

Aufbau und Erprobung einer Ionenstrahl- Apparatur für die Bestimmung von Bindungsdissoziationsenergien

Construction and Testing of an Ion Beam Apparatus for the Determination of Bond Dissociation
Energies



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

Zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation
von Oxana Sander, M. Sc.**

Erstgutachter: Prof. Dr. Rolf Schäfer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Hess

Darmstadt 2020

Tag der Einreichung: 05 Februar 2020

Tag der mündlichen Prüfung: 06 April 2020

Oxana Sander
Matrikelnummer: 1672369
Fachbereich: Chemie

Dissertation
Thema: Aufbau und Erprobung einer Ionenstrahl-Apparatur für die Bestimmung von Bindungsdissoziationsenergien

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-116398
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2020

Arbeitskreis von Prof. Dr. Rolf Schäfer
Fachgebiet Physikalische Chemie | Eduard-Zintl-Institut
Fachbereich Chemie
Technische Universität Darmstadt
Hochschulstraße 1
64289 Darmstadt

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Oxana Sander, die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht worden. Ich erkläre hiermit, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 05 Februar 2020

Oxana Sander

Erklärung der Übereinstimmung

Ich, Oxana Sander, erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, den 05 Februar 2020

Oxana Sander

Danksagung

Ich möchte mich als Erstes bei Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer bedanken, der mir den Weg zu dieser Arbeit eröffnet hat. Sie haben mir viele Freiräume gelassen, meine eigenen Ideen umzusetzen und hatten dennoch immer ein offenes Ohr für Anliegen aller Art. Ich danke Ihnen herzlich für Ihre thematische, aber auch persönliche, Unterstützung. Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Peter B. Armentrout, sowie seinem gesamten Arbeitskreis für die freundliche Aufnahme in Salt Lake City, die Einsicht in den experimentellen Aufbau am GIBMS, die wissenschaftliche Unterstützung und die Nutzung der rechnerischen Ressourcen herzlich bedanken.

Dem Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e.V. danke ich für die finanzielle Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums. Durch den großzügigen Zuschuss während des Auslandsaufenthalts konnte der Forschungsaufenthalt in Utah überhaupt erst ermöglicht werden.

Ich danke Herrn Dr. Alexander Schießler für die technische Unterstützung in meiner Anfangszeit, sowie die vielen hilfreichen Gespräche danach. Genauso bedanke ich mich bei Frau Christiane Rudolph und Frau Gül Sahinalp, die immer einen Tipp zu Problemen rund um die Massenspektrometrie hatten. Stellvertretend für alle Mitarbeiter der mechanischen und elektrischen Werkstätten möchte ich mich bei den Herren Martin Schwarz, Jürgen Ühlken und Mathias Guse bedanken. Sie haben sich immer die Zeit genommen, mit mir die komplexen Fragestellungen auszuarbeiten und die bestmöglichen Lösungen zu finden. Genauso möchte ich mich bei Herrn Dr. Robert Jäger bedanken, der für jede Notlage Vakuumkomponenten, Gespräche und nützliche Kontakte bereithielt. Bei meinen Kollegen möchte ich mich für die konstruktive Arbeitsatmosphäre und die hin und wieder eingelegten Kletter-Stunden bedanken, namentlich bei Julian Baranyai, Dr. Benjamin Elger, Thomas Fuchs, Martin Gleditzsch, Dr. Daniel Götz, Heike Hoffmann, Dr. Peter Hörtz, Marc Jäger, Dr. Stephan Krähling, Andreas Lehr, Alexander Macion, Florian Neuberger, Filip Rivic, Torben Schmidt und Dr. Armin Shayeghi.

Meiner Familie danke ich, dass ihr jeden meiner Wege unterstützt habt, immer zu mir standet und mir alle Freiheiten gegen habt. Nur durch euch konnte ich diesen Weg gehen. Marvin Bernhardt, Nicole Biedenkapp, Ann-Katrin Büchler, Marius Hofmann, Jutta Kilschautzky, Patrick Schmidt, Lianne Stellingwerff-Tas und Susann Weißheit danke ich für die Freundschaften, die mich durch diese Promotion getragen haben.

Als Letztes möchte ich meinem Mann Steffen Sander danken. Ich danke dir für deine Geduld, dein offenes Ohr, deine Liebe und deine Hilfe in allen Schwierigkeiten. Du bist meine Kraftquelle und mein sicherer Hafen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Apparatur zur Bestimmung von Dissoziationswirkungsquerschnitten und Bindungsdissoziationsenergien aufgebaut. Der Versuchsaufbau besteht aus einem modifizierten Elektrospray-Quadrupol-Massenspektrometer als Ionenselektionsstufe, einem selbstgebauten Ringionenleiter und einem Ringionentrichter als Iontentransfereinheit, einer modifizierten Kollisionszelle und einem selbstgebautem orthogonalen Flugzeitmassenspektrometer als Detektionsstufe. Mit diesem experimentellen Aufbau konnten über einen Versuchstag hinweg stabile Mutter-Ionen-Intensitäten erzeugt werden. Die Mutter-Ionen können bei Zugabe eines Gases in die Kollisionszelle energieabhängig fragmentiert werden, sodass aus dem detektierten Fragment-Ionen- zu Mutter-Ionen-Verhältnis der Dissoziationswirkungsquerschnitt erhalten werden kann. Beispielhaft wurde die Fragmentierung von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ studiert. Aus der Modellierung der experimentellen Daten wird eine Schwellenenergie für den Verlust eines Wassermoleküls von $0,83 \pm 0,10$ eV ermittelt. Dieser Wert entspricht der Bindungsdissoziationsenergie bei einer Temperatur von 0 Kelvin und stimmt innerhalb der experimentellen Unsicherheit mit dem Literaturwert von $0,94 \pm 0,05$ eV, gemessen am GIBMS, Utah, überein. Daraus resultiert eine Bindungsdissoziationsenergie von $79,7 \pm 9,3$ kJ/mol, die ebenfalls gut mit quantenchemisch bestimmten Werten von 81,0 - 97,5 kJ/mol übereinstimmt.

Summary

A new apparatus for the measurement of dissociation cross sections and bond dissociation energies was constructed in this work. The setup consists of a modified Electrospray-Quadrupole mass spectrometer as an ion selection stage, an home built Ring Ion Guide and Ion Funnel for ion transport, a modified collision cell and an orthogonal Time-of-Flight mass spectrometer, built in-house, as a detection unit. With this setup, it is possible to achieve stable ion intensities over the period of experimental time, typically a workday. The mother ions are fragmented energy-dependent when a collision gas is added to the collision cell and the dissociation cross section is received through the measurement of the fragment ion intensity to the mother ion intensity ratio. The dissociation of $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ was studied exemplarily. The modelling of the experimental cross section for the loss of one water molecule results in an experimental threshold energy of $0,83 \pm 0,10$ eV. This value corresponds to the bond dissociation energy at a temperature of 0 Kelvin and agrees with literature data of $0,94 \pm 0,05$ eV, measured at the GIBMS, Utah, within experimental uncertainties. The resulting bond dissociation energy of $79,7 \pm 9,3$ kJ/mol is also in good agreement with results from quantum chemical calculations of 81,0 - 97,5 kJ/mol.

Inhaltsverzeichnis

2.1	Dissoziationswirkungsquerschnitt und Bindungsdissoziationsenergie	4
2.2	Kinetische Energieverteilung der Mutter-Ionen	7
2.3	Einfachstoß-Bedingungen	8
2.4	Quantenchemie.....	8
3.1	Vakuumtechnik.....	13
3.2	Ionenerzeugung und -selektion	16
3.3	Ionentransfer	18
3.3.1	Ring Ion Guide und Ion Funnel	20
3.3.2	Kollisionszelle	24
3.4	Flugzeitmassenspektrometer	27
4.1	RF- und DC-Versorgung des RIG/Funnel- und Kollisionszellenaufbaus.....	32
4.2	Steuerung und Signalauslesen des Flugzeitmassenspektrometers	35
4.3	Abweichende Steuerung zur Messung der kinetischen Energieverteilung	37
4.4	Datenerfassung	39
5.1	GIBMS	43
5.2	Eigener Aufbau	44
6.1	Signalstabilitäten und -intensitäten.....	48
6.2	Kinetische Energieverteilung der Mutter-Ionen	56
6.3	Dissoziationswirkungsquerschnitt und BDE von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	58
6.4	Vergleich Experiment und Theorie	64

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Maßstabsgetreue Darstellung des Versuchsaufbaus ohne die ESI-Quelle und den Iontentransfer zum Quadrupol. Dem Quadrupol folgen die Einzellinse E1, der RIG, das Funnel, die Kollisionszelle, die Einzellinse E2 und ein Flugzeitmassenspektrometer, bestehend aus TOF-Netzen und einer MCP-Detektoreinheit..... 11
- Abbildung 2: Übersicht der hier vorgestellten Versuchsanordnung mit den verwendeten Bauelementen. Die verschiedenen Druckbereiche sind durch gepunktete Linien und Nummerierung mit römischen Zahlen gekennzeichnet. Das angegebene Pumpsaugvermögen bezieht sich jeweils auf Stickstoff. 12
- Abbildung 3: Außenansicht der Versuchsanordnung mit Kennzeichnung der Druckkammerabschnitte, sowie aller Hochvakuum-pumpen, Ventile und Druckmessköpfe. 14
- Abbildung 4: Quellbereich des ZMD. Die Probenlösung wird über eine metallische Sprühkapillare eingeführt und mit Hilfe von Stickstoffströmen versprüht. Zwischen der Kapillare und dem Sample Cone liegt eine Spannung im Kilovoltbereich an. Die Ionen gelangen dann über den Extraction Cone und der RF-Lens in die Quadrupol-Kammer. Abbildung nach [55]. 17
- Abbildung 5: Die Linsen L1 bis L3 bilden den ersten Einzellinsen-Aufbau E1 und werden vom RIG gefolgt, der hier im Übergangsbereich zwischen Quadrupol- und Transfer-Kammer gezeigt ist. Die ersten 14 Platten des RIGs sind innerhalb der Quadrupolkammer montiert, während alle übrigen RIG-Platten von seiten der Transfer-Kammer befestigt sind. Die elektrischen Kontaktierungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. 19
- Abbildung 6: Plattendesign des RIGs und des Funnel. A) RIG-Platten außerhalb des Übergangsbereichs von Quadrupol-Kammer zur Transfer-Kammer. B) RIG-Platten im Übergangsbereich Quadrupol- zu Transfer-Kammer. C) Erste Funnel-Platte mit Innendurchmesser von 5,71 mm. D) Letzte Funnel-Platte mit einem Lochinnendurchmesser von 2,00 mm. 21
- Abbildung 7: A) RIG und Funnel mit Befestigungen an den Kammerwänden zwischen Quadrupol- und Transfer-Kammer, sowie Ausrichtungseinheit innerhalb der Transfer-Kammer. B) Endbereich des RIGs und anschließender Funnel in einem Halbschnitt. Abstandshaltende Unterlegscheiben aus PTFE sind weiß dargestellt,

	während die Funnel-abschließenden Hülsen mit Innengewinde dunkelgrau dargestellt sind. Die elektrische Verkabelung wird aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt.....	23
Abbildung 8:	Kollisionszelle mit Halterungsflansch in A) einer Seitenansicht und B) einer Schnittansicht. Die elektrischen Anschlüsse sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.....	26
Abbildung 9:	Gezeigt ist der Übergangsbereich der Kollisionszelle zum TOF-MS und dessen einzelne Komponenten mit den dazugehörigen funktionellen Bereichen. Netz I und II werden kurzzeitig mit einer positiven Hochspannung gepulst und beschleunigen die Ionen durch das geerdete Netz III in den feldfreien Bereich. Sobald die Ionen das Erdungsnetz des Detektors passieren, werden sie zu den MCP-Platten hin beschleunigt, wo sie Elektronen ausschlagen und eine Elektronenkaskade verursachen. An der Kupferplatte wird schließlich zeitaufgelöst ein Strom abgegriffen.....	28
Abbildung 10:	A) Die Montage der TOF-Netze am Halterungs-Flansch erfolgt über ein Rohrstück, dass in die TOF-Kammer ragt und den ersten Teil der feldfreien Flugstrecke bildet. B) Die MCP-Detektoreinheit wird an einem ISO-K 100 Flansch befestigt. Die an dem MCP anliegende Hochspannung wird dabei von einem vorgelagerten Erdungsnetz abgeschirmt, während sich hinter dem MCP eine Kupferplatte befindet, an der der das Stromsignal abgegriffen wird.	29
Abbildung 11:	TOF-Spektrum von jeweils einfach geladenen Ionen mit einer Masse von 126,97 u (Mutter-Ion) und 109,96 u (Fragment-Ion). Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von $-5,0$ eV an der Kollisionszelle.	30
Abbildung 12:	Elektronische Steuerung des RIG/Funnel-Aufbaus und der Kollisionszelle, bestehend aus je einem Signalgenerator, einem Verstärker, einer Phasenteiler-Box und der Überlagerung der RF mit der jeweiligen Gleichspannung.	33
Abbildung 13:	Ansteuerung des hier vorgestellten Flugzeitmassenspektrometers mittels Pulsgenerator, der sowohl die Hochspannungsschalter, als auch das Oszilloskop triggert. Die Detektoreinheit, bestehend aus drei MCP-Platten und einer Kupferplatte wird ebenfalls über das Oszilloskop ausgelesen.	36
Abbildung 14:	Abfolge der Messpulse zur Bestimmung der kinetischen Energie-Verteilung mittels TOF-Methode. Schwarz: Trigger-Puls für die Hochspannungsschalter der Beschleunigungsnetze. Blau: Spannungspuls an B1 am Anfang der Messung. Die	

Ionen haben 50 μs Zeit, um in die Beschleunigungsregion zu gelangen, sodass nur schnelle Ionen detektiert werden. Rot: Spannungspuls an B1 am Ende der Messreihe. Die Ionen haben nun 900 μs Zeit, um in die Beschleunigungsregion zu gelangen, sodass auch langsame Ionen detektiert werden.	38
Abbildung 15: A) Ursprüngliches TOF-Massenspektrum (blau) mit der Basislinie (schwarz), die für die Korrektur des Spektrums verwendet wird. Die Grenzen, die zur Festlegung einer Geraden im Bereich des Mutter-Ionenpeaks (grün) und des Fragment-Ionenpeaks (rot) gewählt wurden, sind gestrichelt dargestellt. Die durchgezogene Linie in grün und rot entspricht der jeweils ermittelten Peak-Position. B) Basislinienkorrigierte TOF-Massenspektrum (blau). Die Grenzen, innerhalb derer das Mutter-Ion (grün) und das Fragment-Ion (rot) integriert werden, sind jeweils grün-schwarz oder rot-schwarz dargestellt. Die integrierte Fläche ist farblich unterlegt (hellgrün).	41
Abbildung 16: A) Vergrößerung des ursprünglichen TOF-Massenspektrums (blau) mit der Basislinie (schwarz), die für die Korrektur des Spektrums verwendet wird. Die Grenzen, die zur Festlegung einer Geraden im Bereich des Mutter-Ionenpeaks (grün) und des Fragment-Ionenpeaks (rot) gewählt wurden, sind gestrichelt dargestellt. Die durchgezogene Linie in grün und rot entspricht der jeweils ermittelten Peak-Position. B) Vergrößerung des basislinienkorrigierten TOF-Massenspektrums (blau). Die Grenzen, innerhalb derer die Signale der Mutter-Ionen (grün) und der Fragment-Ionen (rot) integriert werden, sind jeweils grün-schwarz oder rot-schwarz dargestellt. Die integrierte Fläche ist farblich unterlegt (hellgrün).....	42
Abbildung 17: Intensitätsverlauf der Mutter-Ionen $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ über ca. 6 Stunden bei einer Kollisionszellen-Gleichspannung von $-5,0\text{ V}$ im Laborsystem.	49
Abbildung 18: Vergleich der normierten Ionenintensitäten der Mutter-Ionen mit Kollisionsgas (grün), ohne Kollisionsgas (schwarz), sowie die Summe der Mutter- und Fragment-Ionen mit Kollisionsgas (orange) für das Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$. Letztere verdeckt dabei den Verlauf der Mutter-Ionen mit Kollisionsgas. Die Intensität der Fragment-Ionen ist mit Gas (pink) dargestellt; ohne Gas ist die Intensität vernachlässigbar gering. Die Intensitätsverläufe werden für die Drücke A) $1,0 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$, B) $4,5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ und C) $3,0 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ gezeigt.	50
Abbildung 19: Vergleich der normierten Ionenintensitäten der Mutter-Ionen mit Kollisionsgas (grün), ohne Kollisionsgas (schwarz), sowie die Summe der Mutter- und	

	Fragment-Ionen mit Kollisionsgas (orange) für das Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$. Die Intensität der Fragment-Ionen ist mit Gas (pink) dargestellt; ohne Gas ist die Intensität vernachlässigbar gering. Die Intensitätsverläufe werden für die Drücke A) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar, B) $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und C) $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar gezeigt.	51
Abbildung 20:	Vergleich der normierten Ionenintensitäten der Mutter-Ionen mit Kollisionsgas (grün), ohne Kollisionsgas (schwarz), sowie die Summe der Mutter- und Fragment-Ionen mit Kollisionsgas (orange) für das Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. Die Intensität der Fragment-Ionen ist mit Gas (pink) dargestellt; ohne Gas ist die Intensität vernachlässigbar gering. Die Intensitätsverläufe werden für die Drücke A) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar, B) $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und C) $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar gezeigt.	52
Abbildung 21:	Gemittelte Intensitäten der Spezies $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (gestrichelte Linie) und des dazugehörigen Fragment-Ions $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ nach dem Verlust eines Wassermoleküls (durchgezogene Linie). Die absoluten Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt.	54
Abbildung 22:	Vergrößerte Darstellung der gemittelten absoluten Intensitäten der Fragment-Ionen aus Abbildung 21 (durchgezogene Linie) im Vergleich zu den Intensitäten der Fragment-Ionen bei den dazugehörigen Hintergrundmessungen (gestrichelte Linie). Die Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt.	55
Abbildung 23:	Bestimmung der kinetischen Energieverteilung des Mutter-Ions $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ (schwarz), $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (rot) und $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (blau) mittels TOF-Methode. A) Die normierten Intensitäten (Punkte) werden durch eine Fehlerfunktion modelliert (durchgezogene Linie). B) - C) Ableitung des Fehlerfunktion-Modells (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Ableitung der experimentell gemessenen Intensitäten (Punkt-Strich-Darstellung).....	58
Abbildung 24:	Die Dissoziationswirkungsquerschnitte von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ sind für die Drücke $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) innerhalb der Kollisionszelle mit offenen Symbolen dargestellt, während die Extrapolation auf Null-Druck (grün) mit gefüllten Symbolen gezeigt ist. Die untere Skala entspricht der Energie im Massenschwerpunkts-System, während die Energie in der oberen Skala im Laborsystem gegeben ist.	60



Abbildung 25: Die auf Null-Druck extrapolierten Dissoziationswirkungsquerschnitte (grün) für die Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ werden mit dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Modell angepasst (schwarz, durchgezogene Linie). Zusätzlich ist der Verlauf der aus dem Modell extrapolierten Wirkungsquerschnitte bei 0 K dargestellt (schwarz, gestrichelte Linie). 61

Abbildung 26: Die experimentellen Wirkungsquerschnitte für den sequentiellen Verlust zweier Wassermoleküle, ausgehend vom Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, gemessen am GIBMS, sind als offene Symbole gezeigt. Das angepasste Modell (durchgezogene Linie) beschreibt die Datenpunkte, während aus den bei 0 K berechneten Wirkungsquerschnitten (gestrichelte Linie) die jeweilige Bindungsenergie abgelesen werden kann. Abbildung nach [18]. 61

Abbildung 27: Gemittelte Intensitäten der Spezies $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ (gestrichelte Linie) und des dazugehörigen Fragment-Ions FeOH^+ nach dem Verlust eines Wassermoleküls (durchgezogene Linie). Die absoluten Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt. X

Abbildung 28: Gemittelte Intensitäten der Spezies $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (gestrichelte Linie) und des dazugehörigen Fragment-Ions $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_1$ nach dem Verlust eines Wassermoleküls (durchgezogene Linie). Die absoluten Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt. X

Abbildung 29: Vergrößerte Darstellung der gemittelten absoluten Intensitäten der Fragment-Ionen aus Abbildung 27 (durchgezogene Linie) im Vergleich zu den Intensitäten der Fragment-Ionen bei den dazugehörigen Hintergrundmessungen (gestrichelte Linie). Die Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt. XI

Abbildung 30: Vergrößerte Darstellung der gemittelten absoluten Intensitäten der Fragment-Ionen aus Abbildung 28 (durchgezogene Linie) im Vergleich zu den Intensitäten der Fragment-Ionen bei den dazugehörigen Hintergrundmessungen (gestrichelte Linie). Die Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt. XI



Abbildung 31: Die Dissoziationswirkungsquerschnitte von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ sind für die Drücke $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) innerhalb der Kollisionszelle mit offenen Symbolen dargestellt, während die Extrapolation auf Null-Druck (grün) mit gefüllten Symbolen gezeigt ist. Die untere Skala entspricht der Energie im Massenschwerpunkts-System, während die Energie in der oberen Skala im Laborsystem gegeben ist.XII

Abbildung 32: Die auf Null-Druck extrapolierten Dissoziationswirkungsquerschnitte (grün) für die Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ werden mit dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Modell angepasst (schwarz, durchgezogene Linie). Dabei werden nur Daten ab 0,5 eV beachtet. Zusätzlich ist der Verlauf der aus dem Modell extrapolierten Wirkungsquerschnitte bei 0 K dargestellt (schwarz, gestrichelte Linie).....XII

Abbildung 33: Die Dissoziationswirkungsquerschnitte von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ sind für die Drücke $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) innerhalb der Kollisionszelle mit offenen Symbolen dargestellt, während die Extrapolation auf Null-Druck (grün) mit gefüllten Symbolen gezeigt ist. Die untere Skala entspricht der Energie im Massenschwerpunkts-System, während die Energie in der oberen Skala im Laborsystem gegeben ist.XIII

Abbildung 34: Die auf Null-Druck extrapolierten Dissoziationswirkungsquerschnitte (grün) für die Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ werden mit dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Modell angepasst (schwarz, durchgezogene Linie). Dabei werden nur Daten ab 0,6 eV beachtet. Zusätzlich ist der Verlauf der aus dem Modell extrapolierten Wirkungsquerschnitte bei 0 K dargestellt (schwarz, gestrichelte Linie).....XIII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zeitbereiche und dazugehörigen Schrittweiten für die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung der Mutter-Ionen mittels TOF-Methode.	38
Tabelle 2: Typische Einstellungen für eine Kollisionsmessung am umgebauten ZMD.	45
Tabelle 3: Einstellungen der Ionenleit- und Ionendetektionskomponenten ab dem Quadrupol für eine typische Kollisionsmessung.	46
Tabelle 4: Einstellungen der Ionenleit- und Ionendetektionskomponenten ab dem Quadrupol für die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung der Mutter-Ionen mittels TOF-Methode.	46
Tabelle 5: Zusammenfassung der mittleren kinetischen Energie der Mutter-Ionen, sowie der Halbwertsbreite der kinetischen Energieverteilung.	58
Tabelle 6: Parameter, die bei der Modellierung der experimentellen Dissoziationswirkungsquerschnitte von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ mittels CRUNCH ermittelt wurden. Da am GIBMS der sequentielle Verlust von zwei Wassermolekülen beobachtet wurde, wird entweder der Gesamt-Wirkungsquerschnitt (g) modelliert, oder eine sequentielle (s) Modellierung angewendet.	63
Tabelle 7: Experimentelle und theoretische 0 K-BDE (kJ/mol) für den Verlust eines Wassermoleküls aus $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. ^a	64

Abkürzungsverzeichnis

BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BNC	Koaxialer Spannungsverbinder (nach Bayonet, Neill und Concelman)
BSSE	Basissatz-Superpositionsfehler (<i>engl.</i> : Basis Set Supperposition Error)
CID	Kollisionsinduzierte Dissoziation (<i>engl.</i> : Collision Induced Dissoziation)
DC	Gleichspannung (<i>engl.</i> : Direct Current)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>engl.</i> : Density Functional Theory)
ESI	Elektronensprüh-Ionisation (<i>engl.</i> : Electrospray Ionisation)
GIBMS	Ionenleit-Massenspektrometer (<i>engl.</i> : Guided Ion Beam Tandem Mass Spectrometer)
GUI	Benutzeroberfläche eines Programms (<i>engl.</i> : Graphical User Interface)
IE	Ionenbeschleunigung im Quadrupol (<i>engl.</i> : Ion Energy)
MCP	Multikanalplatten (<i>engl.</i> : Multi Chanel Plate)
MHV	Koaxialer Hochspannungsverbinder (<i>engl.</i> : Miniature High Voltage)
PEEK	Polyetheretherketon
PID	Photo-Induzierte Dissoziation
PST	Phasenraum-Theorie (<i>engl.</i> : Phase Space Theory)
PTFE	Polytetrafluorethylen
RF	Radiofrequenz
RIG	Ionenringleiter (<i>engl.</i> : Ring Ion Guide)
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus statistische Theorie
SHV	Koaxialer Hochspannungsverbinder (<i>engl.</i> : Safe High Voltage)
TOF	Flugzeit (<i>engl.</i> : Time-of-Flight)
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometer (<i>engl.</i> : Time-of-Flight Mass Spectrometer)
TS	Übergangszustand (<i>engl.</i> : Transition State)
ZPE	Nullpunkt (<i>engl.</i> : Zero Point Energy)

1 Motivation

Die chemische Bindung beschreibt den Zusammenhalt von Atomen in Molekülen. Neben der räumlichen Anordnung, also der geometrischen Struktur, ist die chemische Bindung auch für die Stabilität eines Moleküls verantwortlich. Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der chemischen Bindung zwischen zwei Bindungspartnern ist daher die Energie, die bei der Entstehung der Bindung freigesetzt wird und als Bindungsenergie bezeichnet wird. Im umgekehrten Fall, der Dissoziation einer Verbindung in ihre Edukte, spricht man von der Bindungsdissoziationsenergie (BDE).[1] Dabei muss es sich bei den Bindungspartnern nicht zwangsläufig um einzelne Atome handeln. Auch Atomgruppen können mit einzelnen Atomen bzw. anderen Atomgruppen wechselwirken. So wird beispielsweise in der Komplexchemie die Assoziation bzw. Dissoziation einer Koordinationsverbindung aus einem Zentralatom mit Liganden betrachtet, wobei die Liganden oftmals aus mehreren Atomen aufgebaut sind, also selbst Moleküle oder Molekülonen sind.[2]

Die Stabilität eines Moleküls gegenüber einer Dissoziation in kleinere Fragmente kann formal anhand der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten, oder alternativ an der Änderung der Gibbs-Energie, festgemacht werden.[1], [2] Bei den meisten Dissoziationsreaktionen wird die Änderung der Gibbs-Energie vor allem durch die Bindungsenergie bestimmt. Um Bindungsenergien nun experimentell zu bestimmen, können eine Reihe physikalisch-chemischer Methoden angewandt werden. Betrachtet man z.B. wiederum eine typische Koordinationsverbindung, so erhält man die Bindungsenergie zwischen dem Zentralatom M und den Liganden L aus der Komplexbildungskonstanten K_B . Wählt man die Reaktion



$$K_B = \frac{a(ML_n(aq))}{a(ML_{n-1(aq)}) \cdot a(L_{(aq)})} \quad (2)$$

und misst die Komplexbildungskonstante K_B für verschiedene Temperaturen, dann kann mit Hilfe der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren die Standardreaktionsenthalpie für die Komplexbildungsreaktion bestimmt werden.[1] Die jeweiligen Aktivitäten $a(J)$ der beteiligten Komponenten J können bei sehr verdünnten Reaktionssystemen durch die Stoffmengenkonzentrationen ersetzt werden. Dadurch kann K_B über die Messung von Stoffmengen bestimmt werden.[1] Bei Reaktionen in kondensierter Phase ist die Reaktionsenthalpie außerdem in guter Näherung gleich der Änderung der inneren Energie, wodurch nun auf die Bindungsenergie der Zentralatom-Ligand-Bindung geschlossen werden

kann. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die so ermittelte Bindungsenergie nicht der intrinsischen Zentralatom-Ligand-Bindungsstärke entspricht, sondern empfindlich vom gewählten Lösungsmedium abhängt. Ist die intrinsische Bindungsstärke von Interesse, so muss die entsprechende Reaktion in der Gasphase untersucht werden. Die genauesten Methoden sind dabei spektroskopische Verfahren. Wenn alle Schwingungsübergänge bis zur Dissoziationsschwelle experimentell bestimmt werden, ergibt sich die BDE als Summe der einzelnen Beiträge.[3] In der Praxis ist dies jedoch meist nicht möglich, sodass nicht-beobachtete Übergänge extrapoliert werden müssen. Für größere Moleküle mit mehr als drei Atomen ist das Verfahren in der Regel allerdings nicht anwendbar, da die Deutung der dazugehörigen Elektronenschwingungsspektren äußerst komplex ist.[3]

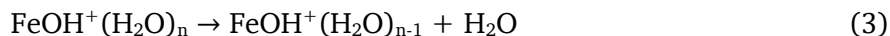
Aus diesen Gründen wurden alternative Methoden zur Bestimmung der BDE von Verbindungen in der Gasphase entwickelt, die darauf basieren, das Molekül so stark energetisch zu aktivieren, dass es zu einem Bindungsbruch kommt. Für die Aktivierung wird neben der Verwendung von Licht (Photo-Induzierte Dissoziation, PID) auch die bei einem Stoß übertragene kinetische Energie, stoß- oder kollisionsinduzierte Dissoziation (*engl.*: Collision Induced Dissoziation, CID), genutzt. Meist werden diese Verfahren bei der Untersuchung von Molekülionen eingesetzt, da hier mit der Massenspektrometrie eine besonders leistungsfähige Methode zur Verfügung stellt, die verschiedenen Reaktionspartner zu diskriminieren.[4]

Bei der CID werden die Moleküle zunächst ionisiert, im Hochvakuum zu einem Molekülionenstrahl geformt und durch geeignete Ionenleitoptiken durch eine Kollisionszelle transferiert. Die Verwendung eines Massenspektrometers erlaubt es, eine Ionenspezies mit einem genau definierten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) herauszufiltern. Dabei ist m die Masse eines Ions in Vielfachen der atomaren Masseneinheit u und z der Betrag der Ladungszahl. Das Verhältnis m/z ist damit eine dimensionslose Größe.[5] Diese Ionenspezies kann nun für Stoßexperimente mit einem Inertgas verwendet werden.[2] Die bei der Kollision entstehenden Molekülionen-Fragmente werden dann zusammen mit den verbliebenen Mutter-Ionen detektiert. Aus den gemessenen Intensitäten an Mutter- und Fragment-Ionen wird der Stoß- bzw. Dissoziationswirkungsquerschnitt bestimmt. Aus der Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Kollisionsenergie kann dann mit Hilfe geeigneter statistisch-thermodynamischer Modelle die Bindungsenergie ermittelt werden.[6], [7]

Die Dissoziation eines Moleküls oder Molekülions durch ein Kollisionsgas wird bereits seit geraumer Zeit genutzt, um beispielsweise kleinere und damit einfacher zu untersuchende Fragmente zu erzeugen oder um Molekülstrukturen über die nachgewiesenen Fragmente zu analysieren.[8] Bei der experimentellen BDE-Bestimmung ist jedoch insbesondere eine

möglichst genaue Kontrolle der thermischen Anregung der internen Freiheitsgrade (Rotations- und Schwingungsanregung) notwendig, die durch elektromagnetische Felder oder Stöße mit Restgasmoleküle hervorgerufen werden können., sowie die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung der Mutter-Ionen und des Stoßgases.[9]–[11]

Das Ziel dieser Doktorarbeit ist es, eine Versuchsapparatur zur experimentellen und quantitativen Bestimmung von Bindungsdissoziationsenergien zu entwickeln, aufzubauen und erfolgreich zu charakterisieren. Dafür sollen zunächst BDEs einer in der Literatur so bisher noch nicht untersuchter Molekülionen-Spezies anhand einer bestehenden, gut charakterisierten Versuchsapparatur bestimmt werden. Die entsprechenden Experimente werden am Ionenleit-Massenspektrometer (*engl.*: Guided Ion Beam Tandem Mass Spectrometer, GIBMS) der Gruppe von Peter B. Armentrout, University of Utah, USA, durchgeführt.[7], [12]–[14] Das wissenschaftliche Interesse konzentriert sich dabei auf hydrierte Eisenhydroxid-Verbindungen. Eisen ist eines der häufigsten Elemente in der Erdkruste und ist ein wesentliches Spurenelement vieler lebender Organismen. [15], [16] Da Wasser in Organismen, der Umwelt und in chemischen Prozessen als Lösemittel omnipräsent ist, ist ein besseres Verständnis der Hydratisierung von Metallionen von grundlegender Bedeutung.[17] Daher werden die Dissoziationswirkungsquerschnitte und BDEs für die Reaktionen (3) und (4),



mittels CID untersucht und ausgewertet. Die Reaktion (3) wird für die Ionenspezies $n = 1 - 3$ sowohl am GIBMS, als auch am eigenen, hier vorgestellten Aufbau experimentell untersucht. Die Reaktion (3) für $n = 4$, sowie die Reaktion (4) mit $n = 1$ konnten experimentell nur am GIBMS nachgewiesen werden. Zusammen mit Literaturdaten für BDEs für den Verlust von Wassermolekülen aus $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Spezies lassen sich jedoch auch experimentelle BDEs für die Reaktion (4) mit $n = 0, 2 - 4$ ermitteln.

Aus allen gemessenen Dissoziationswirkungsquerschnitten werden mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen die experimentellen BDEs extrahiert. Außerdem werden aus den quantenchemischen Rechnungen theoretische BDEs ermittelt, die mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Die am GIBMS gemessenen Dissoziationswirkungsquerschnitte und BDEs sind zusammen mit den quantenchemischen Ergebnissen in einer Publikation veröffentlicht worden und werden als Grundlage für die Evaluierung des hier vorgestellten experimentellen Aufbaus genutzt, der im Nachfolgenden in allen Einzelheiten detailliert beschrieben und charakterisiert wird. [18]

2 Theoretische Grundlagen

In den nachfolgenden Kapiteln sollen zunächst die Grundlagen für die experimentelle Ermittlung der Dissoziationswirkungsquerschnitte gelegt werden, wie auch für die Modellierung der experimentellen Ergebnisse, um daraus BDEs zu bestimmen. Anschließend werden die Methoden der Quantenchemie vorgestellt, die in dieser Arbeit Anwendung fanden.

2.1 Dissoziationswirkungsquerschnitt und Bindungsdissoziationsenergie

Passiert ein Molekülionenstrahl eine Kollisionszelle der Länge l , so kann die Dissoziation des Moleküls als Folge des Zusammenstoßes mit dem Kollisionsgas mittels eines Lambert-Beer-Ansatzes beschrieben werden.[7] Hierbei wird die Intensität des Molekülionenstrahls vor (I_0) und nach (I) der Kollisionszelle in Verbindung mit der Kollisionsgasdichte ρ_G und einem Reaktionswirkungsquerschnitt σ_{tot} gebracht.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-l \cdot \rho_G \cdot \sigma_{tot}} \quad (5)$$

Der Wirkungsquerschnitt σ_{tot} beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit aller möglichen Reaktionspfade, die durch die Kollision des Molekülions mit den Stoßgas ausgelöst werden können. Für ein einzelnes Produkt p ist der Reaktionswirkungsquerschnitt gegeben als:

$$\sigma_p = \sigma_{tot} \cdot \frac{I_p}{\sum I_p} \quad (6)$$

Dabei ist I_p die Intensität der Produkt-Ionen nach der Kollision. Wenn es sich bei der betrachteten Reaktion um die Dissoziation einer Mutter-Ionen-Spezies in genau ein Produkt-Ion und ein neutrales Fragment handelt, gilt in diesem Fall $\sigma_p = \sigma_{tot}$. Werden nach der Kollisionszelle alle Ionen detektiert, sowohl die Mutter-Ionen, die keine Kollision erfahren haben, als auch die nicht-dissoziierten Mutter-Ionen, sowie alle Produkt-Ionen, so gilt für den Fall von nur einer Produktspezies $I_0 = I + I_p$. Der experimentelle Dissoziationswirkungsquerschnitt kann dann berechnet werden als:

$$\sigma_p = -\ln \left(\frac{I}{I + I_p} \right) \cdot \frac{1}{\rho_G \cdot l} \quad (7)$$

Die Dissoziationswahrscheinlichkeit hängt entscheidend von der Kollisionsenergie ab. Daher muss die kinetische Energie der Mutter-Ionen präzise eingestellt werden. Die Beschleunigungsenergie der Ionen im Laborsystem (E_{Lab}) wird ins Massenschwerpunkts-System

(E_{CM}) mit der Gleichung $E_{CM} = E_{Lab} \cdot m_G / (m_G + M)$ umgerechnet. Dabei ist m_G die Masse des Kollisionsgases und M die Masse des Mutter-Ions. Alle von hier an erwähnten Energien verstehen sich im Massenschwerpunkts-System, sofern nicht anderweitig vermerkt. Um aus den experimentellen Wirkungsquerschnitten die Werte der Bindungsdissoziationsenergien zu ermitteln, werden diese mit einem empirischen Modell beschrieben.[19]

$$\sigma_p(E) = \sigma_{0,p} \cdot \sum_i g_i \cdot (E + E_i - E_{0,p})^N / E \quad (8)$$

Dieses Modell beschreibt die Energieabhängigkeit des Dissoziationswirkungsquerschnitts, wobei $E_{0,p}$ die Schwellenenergie für die Dissoziation bei 0 Kelvin ist und damit der Bindungsdissoziationsenergie entspricht. Hierbei ist $\sigma_{0,p}$ ein energieunabhängiger Skalierungsfaktor, E die relative Kollisionsenergie der Kollisionspartner und N ein Parameter, der die Effizienz des Energieübertrags bei der Kollision beschreibt. [12] Die Summe erfasst alle Rotations-Vibrations-Zustände i des Mutter-Ions mit einer Energie E_i und einer relativen Besetzungszahl g_i , so dass $\sum g_i = 1$ ist. Die Mutter-Ionen besitzen, wenn sie auf das Kollisionsgas treffen, eine gewisse Verteilung der kinetischen Energie. Das quasistationäre Kollisionsgas weist ebenfalls eine Verteilung der kinetischen Energie auf, die durch die Gastemperatur vorgegeben ist. Beide Verteilungen wirken sich auf die Energie aus, mit der die Mutter-Ionen mit dem Gas wechselwirken. Das theoretische Modell des Wirkungsquerschnittes, das für die Anpassung an die experimentellen Daten verwendet wird, wird daher mit diesen beiden Verteilungen gefaltet.[7], [20]

Im Experiment ist die Zeit zwischen der Kollision und der Detektion der Ionen, die Flugzeit τ , nicht unendlich lang. Ist der Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation in der Größenordnung von τ oder darüber, sind statistische Ansätze wie die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie (RRKM) notwendig, wie sie in Gleichung (9) implementiert wurden, um die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes adäquat zu beschreiben.[21]–[23]

$$\sigma_p(E) = \left(\frac{N \cdot \sigma_{0,p}}{E} \right) \cdot \sum_i g_i \cdot \int_{E_{0,p} - E_i}^E \frac{k_p(E_i^*)}{k_{tot}(E_i^*)} \cdot (E - \varepsilon)^{N-1} \cdot P_{D1} d\varepsilon \quad (9)$$

Hierbei beschreibt ε den Anteil der Kollisionsenergie, der zu zusätzlichen Rotations-Schwingungsanregungen des Mutter-Ions führt, wobei die gesamte zur Verfügung stehende Energie durch $E_i^* = \varepsilon + E_i$ gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation P_{D1} ist gegeben durch $P_{D1} = 1 - \exp(-k_{tot}(E_i^*) \cdot \tau)$.

Außerdem ist $k_p(E_i^*)$ die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante für den Reaktionskanal p und $k_{tot}(E_i^*)$ die gesamte unimolekulare Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{tot}(E_i^*) = \sum_p k_p(E_i^*) = \sum_p d_p \cdot N_p^\ddagger(E_i^* - E_{0,p}) / h \cdot \rho(E_i^*) \quad (10)$$

Dabei ist $N_p^\ddagger(E_i^* - E_{0,p})$ die Anzahl der Rotations-Vibrations-Zustände im Übergangszustand, $\rho(E_i^*)$ die Dichte der Zustände im angeregten Molekül und d_p der Entartungsgrad der Reaktion zum Kanal p . [22], [24] Bei den hier untersuchten Eisenhydroxid-Wasser-Spezies wird ein loser Übergangszustand (*engl.*: Transition State, TS) angenommen, d.h., es wird davon ausgegangen, dass es bei der Dissoziation zu keinen atomaren Umlagerungen der Fragmente kommt. Dieser Ansatz gerechtfertigt ist, wurde bereits in anderen Veröffentlichungen für ähnliche Systeme gezeigt. [25], [26] Der lose TS beschreibt einen Grenzfall in der Phasenraum-Theorie (*engl.*: Phase Space Theory, PST), bei dem angenommen wird, dass die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante nicht von der Reaktionsenergie-Hyperfläche im Phasenraum abhängt. [24] Dies bedeutet, dass der TS als der Zustand an der Zentrifugalbarriere betrachtet werden kann und die Vibrationen des TS den Vibrationen der einzelnen Dissoziationsprodukte entsprechen. [19], [27]

Besitzt das Produkt-Ion nach dem Abspalten des ersten neutralen Fragments noch genügend interne Energie, so kann es zu einer weiteren Dissoziation kommen und ein zweites neutrales Fragment abgespalten werden. Dieser Vorgang geht mit einer Wahrscheinlichkeit P_{D2} einher, die beschrieben wird als:

$$P_{D2} = 1 - \exp[-k_2(E_2^*) \cdot \tau] \quad (11)$$

Dabei ist k_2 die von der internen Energie E_2 des ersten Produkt-Ions abhängige Geschwindigkeitskonstante. Die interne Energie des ersten Produkt-Ions ist gegeben durch $E_2 = E_i^* - E_{0,p} - T_1 - E_L$, wobei T_1 die Translationsenergie des ersten Produkt-Ions und E_L die interne Energie des ersten neutralen Fragments ist. Die Werte dieser beiden Größen werden nach den in der Literatur beschriebenen Vorgehensweisen ermittelt. [28]

Für die Modellierung der experimentellen Daten anhand des hier beschriebenen Vorgehens wird das Programm CRUNCH, Version 5.2002D, Armentrout und Ervin, verwendet (siehe dazu Übersichtsartikel [19]). Die Anzahl der verwendeten Rotations-Vibrations-Zustände wird aus den molekularen Parametern der in Abschnitt 2.4 beschriebenen quantenchemischen Rechnungen entnommen und mittels Beyer-Swinehart-Stein-Rabinovitch-Algorithmus berechnet. [29]–[31] Die relative Besetzungszahl g_i wird anhand einer Boltzmann-Verteilung bei 300 K bestimmt. CRUNCH verwendet eine nichtlineare Methode der kleinsten Fehler-

Quadrate, um die Fit-Parameter $\sigma_{0,p}$, N und $E_{0,p}$ an die experimentellen Daten anzupassen. Dabei wird das Quadrat der Abweichung der angesetzten Funktion zu einem Datenpunkt betrachtet. Die Fit-Parameter werden so lange variiert, bis das Quadrat der Abweichung, bezogen auf jeden einzelnen Datenpunkt, minimal ist. Um die Unsicherheit der Schwellenenergie aus der Modellierung zu ermitteln, wird zusätzlich die Ionen-Flugzeit τ verdoppelt oder halbiert, der Parameter N um $\pm 0,1$ variiert, sowie die Frequenzen um $\pm 10\%$ skaliert. Außerdem werden verschiedene Datensätze für die in Kapitel 2.3 beschriebene Null-Druck-Extrapolation miteinander kombiniert und die Modellierung der Null-Druck-Extrapolationen trägt ebenfalls zu der Unsicherheit der Parameter bei. Wie bereits erwähnt, entspricht $E_{0,p}$ der BDE bei 0 K.

2.2 Kinetische Energieverteilung der Mutter-Ionen

Um präzise Werte für die Bindungsdissoziationsenergien zu bestimmen, muss die anfängliche kinetische Energie der beteiligten Stoßpartner gut definiert sein und in die Auswertung der Messergebnisse einbezogen werden. Das Kollisionsgas kann hierbei als quasi-stationär angenommen werden, da die thermische Bewegung des in diesen Experimenten verwendeten einatomigen Gases in der Kollisionszelle ungerichtet ist.[6] Aus diesem Grund muss nur die kinetische Energie der Mutter-Ionen, wie auch die Verteilung der kinetischen Energie um den Mittelwert herum, experimentell analysiert werden.

Hierfür wird an dem selbst entwickelten Aufbau eine Flugzeit-Methode (*engl.*: Time-of-Flight, TOF) angewendet. Die experimentelle Durchführung wird in den Abschnitten 4.3 und 5.2 im Detail besprochen. Die Energieverteilung der Mutter-Ionen am GIBMS wird ausschließlich über ein Abbremsverfahren bestimmt, bei dem die Ionen graduell durch ein elektrisches Potential abgebremst werden. Der Nachweis, dass die Abbremsmethode zur TOF-Methode Gleichwertig ist, wurde für das GIBMS in der Literatur erbracht.[7], [26]

Beide Messmethoden liefern zunächst das integrierte Intensitätsprofil der Mutter-Ionen in Abhängigkeit der Geschwindigkeit. Durch Differenzieren wird dann das eigentliche Intensitätsprofil der Ionen in Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit erhalten, wobei der Extremwert die mittlere kinetische Energie der Ionen beschreibt. An das Intensitätsprofil wird eine Gauß-Kurve angepasst, woraus sowohl die mittlere kinetische Energie, als auch die Energieverteilung anhand der Halbwertsbreite bestimmt wird. Beide Werte fließen anschließend in die Modellierung der experimentellen Dissoziationswirkungsquerschnitte ein.

2.3 Einfachstoß-Bedingungen

Bei CID-Experimenten werden innerhalb der Kollisionszelle Einfachstoß-Bedingungen angestrebt, um die unkontrollierte Anregung der Mutter-Ionen durch Mehrfachstöße zu unterbinden.[32], [33] Dennoch kann es selbst bei Drücken, bei denen die mittlere freie Weglänge der Ionen die effektive Länge der Kollisionszelle deutlich übersteigt, zu Mehrfachstößen kommen. Es wird allgemein angenommen, dass bei einem Intensitätsverlust von mehr als 10 % der Mutter-Ionen bei Zugabe von Kollisionsgas nur noch 95 % der kollidierten Teilchen einen Einfachstoß durchlaufen und bereits 5 % zweifach stoßen.[4] Dadurch können die Mutter-Ionen mehr interne Energie aufnehmen und die ermittelten experimentellen BDEs werden verfälscht. Der Einfluss von Mehrfachstößen kann durch Bestimmung der Dissoziationswirkungsquerschnitte bei unterschiedlichen Drücken des Kollisionsgases, die allesamt im Bereich von Einfachstoß-Bedingungen liegen, und Extrapolation der Querschnitte auf verschwindenden Druck (Null-Druck) eliminiert werden.[34] In dieser Arbeit werden die Dissoziationswirkungsquerschnitte bei drei verschiedenen Drücken gemessen.

Eine weitere Methode, um die Unsicherheit des Schwellenwertes $E_{0,p}$, des Parameters N , sowie $\sigma_{o,p}$ zu bestimmen, besteht darin, mehrere Datensätze an Wirkungsquerschnitten bei jedem der drei Drücke für die Null-Druck-Extrapolation miteinander zu kombinieren. Dafür werden bei jedem der drei Drücke mehrere Messreihen an unterschiedlichen Messtagen aufgenommen. Die Messreihen werden dann, für jeden Druck, in zwei gleichgroße Gruppen unterteilt, die Ionenintensitäten innerhalb einer Gruppe gemittelt und daraus jeweils ein Wirkungsquerschnitt bestimmt. So werden zwei Sätze an Wirkungsquerschnitten pro Kollisionsgas-Druck erhalten. Eine Kombination dieser Wirkungsquerschnitte untereinander ergibt acht verschiedene Null-Druck-Extrapolationen, die jeweils separat mit dem oben beschriebenen Modell und dem Programm CRUNCH angepasst werden. Die Standardabweichung des Schwellenwertes $E_{0,p}$, sowie des Fit-Parameters N und $\sigma_{o,p}$ fließt in die jeweilige Unsicherheit mit ein.

2.4 Quantenchemie

Wie bereits in Abschnitt 2.1 besprochen, sind für die Modellierung der experimentellen Dissoziationswirkungsquerschnitte molekulare Parameter wie Vibrationsfrequenzen und Rotationskonstanten notwendig. Die entsprechenden Werte werden aus quantenchemischen Berechnungen erhalten. Außerdem können aus den Berechnungen BDEs vorhergesagt und mit

den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Aus diesen Gründen werden verschiedene quantenchemische Methoden verwendet, um die Dissoziation der $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Spezies zu beschreiben. Die theoretischen BDEs werden über Gleichung (12) berechnet:

$$\text{BDE}(\text{Theorie}) = E_B(\text{Mutter-Ion}) - [E_B(\text{Fragment-Ion}) + E_B(\text{neutrales Fragment})]. \quad (12)$$

Dabei ist E_B die berechnete Bindungsenergie der jeweiligen Spezies. In der hier vorliegenden Arbeit wird die Reaktion (3) mit $n = 1 - 3$ untersucht, weshalb auch die Grundzustandsstrukturen mit der dazugehörigen Energie von H_2O und $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ benötigt werden. Die verwendeten Methoden und Basissätze sollen hier kurz zusammengefasst werden.

Für die Berechnungen wird das Programm Gaussian 16 in der Revision A.03, Gaussian Inc. Wallingford, verwendet und die Rechenkapazitäten des Center for High Performance Computing der University of Utah genutzt. Die Grundzustandsgeometrien und -multiplizitäten der $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Spezies, sowie H_2O , werden mittels B3LYP/6-311+G(d,p) bestimmt.[35]–[37] Die Frequenzen und Rotationskonstanten werden ebenfalls mit dieser Methode ermittelt und mit einem Skalierungsfaktor von 0,989 versehen, bevor sie für die Modellierung der experimentellen Daten verwendet werden.[38] Außerdem werden sowohl die Nullpunkts-Energie (*engl.*: Zero Point Energy, ZPE), als auch die thermische Korrektur auf diesem Niveau berechnet. Anschließend werden am gefundenen Energieminimum Rechnungen mit B3LYP, B3P86, MP2(full) und CCSD(T) mit einem 6-311+G(2d,2p) Basissatz durchgeführt. [39]–[44] Der Ausdruck „full“ beschreibt hierbei die Berücksichtigung aller Elektronen. Alle energetisch niedrig liegenden Strukturisomere, die mit der B3LYP/6-311+G(d,p) Methode gefunden wurden, werden zusätzlich mittels cam-B3LYP/def2-TZVP geometrisch nachoptimiert.[45] Dispersionswechselwirkungen werden nur für energetisch sehr nah beieinanderliegende Strukturisomere ($< 10 \text{ kJ/mol}$) in Betracht gezogen und mittels GD3BJ-Ansatz berücksichtigt.[46], [47] Dabei haben sich für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ folgende Theorie-Basissatz-Kombinationen, im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen, als gut erwiesen: B3LYP-GD3BJ/6-311+G(2d,2p)//B3LYP-GD3BJ/6-311+G(d,p); cam-B3LYP-GD3BJ/def2-TZVP//cam-B3LYP-GD3BJ/def2-TZVP und MP2(full)/pwCVTZ//B3LYP-GD3BJ/pwCVTZ35. [48]–[50] Abschließend wird der Basissatz-Superpositionsfehler (*engl.*: Basis Set Superposition Error, BSSE) im vollen Counterpoise-Grenzfall bestimmt und in den berechneten BDE berücksichtigt.[51] Dabei wird bei allen Berechnungen insbesondere darauf geachtet, dass das jeweilige Energieminimum durch die iterativ Lösung der Methode selbstkonsistenter Felder erreicht wird. Dies ist insbesondere auch bei der Berechnung des BSSEs zu berücksichtigen, da der programminterne Befehl zur Berechnung der Korrektur keine Überprüfung der betrachteten Fragmente durchführt.

3 Aufbau

Die Mutter-Ionen werden mit einem Benchtop Massenspektrometer der Firma Waters Corporation, ZMD 2000, erzeugt und entsprechend ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnisses separiert. Um die Ionen anschließend für Kollisionsexperimente zu verwenden, wurde das ZMD hinter dem Quadrupol-Analysator umgebaut. Aus diesem Grund soll der ursprünglich erhaltene Teil des ZMDs kurz und der veränderte Teil detailliert beschrieben werden. Anschließend wird der in dieser Arbeit entwickelte Teil zur Ionenleitung, -kollision und -detektion ausführlich erklärt. Eine Übersicht der Baukomponenten nach dem Quadrupol Vor-Filter ist in Abbildung 1 dargestellt, wobei Abbildung 2 eine schematische Gesamtübersicht zeigt, in der die jeweiligen Druckbereiche gekennzeichnet sind. Die Druckbereiche werden zusammen mit den verwendeten Pumpen, Druckmessköpfen und verarbeiteten Materialien ausführlich in Abschnitt 3.1, Vakuumtechnik, diskutiert. Der Quellbereich und die Ionenseparation bis zum Quadrupol-Massenanalysator folgt in Abschnitt 3.2. Die darauffolgende Ionenleitung mittels Einzellinsen, Ionenringleiter (*engl.*: Ring Ion Guide, RIG) und Ionentrichter (*engl.*: Ion Funnel, hier kurz „Funnel“) werden in Kapitel 3.3.1 beschrieben, während die Kollisionszelle in Abschnitt 3.3.2 und das Flugzeitmassenspektrometer (*engl.* Time-of-Flight Mass Spectrometer, TOF-MS) in Abschnitt 3.4 diskutiert wird.

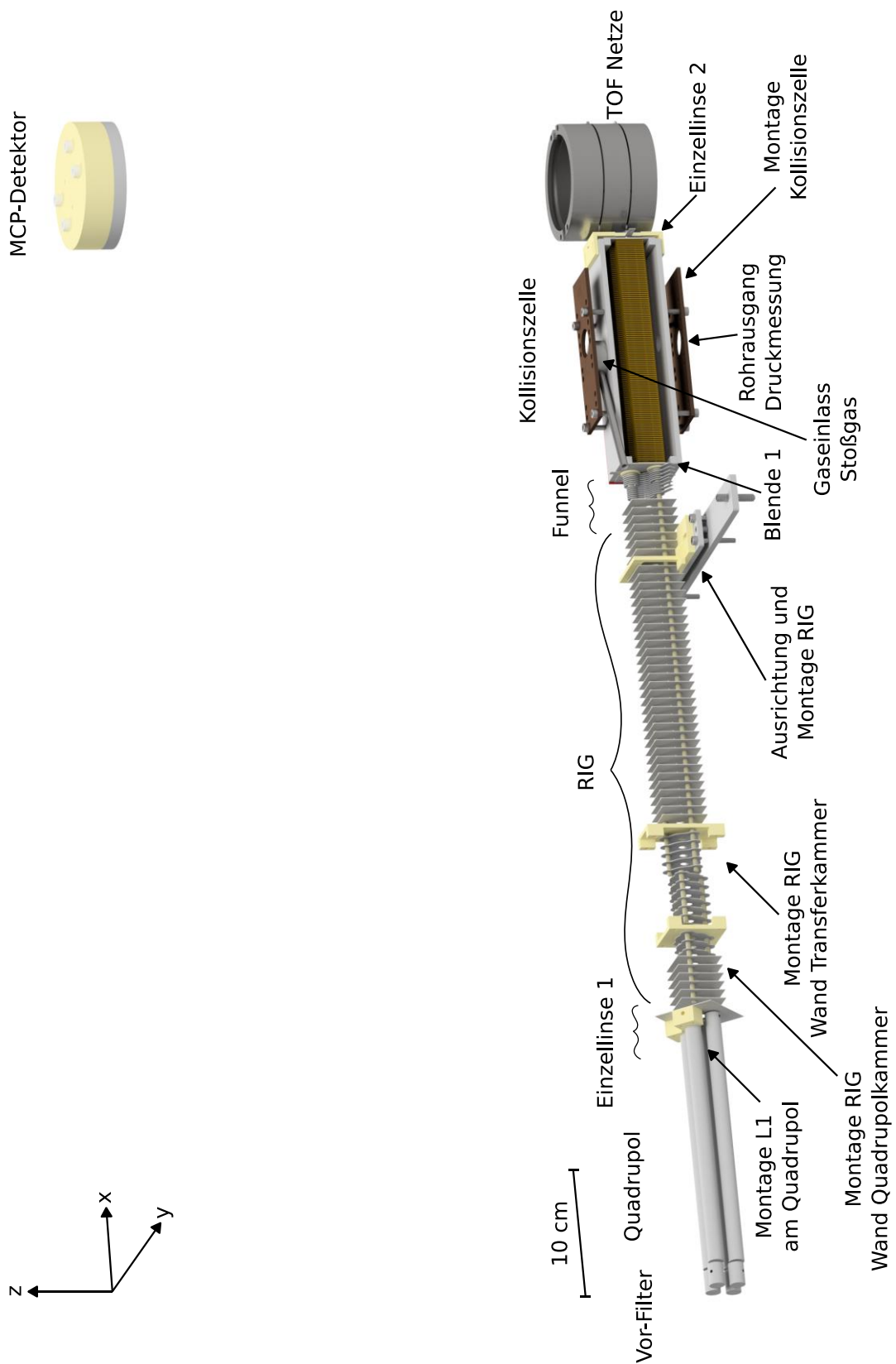


Abbildung 1: Maßstabsgetreue Darstellung des Versuchsaufbaus ohne die ESI-Quelle und den Ionentransfer zum Quadrupol. Dem Quadrupol folgen die Einzellinse E1, der RIG, das Funnel, die Kollisionszelle, die Einzellinse E2 und ein Flugzeitmassenspektrometer, bestehend aus TOF-Netzen und einer MCP-Detektoreinheit.

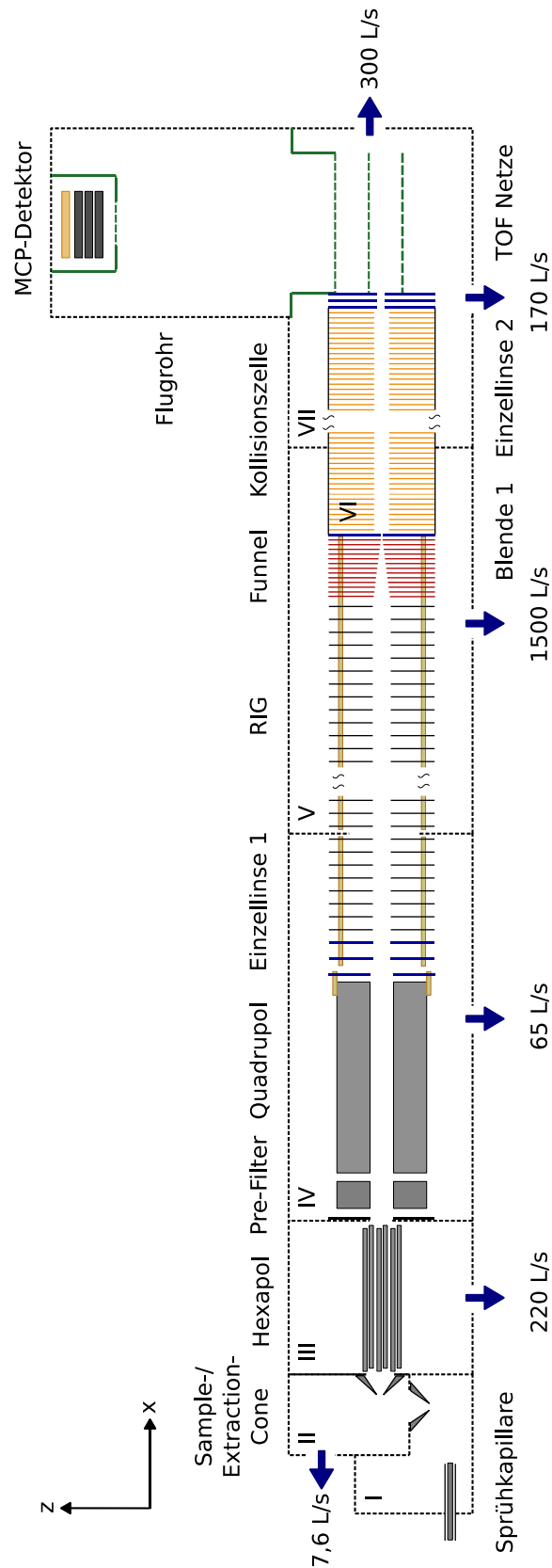


Abbildung 2: Übersicht der hier vorgestellten Versuchsapparatur mit den verwendeten Baukomponenten. Die verschiedenen Druckbereiche sind durch gepunktete Linien und Nummerierung mit römischen Zahlen gekennzeichnet. Das angegebene Pumpsaugvermögen bezieht sich jeweils auf Stickstoff.

3.1 Vakuumtechnik

Eine Außenansicht der hier vorgestellten Vakuumapparatur ist in Abbildung 3 gezeigt, wobei die jeweiligen Druckbereiche aus Abbildung 2 im Nachfolgenden den einzelnen Kammerabschnitten zugeordnet werden. Der Quellbereich wird über eine Druckstufe mittels einer Drehschieberpumpe (Edwards, E2M28) evakuiert, die zusätzlich den Vordruck für zwei Turbomolekularpumpen erzeugt. Dabei erfolgt ein Druckabfall von Atmosphärendruck im Druckbereich I auf ca. 2 mbar im Druckbereich II. Die erste Turbomolekularpumpe (Edwards, EXT255Hi) befindet sich unterhalb der Kammer mit dem Hexapol, Druckbereich III, und hat ein Saugvermögen von 220 l/s für Stickstoff, während sich die zweite Turbomolekularpumpe (Edwards, EXT70) mit einem Saugvermögen von 65 l/s in der Quadrupol-Kammer, Druckbereich IV, befindet. Letztere wird dabei von einer Zwischenstufe der Pumpe EXT255Hi vorgepumpt. Das Saugvermögen der Zwischenstufe wird vom Hersteller mit 10 l/s für Stickstoff angegeben, wenn der Vordruck der EXT255Hi bei unter 5 mbar liegt, was bei den hier vorliegenden Bedingungen der Fall ist. Der Druck der Quadrupol-Kammer wird mittels ZMD-Software und einem Pirani-Druckmesskopf überprüft.

Um möglichst präzise Reaktionswirkungsquerschnitte durch das Kollisionsexperiment zu erhalten, ist es unbedingt notwendig, Stöße mit Restgasmolekülen in der Beschleunigungsregion vor der Kollisionszelle zu minimieren. Dafür wird zum einen, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, ein offenes Design für die Leitung der Ionen gewählt, zum anderen eine Öldiffusionspumpe mit einem vergleichsweise großen Saugvermögen von 3000 l/s eingesetzt, die den nächsten Kammerabschnitt, die Transfer-Kammer (Druckbereich V), evakuiert. Als Vorpumpe dient eine Drehschieberpumpe von Edwards, E2M40. Um das Eindringen von Öldämpfen der Diffusionspumpe in die Vakuumkammer zu minimieren, befindet sich über der Pumpe zusätzlich eine wassergekühlte, optisch dichte Schalendampfsperre (Baffle), die das Saugvermögen der Pumpe um ca. die Hälfte reduziert, sodass an dieser Stelle ein effektives Saugvermögen von 1500 l/s zu erwarten ist.[52] Der Druck in der Kammer wird mittels einer kombinierten Pirani/Kaltkathoden-Messröhre der Firma Pfeiffer, PKR 251, und einem Mess- und Steuergerät der gleichen Firma, MaxiGauge TPG 256a, ausgelesen. Der Druck liegt ohne den Einlass von Kollisionsgas bei ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Ein Schieber-Ventil ermöglicht das Abkoppeln der Öldiffusionspumpe vom restlichen Vakuumsystem.

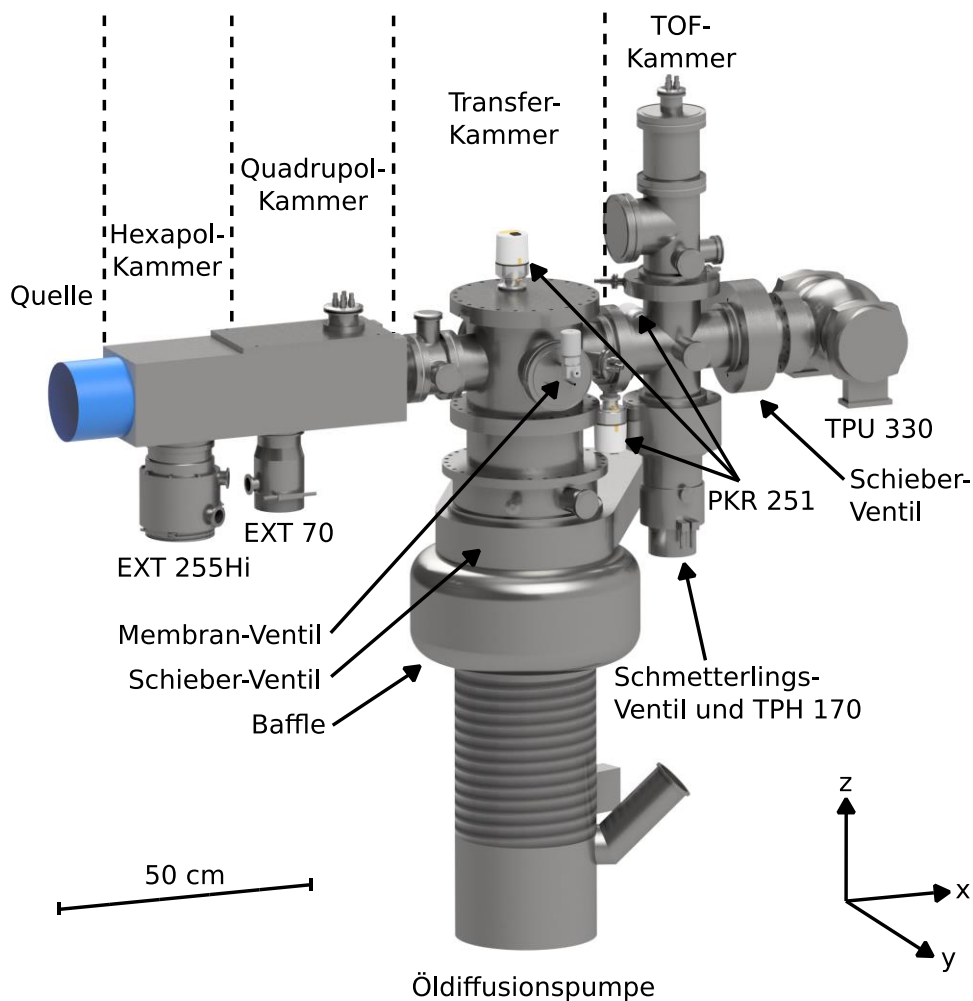


Abbildung 3: Außenansicht der Versuchsapparatur mit Kennzeichnung der Druckkammerabschnitte, sowie aller Hochvakuumumpfen, Ventile und Druckmessköpfe.

Als nächste Druckstufeneinheit folgt die Kollisionszelle, Druckbereich VI, die nur über die Ein- bzw. Austrittsöffnungen der Kollisionszelle, wie sie im Abschnitt 3.3.2 im Detail beschrieben werden, abgepumpt wird. Hier herrscht ohne Gaseinlass im Inneren der Kollisionszelle ein Druck von ca. $3 \cdot 10^{-6}$ mbar, der über ein gerades Rohrstück mit einer PKR 251 gemessen wird. Das Rohrstück durchdringt dabei die Wand der Kollisionszelle, wie auch die umgebende Vakuumwand und ist daher zweifach gedichtet. Das Druckprofil innerhalb der Zelle wird ebenfalls im Abschnitt 3.3.2 besprochen. Das Kollisionsgas wird außerhalb, wie auch innerhalb, der Apparatur über Swagelok-Edelstahlrohrleitungen mit einem Außendurchmesser von 6,0 mm transportiert. Dem Druckminderer der Gasflasche folgt ein Hochvakuum-Nadelventil, über das der gewünschte Gasdruck innerhalb der Kollisionszelle eingestellt wird. Das Einlassen des Gases erfolgt über ein darauffolgendes Membranventil der Firma Swagelok, 6LVV-DPS6M-

C. Innerhalb der Transfer-Kammer wird das Gas über ein weiteres Edelstahlrohr bis zur Kollisionszelle geleitet. Sobald das Membranventil geöffnet wird, strömt Kollisionsgas in die Kollisionszelle und wird über die Ausgänge der Kammer abgepumpt, sodass sich nach kurzer Zeit (ca. 30 s) ein stationäres Druckgleichgewicht einstellt. Entsprechend wird nach dem Schließen des Membranventils eine gewisse Zeit benötigt (ca. 60 s), bis das Gas aus der Kollisionszelle abgepumpt ist.

Das Ende der Kollisionszelle ragt wie in Abbildung 2 gezeigt in den Druckbereich VII, der von einem ISO-K 100 Kreuzstück und dem darauf aufsitzendem Flugrohr des TOFs definiert wird. Das Kreuzstück umschließt die Beschleunigungsnetze des TOFs und wird hier als TOF-Kammer bezeichnet. Unterhalb des Kreuzstücks befindet sich eine Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer, TPH 170, mit einem Saugvermögen von 170 l/s für Stickstoff, die von einer Leybold TRIVAC S16B Drehschieberpumpe vorgepumpt wird. Ein Schmetterlings-Ventil dient hierbei der Abkopplung. In x-Richtung schließt eine um 90° verkippte TPU 330, ebenfalls von der Firma Pfeiffer, mit einem Saugvermögen von 300 l/s für Stickstoff den Aufbau ab. Sie kann mit einem Schieberventil vom übrigen Aufbau abgekoppelt werden und wird über eine weitere Leybold TRIVAC S16B Drehschieberpumpe gepumpt. Der Druck in der TOF-Kammer liegt ohne Gaseinlass bei ca. $4 \cdot 10^{-7}$ mbar und wird mit einer weiteren PKR 251 gemessen.

Alle Rohre und Bauteile sind an Vakuumflansche angeschweißt oder werden mittels O-Ringen aus Nitrilkautschuk, Handelsname Perbunan, bzw. Fluorkautschuk, Handelsname Viton, gedichtet. Bei elektrischen Durchführungen werden fertige, keramik-gedichtete BNC-, MHV- oder SHV-Stecker verwendet. Es werden grundsätzlich, sofern praktisch durchführbar, standardisierte KF und ISO-K-Komponenten eingesetzt, jedoch müssen einzelne Verbindungselemente, wie die Halterung der Kollisionszelle, das Rohrstück zur Druckmessung in der Kollisionszelle oder der Halterungsflansch für die TOF-Netze im Haus angefertigt und mit passenden Dichtungen versehen werden. Eine weitere Ausnahme bilden die Swagelok-Rohrleitungen, die innerhalb und außerhalb des Vakuums über VCR-Verbindungen miteinander verschraubt werden.

Als Materialien werden Metalle mit niedrigem Eigendampfdruck wie Edelstahl, Aluminium oder Kupfer eingesetzt.[52] Als elektrische Isolierung werden Kunststoffe mit geringem Ausgasverhalten wie Polyamid 6.6 (Nylon), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyetheretherketon (PEEK) verwendet.[52] Für elektrische Kontaktierungen innerhalb des Vakuums kommen Polyimid-Überzogene Kupferdrähte zum Einsatz, die gegebenenfalls mit Keramiken aus Aluminiumoxid überzogen werden, um eine ausreichende elektrische Isolierung bei anliegender Hochspannung zu gewährleisten.[52]

Die ausgelesenen Drücke der kombinierten Pirani- und Kaltkathodenmessköpfe, PKR 251, sind innerhalb der Gerätespezifikation korrekt, wenn es sich bei der Zusammensetzung der Restgase um Luft oder reinen Stickstoff handelt. Im Fall von Krypton, das hier als Kollisionsgas verwendet wird, ist jedoch insbesondere im Druckbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mbar keine Linearität vom angezeigten Druck zum tatsächlichen Druck gegeben.[53] Aus diesem Grund müssen die ausgelesenen Druckwerte mit Hilfe von Messkurven des Herstellers manuell in die tatsächlich vorherrschenden Drücke umgewandelt werden.[54]

Im Betrieb, wenn also Kollisionsgas in die Kollisionszelle eingeleitet wird und die Quelle arbeitet, steigen auch die Drücke in der Transfer- und TOF-Kammer. Wenn in der Kollisionszelle ein Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar (bereits auf Krypton korrigiert) eingestellt wird, so wird in der Transfer-Kammer ein Druck von $3 \cdot 10^{-7}$ mbar und in der TOF-Kammer von $8 \cdot 10^{-7}$ mbar angezeigt. Wenn davon ausgegangen wird, dass es sich bei dem Restgas um Krypton handelt, so würde das einem Druck von ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Transfer-Kammer und ca. $4 \cdot 10^{-7}$ mbar in der TOF-Kammer entsprechen. Wahrscheinlich handelt es sich jedoch um ein Gemisch aus Stickstoff, Sauerstoff und Krypton, sodass der tatsächliche Druck in diesen Kammern zwischen den jeweiligen zwei Werten liegen wird.

3.2 Ionenerzeugung und -selektion

Der Quellbereich besteht aus einer Elektrosprüh-Ionisationsquelle (*engl.* Electrospray Ionisation, ESI) in Z-Anordnung und ist im Überblick in Abbildung 4 dargestellt.[55] Die Probenlösung wird in eine 10 mL Polypropylenspritzen aufgezogen, welche an eine Spritzenpumpe der Firma Cole-Parmer, 74900 Series, angeschlossen wird. Die Lösung wird mit einer definierten Durchflussrate über eine PEEK-Kapillare bis zur metallischen Sprühkapillare der ZMD-Quelle geleitet. Die Sprühkapillare ist von einer zweiten Metallkapillare umgeben. Zwischen diesen beiden wird Stickstoff eingeleitet, um den Verdampfungsvorgang zu unterstützen. Die Ionen werden zunächst über den oben erwähnten Druckunterschied von Atmosphärendruck in den Vakuumbereich II gebracht. Dieser Vorgang wird durch den Spannungsgradienten unterstützt, der zwischen der metallischen Sprühkapillare und der konusförmigen Eingangsblende (Sample Cone) angelegt wird. Die Sprühkapillare kann im positiven ESI-Modus, bei dem positiv geladene Ionen erzeugt werden, auf Spannungen zwischen 0 und +5 kV eingestellt werden, wobei die optimale Spannung je nach verwendeter Probenlösung typischerweise zwischen +2 und +4 kV liegt.[55] Der Sample Cone wird meist bei Spannungen zwischen +25 und +70 V betrieben, wobei Spannungen im oberen

Wertebereich zu einer erhöhten Fragmentation der Molekülonen in der Quellregion führen. An die darauffolgende Blende, dem Extraction Cone, werden typischerweise +1 bis +5 V angelegt, wobei auch hier höhere Spannungen zu Fragmentationen führen können.[55] Diesem Blenden-Aufbau folgt ein Hexapol, der als Radiofrequenz (RF) Lens, RF Lens, bezeichnet wird. Dieser leitet die Ionen über eine weitere Druckstufe, abgegrenzt durch eine geerdete Blende, in die Quadrupol-Kammer ein.

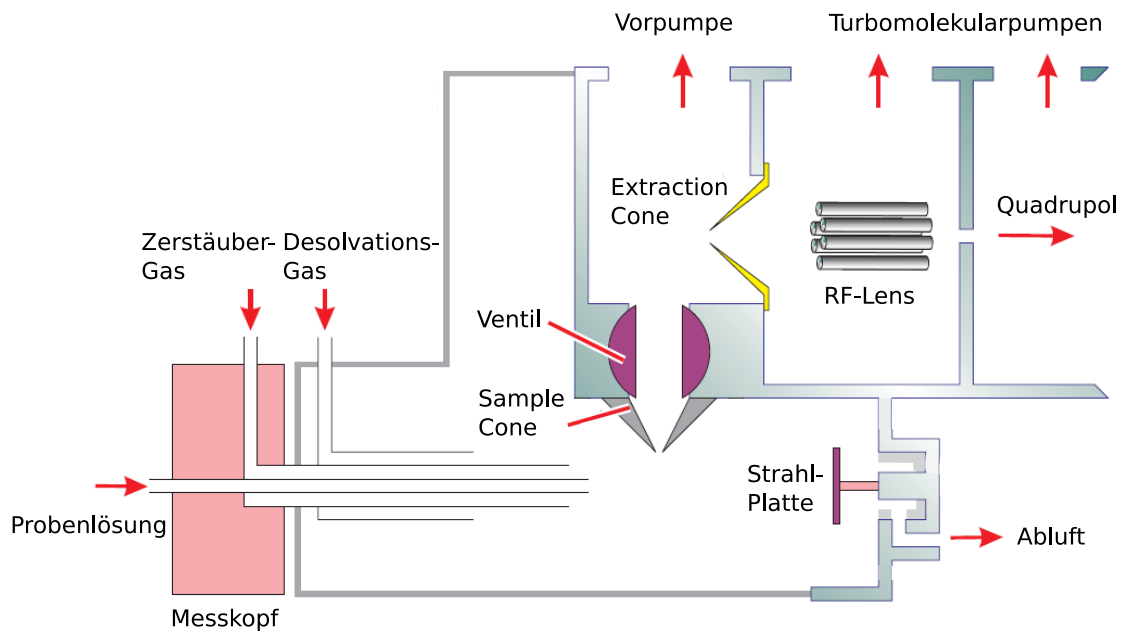


Abbildung 4: Quellbereich des ZMD. Die Probenlösung wird über eine metallische Sprühkapillare eingeführt und mit Hilfe von Stickstoffströmen versprüht. Zwischen der Kapillare und dem Sample Cone liegt eine Spannung im Kilovoltbereich an. Die Ionen gelangen dann über den Extraction Cone und der RF-Lens in die Quadrupol-Kammer. Abbildung nach [55].

Die Ionen passieren zunächst einen 17,0 mm langen Quadrupol Vor-Filter und gelangen anschließend in den Quadrupol-Analysator, der im Nachfolgenden als Quadrupol bezeichnet wird. Der Quadrupol wird mit einer RF von 920 kHz betrieben, welche mit einer Gleichspannung überlagert wird. Die Amplitude der RF, wie auch die Gleichspannung, werden von der Geräte-Software entsprechend dem gewünschten m/z eingestellt. Zusätzlich kann eine Beschleunigungsspannung (Ion Energy, IE) an den Quadrupol angelegt werden, um Ionen zu diesem hin zu beschleunigen. Bei allen hier beschriebenen Experimenten wird diese Gleichspannung auf 0 V eingestellt. Der Vor-Filter wird mit der gleichen RF wie der Quadrupol betrieben, wobei hier eine Gleichspannung von -5 V anliegt, um die Ionen in den Quadrupol zu fokussieren. Die elektrische Entkopplung der RF erfolgt über zwei 100 pF-Kondensatoren. Zwei weitere Kondensatoren entkoppeln die RF für den Hexapol, der ebenfalls mit der gleichen

Frequenz betrieben wird. Der Quadrupol wird in diesem Aufbau ausschließlich als Massendiskriminator verwendet, sodass nur Ionen mit einem einzigen vorgegebenen m/z durchgeleitet werden. Diese Spezies entspricht den Mutter-Ionen, die im darauffolgenden Aufbau fragmentiert werden. Um eine maximale Intensität der Mutter-Ionen zu erzielen, wird sowohl die Quadrupol-Auflösung für kleine Massen (LM Resolution), als auch für höhere Massen (HM Resolution) in der dazugehörigen Software auf Null eingestellt.

Bei der ESI können neben einfach geladenen auch mehrfach geladene Ionen entstehen. Aus diesem Grund kann ein einfach geladenes Ion der Masse m zunächst nicht von einem zweifach geladenen Ion der doppelten Masse $2m$ unterschieden werden. Eine Unterscheidung ist jedoch bei der Analyse der Kollisionsfragmente möglich. Bei dem Verlust eines neutralen Fragments, wie z.B. eines Wassermoleküls, würde das übrigbleibende zweifachgeladene Ion einen m/z -Unterschied zum Mutter-Ion aufweisen, der nur halb so groß ist wie beim einfach geladenen System. Daher würde die Differenz bei der Abspaltung eines Wassermoleküls nur $m/z = 9$ statt $m/z = 18$ betragen, wie es bei einem einfach geladenen System der Fall wäre. Eine Unterscheidung der Ladung ist daher anhand des Kollisionsexperiments eindeutig möglich.

3.3 Ionentransfer

Die ursprüngliche Detektoreinheit des ZMDs, bestehend aus einer geerdeten Blende, einer Konversionsdynode, einem Phosphorschirm und einem Photoelektronenvervielfacher, wurde ausgebaut. Die Ionen werden stattdessen nach dem Austritt durch eine selbstgebaute, geerdete Blende (L1) von den elektrischen Feldern des Quadrupols abgeschirmt, wie in Abbildung 5 dargestellt. Die Blende L1 hat einen Lochdurchmesser von 10,0 mm, eine Dicke von 0,5 mm, einen Abstand von 1,0 mm zu den Quadrupolstäben und ist über zwei Halter aus PTFE an den Quadrupolstäben fixiert. Außerdem bildet L1 neben der Abschirmung auch den ersten Teil der Einzellinse E1, welche die austretenden Ionen fokussiert. Zwei weitere Edelstahlplatten (L2 und L3) mit einem Lochdurchmesser von jeweils 6,0 mm, einer Dicke von 0,5 mm und einen Abstand von 7,8 mm zu einander vervollständigen die Einzellinse. Die Platten L1 bis L3 sind jeweils mit einem Polyimid-isolierten Kupferdraht an eine elektrische Vakuumdurchführung angeschlossen. Auf der Atmosphärenseite werden die Platten L1 und L3 mit der Kammerwand verbunden und dadurch geerdet, während an L2 mittels BNC-Kabel eine Gleichspannungsquelle der Firma dataTec, PS2384-03B, angeschlossen wird.

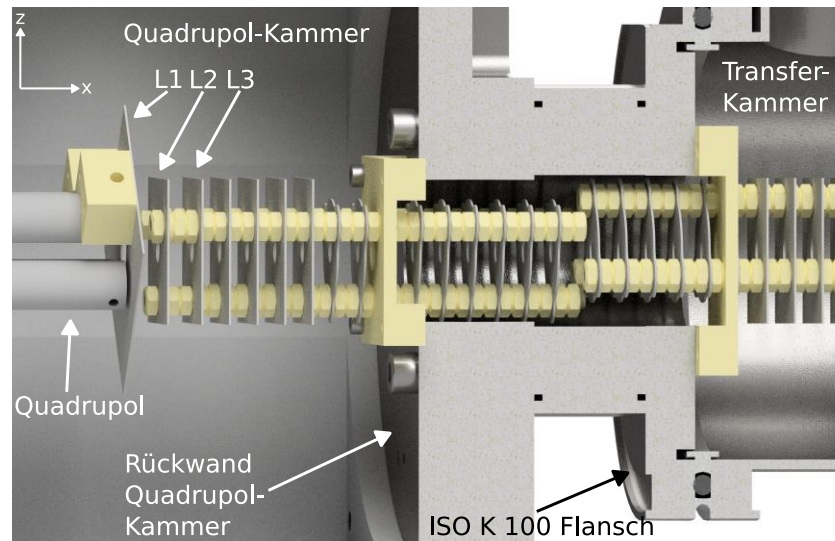


Abbildung 5: Die Linsen L1 bis L3 bilden den ersten Einzillinsen-Aufbau E1 und werden vom RIG gefolgt, der hier im Übergangsbereich zwischen Quadrupol- und Transfer-Kammer gezeigt ist. Die ersten 14 Platten des RIGs sind innerhalb der Quadrupolkammer montiert, während alle übrigen RIG-Platten von seiten der Transfer-Kammer befestigt sind. Die elektrischen Kontaktierungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Hinter der Einzillinse befindet sich der erste Teil eines selbstgebauten Ringionenleiters RIGs, der im Unterabschnitt 3.3.1 ausführlich beschrieben wird. Die ursprüngliche Kammerrückwand der Quadrupol-Kammer wurde dafür modifiziert. Die neue Rückwand wird zur Transfer-Kammer hin mit einem in der Vakuumtechnik üblichen ISO K 100 Flansch versehen und ist dadurch einfach an die darauffolgenden Vakuumrohre adaptierbar. Die mechanische Befestigung der Linsen L2, L3 und der ersten 14 Platten des RIGs erfolgt an der Kammerrückwand. Eine 38,0 mm große Öffnung in der Rückwand bildet dabei den Übergang zur Transfer-Kammer. Der ISO-K 100 Flansch wird außerdem für die Montage des restlichen RIG-Teils und des darauffolgenden Funnel von Seiten der Transfer-Kammer genutzt.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, befindet sich vor der Kollisionzelle die Blende (B1). Diese hat einen Lochdurchmesser von 1,65 mm und einer Breite von 0,5 mm und schirmt die elektrischen Felder des Funnel von der Kollisionzelle ab. An diese Blende wird die gleiche Gleichspannung angelegt, die auch an den RIG und das Funnel angelegt wird. Die Kollisionzelle wird von einem Einzillinsenaufbau, Einzillinse 2, abgeschlossen (siehe Abbildung 1). Diese Einzillinse besteht aus den Blenden L4, L5 und L6 mit je einem Lochdurchmesser von 4,0 mm und einer Breite von 0,5 mm. Die Linsen L4 - L6 sind jeweils 2,0 mm voneinander entfernt. Während die Linsen L4 und L6 dieselbe Gleichspannung erhalten wie der RIG/Funnel-Aufbau, wird Linse L5 mittels einer Gleichspannungsquelle der Firma FUG, MCN 140 – 1250 auf ein elektrisches Potential

gelegt. Auf die Einzellinse E2 folgt das selbstgebaute TOF-MS, mit dem die Ionen detektiert werden. Eine detaillierte Beschreibung des TOF-MS folgt in Abschnitt 3.4.

3.3.1 Ring Ion Guide und Ion Funnel

Für die exakte Bestimmung von BDEs ist es notwendig, dass die in der Quellregion thermalisierten Ionen keine energetische Anregung durch Kollisionen vor der eigentlichen Kollisionszelle, insbesondere in dem Beschleunigungsbereich vor der Kollisionszelle, erfahren. Hierfür muss ein Hochvakuum im Bereich von kleiner $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erzeugt werden, bei dem die mittlere freie Weglänge beispielsweise für Stickstoff in der Größenordnung von mehreren Metern liegt und damit um ein Vielfaches größer als die Apparatur ist.[1] Aus diesem Grund werden Pumpen mit einer vergleichsweise hohen Saugleistung benötigt. Da das Einlassen des Kollisionsgases einen zusätzlichen Gasballast herbeiführt und das Anbringen einer weiteren Hochvakuumpumpe in der Quadrupol-Kammer aus Platzgründen nicht möglich war, wird eine weitere Vakuumkammer, die Transfer-Kammer, die den Bereich der Ionenbeschleunigung und die Kollisionszelle umschließt, aufgebaut. Die Wegstrecke bis zur Kollisionszelle muss durch eine geeignete Ionenleitung überbrückt werden, die zum einen Ionen über einen breiten m/z -Bereich leiten kann und zum anderen mechanisch möglichst offen gestaltet sein muss, um das Abpumpen von Restgasmolekülen zu begünstigen. Hierbei eignen sich hochfrequente Ionenoptiken wie Multipole und RIGs, die in einem RF-Bereich zwischen 500 kHz und einigen wenigen MHz arbeiten.[8] Der Vorteil eines RIGs gegenüber einem Multipol besteht darin, dass die Gesamtlänge durch den sukzessiven Aufbau vergleichsweise einfach verändert werden kann und die Anfertigung der einzelnen Komponenten (Ringblenden), sowie ihrer Ausrichtung zueinander im Vergleich zu einem Multipol einfacher ist. Aus diesen Gründen fiel die Wahl auf einen RIG, der im Nachfolgenden beschrieben werden soll.

Der hier aufgebaute RIG besteht aus zwei funktionellen Teilen. Der erste Teil dient der Ionenleitung vom Quadrupol bis kurz vor die Kollisionszelle, während der zweite funktionelle Teil die Ionen fokussiert, um sie durch die Blende B1 in die Kollisionszelle einleiten zu können. Der zweite Teil wird oftmals auch als „Funnel“ bezeichnet. Hierbei besteht der erste Teil aus insgesamt 60 Edelstahl-Platten mit einem konstanten Lochdurchmesser von 6,0 mm und erstreckt sich über eine Strecke von ca. 38,5 cm. Die Breite der Platten beträgt 0,5 mm. Die Platten sind größtenteils rechteckig, 40,0 x 40,0 mm, und nur im Übergangsbereich zwischen Quadrupol- und Transfer-Kammer in einem kompakteren Design gestaltet, um in die 38,0 mm große kreisförmige Öffnung zu passen (siehe Abbildung 5, sowie Abbildung 6A und B). Die

erste Platte des RIGs hat einen Abstand von 6,2 mm zur Linse L3. Wie bereits im Abschnitt 3.3 erwähnt, erfolgt die Befestigung der Linsen L2 und L3, sowie der ersten 14 Platten des RIGs, durch drei M4 Nylon-Gewindestangen an der Rückwand der Quadrupol-Kammer. Der Abstand der Platten zueinander wird über jeweils zwei Nylon-Muttern pro Platte und Gewindestange eingestellt, sodass die Platten immer exakt 6,2 mm voneinander entfernt sind. Durch diese Aufbauweise wird die Struktur zusätzlich mechanisch stabilisiert. Die Linse L2 und die Platte am Ende der Gewindestange werden mit einer einzelnen Nylon-Mutter fixiert. Dieser Aufbau ragt ca. 35,0 mm in die 38,0 mm große und 55,0 mm lange Übergangs-Öffnung zwischen Quadrupol-Kammer und Transfer-Kammer. Die restlichen 46 Platten mit konstantem Lochdurchmesser werden, zusammen mit dem Funnel, über einen PTFE-Halter von Seiten der Transfer-Kammer montiert. Drei M4 Nylon-Gewindestangen halten auch hier die Platten, wobei die erste Platte mit jeweils einer Nylon-Mutter pro Gewindestange fixiert wird. Die Gesamtlänge dieser Plattenhalterung beträgt 32,5 cm. Der Abstand der Platten mit gleichbleibendem Lochdurchmesser wird wie zuvor über zwei Nylon-Muttern eingestellt und beträgt daher ebenfalls exakt 6,2 mm. Dieser vergleichsweise weite Abstand begünstigt das Abpumpen von Restgasmolekülen zwischen den einzelnen Platten.

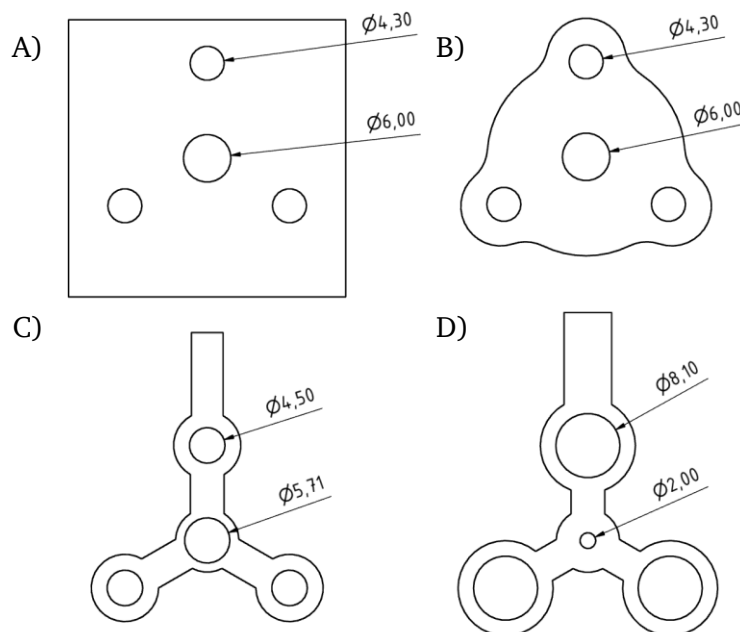


Abbildung 6: Plattendesign des RIGs und des Funnel. A) RIG-Platten außerhalb des Übergangsbereichs von Quadrupol-Kammer zur Transfer-Kammer. B) RIG-Platten im Übergangsbereich Quadrupol- zu Transfer-Kammer. C) Erste Funnel-Platte mit Innendurchmesser von 5,71 mm. D) Letzte Funnel-Platte mit einem Lochinnendurchmesser von 2,00 mm.

Bei dem zweiten funktionellen Teil, dem Funnel, der ebenfalls auf den Gewindestangen innerhalb der Transfer-Kammer montiert ist, nimmt der Lochdurchmesser der Platten graduell ab.[56], [57] Ion Funnel werden typischerweise in einem Druckbereich von 1 - 10 mbar betrieben, wodurch die eingeleiteten Ionen mit den Gasmolekülen stoßen und abgebremst werden.[4] Aus diesem Grund werden die Ionen durch einen Gleichspannungsgradienten, der von einer RF überlagert wird, in Flugrichtung beschleunigt. Dies ist allerdings in diesem Aufbau nicht notwendig, da im Hochvakuum keine ausgeprägte Abbremsung der Ionen erfolgt. Der Lochdurchmesser wird bei dem hier vorgestellten Funnel von 6,0 mm über insgesamt 13 Platten auf 2,0 mm erniedrigt. Gleichzeitig beträgt der Abstand der Platten zueinander hier 1,0 mm und wird durch im Haus angefertigte Unterlegscheiben aus PTFE eingestellt. Durch den abnehmenden Lochdurchmesser werden die Ionen fokussiert und können durch die Blende B1 mit einem Lochdurchmesser von 1,65 mm in die Kollisionszelle eintreten. Der geringe Lochdurchmesser der Blende B1 ist essenziell, um das Austreten des Kollisionsgases in die Beschleunigungsregion der Ionen zu minimieren und Fragmentationen außerhalb der Kollisionszelle zu vermeiden. Die Funnel-Platten haben für eine einfachere Handhabung, insbesondere der elektrischen Kontaktierung, ein fragileres Design als die RIG-Platten, wie in Abbildung 6C dargestellt. Die letzten 3 Platten haben außerdem eine größere Durchgangsbohrung für die Gewindestangen von 8,1 mm, wodurch diese Funnel-Platten mit je einer im Haus angefertigten Hülse fixiert werden können (Abbildung 6D). Dadurch kann der Abstand der letzten Funnel-Platte zur Blende B1 auf 1,0 mm minimiert werden, während eine Nylon-Mutter, wie sie zur Befestigung der übrigen RIG-Platten verwendet wurde, einen Minimalabstand von lediglich 3,1 mm erlauben würde. Der gesamte RIG/Funnel-Aufbau ist in Abbildung 7A gezeigt. Hier ist auch der eigens dafür angefertigte Ausrichtungsteg gezeigt, der die geometrische Ausrichtung der letzten Funnel-Platte mit der Blende B1 gewährleistet. Über den Steg kann der Endbereich der RIG/Funnel-Einheit sowohl in der Höhe als auch in der horizontalen Ebene angepasst und mittels Schrauben fixiert werden. Abbildung 7B zeigt einen Querschnitt durch die letzten RIG Platten, sowie das Funnel und zeigt die Befestigung der Funnel-Platten durch die im Haus angefertigten Hülsen.

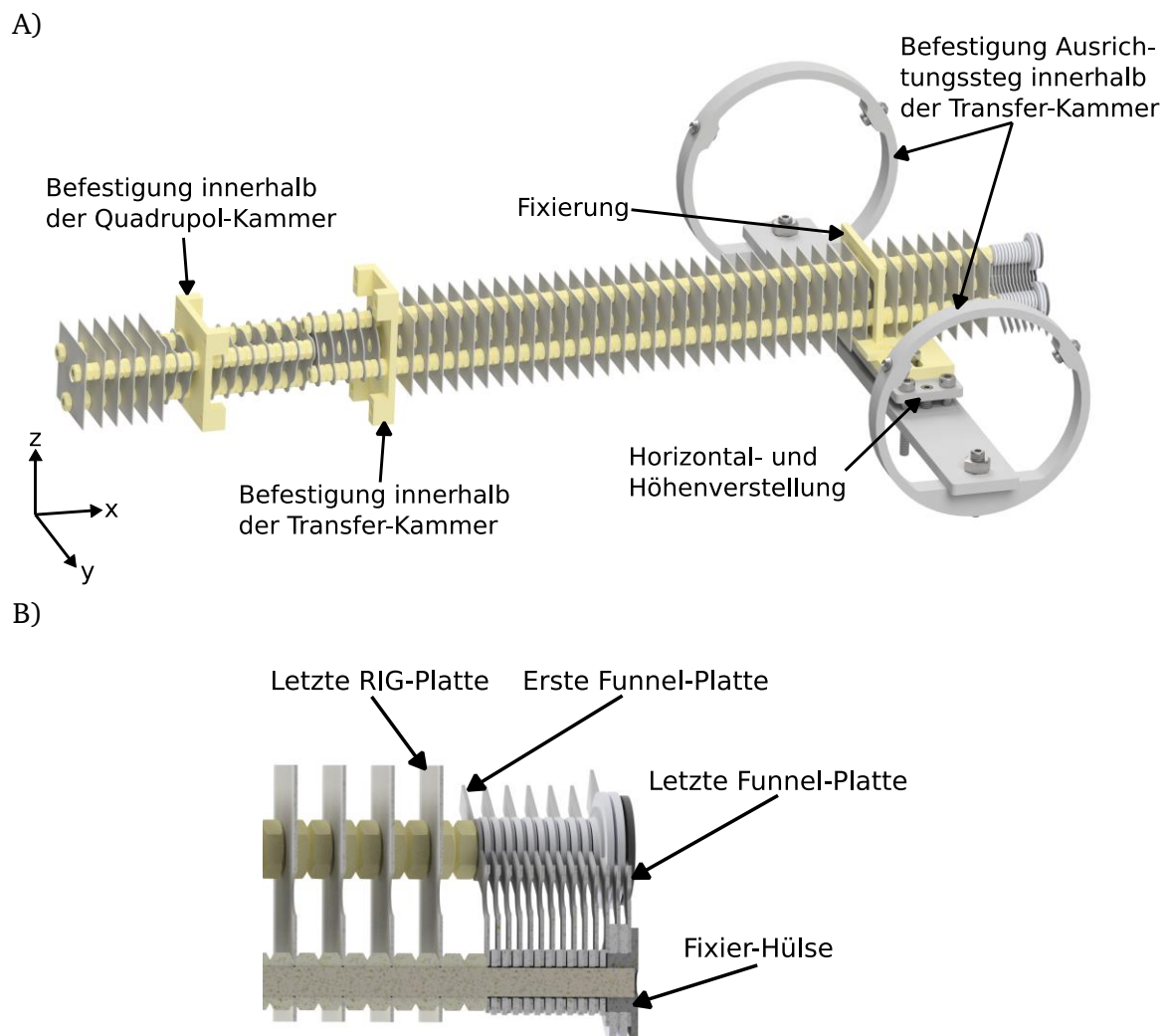


Abbildung 7:A) RIG und Funnel mit Befestigungen an den Kammerwänden zwischen Quadrupol- und Transfer-Kammer, sowie Ausrichtungseinheit innerhalb der Transfer-Kammer. B) Endbereich des RIGs und anschließender Funnel in einem Halbschnitt. Abstandshaltende Unterlegscheiben aus PTFE sind weiß dargestellt, während die Funnel-abschließenden Hülsen mit Innengewinde dunkelgrau dargestellt sind. Die elektrische Verkabelung wird aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt.

Die Kontaktierung der Edelstahlplatten erfolgt durch vorheriges Anätzen der Oberfläche mit konzentrierter Salzsäure und anschließend anlöten eines Polyimid-isolierten Kupferdrahtes, der jede zweite Platte mit einer von zwei Lochrasterplatten verbindet. Für weitere Details zur elektrischen Spannungsversorgung siehe Kapitel 4.1.

3.3.2 Kollisionszelle

Bei der Kollisionszelle handelt es sich um eine umgebaute RIG-Kollisionseinheit, die ursprünglich aus einem Quattro Premier Massenspektrometer der Firma Waters stammt. Sie besteht aus insgesamt 122 vergoldeten Ringelektroden mit einem Lochinnendurchmesser von 5,0 mm und einer Breite von 0,5 mm. Der Abstand der Elektroden zueinander beträgt 1,0 mm. Die Elektroden werden von zwei gegenüberliegenden Platinen, die jeweils die Hälfte von ihnen mit ihrer Betriebsspannung versorgen, in Position gehalten. Die Ausdehnung der Zelle wird im ursprünglichen Zustand von den zwei Platinen, zwei Aluminiumböden und jeweils einer Eingangs- und Ausgangsblende mit einem Lochdurchmesser von je 1,65 mm begrenzt. Außerdem ist die Kollisionszelle so konzipiert, dass jede siebte Elektrode auf einer Platinenseite direkt miteinander kontaktiert ist. Dadurch kann neben der RF noch ein zusätzliches, langsames Rechtecksignal über die Ringelektroden gelegt werden. Dieses Prinzip ist als „Traveling Wave Technology“ bekannt und beschleunigt den Iontentransfer innerhalb der Kollisionszelle.[58] Die vier ersten und letzten Elektroden auf jeder Platinenseite sind miteinander kontaktiert und dienen der Ionenstrahlfokussierung.

Die Kollisionszelle wird insoweit modifiziert, dass alle Ringelektroden auf einer Platinenseite miteinander verbunden werden und dadurch immer auf dem gleichen Potential liegen. Die vier ersten und letzten Elektroden werden ebenfalls mit einbezogen, sodass auch hier eine RF angelegt wird. Die Eingangsblende der Zelle wird beibehalten, jedoch elektrisch von den übrigen entkoppelt und bildet nun die Blende B1. Die Ausgangsblende wird durch eine Blende mit einem Lochdurchmesser von 4,0 mm ersetzt. Die elektrische Versorgung der beiden Platinen erfolgt über jeweils einen Polyimid-isolierten Kupferdraht, der außerdem mit Aluminiumoxid-Hülsen geschützt wird. Die Kabel werden an jeweils eine elektrische Vakuumdurchführung angeschlossen, die auf Atmosphärenseite mit einem BNC-Anschluss versehen sind. Zusätzlich werden von jeder Leitung zwei möglichst kurze Kabel an zwei weitere elektrische Vakuumdurchführungen angeschlossen. Hier kann die angelegte RF mittels 1:10 Tastköpfen und einem Oszilloskop überprüft werden.

Der Gaseinlass der ursprünglichen Zelle erfolgte über einen Aluminiumkopf mit Rohrstützen, der rechtwinklig zur Ionenflugrichtung angebracht war. Dies ließ sich aus Platzgründen in dem vorliegenden Aufbau nicht realisieren, sodass ein neuer Gaseinlasskopf mit einem Rohrstück verwendet wird, bei dem das Rohrstück in einem Winkel von 25° zur Ionenflugrichtung angebracht ist. Das Rohrstück hat einen Außendurchmesser von 6,0 mm und wird mit einer

VCR-Verschraubung der Firma Swagelok versehen, wodurch die Gaszufuhrleitung im Vakuum angeschlossen werden kann (siehe Abbildung 8A und B).

Für das Experiment ist es notwendig, den Druck in der Kollisionszelle so genau wie möglich zu bestimmen. Dafür wird in einen der Aluminiumböden ein Loch mit einem Durchmesser von 14,0 mm gefräst, in das ein O-Ring gedichtetes Rohrstück mit einem Innendurchmesser von ebenfalls 14,0 mm eingesetzt wird, wobei an der Dichtstelle zur Kollisionszelle eine Verjüngung auf 11,0 mm gewählt wird (siehe Abbildung 8B). Das Rohrstück ist zusätzlich mit einem Außengewinde und einer weiteren Dichtfläche versehen, sodass es in den Flansch eingeschraubt werden kann, der die Kollisionszelle in Position hält. Diese zweite Dichtfläche wird ebenfalls über einen O-Ring gedichtet, der in der Dicke so angepasst wird, dass sowohl der O-Ring an der Kollisionszellenwand, als auch der gegenüber der Atmosphärenseite, gut angepresst ist. Das Rohrstück wird auf der Atmosphärenseite mit einem Kleinflanschanschluss KF 25 versehen und eine Vakuummessröhre PKR 251 der Firma Pfeiffer angeschlossen.

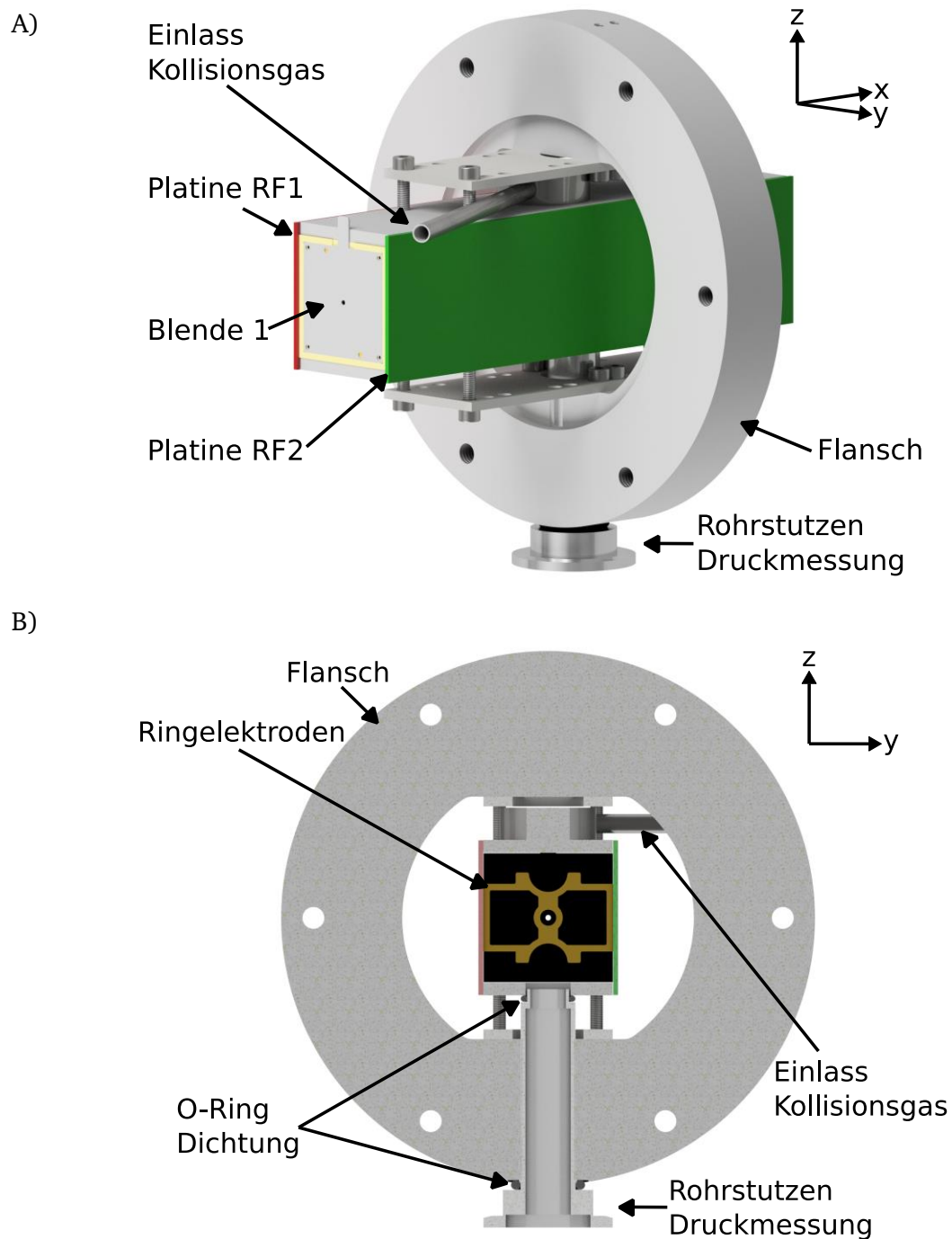


Abbildung 8: Kollisionszelle mit Halterungsflansch in A) einer Seitenansicht und B) einer Schnittansicht. Die elektrischen Anschlüsse sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

Das Gas, das in die Kollisionszelle eingelassen wird, strömt über die Ein- bzw. Ausgangsblende aus und wird dann von den Vakuumpumpen abgepumpt. Im Ein- und Ausgangsbereich der ursprünglichen Kollisionszelle war der Druck nicht gut definiert und Ionen, die vor der Kollisionszelle beschleunigt werden bzw. gerade aus dieser austreten, waren einem nicht

vernachlässigbaren Gasdruck ausgesetzt, sodass sich die Länge der Kollisionszelle effektiv vergrößerte. Um die Länge der Kollisionszelle gut zu definieren, werden in der Kollisionszelle zwei weitere Blenden aus PTFE eingefügt (Lochdurchmesser 5,0 mm), die die Zelle im Inneren in drei Druck-Bereiche unterteilen. Im mittleren Teil mit einer Länge von 63,0 mm entspricht der Gasdruck dem eingestellten Druck von beispielsweise $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. In den beiden Randbereichen kann davon ausgegangen werden, dass der Druck auf Grund der vergleichsweise kleinen Blendenöffnungen linear abfällt und an den Ein- bzw. Ausgangsblenden der Kollisionszelle annähernd dem Druck in den Vakuumkammern entspricht. Diese beiden Teile haben zusammen eine Länge von 116,0 mm, was unter Annahme eines linearen Druckabfalls von dem mittleren Druckbereich zu den Blenden einer effektiven Länge von 58,0 mm entspricht. Dadurch ergibt sich eine effektive Gesamtlänge der Kollisionszelle von 121,0 mm.

Die Kollisionszelle wird, wie in Abbildung 8A gezeigt, über zwei austauschbare 120,0 mm x 40,0 mm große und 3,0 mm dicke Edelstahlplatten und vier Schrauben pro Seite in Position gehalten. Die Edelstahlplatten sind an den im Haus angefertigten Flansch befestigt. Durch den Austausch dieser Platten kann die Position der Kollisionszelle in Ionenflugrichtung variiert und dem experimentellen Aufbau angepasst werden.

3.4 Flugzeitmassenspektrometer

Nach der Kollisionszelle erfolgt die Detektion der Ionen durch ein selbstgebautes orthogonales TOF-MS, das in Abbildung 9 dargestellt ist. Es besteht aus vier Einheiten: Zwei Beschleunigungsregionen, einer feldfreien Flugstrecke und einer Detektoreinheit. Damit entspricht es einem modifiziertem Wiley-McLaren-Aufbau.[59] Die Beschleunigungsregionen werden durch 3 Nickelnetze der Firma Precision EForming, 70LPI mit 90 % Transmission, definiert, die jeweils mittels zwei Edelstahlringen und einem O-Ring pro Netz gespannt werden. Die erste Beschleunigungsregion befindet sich dabei zwischen dem untersten (I) und dem mittleren (II) Nickelnetz und die zweite zwischen dem mittleren (II) und dem oberen (III) Nickelnetz (siehe auch Detailansicht der Netzaufhängung in Abbildung 10A). Zwei der haltenden Edelstahlringe, der obere Ring des Netzes I und der untere Ring des Netzes II, haben eine Aussparung, durch die die Ionen zwischen die Netze I und II gelangen. Die Netze I und II liegen dabei zunächst auf Erdpotential, sodass Ionen eintreten können, und werden nur für eine kurze Zeit auf eine Hochspannung gebracht. Sobald die Beschleunigungsspannung an diese Netze angelegt wird, werden die Ionen orthogonal zu ihrer ursprünglichen Flugrichtung beschleunigt und gelangen in die zweite Beschleunigungsregion, von der aus sie durch das

Netz III hindurchtreten. Das Netz III liegt immer auf dem Potential des Gehäuses, sodass sich die Ionen von hier an bis zum Detektor in einem feldfreien Raum befinden. Die feldfreie Flugstrecke beträgt ca. 36 cm.

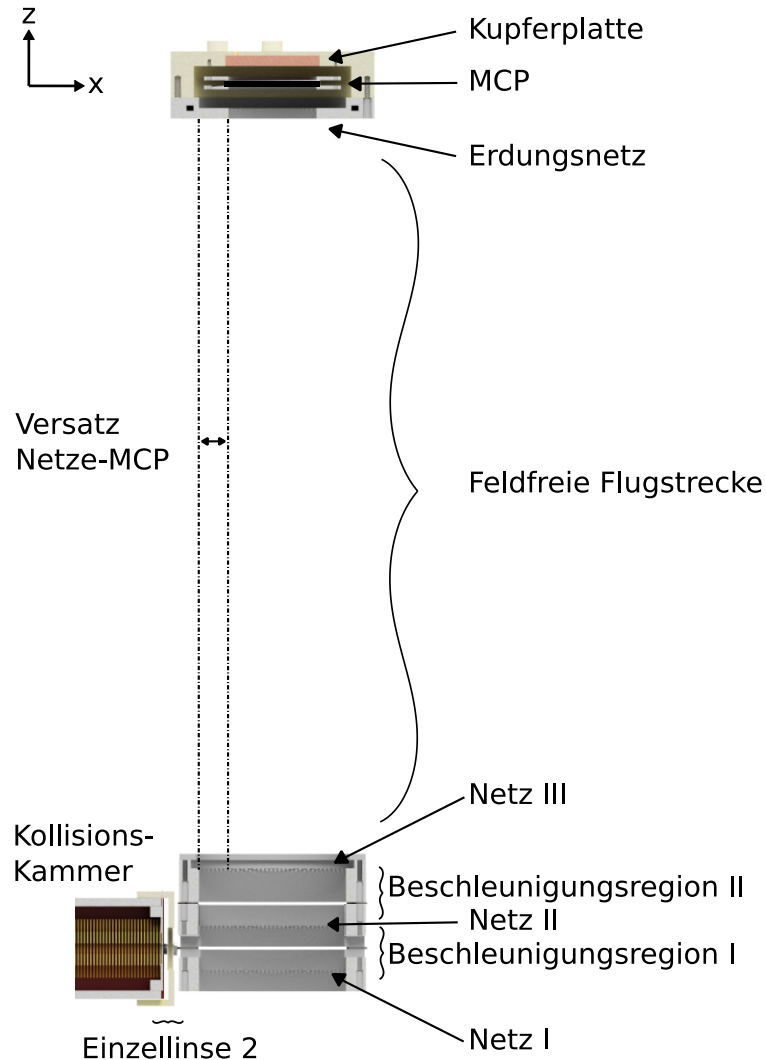


Abbildung 9: Gezeigt ist der Übergangsbereich der Kollisionszelle zum TOF-MS und dessen einzelne Komponenten mit den dazugehörigen funktionellen Bereichen. Netz I und II werden kurzzeitig mit einer positiven Hochspannung gepulst und beschleunigen die Ionen durch das geerdete Netz III in den feldfreien Bereich. Sobald die Ionen das Erdungsnetz des Detektors passieren, werden sie zu den MCP-Platten hin beschleunigt, wo sie Elektronen ausschlagen und eine Elektronenkaskade verursachen. An der Kupferplatte wird schließlich zeitaufgelöst ein Strom abgegriffen.

Die Detektoreinheit besteht aus drei Mikrokanalplatten (*engl.* Micro Channel Plate, MCP) in Z-Anordnung, einer Kupferplatte, einem Gehäuse und einem geerdeten Nickelnetz samt Einspannplatten.[4] Das Netz schirmt die elektrischen Felder der Mikrokanalplatten ab. Ein Querschnitt der Detektoreinheit ist in Abbildung 10B dargestellt. Die runden MCP-Platten

haben einen Durchmesser von 42,0 mm und sind zusammen ungefähr 2,6 mm dick. Für die mit Nickelnetz bespannte Öffnung wird daher ebenfalls ein Durchmesser von 42,0 mm gewählt.

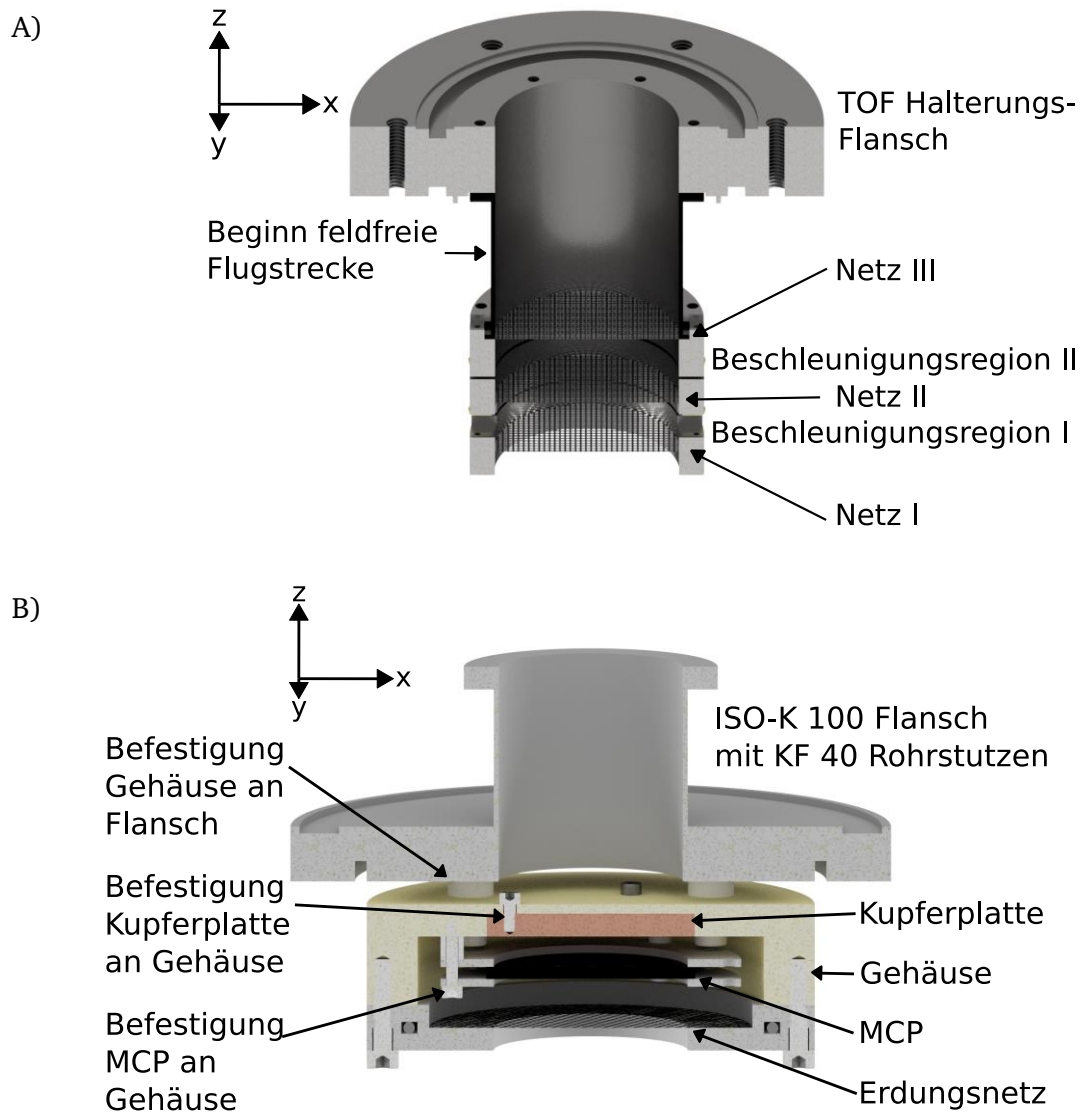


Abbildung 10: A) Die Montage der TOF-Netze am Halterungs-Flansch erfolgt über ein Rohrstück, das in die TOF-Kammer ragt und den ersten Teil der feldfreien Flugstrecke bildet. B) Die MCP-Detektoreinheit wird an einem ISO-K 100 Flansch befestigt. Die an dem MCP anliegende Hochspannung wird dabei von einem vorgelagerten Erdungsnetz abgeschirmt, während sich hinter dem MCP eine Kupferplatte befindet, an der der Stromsignal abgegriffen wird.

Das Gehäuse, in das die Kupferplatte eingelassen ist, wird aus PTFE angefertigt und über Schrauben an einen ISO-K 100 Flansch mit einem Rohransatz für einen KF 40 Flansch montiert. Über den KF 40 Flansch werden die elektrischen Spannungsdurchführungen für die Versorgung der MCP-Platten, sowie das Auslesen des Messsignals angebracht. Sobald die Ionen das geerdete Nickelnetz an der Detektoreinheit passieren, werden sie auf die erste Mikrokanalplatte

beschleunigt und schlagen dort Elektronen aus, die wiederum durch einen Spannungsgradienten in Richtung der Kupferplatte beschleunigt werden und durch weitere Stöße innerhalb der Mikrokanäle eine Elektronenkaskade auslösen. Durch diesen Aufbau wird an der Kupferplatte ein Stromfluß generiert, der mittels elektrischer Vakuumdurchführung an einem Speicheroszilloskop ausgelesen werden kann.

Die Flugzeit t_a der Ionenspezies a bis zur Detektion ist abhängig von der zurückgelegten Strecke s , sowie der Masse m_a und der Ladung q_a der Ionen. Sie lässt sich über die Beschleunigung eines geladenen Teilchens im elektrischen Feld beschreiben. Die Flugzeit ist deshalb gegeben durch:

$$t_a = \frac{s}{\sqrt{\frac{2 \cdot q_a \cdot U}{m_a}}}, \quad (13)$$

wobei U die Beschleunigungsspannung ist. Da die Ladungszahl eines Ions $z = q_a/e$ ist, wird für jedes Ion mit unterschiedlichem m/z ein Signal zu unterschiedlichen Zeiten registriert. Wird die Flugzeit experimentell gemessen und werden alle anderen Parameter wie die Flugstrecke und die Beschleunigungsspannung festgelegt, so kann das m/z eines Ions bestimmt werden. In Abbildung 11 ist dazu ein Beispielspektrum dargestellt.

Ist das m/z eines Ionenpeaks bekannt, indem z.B. das Mutter-Ion über den Quadrupol ausgewählt wird, kann aus der bekannten Masse m_1 und der Flugzeit t_1 eines Mutter-Ionenpeaks

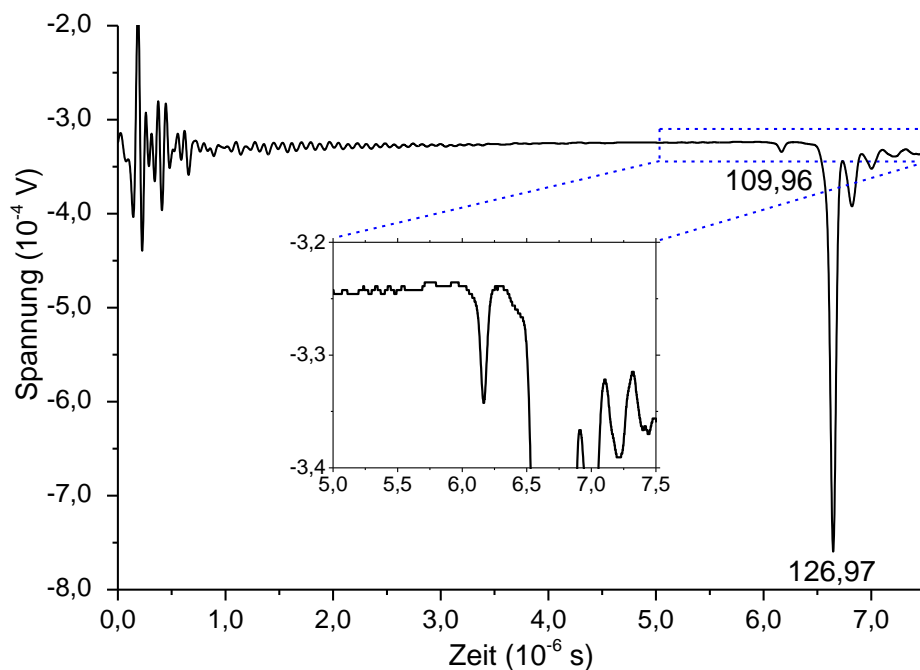


Abbildung 11: TOF-Spektrum von jeweils einfach geladenen Ionen mit einer Masse von 126,97 u (Mutter-Ion) und 109,96 u (Fragment-Ion). Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von -5,0 eV an der Kollisionszelle.

die Masse eines Fragment-Ionenpeaks aus seiner Flugzeit t_2 berechnet werden. Wird beispielsweise der Peak der Mutter-Ionen aus Abbildung 11 mit einem m/z von 126,97 und einer Flugzeit von 6,65 μs für die Berechnung des zweiten Peaks bei 6,17 μs herangezogen, so ergibt sich für den zweiten Peak ein m/z von 109,30. Das entspricht einer Differenz von $\Delta m/z = 17,67$ und beschreibt den Verlust eines Wassermoleküls, was das Vorliegen einer einfachen Ladung der Mutter-Ionen ($z = 1$) bestätigt.

Die Ionen, die zwischen die Netze I und II eintreten und dann in Richtung Detektoreinheit beschleunigt werden, besitzen immer noch eine Geschwindigkeitskomponente in der ursprünglichen Flugrichtung. Ionen, die mittels einer Spannung in die Kollisionszelle hineinbeschleunigt wurden, werden am Austritt der Kollisionszelle wieder abgebremst. Trotzdem muss sichergestellt werden, dass Ionen mit einer Geschwindigkeitskomponente in die ursprüngliche Flugrichtung auch am Detektor nachgewiesen werden. Dass das in der Tat der Fall ist, zeigt eine kurze Beispielrechnung. Falls die Ionen mit der vollen Kollisionsenergie von beispielsweise 10 eV im Laborsystem in den Beschleunigungsbereich des TOFs gelangen, dann legen sie während ihres Flugs zum Detektor eine Strecke von 25 mm in ursprünglicher Flugrichtung zurück. Mit einem MCP-Plattendurchmesser von 42,0 mm und einem Versatz von 14,0 mm (siehe Abbildung 9) zu den Beschleunigungsnetzen ist der Detektor dennoch geeignet, auch solche Ionen zu detektieren.

Weiterhin muss sichergestellt werden, dass langsame Ionen genügend Zeit haben, um die Beschleunigungsregion zwischen Netz I und II auszufüllen, bis der nächste Hochspannungspuls an die Netze angelegt wird. Dafür wird von sehr langsamen Ionen mit einer Geschwindigkeit von 0,5 eV ausgegangen. Entsprechend benötigen die Ionen eine Zeitdauer von ca. 90 μs , um die gesamte Beschleunigungsregion zwischen Netz I und II zu durchqueren. Die Ausschaltdauer der Netze zwischen den Pulsen beträgt ca. 1 ms und genügt damit den Anforderungen. Wie bereits erwähnt, ist der Rand der Detektorfläche 14,0 mm zum Rand der Beschleunigungsnetze versetzt (siehe auch Abbildung 9). Würden die Ionen nur am vorderen Rand der Beschleunigungsregion starten, bräuchten sie beispielsweise bei einem m/z von 90,95 und 0,5 eV in ursprünglicher Flugrichtung 14,0 μs Zeit, um die 14,0 mm Strecke in diese Richtung zurückzulegen und damit die MCP-Detektorfläche zu erreichen. Im derzeitigen Aufbau erreichen diese Ionen aber bereits nach 5,6 μs das Ende des Flugrohres. Somit würden die Ionen, die im vorderen Rand der Beschleunigungsregion starten, nicht detektiert. Da jedoch wie oben gezeigt die gesamte Beschleunigungsregion zwischen Netz I und II mit Ionen gefüllt ist, sollte auch diese Ionenspezies detektiert werden.

4 Elektronische Steuerung und Datenerfassung

Die nachfolgenden Unterkapitel behandeln die elektronische Ansteuerung des RIG/Funnel-Aufbaus, der Kollisionszelle und des TOF-MS. Dabei wird in den Kapiteln 4.1 und 4.2 zunächst aufgezeigt, wie die Dissoziationswirkungsquerschnitte gemessen werden, während das abweichende Vorgehen für die Messung der kinetischen Energieverteilung der Mutter-Ionen in Kapitel 4.3 behandelt wird. Im Anschluss wird die Datenerfassung für das gesamte Experiment, wie auch die Datenverarbeitung vorgestellt. Die Anschlüsse und die Ansteuerung des nicht-umgebauten ZMDs-Teils werden hier nicht weiter diskutiert, wie auch die bereits zuvor besprochenen Einzellinsen und ihre elektrische Spannungsversorgung. Das GIBMS ist bereits in der entsprechenden Literatur vorgestellt worden, sodass auch hierauf nicht weiter eingegangen wird.[7], [12], [14]

4.1 RF- und DC-Versorgung des RIG/Funnel- und Kollisionszellenaufbaus

Sowohl der RIG/Funnel-Aufbau als auch die Kollisionszelle werden mit jeweils einer Gleichspannung und einer überlagerten RF versorgt. Bei beiden Aufbauten wird an jede zweite Platte eine um 180° phasenverschobene Frequenz angelegt. Im Nachfolgenden soll beschrieben werden, wie diese Frequenzen erzeugt, verstärkt und mit ihrer jeweiligen Gleichspannung kombiniert werden. Abbildung 12 zeigt eine Übersicht der einzelnen Baukomponenten. Der Aufbau der RIG/Funnel-Versorgung unterscheidet sich geringfügig von der der Kollisionszelle, wie im Nachfolgenden beschrieben.

In beiden Fällen wird ein Signalgenerator der Firma Hewlett Packard, 33120A 15 MHz Function/Arbitrary Waveform Generator, verwendet. Die Amplitude der Sinusfunktion kann dabei von 50 mV_{pp} bis 10 V_{pp} bei einer 50Ω -Last und von 100 mV_{pp} bis 20 V_{pp} in einen offenen Stromkreis eingestellt werden. Anschließend folgt jeweils ein Verstärker, im Fall des RIG/Funnel-Aufbaus ein Gerät der Firma Schaffner, CBA 9425 Power Amplifier, 30 W, 150 kHz-230 MHz, und im Fall der Kollisionszelle ein Gerät der Firma ENI, 3100 LA RF Power Amplifier, 55 dB, 250 kHz-150 MHz. Die verstärkten RFs werden über je ein Stehwellenmessgerät, MAAS RX-20 SWR & PWR Meter 1,8-200 MHz, zu je einer im Haus angefertigten Phasenteiler-Boxen geleitet. Die Phasenteiler bestehen aus zwei Teilen: Zum einen wird hier ein zweites, gegenphasiges, RF-Signal erzeugt und zum anderen befindet sich hier eine Abgleichinduktivität, um den darauffolgenden Aufbau auf die eingestellte Frequenz abzustimmen und so die maximale Amplitude zu erreichen. Bei der Abgleichinduktivität

handelt es sich um eine Spule, deren Induktivität sich zwischen 0 - 27 μH einstellen lässt. Um das gegenphasige RF-Signal zu erzeugen, wird ein Balun, bestehend aus einem Ferritring, FT 140-77, und 12 Windungen eines Kupferdrahtes, verwendet. Das Ein- und Ausgangssignal wird für jede RF über einen Widerstand voneinander entkoppelt.

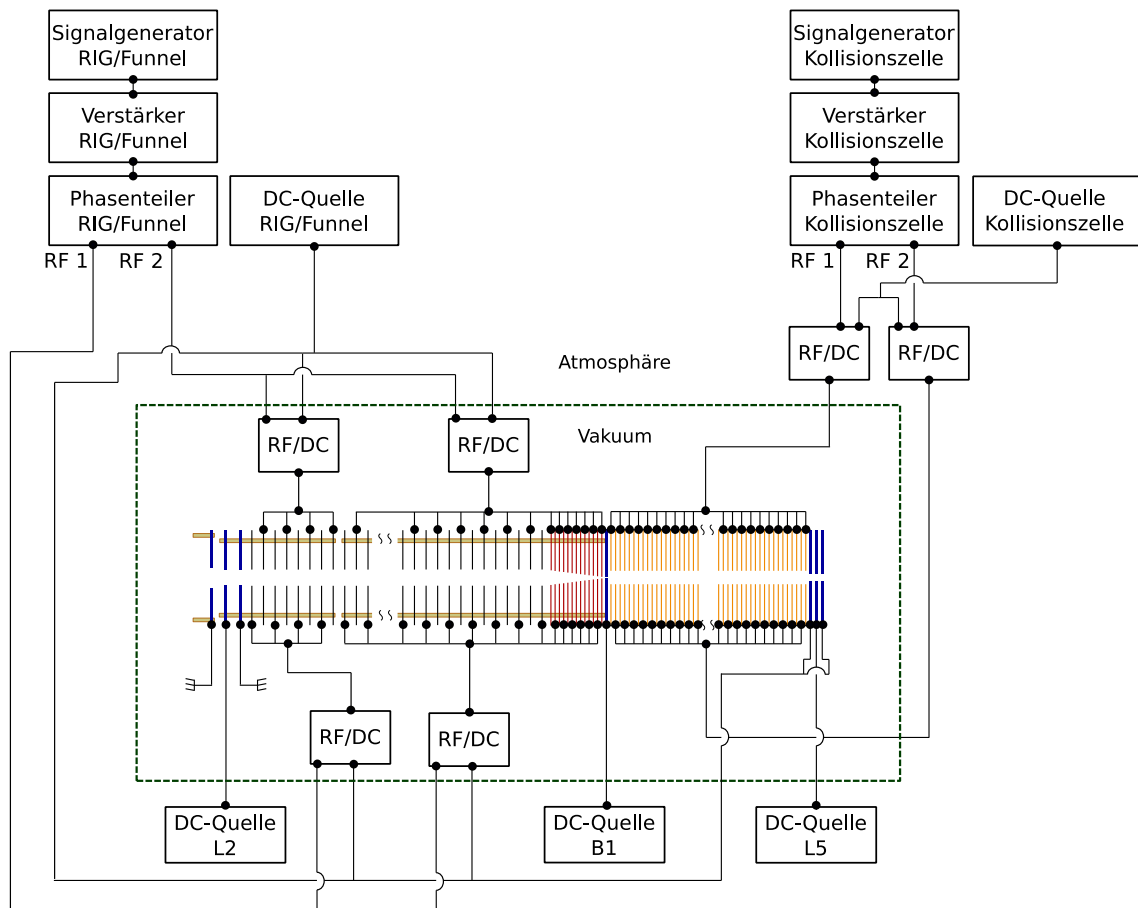


Abbildung 12: Elektronische Steuerung des RIG/Funnel-Aufbaus und der Kollisionszelle, bestehend aus je einem Signalgenerator, einem Verstärker, einer Phasenteiler-Box und der Überlagerung der RF mit der jeweiligen Gleichspannung.

Hinter den Phasenteiler-Boxen unterscheidet sich der RIG/Funnel-Aufbau von dem der Kollisionszelle. Im Ersten Fall erfolgt die Überlagerung der Gleichspannung mit der RF im Vakuum, aufgeteilt in einen Abschnitt innerhalb der Quadrupol-Kammer und einen Abschnitt innerhalb der Transfer-Kammer. Jede der RIG/Funnel-Platten wird über einen eigenen 1 pF-Keramikkondensator mit der RF versorgt, wobei wiederum alle Platten auf einer Phasenseite miteinander kontaktiert sind. Die Gleichspannung wird über einen 10 M Ω -Widerstand pro Phasenseite eingespeist. Dies erfolgt sowohl innerhalb der Quadrupol-Kammer als auch innerhalb der Transfer-Kammer.

Für den RIG/Funnel-Aufbau hat sich eine Frequenz von 4 MHz und eine Amplitude von $100 V_{pp}$ mit einer überlagerten Gleichspannung von $-1,14 V$ bezüglich der Ionenleitung als gute Einstellung erwiesen. Die Gleichspannung wird über die Spannungsquelle PS2384-03B, dataTec, ausgegeben. Niedrigere Gleichspannungen wirken sich zwar positiv auf die am TOF-MS gemessene Mutter-Ionen-Intensität aus, jedoch ist zu erwarten, dass im Übergangsbereich zwischen Funnel und Kollisionszelle bereits ein nicht vernachlässigbarer Druck an Kollisionsgas vorhanden ist, sodass die Mutter-Ionen durch eine Beschleunigung in diesem Bereich bereits vor der Kollisionszelle fragmentieren könnten. Die Höhe der Amplitudenspannung, die an den Platten anliegt, wird über zwei passive Tastköpfe der Firma TESTEC mit einem Spannungsteiler von 1:10 und zwei Messleitungen, die direkt von den Platten an je eine elektrische Vakuumdurchführung angeschlossen werden, überprüft. Im laufenden Betrieb werden die Tastköpfe jedoch abgezogen, da der interne $10 M\Omega$ -Widerstand der Tastköpfe dazu führt, dass die anliegende Gleichspannung gedämpft wird und nicht mehr dem Wert entspricht, der von der Gleichspannungsquelle ausgegeben wird.

Die Überlagerung der Gleichspannung mit der RF erfolgt bei der Kollisionszelle außerhalb des Vakuums. Hier wird die jeweilige RF-Phase über drei parallelgeschaltete $10 nF$ Keramikkondensatoren übertragen und über je einen $10 M\Omega$ -Widerstand mit der Gleichspannung versorgt. Die mit der Gleichspannung überlagerte RF wird erst danach mit Hilfe der elektrischen Spannungsdurchführungen in die Vakuumkammer überführt. Die Kollisionszelle wird mit 4,5 MHz und einer Amplitude von $180 V_{pp}$ betrieben. Bei der Gleichspannungsquelle handelt es sich um einen programmierbaren $\pm 1,5 V$ Spannungsausgang des DrDAQ, pico Technology, mit einer Schrittweite von 2 mV. Es werden zwei Operationsverstärker der Firma Linear Technology, LTC6090, verwendet, welche die Ausgangsspannung auf entweder $\pm 20 V$ oder $\pm 60 V$ hochskalieren. Dabei hat der $\pm 20 V$ -Ausgang eine entsprechend feinere Schrittweite von 25 mV als der $\pm 60 V$ -Ausgang mit einer Schrittweite von 75 mV. Es kann je nach Experiment einer der beiden Kanäle gewählt werden. Die Gleichspannung der Kollisionszelle dient der Beschleunigung der Mutter-Ionen in die Zelle und entspricht damit E_{LAB} , der kinetischen Energie der Ionen im Laborsystem.

Die anliegende Gleichspannung soll möglichst genau gemessen und protokolliert werden, um sie später für die Auswertung der Kollisionsexperimente zu verwenden. Hierfür wird ein Daten-Logger der Firma pico Technology, ADC-24 Precision Data Logger, verwendet. Dieser hat eine 24-bit-Auflösung und Eingangskanäle bis maximal $\pm 2,5 V$. Um die $\pm 20 V$ bzw. $\pm 60 V$ erfassen zu können, wird dem Eingangskanal ein Spannungsteiler vorgeschaltet. Ab dem Data Logger wird das digitale Signal mit dem Programm-Paket LabView 2012, National Instruments

Version 12.0, verarbeitet, wie im Abschnitt 4.4 genauer beschrieben. Vor alle Gleichspannungsquellen des RIG/Funnel-Aufbaus und der Kollisionszelle, wird ein im Haus angefertigter Tiefpassfilter mit einer Grenzfrequenz von ca. 100 kHz eingesetzt, um die Quellen vor rückläufigen Frequenzen zu schützen.

4.2 Steuerung und Signalauslesen des Flugzeitmassenspektrometers

Im Nachfolgenden soll die Ansteuerung des TOF-MS beschrieben werden. Eine Übersicht der einzelnen Komponenten ist in Abbildung 13 dargestellt. Wie schon im Abschnitt 3.4 beschrieben, werden die Beschleunigungsnetze des TOF-MS gepulst betrieben. Die Hochspannung für Netz I wird von einer Spannungsquelle der Firma FUG, HCN7E-6500, bereitgestellt, während Netz II mit einer Quelle der gleichen Firma, HCN7E-3500, versorgt wird. Der Spannungspuls zwischen Erdpotential und Hochspannung wird mit je einem Hochspannungsschalter der Firma Behlke, HTS 61-03-GSM, erzeugt. Diese Hochspannungsschalter benötigen ein Trigger-Signal, das mit einem Pulsgenerator der Firma BNC, Pulse Generator 500C, generiert wird. Das Signal wird sowohl zu den Hochspannungsschaltern als auch zu einem Speicheroszilloskop, LeCroy WaveRunner 6030, 350 MHz, 2,5 GS/s, geleitet. Die Koaxialkabel, die dazu verwendet werden, das Signal vom Pulsgenerator zu den Hochspannungsschaltern zu übermitteln, als auch die Kabel von den Hochspannungsschaltern zu den Nickel-Netzen, sind äquidistant. Damit wird sichergestellt, dass beide Beschleunigungsnetze gleichzeitig gepulst werden. Die Ionen, die an der Detektoreinheit ankommen, passieren zunächst ein geerdetes Nickel-Netz und werden dann zur ersten MCP-Platte beschleunigt. Typische Spannungen für die erste MCP-Platte liegen zwischen $-2,5$ kV und -3 kV, welche mittels einer Hochspannungsquelle der Firma FUG, HCP35-6500, angelegt werden. Die dritte und letzte MCP-Platte wird über einen 5 M Ω -Widerstand geerdet, sodass sich über den internen Widerstand der drei MCP-Platten an der letzten Platte ein negatives Potential im Bereich von einigen wenigen Volt aufbaut. Direkt dahinter befindet sich die Kupferplatte, an der das Stromsignal der Detektoreinheit mit dem Speicheroszilloskop abgegriffen wird.

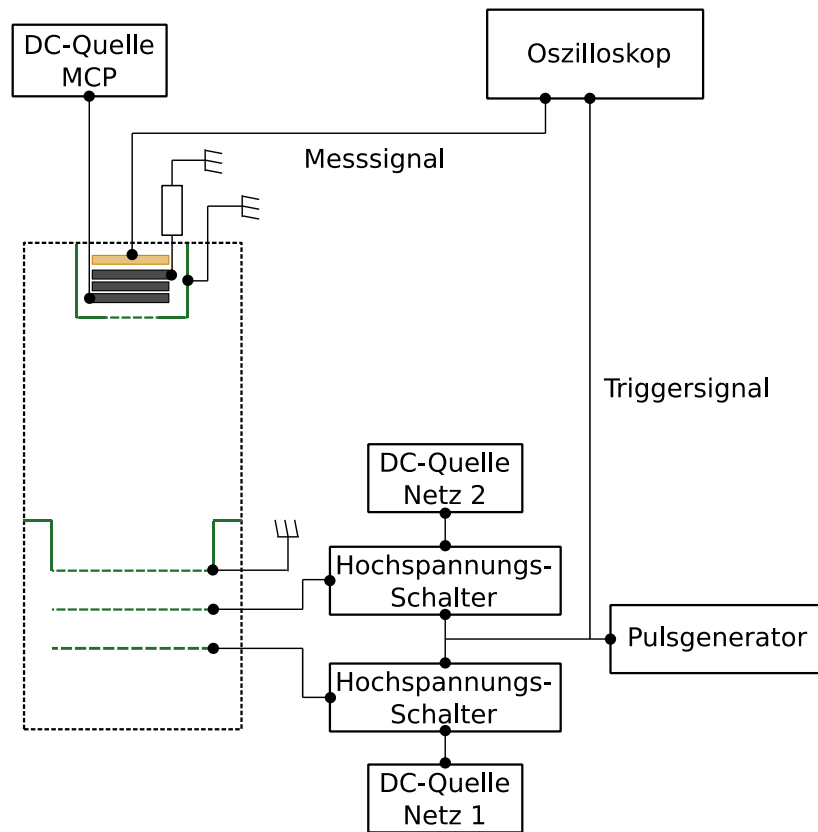


Abbildung 13: Ansteuerung des hier vorgestellten Flugzeitmassenspektrometers mittels Pulsgenerator, der sowohl die Hochspannungsschalter, als auch das Oszilloskop triggert. Die Detektoreinheit, bestehend aus drei MCP-Platten und einer Kupferplatte wird ebenfalls über das Oszilloskop ausgelesen.

Das Oszilloskop wird mit dem gleichen Signal getriggert, mit dem die Hochspannungsschalter angesteuert werden. Die zeitliche Differenz zwischen dem Trigger-Signal und einem gemessenen Detektorsignal entspricht gerade der Flugzeit der Ionen durch die feldfreie Flugstrecke. Die Hochspannungsschalter benötigen ca. 180 ns, bis die Hochspannung vollständig angelegt ist, sodass diese Zeit von der gemessenen Ionenflugzeit abgezogen werden muss.

Das Stromsignal des Detektors wird über einen 50 Ω -Eingangswiderstand am Oszilloskop in ein Spannungssignal umgewandelt. Die Einstellungen des Kanals werden so gewählt, dass eine maximale Anzahl an Einzelspektren pro Zeit bei angemessener Auflösung aufgenommen wird. Da das Dunkelrauschen des Detektors Signale mit einer Halbwertsbreite von 10 ns generiert und 5 Messpunkte benötigt werden, um ein Signal deutlich wiederzugeben, wird das Oszilloskop mit einer Sample-Rate von 500 MS/s betrieben. In dem hier vorgestellten Aufbau sind typischerweise nur die ersten 10 μ s nach dem Trigger-Signal relevant, um die gewünschten

Ionen zu detektieren, weshalb auch nur dieser Zeitbereich gespeichert wird. Dies entspricht bei der obigen Auflösung 5000 Punkten pro Einzelspektrum. Die Anzahl der im Oszilloskop gemittelten Einzelspektren pro aufgenommenen und gespeichertem TOF-Spektrum wird mit der Signalstärke variiert und liegt typischerweise zwischen 15000 und 25000 Einzelspektren.

4.3 Abweichende Steuerung zur Messung der kinetischen Energieverteilung

Abweichend von dem zuvor beschriebenen Aufbau wird bei der Bestimmung der kinetischen Energieverteilung die Eingangsblende der Kollisionszelle, B1, mit einem Potential versehen, das die Ionen vollständig abbremst. Dieses Potential wird für eine kurze Zeit ausgeschaltet, sodass Teilchen in die Kollisionszelle eintreten, bis zum Beschleunigungsbereich des Flugzeitmassenspektrometers fliegen und anschließend detektiert werden können. Dieses Rechtecksignal wird durch einen weiteren Hochspannungsschalter der Firma Behlke, GHYS 60, angelegt, wobei die Spannung jedoch lediglich zwischen +20,00 V und -1,14 V geschaltet wird. Der Grund dafür, dass die Spannung beim Ausschalten auf -1,14 V eingestellt wird, wird im Kapitel 5.2 erklärt. Die Spannungen werden jeweils mit der Spannungsquelle der Firma dataTec, PS2384-03B, generiert. Das Trigger-Signal für diesen Spannungsschalter wird über einen zweiten Ausgangskanal des Pulsgenerators, BNC Pulse Generator 500C, erzeugt. Das Trigger-Signal kann relativ zum Kanal eins, welches die Netze des TOF-MS steuert, eingestellt werden.

Der Ausschaltimpuls an B1 und der Einschaltimpuls der Netze in der Beschleunigungsregion des TOF-MS liegen zunächst zeitlich aufeinander, sodass keine Ionen detektiert werden. Wird die Zeitdifferenz Δ zwischen diesen Pulsen erhöht, so werden zunächst Ionen mit einer hohen kinetischen Energie und schließlich auch Ionen mit geringer kinetischer Energie detektiert. Die zeitliche Pulsabfolge, wie sie mit Hilfe von Tastköpfen an den jeweiligen Baukomponenten gemessen wird, ist in Abbildung 14 dargestellt. Da die Flugstrecke zwischen B1 und der Beschleunigungsregion im TOF-MS bekannt ist, kann von der Flugzeit der Ionen zwischen B1 und den Beschleunigungsnetzen auf die Geschwindigkeit und damit auf die kinetische Energie der Ionen geschlossen werden. Die Zeitdifferenzen Δ und die dazugehörigen Schrittweiten, mit der die kinetische Energieverteilung der einzelnen Mutter-Ionen bestimmt werden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

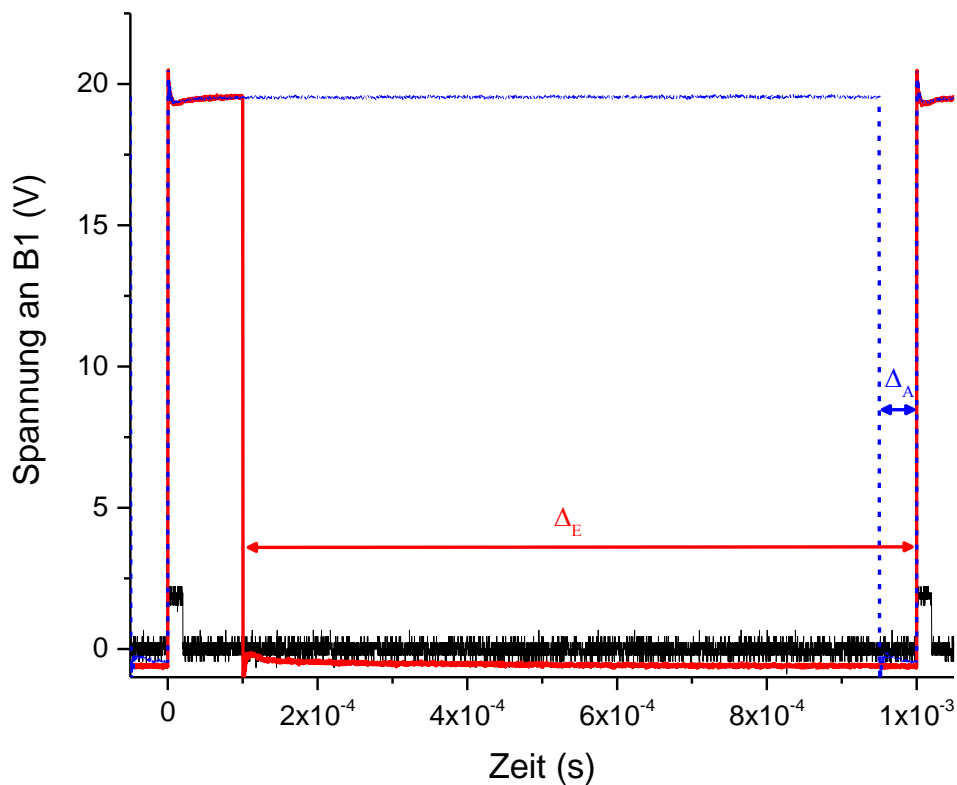


Abbildung 14: Abfolge der Messpulse zur Bestimmung der kinetischen Energie-Verteilung mittels TOF-Methode. Schwarz: Trigger-Puls für die Hochspannungsschalter der Beschleunigungsnetze. Blau: Spannungspuls an B1 am Anfang der Messung. Die Ionen haben $50 \mu\text{s}$ Zeit, um in die Beschleunigungsregion zu gelangen, sodass nur schnelle Ionen detektiert werden. Rot: Spannungspuls an B1 am Ende der Messreihe. Die Ionen haben nun $900 \mu\text{s}$ Zeit, um in die Beschleunigungsregion zu gelangen, sodass auch langsame Ionen detektiert werden.

Tabelle 1: Zeitbereiche und dazugehörigen Schrittweiten für die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung der Mutter-Ionen mittels TOF-Methode.

TOF-Methode	Zeitbereich [μs]	Schrittweite [μs]
90,95 m/z	10 - 300	5
	300 - 500	20
	500 - 900	100
108,96 m/z	50 - 300	5
	300 - 500	20
	500 - 900	100
126,97 m/z	40 - 300	5
	300 - 500	20
	500 - 900	100

4.4 Datenerfassung

Für die Automatisierung des Messablaufs wird das Programmpaket LabView verwendet. So erfolgt die Datenerfassung und Verarbeitung ab dem Daten-Logger, dem Speicher-Oszilloskop und bei der Druckmessung ab dem MaxiGauge mittels LabView. Auch werden das Gaseinlassventil für das Kollisionsgas, die Gleichspannung der Kollisionszelle, sowie der Pulsgenerator (Messung der kinetischen Energieverteilung mittels TOF-Methode) mit LabView gesteuert. Die LabView-Programme werden dabei den Messbedürfnissen angepasst. Bei der Messung der kinetischen Energie mittels TOF-Methode wird der Pulsgenerator, der den Trigger-Puls für die Hochspannungs-Schalter generiert, angesteuert. Dabei wird das Trigger-Signal für den Hochspannungs-Schalter der Blende B1 im Vergleich zum Trigger-Signal der TOF-Netze variiert und die Massenspektren mit der entsprechenden Information abgespeichert.

Für die Messung der Wirkungsquerschnitte führt das verwendete LabView-Programm bei offenem Kollisionsgas-Einlassventil folgende Schritte durch: Anlegen einer Gleichspannung an die Kollisionszelle über den DrDAQ, Auslesen und Speichern der angelegten Spannung mittels Daten-Logger, Messung des TOF-Spektrums am Oszilloskop und Speichern des Spektrums mit Verweis auf die angelegte Spannung im Dateinamen. Dieser Prozess wird für alle gewünschten Gleichspannungen der Kollisionszelle wiederholt. Anschließend wird der Messzyklus erneut durchgeführt, wobei die Spannungen nun in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden. Dabei wird der Spannungsbereich in drei Unterbereiche aufgeteilt, sodass die Schrittweite in diesen Bereichen unabhängig voneinander festgelegt werden kann. Dies ermöglicht eine höhere Auflösung der Spannungsschritte in einem Bereich, der für die Bestimmung der BDEs besonders relevant ist und beschleunigt so den Messablauf. Der Druck in der Kollisionszelle kann durch Knopfdruck vor dem Messzyklus ausgelesen und abgespeichert werden. Außerdem ermöglicht das Programm, die Anzahl der gemittelten Einzelspektren einzustellen. Wie bereits erwähnt, wandelt das Speicheroszilloskop die Stromsignale der TOF-MS-Detektoreinheit in Spannungssignale, Abhängig von der Messzeit, um und speichert die Daten in einer Textdatei ab. In Abbildung 11 wurde bereits ein solches Flugzeitmassenspektrum beispielhaft dargestellt. Einzelheiten zu den verwendeten LabView-Programmen finden sich in einer studentischen Abschlussarbeit.[60]

Um die Ionen-Intensität aus einem Signalpeak zu erhalten, muss dieser integriert werden. Dies erfolgt durch ein selbstgeschriebenes Python-Programm, Python Software Foundation, Version 3.7.3, basierend auf den Bibliotheken NumPy in der Version 1.16.2, SciPy in der Version 1.2.1, PyQt5 der Firma Riverbank Computing Limited in der Version 5.12.1 und Matplotlib in

der Version 3.0.3.[61]–[63] Dabei wird eine graphische Benutzeroberfläche, ein so genanntes „Graphical User Interface“ GUI, eingesetzt, sodass die eingelesenen Spektren als Graphen angezeigt werden. Für die Auswertung muss dabei zunächst eine Basislinienkorrektur vorgenommen werden, da insbesondere bei Ionenpeaks mit hoher Signalintensität das von der TOF-MS-Detektoreinheit ausgegebene Signal mehrere μs benötigt, um wieder das ursprüngliche Basislinien-Niveau zu erreichen. Dafür wird für jeden Signalpeak eine obere und eine untere Grenze festgelegt, innerhalb derer die Basislinie der Peaks wie folgt bestimmt wird: Zunächst wird um die gewählten Grenzen ein Mittelwert des Signals gebildet und anschließend eine Gerade zwischen diesen Mittelwerten gebildet. Dann erfolgt eine Glättung des gesamten Spektrums mittels eines Savitzky-Golay-Filters.[64], [65] Die so erhaltene, geglättete Kurve wird von dem ursprünglichen Datensatz abgezogen, wodurch ein basislinienkorrigiertes Massenspektrum erhalten wird. Anschließend sucht das Programm einen Extremwert innerhalb der Basislinienkorrektur-Grenzen der Mutter-Ionen und ermittelt so die Flugzeit der Mutter-Ionen innerhalb des Spektrums. Um diese Flugzeit herum bestimmt das Programm nun die Integrationsgrenzen, die dem Programm vorher in Form eines Flugzeitintervalls vorgegeben werden. Zusätzlich berechnet das Programm die Flugzeit der Fragment-Ionen aus der ermittelten Flugzeit der Mutter-Ionen und bestimmt ebenfalls die Integrationsgrenzen anhand vorher festgelegter Zeitintervalle. Das Integrationsintervall um die Fragment-Ionen kann unabhängig von dem Intervall für die Mutter-Ionen festgelegt werden.

Für den Fall, dass das Mutter-Ionen-Signal so gering ist, dass der Peak nicht vom Untergrundrauschen unterschieden werden kann, wird dem Programm eine Grenzintensität festgelegt, unterhalb welcher es eine manuell fest vorgegebene Flugzeit für die Bestimmung der Integrationsintervalle annimmt. Die Integration erfolgt anhand des Trapez-Verfahrens, wodurch die Ionenintensitäten in der Einheit $V \cdot s$ ausgegeben werden. Da nur das Verhältnis der Intensitäten der Mutter-Ionen zu den Fragment-Ionen von Interesse ist, wird diese Einheit beibehalten und nicht auf Teilchenzahldichten umgerechnet. Ein Beispielspektrum, das mit dem beschriebenen Verfahren ausgewertet wurde, ist für das Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ mit dem Fragment-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ in der Abbildung 15 gezeigt, während Abbildung 16 eine vergrößerte Darstellung zeigt. Je nach Datensatz werden die so integrierten Ionen-Intensitäten zusammen mit der dazugehörigen Spannung der Kollisionszelle (Messung der Wirkungsquerschnitte) oder der Zeitdifferenz der Trigger-Signale (kinetische Energieverteilungsmessung mittels TOF-Methode) in eine neue Textdatei gespeichert.

Die erhaltenen Mutter-Ionen-Intensitäten werden anschließend für die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung mittels OriginPro 2016, OriginLab Corporation, ausgewertet. Die

Ionenintensitäten der Kollisionsmessungen werden hingegen für die Bestimmung der Dissoziationswirkungsquerschnitt mittels CRUNCH weiterverarbeitet und mit den in Kapitel 2.1 beschriebenen statistisch-kinetischen Modellen angepasst.

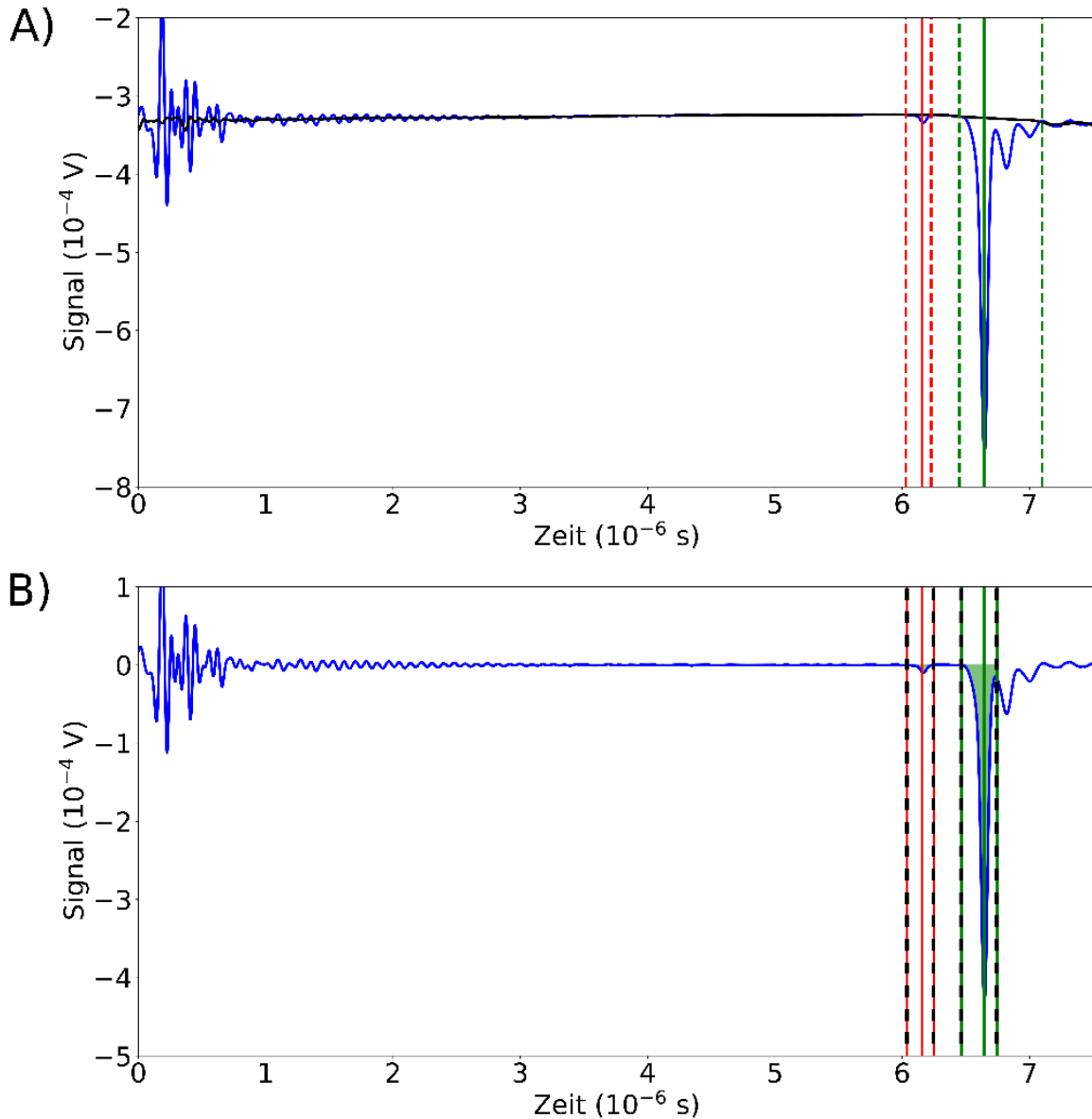


Abbildung 15: A) Ursprüngliches TOF-Massenspektrum (blau) mit der Basislinie (schwarz), die für die Korrektur des Spektrums verwendet wird. Die Grenzen, die zur Festlegung einer Geraden im Bereich des Mutter-Ionenpeaks (grün) und des Fragment-Ionenpeaks (rot) gewählt wurden, sind gestrichelt dargestellt. Die durchgezogene Linie in grün und rot entspricht der jeweils ermittelten Peak-Position. B) Basislinienkorrigierte TOF-Massenspektrum (blau). Die Grenzen, innerhalb derer das Mutter-Ion (grün) und das Fragment-Ion (rot) integriert werden, sind jeweils grün-schwarz oder rot-schwarz dargestellt. Die integrierte Fläche ist farblich unterlegt (hellgrün).

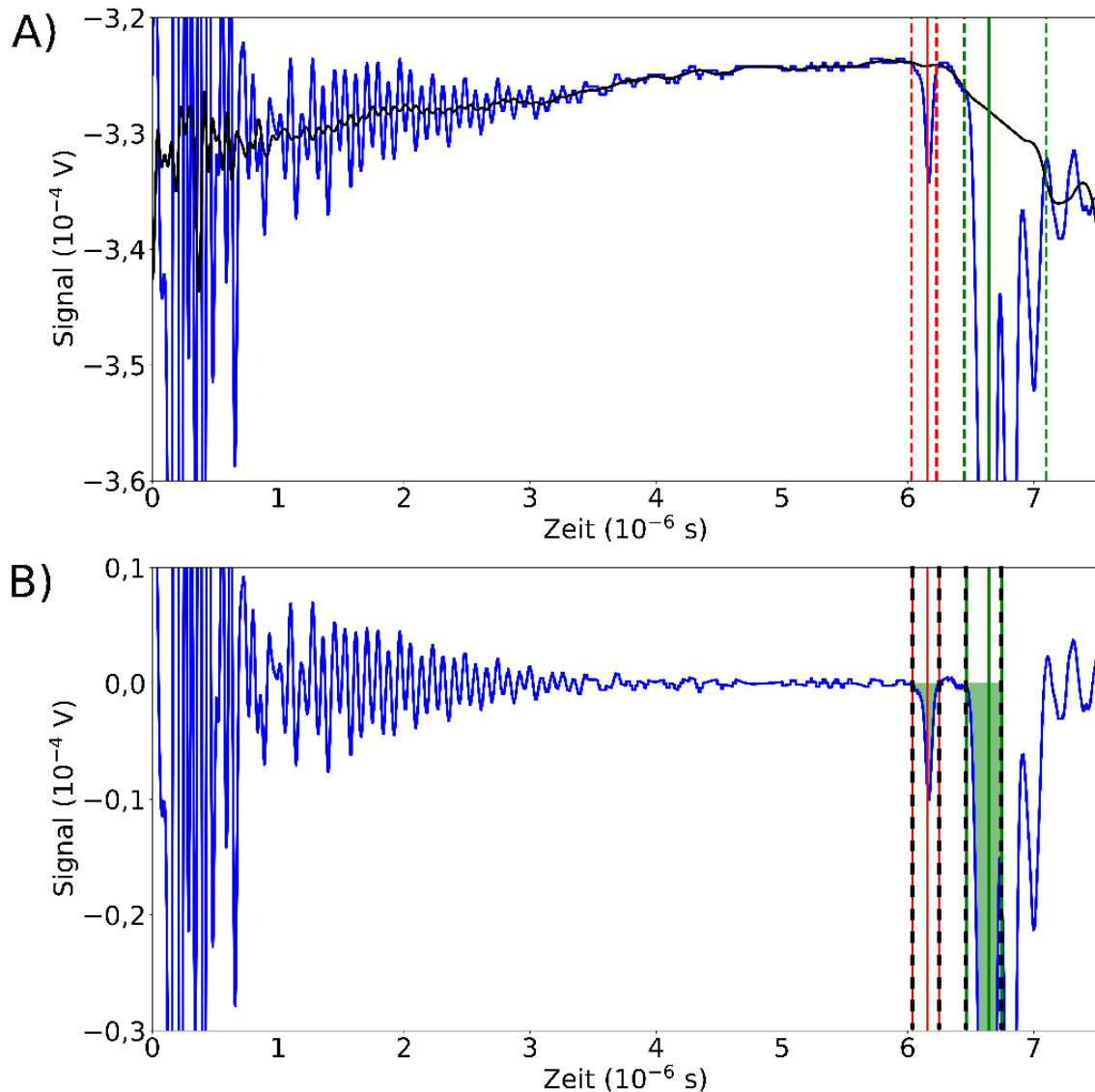


Abbildung 16: A) Vergrößerung des ursprünglichen TOF-Massenspektrums (blau) mit der Basislinie (schwarz), die für die Korrektur des Spektrums verwendet wird. Die Grenzen, die zur Festlegung einer Geraden im Bereich des Mutter-Ionenpeaks (grün) und des Fragment-Ionenpeaks (rot) gewählt wurden, sind gestrichelt dargestellt. Die durchgezogene Linie und grün und rot entspricht der jeweils ermittelten Peak-Position. B) Vergrößerung des basislinienkorrigierten TOF-Massenspektrums (blau). Die Grenzen, innerhalb derer die Signale der Mutter-Ionen (grün) und der Fragment-Ionen (rot) integriert werden, sind jeweils grün-schwarz oder rot-schwarz dargestellt. Die integrierte Fläche ist farblich unterlegt (hellgrün).

5 Experimentelle Durchführung

Der hier vorgestellte experimentelle Aufbau unterscheidet sich vom GIBMS der Gruppe von P. B. Armentrout, sodass sich auch die experimentelle Durchführung geringfügig unterscheidet. Daher wird im Nachfolgenden die Durchführung der Experimente am GIBMS kurz und am eigenen Aufbau ausführlich beschrieben.

Bei der ESI muss die zu untersuchende Substanz in gelöster Form vorliegen. Als Lösemittel wird meist Wasser eingesetzt, wobei auch organische Lösemittel mit einem höheren Dampfdruck wie Methanol, Ethanol oder Acetonitril bzw. Gemische dieser mit Wasser, eingesetzt werden.[8] Alle hier verwendeten Lösungen werden jedoch ausschließlich mit Wasser hergestellt, da sich sowohl Methanol- als auch Ethanol-Moleküle an die geladenen Eisenhydroxid-Ionen anlagern und die Bildung der hier gewünschten Hydroxid-Wasser-Verbindungen unterdrücken. Um Eisenhydroxid-Wasser-Ionen zu generieren, wird Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) gelöst, auf die gewünschte Konzentration verdünnt und mittels einer Spritzenpumpe in die ESI-Quelle geleitet.

5.1 GIBMS

Das allgemeine Vorgehen wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen beschrieben und soll hier für die Untersuchung der Eisenhydroxid-Wasser-Spezies kurz wiedergegeben werden.[7], [12], [13] Die Eisensulfat-Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L wird über eine ESI-Nadel versprüht und über eine geheizte Kapillare in die erste Druckstufe der Apparatur überführt. Dort werden die Ionen durch ein Ion Funnel fokussiert und gelangen anschließend in einen Transfer-Hexapol, in welchem die Ionen über den umgebenden Gasdruck thermalisiert werden. Um die Gesamtintensität kleinerer Eisenhydroxid-Wasser-Spezies zu erhöhen, werden zusätzliche Elektroden (Fins), die sich am Transfer-Hexapol befinden, verwendet. Diese führen zu einer Dissoziation größerer Molekülonen, beispielsweise ursprünglich zweifach geladener Spezies mit mehr als vier Wassermolekülen, wobei immer noch eine ausreichende Thermalisierung der Fragmente im hinteren Bereich des Hexapols sichergestellt ist.[66] Die Ionen werden dann in die nächste Druckstufe extrahiert und in ein magnetisches Sektorfeld-Massenspektrometer überführt. Hier werden die gewünschten Mutter-Ionen anhand ihres m/z ausgewählt, anschließend fokussiert und durch einen elektrostatischen Linsenaufbau auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht. Von hier aus gelangen die Ionen in einen Oktopol, mit dessen Gleichspannungs-Potential die kinetische Energie der Ionen kontrolliert wird. Der

Oktopol führt durch eine Kollisionszelle mit einer effektiven Länge von 8,3 cm, in die Xenon (Xe) als Kollisionsgas eingelassen wird. Die Mutter-Ionen, sowie alle entstandenen Fragment-Ionen werden anschließend durch den Oktopol und die sich anschließenden Transferelektroden in einen Quadrupol-Massenanalysator überführt und über einen Daly-Detektor nachgewiesen. Wie in der oben zitierten Literatur beschrieben, besteht der Aufbau zusätzlich aus zahlreichen Fokussier-, Beschleunigungs- und Abbremslinsen, die hier nicht weiter diskutiert werden sollen. Die Kollisionsexperimente werden für jede Mutter-Ionen-Spezies bei jeweils einem Kollisionsgasdruck von $6,7 \cdot 10^{-5}$ mbar, $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar und $2,7 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt. Zusätzlich werden die Messungen für jeden Druckbereich an je einem weiteren Messtag wiederholt.

Die so erhaltenen Messdaten werden anschließend mit dem Programm CRUNCH modelliert. Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Spezies, mit $n = 1 - 4$, sind zusammen mit den quantenchemischen Berechnungen bereits veröffentlicht worden.[18]

5.2 Eigener Aufbau

Für die hier vorgestellten Experimente wird eine wässrige Eisensulfat-Lösung mit der Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L verwendet, die mit einer Flussrate von 1 ml/h in die ESI-Quelle eingeleitet wird. Die meisten Parameter der in Kapitel 3.2 beschriebenen Quelle können für alle Eisenhydroxid-Wasser-Spezies konstant gehalten werden. Lediglich die Spannung am Sample Cone muss angepasst werden. Für die maximale Ionenintensität des Mutter-Ions $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ wird die Spannung auf +30 V eingestellt, während sie für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ auf +19 V und für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ auf +12 V reduziert werden muss. Je kleiner die angelegte Spannung am Sample Cone, desto mehr Mutter-Ionen mit einer höheren Anzahl an Wassermolekülen können erzeugt werden. Leider ließ sich jedoch auch beim Anlegen niedrigerer Spannungen am Sample Cone keine ausreichende Intensität an $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ -Ionen erhalten, um Kollisionsexperimente mit dieser Spezies durchführen zu können. Aus diesem Grund werden nur Spezies mit $n = 1 - 3$ untersucht. Alle weiteren Einstellungen der ESI-Quelle und des ZMDs, wie sie über die dazugehörige Software vorgegeben werden können, sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Als Kollisionsgas wird Krypton verwendet und die Kollisionsmessungen werden für jede Ionen-Spezies bei einem Kollisionsgasdruck von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt.

Tabelle 2: Typische Einstellungen für eine Kollisionsmessung am umgebauten ZMD.

	Wert	Einheit
Glasfluss (N ₂)	270	L/h
Sprühkapillare	+2730	V
Sample Cone	+12 bis +30	V
Extraction Cone	+2	V
RF-Lens (Hexapol)	-1	V
Temperatur Quellblock	+121	°C
Verdampfungstemperatur	+254	°C
LM Resolution	0	-
HM Resolution	0	-
Ion Energy	0	V

Die Einstellungen der Ionenleit- und Ionendetektionskomponenten, die dem Quadrupol folgen, sind in Tabelle 3 für die Kollisionsmessungen und in Tabelle 4 für die Bestimmung der kinetischen Energie der Mutter-Ionen wiedergegeben.

Bei der Bestimmung der Dissoziationswirkungsquerschnitte wird sowohl an L1, L3, B1, wie auch den RIG/Funnel-Aufbau eine Spannung von $-1,14$ V angelegt, wodurch die Transmission der Ionen durch die Apparatur begünstigt wird. Aus diesem Grund wird, um die kinetische Energieverteilung der Mutter-Ionen korrekt zu bestimmen, an die Blende B1 das Potential nicht zwischen $+20,00$ V und 0 V geschaltet, sondern zwischen $+20,00$ V und $-1,14$ V. Bei der TOF-Methode zur Bestimmung der kinetischen Energie der Mutter-Ionen wird die Gleichspannung der Kollisionszelle geerdet, genauso wie die Linsen L4, L5 und L6. Dadurch wird vermieden, dass die Mutter-Ionen zusätzlich beschleunigt werden, bevor sie die TOF-Netze erreichen. Eine Beschleunigung würde die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung der Mutter-Ionen verfälschen.

Die Gleichspannung der Kollisionszelle wird bei den Kollisionsmessungen innerhalb des gewünschten Messintervalls variiert. Das größte Messintervall wird für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ gewählt. Hier wird die Spannung zwischen $+5,00$ V und $-12,00$ V variiert, während das Messintervall sowohl für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ als auch für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ zwischen $+5,00$ V und $-6,30$ V liegt. Das Potential der Linsen L4 und L6 liegt dabei bei $-1,14$ V und das von L5 bei $-200,00$ V.

Tabelle 3: Einstellungen der Ionenleit- und Ionendetektionskomponenten ab dem Quadrupol für eine typische Kollisionsmessung.

	Wert	Einheit
L1, L3	Geerdet	-
L2	-50,00	V
Frequenz RIG/Funnel	4,00	MHz
Amplitude RIG/Funnel	+100,00	V _{pp}
Überlagerte Gleichspannung RIG/Funnel	-1,14	V
B1	-1,14	V
Frequenz Kollisionszelle	4,50	MHz
Amplitude Kollisionszelle	+180,00	V _{pp}
Überlagerte Gleichspannung Kollisionszelle	+5,00 bis -12,00	V
L4, L6	-1,14	V
L5	-200,00	V
TOF-Netz I	+3,93	kV
TOF-Netz II	+3,06	kV
Spannung der 1. MCP-Platte	-2,90 bis -3,00	kV
Anzahl gemittelter Einzelspektren	25000	-

Tabelle 4: Einstellungen der Ionenleit- und Ionendetektionskomponenten ab dem Quadrupol für die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung der Mutter-Ionen mittels TOF-Methode.

	Wert	Einheit
L1, L3	Geerdet	-
L2	-50,00	V
Frequenz RIG/Funnel	4,00	MHz
Amplitude RIG/Funnel	+100,00	V _{pp}
Überlagerte Gleichspannung RIG/Funnel	-1,14	V
B1	-1,14 oder +20	V
Frequenz Kollisionszelle	4,50	MHz
Amplitude Kollisionszelle	+180,00	V _{pp}
Überlagerte Gleichspannung Kollisionszelle	Geerdet	-
L4, L6	Geerdet	-
L5	Geerdet	-
TOF-Netz I	+3,93	kV
TOF-Netz II	+3,06	kV
Spannung der 1. MCP-Platte	-2,90 bis -3,00	kV
Anzahl gemittelter Einzelspektren	25000	-

Um abzuschätzen, ob die gewählten Drücke des Kollisionsgases für die Bestimmung der Dissoziationswirkungsquerschnitte tatsächlich Einfachstoßbedingungen in dem hier vorgestellten Aufbau entsprechen (siehe auch Kapitel 2.3), werden für jede Mutter-Ionen-Spezies und jeden Druck zusätzlich Messungen mit und ohne Kollisionsgas in der Kollisionszelle durchgeführt. Diese Messungen werden jeweils am gleichen Messtag und direkt hintereinander ausgeführt, um Schwankungen der Intensität, bedingt durch die ESI-Quelle, zu vermeiden. Die Messungen ohne Kollisionsgas entsprechen jedoch nicht den Bedingungen bei einer Hintergrundmessung, da hier auch in den Kammern um die Kollisionszelle herum kein Kollisionsgas vorhanden ist.

Für die Hintergrundmessungen wird das Kollisionsgas statt in die Kollisionszelle direkt in die Transferkammer eingeleitet und auf einen Druck eingestellt, der dem Druck entspricht, der bei einer normalen Kollisionsmessung in der Kammer herrschen würde. Dies wird entsprechend für jeden der drei Drücke, die für die Kollisionsmessungen verwendet werden, und für jede Mutter-Ionen-Spezies durchgeführt. Es ist jedoch zu beachten, dass die Hintergrundmessungen nie an demselben Messtag durchgeführt werden können, wie die Kollisionsmessungen, da dafür ein apparativer Umbau notwendig ist. Aus diesem Grund sind die absoluten Intensitäten der Hintergrundmessungen nicht mit den absoluten Intensitäten der Kollisionsmessungen vergleichbar (siehe auch Abschnitt 6.1). Bei beiden Vorgehen, den Messungen ohne Kollisionsgas und den Hintergrundmessungen werden abgesehen von den hier erklärten Abweichungen alle Einstellungen wie bei den Bestimmungen der Dissoziationswirkungsquerschnitte gewählt.

Die Ionenintensitäten werden über alle Messdurchläufe gemittelt und entweder für die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung in das Programm Origin eingelesen oder bei den Kollisionsmessungen mit dem Programm CRUNCH weiterverarbeitet. Endgültige Klarheit darüber, ob Mehrfachstöße einen signifikanten Beitrag zur Dissoziation der Mutter-Ionen beitragen, lässt sich jedoch erst aus der Auswertung der Dissoziationswirkungsquerschnitte bei den drei verschiedenen Kollisionsgasdrücken erhalten.

6 Ergebnisse

Im Nachfolgenden sollen die experimentellen Ergebnisse der hier vorgestellten Apparatur diskutiert werden. Dabei wird zunächst auf die Signalstabilität und anschließend auf die Signalintensitäten eingegangen. Anschließend werden der experimentelle Wirkungsquerschnitt und die BDE für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ im Detail diskutiert und mit den Ergebnissen vom GIBMS verglichen. Die Energien, gegen die die Ionenintensitäten aufgetragen werden, sind so angegeben, dass negative Werte einem Abbremspotential und positive Energiewerte einem Beschleunigungspotential entsprechen.

6.1 Signalstabilitäten und -intensitäten

Wie jede ESI-Quelle unterliegt auch die hier verwendete Quelle gewissen Intensitätsschwankungen, die sich insbesondere nach Betrieb über mehrere Tage in einem Intensitätsabfall bemerkbar machen. Dies liegt insbesondere an der Verschmutzung des Sample Cones, sowie der Sprühkapillare, sodass beide in einem Turnus von ungefähr zwei Wochen gereinigt werden müssen. Über einen Messtag hinweg zeigt sich jedoch, dass das Mutter-Ionen-Signal vergleichsweise stabil bleibt und die Quelle daher für die hier vorgesehenen Experimente prinzipiell geeignet ist. In Abbildung 17 ist der Intensitätsverlauf der Mutter-Ionen $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ bei einer Kollisionszellen-Spannung von $-5,0\text{ V}$ im Laborsystem über eine Dauer von ca. 6 Stunden gezeigt. Die Einstellungen der einzelnen apparativen Baukomponenten entsprechen dabei denen einer Kollisionsmessung (siehe Kapitel 5.2), mit dem Unterschied, dass kein Kollisionsgas in die Kollisionszelle eingeleitet wird. Über den hier gezeigten Zeitrahmen bleibt die Ionenintensität vergleichsweise konstant. Der Mittelwert liegt bei $1,60 \cdot 10^{-10}\text{ Vs}$ mit einer Standardabweichung von $0,06 \cdot 10^{-10}\text{ Vs}$.

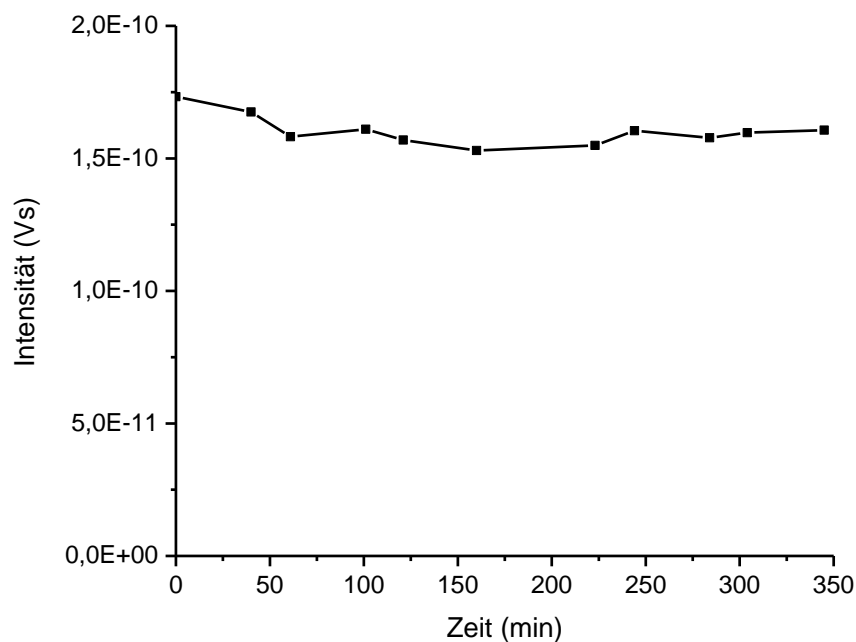


Abbildung 17: Intensitätsverlauf der Mutter-Ionen $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ über ca. 6 Stunden bei einer Kollisionszellen-Gleichspannung von $-5,0\text{ V}$ im Laborsystem.

Um sicherzustellen, dass die gewählten Drücke des Kollisionsgases Einfachstoßbedingungen entsprechen, werden die Ionenintensitäten mit und ohne Kollisionsgas betrachtet. Dabei werden die Intensitäten auf das maximale Intensitätssignal der jeweiligen Messreihe normiert. Die Ionenintensitäten der Mutter-Ionen mit und ohne Kollisionsgas, sowie die Intensität der Fragment-Ionen mit Kollisionsgas sind für jeden der drei Drücke in Abbildung 18 für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$, in Abbildung 19 für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ und in Abbildung 20 für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ dargestellt. Zusätzlich wird die Summe der Mutter-Ionen- und Fragment-Ionen-Intensität bei Zugabe von Kollisionsgas gezeigt.

Bei allen Messungen ohne Kollisionsgas bzw. bei Messungen mit geringem Druck in der Kollisionszelle, ist zu erkennen, dass die Intensität der Mutter-Ionen auch bei Beschleunigungsspannungen größer als 0 V an der Kollisionszelle weiterhin um bis zu 10% ansteigt. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass sich eine Beschleunigungsspannung an der Kollisionszelle positiv auf den Ionentransfer zwischen den Bauteilen Funnel, der Blende B1 und der Kollisionszelle auswirkt. Es ist daher anzunehmen, dass ein Anteil von bis zu 10% der Mutter-Ionen im aktuellen Aufbau nicht optimal durchgeleitet werden und es an dieser Stelle daher noch Verbesserungsbedarf bei der technischen Umsetzung gibt.

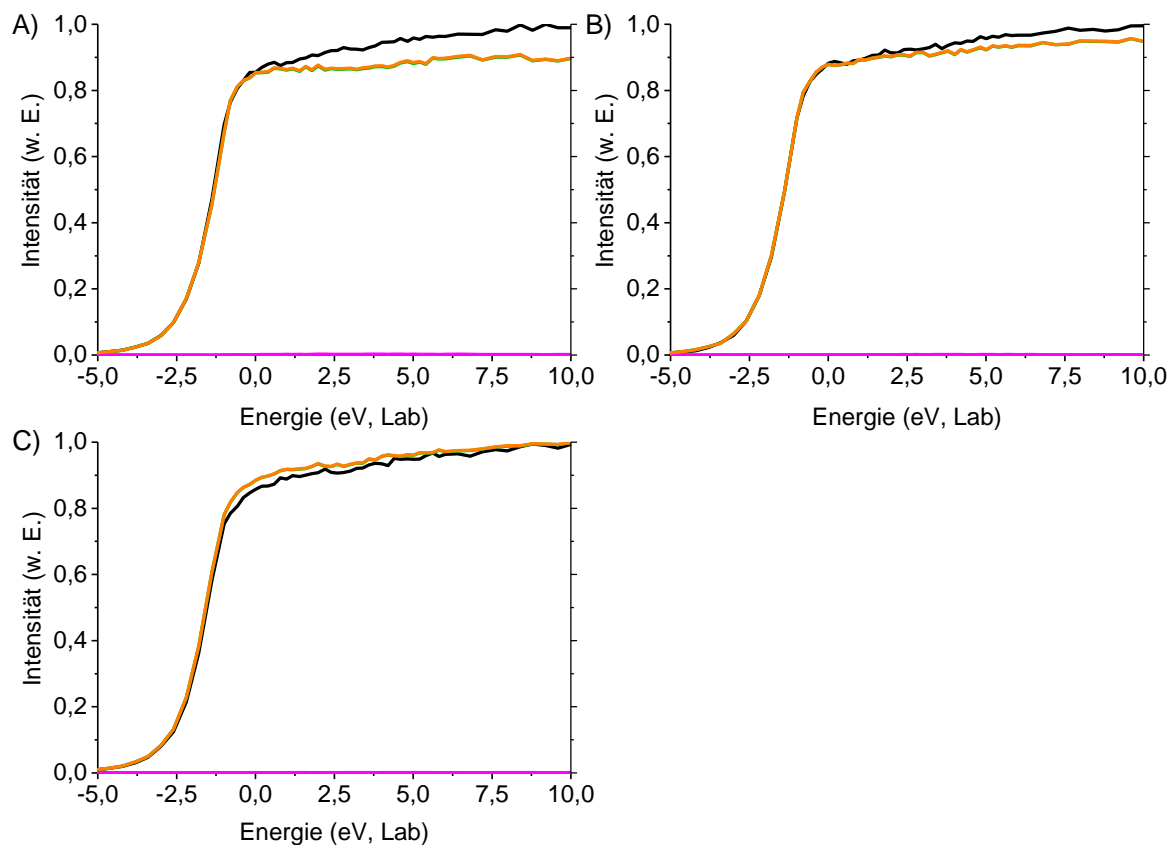


Abbildung 18: Vergleich der normierten Ionenintensitäten der Mutter-Ionen mit Kollisionsgas (grün), ohne Kollisionsgas (schwarz), sowie die Summe der Mutter- und Fragment-Ionen mit Kollisionsgas (orange) für das Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$. Letztere verdeckt dabei den Verlauf der Mutter-Ionen mit Kollisionsgas. Die Intensität der Fragment-Ionen ist mit Gas (pink) dargestellt; ohne Gas ist die Intensität vernachlässigbar gering. Die Intensitätsverläufe werden für die Drücke A) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar, B) $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und C) $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar gezeigt.

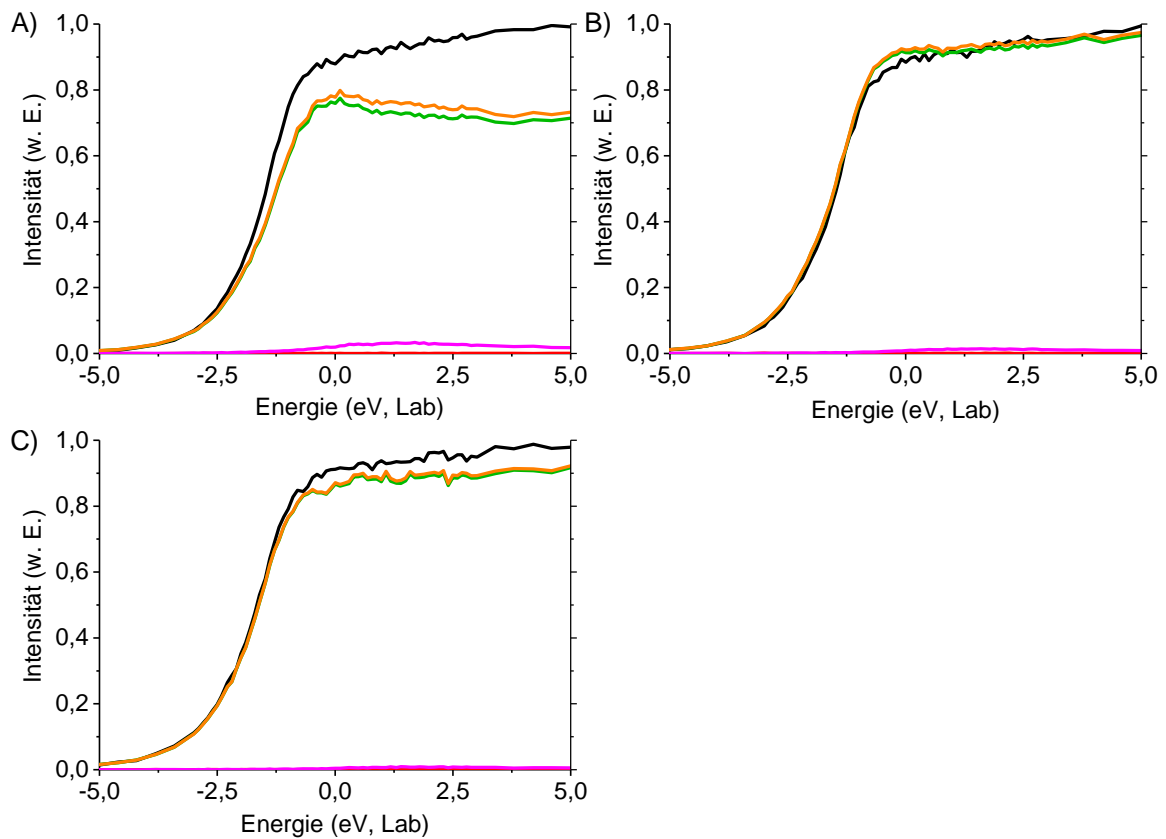


Abbildung 19: Vergleich der normierten Ionenintensitäten der Mutter-Ionen mit Kollisionsgas (grün), ohne Kollisionsgas (schwarz), sowie die Summe der Mutter- und Fragment-Ionen mit Kollisionsgas (orange) für das Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$. Die Intensität der Fragment-Ionen ist mit Gas (pink) dargestellt; ohne Gas ist die Intensität vernachlässigbar gering. Die Intensitätsverläufe werden für die Drücke A) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar, B) $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und C) $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar gezeigt.

Sowohl bei einem Druck von $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar, als auch bei $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar beträgt die Intensität der Mutter-Ionen bei Zugabe von Kollisionsgas immer noch 90 % oder mehr des Signals ohne Kollisionsgas. Teilweise liegt die Mutter-Ionen-Intensität mit Gas sogar geringfügig über der Intensität ohne Gas, wie bei einem Druck von $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar und $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ (Abbildung 18C) oder einem Druck von $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und der Spezies $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (Abbildung 19B), sowie $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (Abbildung 20B). Dies deutet auf Intensitäts-Schwankungen hin, die durch die ESI-Quelle bedingt sind. Bei einem Druck von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar beträgt der Intensitätsverlust bei Zugabe von Kollisionsgas jedoch nur bei $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ um die 10 %. Sowohl bei $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$, als auch bei $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ beträgt der Verlust an Mutter-Ionen-Intensität zwischen 20 % und 30 %. Daher ist anzunehmen, dass ein signifikanter Teil der Mutter-Ionen beim Passieren der Kollisionszelle Mehrfachstößen ausgesetzt ist, wie im Kapitel 2.3 beschrieben.[4] Dies macht die Extrapolation der ermittelten Wirkungsquerschnitte auf verschwindenden Druck umso relevanter und wird im Kapitel 6.3 ausführlich diskutiert.

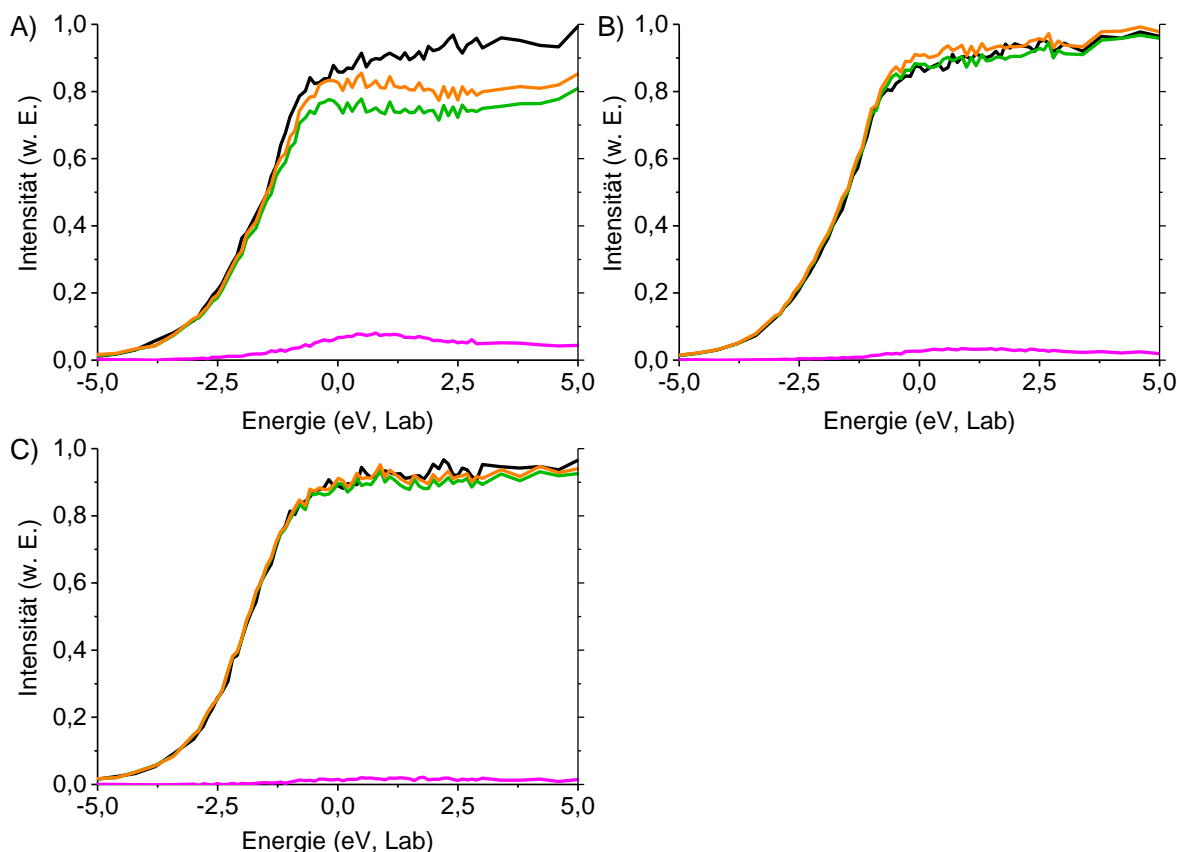


Abbildung 20: Vergleich der normierten Ionenintensitäten der Mutter-Ionen mit Kollisionsgas (grün), ohne Kollisionsgas (schwarz), sowie die Summe der Mutter- und Fragment-Ionen mit Kollisionsgas (orange) für das Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. Die Intensität der Fragment-Ionen ist mit Gas (pink) dargestellt; ohne Gas ist die Intensität vernachlässigbar gering. Die Intensitätsverläufe werden für die Drücke A) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar, B) $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und C) $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar gezeigt.

Bei allen drei hier untersuchten Spezies entstehen die Fragment-Ionen durch den Verlust eines Wassermoleküls nach Gleichung (3). Die Intensität der Fragment-Ionen liegt bei den Messungen von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ zwischen ca. 0,1 % und 0,2 % des Mutter-Ionen-Signals ohne Gas. Bei $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ liegt die Fragment-Ionen-Intensität zwischen ca. 1,0 % und 3,0 % des Mutter-Ionen-Signals ohne Gas und bei $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ zwischen ca. 1,5 % und 8,0 %. Der Verlust eines zweiten Wassermoleküls konnte bei keiner der Spezies nachgewiesen werden.

Die Summe aus Mutter-Ionen- und Fragment-Ionen-Intensität bei Zugabe von Kollisionsgas erreicht bei keiner der untersuchten Spezies das Niveau der Mutter-Ionen ohne Gas, wenn ein Kollisionsgas-Druck von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar verwendet wird. Dies ist bemerkenswert, da die Fragment-Ionen-Intensität bei $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ derart gering ist, dass sie bei der Summation kaum eine Rolle spielt. Bei $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ tragen die Fragment-Ionen einen wesentlichen Intensitätsbeitrag bei, während $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ sich zwischen diesen beiden bewegt. Dabei ist

noch zu klären, ob der Verlust der Ionen vor, in oder hinter der Kollisionskammer stattfindet bzw. ob es sich dabei um reine Streuprozesse handelt, oder Dissoziationen eine Rolle spielen.

Wenn es sich ausschließlich um Streuprozesse vor bzw. nach der Kollisionszelle handelt, wäre der Ionenverlust grundsätzlich unabhängig von der Beschleunigungsspannung in der Kollisionszelle, aber abhängig vom Druck außerhalb der Zelle. In diesem Fall wäre die Bestimmung der Dissoziationswirkungsquerschnitte nach Gleichung (7) immer noch korrekt. Die Intensität I_0 wäre in diesem Fall nicht die Intensität der Mutter-Ionen ohne Kollisionsgas, sondern die Intensität der Mutter-Ionen ohne Kollisionsgas, nach Abzug der Intensitäten, die durch die Streuprozesse verloren gehen. Dabei wird angenommen, dass Mutter-Ionen und Fragment-Ionen nach der Kollisionszelle gleichermaßen gestreut werden. Das gleiche gilt, wenn es sich um Fragmentationen vor der Kollisionszelle handelt, die zwar abhängig von der Kollisionsspannung sind, aber mit einem Verlust der Ionen einhergehen. Nach der Kollisionszelle würde eine Fragmentation, die mit einem Ionenverlust einhergeht, dazu führen, dass der absolute Wirkungsquerschnitt zu hoch ausfällt, da die Mutter-Ionen bei geringeren Spannungen der Kollisionszelle fragmentieren würden als die Fragmente. Dies ist aufgrund der später gezeigten Ergebnisse unwahrscheinlich (siehe Kapitel 6.3).

Eine weitere Erklärung für den Intensitätsverlust ist, dass die Fragment-Ionen nach der Dissoziation innerhalb der Kollisionszelle nicht vollständig eingesammelt werden und es dadurch zu Verlusten kommt. Für diese Annahme spricht, dass insbesondere Ionen mit leichterer Masse, wie beispielsweise das Fragment FeOH^+ des Mutter-Ions $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$, mit deutlich geringerer Intensität detektiert werden, als Ionen mit höherer Masse. Dies könnte auf eine massenabhängige Transmissionsfähigkeit der Ionenleitung hindeuten. Welcher dieser zwei Effekte hauptsächlich verantwortlich ist, wird Ansätzen bei der Auswertung der Wirkungsquerschnitte diskutiert, jedoch ist eine endgültige Aussage schwierig.

Bei den bisher gezeigten Messungen handelte es sich um Ergebnisse einzelner Messtage, an denen die Intensitäten mit und ohne Kollisionsgas untersucht wurden. Für die Ermittlung der Dissoziationswirkungsquerschnitte werden die Ionenintensitäten mehrerer Messtage für die drei verschiedenen Kollisionsgasdrücke gemittelt. Auch hier ist bei der Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ zu beobachten, dass die absolute Intensität der Fragment-Ionen im Vergleich zu den Mutter-Ionen sehr gering ausfällt. Gleiches ist auch für das Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ zu beobachten. Dies führt dazu, dass hier ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis vorliegt und die daraus bestimmten Wirkungsquerschnitte besonders fehleranfällig sind. Eine zuverlässige Bestimmung der Wirkungsquerschnitte ist daher für diese beiden Spezies aktuell nicht möglich (siehe auch Kapitel 6.3). Aus diesem Grund sind in Abbildung 21 nur die absoluten, gemittelten

Intensitäten von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ mit seinem Fragment-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ bei den drei untersuchten Kollisionsgasdrücken dargestellt. Eine vergrößerte Aufnahme der Fragment-Ionen-Intensitäten im Vergleich zu den Hintergrundmessungen ist in Abbildung 22 gezeigt. Analoge Darstellungen der Intensitäten für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ sind im Anhang unter der Abbildung 27, Abbildung 28, Abbildung 29 und Abbildung 30 zu sehen.

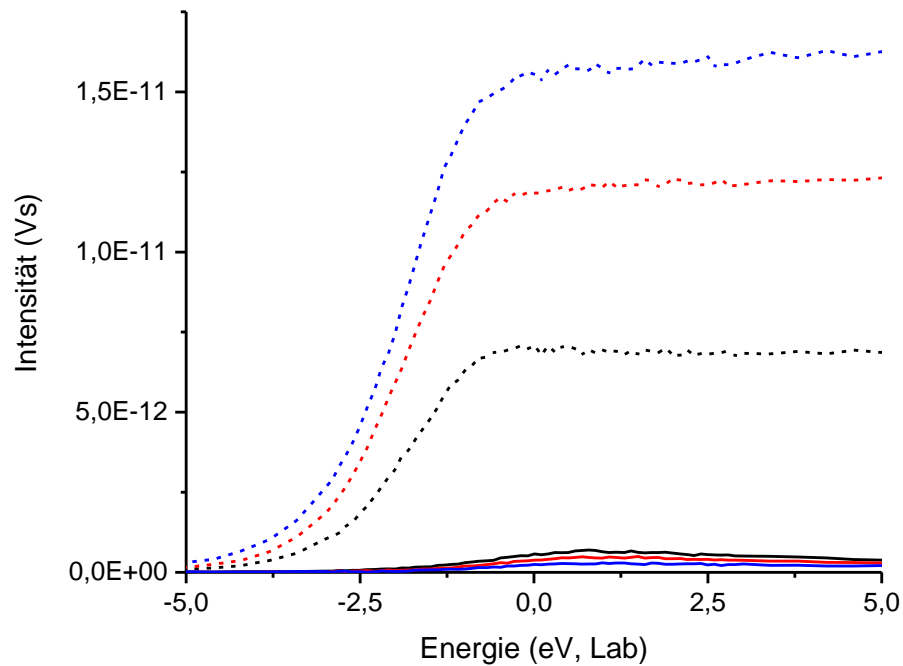


Abbildung 21: Gemittelte Intensitäten der Spezies $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (gestrichelte Linie) und des dazugehörigen Fragment-Ions $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ nach dem Verlust eines Wassermoleküls (durchgezogene Linie). Die absoluten Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt.

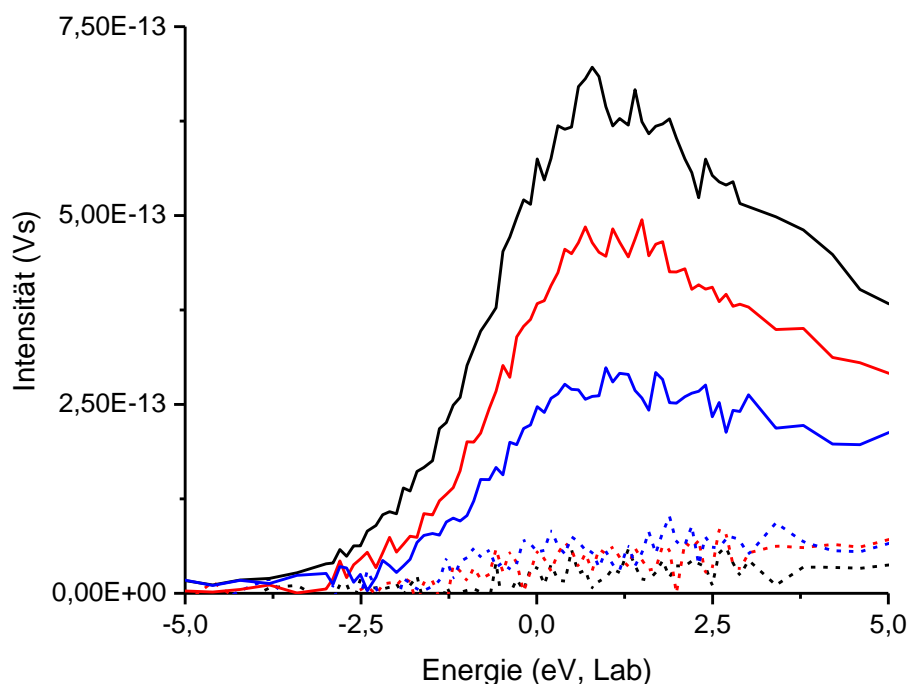


Abbildung 22: Vergrößerte Darstellung der gemittelten absoluten Intensitäten der Fragment-Ionen aus Abbildung 21 (durchgezogene Linie) im Vergleich zu den Intensitäten der Fragment-Ionen bei den dazugehörigen Hintergrundmessungen (gestrichelte Linie). Die Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt.

Bereits ab einer Kollisionsenergie von $-5,0$ eV im Laborsystem ist eine signifikante Intensität des Mutter-Ions $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ vorhanden, die bei ca. $-0,3$ eV ihr Maximum erreicht. Ab diesem Wert werden auch die ersten Fragment-Ionen, $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$, detektiert. Es wäre daher zu erwarten, dass die $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ -Intensität von hier an abnimmt, da zunehmend Fragment-Ionen gebildet werden. Jedoch bleibt die Intensität mit steigenden Energien annähernd konstant. Dies ist auf den Effekt, wie er bereits bei den Intensitätsmessungen ohne Kollisionsgas gezeigt wurde, zurückzuführen, dass mit steigender Beschleunigungsspannung mehr Mutter-Ionen durch die Kollisionszelle geleitet und anschließend detektiert werden. Dadurch kompensiert sich die Abnahme der Mutter-Ionen durch Bildung von Fragment-Ionen mit der Zunahme durch den verbesserten Iontentransfer bei höheren Energien. Die Intensität der Fragment-Ionen erreicht bei einer Kollisionsenergie von ca. $0,5$ eV sein Maximum. Danach bleibt die Intensität bis ca. $1,9$ eV annähernd konstant und nimmt danach wieder ab. Dies deutet darauf hin, dass ab dieser Energie bereits der sequentielle Verlust eines weiteren Wassermoleküls eintritt. Dennoch konnten experimentell keine Fragment-Ionen detektiert werden, die einem zweifachen Wassermolekülverlust entsprechen würden. Die Gründe dafür sind mit großer Wahrscheinlichkeit die allgemein geringe Intensität der Ionen und den bereits

erwähnten apparativen Schwierigkeiten, kleinere Ionenspezies durch die Kollisionszelle zu transferieren. In Abbildung 22 sind neben den Fragment-Ionen-Intensitäten der Kollisionsmessungen auch die Fragment-Ionen-Intensitäten der Hintergrundmessungen dargestellt. Es zeigt sich, dass bereits außerhalb der Kollisionszelle eine Fragmentation der Mutter-Ionen stattfindet. Dabei ist als Folge des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses kein Unterschied zwischen den Intensitäten für höheren Druck zu den Intensitäten bei niedrigeren Drücken erkennbar.

Wenn keine Beschleunigungsspannung an der Kollisionszelle anliegt, sind bei den Hintergrundmessungen auch keine Fragment-Ionen messbar. Daher ist anzunehmen, dass außerhalb der Kollisionszelle keine Fragmentation stattfindet. Wird jedoch eine Beschleunigungsspannung angelegt, so ist auch ein Anstieg an Fragment-Ionen-Intensität zu beobachten. Die Entstehung der Fragmente erfolgt entweder am Übergang zwischen dem RIG/Funnel-Aufbau und der Kollisionszelle, zwischen der Kollisionszelle und der Einzellinse E2 oder innerhalb der Zelle selbst. Bei einer Hintergrundmessung liegt der Druck innerhalb der Kollisionszelle um ein 50-300-fache unter einem typischen Arbeitsdruck bei Kollisionsexperimenten. Der Wirkungsquerschnitt hängt linear von der Teilchendichte, und damit dem Druck, ab. Die Fragment-Ionen-Intensität fällt bei den Hintergrundmessungen jedoch deutlich höher aus, als der Druck es innerhalb der Kollisionszelle zulassen sollte. Auch wenn die Messungen, wie im Abschnitt 5.2 diskutiert, nicht direkt miteinander vergleichbar sind, da sie an unterschiedlichen Messtagen aufgenommen wurden, so ist eine derart hoher Unterschied auf Grund von quellenbedingten Intensitätsschwankungen nicht erklärbar. Es muss sich daher um zusätzliche Dissoziationen außerhalb der Kollisionszelle handeln, die von der Beschleunigungsspannung der Zelle abhängen. Der Einfluss dieses Effekts soll in Abschnitt 6.3 im Detail diskutiert werden.

6.2 Kinetische Energieverteilung der Mutter-Ionen

Um korrekte BDEs zu bestimmen, muss die kinetische Energie der Mutter-Ionen vor dem Eintritt in die Kollisionszelle bekannt sein (siehe auch Kapitel 2.2). Die Energie der Ionen muss um diesen Betrag im Laborsystem korrigiert und kann erst dann in das Massenschwerpunktsystem übertragen werden. Daher wird die gemessene Intensität der Mutter-Ionen gegen die kinetische Energie aufgetragen. Es wird erwartet, dass die Verteilung der kinetischen Energie einer Gauß-Verteilung entspricht. Da die experimentellen Daten ein vergleichsweise niedriges Signal-zu-Rauschverhältnis aufweisen, sind die abgeleiteten Intensitätsprofile jedoch nicht

auswertbar. Aus diesem Grund werden die Intensitäten vor der Ableitung mit einer Fehlerfunktion modelliert, wie sie in Abbildung 23A) für alle drei Ionenspezies gezeigt ist. Die Ableitung der Fehlerfunktion gibt dann wiederum eine Gauß-Verteilung, sodass daraus die mittlere kinetische Energie, sowie die Halbwertsbreite der Energieverteilung, bestimmt werden können.

Es ist ersichtlich, dass die Fehlerfunktion den Verlauf der Intensitäten gegenüber der kinetischen Energie grundsätzlich gut wiedergibt. Allerdings ist im Bereich von ca. 2,5 - 3,5 eV eine Schulter in den Intensitätsprofilen zu erkennen. Dies bedeutet, dass es mehr Ionen mit höherer kinetischer Energie gibt. Dies wird bei der Ableitung der Fehlerfunktion im Vergleich zur Ableitung der experimentellen Daten noch deutlicher, siehe Abbildung 23B)-D). Im Bereich von 2,5 - 3,5 eV zeigen die experimentellen Daten einen weniger steilen Anstieg als die Modell-Funktion. Dennoch können aus der abgeleiteten Modell-Funktion die mittlere kinetische Energie, wie auch die Halbwertsbreite der Verteilung ermittelt werden und die Ergebnisse sind für alle Mutter-Ionen-Spezies in Tabelle 5 zusammengefasst. Der Anteil der Ionen mit hoher kinetischer Energie, die in der Modellierung nicht erfasst wurden, ist vergleichsweise gering und soll hier deshalb vernachlässigt werden.

Die mittlere kinetische Energie der Mutter-Ionen im Laborsystem liegt zwischen $1,83 \pm 0,2$ eV für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ und $2,02 \pm 0,2$ eV für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. Der Fehler ergibt sich aus einer geschätzten Unsicherheit von ± 1 cm in der Flugstrecke, die die Ionen zurücklegen. Die Energie im Laborsystem muss um die mittlere kinetische Energie des jeweiligen Mutter-Ions korrigiert werden, bevor eine Umrechnung in das Massenschwerpunkts-System erfolgen kann. Die Halbwertsbreite der Energieverteilungen liegt zwischen 1,35 eV und 1,40 eV. Die Halbwertsbreite fließt wie im Kapitel 2.1 beschrieben in die Modellierung des experimentellen Dissoziationswirkungsquerschnitts ein.

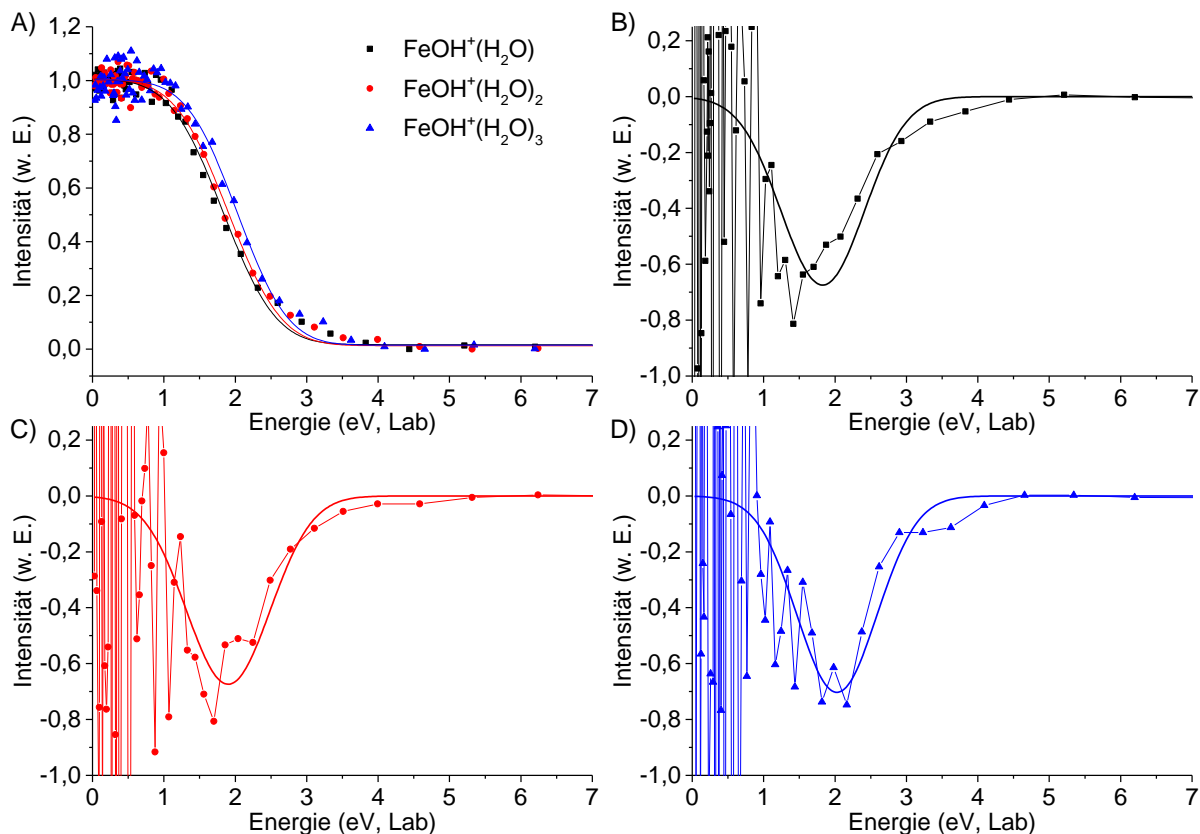


Abbildung 23: Bestimmung der kinetischen Energieverteilung des Mutter-Ions $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ (schwarz), $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (rot) und $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (blau) mittels TOF-Methode. A) Die normierten Intensitäten (Punkte) werden durch eine Fehlerfunktion modelliert (durchgezogene Linie). B) - C) Ableitung des Fehlerfunktion-Modells (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Ableitung der experimentell gemessenen Intensitäten (Punkt-Strich-Darstellung).

Tabelle 5: Zusammenfassung der mittleren kinetischen Energie der Mutter-Ionen, sowie der Halbwertsbreite der kinetischen Energieverteilung.

	Mittlere kinetische Energie (eV)	FWHM (eV)
$\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$	$1,83 \pm 0,2$	$1,37 \pm 0,07$
$\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$	$1,90 \pm 0,2$	$1,38 \pm 0,07$
$\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	$2,02 \pm 0,2$	$1,32 \pm 0,11$

6.3 Dissoziationswirkungsquerschnitt und BDE von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$

Für die Bestimmung der Dissoziationswirkungsquerschnitte aus den in Abschnitt 6.1 vorgestellten gemittelten Ionenintensitäten wird zunächst die Laborsystem-Energieskala um den Wert der mittleren kinetischen Energie der Mutter-Ionen korrigiert. Anschließend wird die Energieskala vom Laborsystem in das Massenschwerpunkts-System übertragen und die Wirkungsquerschnitte nach Gleichung (7) berechnet. In der nachfolgenden Diskussion beziehen sich die angegebenen Energien immer auf das Massenschwerpunkts-System. Die in dieser Arbeit

gemessenen Dissoziationswirkungsquerschnitte für die Mutter-Ionen $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ weisen nach der Extrapolation auf Null-Druck ein zu schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, um eine quantitative Auswertung durchzuführen. Zwar können die Wirkungsquerschnitte grundsätzlich modelliert werden, jedoch ist fragwürdig, ob die so erhaltenen Werte sinnvoll sind. Aus diesem Grund sind die Dissoziationswirkungsquerschnitte dieser zwei Mutter-Ionen-Spezies für die drei verschiedenen Kollisionsgas-Drücke, die Null-Druck-Extrapolationen und die Modellierung im Anhang unter Abbildung 31 - Abbildung 34 zu finden. Im Nachfolgenden wird nur die Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ diskutiert.

Die experimentellen Dissoziationswirkungsquerschnitte für das Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ sind bei dem jeweiligen Kollisionsgasdruck in Abbildung 24 gezeigt, zusammen mit der Extrapolation des Wirkungsquerschnittes auf Null-Druck. Wie zu erkennen, führt die Extrapolation zu einer Verschiebung der Schwellenenergie zu höheren Werten. Dies zeigt, dass es in der Tat eine Druckabhängigkeit der Kollisionmessungen gibt und Mehrfachstöße zur Dissoziation der Mutter-Ionen bei den verwendeten Kollisionsbedingungen beitragen. Dabei ist zu beachten, dass die Hintergrundmessungen bei den hier vorgestellten Dissoziationswirkungsquerschnitten nicht von der Fragment-Ionen-Intensität abgezogen wurden. Wie bereits mehrfach diskutiert, ist ein Abzug der hier gemessenen Hintergrundintensitäten der Fragment-Ionen von der gemittelten Fragment-Ionen-Intensität der Kollisionmessungen nicht möglich. Eine Korrektur würde die Werte der Dissoziationswirkungsquerschnitte absenken, wodurch sich die Schwellenenergie der Dissoziation zusätzlich zu höheren Energien verschieben würde. Es ist daher anzunehmen, dass die hier vorgestellten Ergebnisse eine zu niedrige Dissoziationsschwelle ergeben.

Abbildung 25 zeigt die Modellierung der gemittelten experimentellen und auf Null-Druck extrapolierten Dissoziationswirkungsquerschnitte mit Hilfe von Gleichung (9). Außerdem ist der extrapolierte Verlauf der Wirkungsquerschnitte für eine Temperatur von 0 K gezeigt. Die experimentellen Daten werde von dem Modell gut wiedergegeben, auch wenn der Energiebereich zwischen 0,0 - 0,4 eV einem sehr starken Rauschen unterliegt.

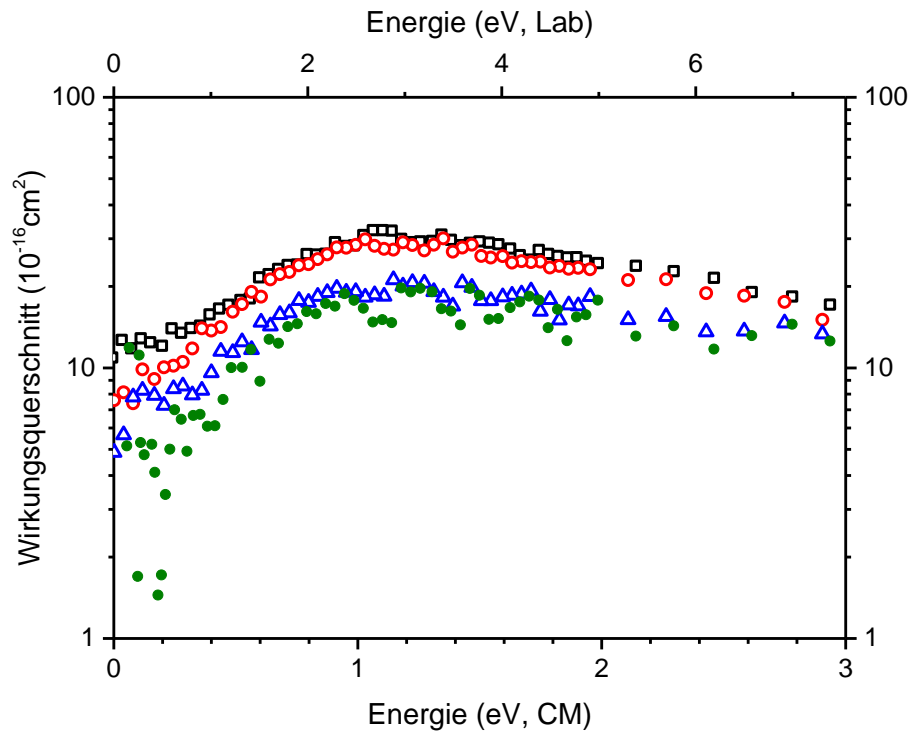


Abbildung 24: Die Dissoziationswirkungsquerschnitte von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ sind für die Drücke $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) innerhalb der Kollisionzelle mit offenen Symbolen dargestellt, während die Extrapolation auf Null-Druck (grün) mit gefüllten Symbolen gezeigt ist. Die untere Skala entspricht der Energie im Massenschwerpunkts-System, während die Energie in der oberen Skala im Laborsystem gegeben ist.

Das Maximum im modellierten Wirkungsquerschnitt ist bei ca. 1,0 eV erreicht und beträgt $17,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Die Schwellenenergie der Dissoziation bei einer Temperatur von 0 K ergibt sich zu $0,83 \pm 0,10$ eV. Die Fit-Parameter des Modells, σ_0 und N , sind in Tabelle 6 geben. Den größten Anteil am Fehler, der als geometrisches Mittel aus den einzelnen Beiträgen bestimmt wird, liefern dabei die Unsicherheit der mittleren kinetischen Energie, die im Massenschwerpunkts-System $\pm 0,08$ eV beträgt und die Standardabweichung der Schwellenenergien aus den Mehrfach-Null-Druck-Extrapolationen mit $\pm 0,05$ eV.

Die Wirkungsquerschnitte und die Modellanpassung für die analogen Messungen am GIBMS sind in Abbildung 26 gezeigt, wobei hier neben dem Verlust eines ersten Wassermoleküls bei höheren Energien auch der Verlust eines sequentiellen Wassermoleküls beobachtet werden konnte.

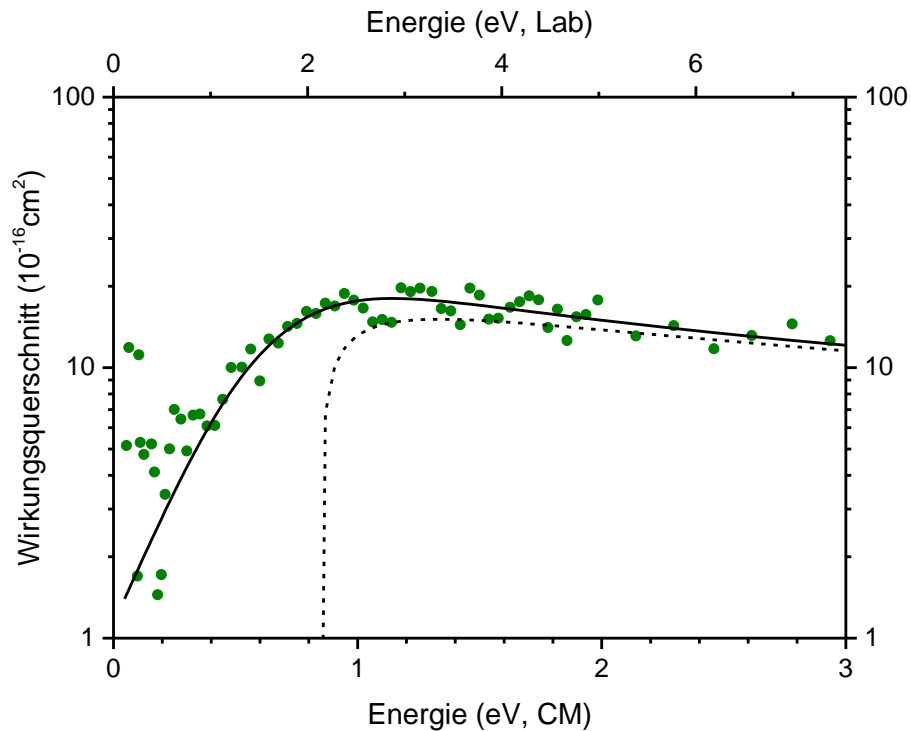


Abbildung 25: Die auf Null-Druck extrapolierten Dissoziationswirkungsquerschnitte (grün) für die Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ werden mit dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Modell angepasst (schwarz, durchgezogene Linie). Zusätzlich ist der Verlauf der aus dem Modell extrapolierten Wirkungsquerschnitte bei 0 K dargestellt (schwarz, gestrichelte Linie).

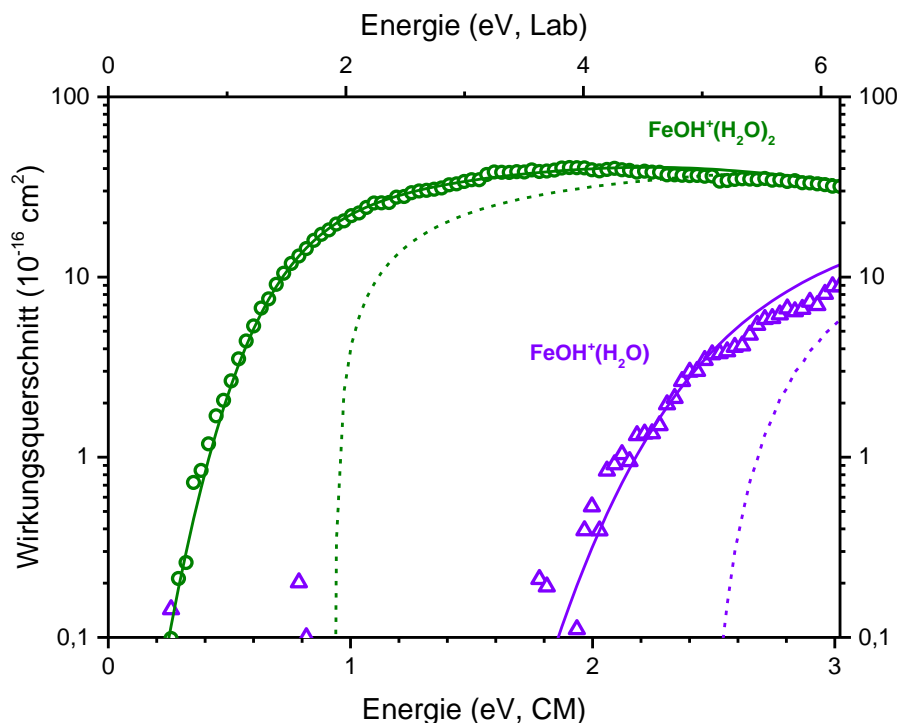


Abbildung 26: Die experimentellen Wirkungsquerschnitte für den sequentiellen Verlust zweier Wassermoleküle, ausgehend vom Mutter-Ion $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, gemessen am GIBMS, sind als offene Symbole gezeigt. Das angepasste Modell (durchgezogene Linie) beschreibt die Datenpunkte, während aus den bei 0 K berechneten Wirkungsquerschnitten (gestrichelte Linie) die jeweilige Bindungsenergie abgelesen werden kann. Abbildung nach [18].

Dadurch ergeben sich für die Anpassung der Messdaten zwei Möglichkeiten: Entweder werden die Wirkungsquerschnitte für die beiden Dissoziationsreaktionen addiert, sodass sich ein Gesamtwirkungsquerschnitt ergibt und dieser dann modelliert wird, oder beide Kanäle werden mit einem sequentiellen Modell angepasst, wie in Abbildung 26 gezeigt. Die erste Methode liefert dabei einen genaueren Wert der Schwellenenergie für den Verlust des ersten Wassermoleküls und soll daher für den Vergleich mit den hier vorgestellten Ergebnissen herangezogen werden. Beide Anpassungen sind mit den entsprechenden Fit-Parametern in Tabelle 6 gezeigt.

Der GIBMS-Schwellenwert für die Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ zu $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ liegt bei $0,94 \pm 0,05$ eV und damit um 0,11 eV höher, als der hier gemessenen Schwellenwert. Durch die vergleichsweise hohe Unsicherheit des hier gemessenen Schwellenwertes ist dennoch eine Übereinstimmung gegeben. Eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses könnte zur genaueren Bestimmung des Schwellenwertes beitragen. So sollte beispielsweise die Halbwertsbreite der kinetischen Energieverteilung der Mutter-Ionen minimiert werden, welche mit Werten zwischen 1,32 eV und 1,38 eV im Laborsystem vergleichsweise hoch ausfällt. Am GIBMS beträgt die Halbwertsbreite der Energieverteilung zum Vergleich 0,15 - 0,2 eV.

Der Maximale Wirkungsquerschnitt für den Verlust des ersten Wassermoleküls beträgt beim GIBMS-Experiment ca. $40 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und ist damit ungefähr doppelt so groß, wie der Maximalwert der hier vorgestellten Messung. Vergleicht man jedoch die hier experimentell gemessenen maximalen Wirkungsquerschnitte von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ miteinander (siehe Anhang), so zeigt sich, dass zumindest der qualitative Verlauf mit der Literatur übereinstimmt. Mit zunehmender Masse der Mutter-Ionen-Spezies steigt auch der maximale Wirkungsquerschnitt von ca. $0,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ über $7,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ auf $17,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ an. Der selbe Trend wird auch in der Literatur beobachtet.[18] Einer der Gründe für die unterschiedliche Höhe des Wirkungsquerschnitts der hier vorgestellten Messungen zu den GIBMS-Werten liegt an der Verwendung von Krypton als Stoßgas. Krypton besitzt im Vergleich zum Xenon, das am GIBMS verwendet wird, einen kleineren Atomradius. Außerdem hat Xenon eine höhere Polarisierbarkeit, sodass damit die Stoßenergie besser übertragen wird.[34], [67], [68] Zu diesen kollisionsgas-abhängigen Effekten kommen zusätzlich apparative Unterschiede. Die Transmission und Detektion der Fragment-Ionen scheint in dem hier vorgestellten Aufbau noch nicht optimal zu sein, sodass nicht alle Fragment-Ionen eingesammelt werden können. Dies verringert zusätzlich die hier gemessenen Wirkungsquerschnitte.

In keiner der hier durchgeführten Messreihe konnte der Verlust eines sequentiellen Wassermoleküls nachgewiesen werden, auch wenn die Dissoziationswirkungsquerschnitte vor

allem bei $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ einen Abfall bei höheren Energien aufweisen. Dieser Abfall spricht für eine weitere Dissoziation der jeweils ersten Fragment-Ionen-Spezies. Um den sequentiellen Verlust weiterer Wassermoleküle experimentell beobachten zu können, muss die Sensitivität des Aufbaus deutlich erhöht werden. Während der Intensitätsabfall der Fragment-Ionen bei den GIBMS-Messungen in Abbildung 26 erst bei ca. 2 eV beginnt, ist er bei den hier vorgestellten Messungen in Abbildung 25 bereits ab 1 eV zu erkennen. Dies spricht für eine ineffiziente Transmission der Ionen bei höheren kinetischen Energien. Dadurch verändert sich die Form des Modell-Kurven-Verlaufs, wodurch der Fit-Parameter N lediglich einen Wert von $0,4 \pm 0,1$ erreicht, während der analoge Wert am GIBMS $0,9 \pm 0,1$ beträgt. Ein optimiertes Einfangen aller Fragment-Ionen innerhalb der Kollisionszelle und ein optimierter Transfer in die Detektoreinheit sollten dazu führen, dass sich der am eigenen Aufbau bestimmte Wert N dem am GIBMS ermittelten Wert annähert.

Tabelle 6: Parameter, die bei der Modellierung der experimentellen Dissoziationswirkungsquerschnitte von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ mittels CRUNCH ermittelt wurden. Da am GIBMS der sequentielle Verlust von zwei Wassermolekülen beobachtet wurde, wird entweder der Gesamt-Wirkungsquerschnitt (g) modelliert, oder eine sequentielle (s) Modellierung angewendet.

Messung	Modell	σ_0 (\AA^2)	N	E_0 (eV)
GIBMS	g	$61,3 \pm 5,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,94 \pm 0,05$
	s	$62,9 \pm 4,6$	$0,9 \pm 0,1$	$0,94 \pm 0,04$
Eigener Aufbau		$25,5 \pm 8,0$	$0,4 \pm 0,1$	$0,83 \pm 0,10$

6.4 Vergleich Experiment und Theorie

Eine ausführliche Diskussion der quantenchemischen Ergebnisse für $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, wie der geometrischen Grundzustandsstruktur und der Grundzustandsmultiplizität, ist bereits in der Literatur erfolgt.[18] Aus diesem Grund sollen in Tabelle 7 nur die hier und am GIBMS experimentell ermittelten Bindungsdissoziationsenergien mit den theoretischen Ergebnissen verglichen werden. An dem hier vorgestellten Aufbau wurde eine BDE von $79,7 \pm 9,3$ kJ/mol gemessen und stimmt damit, wie bereits diskutiert, im Rahmen der Unsicherheit mit dem GIBMS-Experiment überein. Die DFT-Methoden B3LYP und B3P86 liegen dabei innerhalb des experimentellen Fehlers, während MP2(full) und CCSD(T) die hier gemessene BDE leicht überschätzen, stimmen sie jedoch besser mit GIBMS-Ergebnissen überein. Alle übrigen Methoden ergeben eine Bindungsdissoziationsenergie, die über dem hier gemessenen Wert liegt und nicht mehr über die experimentelle Unsicherheit abgedeckt wird. Dennoch ist im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung der Theorie mit den experimentellen Ergebnissen vorhanden.

Tabelle 7: Experimentelle und theoretische 0 K-BDE (kJ/mol) für den Verlust eines Wassermoleküls aus $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$.^a

GIBMS	Eigener Aufbau	Ohne GD3BJ					Mit GD3BJ		
		B3LYP ^b	B3P86 ^b	MP2 (full) ^b	CCSD(T) ^b	cam-B3LYP ^c	B3LYP ^b	cam-B3LYP ^c	MP2 (full) ^d
$90,7 \pm 4,8$	$79,7 \pm 9,3$	81,0 (84,0)	84,6 (87,7)	90,6 (101,0)	89,9 (100,5)	96,2 (101,7)	90,1 (93,1)	97,5 (103,0)	95,1 (101,6)

^a Die theoretischen Werte sind jeweils mit (ohne) Basissatz-Superpositionsfehler-Korrektur angegeben. ^b Werte wurden mit einem 6-311+G(2d,2p) Basissatz und B3LYP(mit und ohne GD3BJ)/6-311+G(d,p) Geometrien berechnet. ^c Werte wurden mit def2-TZVP Basissatz berechnet. ^d Die Werte wurden mittels MP2(full)/pwCVTZ//B3LYP-GD3BJ/pwCVTZ bestimmt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Apparatur zur Bestimmung von Dissoziationswirkungsquerschnitten und Bindungsdissoziationsenergien aufgebaut, bestehend aus einem modifizierten Benchtop ESI-Quadrupol-Massenspektrometer als Ionenselektionsstufe, einem Ring Ion Guide und einem Funnel als Ionentransfereinheit, einer Ring Ion Guide Kollisionszelle und einem orthogonalen Flugzeitmassenspektrometer als Detektionsstufe. Es wurde gezeigt, dass mit diesem experimentellen Aufbau über einen Messtag hinweg stabile Mutter-Ionen-Intensitäten erzeugt werden können. Die Mutter-Ionen können bei Zugabe eines Gases in die Kollisionszelle kollisionsenergieabhängig fragmentiert werden, sodass aus dem detektierten Fragment-Ionen-zu Mutter-Ionen-Verhältnis ein Dissoziationswirkungsquerschnitt berechnet werden kann.

Dabei wurde insbesondere die Fragmentation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ ausgewertet, da die Ionentransmission leichterer Spezies wahrscheinlich in dem bisher realisierten Versuchsaufbau nicht optimal umgesetzt ist und es zu Verlusten leichterer Fragment-Ionen kommt. Eine andere Erklärung wäre, dass das allgemein schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis sich insbesondere auf die Messreihen von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ auswirkt, da der experimentelle Dissoziationswirkungsquerschnitt bei diesen beiden Spezies kleiner ist, als bei $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. Dadurch heben sich die beobachteten Fragment-Ionen-Intensitäten kaum vom Untergrundsignal ab und machen eine quantitative Auswertung der Wirkungsquerschnitte unrealistisch. Grundsätzliche Trends, wie die Verschiebung der Schwellenenergie für den Verlust eines Wassermoleküls zu niedrigeren Energien, wenn die Größe der Mutter-Ionen-Spezies zunimmt, konnten dennoch im Vergleich zur Literatur bestätigt werden.

Eine Verbesserung der Ionentransmission leichterer Ionen innerhalb der Kollisionszelle kann möglicherweise durch Variation der RF-Frequenz oder -Amplitude erreicht werden. Beide wurden in den hier vorgestellten Messungen konstant gehalten, genauso wie die Spannungen an der Einzellinse E2, die die Ionen in das TOF-MS überführt. Ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis könnte durch den Umstieg von einem orthogonalen TOF-MS auf einen kontinuierlichen Detektor, wie z.B. einen zusätzlichen Quadrupol als Massendiskriminator, erreicht werden. Bei einem TOF-MS werden einzelne Ionenpakete von Beschleunigungsnetzen zur Detektoreinheit gepulst; die Dauer des Ausschaltsignals der Netze muss lang genug sein, um auch langsamen Ionen den Eintritt in die Beschleunigungsregion zu ermöglichen. Daraus ergibt sich eine Tot-Zeit, in der keine Ionendetektion stattfindet, wodurch die gesamte Messdauer im Vergleich zu einer kontinuierlichen Detektionsstufe erhöht wird. Außerdem werden die Ionenintensitäten aus einer TOF-MS-Messung erst aus der Integration der jeweiligen

Ionenpeaks erhalten. Dafür muss die Basislinie eines jeden Spektrums korrigiert und Integrationsgrenzen für jeden Peak festgelegt werden, sodass sich aus diesem Auswerteverfahren selbst ein Beitrag zum Signal-Rauschen der Dissoziationswirkungsquerschnitte ergibt.

Die Laborsystem-Energieskala wird um die mittlere kinetische Energie der Mutter-Ionen korrigiert, bevor eine Umwandlung der Energieskala in das Massenschwerpunkts-System erfolgt und die experimentellen Wirkungsquerschnitte mit einem theoretischen Modell angepasst werden. Aus der Modellierung der experimentellen Daten von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ wird eine Schwellenenergie von $0,83 \pm 0,10$ eV für den Verlust eines Wassermoleküls bei einer Temperatur von 0 Kelvin ermittelt. Dieser Wert stimmt innerhalb der Unsicherheit mit dem experimentellen Wert von $0,94 \pm 0,05$ eV, gemessen am GIBMS, überein. Es ergibt sich damit eine Bindungsdissoziationsenergie von $79,7 \pm 9,3$ kJ/mol, die ebenfalls gut mit den theoretisch vorhergesagten Werten von 81,0 - 97,5 kJ/mol übereinstimmt. Der größte Anteil an der Unsicherheit in der Bestimmung der Schwellenenergie ergibt sich aus der Messung der mittleren kinetischen Energie der Mutter-Ionen durch die Flugzeit-Methode, da hier eine Unsicherheit in der Flugstrecke von ± 1 cm angenommen wird. Eine genauere Ermittlung der Flugstrecke kann die experimentelle Unsicherheit der Schwellenenergie deutlich reduzieren. Alternativ sollte auch die Bestimmung der mittleren kinetischen Energie der Mutter-Ionen durch eine Abbremsmethode etabliert werden, da diese innerhalb einer Messreihe experimentell einfacher umzusetzen ist und damit zusätzlich die Unsicherheit bezüglich der Ionenflugstrecke eliminiert werden würde. Die Implementierung bedarf jedoch noch einer weiteren Evaluation des Messaufbaus, die innerhalb dieser Arbeit nicht mehr vollzogen werden konnte.

Des Weiteren wurde bei den hier vorgestellten Wirkungsquerschnitten kein Abzug des Fragment-Ionen-Hintergrundsignals vorgenommen, das durch Dissoziation der Mutter-Ionen außerhalb der Kollisionszelle hervorgerufen wird. Es ist zu erwarten, dass ein Abzug die Wirkungsquerschnitte absenkt und die Schwellenenergie der Dissoziation zu höheren Energien verschiebt. Dies würde zu einer besseren Übereinstimmung der hier vorgestellten Ergebnisse mit den Literaturdaten führen. Eine Messung des Hintergrundsignals am selben Messtag, an dem die Kollisionsmessungen durchgeführt werden, ist aktuell apparativ nicht möglich. In dieser Arbeit konnte nur qualitativ gezeigt werden, dass Dissoziationsreaktionen auch außerhalb der Kollisionszelle stattfinden. Eine Implementierung von Hintergrundmessungen, die ohne großen technischen Aufwand durchgeführt werden können, ist daher erstrebenswert.

Eine weitere Optimierung der Messergebnisse kann durch die Verwendung gasart-unabhängiger Druckmessköpfe erreicht werden. Die hier verwendeten Kalt-Kathoden-Messköpfe geben einen Druck aus, der auf das verwendete Stoßgas Krypton korrigiert werden muss. Insbesondere außerhalb der Kollisionszelle ist jedoch zu erwarten, dass auch andere Restgasmoleküle in den Kammern vorhanden sind. Wie hoch die Unsicherheit der Druckmessung ist, kann daher nicht abgeschätzt werden. Alternativ könnten temperatur-korrigierte Kapazitätsmanometer verwendet werden. Der Nachteil dieser Geräte ist jedoch, dass sie sehr empfindlich auf Vibrationen innerhalb der Vakuumkammerwände reagieren, die beispielsweise durch Vorpumpen erzeugt und über die Verbindungselemente übertragen werden. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf die Verwendung solcher Druckmessköpfe bisher verzichtet. Sollten die Vibrationen innerhalb der Kammerwände jedoch durch geeignete bauliche Maßnahme vermindert werden, könnten die Verwendung von Kapazitätsmanometern eine genauere Druckmessung ermöglichen.

Als Letztes wäre eine genauere Evaluation des RIG/Funnel-Aufbaus bezüglich der Iontentransmission sinnvoll. Insbesondere am Übergangsbereich zwischen Funnel und Kollisionszelle scheint es zu Verlusten an Mutter-Ionen zu kommen, da die Erhöhung der Beschleunigungsspannung innerhalb der Kollisionszelle zu einer Erhöhung der Mutter-Ionen-Intensität, gemessen am TOF-MS, führt. Durch das Anlegen niedrigerer Gleichspannungen an den RIG/Funnel-Aufbau könnten die Ionen besser transferiert werden. Allerdings kann es dann auch vermehrt zu Dissoziationen außerhalb der Kollisionszelle kommen. Umso wichtiger wären Hintergrundmessungen, um die Auswirkungen dieses Effekts auf die Messdaten zu korrigieren.

Abschließend lässt sich sagen, dass trotz der noch vorhandenen Verbesserungsmöglichkeiten der Messaufbau grundsätzlich geeignet ist, experimentelle Dissoziationswirkungsquerschnitte und Bindungsdissoziationsenergien zu ermitteln. Die Ergebnisse wurden im Hinblick auf Unsicherheiten und Abweichungen zur Literatur diskutiert und zeigen eine gute Übereinstimmung für die Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ zu $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ und H_2O .

Anhang

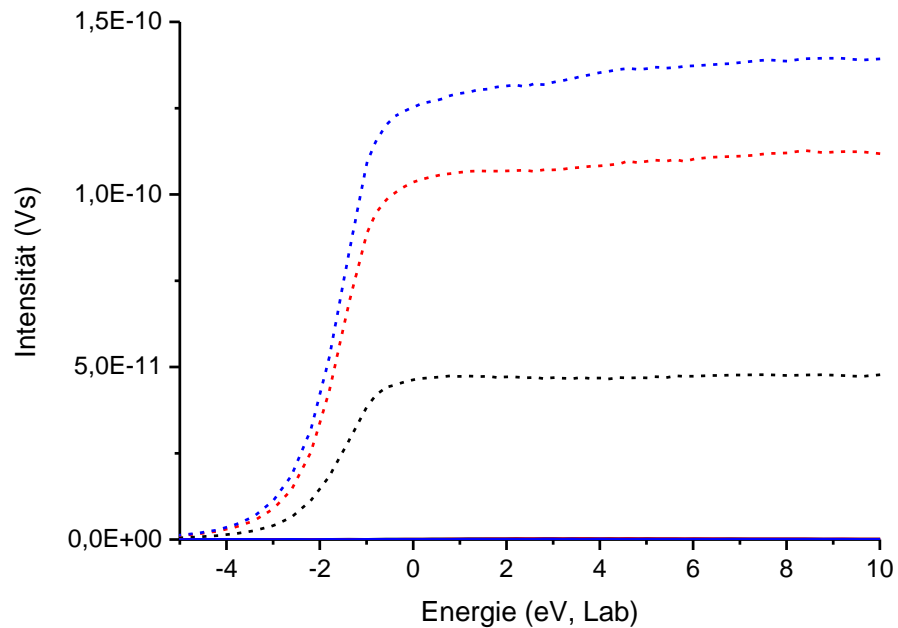


Abbildung 27: Gemittelte Intensitäten der Spezies $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ (gestrichelte Linie) und des dazugehörigen Fragment-Ions FeOH^+ nach dem Verlust eines Wassermoleküls (durchgezogene Linie). Die absoluten Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionzelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt.

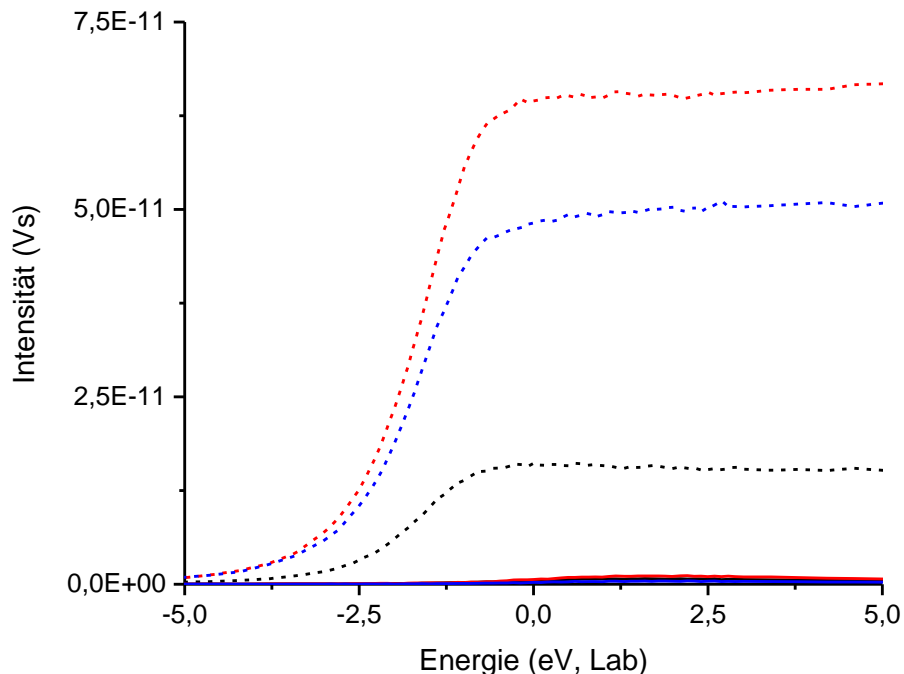


Abbildung 28: Gemittelte Intensitäten der Spezies $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (gestrichelte Linie) und des dazugehörigen Fragment-Ions $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_1$ nach dem Verlust eines Wassermoleküls (durchgezogene Linie). Die absoluten Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionzelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt.

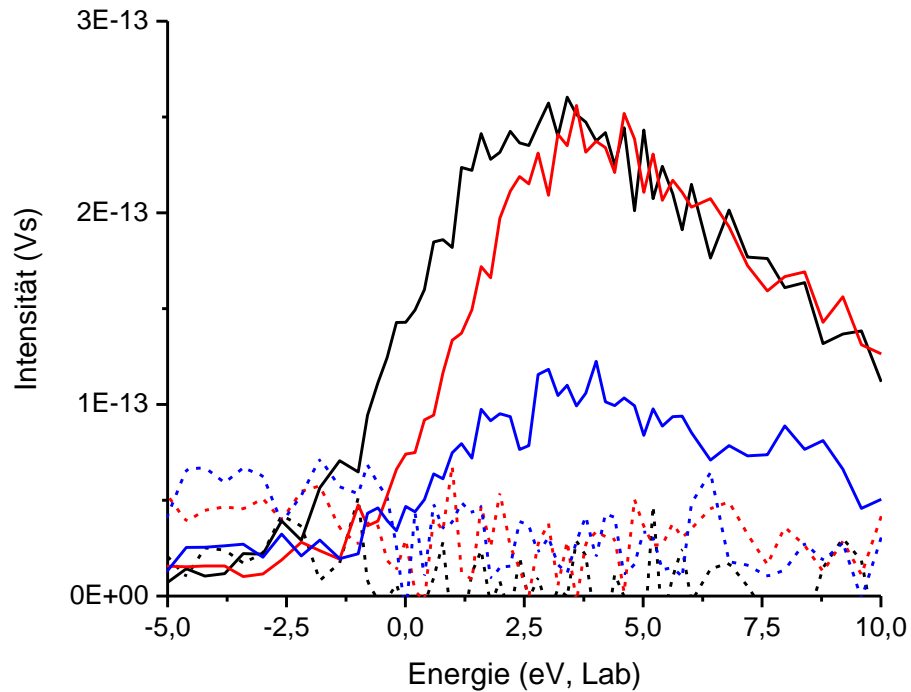


Abbildung 29: Vergrößerte Darstellung der gemittelten absoluten Intensitäten der Fragment-Ionen aus Abbildung 27 (durchgezogene Linie) im Vergleich zu den Intensitäten der Fragment-Ionen bei den dazugehörigen Hintergrundmessungen (gestrichelte Linie). Die Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt.

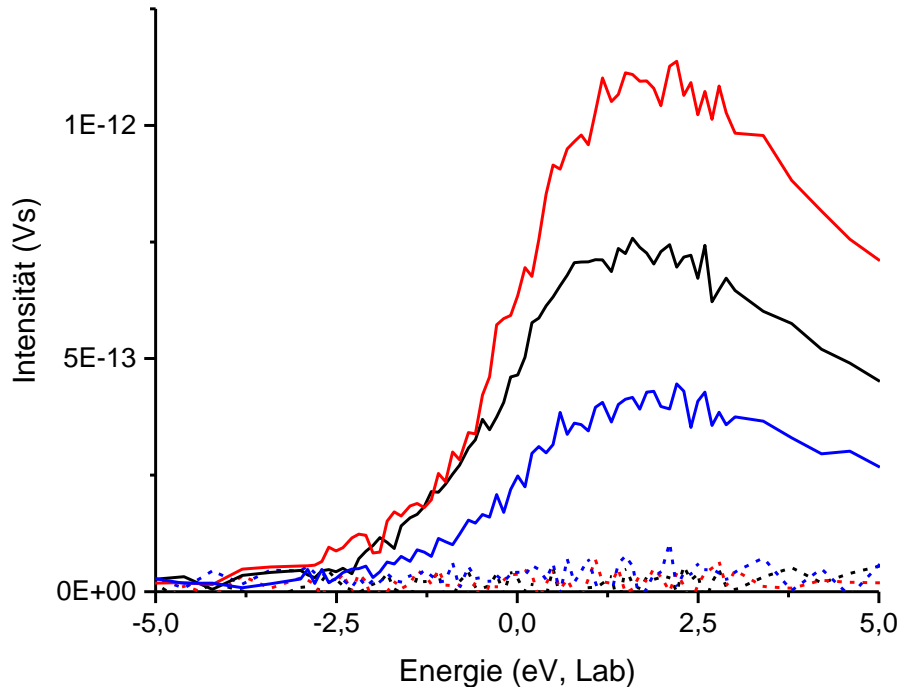


Abbildung 30: Vergrößerte Darstellung der gemittelten absoluten Intensitäten der Fragment-Ionen aus Abbildung 28 (durchgezogene Linie) im Vergleich zu den Intensitäten der Fragment-Ionen bei den dazugehörigen Hintergrundmessungen (gestrichelte Linie). Die Intensitäten sind jeweils für einen Druck innerhalb der Kollisionszelle von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) dargestellt.

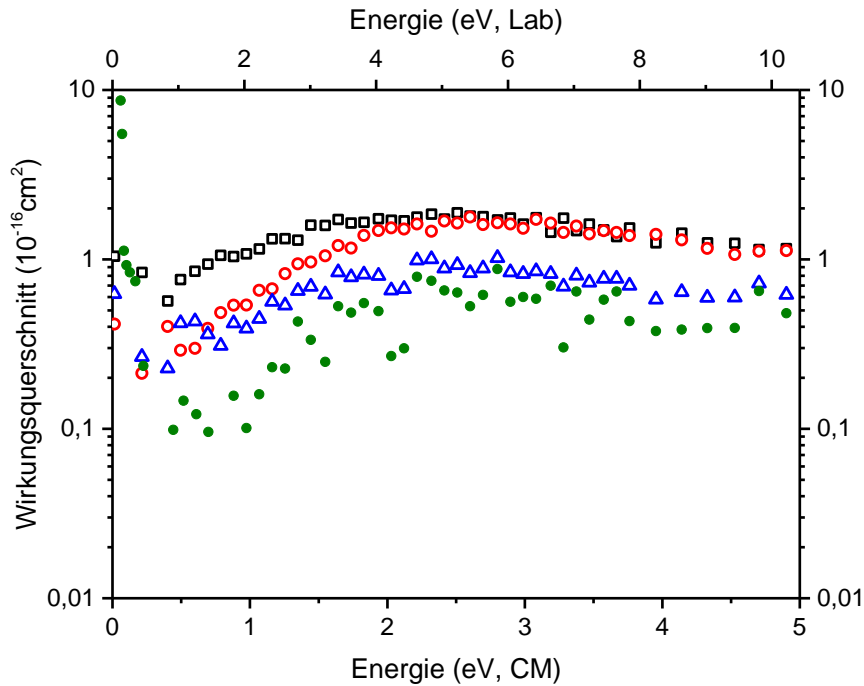


Abbildung 31: Die Dissoziationswirkungsquerschnitte von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ sind für die Drücke $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) innerhalb der Kollisionszelle mit offenen Symbolen dargestellt, während die Extrapolation auf Null-Druck (grün) mit gefüllten Symbolen gezeigt ist. Die untere Skala entspricht der Energie im Massenschwerpunkts-System, während die Energie in der oberen Skala im Laborsystem gegeben ist.

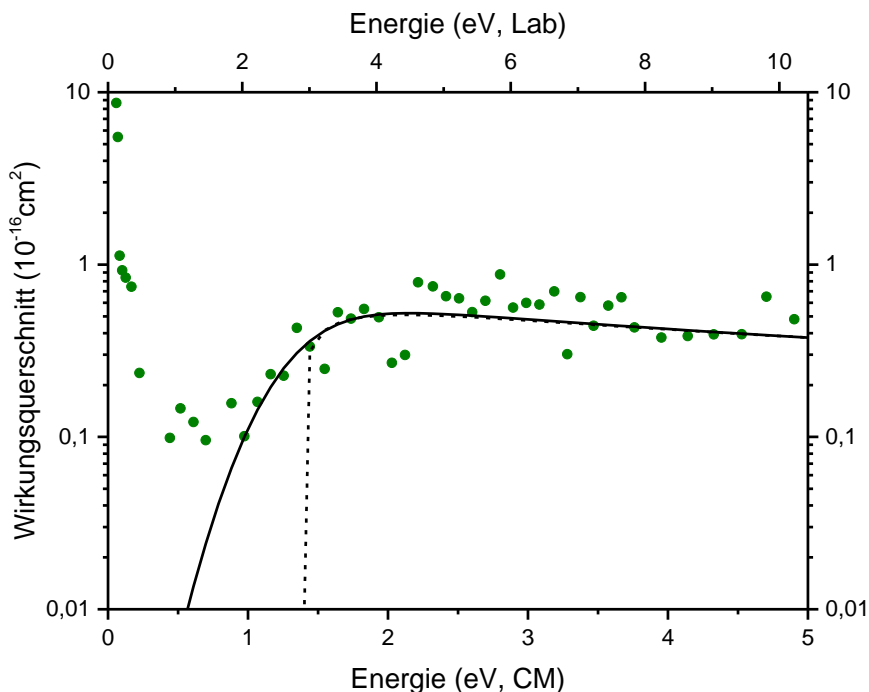


Abbildung 32: Die auf Null-Druck extrapolierten Dissoziationswirkungsquerschnitte (grün) für die Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ werden mit dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Modell angepasst (schwarz, durchgezogene Linie). Dabei werden nur Daten ab 0,5 eV beachtet. Zusätzlich ist der Verlauf der aus dem Modell extrapolierten Wirkungsquerschnitte bei 0 K dargestellt (schwarz, gestrichelte Linie).

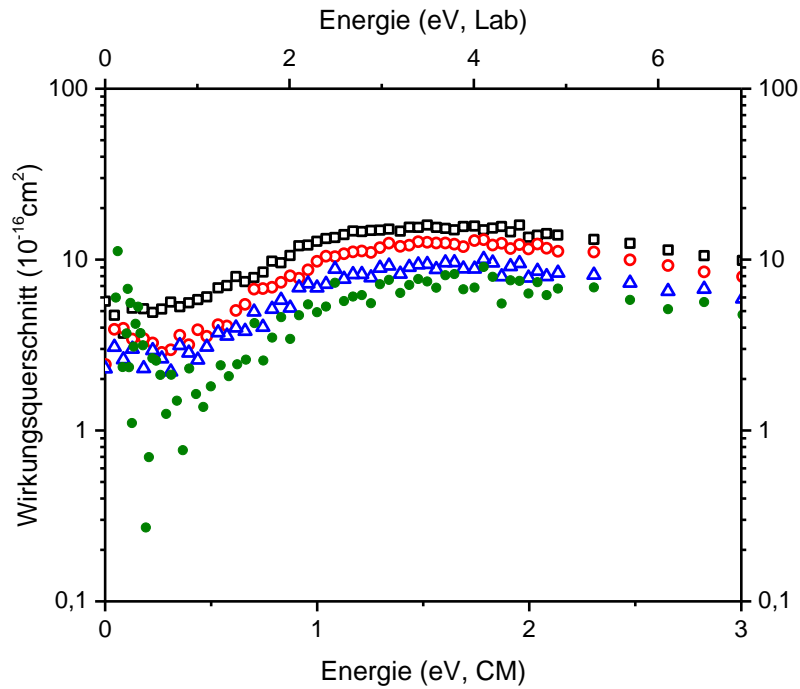


Abbildung 33: Die Dissoziationswirkungsquerschnitte von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ sind für die Drücke $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (schwarz), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar (rot) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mbar (blau) innerhalb der Kollisionzelle mit offenen Symbolen dargestellt, während die Extrapolation auf Null-Druck (grün) mit gefüllten Symbolen gezeigt ist. Die untere Skala entspricht der Energie im Massenschwerpunkts-System, während die Energie in der oberen Skala im Laborsystem gegeben ist.

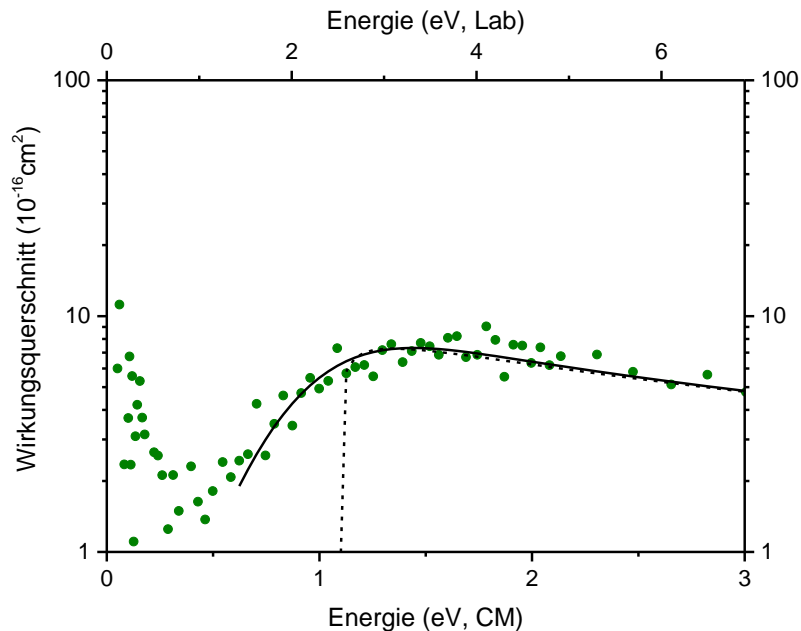


Abbildung 34: Die auf Null-Druck extrapolierten Dissoziationswirkungsquerschnitte (grün) für die Dissoziation von $\text{FeOH}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ werden mit dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Modell angepasst (schwarz, durchgezogene Linie). Dabei werden nur Daten ab 0,6 eV beachtet. Zusätzlich ist der Verlauf der aus dem Modell extrapolierten Wirkungsquerschnitte bei 0 K dargestellt (schwarz, gestrichelte Linie).

Literaturverzeichnis

- [1] P. W. Atkins and J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4th ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 5th ed. Berlin: de Gruyter, 2002.
- [3] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford: Oxford University Press, 2005.
- [4] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 2011.
- [5] K. K. Murray, R. K. Boyd, M. N. Eberlin, G. John Langley, L. Li, and Y. Naito, "Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)," *Pure Appl. Chem.*, 2013.
- [6] L. Sleno and D. A. Volmer, "Ion activation methods for tandem mass spectrometry," *J. Mass Spectrom.*, vol. 39, no. 10, pp. 1091–1112, 2004.
- [7] K. M. Ervin and P. B. Armentrout, "Translational energy dependence of $\text{Ar}^+ + \text{XY} \rightarrow \text{ArX}^+ + \text{Y}$ ($\text{XY} = \text{H}_2, \text{D}_2, \text{HD}$) from thermal to 30 eV c.m.," *J. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 1, pp. 166–189, 1985.
- [8] E. de Hoffmann and V. Stroobant, *Mass Spectrometry*, 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [9] R. Blümel, C. Kappler, W. Quint, and H. Walther, "Chaos and order of laser-cooled ions in a Paul trap," *Phys. Rev. A*, vol. 40, no. 2, pp. 808–823, 1989.
- [10] J. D. Prestage, A. Williams, L. Maleki, M. J. Djomehri, and E. Harabetian, "Dynamics of charged particles in a Paul radio-frequency quadrupole trap," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 23, pp. 2964–2967, 1991.
- [11] V. L. Ryjkov, X. Zhao, and H. A. Schuessler, "Simulations of the rf heating rates in a linear quadrupole ion trap," *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 71, no. 3, p. 033414, 2005.
- [12] F. Muntean and P. B. Armentrout, "Guided ion beam study of collision-induced dissociation dynamics: integral and differential cross sections," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 3, pp. 1213–1228, 2001.
- [13] R. M. Moision and P. B. Armentrout, "An electrospray ionization source for thermochemical investigation with the guided ion beam mass spectrometer," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 18, no. 6, pp. 1124–1134, 2007.
- [14] J. E. Carpenter, C. P. McNary, A. Furin, A. F. Sweeney, and P. B. Armentrout, "How Hot are Your Ions Really? A Threshold Collision-Induced Dissociation Study of Substituted Benzylpyridinium 'Thermometer' Ions," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 28, no. 9, pp. 1876–1888, 2017.
- [15] A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101st ed. de Gruyter: Berlin, 1995.
- [16] R. Chang, *Physical Chemistry with Application to Biological Systems*, 2nd ed. Macmillan Publishing Co., Inc.: New York, 1981.
- [17] H. Kleeberg, Ed., *Interactions of Water in Ionic and Nonionic Hydrates*. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [18] O. Sander and P. B. Armentrout, "Hydration energies of iron hydroxide cation: A guided ion beam and theoretical investigation," *J. Phys. Chem. A*, vol. 123, no. 8, pp. 1675–1688, 2019.

-
- [19] P. B. Armentrout, K. M. Ervin, and M. T. Rodgers, "Statistical Rate Theory and Kinetic Energy-Resolved Ion Chemistry: Theory and Applications," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 41, pp. 10071–10085, 2008.
- [20] C. Lifshitz, R. L. C. Wu, T. O. Tiernan, and D. T. Terwilliger, "Negative ion-molecule reactions of ozone and their implications on the thermochemistry of O₃-," *J. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 1, pp. 247–260, 1978.
- [21] J. S. Steinfeld, Jeffrey I., Francisco and W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice-Hall: NJ, 1989.
- [22] R. G. Gilbert and S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*. Blackwell Scientific: London, 1990.
- [23] D. G. Truhlar, B. C. Garrett, and S. J. Klippenstein, "Current Status of Transition-State Theory," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 31, pp. 12771–12800, 1996.
- [24] T. Baer and W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*. Oxford: New York: Oxford University Press, 1996.
- [25] R. A. Coates and P. B. Armentrout, "Binding energies of hydrated cobalt hydroxide ion complexes: A guided ion beam and theoretical investigation," *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 6, p. 64305, 2017.
- [26] A. F. Sweeney and P. B. Armentrout, "Guided Ion Beam Studies of the Collision-Induced Dissociation of CuOH+(H₂O)_n (n = 1–4): Comprehensive Thermodynamic Data for Copper Ion Hydration," *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 44, pp. 10210–10222, 2014.
- [27] J. Laskin and C. Lifshitz, *Principles of mass spectrometry applied to biomolecules*, 1st ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [28] P. B. Armentrout, "Statistical modeling of sequential collision-induced dissociation thresholds," *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 23, p. 234302, 2007.
- [29] T. Beyer and D. F. Swinehart, "Algorithm 448: Number of Multiply-restricted Partitions," *Commun. ACM*, vol. 16, no. 6, pp. 379–, 1973.
- [30] S. E. Stein and B. S. Rabinovitch, "On the use of exact state counting methods in RRKM rate calculations," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 1, pp. 183–188, 1977.
- [31] S. E. Stein and B. S. Rabinovitch, "Accurate evaluation of internal energy level sums and densities including anharmonic oscillators and hindered rotors," *J. Chem. Phys.*, vol. 58, no. 6, pp. 2438–2445, 1973.
- [32] S. K. Loh, D. A. Hales, L. Lian, and P. B. Armentrout, "Collision-induced dissociation of Feⁿ⁺ (n=2-10) with Xe: Ionic and neutral iron binding energies," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 10, pp. 5466–5485, 1989.
- [33] D. A. Hales, L. Lian, and P. B. Armentrout, "Collision-induced dissociation of Nbⁿ⁺ (n = 2 - 11): bond energies and dissociation pathways," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 102, no. 3, pp. 269–301, 1990.
- [34] P. B. Armentrout, "Kinetic energy dependence of ion-molecule reactions: Guided ion beams and threshold measurements," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 200, no. 1–3, pp. 219–241, 2000.
- [35] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
- [36] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789,

1988.

- [37] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, 1994.
- [38] C. W. B. Jr. and H. Partridge, "A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 5, pp. 1788–1791, 1995.
- [39] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8822–8824, Jun. 1986.
- [40] C. Møller and M. S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems," *Phys. Rev.*, vol. 46, no. 7, pp. 618–622, 1934.
- [41] J. Čížek, *On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [42] G. D. Purvis and R. J. Bartlett, "A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples," *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 4, pp. 1910–1918, 1982.
- [43] G. E. Scuseria, C. L. Janssen, and H. F. Schaefer, "An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations," *J. Chem. Phys.*, vol. 89, no. 12, pp. 7382–7387, 1988.
- [44] G. E. Scuseria and H. F. Schaefer, "Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)?," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 7, pp. 3700–3703, 1989.
- [45] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, "A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, no. 1, pp. 51–57, 2004.
- [46] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010.
- [47] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory," *J. Comput. Chem.*, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465, 2011.
- [48] T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 2, pp. 1007–1023, 1989.
- [49] R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison, "Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions," *J. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 9, pp. 6796–6806, 1992.
- [50] N. B. Balabanov and K. A. Peterson, "Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc-Zn," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 6, p. 64107, 2005.
- [51] S. F. Boys and F. Bernardi, "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors," *Mol. Phys.*, vol. 19, no. 4, pp. 553–566, 1970.
- [52] K. Jousten, Ed., *Handbuch Vakuumtechnik*, 12th ed. Wiesbaden: Springer-Verlag, GmbH, 2018.
- [53] Pfeiffer Vacuum GmbH, "Betriebsanleitung PKR 251." 2017.

-
- [54] Pfeiffer Vacuum GmbH, "Betriebsanleitung IKR 360, IKR 360 C, IKR 361, IKR 361 C." 2015.
- [55] Waters Corporation, "ZMD User's Guide, Issue 2," Milford.
- [56] R. T. Kelly, A. V Tolmachev, J. S. Page, K. Tang, and R. D. Smith, "The ion funnel: Theory, implementations, and applications," *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 29, no. 2, pp. 294–312, 2010.
- [57] Q. Yu, Z. Diao, K. Ni, X. Qian, F. Tang, and X. Wang, "Design and study of an atmospheric pressure ion funnel by computer simulations," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 29, no. 11, pp. 1055–1061, 2015.
- [58] Waters, "Travelling wave (T-Wave™): Waters," 2019. [Online]. Available: https://www.waters.com/waters/en_US/Travelling-wave-%28T-Wave%29-/nav.htm?cid=134663694&locale=en_US. [Accessed: 26-Jul-2019].
- [59] W. C. Wiley and I. H. McLaren, "Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 26, no. 12, pp. 1150–1157, 1955.
- [60] A. Macion, "Automatisierung einer Apparatur zur Bestimmung von Bindungsdissoziationsenergien," Technische Universität Darmstadt, 2019.
- [61] S. van der Walt, S. C. Colbert, and G. Varoquaux, "The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation," *Comput. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 2, pp. 22–30, 2011.
- [62] P. Virtanen *et al.*, "SciPy 1.0--Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python," *arXiv e-prints*. 2019.
- [63] J. D. Hunter, "Matplotlib: A 2D Graphics Environment," *Comput. Sci. Eng.*, vol. 9, no. 3, pp. 90–95, 2007.
- [64] A. Savitzky and M. J. E. Golay, "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures," *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639, 1964.
- [65] A. Savitzky, "A Historic Collaboration," *Anal. Chem.*, vol. 61, no. 15, pp. 921A-923A, 1989.
- [66] D. R. Carl, R. M. Moision, and P. B. Armentrout, "In-Source Fragmentation Technique for the Production of Thermalized Ions," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 20, no. 12, pp. 2312–2317, 2009.
- [67] N. Aristov and P. B. Armentrout, "Collision-induced dissociation of vanadium monoxide ion," *J. Phys. Chem.*, 1986.
- [68] D. A. Hales and P. B. Armentrout, "Effect of internal excitation on the collision-induced dissociation and reactivity of Co₂⁺," *J. Clust. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 127–142, 1990.

