die Verluste bei den geringen Produktionsraten zu hoch. Um die Driftzeiten an direkt eingeschossenen Ionen messen zu können, benötigt man die Informationen, wann ein Ion in die Zelle eintritt und wo es thermalisiert. Die laterale Ortskoordinate und die Zeitinformation können mit Hilfe eines ortsempfindlichen Parallelplattenzählers, der vor das Eintrittsfenster der Zelle montiert wird, gewonnen werden. Die Anoden bzw. Kathodenfolien des im Proportionalbereich betriebenen Parallelplattenzählers können dazu in Streifen unterteilt werden. Die Ortsinformation wird über Verzögerungsleitungsauslese gewonnen. Die Anzahl der Ladungsträger, die beim Abstoppvorgang der Ionen in der Zelle erzeugt werden, ist proportional zur Restenergie. Der entstandene Elektronenanteil wird durch die elektrischen Felder auf die Eintrittsfolie abgesaugt und mit Hilfe eines ladungsempfindlichen Verstärkers integriert. Aus der Signalhöhe und dem berechneten Energieverlust pro Wegstrecke kann die Abstopplänge bestimmt werden. Der störende Anteil des Primärstrahls kann über die Flugzeitmessung im SHIP diskriminiert und/oder über das Signal des Proportionalzählers unterdrückt werden. Das Stoppsignal liefert der Channeltrondetektor hinter dem Quadrupol-Massenfilter.

Soll die Driftzeit mit einer Genauigkeit von höher als 1% gemessen werden und beträgt die Genauigkeit, mit der der Abstopport in z-Richtung bestimmt werden kann $z = 2$ mm, muss eine Driftlänge von 20 cm gewählt werden. Bei typischen Feldstärken von 1 kV/cm (bei 200 mbar Puffergasdruck)¹ und Ionenmobilitäten von 1,8 cm²/Vs (Hg⁺ in Ar [CB57]) ergeben sich Driftzeiten von 10 ms.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Gasreinheit von größter Bedeutung ist. Selbst bei einem Aufbau in UHV-Technologie konnten nach mehrtägigen Ausheizperioden ionenchemische Verbindungen mit Wassermolekülen nachgewiesen werden. Durch Kühlen der Puffergaszelle auf unter 0 °C konnten diese durch Ausfrieren des Wassers unterdrückt werden. Das Driftzeitspektrometer sollte daher mit einer Kühlung, z.B. einem Umlaufkühler, ausgestattet werden.

Die beschriebene Vorgehensweise setzt voraus, dass das Bremsvermögen von Argon für schwere Ionen hinreichend genau bekannt ist. Messungen der Stoppverteilung eines 40 MeV U⁺⁸ Strahls in Argon zeigten jedoch, dass in Simulationsprogrammen [ZBL85] das Bremsvermögen des Puffergases um etwa 30% überschätzt wird [Lud01]. Dies würde zu einem systematischen Fehler von etwa 10 mm bzw. 5% in der Bestimmung der Driftstrecke führen. Das Abstoppverhalten kann in der Zelle untersucht werden, indem die Driftzeiten der eingeschossenen Ionen mit den Driftzeiten der laserionisierten neutral abgestoppten Atome verglichen werden. Das Driftzeitspektrometer muss dazu mit zwei Laserfenstern ausgestattet sein, so dass der Startort durch die gekreuzten Laser genau bestimmt ist. Ein solches Driftzeitspektrometer kann auch ohne Beschleuniger „off-line“ betrieben werden. Atome können von einem Filament in der Zelle abgedampft und laserionisiert werden. Messungen haben gezeigt, dass die in dieser Arbeit beobachteten Schwankungen der Drift-

¹Unter diesen Bedingungen ist die Mobilität K linear zum elektrischen Feld E [MM88].

zeit durch das Filament vermieden werden können, wenn man die Zelle im thermischen Gleichgewicht betreibt.

Der Vorteil eines Driftzeitspektrometers ist, dass darin sowohl atomphysikalische als auch ionenchemische Untersuchungen durchgeführt werden können und es damit über die Einsatzmöglichkeiten einer einfachen Puffergaszelle hinausgeht. Wenn man die Driftstrecke zusätzlich verkürzen kann – z.B. durch einen zweiten düsennahen Einschussbereich für den Schwerionenstrahl – lassen sich in der gleichen Zelle auch weiterhin laserspektroskopische Untersuchungen durchführen, die auf Effizienz und damit auch auf schnellere Ausspülzeiten optimiert sein müssen.

Erste on-line Testexperimente hinter SHIP können an den Isotopen $^{152,153}\text{Er}$ ($T_{1/2} = 10,3$ s bzw. 37,1 s) durchgeführt werden, die am UNILAC Beschleuniger mit einer Produktionsrate von ca. $3 \cdot 10^3$ /s erzeugt werden können. Neben Driftzeitmessungen der monoatomaren Ionen können auch Probengase zugegeben und Driftzeiten der Molekülionen bestimmt werden.

Waren die Testexperimente erfolgreich, können die Driftzeiten von Nobelium ($Z = 102$) und Lawrencium ($Z = 103$) studiert werden. Experimente an diesen beiden Elementen sind aus folgenden Gründen von Interesse: Dirac-Fock-Rechnungen sagen den Abschluss der 5f-Schale bereits bei Nobelium voraus. Bei Lawrencium wird hingegen ein 6d-Elektron eingebaut. Dieses Orbital hat nur eine geringe abschirmende Wirkung auf das 7s-Leuchtelektronenorbital. Als Konsequenz wäre eine deutliche Kontraktion des 7s-Orbitals von etwa 8% gegenüber No zu erwarten [Des73]. Dieser Effekt sollte über die Ionenmobilität leicht messbar sein.

Die Isotope ^{254}No und ^{255}Lr können mit einer Produktionsrate von etwa 10/s erzeugt werden. Bei typischen Effizienzen für die Extraktion aus der Puffergaszelle von 0,8, die Transmission durch die differentielle Pumpstrecke von 0,9 und den massenselektiven Nachweis von 0,3, ergibt sich eine Zählrate von etwa 2/s im Channeltrondetektor. Sie liegt somit 3 Größenordnungen über der üblichen Häufigkeit unkorrelierter Untergrundereignisse.

Die Bestimmung der Ionenmobilitäten geschieht in zwei Schritten. Zunächst wird die Mobilität des atomaren Ions gemessen. Anschließend wird ein Probengas in einer Konzentration zugegeben, bei der sichergestellt ist, dass alle No-Ionen unmittelbar nach dem Abstoppen reagieren. Auf diese Weise kann die Mobilität des Molekülions gemessen werden. Mögliche Gase wären Sauerstoff mit $[\text{O}_2] \geq 5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³ bzw. $\geq 2 \cdot 10^{-3}$ mbar oder Butylen mit $[\text{C}_4\text{H}_8] \geq 2 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm³ bzw. $\geq 8 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Mit einem Driftzeitspektrometer steht ein Gerät zur Verfügung, mit dem die Eigenschaften (super-)schwerer Elemente untersucht werden können. Für chemische Untersuchungen bietet es nicht nur eine Ergänzung zu herkömmlichen Techniken, sondern ermöglicht darüber hinaus auch das Studium kurzlebiger Elemente mit sehr kleinen Produktionsraten, die für nass-chemische Verfahren nicht mehr zugänglich sind. Im Bereich der physikalischen Eigenschaften lassen sich Größen wie Ionenradius, Energieniveau und Ionisationspotenzial bestimmen. Hier sind nun auch Berechnungen gefordert, die entsprechende Vorhersagen der Energieniveaus ermöglichen und die Ergebnisse z.B. der Ionenradienmessungen in theoretische Modelle einordnen können.

Das Studium der Eigenschaften superschwerer Elemente wird mit jedem neu entdeckten Element zu einer weiteren Herausforderung. Die Erkenntnisse daraus werden unser Verständnis vom Aufbau der Materie auf vielfältige Weise erweitern.

Anhang A

Reaktionsraten-Modelle

Die Reaktionskonstante, die ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ist, kann auch in Form eines Stoßquerschnitts ausgedrückt werden. Hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass nicht jeder Stoß zwischen zwei Molekülen zwangsläufig zu einer Reaktion führt. Neben der Orientierung der Moleküle zueinander hat auch die Energie der Stoßpartner entscheidenden Einfluss auf den Ablauf einer chemischen Reaktion [GK68]. Zur theoretischen Beschreibung der Reaktionskonstante existieren verschiedene Modelle [ST92]. Die hier verwendete Langevin-Theorie [Lan05] basiert auf einem Zentralpotenzial-Modell. Ein über alle Winkel gemittelt effektives Zentralpotenzial wird berechnet. Wenn im System genügend Energie vorhanden ist, die Zentrifugalbarriere zu überwinden, kann eine chemische Reaktion erfolgen. Die Langevin-Theorie ist Grundlage für weitere Modelle, wie z.B. das Average-Dipole-Orientierung (ADO) Modell [CSB79].

A.1 Langevin-Modell

Die Langevin-Theorie beschreibt Ionen-Molekül-Reaktionen als Stoß einer Punktladung mit einem polarisierbaren neutralen Molekül, ausgehend von dem ladungsinduzierten Dipolpotenzial.

Im Schwerpunktsystem besteht die Gesamtenergie E_{rel} aus der relativen Translationsenergie der beiden Stoßpartner [CSB79]:

$$E_{rel} = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{eff}(r, L) = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{\alpha q^2}{2r^4}. \quad (\text{A.1})$$

L ist der Drehimpuls, μ die reduzierte Masse, p_r der Impuls, q die Ladung, r der Abstand und α die Polarisierbarkeit. Damit es zu einem Stoß kommt, muss eine gegebene Trajektorie den Abstand $r = r_c$ erreichen, für den das Potenzial V_{eff} maximal ist. Dies folgt aus $\partial V_{eff}/\partial r = 0$:

$$L^2 = \frac{2\mu\alpha q^2}{r_c^2}. \quad (\text{A.2})$$

Der maximale Drehimpuls L_c für den Abstand $r = r_c$ ist gegeben durch:

$$L_c = \sqrt[4]{8\mu^2 q^2 \alpha E_{rel}}. \quad (\text{A.3})$$

Die Reaktionskonstante ist definiert als

$$k_c = v_\infty \int_0^{\sigma_c} d\sigma \quad (\text{A.4})$$

mit dem differentiellen Stoßquerschnitt $d\sigma = 2\pi b db$ (b ist der Stoßparameter) und der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner bei unendlichem Abstand v_∞ . Mit $L = \mu v_\infty b$ folgt:

$$k_c = v_\infty \frac{\pi}{2\mu E_{rel}} \int_0^{L_c} 2L dL. \quad (\text{A.5})$$

Mittels Integration erhält man die Langevin-Reaktionskonstante [GS58]:

$$k_{lv} = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}. \quad (\text{A.6})$$

Die beobachteten Reaktionsraten von Ionen-Molekül-Reaktionen, in denen das neutrale Molekül ein Dipolmoment besitzt sind deutlich größer als die nach der Langevin-Theorie vorhergesagten [SB73b]. Dies führte unter Einbeziehung des Dipolmoments des einen Stoßpartners zu einer Weiterentwicklung der Theorie, dem „Average-Dipole-Orientationsmodell“.

A.2 Average-Dipole-Orientations (ADO)-Modell

Bei dem Average-Dipole-Orientations¹ (ADO)-Modell wird angenommen, dass ein polares Molekül mit einem permanenten Dipolmoment μ_D zu einem positiven Ion mit der Ladung q und einem Abstand r einen Winkel θ einschließt [SB73c]. Die Wahrscheinlichkeit $P(\theta)$, dass dieser Winkel einen festen Wert θ annimmt, ist abhängig von der Rotationsenergie E_{rot} des Dipolmoleküls:

$$P(\theta) \propto \frac{\sin \theta}{\sqrt{[E_{rot} + (q\mu_D/r^2) \cos \theta]}}. \quad (\text{A.7})$$

Der durchschnittliche Winkel $\bar{\theta}$ in dem die beiden Stoßpartner orientiert sind, ist gegeben durch:

$$\bar{\theta} = \frac{\int \theta \sin \theta d\theta / \sqrt{[E_{rot} + (q\mu_D/r^2) \cos \theta]}}{\int \sin \theta d\theta / \sqrt{[E_{rot} + (q\mu_D/r^2) \cos \theta]}}. \quad (\text{A.8})$$

Gl. (A.8) kann mit Hilfe von elliptischen Funktionen integriert werden. Dabei wird $\bar{\theta}(r)$ als Summe zweier Winkel $\bar{\theta}_1(r)$ und $\bar{\theta}_2(r)$ dargestellt:

$$\bar{\theta}(r) = \bar{\theta}_1(r) F_1(r) + \bar{\theta}_2(r) F_2(r). \quad (\text{A.9})$$

$F_1(r)$ ist der Anteil der Moleküle für den $E_{rot} \leq (q\mu_D/r^2)$ mit dem dazugehörigen Winkelbereich $\bar{\theta}_1(r)$ und der mittleren Energie E_1 . $F_2(r)$ ist der Anteil für den $E_{rot} \geq (q\mu_D/r^2)$ mit $\bar{\theta}_2(r)$ und E_2 .

E_1 , E_2 , F_1 und F_2 können mit der Rotationsenergieverteilungsfunktion $P(\epsilon_r)$ berechnet werden:

$$P(\epsilon_r) d\epsilon_r = \frac{1}{k_B T} e^{-\epsilon_r/k_B T} d\epsilon_r. \quad (\text{A.10})$$

$P(\epsilon_r)$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit einer Rotationsenergie zwischen ϵ_r und $\epsilon_r + d\epsilon_r$ anzutreffen. Sie ist abhängig von der absoluten Temperatur T und der Boltzmann-Konstante k_B .

¹ „durchschnittliche Dipolorientierung“

Dem ADO-Modell liegt die Annahme zu Grunde, dass die beim Stoß frei werdende potenzielle Energie vollständig in die Rotationsbewegung eingeht [CSB79]. Das effektive Potenzial in Abhängigkeit vom Abstand $V_{eff}(r)$ gemittelt über alle Winkel θ mit dem Drehimpuls L und der reduzierten Masse μ ist gegeben durch:

$$V_{eff}(r) = \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{\alpha q^2}{2r^4} - \frac{q\mu_D}{r^2} \cos \bar{\theta}(r). \quad (\text{A.11})$$

Der mittlere Stoßquerschnitt $\langle \sigma \rangle$ für den minimal notwendigen Abstand r_k , der zum Stoß führt, wird beschrieben durch:

$$\langle \sigma \rangle = \pi r_k^2 + \frac{\pi q^2 \alpha}{r_k^2 \mu v^2} + \frac{2\pi q \mu_D}{\mu v^2} \cos \bar{\theta}_{(r=r_k)} \quad (\text{A.12})$$

mit der Ionen-Molekül-Relativgeschwindigkeit v :

$$v^2 = \frac{q^2 \alpha}{\mu r_k^4} + \frac{q \mu_D}{r_k \mu} \sin \bar{\theta}_{(r=r_k)} \left(\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial r} \right)_{r_k}. \quad (\text{A.13})$$

Für die makroskopische Reaktionskonstante \bar{k} gilt:

$$\bar{k} = \int_0^\infty v \langle \sigma(v) \rangle P(v) dv. \quad (\text{A.14})$$

$P(v)$ ist die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Relativgeschwindigkeiten.

Die theoretische Reaktionskonstante ergibt sich aus der numerischen Integration von Gl. (A.14) [SB73c]. Mit Einführung eines dimensionslosen Korrekturfaktors erhält man die parametrisierte Form der Gl. (A.14) [SB73]:

$$c = -0,06062 + 0,76217f - 0,8681f^2 + 0,49057f^3 - 0,10572f^4 \quad (\text{A.15})$$

$$\text{mit } f = \frac{\mu_D}{\sqrt{\alpha \cdot 10^{-12}}}, \quad (\text{A.16})$$

$$k_{ADO} = 2\pi q \frac{\sqrt{\alpha} + c\mu_D \sqrt{\frac{2}{\pi k_B T}}}{\sqrt{\mu}}. \quad (\text{A.17})$$

Gl. (2.9) gilt für Reaktionen, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Für niedrigere bzw. höhere Temperaturen ergeben sich andere Parametrisierungen [Su88, Su88b].

A.3 Vergleich Experiment – Theorie

Im Allgemeinen weichen gemessene Reaktionskonstanten von den theoretischen Vorhersagen ab. So führt nicht jeder Stoß zwangsläufig zu einer Reaktion. Es kann notwendig sein, dem System zusätzliche Energie zu zuführen, damit eine Reaktion ablaufen kann; dies gilt z.B. für endotherme Reaktionen.

Ob eine chemische Reaktion stattfindet, hängt auch von der Elektronenstruktur der beteiligten Stoßpartner ab. Je nachdem, wie und welche Elektronenorbitale beim Stoß überlappen, können sich bindende und antibindende Molekülorbitale bilden. Nur wenn die bindenden Molekülorbitale gegenüber den antibindenden überwiegen, kann sich eine stabile Molekülverbindung bilden [Atk96].

Oftmals muss ein Element bevor es chemisch reagieren kann, erst von seinem Grundzustand in eine solche „bindungsfähige“ Konfiguration gebracht werden. Ein oder mehrere Elektronen müssen dazu von einem chemisch inaktiven in ein chemisch aktives Orbital überführt werden, was eine Energiezufuhr („promotion energy“) erfordert [Gib98]. Die Reaktivität hängt von dieser benötigten Energie ab.

Vergleicht man die gemessenen Reaktionskonstanten mit den theoretisch vorhergesagten, so erhält man ein Maß für die Effizienz einer Reaktion [CB76]. Aus der Effizienz einer chemischen Reaktion können Rückschlüsse auf die atomare Struktur der beteiligten Elemente gezogen werden. Dies geschieht in der Regel, indem Reaktionen von im Periodensystem benachbarten Elementen (beispielsweise alle Elemente einer Gruppe, Homologe) mit jeweils dem gleichen Reaktionsgas untersucht werden. In der Reaktivität (Effizienz) der einzelnen Reaktionen sollte sich dabei ein Trend abzeichnen, der durch die kontinuierliche Auffüllung der Elektronenschalen verursacht wird. Beobachtet man in den Messungen Abweichungen von diesen Trends, dann deutet dies darauf hin, dass unterschiedliche Elektronenorbitale an der chemischen Bindung beteiligt sind. Dies erlaubt Abschätzungen über die Größe der verschiedenen Orbitale [IB91] und die an der Bindung beteiligten Elektronen [CEA95]. Diese Informationen können jedoch nur durch vergleichende Studien gewonnen werden. Eine direkte Aussage über die chemische Struktur und über atomare Eigenschaften eines Elements einzig aus der Messung der Reaktionskonstante ist nicht möglich [Kra93].

A.4 Chemische Reaktionen mit einzelnen Atomen

Für die Untersuchung der schweren Elemente stehen keine großen Teilchenzahlen zu Verfügung. Dass sich bei einer chemischen Reaktion ein Gleichgewichtszustand einstellt, basiert auf der Vielzahl der an der Reaktion beteiligten Atome. Betrachtet man nun einzelne Atome, ist es nicht mehr möglich, eine Gleichgewichtskonstante (s. Kapitel 2.2) im herkömmlichen Sinn zu definieren, da ein Atom nicht gleichzeitig als Reaktand und als Produkt vorliegen kann. Lässt man das Atom jedoch hinreichend oft zwischen den beiden Zuständen (Reaktand — Produkt) hin und her wechseln, so kann die Gleichgewichtskonstante über die Wahrscheinlichkeit, es in einem bestimmten Zustand zu finden, formuliert werden [Tra95]. Alternativ können auch eine entsprechend große Anzahl von Einzelreaktionen gemessen und deren Verteilungskoeffizienten bestimmt werden. Es ist so durchaus möglich, Messungen an einzelnen Atomen durchzuführen und daraus Aussagen über das chemische Verhalten des jeweiligen Elements zu erhalten.

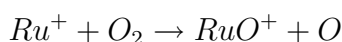
Anhang B

Ruthenium- und Osmiummessungen

Die Reaktionen von Ruthenium und Osmium mit Sauerstoff wurden ebenfalls mit dem Fourier-Transformations-Massenspektrometer untersucht [MDH+03]. Beide Reaktionen wurden zuvor von einer anderen Gruppe – ebenfalls im Rahmen des SHIPTRAP-Projektes – untersucht, wobei die für Ruthenium publizierte Reaktionsrate [Rie99, RHK+02] im Widerspruch zu theoretischen Erwartungen [PM84] und Messungen von Chen und Armentrout [CA95] steht. Die Messungen mit dem Fourier-Transformations-Massenspektrometer sollen diese Ergebnisse mit einer anderen Messtechnik überprüfen. Die Messungen wurden nach dem in Kapitel 3 beschriebenen Messverfahren durchgeführt. Der zeitliche Ablauf für diese Messungen ist in Tabelle B.1 dargestellt. Die Osmium- und Rutheniumproben wurden im Institut für Kernchemie der Universität Mainz hergestellt, wobei Osmium bzw. Ruthenium elektrolytisch auf einem Kupferblech abgeschieden wurde.

B.1 Ruthenium - Sauerstoff

Die Reaktion von Ruthenium mit Sauerstoff



konnte selbst bei langen Reaktionszeiten von $T = 100$ s bzw. hohen Sauerstoffdrücken von $p = 10^{-5}$ mbar nicht beobachtet werden (s. Abb. B.1). Aus dem Untergrund der Spektren bei den Massen des RuO^+ (112 u - 120 u) kann analog zu den Erbium-Methan Auswertungen eine obere Schranke für die Reaktionskonstante bestimmt werden:

$$k_{\text{Ru}+\text{O}_2} \leq 4,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s}).$$

Die aus dem Langevin-Modell folgende Reaktionskonstante beträgt hingegen

$$k_{\text{Ru}+\text{O}_2, \text{Lang}} = 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s}),$$

was einem Verhältnis von

$$\frac{k_{\text{Ru}+\text{O}_2}}{k_{\text{Ru}+\text{O}_2, \text{Lang}}} \leq 8 \cdot 10^{-4}$$

entspricht.

Tabelle B.1: Zeitlicher Ablauf der Experimente für die Ruthenium- und Osmiummessungen. Die kurzen Verzögerungen (Delay) von 100 μs bzw. 200 μs zwischen einzelnen Sequenzen sind technisch bedingt.

	Ru + Sauerstoff	Ru + Sauerstoff (mit Ru-Anregung)	Os + Sauerstoff
Zellenquenench 1	1 ms		
Zellenquenench 2	1 ms		
Delay	500 ms		
Ionenerzeugung	Laser: 100 μs		
gepulstes Vent.1	ohne Quench: 0 ms, mit Quench: 3 ms		
Füllung Reserv.	15 ms		
gepulstes Vent.2	ohne Quench: 0 ms, mit Quench: 3 ms		
Delay	1 s		
Ionenauswurf			1,75 ms (197,5 - 273,0 u)
Delay			100 μs
Ionenanregung		8,25 ms (96,2-104,1 u) bzw. 1,38 ms (101,4-102,7 u)	
Reaktionszeit	0..50 s	0..50 s	0 .. 15 s
Anregung	2,14 ms		
Delay	200 μs		
Nachweis	3,38 ms		

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Reaktion von Ruthenium mit Sauerstoff endotherm ist [PM84]. Chen und Armentrout beobachteten in [CA95], dass erst ab einer Schwerpunktsenergie von ca. 1,5 eV eine Reaktion einsetzte. Der Wirkungsquerschnitt erreicht bei ca. 6 eV sein Maximum. Wenn die Ionen thermalisiert sind, sollte daher keine Reaktion auftreten. U. Rieth et al. [RHK+02] haben jedoch bei Messungen in einer Penningfalle eine Reaktion von Ruthenium mit Sauerstoff beobachtet und eine Reaktionskonstante bestimmt.

Es ist davon auszugehen, dass in diesen Experimenten Energie zugeführt wurde. U. Rieth et al. strahlten vor der Reaktion ein Quadrupolfeld in die Falle ein. Bei gleichzeitigem Einlassen von Puffergas, wurden so die Ionen in der Falle zentriert („massenselektives Puffergaszentrieren“) [Rie99]. Es ist möglich, dass der Zentriervorgang nicht richtig funktionierte und den Ionen dabei zusätzliche Energie zugeführt wurde.

Es wurde daher versucht, bei den ICR-Messungen durch Anregung der Ionen in der Falle soviel Energie einzustrahlen, dass eine Reaktion beobachtet werden konnte. Nach einer breitbandigen Anregung über alle Rutheniumisotope (96,2 u bis 104,1 u) ist in Abb. B.2 die Reaktion in das Oxid zu beobachten. Bei der in Abb. B.3 gezeigten Messung erfolgte eine schmalbandige Anregung nur über ein Isotop (101,4 u bis 102,7 u), so dass auch nur dieses eine Isotop in das Oxid reagierte. Die durch die Anregung zugeführte Energie lässt sich nicht genau quantifizieren, die von Chen und P.B. Armentrout bestimmten 6 eV (≈ 60 eV im Laborsystem) werden jedoch nach Gl. (3.20) schon durch Zyklotronanregung auf einen Bahnradius von nur 5,3 mm erreicht.

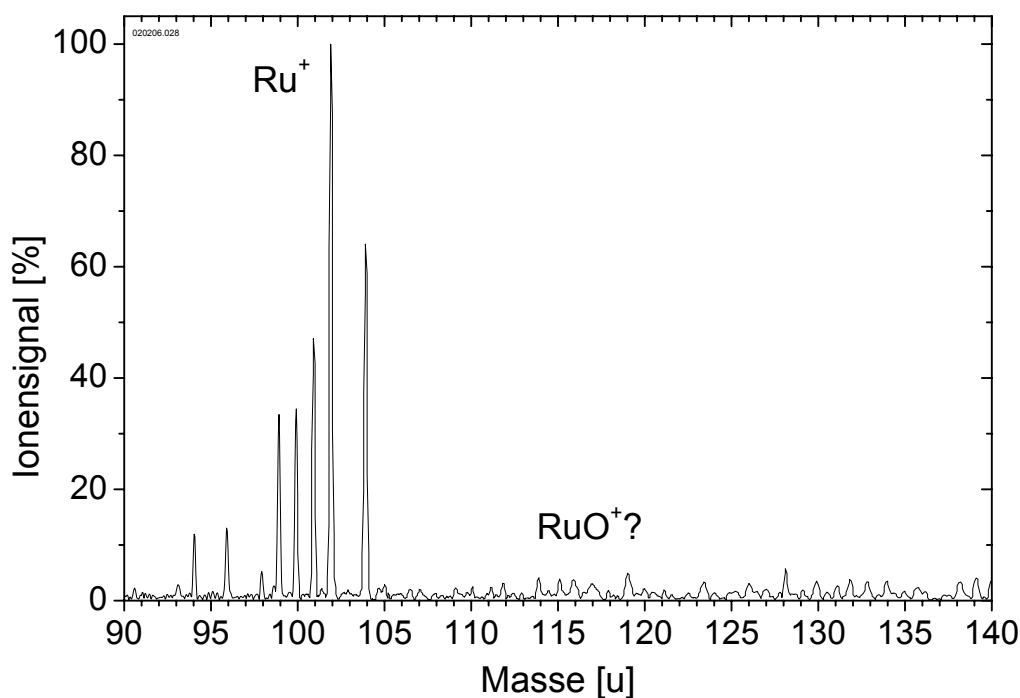


Abbildung B.1: Ruthenium–Sauerstoff-Spektrum. Gemessen bei einem Druck von $p = (2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$ mbar und einer Reaktionszeit von $T = 50$ s. Von 96 u bis 104 u ist die Isotopenverteilung von Ru^+ zu sehen. Die Isotopenverteilung von RuO^+ hat einen Massenbereich von 112 u bis 120 u.

Diese Messungen zeigen, dass auch bei den ICR-Messungen eine Reaktion beobachtet werden kann, wenn den Rutheniumionen zusätzlich Energie zugeführt wird. Ohne Energiezufuhr findet die Reaktion jedoch nicht statt.

B.2 Osmium - Sauerstoff

Die Reaktion von Osmium mit Sauerstoff geht über Osmiumoxid in Osmiumdioxid über:



Entsprechende Massenspektren sind in Abb. B.4 dargestellt. Das Osmiumdioxid entsteht dabei erst, nachdem Osmiumoxid gebildet wurde. Mit zunehmender Reaktionszeit wird das Osmiumoxid vollständig in das Osmiumdioxid überführt. Auffällig ist, dass das Osmium selbst bei langen Reaktionszeiten nicht vollständig reagiert.

Aus dem in Abb. B.5 dargestellten zeitlichen Verlauf der jeweiligen Intensitätsverhältnisse wurde für beide beteiligte Reaktionen eine Reaktionskonstante bestimmt. Da es sich hierbei um zeitlich nicht getrennte Folgereaktionen handelt, kann die Kurvenanpassung nicht mit einer einfachen Exponentialfunktion nach Gl. (2.5) erfolgen, sondern muss durch zwei unterschiedliche Reaktionskonstanten gleichzeitig beschrieben werden. Aus den Reaktionsgleichungen (B.1) und (B.2) folgen die Geschwindigkeitsgesetze

$$\frac{d[Os^+]}{dt} = -k_1 \cdot [Os^+], \quad (B.3)$$

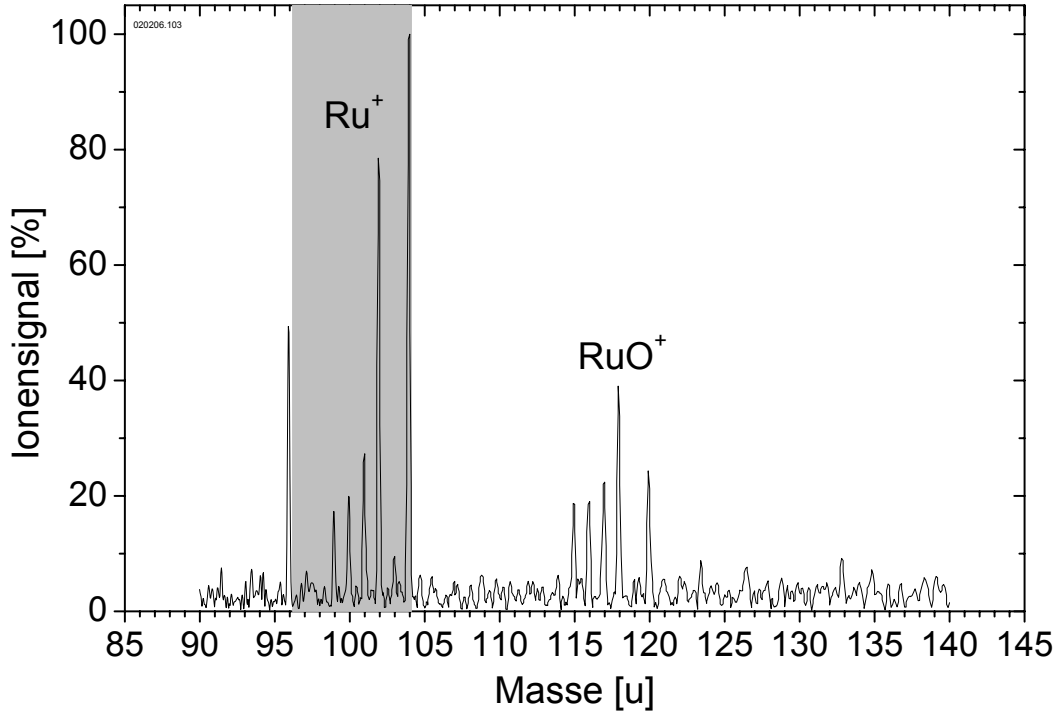


Abbildung B.2: Ruthenium–Sauerstoff-Spektrum nach breitbandiger Anregung über alle Rutheniumisotope (schraffiert gezeichnet). Gemessen wurde bei einem Sauerstoffdruck von $p = (3,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$ mbar.

$$\frac{d[OsO^+]}{dt} = k_1 \cdot [Os^+] - k_2 \cdot [OsO^+], \quad (B.4)$$

$$\frac{d[OsO_2^+]}{dt} = k_2 \cdot [OsO^+] \quad (B.5)$$

mit den Lösungen

$$[Os^+] = [Os^+]_0 \cdot e^{-k_1[O_2]t}, \quad (B.6)$$

$$[OsO^+] = [Os^+]_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1[O_2]t} - e^{-k_2[O_2]t}), \quad (B.7)$$

$$[OsO_2^+] = [Os^+]_0 \cdot \left(1 - \frac{k_2 \cdot e^{-k_1[O_2]t} - k_1 \cdot e^{-k_2[O_2]t}}{k_2 - k_1} \right), \quad (B.8)$$

$$[Os^+] + [OsO^+] + [OsO_2^+] = [Os^+]_0. \quad (B.9)$$

Die beiden Reaktionskonstanten k_1 und k_2 und der Osmium-Untergrund als weiterer Parameter wurden in einer Prozedur gleichzeitig angepasst. Die Reaktionskonstanten sind in Abb. B.6, der Osmium-Untergrund in Abb. B.7 für die Messungen bei verschiedenen Drücken aufgetragen. Alle Messungen sind innerhalb der Fehler miteinander verträglich. Auffällig ist, dass die Ergebnisse der Messungen bei den Sauerstoffdrücken $p_{O_2} = 1,1 \cdot 10^{-7}$ mbar, $p_{O_2} = 6,2 \cdot 10^{-7}$ mbar und $p_{O_2} = 1,1 \cdot 10^{-6}$ mbar fast identisch sind, während bei den Messungen mit den anderen Sauerstoffdrücken (im Bereich von $p_{O_2} =$

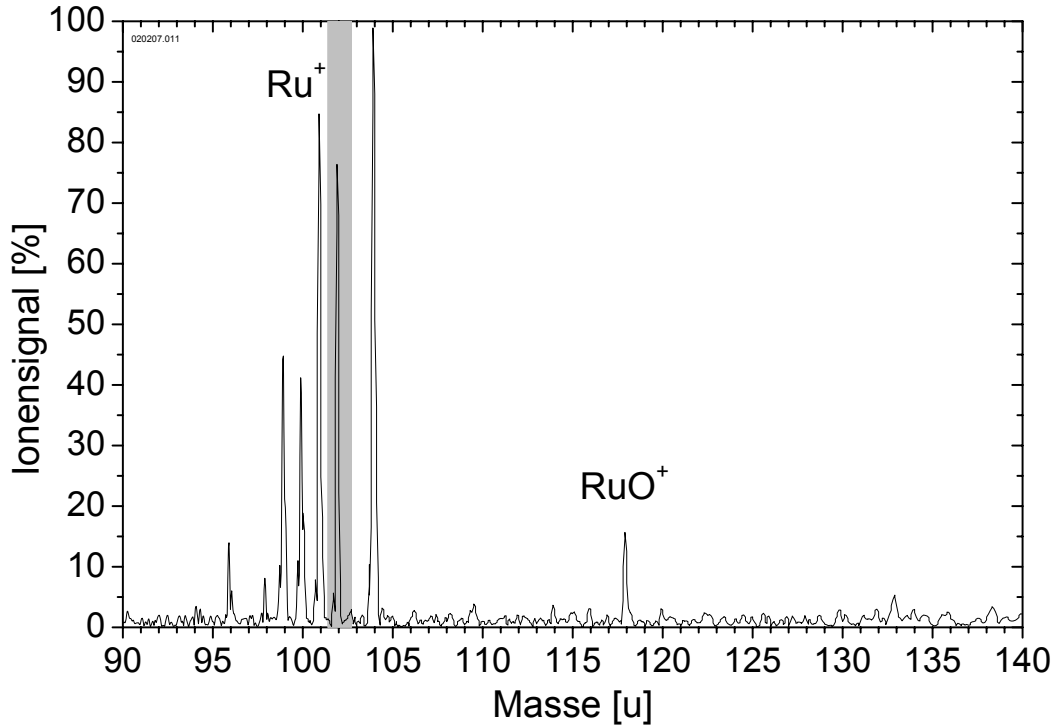


Abbildung B.3: Ruthenium–Sauerstoff-Spektrum nach schmalbandiger Anregung des Rutheniumisotops 102 (schraffiert gezeichnet). Gemessen wurde bei einem Sauerstoffdruck von $p = (3,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$ mbar.

$2,5 \cdot 10^{-7}$ mbar) die typische, auch bei den Messungen in Kapitel 3 beobachtete, Streuung auftritt. Dies gilt in gleicher Weise für die Reaktionskonstanten wie auch für den Osmium-Untergrund. Die Ursache dafür liegt in der ungenauen Druckbestimmung durch die Druckmessröhre. Die Messungen, die nahezu identische Ergebnisse lieferten, wurden hintereinander an einem Tag gemessen. Zwischen den Messungen wurde nur der Reaktionsgasdruck erhöht bzw. erniedrigt, so dass die eingestellten Drücke relativ zueinander sehr genau angegeben werden konnten. Bei den anderen Messungen wurde das Reaktionsgas jeweils neu eingelassen und der Druck entsprechend neu eingestellt. Die dabei abgelesenen Drücke können nicht relativ zueinander bestimmt werden; die Genauigkeit für eine absolute Druckmessung beträgt nach Herstellerangabe $\pm 20\%$ (s. Kapitel 3.6.1).

Für die gemittelten Reaktionskonstanten erhält man:

$$k_{Os+O_2} = (1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s}), \quad (\text{B.10})$$

$$k_{OsO+O} = (5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 / (\text{Molekül} \cdot \text{s}). \quad (\text{B.11})$$

Für die Reaktion in das Oxid entspricht das:

$$\frac{k_{Os+O_2}}{k_{Os+O_2,Lang}} = (0,28 \pm 0,04). \quad (\text{B.12})$$

Die gemessenen Reaktionskonstanten stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen von Rieth et al. [RHK+02], deren Raten für die Reaktion von Osmium in Osmiumoxid ungefähr einen Faktor 100 und für die Reaktion von Osmiumoxid in Osmiumdioxid einen

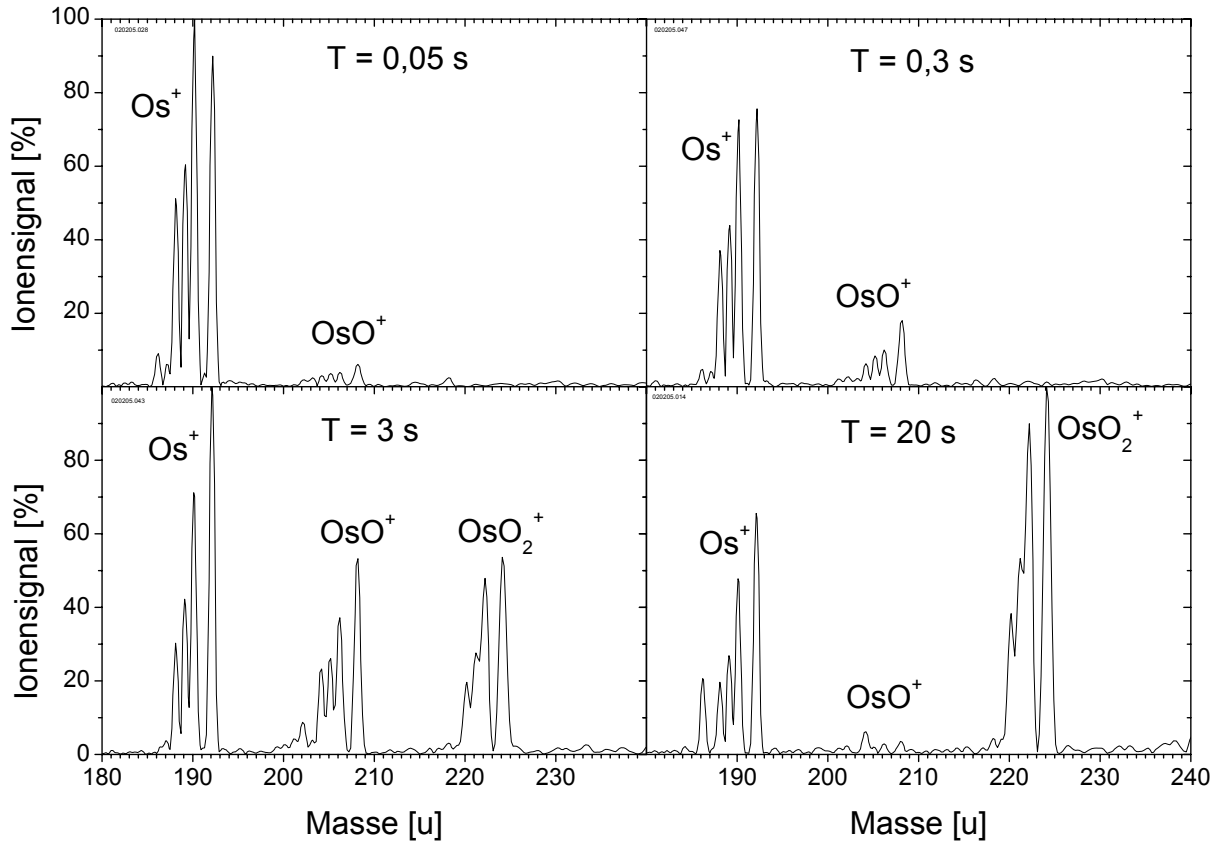


Abbildung B.4: Osmium-Sauerstoff-Spektren. Gemessen wurde bei einem Sauerstoffdruck von $p = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ mbar und Reaktionszeiten von $T = 50$ ms, 300 ms, 3 s und 20 s. Von 186 u bis 192 u ist die Isotopenverteilung von Os^+ , von 202 u bis 208 u die Isotopenverteilung von OsO^+ und von 218 u bis 224 u die Isotopenverteilung von OsO_2^+ zu sehen.

Faktor 10 niedriger sind. Einen konstanten Osmium-Sockel konnten Rieth et al. nicht beobachten, wobei bei entsprechend langen Reaktionszeiten keine Daten mehr aufgenommen wurden.

Es wurde versucht, durch verschiedene Fallenspannungen (1 bis 10 V), verschiedene Reaktionsgasdrücke ($p_{\text{O}_3} = 1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ mbar) und verschiedene Quenchgasdrücke ($p_{\text{Ar}} = 0$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ mbar) Einfluss auf den Osmium-Sockel von ca. 40% zu nehmen. Es war jedoch nicht möglich, ihn zu reduzieren. Auch durch Energiezufuhr in das System mittels Zyklotron-Anregung konnte keine vollständige Reaktion erreicht werden.

Die Existenz des Osmium-Sockels, die von keinem variierten Parameter abhing und auch keine Isotopenabhängigkeit zeigte, lässt vermuten, dass die Osmiumionen in unterschiedlichen Zuständen vorlagen und dass das Quenchen keine vollständige Wirkung zeigte. Bei den Messungen von Erbium mit Butylen unterlagen die Daten im ungequenchten Fall teilweise ebenfalls großen Schwankungen, mit Argon-Quench waren sie jedoch gut reproduzierbar. Der Effekt des Quenchens war dabei allerdings extrem deutlich, wie in den Abbildungen 3.22 und 3.20 zu sehen ist. Bei den Osmium-Messungen war eine Erhöhung der Quenchzeit über 1 s bzw. des Quenchdrucks über $4 \cdot 10^{-5}$ mbar wegen des dann eintretenden Ionenverlustes in der Zelle nicht möglich. Nach Gl. (3.34) lässt sich eine maximale erreichte Stoßzahl von ungefähr 250 Stößen abschätzen. Eine thermische Restanregung kann ausgeschlossen werden, da schon deutlich geringere Quenchzeiten und Quenchdrücke bei anderen Messungen (z.B. bei der Reaktion von Erbium mit Butylen)

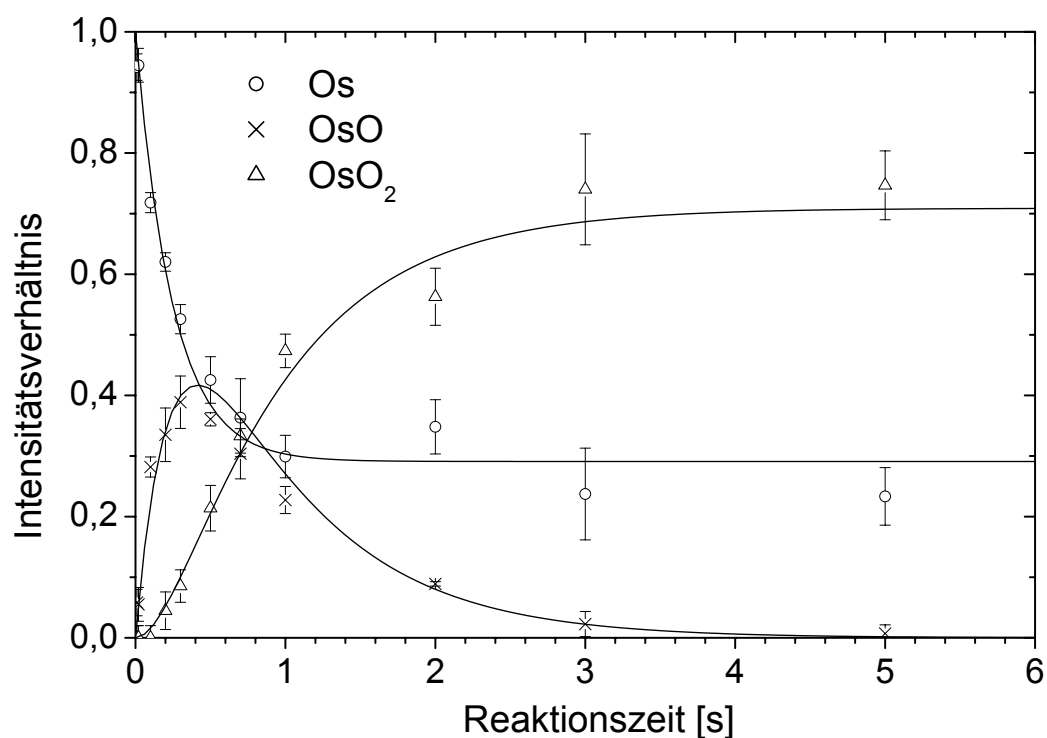


Abbildung B.5: Intensitätsverhältnis von Os^+ (○), OsO^+ (×) und OsO_2^+ (△) zu $(\text{Os}^+ + \text{OsO}^+ + \text{OsO}_2^+)$ ohne Argon-Quench als Funktion der Zeit. Gemessen wurde bei einem Sauerstoffdruck von $p = (8,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$ mbar. Die durchgezogenen Linien stellen die beste Kurvenanpassung dar.

zu einer vollständigen Thermalisierung führten.

Üblicherweise reagieren Ionen in angeregten Zustände schneller, so dass sich ein unvollständiges Quenchen eigentlich in einer erhöhten Reaktionskonstante zeigen und das Osmium erst recht vollständig reagieren sollte. Dies muss aber nicht zwangsläufig der Fall sein. Ein angeregter Zustand kann den Ablauf einer ionenchemischen Reaktion auch behindern [OR93]. Es ist durchaus möglich, dass die Anzahl der Stöße der Osmiumionen mit den Argonatomen des Quenchgases bei weitem nicht ausreicht, das Osmium in den Grundzustand zu überführen. Wenn nun durch die Laserablation unterschiedlich angeregte Ionen erzeugt werden, deren Verhältnisse nicht konstant bleiben, können sich auch die Reaktionen unterscheiden. In einem solchen Fall würde dies bedeuten, dass angeregtes Osmium mit einer sehr viel kleineren Geschwindigkeit oder überhaupt nicht reagiert, so dass es in den Messungen als konstant erscheint.

Die in dieser Arbeit bestimmte Reaktionskonstante von Osmium in Osmiumoxid zeigt mit der theoretischen Langevin-Reaktionskonstante gute Übereinstimmung. Trotzdem bleibt die Frage offen, warum das Osmium sich auf einen konstanten Wert einstellt. Die Ursache für die Existenz des Osmium-Untergrundes bleibt unverstanden.

In Tabelle B.2 sind die jeweiligen Reaktionskonstanten für die Ruthenium- und Osmiummessungen noch einmal gegenübergestellt.

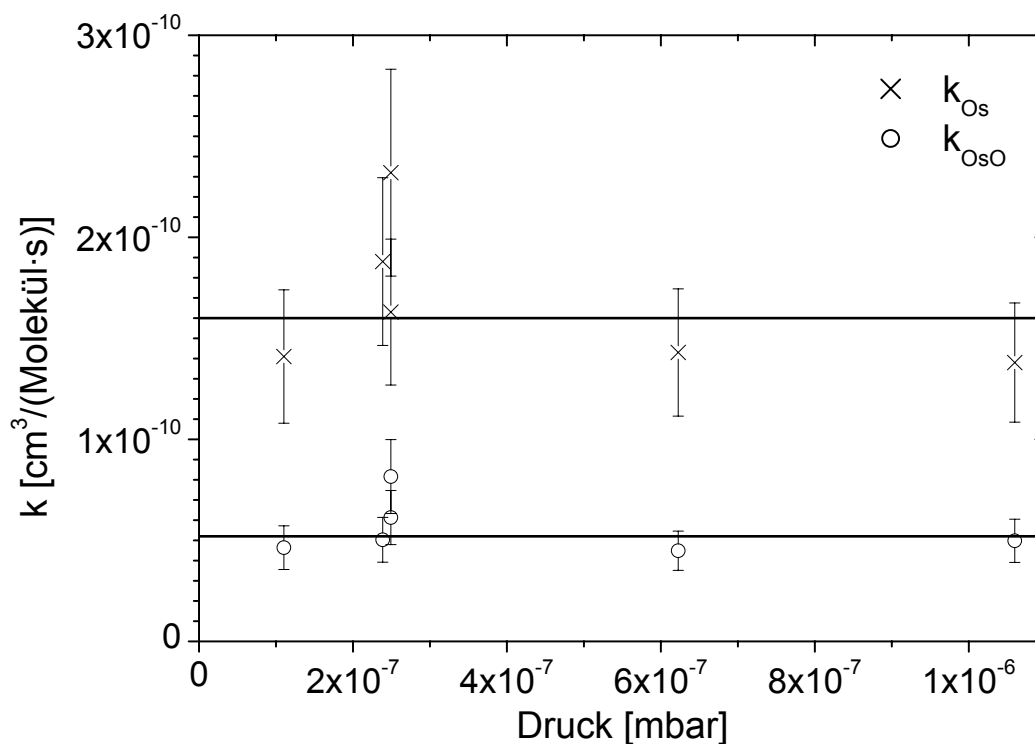


Abbildung B.6: Reaktionskonstanten k_{Os+O_2} für die Reaktion $Os^+ + O_2 \rightarrow OsO^+ + O$ (\times) und $OsO^+ + O \rightarrow OsO_2^+$ (\circ) in Abhängigkeit des Sauerstoffgasdrucks. Der Fehler in der Druckmessung beträgt $\pm 20\%$ und ist nicht dargestellt.

Tabelle B.2: Gegenüberstellung der Reaktionskonstanten Ruthenium und Osmium mit Sauerstoff. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. \ddagger Dies ist die untere Grenze, bei der eine Reaktion noch nachweisbar gewesen wäre. \S Es kann nicht sichergestellt werden, dass nur Grundzustandsionen an der Reaktion beteiligt sind.

Reaktion	k [$cm^3/(Molekül \cdot s)$]	k/k_{lv}
$Ru^+ + O_2$	$\leq 4,8 \cdot 10^{-13\ddagger}$	$\leq 8 \cdot 10^{-4}$
$Os^+ + O_2$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-10\ddagger}$	$(0,28 \pm 0,04)\ddagger$
$OsO^+ + O_2$	$(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-11\ddagger}$	

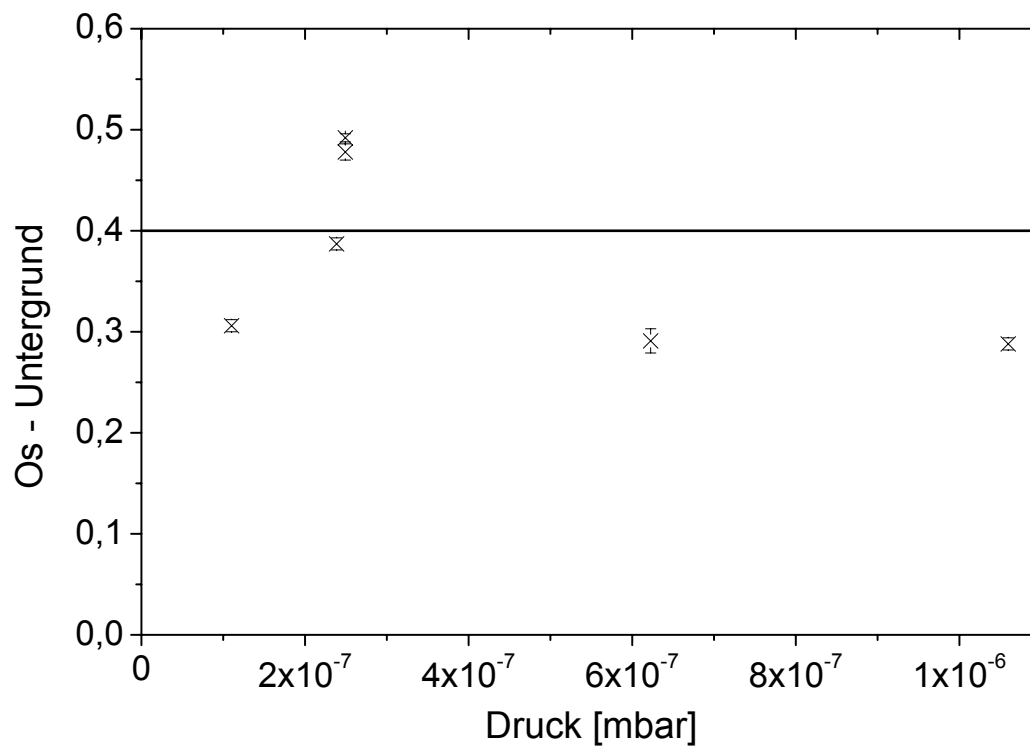


Abbildung B.7: Der Osmium-Untergrund, der auch nach langen Reaktionszeiten nicht vollständig reagiert, stellt sich auf einen nahezu konstanten Wert von ca. $(40 \pm 10)\%$ ein. Eine Abhängigkeit vom Reaktionsgasdruck besteht nicht. Der dargestellte Fehler beinhaltet die Unsicherheit in der Datenanpassung; darüber hinausgehende systematische Fehler bleiben unberücksichtigt. Der Fehler in der Druckmessung beträgt $\pm 20\%$ und ist nicht dargestellt.

Anhang C

FT/MS Daten und Einstellungen

C.1 Blockschaltbilder

In Abb. C.1 ist der Vakuumschaltplan des EXTREL FT/MS 2001-DX Fourier-Transformations-Massenspektrometers abgebildet. Zusätzlich zur standardmäßigen Steuerung der Vakuumeinrichtungen (Ventile, Pumpen, Heizungen) über den Vakuumcomputer wurde eine manuelle Steuerung, unabhängig vom Computer, entworfen und von der Elektronikwerkstatt des Institutes gebaut. Die elektrische Verkabelung der FT/MS ist in einem Blockschaltbild in Abb. C.2 dargestellt.

C.2 Messesequenz

Die aufgelistete Experimentsequenz wurde programmiert und für alle FT/MS-Messungen mit Laserablation verwendet. Bei den Kalibrationsmessungen, in denen die Elektronenkanone zum Einsatz kam, wurde eine vom Hersteller mitgelieferte Standardsequenz (STD) benutzt. Die in der Sequenz verwendeten Parameter sind im nächsten Abschnitt aufgeführt.

```
/Sequence: LD44A Achim Dretzke
/
/Function: Laser Desorption sequence with ejection events
/ and ion transfer & SWIFT and CID.
/Pulse order: Q1,Q2,DQ,BL,XT,D1,S1,D2,S2,DE,EX,DZ,RC
/Comments: Ion transfer during B1 and XT if VCL = 0
/ New SWIFT hardware
/-----[Diagram of the sequence]-----
/      Q1 Q2  BL XT  S1  S2      S3  S4  EX  RC
/
/      _ _ | _ _ | _ _ | _ _ | _ _ | _ _ | _ _ | _ _ | _ _ | _ _
/      DQ      D1  D2  DA D3  D4  DE  DZ
/      ^  ^      ^  ^      ^      ^      ^      ^
/ Quench---+---+      |  |      |  |  DC  +-----+      |  +-detect
/      Laser---+      |  |      |  ^      eject  +---excite
/Ion transfer -----+      +-----+ |
```

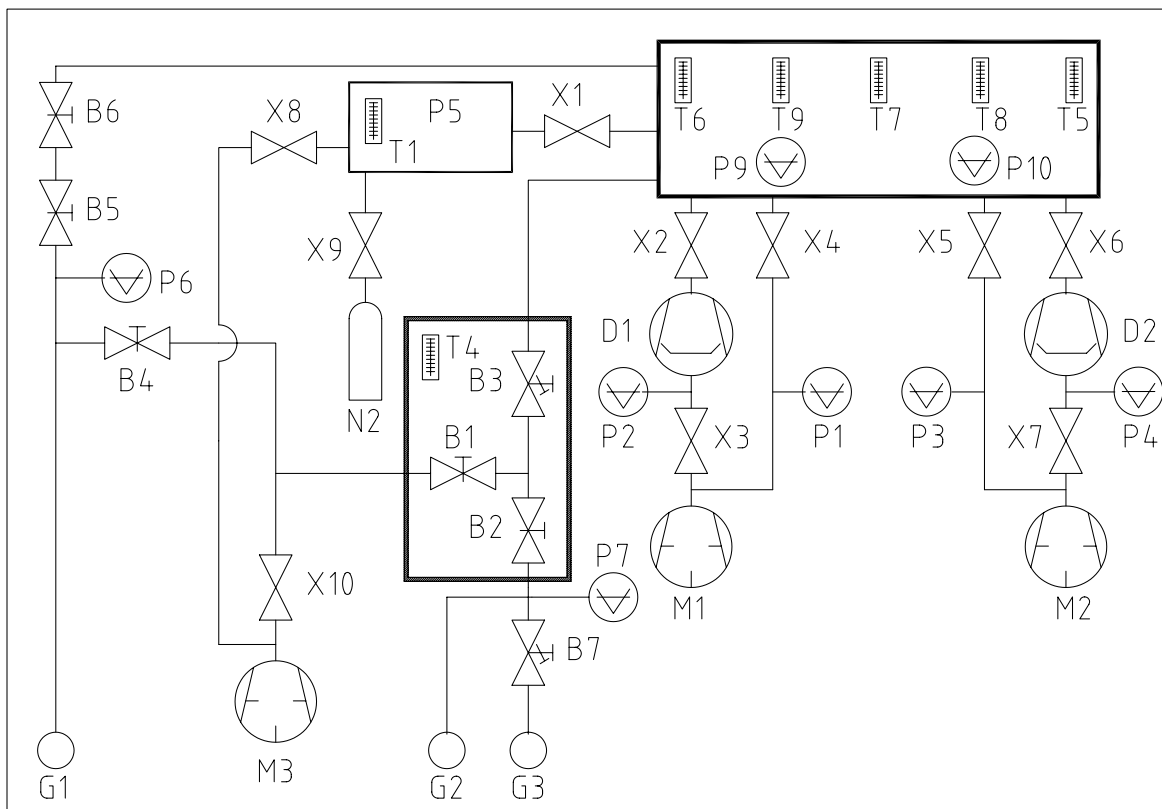


Abbildung C.1: FT/MS-Vakuumpfan. M1-M3: Drehschiebervorpumpen; D1, D2: Diffusionspumpen; T1-T9: Temperaturfühler; P1-P7: Vorvakuum-Messröhren; P9, P10: Heißkathoden-Messröhren; G1-G3: Gaseinlass; X1-X10: elektronisch geschaltete Ventile; B5, B6: gepulste Ventile, B1-B3: handbetriebene Ventile; B7: handbetriebenes Dosierventil.

```

/                               eject +---pulse valve
/=====
/-----[Event Order]-----
    Q1,Q2,DQ,B1,D1,BM,XT,S1,D2,S2,D3,S3,D4,S4,DA,DB,DC,
    D5,S5,D6,S6,D7,S7,D8,S8,DE,EX,DZ,RC,*
/-----[Default Value Definitions]-----
DEFAULT,
    ADCMUX = 15
    ADDRESS = 0
    SRGATE = OFF
    ANGATE = OFF
    SRAUXSYN = OFF
    ANAUXSYN = OFF
    BIASV = VBN
    STRAPV = VTR
    LIMITV = VTR
    ATRAPV = VTR
    DAC4V = 0.0
    DAC5V = 0.0
    GRIDV = GRIDOFF
    
```

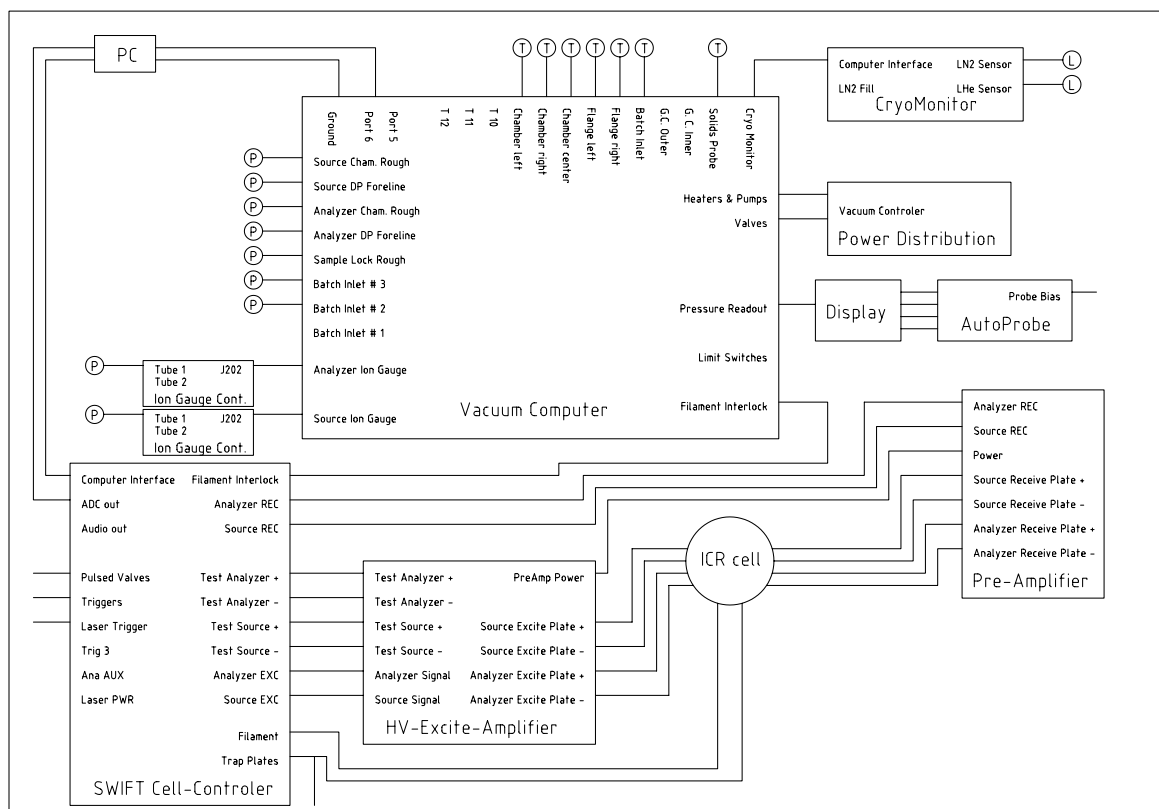


Abbildung C.2: FT/MS Blockschaltbild. P: Druckmessröhren; T: Temperaturfühler; L: Füllstandsensoren.

```

BEAMV = VBM
TRIGA = OFF
TRIGB = OFF
TRIGC = OFF
TRIG2 = OFF
TRIG3 = OFF
TRIG4 = OFF
TRIG5 = OFF
TRIG6 = OFF
TRIG7 = OFF
TRIG8 = OFF
TRIG9 = OFF
TEST = 0
HETFLG = OFF
HETFRQ = REF
FILFREQ = 8188
ATTEN = 3777
AUDIO = OFF
LOFREQ = 0.0
HIFREQ = 0.0
RCTIME = 0.0
DWELL = DWL

```

DELAY = DEL
 NUMPTS = NDP
 RECSIDE = REC
 TIME = DEL
 SWIFT = 0
 SWPRAT = 0.0
 PHASE = 0.0

```

/-----[Event Definitions]-----
/*****                               Quench 1
  Q1,
/*****
  TYPE = DELAY
  TIME = QNC
  BIASV = 0.0
  STRAPV = 9.75
  LIMITV = 0.0
  ATRAPV = 9.75
  ADCMUX = 12
/*****                               Quench 2
  Q2,
/*****
  TYPE = DELAY
  TIME = QNC
  BIASV = 0.0
  STRAPV = -9.75
  LIMITV = 0.0
  ATRAPV = -9.75
/*****                               Quench delay
  DQ,
/*****
  TYPE = DELAY
  TIME = QND
/*****                               Laser Desorption/Ionization event
  B1,
/*****
  TYPE = DELAY
  SWPRAT = 0.0
  TIME = 0.0001           /100us Event time
  BIASV = VBB
  ADCMUX = 9
  LIMITV = VCL
  STRAPV = 0.0           /Source Trap Voltage at zero
  TRIG2 = YES           /Trigger Laser here
  ATTEN = ATE
  FILFREQ = FFE
/*****                               First (reaction) delay
  D1,
/*****
  
```

```

TYPE = DELAY
TIME = DL1
ATTEN = AT1
FILFREQ = FF1
/***** Electron beam event
BM,
/*****
TYPE = DELAY
TIME = BEM
BIASV = VBB
GRIDV = GRIDON
BEAMLOCK = ON
ADCMUX = 9
LIMITV = VCL
/***** Ion Transfer Event
XT,
/*****
TYPE = TRANSFER
TIME = IXD
LIMITV = VCL /Ion transfer if VCL = 0
/***** First ejection event
S1,
/*****
TYPE = TRANSMIT
TIME = ET1
LOFREQ = EL1
HIFREQ = EH1
SWPRAT = ES1
ATTEN = AT1
SRGATE = *REC
ANGATE = REC
SWIFT = SW1
FILFREQ = FF1
/***** Second delay (between ejections)
D2,
/*****
TYPE = DELAY
TIME = DL2
ATTEN = AT2
FILFREQ = FF2
/***** Second ejection event
S2,
/*****
TYPE = TRANSMIT
TIME = ET2
LOFREQ = EL2
HIFREQ = EH2
SWPRAT = ES2

```

```
ATTEN = AT2
SRGATE = *REC
ANGATE = REC
SWIFT = SW2
FILFREQ = FF2
/***** Delay before ejections
D3,
/*****
TYPE = DELAY
TIME = DL7
ATTEN = AT3
FILFREQ = FF3
/***** Ejection 3
S3,
/*****
TYPE = TRANSMIT
TIME = ET3
LOFREQ = EL3
HIFREQ = EH3
SWPRAT = ES3
ATTEN = AT3
SRGATE = *REC
ANGATE = REC
SWIFT = SW3
FILFREQ = FF3
/***** Delay between ejections
D4,
/*****
TYPE = DELAY
TIME = DL8
ATTEN = AT4
FILFREQ = FF4
/***** Ejection 4
S4,
/*****
TYPE = TRANSMIT
TIME = ET4
LOFREQ = EL4
HIFREQ = EH4
SWPRAT = ES4
ATTEN = AT4
SRGATE = *REC
ANGATE = REC
SWIFT = SW4
FILFREQ = FF4
/***** Open first pulsed valve
DA,
/*****
```



```

    TYPE = DELAY
    TIME = DL5
    TRIG7= ON
/*****                               Fill reservoir
    DB,
/*****
    TYPE = DELAY
    TIME = DL6
/*****                               Open second pulsed valve
    DC,
/*****
    TYPE = DELAY
    TIME = DL5
    TRIG6 = ON
/*****                               Delay before ejections
    D5,
/*****
    TYPE = DELAY
    TIME = RPD
    ATTEN = AT5
    FILFREQ = FF5
/*****                               Ejection 5
    S5,
/*****
    TYPE = TRANSMIT
    TIME = ET5
    LOFREQ = EL5
    HIFREQ = EH5
    SWPRAT = ES5
    ATTEN = AT5
    SRGATE = *REC
    ANGATE = REC
    SWIFT = SW5
    FILFREQ = FF5
/*****                               Delay between ejections
    D6,
/*****
    TYPE = DELAY
    TIME = RPE
    ATTEN = AT6
    FILFREQ = FF6
/*****                               Ejection 6
    S6,
/*****
    TYPE = TRANSMIT
    TIME = ET6
    LOFREQ = EL6
    HIFREQ = EH6

```



```

/*****
  TYPE = DELAY
  TIME = DLE
  ATTEN = ATE
  FILFREQ = FFE
/*****                               Excitation
  EX,
/*****
  TYPE = TRANSMIT
  ATTEN = ATE
  LOFREQ = LOF
  HIFREQ = HIF
  SWPRAT = SWR
  TIME = TTX
  PHASE = TPZ
  SRGATE = *REC
  ANGATE = REC
  SWIFT = SWE
  FILFREQ = FFE
/*****
  DZ,
/*****
  TYPE = DELAY
  TIME = DL4
  ATTEN = ATR
  FILFREQ = FFR
/*****                               Receive signal
  RC,
/*****
  TYPE = RECEIVE
  HETFLG = MOD
  HETFRQ = REF
  RCTIME = TRX
  DWELL = DWL
  DELAY = DEL
  NUMPTS = NDP
  RECSIDE = REC
  SCANEND = YES
  ATTEN = ATR
  AUDIO = AUD
  FILFREQ = FFR
/-----[End of Sequence Definition]-----

```

C.3 Messparameter

Folgende Parameter werden an die Programmsequenz (s. Kapitel C.2) übergeben. Zu einigen von ihnen sind die in den Messungen benutzten Werte angegeben.

AT1-8	Attenuation during ejection 1-8	0..24 dB
ATE	Attenuation during excitation	0..24 dB
ATR	Attenuation during receive	0 dB
BEM	Beam duration	200 ms
BWI	Bandwidth of spectrum	2,667 MHz
DEL	Delay time (receive)	200 μ s
DL1-8	Delay 1-8	
DLE	Delay before excite	
DWL	Dwell time	187.5 ns
ECC	Emission current control value	3 μ A
EH1-8	Ejection high frequency 1-8	
EL1-8	Ejection low frequency 1-8	
ES1-8	Ejection sweeprate 1-8	
ET1-8	Event duration 1-8	
FF1-8	Filter frequency for transmit 1-8	4 MHz
FFE	Filter frequency for excite	4 MHz
FFR	Filter frequency for receive	4 MHz
HIF	High frequency of sweep	2,667 MHz
IXD	Ion transfer delay	
LOF	Low frequency of sweep	100 kHz
MOD	Mode of operation	Direct
NDP	Number of data points	16 k
NSW	Number of sweeps requested	1..20
NTP	Number of transformed points	16 k
QNC	Quench duration	1 ms
QND	Quench delay	500 ms
REF	Reference frequency	2,667 MHz
RPA-J	Real parameter A-J value	
SW1-8	Swift waveform for transmit 1-8	0
SWE	Swift waveform for excite	0
SWR	Sweep rate	1,2 kHz
TPZ	Starting phase of excite	0
TRX	Time of receive	3.3763 ms
TTX	Transmit time of excitation	2,1389 ms
VBB	Bias voltage during beam event	5 V
VBM	Voltage of beam	-70 V
VBN	Bias voltage during nonbeam events	0 V
VCL	Voltage of conductance limit	1 V
VTR	Voltage of trapping plates	1 V
ZFL	Zero-fill factor	2

Anhang D

Verzeichnis verwendeter Symbole

a	Kantenlänge der ICR-Falle
B	Magnetfeld
c_V	Wärmekapazität
d	Durchmesser
e	Elementarladung
$E(s)$	elektrisches Feld
E_+	reduzierte Zyklotronenergie
E_-	Magnetronenergie
E_c	Zyklotronenergie
E_{rot}	Rotationsenergie
E_{th}	thermische Energie
E_z	axiale Energie
F	Kraft
k	Reaktionskonstante
k_{ADO}	Reaktionskonstante nach dem ADO-Modell
k_B	Boltzmann-Konstante
k_{lv}	Reaktionskonstante nach dem Langevin-Modell
k_K	Kapillaren-Konstante
K	Ionenmobilität
l	Länge
\bar{l}	mittlere freie Weglänge
L	Drehimpuls
m	Masse
M	Atommasse
p	Druck
p	Impuls
P	Wahrscheinlichkeit
$P(v)$	Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung
q	Ladung
Q	Wärmemenge
r	Abstand bzw. Radius
R	Reaktionsverhältnis
r_+	Zyklotronbahnradius
r_-	Magnetronbahnradius
R_x	gasartabhängiger Druckkalibrierfaktor

s	Weg
t	Zeit
T	Temperatur
T	Reaktionszeit
$T_{1/2}$	Halbwertszeit
T_{eff}	Effektive Temperatur
u	Lethargie
v	Geschwindigkeit
\bar{v}	mittlere Geschwindigkeit
v_D	Driftgeschwindigkeit
V_{eff}	effektives Potenzial
V_{trap}	Fallenspannung
\dot{Z}	Stoßrate
α	Polarisierbarkeit
η	Viskosität
θ	Winkel
ϑ	Temperaturdifferenz
κ	Temperaturleitwert
λ	Wärmeleitfähigkeit
μ	reduzierte Masse
μ_D	permanentes Dipolmoment
ν_+	reduzierte Zyklotronfrequenz
ν_-	Magnetronfrequenz
ν_c	Zyklotronfrequenz
ρ	Dichte
σ	Stoßquerschnitt
Φ	Gasfluss
Φ	Potenzial
ω_+	reduzierte Zyklotronfrequenz
ω_-	Magnetronfrequenz
ω_c	Zyklotronfrequenz
$\bar{\Omega}^{(1,1)}$	Impulsübertragungs-Wirkungsquerschnitt

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zeitlicher Verlauf einer chemischen Reaktion	7
2.2	Ionenproduktion in der Puffergaszelle	9
2.3	Relativistische Kontraktion der Atome	10
2.4	Potenzialenergiekurven von Lanthaniden- und Aktinidenmolekülen	11
3.1	Ionen-Zyklotron-Resonanz-Bewegungen	16
3.2	Funktionsprinzip der ICR FT/MS	17
3.3	Schematische Darstellung der EXTREL FT/MS 2001	18
3.4	FT/MS-Zelle mit Probenhalter	19
3.5	FT/MS-Zellenplatten	20
3.6	FT/MS-Probenhalter	21
3.7	ICR-Anregungs- und Nachweissignal	23
3.8	Zeitlicher Ablauf einer ICR-Messung	25
3.9	Fallenpotenzial beim Ioneneinfang	27
3.10	PFTBA-Massenspektrum	31
3.11	Einfluss der Elektronenenergie	34
3.12	Eigenreaktion von CH_4^+ zu CH_5^+	35
3.13	CH_4^+ -zu- CH_5^+ -Verhältnis	36
3.14	Druckkalibrierung	36
3.15	Erbium-Sauerstoff-Spektrum	37
3.16	Er^+ -zu- $(\text{Er}^+ + \text{ErO}^+)$ -Verhältnis	38
3.17	Erbium-Sauerstoff-Reaktionskonstanten	38
3.18	Erbium-Methan-Spektrum	39
3.19	Erbium-Butylen-Spektren	41
3.20	Er^+ -zu- $(\text{Er}^+ + \text{ErC}_4\text{H}_6^+)$ -Verhältnis mit Argon-Quench	42
3.21	Erbium-Butylen-Reaktionskonstanten	43
3.22	Er^+ -zu- $(\text{Er}^+ + \text{ErC}_4\text{H}_6^+)$ -Verhältnis ohne Argon-Quench	43
3.23	Er^+ -zu- $(\text{Er}^+ + \text{ErC}_4\text{H}_6^+)$ -Verhältnis mit Butylen-Quench	44
4.1	Prinzip der IGQMS-Technik	48
4.2	Puffergaszelle	48
4.3	IGISOL-Apparatur	49
4.4	Tandembeschleuniger am MPI	50
4.5	Zeitstruktur „on-line“-Messungen	51
4.6	Laseranregungsschema Erbium	52
4.7	Gasmischanlage	55
4.8	Laserdurchstimmung an Erbium	56
4.9	Massenspektrum $^{nat}\text{Er}^+ + \text{O}_2$ (Erbium-Filament)	58

4.10	Streudiagramm $^{nat}\text{Er}^+ + \text{O}_2$ (Erbium-Filament)	59
4.11	Zeitspektren von Americium und Americiumoxid (resonant/nicht-resonant)	60
4.12	Zeitverteilung Erbium	62
4.13	$\text{Er}^+ + \text{O}_2$ -Massenspektrum	63
4.14	$\text{Er}^+ + \text{O}_2$ lasererzeugt in der Puffergaszelle (4/16 Pulsung)	64
4.15	$\text{Er}^+ + \text{O}_2$ lasererzeugt in der Puffergaszelle (1/19 Pulsung)	65
4.16	Zeitspektren von Erbium und Erbiumoxid	66
4.17	$\text{Er}^+ + \text{CH}_4$ lasererzeugt in der Puffergaszelle	67
4.18	Massenspektrum $\text{Er}^+ + \text{C}_4\text{H}_8$ lasererzeugt in der Puffergaszelle	68
4.19	Massenspektrum $\text{Er}^+ + \text{C}_4\text{H}_8$ in der Puffergaszelle	69
4.20	Streudiagramm $\text{Er}^+ + \text{C}_4\text{H}_8$ lasererzeugt in der Puffergaszelle	69
4.21	$\text{Er}^+ + \text{O}_2$ in die Puffergaszelle direkt eingeschossen	71
4.22	Reaktionskonstante $\text{Er}^+ + \text{O}_2$, direkt eingeschossen	72
6.1	Massenspektrum von Americium und Plutonium	79
6.2	Laseranregungs-Schema von Americium und Plutonium	80
6.3	Lasersuchlauf an Plutonium	81
6.4	Lasersuchlauf an Americium	82
6.5	Driftzeit in Abhängigkeit von der Laserposition	82
6.6	Driftzeit in Abhängigkeit von der Filamentkühlung	83
6.7	Bestimmung der absoluten Driftzeit	83
6.8	Bestimmung der relativen Driftzeit über Korrelation	84
6.9	Zeitspektren von Americium und Plutonium	85
6.10	Driftzeiten von Americium und Plutonium	86
6.11	Zeitspektren von Plutonium und Plutoniumoxid	89
B.1	Ruthenium–Sauerstoff-Reaktion	101
B.2	Ruthenium–Sauerstoff-Reaktion breitbandig angeregt	102
B.3	Ruthenium–Sauerstoff-Reaktion schmalbandig angeregt	103
B.4	Osmium–Sauerstoff-Spektren	104
B.5	Osmium–Sauerstoff-Reaktionsverlauf	105
B.6	Osmium–Sauerstoff-Reaktionskonstanten	106
B.7	Osmium-Untergrund	107
C.1	FT/MS-Vakuumplan	110
C.2	FT/MS Blockschaltbild	111

Tabellenverzeichnis

3.1	ICR-Parameter	28
3.2	ICR-Reaktionskonstanten Erbium	45
4.1	Kapillarenkonstanten	53
4.2	Gasviskositäten	53
4.3	Zellenspannungen für „on-line“-Messungen	54
4.4	Optimierte Zellenspannungen für Filamentmessungen	57
5.1	Gegenüberstellung der Reaktionskonstanten ICR – Puffergaszelle	74
6.1	Zellenspannungen für Driftzeitmessungen	78
B.1	ICR-Parameter Ruthenium- und Osmiummessungen	100
B.2	ICR-Reaktionskonstanten Ruthenium und Osmium	106

Literaturverzeichnis

- [AAH+86] J. Ärje, J. Äystö, H. Hyvönen, P. Taskinen, V. Koponen, J. Honkanen, K. Valli, A. Hautojärvi und K. Vierinen. “The Ion Guide Isotope Separator On-Line, IGISOL”. *Nucl. Instr. Meth. A* **247** (1986), 431.
- [ABB+98] J. Äystö, H. Backe, G. Bollen, F. Bosch, J. Dilling, A. Dretzke, T. Faestermann, J. Friese, H. Geissel, A. Gillitzer, H. Grawe, D. Habs, F.P. Hessberger, S. Hofmann, M. Huyse, A.A. Ignatiev, A. Junghans, O. Kester, P. Kienle, H.-J. Kluge, H.J. Körner, Ch. Kozhuharov, J.V. Kratz, E. Lamour, W. Lauth, M. Leino, K.E.G. Löbner, D. Lunney, R. Mann, R.B. Moore, G. Münzenberg, J. Ott, J.A. Pinston, E. Roeckl, W. Quint, G. Savard, M. Schädel, R. Schneider, K.-H. Schmidt, U. Schramm, M. Sewtz, A. Steinhof, T. Stöhlker, P.G. Thirolf, N. Trautmann, P. Van Duppen, V.L. Varentsov und L. Vermeeren. “Proposal for SHIPTRAP: A Capture and Storage Facility at GSI for Heavy Radionuclides from SHIP”. GSI Proposal, GSI Darmstadt, April 1998.
- [AGST93] I.J. Amster, G.S. Gorman, J.P. Speir und C.A. Turner. “Thermalization of long-lived electronic states of bare transition metal ions and metal complexes with quadrupolar excitation”. *Report 1993-30*, Department of Chemistry of the University of Georgia (1993), 4.
- [Arm91] P.B. Armentrout. “Chemistry of Excited Electronic States”. *Science* **251** (1991), 175.
- [Atk96] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, 2. Auflage 1996, ISBN 3-527-29275-6.
- [BC87] M.V. Buchanan und M.B. Comisarow. “Principles and Features of Fourier Transform Mass Spectrometry”. In M.V. Buchanan, *Fourier Transform Mass Spectrometry*, Am. Chem. Soc. Anaheim, USA, 1987, ISBN 0-8412-1441-7.
- [BDE+02] H. Backe, A. Dretzke, K. Eberhardt, S. Fritsche, C. Grüning, G. Gwinner, R.G. Haire, G. Huber, J.V. Kratz, G. Kube, P. Kunz, J. Lassen, W. Lauth, G. Passler, R. Repnow, D. Schwalm, P. Schwamb, M. Sewtz, P. Thörle, N. Trautmann und A. Waldek. “First Determination of the Ionization Potential of Actinium and First Observations of Optical Transitions in Fermium”. *J. Nucl. Sci. Techn. Supplement* **3** (2002), 86.
- [BE92] J.E. Bruce und J.R. Eyler. “Probing Trapped Ion Energies Via Ion-Molecule Reaction Kinetics: Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry”. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **3** (1992), 727.

- [BEF+97] H. Backe, K. Eberhardt, R. Feldmann, M. Hies, H. Kunz, W. Lauth, R. Martin, H. Schöpe, P. Schwamb, M. Sewtz, P. Thörle, N. Trautmann und S. Zauner. "A Compact apparatus for mass selective resonance ionization spectroscopy in a buffer gas cell". *Nucl. Instr. Meth.* **B 126** (1997), 406.
- [BG83] J.E. Bartmess und R.M. Georgiadis. "Empirical methods for determination of ionization gauge relative sensitivities for different gases". *Vacuum* **33**(3) (1983), 149.
- [BLA+92] H. Backe, W. Lauth, W. Achenbach, M. Hain, M. Hies, A. Scherrer, A. Steinhof, S. Tölg und S. Ziegler. "Fission fragment anisotropy for the ^{242m}Am fission isomer by spin exchange pumping with polarized rubidium vapour". *Nucl. Inst. Meth.* **B70** (1992), 521.
- [BW92] J. Blaise und J.F. Wyart. *International Tables of Selected Constants, Energy Levels and Atomic Spectra of Actinides*, Tables Internationales de Constantes, Paris, 1992, ISBN 2-9506414-0-7.
- [CA95] Y.-M. Chen und P.B. Armentrout. "Kinetic energy dependence of the reactions of Ru^+ , Rh^+ , Pd^+ , and Ag^+ with O_2 ". *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 618.
- [CB57] L.M. Chanin und M.A. Biondi. "Mobilities of Mercury Ions in Helium, Neon and Argon". *Phys. Rev.* **107**(5) (1957), 1219.
- [CB76] M. Chau und T. Bowers. "Mechanism of thermal energy charge transfer reactions: Rare gas ions reacting with NH_3 and PH_3 ". *Chem. Phys. Lett.* **44**(3) (1976), 490.
- [CEA95] Y.-M. Chen, J.L. Elkind und P.B. Armentrout. "Reactions of Ru^+ , Rh^+ , Pd^+ , and Ag^+ with H_2 , HD, and D_2 ". *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 10438.
- [ChA95] G.V. Chertihin und L. Andrews. "Reaction of Laser Ablated Titanium, Zirconium, and Hafnium Atoms with Oxygen Molecules in Condensing Argon". *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 6356.
- [CHS+95] H.H. Cornehl, Ch. Heinemann, D. Schröder und H. Schwarz. "Gas-Phase Reactivity of Lanthanide Cations with Hydrocarbons". *Organometallics* **14** (1995), 992.
- [CM74] M.B. Comisarow und A.G. Marshall. "Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy". *Chem. Phys. Lett.* **25**(2) (1974), 282.
- [CSB79] W.J. Chesnavich, T. Su und M.T. Bowers. "Ion-Dipole Collision: Recent Theoretical Advances". In P. Ausloos, *Kinetics of Ion-Molecule Reactions*, Plenum Press New York, 1979, ISBN 0-306-40153-3.
- [CW85] W.A. Cole und W.A. Wakeham. "The Viscosity of Nitrogen, Oxygen, and Their Binary Mixtures in the Limit of Zero Density". *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985), 209.

- [DAB+00] J. Dilling, D. Ackermann, J. Bernard, F.P. Heßberger, S. Hoffmann, W. Horning, H.-J. Kluge, E. Lamour, M. Maier, R. Mann, G. Marx, R.B. Moore, G. Müntenberg, W. Quint, D. Rodriguez, M. Schädel, J. Schönfelder, G. Sikler, C. Toader, L. Vermeeren, C. Weber, G. Bollen, O. Engels, D. Habs, P. Thirolf, H. Backe, A. Dretzke, W. Lauth, W. Ludolphs, M. Sewtz and the SHIPTRAP Collaboration. “The SHIPTRAP Project: A Capture and Storage Facility at GSI for Heavy Radionuclides from SHIP”. *Hyperfine Interactions* **127** (2000), 491.
- [DBD+02] C.E. Düllmann, W. Bröchle, R. Dressler, K. Eberhardt, B. Eichler, R. Eichler, H.W. Gäggeler, T.N. Ginter, F. Glaus, K.E. Gregorich, D.C. Hoffman, E. Jäger, D.T. Jost, U.W. Kirbach, D.M. Lee, H. Nitsche, J.B. Patin, V. Pershina, D. Piguet, Z. Qin, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.J. Schött, S. Soverna, R. Sudowe, P. Thörle, S.N. Timokhin, N. Trautmann, A. Türler, A. Vahle, G. Wirth, A.B. Yakushev und P.M. Zielinski. “Chemical investigation of hassium (element 108)”. *Nature* **418** (2002), 859.
- [DBK+01] A. Dretzke, H. Backe, G. Kube, W. Lauth, W. Ludolphs, A. Morbach und M. Sewtz. “Prospects of Ion Chemical Reactions with Heavy Elements in the Gas Phase”. *Hyperfine Interactions* **132** (2001), 501.
- [Des73] J.P. Desclaux. “Relativistic Dirac-Fock Expectation Values for Atoms with $Z = 1$ to $Z = 120$ ”. *At. Data Nucl. Data Tables* **12** (1973), 311.
- [DMB86] M. Dulick, E. Murad und R.F. Barrow. “Thermochemical properties of the rare earth monoxides”. *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 385.
- [EBD+00] R. Eichler, W. Bröchle, R. Dressler, C.E. Düllmann, B. Eichler, H.W. Gäggeler, K.E. Gregorich, D.C. Hoffman, S. Hübener, D.T. Jost, U.W. Kirbach, C.A. Laue, V.M. Lavanchy, H. Nitsche, D.A. Strellis, S. Taut, L. Tobler, Y.S. Tsyganov, A. Türler, A. Vahle, P.A. Wilk und A.B. Yakushev. “Chemical characterization of bohrium (element 107)”. *Nature* **407** (2000), 63.
- [EEF+95] K. Eberhardt, N. Erdmann, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler, A. Nähler, G. Passler, N. Trautmann und F.-J. Urban. “Chemical Separation of Plutonium from Air Filters and Preparation of Filaments for Resonance Ionization Mass Spectroscopy”. In H.-J. Kluge, J.E. Parks und K. Wendt, *AIP Conference Proceedings 329*, AIP Press, New York, 1995.
- [EHE+97] B. Eichler, S. Hübener, N. Erdmann, K. Eberhardt, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler, N. Trautmann, G. Passler und F.-J. Urban. “An Atomic Beam Source for Actinide Elements: Concept and Realization”. *Radiochim. Acta* **79** (1997), 221.
- [ENE+98] N. Erdmann, M. Nunnemann, K. Eberhardt, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.V. Kratz, G. Passler, J.R. Peterson, N. Trautmann und A. Waldek. “Determination of the first ionization potential of nine actinide elements by resonance ionization mass spectroscopy (RIMS)”. *J. Alloys and Compounds* **271-237** (1998), 837.

- [Fel97] R.E. Feldmann. „Entwicklung eines Ultra-Reinstgas-Versorgungssystems für gasionenchemische Untersuchungen in einer Puffergaszelle“, Institut für Kernphysik, Universität Mainz, 1997. Diplomarbeit.
- [Flü61] S. Flügge. *Lehrbuch der theoretischen Physik: Band 1*, Springer Verlag Berlin, 1961.
- [GDMG96] R. Grover, M. Decouzon, P.-C. Maria und J.-F. Gal. “Reliability of Fourier transform-ion cyclotron resonance determinations of rate constants for ion/molecule reactions”. *Eur. Mass Spectrom.* **2** (1996), 213.
- [Gib98] J.K. Gibson. “Gas-Phase Reactions of Americium Ion, Am⁺, with Alkenes”. *Organometallics* **17** (1998), 2583.
- [GK68] E.F. Greene und A. Kuppermann. “Chemical Reaction Cross Sections and Rate Constants”. *J. Chem. Educ.* **45**(6) (1968), 361.
- [GK81] V.N. Gorshkov und V.A. Komarovskii. “Lifetime of excited levels and oscillator strengths of Er I and Er II spectral lines”. *Opt. Spectrosc.* **50** (1981), 853.
- [GKV92] C. Gerthsen, H.O. Kneser und H. Vogel. *Physik*, Springer-Verlag Berlin, 16. Auflage 1992, ISBN 3-540-51196-2.
- [GM91] P.B. Grosshans und A.G. Marshall. “General Theory of Excitation in Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry”. *Anal. Chem.* **63**(18) (1991), 2057.
- [GM96] S. Guan und A.G. Marshall. “Stored Waveform Inverse Fourier Transform (SWIFT) Ion Excitation in Trapped-Ion Mass Spectrometry: Theory and Applications”. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.* **157/158** (1996), 5.
- [GS58] G. Gioumouisis und D.P. Stevenson. “Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. V. Theory”. *J. Chem. Phys.* **29**(2) (1958), 294.
- [GYL+88] A. Ghiorso, S. Yashita, M.E. Leino, L. Frank, J. Kalnins, P. Armbruster, J.-P. Dufour und P.K. Lemmertz. “SASSY, a gas-filled magnetic separator for the study of fusion reaction products”. *Nucl. Instr. Meth.* **A269** (1988), 192.
- [HDB+82] D.M. Hercules, R.J. Day, K. Balasanmugam, T.A. Dang und C.P. Li. “Laser Microprobe Mass Spectrometry 2. Applications to Structural Analysis”. *Anal. Chem.* **54**(2) (1982), 280.
- [Her60] G. Hertz. *Lehrbuch der Kernphysik. Band II: Physik der Atomkerne*, Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 1960.
- [HM00] S. Hofmann und G. Münzenberg. “The discovery of the heaviest elements”. *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000), 733.
- [Huy02] M. Huyse. “ISOL techniques, present status and new developments”. *Nucl. Phys.* **701** (2002), 265.

- [IB91] K.K. Irikura und J.L. Beauchamp. "Electronic Structure Considerations for Methane Activation by Third-Row Transition-Metal Ions". *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 8344.
- [IMTV86] Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Takebe und A. Viggiano. *Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants Through 1986*, Ion Reaction Research Group, Tokio.
- [ISV90] A. Iivonen, R. Saintola und K. Valli. "Ion-Guide Quadrupole Mass Spectrometer". *Phys. Scripta* **42** (1990), 133.
- [KAB+96] Y. Kudryavtsev, J. Andrzejewski, N. Bijnens, S. Franchoo, J. Gentens, M. Huyse, A. Piechaczek, J. Szerypo, I. Reusen, P. Van Duppen, P. Van Den Bergh, L. Vermeeren, K. Wauters und A. Wöhr. "Beams of short lived nuclei produced by selective laser ionization in a gas cell". *Nucl. Instr. Meth.* **B 114** (1996), 350.
- [KB37] W. Klemm und H. Bommer. „Zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden“. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **231** (1937), 138.
- [KB85] H. Kang und J.L. Beauchamp. "Pulsed Laser Evaporation and Ionization of Solid Metal Targets. Implications for Studying the Gas-Phase Reactions of Laser-Generated Atoms and Ions". *J. Phys. Chem.* **89** (1985), 3364.
- [KBH+01] Y. Kudryavtsev, B. Bruyneel, M. Huyse, J. Gentens, P. Van den Bergh, P. Van Duppen und L. Vermeeren. "A gas cell for thermalizing, storing and transporting radioactive ions and atoms. Part I: Off-line studies with a laser ion source". *Nucl. Instr. Meth.* **B 179** (2001), 412.
- [KFG+98] Y. Kudryavtsev, S. Franchoo, J. Gentens, M. Huyse, R. Raabe, I. Reusen, P. Van Duppen, P. Van den Bergh, L. Vermeeren und A. Wöhr. "Status of the laser ion source at the Leuven isotope separator online". *Rev. Sci. Inst.* **69**(2) (1998), 738.
- [Kra93] J.V. Kratz. „Chemie mit einzelnen Atomen“. *Forschungsmagazin* **2/93**, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1993), 53.
- [Kre91] M. Kretschmar, W. Greiner und R.K. Gupta. "Particle motion in a Penning trap". *Eur. J. Phys.* **12** (1991), 240.
- [Lan05] M.P. Langevin. «Une formule fondamentale de théorie cinétique». *Ann. Chim. Phys.* **5** (1905), 245.
- [LAE+95] M. Leino, J. Äystö, T. Enqvist, P. Heikkinen, A. Jokinen, M. Nurmi, A. Ostrowski, W.H. Trzaska, J. Uusitalo, K. Eskola, P. Armbruster und V. Ninov. "Gas-filled recoil separator for studies of heavy elements". *Nucl. Instr. Meth.* **B 99** (1995), 653.
- [Lav37] F. Laves. „Fünfundzwanzig Jahre Laue-Diagramm“. *Naturwissenschaften* **25** (1937), 721.
- [Let87] V.S. Letokhov. *Laser Photoionization Spectroscopy*, Academic Press Orlando, 1987, ISBN 0-12-444320-6.

- [LFF57] F.W. Lampe, J.F. Franklin und F.H. Field. "Cross Sections for Ionization by Electrons". *J. Am. Chem. Soc.* **79**(23) (1957), 6129.
- [Lud01] W. Ludolphs. „Konstruktion, Aufbau und Test einer optischen Zelle zur Resonanzionisationsspektroskopie an Trans-Fermium-Elementen“, Institut für Kernphysik, Universität Mainz, 2001. Diplomarbeit.
- [Mar85] A.G. Marshall. "Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry". *Acc. Chem. Res.* **18** (1985), 316.
- [Mar00] A.G. Marshall. "Milestones in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Technique Development". *Int. J. Mass Spectrom.* **200** (2000), 331.
- [MCD+70] E.W. McDaniel, V. Čermák, A. Dalgarno, E.E. Ferguson und L. Friedman. *Ion-Molecule Reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1970, ISBN 0-471-58386-3.
- [MDH+03] G. Marx, A. Dretzke, A. Herlert, H. Backe und L. Schweikhard. "FT-ICR MS Studies of ion molecule reactions of Os⁺ and Ru⁺ with oxygen". Zur Veröffentlichung.
- [Mes89] *Gashandbuch*, Messer Griesheim (1989).
- [MFH+79] G. Münzenberg, W. Faust, S. Hofmann, P. Armbruster, K. Güttner und H. Ewald. "The Velocity Filter SHIP, a Separator of Unslowed Heavy Ion Fusion Products". *Nucl. Instr. and Meth.* **161** (1979), 65.
- [MFK+02] W.C. Martin, J.R. Fuhr, D.E. Kelleher, A. Musgrove, L. Podobedova, J. Reader, E.B. Saloman, C.J. Sansonetti, W.L. Wiese, P.J. Mohr und K. Olsen. *NIST Atomic Spectra Database (version 2.0)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 2002.
- [MGB+00] N. Marchandé, S. Breton, S. Géribaldi, J. Carretas, A. Pires de Matos und J. Marçalo. "Gas phase reactivity of rare earth metal cations with trialkylorthoformates: synthesis of neutral rare earth alkoxides". *Int. J. Mass Spectrom.* **195/196** (2000), 139.
- [MHJ98] A.G. Marshall, C.L. Hendrickson und G.S. Jackson. "Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer". *Mass Spectrom. Rev.* **17** (1998), 1.
- [Mil88] D.R. Miller. "Free Jet Sources". In G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, New York, 1988.
- [MLMM97] J. Marçalo, J.P. Leal, A. Pires de Matos und A. Marshall. "Gas-Phase Actinide Ion Chemistry: FT-ICR/MS Study of the Reactions of Thorium and Uranium Metal and Oxide with Arenes". *Organometallics* **16**(21) (1997), 4581.
- [MLP96] J. Marçalo, J.P. Leal und A. Pires de Matos. "Gas phase actinide ion chemistry: activation of alkanes and alkenes by thorium cations". *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **157/158** (1996), 265.

- [MM88] E.A. Mason und E.W. McDaniel. *Transport properties of ions in gases*, Wiley-Interscience, New York, 1988, ISBN 0-471-88385-9.
- [MMT93] Y. Matsuo, H. Maeda und M. Takami. "Gas-phase ion-molecule reaction in an RF ion trap. Reactivity of the 5d transition series of metal ions (Lu^+ , Hf^+ , Ta^+ , and W^+) with O_2 ,". *Chem. Phys. Lett.* **201** (1993), 341.
- [Moe70] Moelwyn-Hughes. *Physikalische Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, 1970.
- [Mor96] C.E. Mortimer. *Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, 6. Auflage 1996, ISBN 3-13-484306-4.
- [Mün88] G. Müntenberg. "Recent advances in the discovery of transuranium elements". *Rep. Prog. Phys.* **51** (1988), 57.
- [MV90] A.G. Marshall und F.R. Verdun. *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990, ISBN 0-444-87412-7.
- [NS70] L.C. Northcliffe und R.F. Shilling. „Range and stopping-power tables for heavy ions“. *Nucl. Data Tables* **A7** (1970), 233.
- [OR93] J.V.B. Oriedo und D.H. Russell. "Ion-Molecule Reaction Chemistry of Fe^+ with NO: Excited- versus Ground-State Reactions". *J. Am. Chem. Soc.* **115**(18) (1993), 8376.
- [Per91] D.W. Perkins. *Hochenergiephysik*, Addison-Wesley, Bonn, 1991, ISBN 3-89319-236-0.
- [PH34] L. Pauling und M.L. Huggins. "Covalent Radii of Atoms and Interatomic Distances in Crystals containing Electron-Pair Bonds". *Z. Kristallogr.* **87** (1934), 205.
- [PHRD02] K. Peräjärvi, J. Huikari, S. Rinta-Antila und P. Dendooven. "Investigation of a gas-catcher/ion guide system using alpha-decay recoil products". *Nucl. Phys. A* **701** (2002), 570.
- [PM84] J.B. Pedley und E.M. Marshall. "Thermochemical Data for Gaseous Monoxides". *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12** (1984), 967.
- [Pyy79] P. Pyykkö. "Dirac-Fock One-Centre Calculations Part 8. The 1Σ States of ScH, YH, LaH, AcH, TmH, LuH and LrH". *Physica Scripta* **20** (1979), 647.
- [Pyy88] P. Pyykkö. "Relativistic Effects in Structural Chemistry". *Chem. Rev.* **88**(3) (1988), 563.
- [RHK+02] U. Rieth, A. Herlert, J.V. Kratz, L. Schweikhard, M. Vogel und C. Walther. "Ion-molecule reactions of Ru^+ and Os^+ with oxygen in a Penning trap". *Radiochim. Acta* **90** (2002), 337.
- [Rie99] U. Rieth. „Kinetische Untersuchungen zur Chemie von Osmium- und Rutheniumionen in einer Penningfalle“, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 1999. Diplomarbeit.

- [SA89] L.S. Sunderlin und P.B. J. Armentrout. "Periodic Trends in Chemical Reactivity: Reactions of Sc^+ , Y^+ , La^+ , and Lu^+ with Methane and Ethane". *Am. Chem. Soc.* **111** (1989), 3845.
- [SAB+02] J. Schönfelder, D. Ackermann, H. Backe, G. Bollen, J. Dilling, A. Dretzke, O. Engels, J. Estermann, D. Habs, S. Hoffmann, F.P. Heßberger, H.-J. Kluge, W. Lauth, W. Ludolphs, M. Maier, G. Marx, R.B. Moore, W. Quint, D. Rodriguez, M. Sewtz, G. Sikler, C. Toader und C. Weber. "SHIPTRAP – a capture and storage facility for heavy radionuclides at GSI". *Nucl. Phys. A* **701** (2002), 579.
- [Sav01] G. Savard. "Overview of the RIA Project". *Proc. 2001 Particle Accelerator Conf.*, Chicago, USA, Juni 2001, 561.
- [SB73] T. Su und M.T. Bowers. "Ion–Polar Molecule Collisions: The Effect of Ion Size on Ion–Polar Molecule Rate Constants; The Parameterization of the Average-Dipole-Orientation Theory". *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **12** (1973), 347.
- [SB73b] T. Su und M.T. Bowers. "Theory of ion–polar molecule collisions. Comparison with experimental charge transfer reactions of rare gas ions to geometric isomers of difluorobenzene and dichloroethylene". *J. Chem. Phys.* **58**(7) (1973), 3027.
- [SB73c] T. Su und M.T. Bowers. "Ion–Polar Molecule Collisions. Proton Transfer Reactions of H_3^+ and CH_5^+ to the Geometric Isomers of Difluoroethylene, Dichloroethylene, and Difluorobenzene". *J. Am. Chem. Soc.* **95**(5) (1973), 1370.
- [SBD+97] M. Schädel, W. Brüchle, R. Dressler, B. Eichler, H.W. Gäggeler, R. Günther, K.E. Gregorich, D.C. Hoffman, S. Hübener, D.T. Jost, J.V. Kratz, W. Paulus, D. Schumann, S. Timokhin, N. Trautmann, A. Türler, G. Wirth und A. Yakushev. "Chemical properties of element 106 (seaborgium)". *Nature* **388** (1997), 55.
- [SBD+03] M. Sewtz, H. Backe, A. Dretzke, G. Kube, W. Lauth, P. Schwamb, K. Eberhardt, C. Grüning, P. Thörle, N. Trautmann, P. Kunz, J. Lassen, G. Passler, C.Z. Dong, S. Fritzsche und R.G. Haire. "First Observation of Atomic Levels for the Element Fermium ($Z = 100$)". *Phys. Rev. Lett.* **90**(16) (2003), 163002.
- [Sch88] M. Schädel. "Cross Section Calculations of Hot Fusion Evaporation Residues with HIVAP". *GSI Report* (1988), 19.
- [Sch95] M. Schädel. "Chemistry of the Transactinide Elements". *Radiochim. Acta* **70/71** (1995), 207.
- [Sch01] M. Schädel. "Aqueous chemistry of transactinides". *Radiochim. Acta* **89** (2001), 721.
- [Sch02] D. Schröder. *private Mitteilungen*, Januar 2002.

- [Sew97] M. Sewtz. „Entwicklung eines HF-Quadrupols für ein Ionentransportsystem“, Institut für Kernphysik, Universität Mainz, 1997. Diplomarbeit.
- [Sew03] M. Sewtz. „Optische Spektroskopie an Fermium ($Z = 100$)“, Institut für Kernphysik, Universität Mainz, 2003. Dissertation.
- [SM93] L. Schweikhard und A.G. Marshall. “Excitation Modes for Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry”. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **4** (1993), 433.
- [SSC+02] G. Savard, J. Schwartz, J. Caggiano, J.P. Greene, A. Heinz, M. Maier, D. Seweryniak und B.J. Zabransky. “ISOL beams from fragmentation: the best of both worlds”. *Nucl. Phys. A* **701** (2002), 292.
- [ST92] S.C. Smith und J. Troe. “Statistical modeling of ion–molecule electrostatic capture”. *J. Chem. Phys.* **97**(8) (1992), 5451.
- [Su88] T. Su. “Trajectory calculations of ion-polar molecule capture rate constants at low temperatures”. *J. Chem. Phys.* **88**(6) (1988), 4102.
- [Su88b] T. Su. “Erratum: Trajectory calculations of ion-polar molecule capture rate constants at low temperatures [J. Chem. Phys. 88, 4102 (1988)]”. *J. Chem. Phys.* **89**(8) (1988), 5355.
- [Tra95] N. Trautmann. “Fast Radiochemical Separations for Heavy Elements”. *Radiochim. Acta* **70/71** (1995), 237.
- [Tür02] A. Türler. “Heavy-element chemistry — Status and perspectives”. *Eur. Phys. J. A* **15** (2002), 271.
- [TW87] R.D. Trengove und W.A. Wakeham. “The Viscosity of Carbon Dioxide, Methane, and Sulfur Hexafluoride in the Limit of Zero Density”. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** (1987), 175.
- [WAW89] M. Wutz, H. Adam und W. Walcher. *Theory and Practice of Vacuum Technology*, Vieweg (1989), ISBN 3-528-08908-3.
- [ZBL85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack und U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York (1985), ISBN 0-08-021603-X.

