

**Wechselwirkungen von Atom- und Molekülstrahlen mit
Schwefelsäure-Grenzflächen im Temperaturbereich von
210 bis 240 K.
Experimentelle Entwicklung und Anwendung.**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen
vorgelegt von

Dipl. Chem. Ulrich Scharfenort
aus Duisburg

Essen, im Juni 2007

Tag der Disputation:

05.09.2007

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Axel Schönbacher

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Zellner
Prof. Dr. Eckart Hasselbrink

"The reasonable man tries to adapt to the universe. The unreasonable man tries to adapt the universe to himself. Therefore any progress originates from the unreasonable man."

George Bernard Shaw

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Zellner auf Anregung durch Herrn Dr. Peter Behr. Beiden möchte ich meinen besonderen Dank dafür aussprechen, dass sie mir die Bearbeitung dieses neuen, aufregenden und vielfältigen Themas ermöglichten.

Der Degussa-Stiftung danke ich für die Gewährung eines Promotions-Stipendiums, sowie der Flughafen-Frankfurt-Main-Stiftung (heute: Erich-Becker-Stiftung) für die Gewährung einer Sachmittelbeihilfe.

Mein Dank gilt natürlich auch den Mitarbeitern des Arbeitskreises für die vielen hilfreichen Diskussionen. Dirk Gründer und Jürgen Leistikow sowie den anderen Mitarbeitern der Werkstätten danke ich für die Hilfe bei der Lösung kleinerer und größerer technischer Probleme.

Schließlich danke ich meiner Familie für die vorbehaltlose Unterstützung meines Studiums, welche in dieser Doktorarbeit gipfelt.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. EXPERIMENTELLE ANORDNUNG UND METHODEN	6
2.1. AMS-Quellenkammer	8
2.2. Zwischenvakuumkammer 1	11
2.3. Streukammer	12
2.4. Zwischenvakuumkammer 2	15
2.5. Detektionskammer	16
2.6. Messmethoden	18
2.7. Messstrategien	22
2.8. Erzeugung und Reinheit der verwendeten Chemikalien	23
3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	27
3.1. Die Bildung von Überschall-AMS	27
3.2. Thermodynamische Eigenschaften gekühlter Schwefelsäure	30
3.3. Modelle der Streuung an fluiden Grenzflächen	33
3.4. Thermalisierung und Desorption	35
3.5. Grundlagen der Auswertung	38
4. ERGEBNISSE	40
4.1. Kalibrierung des Massenspektrometers und der Chopper	41
4.2. Desorptionsexperimente	47
4.2.1. Desorption von D ₂ O von der D ₂ SO ₄ - Grenzfläche	48
4.2.2. Desorption von D ₂ O von der Grenzfläche einer ternären (D ₂ O/D ₂ SO ₄ /Hexanol) Mischung	54
4.3. Streuexperimente	47
4.3.1. Bestimmung der Eingangs-Translations-Energien	57
4.3.2. Inelastische Streuung an Schwefelsäuregrenzflächen	61
4.3.3. Thermalisierung an Schwefelsäuregrenzflächen	74
4.3.4. Solvatation in der Schwefelsäure	88
4.3.5. Reaktionen in der Schwefelsäure	94
5. ATMOSPHERISCHE RELEVANZ	100
6. ZUSAMMENFASSUNG	104
7. LITERATUR	109
8. ANHANG	118

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND BEZEICHNUNGEN

a	Wasseraktivität [-]
A	Fläche [m ³]
AMS	Atom- und Molekülstrahlen
A _x	Debye-Hückel Wärmekapazitätsparameter
B _y	Temperaturabhängiger Modell-Parameter
c	Schallgeschwindigkeit in dem gewählten Medium [m/s]
CERS	Cavity-Enhanced Raman Scattering
c _p	Wärmekapazität bei konstantem Druck [J/(K mol)]
c _v	Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen [J/(K mol)]
CW	Contineous Wave
d	Düsendurchmesser [m]
d _{Loch}	die gesamte Öffnungsgröße [m]
d _{Post}	Abstand von Post-Chopper und Ionisationsfeld des QMS [m]
d _{Pre}	Abstand von Pre-Chopper und Flüssigkeitsreservoir [m]
d _{Target}	Abstand von Flüssigkeitsreservoir und Ionisationsfeld des QMS [m]
DSP	Drehschieberpumpe
E	Feldachsenspannung
E _{fin}	Translationsenergie eines Teilchens [kJ/mol]
E _{IS}	Translationsenergie nach der Inelastischen Streuung [kJ/mol]
E _{ST}	Energie welche von der Grenzfläche weg wirkt [kJ/mol]
E _{T,i}	Eingangs-Translations-Energie [kJ/mol]
f _{Exch}	Protonenaustauschrate [-]
f _L	Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels [-]
gfG	Gas-Flüssig-Grenzflächen
HV	Hochvakuum
I	Impuls [g m / s mol]
I _{IS}	Flächenintegral der inelastisch gestreuten Anteil des Flugzeitspektrums
IS	Inelastische Streuung
I _{TD}	Flächenintegral des TD-Anteils des Flugzeitspektrums
I _{Total}	Flächenintegral des gesamten Flugzeitspektrums
I _x	Molenbruch-Ionenstärke
K _N	Knudsenzahl [-]
LIF	LASER Induced Fluorescence
M	Molmasse [g/mol]
M ₁	Molmasse eines Teilchens [g/mol]
M ₂	Molmasse eines Teilchens [g/mol]
Ma	Mach-Zahl [-]
M _G	Molmasse des Grenzflächenteilchens [g/mol]
M _L	Molmasse des leichten Gases [g/mol]
M _S	Molmasse des schweren Gases [g/mol]
n	Exponent der Cosinusgleichung [-]
ÖDP	Öldiffusionspumpe
P(E _{fin})	Wahrscheinlichkeitsverteilung [-]
p(H ₂ O)	Dampfdruck von Wasser [Pa]
p(H ₂ O) ^o	Dampfdruck von reinem Wasser [Pa]
PSC	Polare Stratosphärenwolken (Polar Stratospheric Cloud)
P _{TD}	Wahrscheinlichkeitsverteilung des TD-Anteils [-]
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
R	allgemeine Gaskonstante [J / mol K]
r _{Scheibe}	Radius der Chopper-Scheibe [m]
SAM	Schwefelsäuremonohydrat

SAT	Schwefelsäuretetrahydrat
SEV	Sekundär-Elektronen-Vervielfacher
SFG	Sum Frequency Generation
ST	Grenzflächenspannung
SW	Schwefelsäure-Wasser
$s(\Theta)$	Verteilungsfunktion der Cosinus-Gleichung [-]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
t_{200}	Normierungsfaktor des Maximums eines Flugzeitspektrums [s]
t_{Chopper}	Zeitliche Verschiebung des Maximums der Flugzeitverteilung [s]
T_D	Düsentemperatur
TD	Thermalisierung-Desorption
TMP	Turbomolekularpumpe
TOF	Time-Of-Flight
t_{QMS}	Flugzeit durch das Massenspektrometer [s]
T_r	Anpassungsparameter [K]
T_R	Referenztemperatur [K]
T_S	Temperatur der Grenzfläche [K]
U	Umdrehungsgeschwindigkeit der Chopper-Scheibe
UHV	Ultrahochvakuum
U_y	Temperaturabhängiger Modell-Parameter
$v_{(IS, TD)}$	Geschwindigkeit der Teilchen der Flugzeitverteilung [m/s]
v	Geschwindigkeit eines Körpers [m/s]
V	Energie welche ein Teilchen in Richtung der Grenzfläche beschleunigt [kJ/mol]
v_{Beam}	Geschwindigkeit der Teilchen vor dem Stoß mit der Grenzfläche [m/s]
V_y	Temperaturabhängiger Modell-Parameter
WB	Wasser-Baffle
WKP	Wälzkolbenpumpe
W_y	Temperaturabhängiger Modell-Parameter
x_i	Molenbruch der Ionen [-]
x_L	Molenbruch des Lösungsmittels [-]
x_S	Molenbruch des schweren Gases [-]
α	Massen-Akkommodations-Koeffizient [-]
α_y	Koeffizient bei der Bestimmung des Partialdrucks von Wasser
γ	Aufnahme-Koeffizienten [-]
κ	Verhältnis der Wärmekapazitäten [-]
λ	mittlere freie Weglänge [m]
Ψ	Normierungsfaktor [-]
ϕ	Phasendurchtritts-Koeffizient
ρ	Koeffizient [-]
μ	Massenverhältnis zwischen Gasphasen und Grenzflächenteilchen [-]
θ	Gesamtwinkel zwischen Einfalls- und Ausfallsflugrichtung [°]
Θ	Winkel zwischen Grenzflächennormaler und Strahlengang in Richtung QMS [°]
ω	Ausschnittsfläche

1. Einleitung

Adsorptions- und Desorptionsprozesse sind wesentliche Schritte für Reaktionen von Gasen an Grenzflächen oder im Bulk von Flüssigkeiten, die aber längst nicht komplett verstanden sind [Rettner et al., 1989; Waclawik et al., 1999]. Für schnelle Reaktionen mit gelösten Gasmolekülen kann der vorherige Phasentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Auch die Struktur der Flüssigkeitsgrenzfläche ist schlechter charakterisiert als die Oberfläche von Festkörpern [Leal et al., 1999]

Die Gas-Flüssig-Grenzflächen (gfG) sind für Reaktionen in der Atmosphäre, bei industriellen chemischen Prozessen, aber auch z.B. für die Atmung von Lebewesen von Belang [Adamson und Gast, 1997]. Zugleich ist die Flüssigphase von den drei Aggregatzuständen die am wenigsten charakterisierte. Es gibt keine einfache Gesetzmäßigkeit, die das Verhalten von Flüssigkeiten komplett erklärt, wie z.B. die allgemeine Gasgleichung für die Gase. Die Bulkeigenschaften dagegen werden durch empirische Gleichungen beschrieben. [Kenyon et al., 1993]

Bei der Untersuchung der Lösung von Gasen in Flüssigkeiten bedarf es sowohl Informationen über die Lösungsprozesse in die Flüssigkeit, als auch über die Grenzflächenzusammensetzung im Verhältnis zum Volumen der Flüssigkeit. Auch die Wechselwirkungseigenschaften, d.h. ob die Grenzflächenteilchen zum Beispiel hydrophob oder hydrophil sind, verändert den Lösungsprozess. Prinzipiell kann sogar die Struktur der Flüssigkeitsatome/-moleküle einen Einfluss auf das Lösungsverhalten haben. Die experimentelle Untersuchung der Interaktion zwischen Gasen und Flüssigkeitsgrenzflächen stellt dabei eine besondere Herausforderung an den experimentellen Aufbau dar. Zudem müssen die Eigenschaften der Grenzfläche konstant gehalten werden können, um eine gute Charakterisierung zu ermöglichen [Worsnop et al., 1989].

Diverse Methoden helfen Einblicke in die Prozesse in und an Flüssigkeiten zu erhalten. Mit der Knudsen-Zelle lässt sich der Verlust von Teilchen (Atome und Moleküle) aus der Niederdruckgasphase beobachten [Iraci et al., 2002]. Die Beobachtung geschieht allerdings nicht direkt an der Grenzfläche, sondern man verfolgt die ein- und ausgehenden Massenflüsse, so dass immer eine Summe von Einzelreaktionen betrachtet wird. Gleiches gilt für Strömungsreaktoren (Coated Wall

Flow Tube, Wetted Wall und Droplet Train) Flow Tubes, in denen ein Gasstrom über eine Grenzfläche geleitet und dabei die Verlusten untersucht werden [Morita et al., 2004]. Mit Methoden wie "Cavity-Enhanced Raman Scattering" (CERS) und "LASER Induced Fluorescence" (LIF) können Informationen über die Zusammensetzung nahe der Grenzfläche und die mittlere Temperatur von z.B. Tropfen binärer Alkohol-Wasser-Gemische bestimmt werden [Hopkins und Reid, 2006]. Die "Sum Frequency Generation" (SFG) wird ebenfalls zur Untersuchung von Flüssigkeitsgrenzflächen verwendet [Varga et al., 2005]. Diverse elektronenspektroskopische Methoden werden angewandt, um Strukturinformationen über die Atome und Moleküle in den Grenzflächenschichten zu erhalten [Kondow und Mafune, 2000]. Um allerdings gleichzeitig Einblicke in die reaktiven Prozesse an der Grenzfläche und in deren Struktur zu erhalten, bedarf es anderer Messmethoden. Eines dieser Untersuchungsverfahren für die Beobachtung von Flüssigkeitsgrenzflächen stellen die Atom- bzw. Molekülstrahlen (AMS) dar [z.B.: Morris et al., 2000; Behr et al. 2001].

Das erste Mal wurde im Jahre 1911 von Dunoyer über die Entstehung von AMS berichtet. Eine der ersten bahnbrechenden Entdeckungen, an der die AMS-Methode beteiligt war, ist heute unter dem Namen Stern-Gerlach-Versuch aus den 1920er Jahren bekannt [Estermann, 1975]. In den frühen 1930er Jahren wurden AMS Streuexperimente an Nicht-Alkalihalogenid-Oberflächen dazu verwendet, das de Broglie Postulat zu erhärten [Weinberg, 1974]. Ein weiterer Name, der mit AMS verbunden ist, ist Ahmed H. Zewail, welcher 1987 das erste Mal über Femtosekunden-Experimenten berichtete, in denen auch AMS, allerdings als Reaktionsmedium, verwendet wurden [Dantus et al., 1987; Zewail, 2003]. Zu dem ist die Streuung von AMS an Festkörpern ein mittlerweile etabliertes Verfahren zur Charakterisierung von Reaktionsprozessen an Festkörperoberflächen und der Oberflächenstruktur selber [Kleyn, 2003].

Über erste Streuversuche an Flüssigkeitsgrenzflächen mit der AMS-Methode wurde bereits 1959 berichtet. Damals untersuchten Hurlbut und Beck das Streuverhalten von Stickstoffmolekülen und Argonatomen an flüssigen Metallgrenzflächen aus Gallium und Indium [Muis und Manson, 1997]. Balooch et al. [1984, 1984a, 1986] sowie Olander et al. [1986] beschäftigten sich in den 1980er Jahren mit dem Streu- und Reaktionsverhalten von Chlormolekülen an den flüssigen und festen Metallgrenzflächen von Indium, Blei, Bismut und Zinn in Temperaturbereichen von

300 bis 900 K. Ebenfalls in diesen Zeitraum fällt eine Veröffentlichung über die Streuung von metastabilen Heliumatomen an Formamid [Keller et al., 1986].

Im Jahr 1991 fanden weitere AMS-Untersuchungen an Flüssigkeitsgrenzflächen den Weg in die Literatur. Dabei wurde allerdings nicht mit flüssigen Metallen experimentiert, sondern an den schwerflüchtigen organischen Substanzen Squalan und Krytox 1506, einem perfluorierter Polyether. Gestreut wurden Neon, Xenon und Schwefelhexafluorid [Saecker et al., 1991]. Auch andere Gase (Methan, Ammoniak, Deuteriumoxid und Iod-Moleküle) wurden an den Grenzflächen organischer Flüssigkeiten auf ihr Streuverhalten untersucht [Saecker und Nathanson, 1993]. Ähnliche Experimente wurden wenig später an flüssigen Metallen durchgeführt [Kenyon et al., 1993].

1995 berichteten Klassen und Nathanson [1995] erstmals über Untersuchungen an Schwefelsäure-Wasser-Gemischen (SW-Gemisch). Das Streuverhalten von Argon, Propan, Propen, Dimethylether, Ethanol und Ameisensäure stand im Fokus dieser Messungen. Es wurde über Experimente an Flüssigkristallen [Randall et al. 1996] und sogar an den schwer präparierbaren Eisgrenzflächen [Wong und Kay, 1996] berichtet. Ringeisen et al. [2002] schildern die Auswirkungen einer Zugabe von NaOH in Glycerin auf das Streuverhalten der binären Lösung.

Obwohl das binäre SW-Gemisch nicht komplett charakterisiert ist, ging die Gruppe um Nathanson [Ryan und Nathanson, 2002; Lawrence et al., 2005] schon zu ternären Gemischen über. Dabei wurde dem binären SW-Gemisch zum Beispiel noch ein organischer Alkohol zugesetzt, um die Auswirkungen auf die Grenzfläche zu studieren.

Aufbauend auf den Arbeiten der Gruppe um Nathanson [Morris et al., 2000; Behr et al., 2001] an einem undotierten SW-Gemisch wurden AMS im Rahmen dieser Arbeit erstmals angewendet, um Effekte auf atomarer bzw. molekularer Ebene an einer binären SW-Flüssigkeitsgrenzfläche, abhängig von der Temperatur und der Säurekonzentration systematisch zu untersuchen. Diese Streuexperimente, unter Verwendung von AMS, an fluiden Grenzflächen stellen eine ausgezeichnete Methode dar, Informationen über die Grenzflächendynamik zu erhalten. Man gewinnt Einblicke in Prozesse wie die Thermalisierung an der Grenzfläche, Lösungsvorgänge, Grenzflächenstruktur und Reaktionen in örtlicher und zeitlicher Auflösung [Behr et al., 2001].

Der Grund warum diese tiefgehende Methode zur Analyse der Grenzfläche zunächst nur wenig Verbreitung fand, war weitestgehend apparativer Natur, da zur Handhabung von Flüssigkeiten ein wesentlich komplexerer und aufwendigerer experimenteller Aufbau als bei Festkörpern nötig ist. Zudem sind bei der Analyse der Grenzflächeninteraktion von modulierten AMS schnelle "Sensoren" und Computer notwendig, um die AMS-Flugzeitspektren zu erfassen und aufzuzeichnen. Diese enthalten Informationen in Bezug auf die Grenzflächenstruktur und -interaktion mit Teilchen und helfen folgende Punkte zu klären:

- Adsorption bzw. Desorption von Gasen an bzw. von der Grenzfläche.
- Durchtritt durch die Phasengrenze ins Flüssigkeitsvolumen.
- Diffusion und Reaktion an der Grenzfläche bzw. im Volumen.

Die schwierige Handhabung von Flüssigkeiten im Hochvakuum (HV; 10^{-3} - 10^{-7} mbar) oder im Ultrahochvakuum (UHV; 10^{-7} - 10^{-12} mbar) erlaubt bisher nur die Verwendung ausgesuchter flüssiger Systeme. Aus diesem Grund musste auch in dieser Arbeit sehr sorgfältig ausgewählt werden, welche Systeme einen hinreichend geringen Dampfdruck haben, so dass die AMS nicht durch Gasphasenstöße beeinträchtigt werden.

Das Schwefelsäure-Wasser-Gemisch (SW-Gemisch) eignet sich ideal, da bei niedrigen Temperaturen die Schwefelsäure einen äußerst geringen Dampfdruck aufweist und zudem über eine gute Charakterisierung von Parametern wie der Viskosität des binären Gemisches und des Dampfdrucks des Wassers aus dem Gemisch verfügt.

Das binäre Gemisch von H_2SO_4 und H_2O hat eine große Relevanz in der Atmosphärenchemie. Als wesentlicher Bestandteil von polaren Stratosphärenwolken (PSC), innerhalb atmosphärenchemischer Prozesse, beeinflusst die Schwefelsäure heterogen den Ozonhaushalt [Seinfeld und Pandis, 1998].

Auch bei der Herstellung der Schwefelsäure und bei ihrer industriellen Verwendung spielen Phasentransportvorgänge (Gas / Flüssigkeit) eine Rolle. Das Lösungsverhalten von SO_2 in Schwefelsäure ist von Interesse, da SO_2 bei der Metallherstellung, bei der Schwefelsäureproduktion und auch bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe als Nebenprodukt entsteht. Durch Adsorption in Schwefelsäure

wäre ein Rückgewinnung möglich [Zhang et al., 1998]. Konzentrierte Schwefelsäure wird verwendet, um Schwefel aus H_2S zurück zu gewinnen. Diese Reaktion spielt deswegen u.a. im Abgasrecycling der chemischen Industrie eine Rolle [Wang et al., 2002; Wang et al., 2004]. In Nassmetallurgischen Verfahren, wie der Auslaugung von Zink, ist die Lösung von Sauerstoff in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure von Interesse. In dem Prozess wird Zinksulfid zu Zinksulfat oxidiert, wobei davon ausgegangen wird, dass Sauerstoff und damit auch dessen Lösung in Schwefelsäure einen entscheidenden Prozessschritt darstellt [Kaskiala und Salminen, 2003]. Bei der Herstellung von Methansulfonsäure spielt die Azidität des Lösungsmittel eine Rolle und die besten Ausbeuten erhält man in Schwefelsäure. Zur Lösung von Methan und SO_3 in der Schwefelsäure sind hierbei die Gaslösungsprozesse von entscheidender Bedeutung [Mukhopadhyay und Bell, 2002].

Ziel der Promotion ist es, neben der Erarbeitung einer experimentellen Methode auch Informationen sowohl über fluide Grenzflächen als auch über ihre Wechselwirkung mit Gasphasenteilchen zu gewinnen und zu quantifizieren.

Das Potential der AMS-Methode ist groß. Mit einzelatomarer bzw. -molekularer Auflösung kann eine statistische Verteilung der Interaktionen gewonnen werden. Dabei ergeben sich z.B. durch winkelabhängige Messungen Informationen über die Grenzflächenzusammensetzung. Bei binären oder polynären Flüssigkeiten ist dies durch die Variation der Zusammensetzung möglich. Unter Verwendung von reaktiven Substanzen sind auch die Reaktionen im Bulk wie der Protonenaustausch oder die Solvation auflösbar. Diese Punkte sollen in den nachfolgenden Kapitel anhand ausgewählter Substanzen exemplarisch gezeigt werden.

2. Experimentelle Anordnung und Methoden

Ein wesentlicher Teil dieser Promotionsarbeit ist der Aufbau und der Test der neu aufgebauten AMS-Anlage. Die Grundlagen der hier vorgestellten experimentellen Methode wurde in der Gruppe von G. M. Nathanson in den USA entwickelt. Da die Methode überarbeitet wurde, wird detaillierter auf das Grundprinzip der Anlage sowie Verbesserungen gegenüber den Vorgängermodellen [Morris et al., 2000; Behr et al., 2001] eingegangen. Diese Verbesserungen bzw. Neuerungen, welche in den Aufbau eingefügt wurden, sorgen für eine höhere Effizienz, Empfindlichkeit und Sicherheit bei der Anlagenführung.

Zuerst wird in diesem Kapitel der Gesamtaufbau der Apparatur erläutert sowie kurz die Besonderheiten der einzelnen Kammern dargelegt.

In Abbildung 2.1. ist der gesamte Aufbau zur Durchführung der Experimente schematisch dargestellt. Die Geometrie der Anlage und die Pumpleistungen sind so berechnet, dass innerhalb einer vertretbaren Messzeit bzw. genügend hoher Messintensität, Streuexperimente an fluiden Grenzflächen durchgeführt werden können.

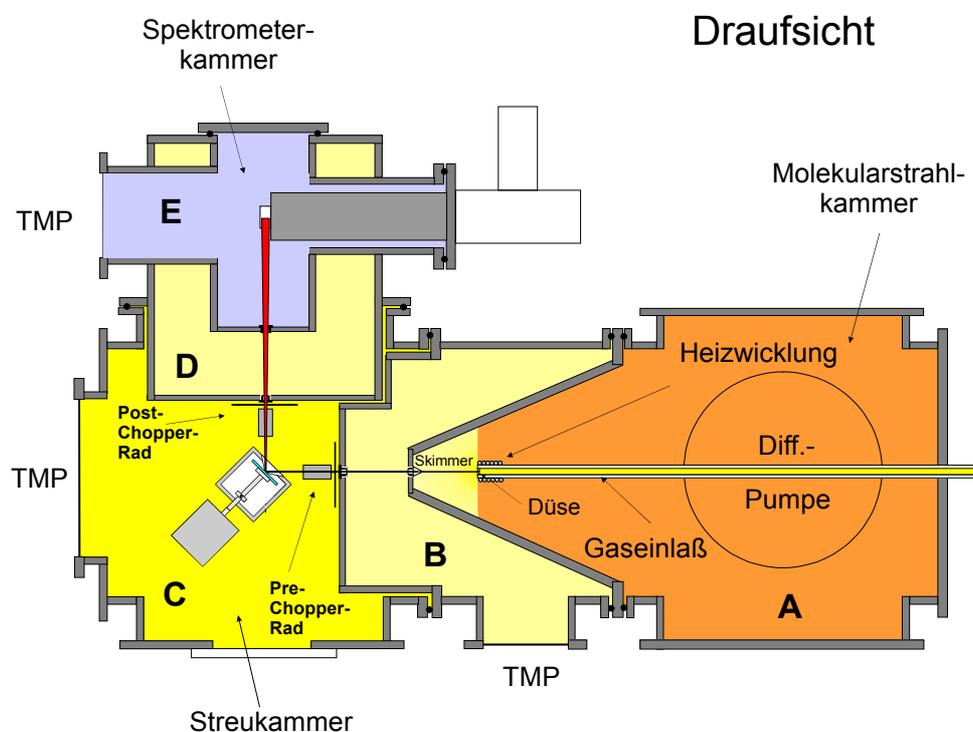


Abb. 2.1. - Experimenteller Aufbau von der Erzeugung des Molekularstrahls (A) über die Streukammer (C) zum Massenspektrometer (E).

Die Anlage besteht aus fünf Kammern, drei Hauptkammern (A, C und E) und zwei Zwischenvakuumkammern (B und D). Die Zwischenvakuumkammern dienen zum Abpumpen der durch Effusion aus den Kammern A, C und E austretenden Gasteilchen. Dies führt zur Verbesserung des Messsignals, da Störungen der AMS vermindert werden. Des Weiteren wird der Hintergrunddruck dabei ebenfalls reduziert.

In der AMS-Quellenkammer werden durch adiabatische Expansion Teilchenstrahlen erzeugt. Der Druck im Gaseinlass liegt dabei um einen Faktor von etwa 10^6 höher (1 bar zu 10^{-3} mbar) als in der Molekularstrahlkammer. Durch Temperierung der Sondenspitze (Düse) lässt sich die Eingangs-Translationsenergie der Teilchen variieren. Die Messungen sind in Kapitel 4.3.1. zu finden.

Nach der Expansion wird ein Teil der Strahlen durch den Skimmer abgetrennt und weiter zur Streukammer geleitet. Dort rotiert zur Erzeugung des Schwefelsäurefilms ein mit goldbeschichtetes Messingrad durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Teflonwanne. Um Verdampfungsverluste zu verringern, befindet sich die Wanne in einem abgedichteten Titangehäuse. Dieses Flüssigkeitsreservoir ist samt Motor in der Ebene drehbar gelagert, wodurch unterschiedliche Strahleingangswinkel möglich sind. Der Gesamtwinkel zwischen ein- und ausgehenden Strahlen bleibt dabei aufgrund des experimentellen Aufbaus stets bei 90° .

Je nach Mess-Modus wird der Teilchenstrahl vor (Pre-Chopper) oder nach (Post-Chopper) dem Flüssigkeitsreservoir von einer Chopper-Scheibe in Teilchenpulse moduliert. Mit dem nach dem Flüssigkeitsreservoir eingebauten Post-Chopper kann die Translationsenergie der von der Grenzfläche desorbierenden Teilchen bestimmt werden. Vor dem Flüssigkeitsreservoir befindet sich der Pre-Chopper, mit dessen Hilfe die Verweilzeit der Teilchen in Lösung bestimmbar ist.

Die Teilchen werden im Massenspektrometer in Abhängigkeit der Flugzeit detektiert. Die Kammern sind darauf ausgelegt, in der Spektrometerkammer (Kammer E) ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis zu erzeugen.

Die gesamte Anlage wird durch Sensoren überwacht, damit im Fall eines Stromausfalls oder eines gezielten Herunterfahrens ein möglichst geringer Schaden entsteht.

2.1. AMS-Quellenkammer

In der Kammer A (Abbildung 2.1.1.) werden die AMS (Atom- und Molekül-Strahlen) erzeugt, indem aus einer Edelstahlsonde durch eine Düse von 0.1 mm Durchmesser das zu messende Gas adiabatisch expandiert wird. Zur Erzeugung der AMS herrschen innerhalb der Sonde Drücke von 0.5 - 6 bar absolut. In der Kammer liegen die Drücke im Betriebszustand um die 1×10^{-3} mbar. Der Abstand zwischen Düse und Skimmer beträgt ~ 10 cm. Der Druck in der Edelstahlsonde lag zumeist über 1 bar. Dies dient dazu, um einerseits ein Eindringen von Raumluft und damit Verunreinigungen zu verhindern. Andererseits wird dadurch die zur Erzeugung eines Molekularstrahls notwendige Druckdifferenz von mindestens einem Faktor 10^{-5} hergestellt.

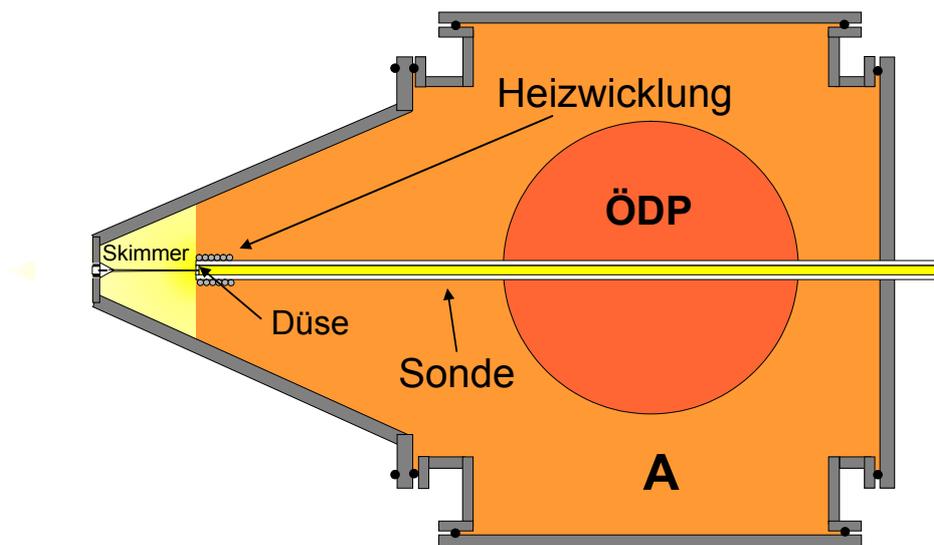


Abb. 2.1.1. - Aufbau der AMS-Quellenkammer (Kammer A) in der Draufsicht.

Die Sondenspitze ist von 20 °C bis 200 °C beheizbar, um AMS von unterschiedlicher mittlerer Energie und möglichst schmalbandiger Energieverteilung zu erzeugen sowie gegebenenfalls eine Dimerbildung zu verhindern. Eine Neuerung zur verbesserten Translationsenergiekontrolle ist die Kopplung der Temperaturmesswerte an eine Steuerelektronik, wodurch auch eine automatische Regelung und Temperaturkonstanz über einen längeren Zeitraum möglich ist.

Es wurden mehrere Düsen getestet, wobei sich die gekauften nicht sonderlich von den selbst hergestellten unterschieden. Bei der mikroskopischen Vermessung der Düse kam sogar der Eindruck auf, dass die selbstgemachten etwas symmetrischer als die gekauften waren.

Bei der adiabatischen Expansion (die theoretische bzw. mathematische Behandlung findet sich in Kapitel 3.1.) aus der Düse entstehen AMS mit einer räumlichen Ausdehnung entsprechend einer cosinusartigen Verteilung. Durch die adiabatische Expansion geht die Rotations- und Vibrationsenergie der Moleküle umgewandelt, so dass nur die Translationsenergie verbleibt. Der Skimmer schält aus den AMS die Mittleren in Richtung des Flüssigkeitsreservoir heraus.

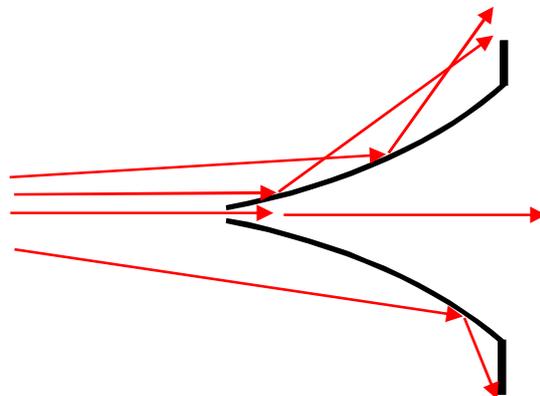


Abb. 2.1.2. - Funktionsweise des Skimmers in AMS.

Die Geometrie des Skimmers ist so ausgelegt, dass eine Beeinträchtigung der AMS durch gestreute Teilchen vermieden werden kann. Die Funktionsweise des Skimmers ist in Abbildung 2.1.2. schematisch verdeutlicht. Die Position des Skimmers in Kammer A ist in der Abbildung (2.1.1.) auf der linken Seite zu erkennen.

In Tabelle 2.1.1. sind die technischen Daten der AMS-Quellenkammer zusammengestellt. Dabei wird durch die Abkürzungen direkt Bezug auf die vorangehende Abbildung genommen. Die Pumpleistungen sind so dimensioniert, dass sie bei einem Volumenzustrom von 5 mbar L/s durch die Düse einen Druck von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar aufrecht erhalten.

Tabelle 2.1.1.: Technische Daten der AMS-Quellenkammer

Düse	0.1 mm	
Volumen der Kammer	~ 150 L	
Skimmer	1.0 mm	
Drehschieberpumpe DSP 1	Leybold (Sogevac) SV200	200 m ³ h ⁻¹
Wälzkolbenpumpe WKP	Pfeiffer WKP 500	500 m ³ h ⁻¹
Öldiffusionspumpe ÖDP	Leybold Heraeus DI 6C00/10	5000 L s ⁻¹
	mit Wasser-Baffle (WB)	3000 L s ⁻¹
ÖDP Pumpenöl	Pfeiffer Betriebsmittel 71A	
Druckmesskopf	Pfeiffer TPR 280 (1000 - 5·10 ⁻⁴ mbar)	
Basisdruck [mbar]	kleiner 5·10 ⁻⁴ mbar	
Betriebsdruck [mbar]	1·10 ⁻³ - 5·10 ⁻² mbar	

Die Abbildung 2.1.3. zeigt das an die AMS-Quellenkammer angeschlossene Pumpsystem.

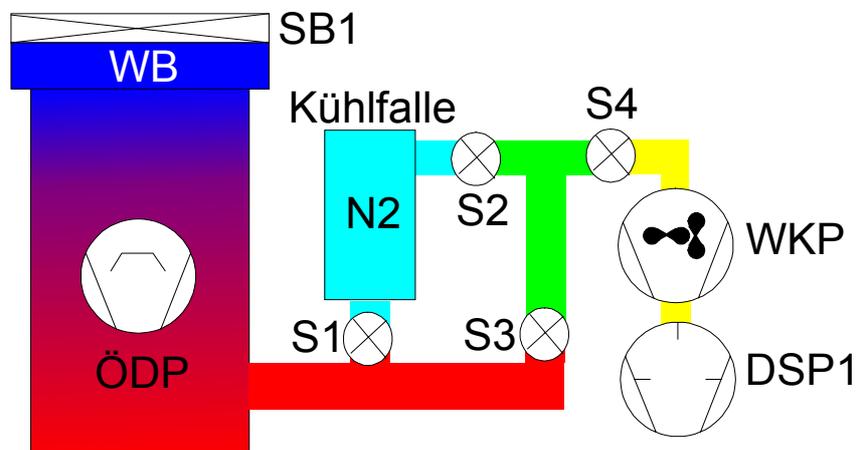


Abb. 2.1.3. - Vorpumpensystem der AMS-Quellenkammer.

Angeschlossen an die Öldiffusionspumpe (ÖDP) sind eine Wälzkolbenpumpe (WKP) und eine Drehschieberpumpe (DSP). Das Grundvakuum $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mbar wird durch die Drehschieberpumpe erzeugt, während die Wälzkolbenpumpe den Druck weiter auf $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ mbar reduziert. Zwischen der WKP und der ÖDP ist eine mit flüssigen N₂ temperierbare Kühlfalle geschaltet, um eine Schädigung der DSP im Falle korrosiver Gase zu verhindern und diese in der Kühlfalle abzuscheiden. Um dem Verschleiß vorzubeugen befindet sich das Spezialöl Anderol 555 in der DSP, wodurch die Entstehung von Ölschlick minimiert wird. Die ÖDP wird mit einem wassergekühltem Baffle (WB) gekühlt, so das kaum Öl in die Quellenkammer gelangen kann. Oberhalb des Baffles ist ein Schließer SB1 angebaut um die Kammer A von der ÖDP bei der Deaktivierung oder im Störfall zu schließen. Zur kompletten Separierung der ÖDP ist auch ein Schieber S4 zwischen ÖDP und WKP.

Damit die Diffusionspumpe auch bei Reinigungsmaßnahmen bzw. dem Ausdampfen der Kühlfalle weiterbetrieben werden kann, existiert ein verschließbarer Bypass (S3), welcher die Kühlfalle umgeht. Dabei ist die Kühlfalle mit Schließer S1 und S2 ebenfalls separierbar.

In Kammer A sind ebenso wie in Kammern C, D und E Flutventile angebracht, durch die die Kammern beim Herunterfahren der Anlage entweder mit Raumluft oder Inertgasen geflutet werden können.

2.2. Zwischenvakuumkammer 1

Zur Verringerung des Hintergrunddrucks dient die direkt hinter der Quellenkammer befindliche Zwischenvakuumkammer (Kammer B). Dadurch kommt es zur Separation von AMS, welche zwar den Skimmer passiert haben, allerdings nicht in der Lage sind, die Blende zur nächsten Kammer zu überwinden, da sie zuvor gegen die Wand nahe der Blende prallen. Diese Teilchen werden abgepumpt und so die Stabilität der AMS gewahrt. Die Distanz zwischen Skimmer und Blende 1 liegt bei 10 cm.

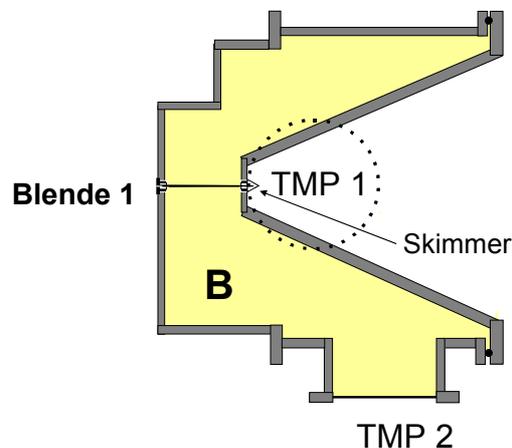


Abb. 2.2.1. - Zwischenvakuumkammer 1 in der Draufsicht.

Die lampenschirmförmige Wand zwischen Kammer A und B hat zum Zweck, dass der Abstand zwischen Skimmer und B1 gering gehalten wird, während trotzdem eine ausreichende Pumpleistung gesichert bleibt. Die Kammer wird von zwei Turbomolekularpumpen (TMP) evakuiert, wodurch der Druck in dieser Kammer im Bereich von etwa 10^{-4} - 10^{-5} mbar im Betriebszustand liegt. Die Pumpleistung ist notwendig, um Störungen der AMS durch Effusion aus den anderen Kammern gering zu halten. Das nötige Vorvakuum erzeugt die Drehschieberpumpe DSP2. Zwischen

der Kammer und der TMP 1 + 2 sind Schließer angebracht, die im Falle eines Versagens und vor der Deaktivierung geschlossen werden. Die Blende B1 ist nur bei deaktivierter und geöffneter Anlage verschließbar. Dies geschah zum Zweck der Minimierung von Verschleiß bei D₂O-Desorptionsexperimenten, da die Sonde dort nicht benötigt wird. Durch Schließen der Blende separiert man Kammer B von Kammer C.

Tabelle 2.2.1.: Technische Daten der Zwischenvakuumkammer 1

Skimmer	1.0 mm	
Volumen der Kammer	~ 30 L	
Blende B1	2.0 mm	
Drehschieberpumpe DSP 2	Leybold TRIVAC (D 65 B CS)	65 m ³ h ⁻¹
Turbomolekularpumpe TMP 1	Pfeiffer TPU 510	500 L s ⁻¹
Turbomolekularpumpe TMP 2	Pfeiffer TPH 330	330 L s ⁻¹
Pumpenöl TMP	Pfeiffer Betriebsmittel F3	
Basisdruck	~ 1·10 ⁻⁶ mbar	
Betriebsdruck	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁵ mbar	

2.3. Streukammer

Nach passieren der Zwischenvakuumkammer erreichen die AMS die Streukammer (Kammer C), das Kernstück der Anlage, in dem das Flüssigkeitsreservoir sitzt. Im Inneren des Flüssigkeitsreservoirs wird der Schwefelsäurefilm gebildet.

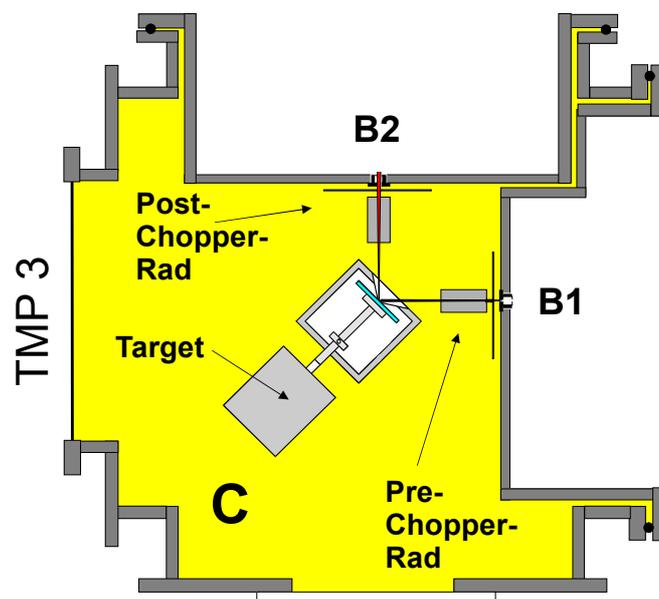


Abb. 2.3.1. - Draufsicht auf die Streukammer.

Die die Blende (B1) passierende AMS treffen nach einer Flugstrecke von ca. 10 cm auf einen sich ständig erneuernden Schwefelsäurefilm (Flüssigkeitsreservoir), mit dem sie auf verschiedene Weisen interagieren können.

Tabelle 2.3.1.: Technische Daten der Streukammer.

Blende B1	2.0 mm	
Volumen der Kammer	~ 120 L	
Flüssigkeitsreservoir-Öffnung	3.0 mm	
Blende B2	4.0 mm	
Drehschieberpumpe DSP 3	Pfeiffer (DUO 030A)	30 m ³ h ⁻¹
Turbomolekularpumpe TMP 3	Pfeiffer (TMH 1600 MPCT)	1380 L s ⁻¹
Druckmesskopf	Pfeiffer (Cold Ion Gauge)	
Druck mit D ₂ SO ₄	~ 10 ⁻⁶ mbar	
Druck ohne D ₂ SO ₄	~ 10 ⁻⁷ mbar	
Kryomat	Thermo Haake P II CT90W	

Die Kammer C, die mit D und E zusammen auf einem drehbaren Sockel montiert ist, kann auf zwei verschiedene Arten mit der Kammer B verbunden werden. Es stehen der Streumodus und der direkte Einschussmodus zur Verfügung. Die experimentellen Techniken werden in Kapitel 2.6. beschrieben

Das Flüssigkeitsreservoir besteht aus unlegiertem Titan, um der verwendeten Schwefelsäure langfristig widerstehen zu können. Die Zersetzung des Titans (Grade 1 3.7024 Thyssen Schulte) ist minimal und nur in Form von leichtem Anlaufen der Oberfläche zu beobachten.

Bei dem von Lednovich und Fenn [1977] entwickelten Verfahren wurde ein Glasrad verwendet. Dieses drehte durch das Flüssigkeitsreservoir, wodurch ein Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche des Rades haften blieb. An diesem Film wurden dann die Streumessungen vorgenommen. Um eine optimale Ausrichtung aller Bestandteile zu gewährleisten, ist allerdings das Fluchten mit einem Laser notwendig, welcher sich besser an einer polierten Metalloberfläche spiegelt. Deswegen wird ein mit Gold beschichtetes Messingrad als Schwefelsäureträger verwendet, wodurch sowohl die Reflektion, als auch die Inertheit dieser Fläche bei moderaten Kosten gewahrt bleiben.

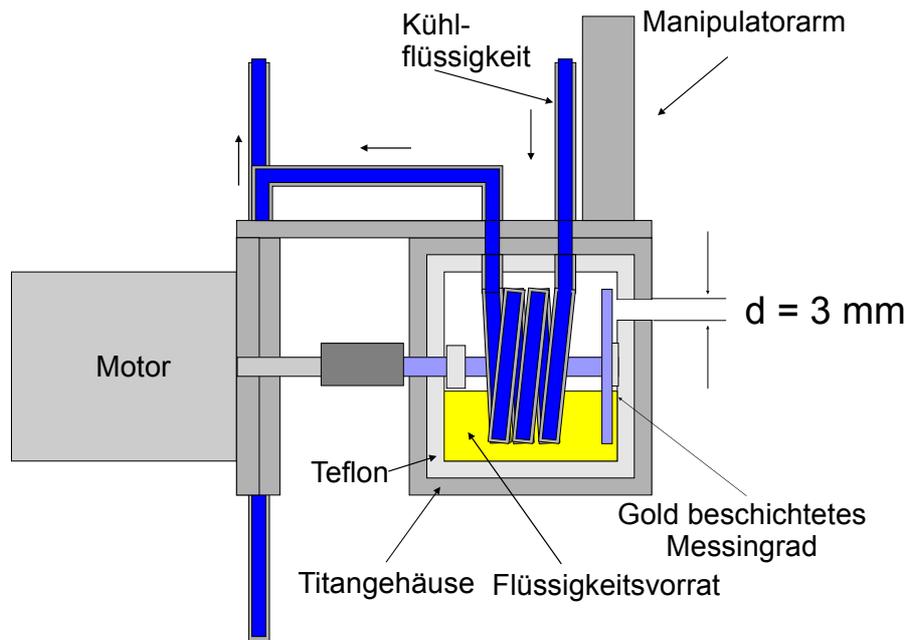


Abb. 2.3.2. - Schematische Seitenansicht des Flüssigkeitsreservoirs.

Damit die Schwefelsäure als unterkühlte Flüssigkeit [Morris et al., 2000] vorliegt, ist das restliche Innere des Gehäuses mit Teflon ausgekleidet. Die Schwefelsäure befindet sich ebenfalls in einer Teflonwanne. Die durch die Wanne laufende Kühlschlangen sind mit Teflonschumpfschlauch überzogen, um auch hier Korrosion zu vermeiden. Die inerte Oberfläche sorgt dafür, dass keine Kristallisationskeime entstehen können. Die Kühlschlangen laufen zuerst durch die Flüssigkeit und im Anschluss durch den Metallblock, an dem der Motor angebracht ist, um auch diesen zu kühlen, da es sonst zu einer Überhitzung aufgrund der im Vakuum nur durch Strahlung stattfindenden Wärmeabfuhr kommen könnte. Um die Torsionskräfte zu vermindern, ist der Motor über eine biegsame Welle mit dem Rad verbunden. Das Metallrad des Flüssigkeitsreservoirs ist über den Schrittmotor mit variablen Geschwindigkeiten drehbar. Während den Experimenten wurde jedoch eine Geschwindigkeit von etwa einer Umdrehung pro Minute beibehalten, da die Umdrehungsgeschwindigkeit bei kurzen Lösungszeiten nur einen geringen Einfluss auf die Messung hat [Muentert et al., 2006]. Durch die Adhäsion der Schwefelsäure-Mischung an der Oberfläche des Rades bildet sich ein Film aus. An diesem Film können die Moleküle gestreut werden. Der Spalt, durch den die Teilchen die auf die Grenzfläche treffen, ist 3 mm hoch. Bei den in Kapitel 4.3.3. vorgestellten winkelabhängigen Messungen wird noch weiter auf den Aufbau des Flüssigkeitsreservoirs eingegangen.

Neben dem Reservoir befinden sich, wie bereits erwähnt, die Chopper in der Streukammer. Sie sind ein wesentlicher Bestandteil der in Kapitel 2.6. erläuterten Messmethode. Der Pre-Chopper ist, dem Strahlengang folgend, im Anschluss an die Blende B1 angebracht. Um Informationen über Solvationszeiten zu erhalten, findet der Pre-Chopper Verwendung, wobei sich das "Pre" auf die Position des Choppers relativ zum Flüssigkeitsreservoir bezieht. Mit dem Post-Chopper wird der "Continuous Wave (CW)"-Strahl im Nachgang zur Grenzfläche gechoppt. Wie bei dem Pre-Chopper ist auch der Post-Chopper eine im Betriebszustand rotierende Scheibe mit zwei Löchern, welche sich dicht vor der Blende B2 zu Kammer D befindet. Die Motorscheiben-Halterung ist so angebracht, dass sich die Chopper-Scheibe möglichst direkt vor der Blende befindet.

Die Chopper-Scheiben werden getrennt voneinander betrieben. Befindet sich die eine in Betrieb, ist die andere auf Durchgang gestellt. Das heißt die Blende und eines der Löcher befinden sich übereinander, so dass die AMS nicht behindert werden. Bei den Motoren handelt es sich um 3-Phasen-Asynchron-Motoren mit einer maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit von 300 Hz. Durch diese besondere Motorenart ist es überhaupt erst möglich, die Chopper im Betriebszustand der Anlage über eine Außensteuerung so genau zu positionieren, dass Blende und die Öffnungen in der Chopperscheibe übereinander liegen und so auf Durchgang gestellt werden.

2.4. Zwischenvakuumkammer 2

Die Anlage ist für Substanzen mit höheren Dampfdrücken wie Flüssigkeiten bis zu einem Druck von etwa 0.01 mbar ausgelegt. Deswegen ist auch die, wie beschrieben, stärkere Turbomolekularpumpe in Kammer C vorhanden. Da aus dem binären Schwefelsäure-Gemisch ständig Wasser entweicht, ist zusätzlich eine erneute Reduzierung des Hintergrunddrucks notwendig, was den Einbau einer weiteren Zwischenvakuumkammer erfordert.

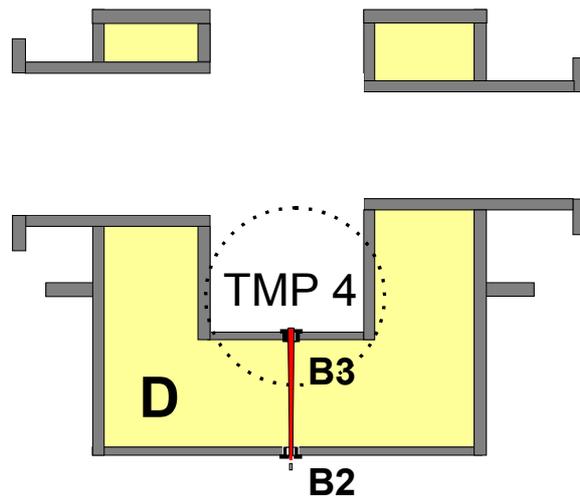


Abb. 2.4.1. - Draufsicht auf die Zwischenvakuumkammer 2 (Markierter Bereich)

Durch diese Vakuumkammer (Kammer D) wird der Druck in der Spektrometerkammer um drei Größenordnungen reduziert. Durch die Reduzierung des durch Wasserverdampfung entstandenen Hintergrunddrucks ergibt sich ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis

Tabelle 2.4.1.: Technische Daten der Zwischenvakuumkammer 2.

Blende B2	4.0 mm	
Volumen	~ 35 L	
Blende B3	5.0 mm	
Drehschieberpumpe DSP 4	Pfeiffer (DUO 016)	16 m ³ h ⁻¹
Turbomolekularpumpe TMP 4	Pfeiffer (TMH 262 U P)	210 L s ⁻¹
HVP Pumpenöl	Pfeiffer (Oil Fluid Reservoir)	
Druckmesskopf	-	
Basisdruck	~ 10 ⁻⁸ mbar	
Betriebsdruck	~ 10 ⁻⁷ mbar	

2.5. Detektionskammer

Die Partikel erreichen nach passieren von Blende B3 das Ionisationsfeld des QMS in der Detektionskammer mit einer Öffnungsweite von 5.0 mm. Die Funktionsweise eines Quadrupol-Massenspektrometers wird hier nicht näher erläutert. Es sei dazu auf Hesse et al. [1991] und Scharfenort [2003] verwiesen.

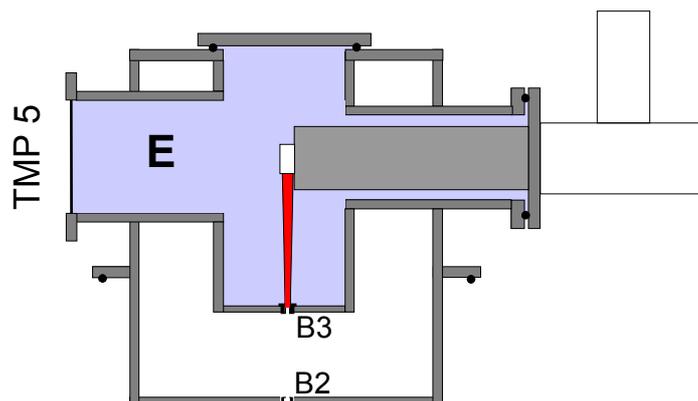


Abb. 2.5.1. - Draufsicht auf die Spektrometerkammer (dunkler Bereich).

In Kammer E herrschen Drücke von $4 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ mbar wenn die Emission des Ionisationsfelds aktiviert ist. Diese vergleichsweise niedrigen Drücke sind notwendig, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Das Verwenden einer ölfreien Vorpumpe verringert Störungen durch Öldämpfe aus den Vorpumpen. Die technischen Daten werden in Tabelle 2.5.1. explizit dargelegt.

Tabelle 2.5.1.: Technische Daten der Spektrometerkammer.

Blende B3	5.0 mm	
Volumen	~ 10 L	
Drehschieberpumpe DSP 5	Varian Triscroll 300	210 L s ⁻¹
Turbomolekularpumpe TMP 5	Pfeiffer (TMU 521 P)	520 L s ⁻¹
HVP Pumpenöl	Pfeiffer (Oil Fluid Reservoir)	
Druckmesskopf	Pfeiffer (Cold Ion Gauge)	
Basisdruck	$1 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-10}$ mbar	
Betriebsdruck	$4 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ mbar bei Emission	
Ionisationsfeld QMS	5.0 mm	
QMS	Quadrupolmassenspektrometer QMG 422	
Messkarte	Multichannel Analyzer MCA-3 Series P7882	

Die Massentrennung erfolgt mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometer QMG 422 (Pfeiffer) und anschließender Detektion mit einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher SEV 217 (Pfeiffer) mit Impulszähltechnik. Der SEV ist von der Nachweisempfindlichkeit her in der Lage, jedes einzelne ionisierte Atom bzw. Molekül aufzulösen.

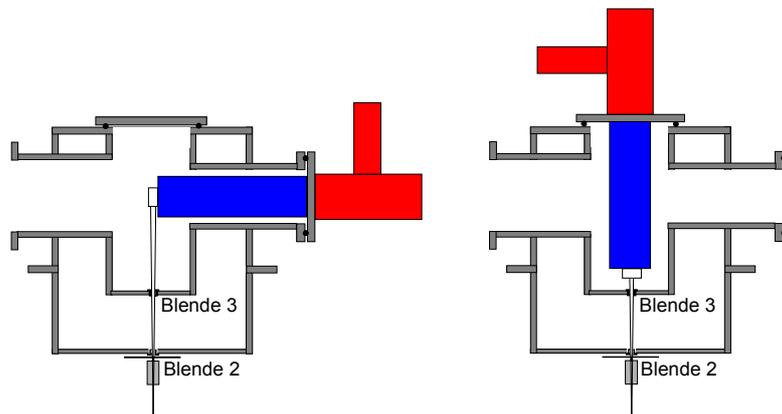


Abb. 2.5.2. - Einbaumöglichkeiten des QMS

Das QMS ist im 90° Winkel eingebaut, allerdings ist auch ein direkter Einschuss möglich (Abbildung 2.5.2.). Das Ionisationsfeld liegt bei direktem Einschuss näher an der Blende 5 (Abstand ~ 10 cm). Allerdings steigt auch der Hintergrund signifikant an, da alle Teilchen, also auch die nicht ionisierten, ins Quadrupolfeld und zum SEV gelangen. Deswegen erfolgte ein Einbau im 90° Winkel. Des Weiteren ermöglicht nur der 90° -QMS-Modus eine optimale Ausrichtung aller Komponenten bei ebenfalls gutem Signal.

2.6. Messmethoden

Der für die verwendete Messmethode relevante Ablauf der geschwindigkeitsabhängigen Separation der Teilchen, findet zwischen den jeweiligen Choppern (Pre/Post) und dem Massenspektrometer statt. Zum leichteren Verständnis wird am Beispiel des Post-Choppers diese Vorgehensweise detailliert behandelt.

Mit dem Post-Chopper wird ein "Continuous-Wave"-Strahl im Nachgang zur Grenzfläche gepulst. Darin sind sowohl die aus dem Bulk kommenden Teilchen, die zuvor nur thermalisierten als auch die gestreuten Teilchen enthalten. Diese passieren den Chopper oder werden an der Chopper-Scheibe in die Kammer C gestreut und abgepumpt. Die bei der Time-Of-Flight (TOF) Messmethode in Kammer D gelangenden Teilchenpulse werden flugzeitabhängig im Massenspektrometer detektiert.

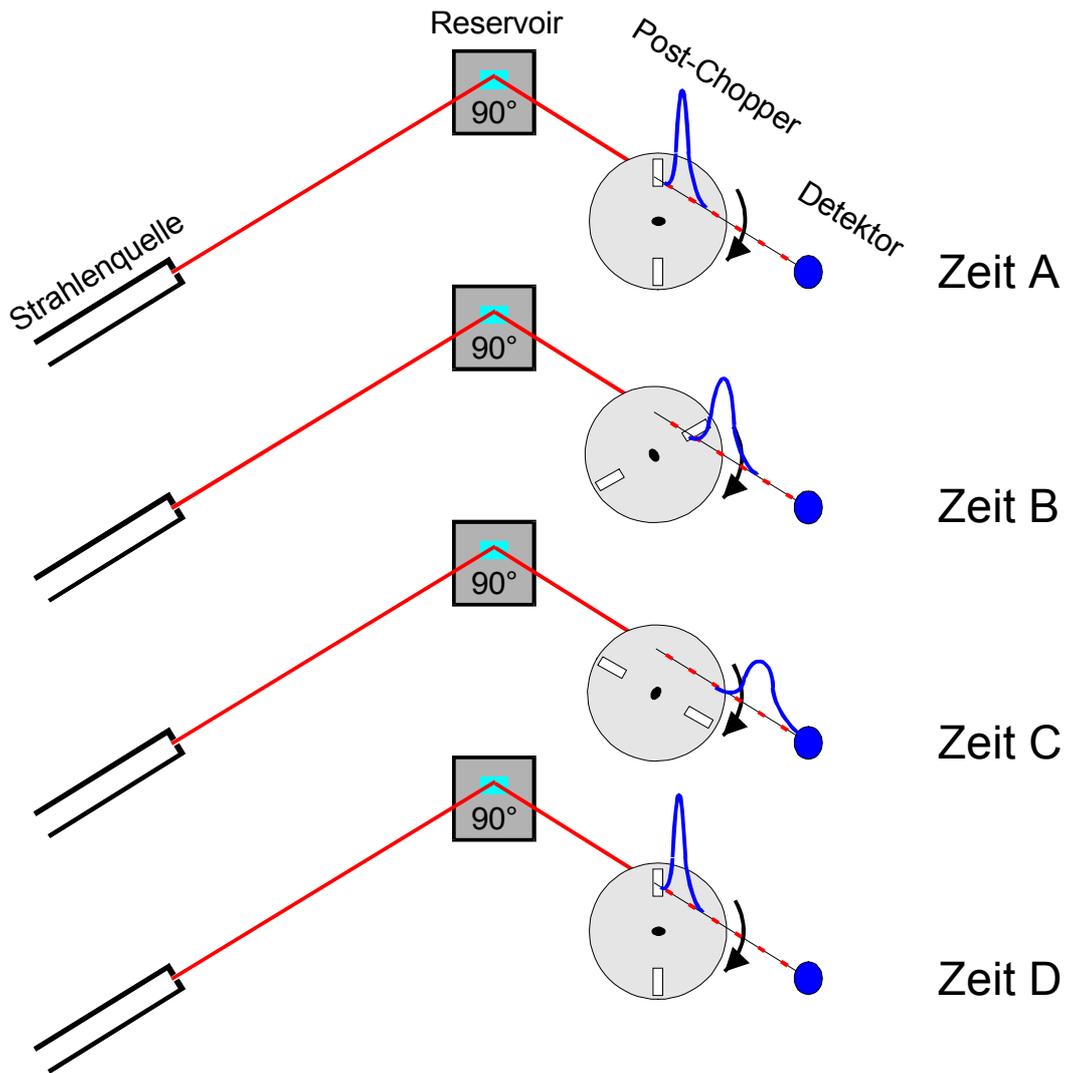


Abb. 2.6.1. - Grundprinzip der TOF Messmethode.

Die Teilchen haben unterschiedliche Translationsenergien, wodurch sich der Puls über die Flugstrecke 28 cm langsam verbreitert und eine gut auflösbare Flugzeitverteilung erhalten wird. Der Teilchenpuls wird dabei im Detektor (Massenspektrometer) nachgewiesen. Die schnelleren Teilchen erreichen den Detektor wesentlich früher als die langsamen. Man erhält eine energetisch bzw. zeitlich aufgelöste Verteilung der Teilchenanzahl.

Die Ausrichtung erfolgt mit dem zuvor erwähnten Laser durch die Abstimmung von Düse, Flüssigkeitsreservoir und QMS-Ionisationsfeld aufeinander. Dies geschieht über einen Laserstrahl, welcher am goldbeschichteten Messingrad des Flüssigkeitsreservoirs gespiegelt wird. Dabei sind der Skimmer und das Ionisationsfeld die Fixpunkte, auf die abgestimmt wird.

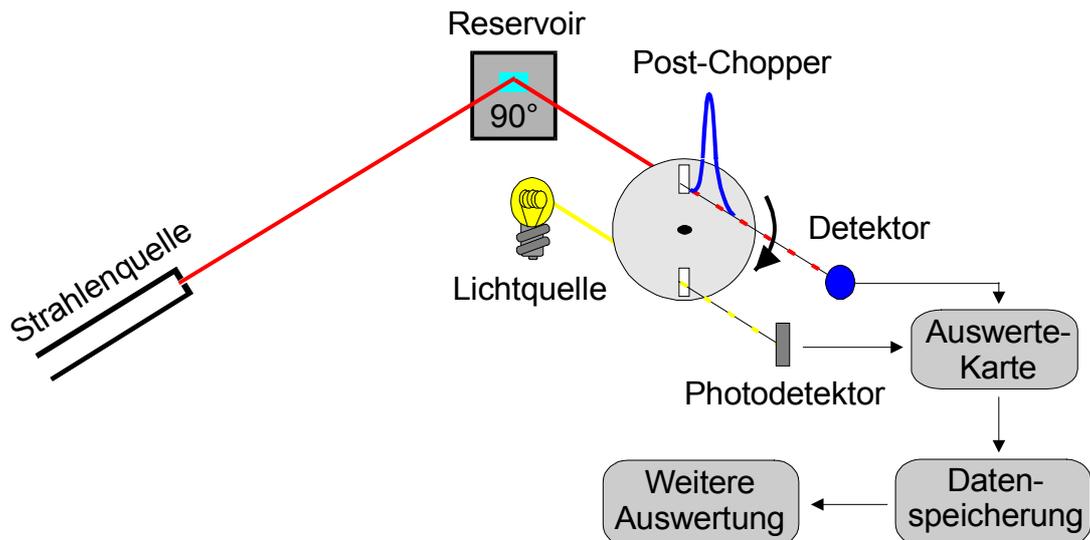


Abb. 2.6.2. Prinzipskizze der Detektionsmethode.

Zeitgleich mit passieren jedes Teilchenpulses wird durch eine Lichtschranke ein Signal ausgelöst. Die Messkarte (MCA-3 Series P7882) im Computer startet das elektronische Zählwerk der Karte und ordnet den einzelnen Zeitintervallen die gemessene Anzahl an Teilchen zu, welche vom QMS über den Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV) registriert wurden. Durch mehrere Messzyklen ergibt sich schließlich ein Gesamtsignal wie es in Abb. 2.6.3. gezeigt wird.

Da die Anzahl in Abhängigkeit des Eintreffens der Teilchen gemessen wird und somit von der Zeit des Fluges abhängt, spricht man von einem Flugzeitspektrum.

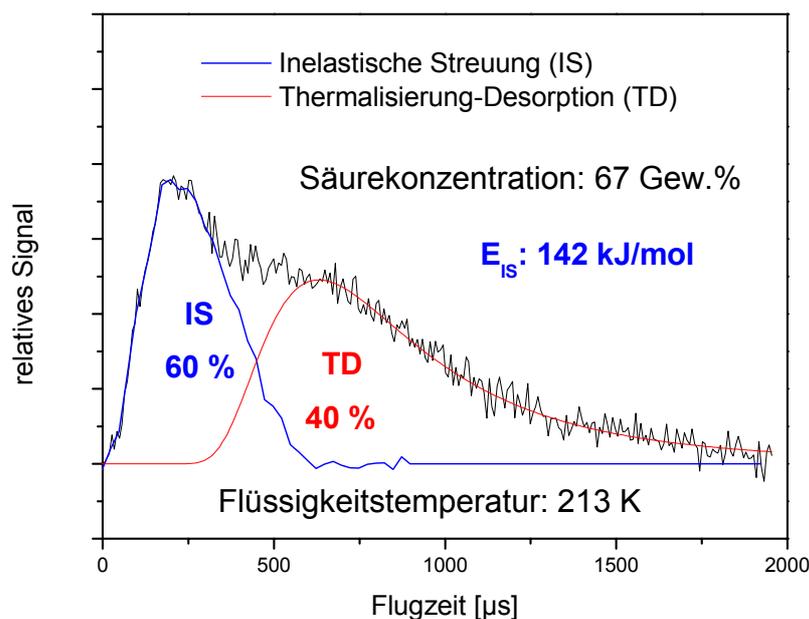


Abb. 2.6.3. Flugzeitverteilung von HCl nach einem Stoß an einer Schwefelsäuregrenzfläche bei 213 K.

In Abbildung 2.6.3. ist eine gemessene Flugzeitverteilung von HCl bei 213 K und 67 Gew.% (D_2SO_4) gezeigt. Aus dem Gesamtsignal wird der Anteil der inelastischen Streuung (IS, blau) und dem Thermalisierungs-Desorptions-Signal (TD, rot) bestimmt. Das IS-Signal entspricht der inelastischen Streukomponente, welche einen Teil ihrer Translationsenergie beim Streuvorgang auf die Grenzfläche überträgt. Das TD-Signal entspricht der Desorption an der Grenzfläche thermalisierter Teilchen, welche eine Geschwindigkeitsverteilung nach Boltzmann aufweisen. Diese Verteilung wird mit Hilfe eines extra für die Auswertung entwickelten Computerprogramms angepasst. Der Programmcode ist im Anhang zu finden.

Zur Bestimmung der Eingangs-Translations-Energie ($E_{T,i}$), also der Translationsenergie, die ein Teilchen vor dem Stoß mit der Grenzfläche hat, wird der experimentelle Aufbau in einer linearen Anordnung ohne Flüssigkeitsreservoir betrieben. Die Kenntnis der $E_{T,i}$ ist von großer Bedeutung für den Vergleich mit den späteren Streuexperimente, da nur so der Energieverlust der Teilchen bezüglich der inelastischen Streuung bestimmbar ist.

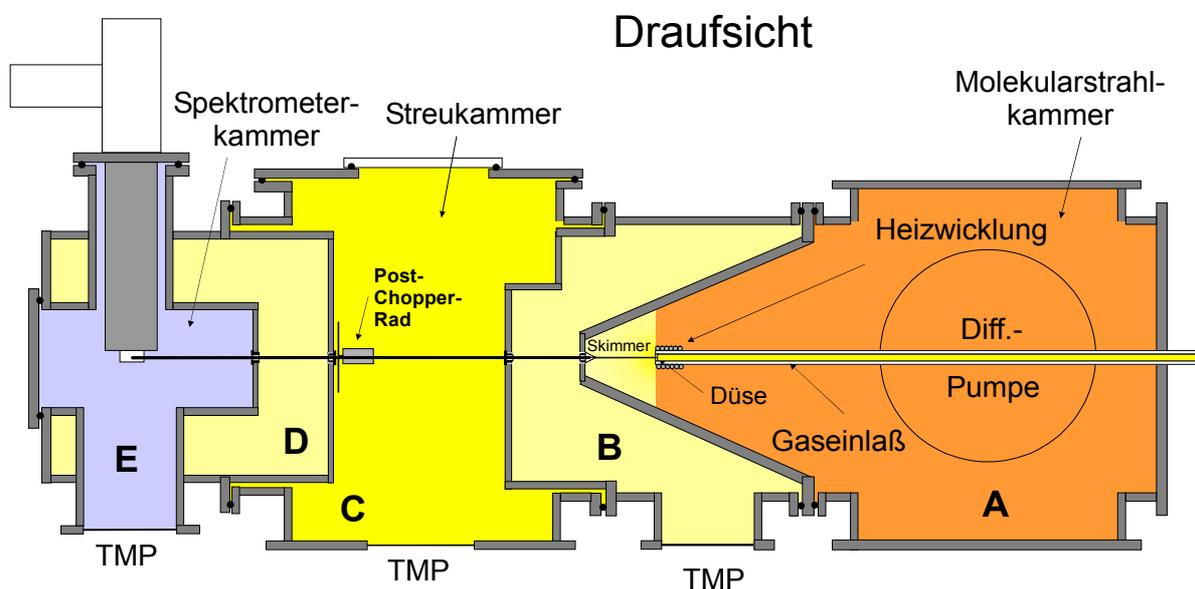


Abb. 2.6.4. - Lineare Anordnung zur Bestimmung der Eingangs-Translationsenergie.

Die Modulation des Molekularstrahls durch den Chopper ermöglicht es, die Flugzeit, und daraus über den Zusammenhang $E = \frac{1}{2}mv^2$ die Translationsenergie zu bestimmen. Die Gase wurden entweder pur, mit 5 Vol % in Helium oder mit 2 Vol % in Wasserstoff verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgt analog zu den

Streumessungen. Die Theorie hinter der Auswertung der Daten wird in Kapitel 3.5. behandelt.

Die Bestimmung der Energieverteilung des einfallenden Strahls ist unumgänglich, da es keinen einfachen mathematischen Zusammenhang zwischen den Parametern Druck, Temperatur der Sonde, Badgasart und der Translationsenergie gibt, welcher die Messergebnisse in ausreichender Genauigkeit wiedergeben kann.

2.7. Messstrategien

Ein sekundäres Ziel der Experimente war, die Messmethoden für spätere Versuchsreihen besser zu systematisieren. Grundsätzlich gibt es drei Messmoden in der vorgestellten Anlage. Dabei handelt es sich um den linearen Einschuss zur Bestimmung der $E_{T,i}$, sowie die Pre- und Post-Chopper Messungen zur Ermittlung der Verweilzeit und Energie. Die einzelnen Parameter wie die Sondentemperatur, der Sondendruck, das Badgas, die jeweilige Substanz, die Grenzflächentemperatur, die Säurekonzentration sowie Eintritts- und Austrittswinkel werden nach vorheriger Überlegung systematisch durchgemessen, wobei jeweils nur ein Parameter bzw. einer stark und ein anderer leicht variiert werden sollten.

Durch die beim Messen gesammelten Erfahrungen hat sich folgende Reihenfolge als sinnvoll erwiesen. Zuerst kommen die Post-Chopper-Messungen, da man durch sie schon eine Vielzahl an Informationen erhält, welche für die Entscheidungen in Bezug auf die weitere Vorgehensweise wichtig sind. Desweiteren sind sie einfacher durchzuführen. Während einer Messreihe an binären Flüssigkeiten verändert sich meistens die Konzentration der Komponenten, während der Durchführung der gesamten Messung. So zum Beispiel die Schwefelsäurekonzentration durch Wasserverdampfung. Es sind auf jeden Fall mehrere Messzyklen bei verschiedenen Temperaturen zu empfehlen. Durch diese erhält man sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängige Werte. Die Messzyklen wiederholt man mit dem Pre-Chopper, wobei Werte gleicher Konzentration und Temperatur mit den Post-Chopper-Messungen verglichen werden können, so dass sich Rückschlüsse auf das Solvationsverhalten ergeben.

Desorptionmessungen sollten als Ausweichmessungen für Fälle aufgespart werden, in denen zum Beispiel die Düse der Sonde verstopft ist, was sich manchmal trotz eines Filters nicht verhindern lässt. Dadurch ist der Startzeitraum von 2 Tagen,

welcher sich aus dem Evakuierungszeitraum ergibt, nicht vergebens. Zur Bestimmung der $E_{T,i}$ muss die Apparatur in den linearen Modus versetzt werden. Da dies ein erheblicher zeitlicher Aufwand ist, sind im linearen Modus alle Gase, mit denen bei den Streumessungen gearbeitet wird, durchzumessen. So halten sich die zeitlichen Verluste in Grenzen.

Bei den H-D-Austauschexperimenten an reaktiven Substanzen ist es wichtig, dass sowohl das H- als auch das D-Signal in ausreichender Intensität vorliegt und, dass es zu keinen Überlagerungen mit den Signalen anderer Substanzen kommt.

Bei allen Messungen ist zu beachten, dass, wann immer die Position eines Choppers verändert wurde, der Einfluss der Umdrehungsrichtung auf den Ankunftszeitpunkt erneut kalibriert werden muss.

2.8. Erzeugung und Reinheit der verwendeten Chemikalien

Zur Erzeugung der AMS fanden sowohl reine Gase (Tabelle 2.8.1.) als auch Mischungen in Helium oder Wasserstoff als Badgas (Tabelle 2.8.2.) Verwendung. Alle aufgeführten Gase wurden von Air Liquide dargestellt und geliefert.

Tabelle 2.8.1.: Verwendete pure Gase und deren Reinheiten.

Gas	Reinheit [%]	Lieferant
Helium 5.0	99.9990	Air Liquide
Argon 5.0	99.9990	Air Liquide
Krypton 4.0	99.990	Air Liquide
Xenon 4.0	99.990	Air Liquide

In der nachfolgenden Tabelle sind die Gase im Badgas Helium mit einer Konzentration von um die 5 Vol.% und im Badgas Wasserstoff in der etwa 2 Vol.% gelöst wurden, aufgeführt.

Tabelle 2.8.2.: Verwendete Gase in einem Badgas und ihre Reinheiten.

Gas	Reinheit [%]	Konzentration im Badgas [Vol.%]	Lieferant
HCl 2.8 in Helium 5.0	99.8 / 99.9990	4.79 ± 0.14	Air Liquide
Chlor 2.8 in Helium 4.6	99.8 / 99.996	5.21 ± 0.10	Air Liquide
Helium 4.6 in H ₂ 3.0	99.996 / 99.90	2.00 ± 0.04	Air Liquide
Neon 4.0 in H ₂ 3.0	99.990 / 99.90	1.80 ± 0.04 2.00 ± 0.04 (ab 23.11.05)	Air Liquide
HCl 2.8 in H ₂ 3.0	99.8 / 99.90	2.04 ± 0.06	Air Liquide
HCl 2.8 in H ₂ 3.0	99.8 / 99.90	1.93 ± 0.06	Air Liquide
Argon 5.0 in H ₂ 3.0	99.9990 / 99.90	1.99 ± 0.04	Air Liquide
Krypton 4.0 in H ₂ 3.0	99.990 / 99.90	2.14 ± 0.04 2.08 ± 0.04 (ab 09.12.05) 1.91 ± 0.04 (ab 31.01.06)	Air Liquide
Xenon 4.0 in H ₂ 3.0	99.990 / 99.90	2.01 ± 0.04	Air Liquide

Von den Atomen und Molekülen, welche adiabatisch expandieren, gelangt letztlich nur ein geringer Teil zum Flüssigkeitsreservoir, wodurch die vorhandenen Verunreinigungen kaum mehr ins Gewicht fallen dürften.

Neben den lieferbaren Gasen sollte auch das hochreaktive HOCl hinsichtlich der Reaktion an der Grenzfläche untersucht werden. Nach Begutachtung mehrerer Methoden der HOCl-Synthese, wurde die Methode von Ennis und Birks [1985] gewählt, da sie *in-situ*, entsprechend der aufgeführten Stöchiometrie, funktionieren sollte.



Die anderen gefundenen Synthesewege, insbesondere die, bei denen schubweise HOCl hergestellt wird, waren ungeeignet, da die Konzentration im Messzeitraum von mehreren Stunden stabil bleiben muss. Nur so ist bei Austauschreaktionen ein Vergleich von isotopenmarkierten (DOCl) mit nicht markierten HOCl, möglich (siehe dazu auch Kapitel 4.3.5.).

Zur Synthese wurde ein Strom von Cl₂ (5 Vol.% in Helium) durch eine gesättigte wässrige Lösung (vollentsalzt) von CaCO₃ (98.5 %, Acros) geleitet. Die Glasflasche wurde dabei von einem Wasserbad auf einer Temperatur von 30 °C gehalten. HOCl und CO₂ sollten die gasförmigen Hauptprodukte sein.

Als Vergleich wurde die direkte quantitative Ausbeute dem Einschuss von unreaktierten Chlor-Molekülen (5 Vol.%) in Helium unter gleichen Reaktionsbedingungen gegenübergestellt. Der selbe Vergleich fand auch in der Synthesevorschrift massenspektroskopisch statt.

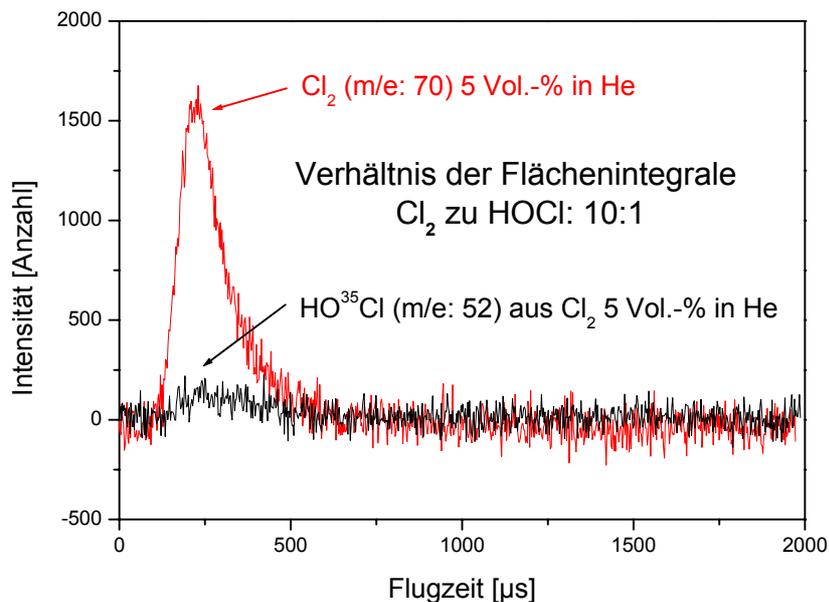


Abb. 2.8.1. - HOCl Synthese beim linearen Einschuss im Vergleich mit Cl₂.

Die Synthese gelang, wie das Signal für HOCl beweist. Der Vergleich mit einem im gleichen Zeitraum aufgenommenen Cl₂-Signal verdeutlicht, dass nur wenig HOCl entsteht bzw. das Massenspektrometer erreicht, obwohl man nach Ennis und Birks ein doppelt so hohen Anteil für HOCl wie für Cl₂ zu erwarten ist. Möglicherweise ist ein Teil bereits auf dem Weg zur Sonde abreagiert. Es ist gut zu erkennen, dass das Signal für HOCl um einen Faktor 10 kleiner ist als das von Cl₂. Da aber selbst das Signal von Cl₂ schon am Limit der geplanten Streumessungen lag, wären mit den geringeren Mengen keine aussagekräftigen Messungen mehr möglich. (Die denkbaren unterschiedlichen Ionisationswahrscheinlichkeiten wurden dabei außer acht gelassen.) Desweiteren wurde das Leitungs- und Sondensystem stark angegriffen, was zu einem Verstopfen der Sonde und den damit verbundenen umständlichen Reinigungsprozeduren des gesamten Gasdosiersystems führte. Aus diesen Gründen wurde von weiteren Versuchen mit HOCl abgesehen.

Zur Herstellung der D₂O-D₂SO₄-Mischungen wurde deuterierte Schwefelsäure (97 Gew.%) der Firma Acros mit einer Isotopenreinheit von mehr als 99.5 % eingesetzt. Dazu kam Deuteriumdioxid mit einer Isotopenreinheit von 99.9 % (Aldrich) bzw. von > 99.8% (Roth), das nach einer Durchmischung, unter Kühlung, in das Flüssigkeitsreservoir gegeben wurde. Bei den Experimenten mit H₂SO₄ und H₂O

wurde H_2SO_4 (96 Gew.%) von Fluka mit einer Reinheit größer 95 % (purriss) und vollentsalztes Wasser (Ionenaustauscher) verwendet.

Entgast wurden die Lösungen durch langsames Herunterkühlen und Evakuieren, damit keine Kondensationskeime entstehen. Das Reservoir wurde beim Zusammenbau deswegen auch staubfrei gereinigt. Beim Abfüllen wurde auf möglichst kurze Zeiten geachtet um Konzentrationsänderungen zu vermeiden. Innerhalb des Fehlers einer Titration stimmen die gemessenen Schwefelsäurekonzentrationen mit den angestrebten Mischungsverhältnissen und den verwendeten Konzentrationen überein. Das undeuterierte Hexanol (purriss > 99.0 % von Fluka) wurde in sehr geringer Menge (125 μL) zugegeben, wobei die Änderung des H-D-Verhältnis durch die H-D-Austauschreaktionen nicht ins Gewicht fallen sollte.

3. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die theoretischen Hintergründe eingegangen, die zum Verständnis der Daten und ihrer Aufbereitung in Kapitel 4 notwendig, bzw. grundlegend für deren Interpretation sind. Die Gliederung der Kapitel ergibt sich aus der Ereignisreihenfolge innerhalb des experimentelle Aufbaus.

3.1. Die Bildung von Überschall-AMS

In Kapitel 2.1. wurde bereits die experimentelle Erzeugung des AMS beschrieben, allerdings mehr auf Grundlage des Aufbaus. Im Folgenden sollen die physikalischen Hintergründe weiter erarbeitet werden.

Die Grundbedingung für die Bildung von Überschall-AMS (der Begriff Überschall bezieht sich dabei auf die Relation zur Schallgeschwindigkeit in Luft bei 20 °C) ist die adiabatische Expansion eines Gases durch eine Düse bei hohen Drücken innerhalb der Sonde ($K_N \ll 1$) in einen Bereich niedrigen Drucks. Die anfängliche Translationsenergie nach der Expansion ist für alle Teilchen die selbe. Zur Erhöhung der Geschwindigkeiten kommt es, wenn die Badgasteilchen auf die langsameren und schwereren im Badgas "gelösten" Teilchen treffen. Diese werden dann durch Impulsübertragung beschleunigt. Die Gleichung, mit der man aus der Sondentemperatur die Geschwindigkeit v vor der Beschleunigung abschätzen kann, lautet:

$$v = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (\text{G3.1.1.})$$

wobei die Geschwindigkeit der leichteren Teilchen zu Beginn in etwa der der schweren nach der Beschleunigung entspricht. Nach dem Einstellen einer einheitlichen Geschwindigkeit erfolgen untereinander keine Zusammenstöße mehr und die Teilchen bewegen sich in die einmal eingenommene Richtung. Die AMS sind entstanden.

Für eine genauere mathematisch-physikalische Betrachtung müssten die genaue Geschwindigkeit nach der Expansion, der Stoßquerschnitt, die Stoßwahrscheinlichkeit und die Energieübertragung durch den Stoß sowie das Massenverhältnis bestimmt werden. Da nicht alle Parameter für eine genaue Berechnung bekannt sind,

lässt sich die Geschwindigkeit am einfachsten empirisch ermitteln, was in Kapitel 4.3.1. beschrieben wird.

Die Knudsenzahl K_N beträgt für die vorliegenden experimentellen Bedingungen der Teilchen:

$$K_N = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{G3.1.2.})$$

Dabei ist λ die mittlere freie Weglänge innerhalb der Sonde und d der Düsendurchmesser. Die Knudsenzahlen liegen im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} und erfüllen damit die Bedingung $K_N \ll 1$.

Bei der Expansion wird die zufällige Bewegung der Teilchen beinahe komplett in gerichtete Bewegung umgesetzt. Es entstehen fast monoenergetische AMS [Arumainayagam und Madix, 1991]. Die Eingangs-Translations-Energie ($E_{T,i}$) kann dabei in einem großen Bereich durch Veränderung der Sondentemperatur variiert werden. Theoretisch sollte sich die maximale $E_{T,i}$ eines nur aus einer einzigen Spezies bestehenden Gases nach folgender Gleichung berechnen lassen:

$$E_{T,i} = \frac{RT_D \kappa}{\kappa - 1} \quad (\text{G3.1.3.})$$

Dabei ist κ das Verhältnis der Wärmekapazitäten (c_p/c_v), R die allgemeine Gaskonstante und T_D die Düsentemperatur. Um eine höhere $E_{T,i}$ zu erreichen, eignet sich die sogenannte "Seeding"-Technik, bei der das zu untersuchende Gas sich in einer sehr geringen Konzentration im Badgas befindet. Gewöhnlich finden leichtere Badgase (H_2 , He) Verwendung, wodurch, unter den richtigen Bedingungen, eine Steigerung der $E_{T,i}$ auf bis zu 1400 kJ/mol gelingt. Die schweren Teilchen werden dabei durch die leichteren beschleunigt. Für die erreichbare Geschwindigkeit spielen sowohl das Mischungsverhältnis der Gase zueinander als auch die Düsentemperatur eine Rolle, wie nachfolgende Gleichung zeigt:

$$E_{T,i} = \left[(1 - x_S) \frac{M_L}{M_S} + x_S \right]^{-1} c_p T_D \quad (\text{G3.1.4.})$$

Dabei ist c_p die anteilmäßig gewichtete Wärmekapazität der Gase bei konstantem Druck, M_L und M_S die Molmassen des leichten und des schweren Gases sowie x_S der Molenbruch des schweren Gases.

Bei Überschall-AMS, d.h. bei denen eine Geschwindigkeit von 343 m/s (die Schallgeschwindigkeit in Luft bei 20 °C) überschritten wird, kommt es, bedingt durch die Expansion, zur Abkühlung von Rotation und Vibration. Es sind rotatorische

Temperaturen von unter 1K möglich, die vibratorische Abkühlung fällt dagegen geringer aus [Arumainayagam und Madix, 1991].

Zur Erklärung, warum von Überschall-AMS gesprochen wird, ist der Vergleich angegeben, welche kinetische Energie der Überschallgeschwindigkeit entspricht und welche Teilchenmassen in die jeweiligen Bereiche gehören. Die kinetische Energie ist in Abbildung 3.1.1. gegen die Molmasse aufgetragen, um dies zu visualisieren. Die Bereiche der verschiedenen Luftströmungsbereiche in Bezug auf die Schallgeschwindigkeit (343 m/s) sind markiert.

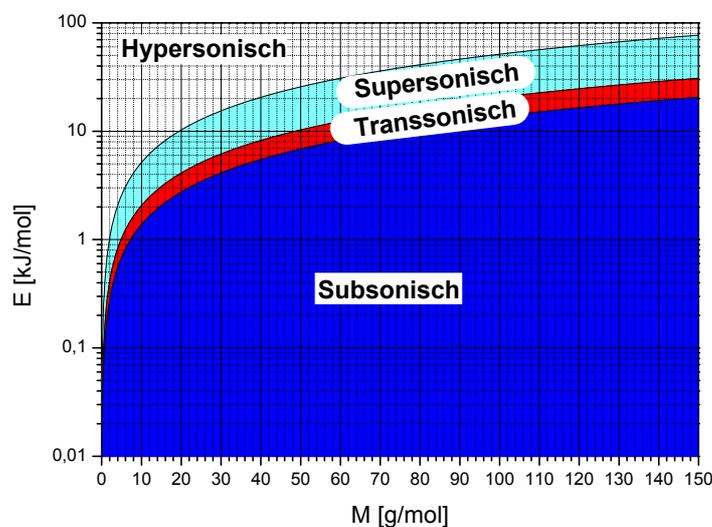


Abb. 3.1.1. - Massenabhängiger Einfluss auf die Geschwindigkeit der Teilchen.

Bei der Mach-Zahl handelt es sich um eine physikalische, dimensionslose Kennzahl der Geschwindigkeit mit Bezug auf die Schallgeschwindigkeit in dem gewählten Medium c und der Geschwindigkeit eines Körpers v . Es gilt:

$$Ma = \frac{v}{c} \quad (G3.1.5.)$$

Aus der Gleichung G3.1.5. ergibt sich zwingend, dass ein Objekt welches sich mit der Schallgeschwindigkeit des Mediums in selbigen bewegt eine Mach-Zahl von 1 hat. Die Mach-Zahlen (Ma) lassen sich in die Bereiche subsonisch ($Ma < 0.8$), transsonisch ($Ma 0.8 - 1.2$), supersonisch ($Ma > 1.2$) und hypersonisch ($Ma > 3$) gliedern. Die $E_{T,i}$ lagen zum Großteil im Bereich super- bzw. hypersonisch.

3.2. Thermodynamische Eigenschaften gekühlter Schwefelsäure

Bisherige AMS-Messungen an Schwefelsäuregrenzflächen wurden bei einer Temperatur von 213 K durchgeführt [Morris et al., 2000; Behr et al., 2001]. Erste Untersuchungen an der hier beschriebenen Apparatur zeigten, dass es messtechnisch möglich ist, Grenzflächenphänomene an binären Schwefelsäure-Wasser-Mischungen innerhalb des größeren Temperaturbereich von wenigstens 210 bis 240 K und einer Konzentrationsspanne von mindestens 55 bis 75 Gew.% zu untersuchen. In diesem, insbesondere für die Atmosphärenchemie interessanten Bereich, ist die wässrige Schwefelsäure im Gleichgewicht mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der festen Phasen (Abbildung 3.2.1.). Die Schwefelsäure liegt innerhalb des Messbereichs größtenteils als unterkühlte Flüssigkeit vor [Zhang et al., 1993].

Für die Experimente wurden hauptsächlich D_2SO_4 - D_2O -Gemische verwendet. In seltenen Fällen, wie bei der Untersuchung von Neon mit der gleichen Masse ($m/z = 20$) wie der von D_2O , wurde auf die undeuterierte Schwefelsäure ausgewichen. Das physikalische Verhalten der verwendeten deuterierten und undeuterierten Substanzen dürfte im Rahmen der Experimente annähernd gleich sein; durch deuterierte Stoffe ist es allerdings möglich auch Austauschreaktionen ($HCl \rightarrow DCl$) zu beobachten.

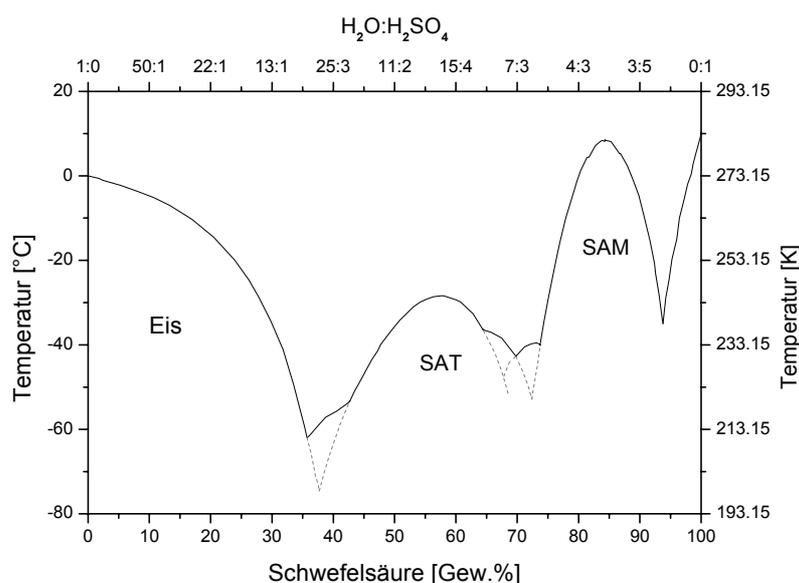


Abb. 3.2.1. - Flüssig-Fest-Phasendiagramm von Schwefelsäure; SAT = $H_2SO_4 \cdot 4 H_2O$, SAM = $H_2SO_4 \cdot H_2O$. [nach Gable et al., 1950]

Das Phasendiagramm der binären H₂O-H₂SO₄-Mischung ist relativ komplex, bedingt durch die unterschiedlichen Koordinierungen der Schwefelsäuremoleküle mit Wassermolekülen. Im Messbereich von 50 bis 80 Gew.% sind dies hauptsächlich Schwefelsäuretetrahydrat (SAT) und Schwefelsäuremonohydrat (SAM) sowie mit geringerem Anteil das Tri- und Dihydrat. Von der Komplexität dieses Phasendiagramms ausgehend ist auch ein relativ vielschichtiges Verhalten für die Messungen zu erwarten.

Als wichtiges Reagenz mit atmosphärenchemischer Relevanz ist Schwefelsäure eine relativ gut charakterisierte Substanz. Es gibt bereits diverse Arbeiten welche sich mit ihren grundlegenden physikalischen Eigenschaften beschäftigen. Dazu gehören Messungen der Dichte [Müller et al., 1994], der Viskosität [Williams und Long, 1995], der Grenzflächenstruktur [Fairbrother et al., 1996], sowie die gemessenen Diffusionskoeffizienten diverser Substanzen in Schwefelsäure [Kleno et al., 2001]. Von besonderem Interesse in Bezug auf die Auswertung ist die Bestimmung des Dampfdrucks von Wasser aus dem binären Gemisch. Verdampft, wie bei den durchgeführten Experimenten, das Wasser in den Niederdruckbereich (10⁻⁶ mbar) ändert sich im Laufe der Zeit die Säurekonzentration durch den Verlust von Wasser. Diese Änderung kann über die Berechnung des Dampfdrucks bestimmt werden. Der Dampfdruck der Schwefelsäuremoleküle hingegen ist unter den experimentellen Bedingungen vernachlässigbar gering (bei 210 K 10⁻¹⁵ mbar und bei 240 K 10⁻⁸ mbar) [Carshaw et al., 1997].

Das auf Messungen basierende Modell von Carshaw et al. [1995] zur Berechnung des Partialdrucks von Wasser wird für den Temperaturbereich von ~ 200 bis ~ 300 K und in der Konzentrationspanne von 45 bis 80 Gew.% als gültig angegeben. Der zum Zeitpunkt der Messung gegenwärtige Dampfdruck von Wasser p(H₂O) aus der Schwefelsäure ergibt sich aus dem Dampfdruck von reinem Wasser p(H₂O)[°] bei der jeweiligen Temperatur multipliziert mit dem Korrekturfaktor der Wasseraktivität a.

$$p(\text{H}_2\text{O}) = a \cdot p(\text{H}_2\text{O})^\circ \quad (\text{G3.2.1.})$$

Die Aktivität wiederum ergibt sich aus dem Molenbruch des Lösungsmittels x_L und dem Aktivitätskoeffizienten f_L des Lösungsmittels.

$$a = x_L \cdot f_L \quad (\text{G3.2.2.})$$

Der Molenbruch resultiert direkt aus der Konzentration, während der Aktivitätskoeffizient sich nach folgender Formel ergibt:

$$f_L = \exp\left(\frac{2 \cdot A_x \cdot I_x^{\frac{3}{2}}}{1 + \rho \cdot I_x^{\frac{1}{2}}} - I_x^2 \cdot B_y \cdot \exp(-\alpha_y \cdot I_x^{\frac{1}{2}}) + x_I^2 \cdot (W_y + (x_I - x_L)U_y) + x_L \cdot x_I^2 \cdot (2 - 3 \cdot x_L) \cdot V_y\right) \quad (\text{G3.2.3.})$$

Dabei sind A_x der Debye-Hückel Wärmekapazitätsparameter resultierend aus:

$$A_x = A + B\left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T}\right) + C\left(\ln\left(\frac{T}{T_R}\right) + \frac{T_R}{T} - 1\right) + D\left(T - \frac{T_R^2}{T} - 2T_R \ln\left(\frac{T}{T_R}\right)\right) \quad (\text{G3.2.4.})$$

dabei entspricht T_R der Referenztemperatur von 273.15 K mit den von Carslaw et al. angegebenen Parametern $A = 2.80449621$, $B = 305.417462$, $C = 3.12511058$ und $D = 0.163338775$. Die Molenbruch-Ionenstärke (I_x) entspricht dem Ausdruck :

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \quad (\text{G3.2.5.})$$

dabei ist z_i die Größe der Ionenladung.

Der Koeffizient ρ hat den festen Wert von 13.0, α_y ist ein Koeffizient mit dem Wert von 17.0, x_i ist der Molenbruch der Ionen und x_L ist der Molenbruch des Lösungsmittel. B_y , W_y , U_y und V_y sind temperaturabhängige Modell-Parameter die sich nach Gleichung (G3.2.6.) ergeben

Tabelle 3.2.1. - Temperaturabhängige Modell-Parameter von H_2SO_4 .

Z	B_y	W_y	U_y	V_y
q_1	17.8334467	-9.98416390	-1.43238371	-2.07474566
q_2	-6.25268629	0.348821776	-0.201636224	0.594737744
q_3	0.591429323	-0.0119526172	-0.0443804232	0.0674052221
q_4	0.223751841	0.00909425662	0.00641847819	0.0
q_5	0.0	0.000149166944	0.000296327801	-0.000394845016

Die Anpassungsparameter ($q_1 - q_5$) der temperaturabhängigen Modell-Parameter in der Gleichung G3.2.3. von H_2SO_4 sind in Tabelle 3.2.1. zu finden. Mit dem festen Anpassungsparameter $T_r = 328.15$ K eingesetzt in nachfolgende Gleichung G3.2.6. ergeben sich die Werte für die temperaturabhängigen Modell-Parameter (B_y , W_y , U_y , V_y), für die stellvertretend ein Z steht.

$$Z = q_1 + (T - T_r) \left(0.1 \cdot q_2 + (T - T_r) \left(\frac{10^{-2} \cdot q_3}{2} + (T - T_r) \left(\frac{10^{-3} \cdot q_4}{6} + (T - T_r) \frac{10^{-3} \cdot q_5}{12} \right) \right) \right) \quad (\text{G3.2.6.})$$

Für die Berechnung des Dampfdrucks von reinem unterkühltem Wasser verwendet man die Goff-Gratch-Gleichung [McDonald, 1965].

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 10^{\left(5.0200 \cdot \log_{10}\left(\frac{273.16}{T}\right) - 10.795737 \left(\frac{273.16}{T} - 1\right) + 1.50475 \cdot 10^{-4} \left[1 - 10^{\left[8.2969 \left(1 - \frac{T}{273.16} \right) \right]} \right] - 0.42873 \cdot 10^{-3} \left[1 - 10^{\left[-4.76955 \left(\frac{273.16}{T} - 1 \right) \right]} \right] + 0.7861406 \right)}$$

(G3.2.7.)

Die Berechnung der Schwefelsäurekonzentration aus dem Dampfdruck von Wasser ist nachfolgend erläutert. Die eingesetzte Schwefelsäurekonzentration ist durch exaktes Arbeiten bekannt. Nach der Beendigung der Messungen wird die Schwefelsäurekonzentration durch Titration bestimmt. Eine Verfälschung der Titrationsergebnisse durch die wasserziehende Eigenschaft der Schwefelsäure kann aufgrund der schnellen Arbeitsweise vernachlässigt werden. Durch Kenntnis der Konzentrationen vor und nach einer Messserie (Ankerkonzentrationen) ist es möglich die Konzentrationsänderung zu jedem Zeitpunkt dazwischen zu bestimmen. Dazu wird von einem Programm der veränderte Wasserdampfdruck jede Sekunde erneut berechnet und mit der Anzahl der Stöße auf die Fläche bzw. die Öffnung durch welche die Wassermoleküle austreten korreliert. So kann man den Verlust an Wassermolekülen und damit die veränderte Wasserkonzentration in der Schwefelsäure ermitteln.

3.3. Modelle der Streuung an fluiden Grenzflächen

Bei den Stößen mit einer Grenzfläche kann Energie ausgetauscht werden. Das Ausmaß des Austauschs hängt von der Eingangs-Translationsenergie ($E_{T,i}$), dem Winkel und der Grenzflächentemperatur ab. Dies bezeichnet man als inelastische Streuung, wobei sich die inelastische Streuung von der elastischen Streuung dadurch unterscheidet, dass bei der Inelastischen die kinetische Energie des Teilchens sich ändern kann. Im Rahmen dieser Arbeit wird generell von inelastischer Streuung (IS) gesprochen, da die Grenzflächenmoleküle von den eintreffenden Teilchen angeregt werden. Bei der inelastischen Streuung geht man des weiteren von der Annahme aus, dass die Teilchen nur einmal mit der Grenzfläche stoßen. Daneben gibt es noch den Fall der vollständigen Energieübertragung bzw. Energieausgleichs (Thermalisierung).

Ein sehr einfaches Modell der Energieübertragung [Lindner et al, 1993] ist folgendes:

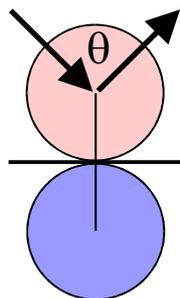
$$E_{IS} = E_{T,i} \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (\text{G3.3.1.})$$

Dabei ist m_2 die Masse eines ruhenden Körpers auf welcher ein Teilchen der Masse m_1 stößt. Dadurch kommt es zu einem Energieverlust der Translationsenergie vor der Streuung $E_{T,i}$. Dieses extrem einfache Modell gibt natürlich nicht das Verhältnis an einer Flüssigkeitsgrenzfläche wieder, sondern ist eher ein Modell für Stöße in der Gasphase.

Ein besseres Modell für die Energieübertragung der auf Grenzflächenmoleküle einschlagenden Teilchen kann anhand des folgenden erweiterten Formalismus beschrieben werden. [Harris und Weinberg, 1991; Nathanson, 2004]

$$\frac{\Delta E}{E_{T,i}} = \frac{E_{T,i} - E_{IS}}{E_{T,i}} = \frac{2\mu}{(1+\mu)^2} \left[1 + \cos\theta \sqrt{1 - \mu^2 (1 - \cos^2\theta)} + \mu (1 - \cos^2\theta) \right] \cdot \left[1 + \frac{V - 2RT_s}{E_{T,i}} \right] \quad (\text{G3.3.2.})$$

Wobei $E_{T,i}$ die Eingangs-Translations-Energie, E_{IS} die Translationsenergie nach dem Stoß, μ das Massenverhältnis zwischen Gasphasen- und Grenzflächenteilchen, V die Energie, mit welcher ein Teilchen in Richtung der Grenzfläche beschleunigt wird, und T_s die Temperatur der Grenzfläche bedeuten. Der Winkel θ ist der Gesamtwinkel zwischen Einfalls- und Ausfallsflugrichtung und ist in nachstehender Skizze verdeutlicht:



Da aufgrund der Geometrie des experimentellen Aufbaus immer ein Gesamtwinkel von 90° eingehalten wird, vereinfacht sich die Gleichung (G3.3.2.) zu:

$$\frac{\Delta E}{E_{T,i}} = \frac{E_{T,i} - E_{IS}}{E_{T,i}} = \frac{2\mu}{1+\mu} \left[1 + \frac{V - 2RT_s}{E_{T,i}} \right] \quad (\text{G3.3.3.})$$

Allerdings wird die Auswertung zeigen, dass diese Gleichung nur unter bestimmten Bedingungen gültig ist und so nur eine wache Näherung darstellt. Diese ist eher für

Teilchen an der Grenzfläche thermalisiert (Eintritt in die Potentialmulde) oder ob es gestreut wird. Für die Desorption muss die notwendige Energie aufgebracht werden, um die Potentialmulde wieder zu verlassen. Die Energie stammt dabei aus der Grenzfläche. Wobei die Abkürzung TD für Thermalisierung mit anschließender Desorption steht. Die Tiefe dieser Mulde hängt sowohl von der Grenzflächenstruktur als auch von den Bindungseigenschaften ab.

Bevorzugt wird an Stellen adsorbiert, an denen eine tiefe Mulde vorliegt aus der das Teilchen nicht einfach wieder entkommen (desorbieren) kann. An den anderen Stellen wird mit höherer Wahrscheinlichkeit gestreut. Für die reine Desorption in Form von Verdampfung (bei D_2O), kann diese auch an Positionen stattfinden, die nicht bei der Adsorption bevorzugt werden. Nach der Theorie [Feres und Yablonsky, 2004] erwartet man für thermisch desorbierende Teilchen eine Verteilung, wie sie in Abbildung 3.4.2. zu sehen ist. Diese ist kugelförmig mit einem Grenzflächenkontakt am Ursprungspunkt der Teilchen. Die inelastisch gestreuten Teilchen zeigen eine geringfügige Winkelaufspaltung in Streurichtung aufgrund der unebenen Grenzfläche.

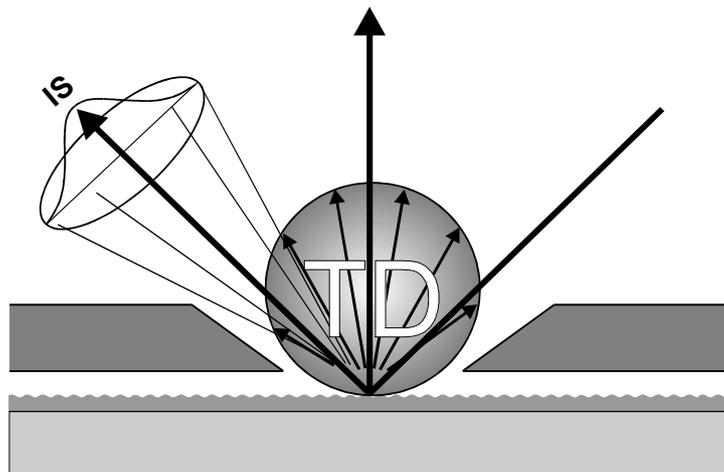


Abb. 3.4.2. - Desorptionsverhalten im Anschluss an die Thermalisierung, sowie inelastische Streuung.

In der Abbildung 3.4.2. sind sowohl die inelastische Streuung als auch die im Anschluss an die Thermalisierung stattfindende Desorption visualisiert. In den Experimenten wird immer ein Winkelanteil dieser beiden Komponenten betrachtet wie der QMS-Messbereich in Bezug auf den Strahlengang andeutet. Dies deutet darauf hin, dass bei den Messungen mit einem winkelabhängigen Verhalten zu rechnen ist. In Kapitel 3.3. wurde bereits ein einfaches Modell für den IS Anteil vorgestellt, wobei der Winkel, den das IS-Signal durch die unebene Grenzfläche auseinander gehen kann, dabei nicht berücksichtigt wird. Die Frage, die sich nun

stellt ist, wovon es abhängt, welche Richtung bevorzugt wird und wie sich dies vorhersagen lässt. Ein makroskopischer Ansatz zur Vorhersage des winkelabhängigen Verhaltens ist das Knudsen-Cosinus-Gesetz.

Nach dem Knudsen-Cosinus-Gesetz [Feres und Yablonsky, 2004] desorbieren Teilchen unter verschiedenen Winkeln in Bezug auf die Oberflächennormalen unterschiedlich häufig. Makroskopisch lässt sich dieses Verhalten durch die Cosinus-Gleichung beschreiben.

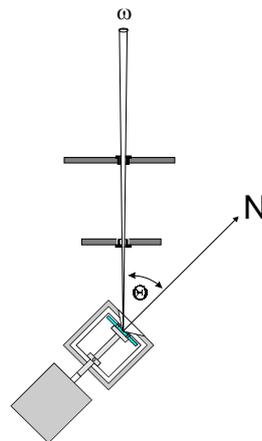


Abb. 3.4.3. - Desorptionswinkel und die Parameter der Cosinus-Gleichung.

Die Abbildung 3.4.3. veranschaulicht die Herkunft der Parameter der Cosinus-Gleichung (G3.4.1.). Dabei ist $s(\Theta)$ die Verteilungsfunktion, Θ der Winkel zwischen der Grenzflächennormalen N und dem Strahlengang in Richtung QMS. Diese Zusammenhänge lassen sich zu der Cosinus-Gleichung zusammenfassen.

$$s(\Theta) = \frac{\omega}{\pi} (\cos \Theta)^n \quad (\text{G3.4.1.})$$

Der Exponent n kann dabei beliebige Zahlen größer Null annehmen, ist aber gewöhnlich im Bereich von 1 bis 2 zu finden.

Die Ausschnittsfläche ω ist diejenige Fläche, welche sich aus den Größen der Blenden - sprich dem Öffnungswinkel - und damit dem limitierenden Faktor für den Strahlengang ergibt:

$$\omega = 4\pi \left(\sin \frac{\text{Öffnungswinkel}}{4} \right)^2 \quad (\text{G3.4.2.})$$

Für die Messungen beträgt der Öffnungswinkel 0.95° .

3.5. Grundlagen der Auswertung

Wie bereits in Kapitel 2. erläutert kommt bei der Messung, durch Aufsummierung der einzelnen Messzyklen, eine Flugzeitverteilung heraus. Diese bedarf natürlich noch weiterer Aufbereitung für eine umfassende Datenanalyse. Zuerst werden die Daten von einem Programm zusammen mit den dazugehörigen Parametern aus den jeweiligen Ascii-Dateien eingelesen. Anschließend nimmt das Programm erste Berechnungen mit standardisierten Parametern und den eingelesenen Werten vor, welche später, für eine optimale Anpassung, von Hand spezifiziert bzw. optimiert werden.

Die apparativ bedingten Parameter, wie der durch die Drehrichtung des Choppers verursachte zeitliche "Offset" und die spezifischen technischen Eigenschaften des Massenspektrometers werden in Kapitel 4.1. beschrieben.

In der Regel ergibt sich für Streumessungen eine bimodale Verteilung, wie sie in Abbildung 2.6.3. zu sehen ist. Die zu früheren Zeitpunkten eintreffenden Teilchen haben die größere Translationsenergie und können der IS zugeordnet werden. Zur Bestimmung des IS-Anteils an der Gesamtverteilung erfolgt zuvor eine Umrechnung in ein Energiespektrum, da nach

$$P(E_{\text{fin}}) \sim N(t)t^2 \quad (\text{G3.5.1.})$$

die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(E_{\text{fin}})$ proportional zu $N(t)t^2$ ist und sich die Flugzeit über

$$E_{\text{fin}} = \frac{1}{2} M \left(\frac{d_{\text{post}}}{t} \right)^2 \quad (\text{G3.5.2.})$$

in die kinetische Energie der Teilchen umrechnen lässt. Der IS-Anteil ergibt sich aus der Gesamtverteilung, indem man, nach der Methode von Morris et al. [2000], an die später eintreffenden Teilchen (TD) eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Energie

$$P_{\text{TD}}(E_{\text{fin}}) = \frac{E_{\text{fin}}}{(RT_s)^2} \exp\left(-\frac{E_{\text{fin}}}{RT_s}\right) \quad (\text{G3.5.3.})$$

anpasst und die so erhaltene Kurve von der gemessenen Gesamtverteilung abzieht.

Für die Untersuchung von Solvatationsverhalten bedient man sich des Vergleichs von Pre- und Post-Chopper-Flugzeitverteilung. Zur Überlagerung von Pre- und Post-Chopper Spektren ist es notwendig, die Flugzeiten aufeinander anzugleichen. Durch Umrechnung der einen Flugzeit auf die andere ist es möglich, beide Spektren so zu

überlagern, dass die Verweilzeit den Unterschieden beider TD-Signale entspricht. Stimmen beide Flugzeitspektren überein, kam es zu keiner Solvation. Ist dagegen das TD-Signal des Pre-Choppers kleiner und zeitlich verschoben, findet eine Lösung der adsorbierten Teilchen statt.

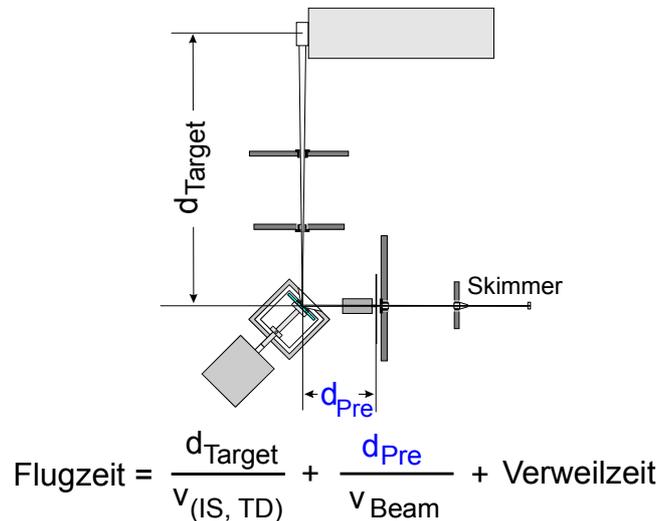


Abb. 3.5.1. Berechnung der Flugzeit des Pre-Chopper-Modus.

Die Gleichungen in den Abbildungen 3.5.1. und 3.5.2. beschreiben die Komponenten, aus welchen sich die jeweiligen Flugzeiten zusammensetzen. Die Flugzeit der Pre-Chopper-Messung setzt sich aus der Zeit für den Flug zur Grenzfläche, der möglichen Verweilzeit in Lösung und der Flugzeit von der Grenzfläche zum Ionisationsfeld zusammen.

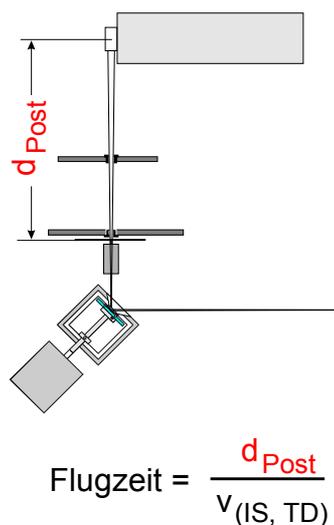


Abb. 3.5.2. Berechnung der Flugzeit des Post-Chopper-Modus.

Die Flugzeit im Post-Chopper-Modus ergibt sich direkt aus der Flugzeit vom Post-Chopper zum Ionisationsfeld.

4. Ergebnisse

Die AMS-Experimente gestatten die Beobachtung einer Vielzahl von Interaktionen, der Adsorption und Desorption sowie möglicher Reaktionen an der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schwefelsäure-Grenzfläche. Diese Abläufe sind in Abbildung 4.1. zur Übersicht in ihrem relativen zeitlichen Ablauf zusammengefasst.

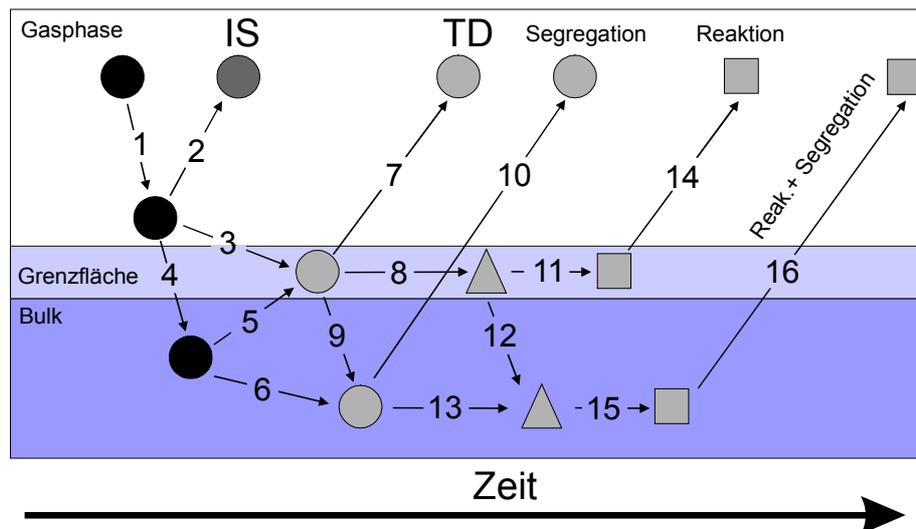


Abb. 4.1. - Ablaufdiagramm der beobachtbaren Reaktionsschritte im Anschluss an den Stoß mit der Grenzfläche.

In der vorangehenden Zeichnung symbolisieren Kreise unreaktierte, Dreiecke dissoziierte und Vierecke reagierte Teilchen. Farbveränderungen stehen für unterschiedliche Energien der Teilchen. Den Zahlen auf den Pfeilen bzw. Reaktionspfaden sind nachfolgende Bedeutungen zugeordnet:

1. Flug auf die Grenzfläche mit der Eingangs-Translations-Energie ($E_{T,i}$).
2. Streuung an der Grenzfläche.
3. Thermalisierung an der Grenzfläche.
4. Direkter Einschuss in den Bulk.
5. Austritt des eingeschossenen Teilchens aus dem Bulk an die Grenzfläche.
6. Solvatation des eingeschossenen Teilchens.
7. Desorption von der Grenzfläche.
8. Dissoziation an der Grenzfläche.
9. Solvatisierung im Bulk.
10. Desorption aus dem solvatisierten Zustand (Segregation).
11. Reaktion an der Grenzfläche (z.B.: Austausch H^+ gegen D^+).
12. Solvatation im Anschluss an die Dissoziation.
13. Dissoziation im Anschluss an die Solvatation.
14. Desorption im Anschluss an die Reaktion.
15. Reaktion im Bulk.
16. Desorption aus dem solvatisierten Zustand nach der Reaktion (Segregation).

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden für die untersuchten Substanzen (HCl, He, Ne, Ar, Kr, Xe) die Reaktionspfade experimentell überprüft, so dass sich in Kapitel 5 für jede Substanz eine Übersicht ergibt, welche bei den einzelnen Prozessschritten (Pfeile) möglich und wie diese quantitativ zu beschreiben sind.

4.1. Kalibrierung des Massenspektrometers und der Chopper

Die Flugzeit/-strecke durch das Massenspektrometer sowie die Öffnungsphase des Choppers haben einen signifikanten Einfluss auf die Flugzeitverteilung. Wird ein abweichender Wert berücksichtigt, verschiebt sich die Flugzeit und damit auch die Energie der Teilchen, was zu divergierenden Ergebnissen führen kann. Deswegen wurden Daten zur Kalibrierung der Anlage ermittelt, die in die Auswertung mit eingegangen sind.

Im Anschluss an das Ionisieren, beim Eintritt ins Massenspektrometer und Verlassen des Ionisationsfeldes, werden die Ionen umgelenkt und die Geschwindigkeit zuerst auf nahezu Null reduziert, bevor sie vor dem Quadrupolfeld des Massenspektrometers in Richtung des Detektors (SEV) beschleunigt werden. Nach der Gleichung $E = \frac{1}{2}mv^2$ sollte die Energie der Beschleunigungs-Spannung mit der Geschwindigkeit der Teilchen korreliert sein.

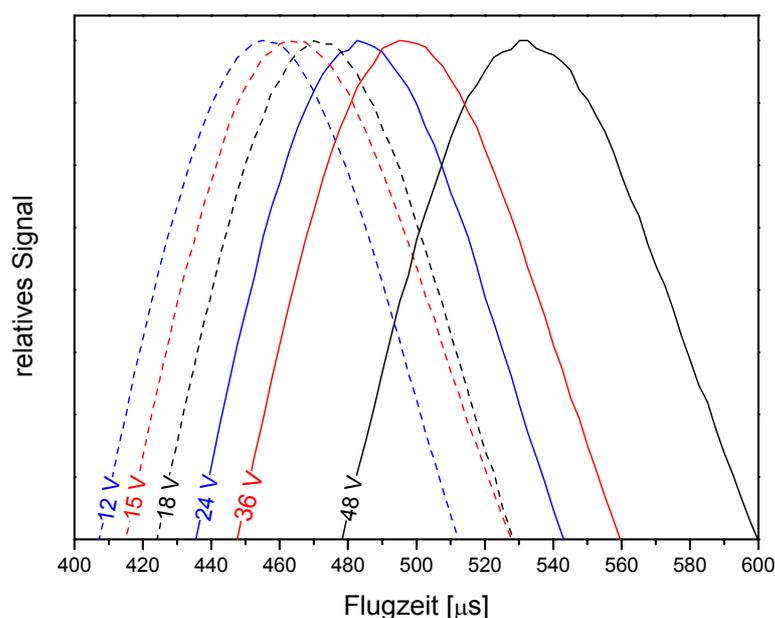


Abb. 4.1.1. - Flugzeitverschiebung von Argon durch Änderung der Feldachsen-Spannung.

An der Abbildung 4.1.1. zeigt sich die Korrelation der Feldachsenspannung mit der Flugzeit. Die Teilchen, die von größerer Spannung beschleunigt wurden, bewegen sich schneller durch das Massenspektrometer. Dadurch kommt das Maximum bei früheren Flugzeiten. Die Flugzeit durch das Massenspektrometer t_{QMS} ergibt sich zu:

$$t_{\text{QMS}} = d \cdot \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{2 \cdot E}} \quad (\text{G4.1.1.})$$

Diesbezüglich sollte die Auftragung t_{QMS} gegen $\sqrt{2 \cdot E}$ eine Gerade ergeben, welche eine Kalibrierung der Flugzeit durch das Massenspektrometer erlaubt.

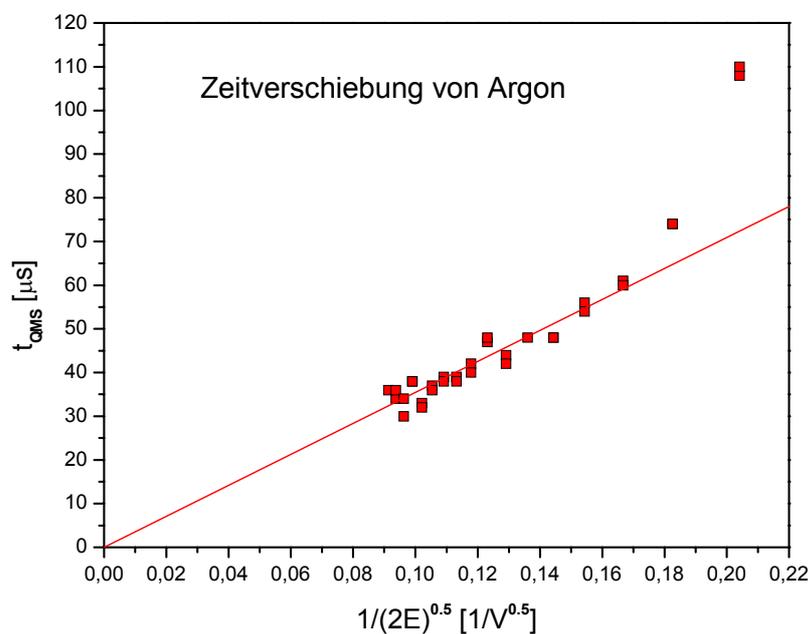


Abb. 4.1.2. - Flugzeitverschiebung von Argon in Abhängigkeit der Feldachsen-Energie.

Zu niedrigen Energien kommt es zu einer Abweichung vom linearen Verhalten, da bei niedrigen Beschleunigungsspannungen noch weitere Effekte, wie eine Ablenkung durch Fliehkräfte bei der Umlenkung zum SEV durch ein elektrostatisches Feld im Anschluss an die Quadrupolstäbe des Massenspektrometers auftreten. Die Steigung kann zum Nullpunkt extrapoliert werden. Der für die Auswertung relevante Normierungsfaktor Ψ ergibt sich nach

$$t_{\text{QMS}} = \Psi \cdot \sqrt{M} \quad (\text{G4.1.2.})$$

und sollte massenunabhängig sein. Um dies zu prüfen wurden G4.1.1. und G4.1.2. miteinander zu G4.1.3. kombiniert

$$\Psi = \frac{t_{\text{QMS}}}{\sqrt{M}} = d \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot E}} \quad (\text{G4.1.3.})$$

und die Daten in nachfolgender Abbildung entsprechend aufgetragen.

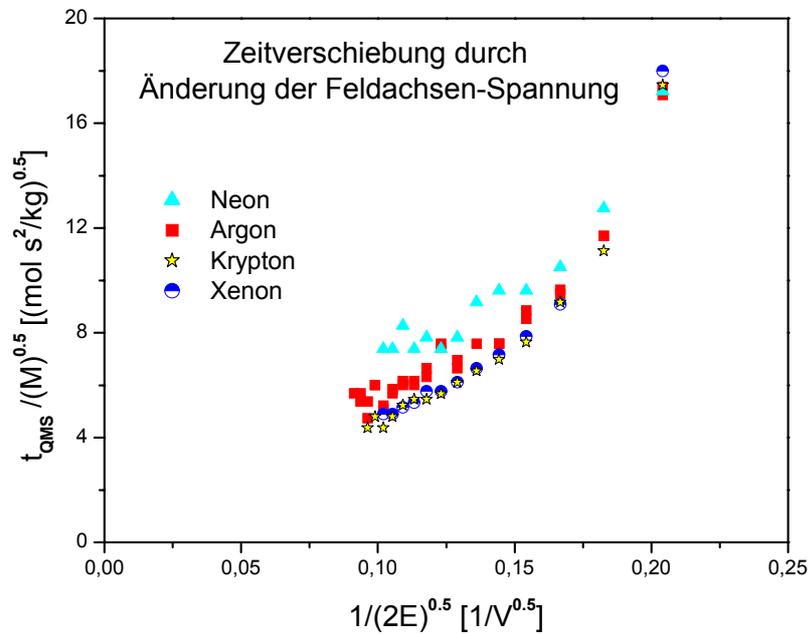


Abb. 4.1.3. - Massenunabhängige Flugzeitverschiebung von Neon, Argon, Krypton und Xenon.

Es ist erkennbar, dass die Werte relativ gut miteinander überlagern. Dies bestätigt Gleichung G4.1.3. und beweist, dass Ψ massenunabhängig ist. Aus der Zeitverschiebung (t_{QMS}) dividiert durch die Wurzel der Masse kann der Faktor Ψ berechnet werden. Bei einer Feldachsen-Spannung von 12 V ergibt sich ein Ψ von $17.5 \text{ s (mol / g)}^{0.5}$.

Der Chopper hat durch seinen Öffnungszeitraum ebenfalls einen Einfluss auf den Nullpunkt des Flugzeitspektrums. Dieser Einfluss wird bestimmt, in dem der Chopper mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten betrieben wird. Aus der gemessenen Verschiebung der Flugzeit lässt sich der Zeitraum vom Triggern durch die Lichtschranke bis zum Erreichen der maximalen Intensität bestimmen. Das Messprinzip dieser Methode wurde in Abbildung 2.6.1. skizziert und erklärt. Dreht die Scheibe langsamer, dauert es länger vom Auslöseimpuls bis das Maximum der Öffnungsfläche erreicht wird.

Anhand des Post-Choppers wird die Chopper-Öffnungsphase näher erläutert. Mit zunehmender Zeit überlagern sich die runde Öffnung der Blende und die rechteckige Öffnung der Chopper-Scheibe immer besser bis zu einem Maximum, ab dem die Fläche wieder kleiner wird.

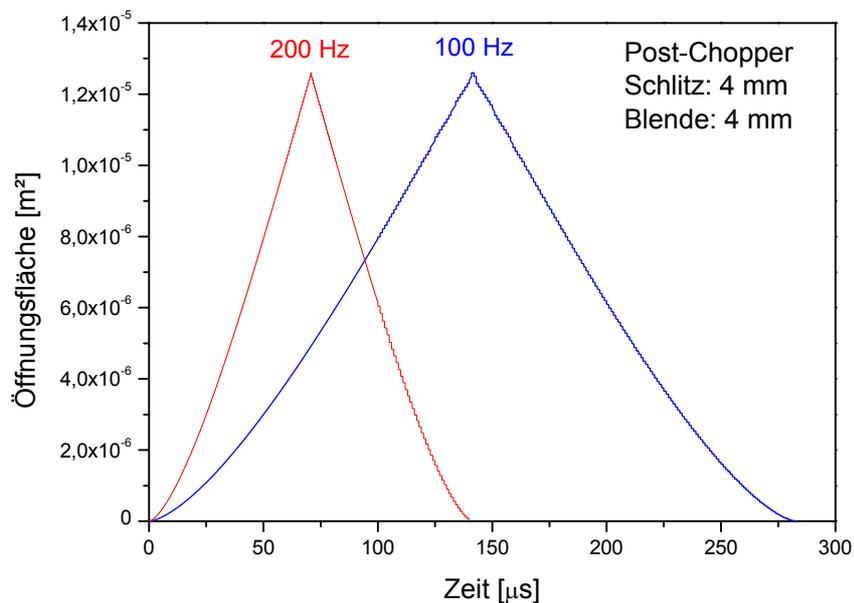


Abb. 4.1.4. - Post-Chopper Öffnungsfläche bei 100 und 200 Hz.

In der vorangehenden Abbildung kann man erkennen, in welchem Zeitraum die Teilchen den Post-Chopper passieren können und welche Öffnungsfläche dabei jeweils zu Verfügung steht. Der Nullpunkt ist willkürlich so gelegt, dass er mit dem Beginn der jeweiligen Öffnungsphase übereinstimmt. Der Nullpunkt entspricht nicht unbedingt dem Zeitpunkt, an dem der Startimpuls durch die Lichtschranke ausgelöst und die Messkarte mit der Summierung beginnt. Es ist sehr gut erkennbar, wie sich das Maximum der Öffnungsfläche mit niedrigeren Umdrehungsgeschwindigkeiten zu späteren Zeitpunkten hin verschiebt.

In nachfolgender Abbildung ist anhand der Maxima deutlich zu erkennen, wie unterschiedliche Umdrehungsgeschwindigkeiten eine Verschiebung des Nullpunkts verursachen.

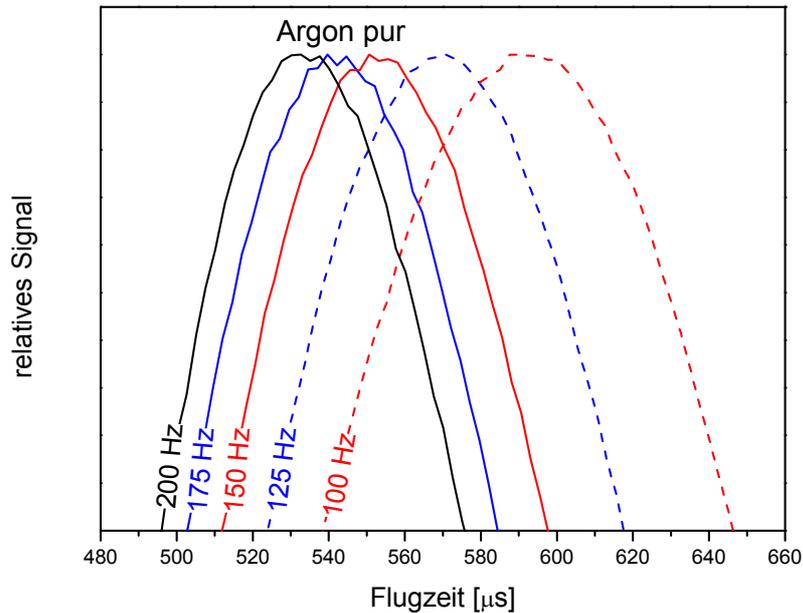


Abb. 4.1.5. - Flugzeitverschiebung bei Änderung der Chopper-Geschwindigkeit.

In Abbildung 4.1.5. wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit von 100 bis 200 Hz variiert. Zu erkennen ist eine Verschiebung der Maxima. 200 Hz ist die Umdrehungsgeschwindigkeit, bei denen die Messungen mit dem Post-Chopper standardmäßig stattfanden. Zur Auswertung wird der Nullpunkt der Flugzeitspektren so verschoben, dass alle Maxima mit dem bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 200 Hz übereinstimmen. Aus Abbildung 4.1.5. ergibt sich bei dieser Vorgehensweise die Abbildung 4.1.6. mit den zur Verschiebung eingesetzten Zeiten. Dabei wird 200 Hz als Standard mit einer Zeitverschiebung von 0 µs festgesetzt.

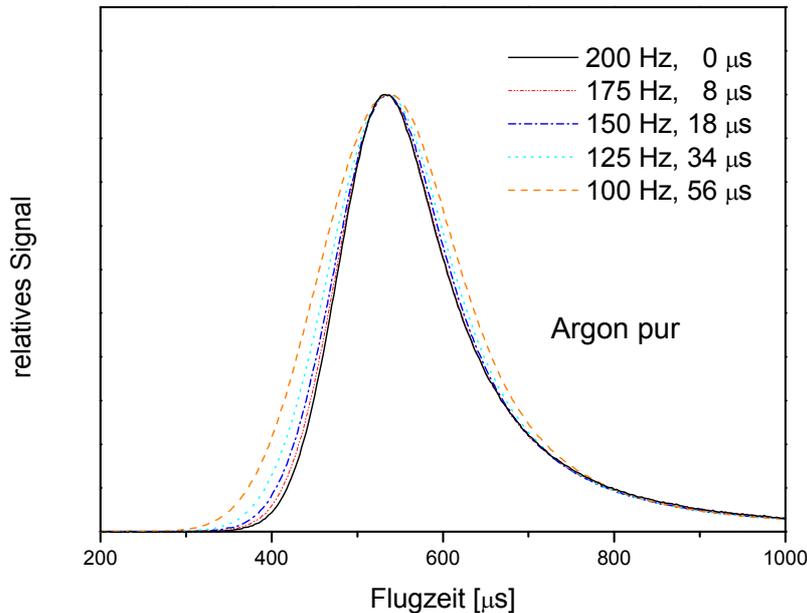


Abb. 4.1.6. - Überlagerte Flugzeitspektren und zur Normierung eingesetzten Zeiten.

Die Maxima sind gut überlagert. Bei niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten ist das Signal breiter. Der Grund dafür ist, dass bei niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Öffnungszeitraum ausgedehnter ist und dass es länger dauert, bis nach den ersten Teilchen auch die letzten des jeweiligen Pulses das Massenspektrometer erreichen.

Die zeitliche Verschiebung des Maximums (t_{Chopper}) durch die Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Chopper-Scheibe U lässt sich bei einer Normierung auf das Maximum bei $U = 200$ Hz nach

$$t_{\text{Chopper}} = \frac{1}{2} \left(\frac{d_{\text{Loch}}}{r_{\text{Scheibe}} \cdot \pi \cdot U} - t_{200} \right) \quad (\text{G4.1.4.})$$

berechnen. Dabei sind r_{Scheibe} der Radius der Scheibe und d_{Loch} die gesamte Öffnungsgröße. Der Wert von d_{Loch} (5.2 mm) ist durch die unterschiedlichen Geometrien von den Schlitzen in der Chopper-Scheibe (eckig) und der Blende (rund) beeinflusst. Der zeitliche Abstand des Maximums bei 200 Hz von der Flugzeit 0 ist symbolisiert durch t_{200} und dient der Festlegung des Flugzeitspektrums bei 200 Hz als Nullpunkt. Nach G4.1.4. sollte die Zeitverschiebung massenunabhängig und allein durch die Umdrehungsgeschwindigkeit bestimmt sein. Für eine Auftragung (t_{Chopper}) gegen die reziproke Umdrehungsgeschwindigkeit sollte sich eine Linie ergeben. Abbildung 4.1.7. zeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist.

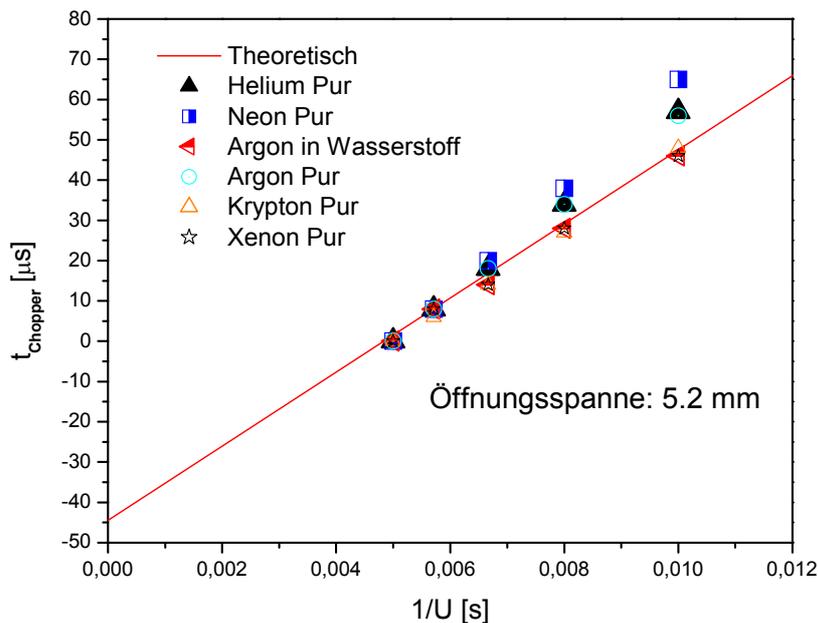


Abb. 4.1.7. - Flugzeitverschiebung in Abhängigkeit von der Chopper-Geschwindigkeit und der Substanz.

Die nach G4.1.4. berechnete theoretische Gerade in der Abbildung stimmt sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Die zeitliche Verschiebung durch den Chopper entspricht dem Betrag des Schnittpunkts mit der Ordinate. Dieser hat einen Wert von 44.5 μs für eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 200 Hz. Die Abweichungen der Messpunkte in Abbildung 4.1.7. sind als messtechnisch bedingt anzusehen.

4.2. Desorptionsexperimente

Bei den Desorptionsexperimenten ist der Messaufbau derselbe wie bei den in Kapitel 2. beschriebenen Streuexperimenten. Der Unterschied liegt darin, dass kein Gas über die Sonde eingeleitet wird, sondern nur die Desorption von Teilchen von der Flüssigkeitsgrenzfläche beobachtet wird. Dies erlaubt Rückschlüsse auf Desorptionsbedingungen, welche später auch für die Thermalisierung-Desorptionsmessungen und deren Verständnis von Belang sind. Des Weiteren sind Aussagen über die Grenzflächenstruktur möglich, da dadurch das Desorptionsverhalten beeinflusst wird.

4.2.1. Desorption von D₂O von der D₂SO₄- Grenzfläche

Zur Ermöglichung von Protonenaustauschexperimenten für reaktive Gase fand, mit Ausnahme beim Edelgas Neon, deuterierte Schwefelsäure Verwendung. Die Desorption von D₂O-Molekülen aus der binären D₂O-D₂SO₄-Mischung wurde deswegen zunächst zur Vorbereitung der Streuexperimente untersucht.

Die relative Anzahl der desorbierenden D₂O-Moleküle wurde in Abhängigkeit der Flüssigkeitstemperatur (210 - 240 K), der Säurekonzentration (50 - 80 Gew.%) und des Desorptionswinkels untersucht.

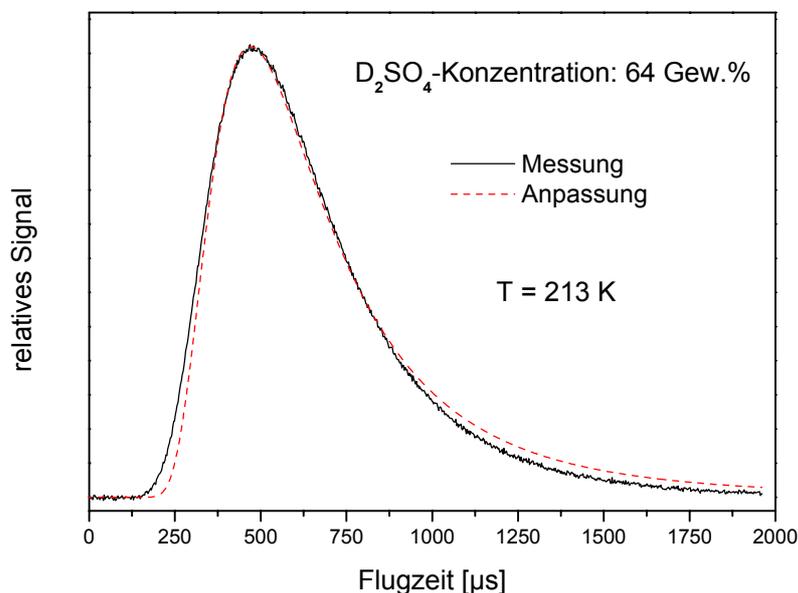


Abb. 4.2.1.1. - Flugzeitverteilung von desorbierenden D₂O, überlagert mit der Boltzmann-Anpassung.

Die Experimente zeigen, dass die Teilchen mit einer Translationsenergie, welche einer Maxwell Boltzmann-Verteilung der Flüssigkeitstemperatur entspricht, desorbieren. Die Maxima der berechneten stimmen ausgezeichnet mit der gemessenen Verteilung (Abbildung 4.2.1.1.) überein. Die leichte Varianz an den Rändern rührt dagegen vom Öffnen und Schließen des Choppers her.

Für die Grenzflächentemperaturen 223 K und 233 K konnten ebenfalls Maxwell-Boltzmann-Verteilungen an die gemessenen Flugzeitverteilungen angepasst werden. Da für verschiedene Temperaturen die Boltzmann-Verteilung mit der Flugzeitverteilung übereinstimmt, sollte die Kalibration der in 4.1. erläuterten Parameter richtig sein.

Eine lokale Abkühlung der Flüssigkeitsgrenzfläche durch den Verdampfungsvorgang ist nicht zu beobachten. Dies wurde für die Desorption von Wasser aus Eisoberflächen von Sadtchenko et al. [2004] vermutet.

Lawrence et al. [2005] gehen davon aus, dass es zu keiner signifikanten Abkühlung der Schwefelsäuregrenzfläche kommt, wie durch die durchgeführten Messungen erhärtet wird. Eine Ursache dafür ist, dass es aufgrund der Umdrehung des Rades mit 0.025 Hz zu einer gleichmäßigen Durchmischung kommt. Damit ist die Schwefelsäure überall im Flüssigkeitsreservoir weitestgehend auf einer Temperatur mit den Kühlschlangen. Lawrence et al. bestätigen außerdem die hier gezeigten Beobachtungen, dass unterschiedliche Umdrehungsgeschwindigkeiten des Flüssigkeitsreservoir-Rades kaum einen Einfluss auf das Desorptionsverhalten haben. Dies zeigt, dass keine lokale Abkühlung an der Grenzfläche auftritt, da sonst eine Temperaturveränderung in Abhängigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit zu beobachten sein sollte.

Als nächstes wurde die Abhängigkeit des Flächenintegrals der Flugzeitverteilung der Desorption von D₂O vom Winkel untersucht. Außerdem wurde die in Kapitel 3.4. vorgestellte Cosinus-Gleichung auf die Messwerte angewendet.

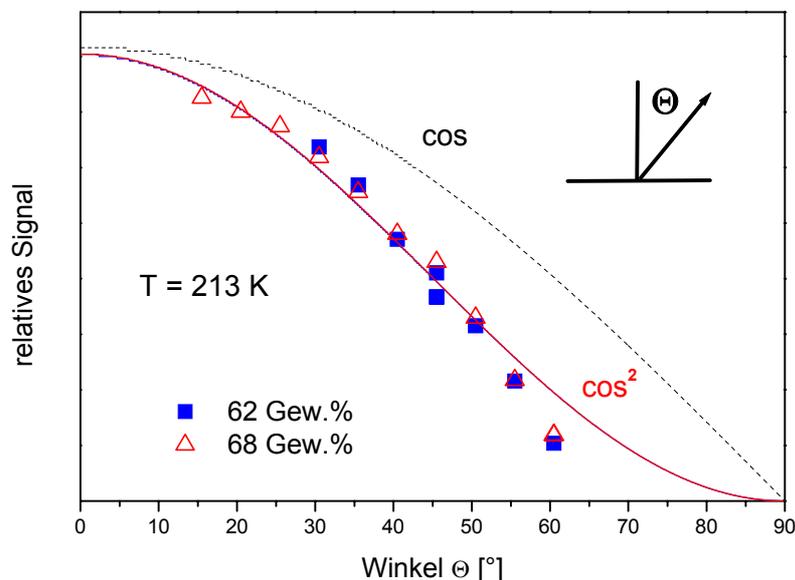


Abb. 4.2.1.2. - Winkelabhängige Verteilung der desorbierenden D₂O-Moleküle.

Abbildung 4.2.1.2. zeigt die Anzahl von D₂O-Molekülen, welche unter einem bestimmten Winkel von der Grenzfläche desorbieren. Es desorbiert eine

unterschiedliche Anzahl von Teilchen abhängig vom Winkel. Je kleiner Θ wird, das heißt je näher das Ionisationsfeld des Massenspektrometers auf einer Linie zur Grenzflächennormalen liegt, desto größer wird die Teilchenzahl. Daraus ergibt sich eine winkelabhängige Verteilung. Für die beiden Säurekonzentrationen von 62 und 68 Gew.% ist eine Anpassung mit einer Cosinus-Quadrat-Verteilung möglich. Es zeigt sich kein Unterschied in Abhängigkeit der Säurekonzentration.

Die Cosinus-Verteilung mit Exponenten ungleich von 1 sind durchaus möglich, wie Rettner et al. [1989] zeigen. So findet man zum Beispiel für die Desorption von H_2 von Ni(111) Exponenten von $n = 5$ und für CO von Pt(111) $n = 16$.

Neben winkelabhängigen Verteilungen ist es auch möglich, die Desorption in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration und der Temperatur zu untersuchen, wobei sich ein Vergleich des Desorptionssignals mit dem Phasendiagramm von Schwefelsäure/Wasser anbietet (Abbildung 4.2.1.3.).

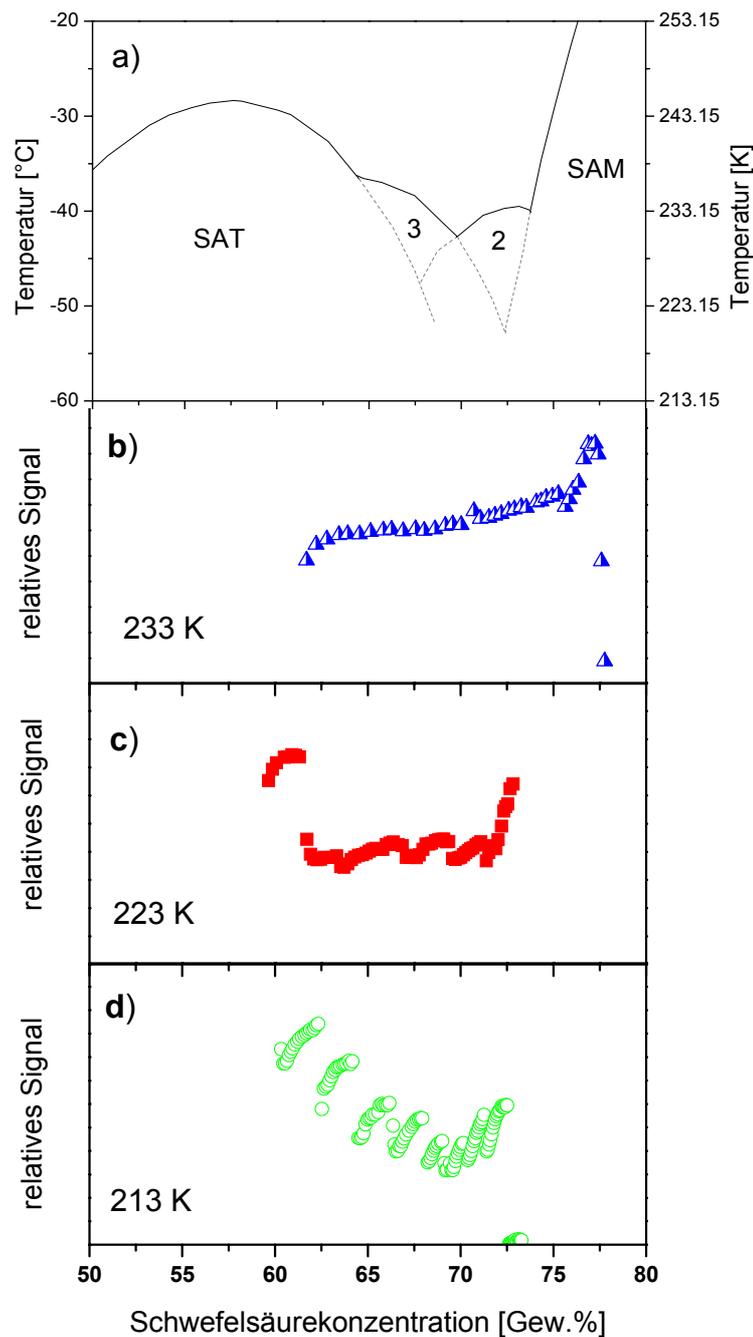


Abb. 4.2.1.3. - Vergleich des Phasendiagramms Schwefelsäure/Wasser mit der beobachteten Desorption von D_2O aus der Schwefelsäure in Abhängigkeit von Temperatur und Säurekonzentration. Dabei sind in a) SAT das Schwefelsäuretetrahydrat, 3 das Schwefelsäuretrihydrat, 2 das Schwefelsäuredihydrat und SAM das Schwefelsäuremonohydrat.

Gezeigt ist das Phasendiagramm von Schwefelsäure im Vergleich mit Messungen der Desorption von D_2O aus der Schwefelsäure im Temperaturbereich von 213-233 K. Bei einer Temperatur von 213 K (Abbildung 4.2.1.3. d)) liegt die binäre Mischung unterkühlt vor bzw. zu Säurekonzentrationen größer als ~ 73 Gew.% fest.

Für eine Überprüfung der gefundenen Resultate wird das gemessene Desorptionssignal mit dem Druck in Kammer C überlagert, welcher bei gleichbleibender Pumpleistung proportional der Desorptionsrate ist. Zusätzlich wird noch mit dem nach Carslaw et al. [1995] berechneten Dampfdruck verglichen.

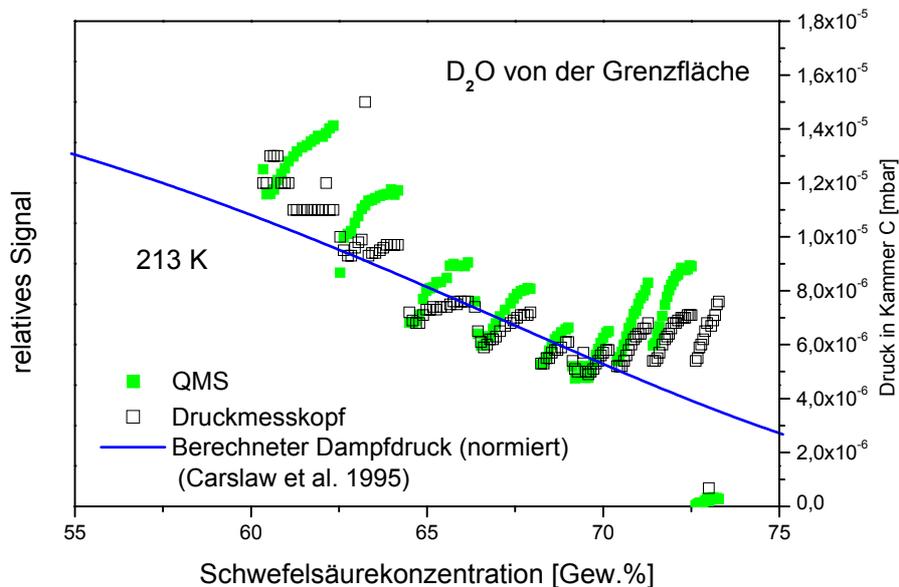


Abb. 4.2.1.4. - Gemessene und berechnete Druckkurve von Schwefelsäure bei 213 K überlagert mit dem Desorptionssignal.

Der gemessene Druck stimmt, wie zu erkennen ist, vom Verlauf her mit dem relativen Desorptions-Signal überein und bestätigt die Übereinstimmung des Dampfdruckes mit dem Desorptions-Signal. Der berechnete Dampfdruck an der Grenzfläche wurde normiert, da der Druckmesskopf sich nicht direkt an der Grenzfläche befindet und so der gemessene Druck vom Volumen der Kammer, wie auch der Pumpgeschwindigkeit, beeinflusst wird. Der theoretische Dampfdruck stimmt vom generellen Trend her bis etwa 70 Gew.% mit dem Abfall überein. Danach ist ein leichter Anstieg für die gemessene Werte zu erkennen. Im Phasendiagramm ist bei dieser Schwefelsäurekonzentration ein Phasenübergang zu beobachten. Allerdings für Temperaturen oberhalb von 223 K. Da das Phasendiagramm für das Gleichgewicht flüssiger und fester Schwefelsäure gilt, aber eine unterkühlt Flüssigkeit vorliegt, kann es sein, dass sich der Phasenübergang auch bei 213 K auf das Desorptionsverhalten auswirkt.

Auch bei 223 K (Abbildung 4.2.1.3. c)) konnte ein übereinstimmender Verlauf von Desorptionssignal und Druck in Kammer C registriert werden. Die Abhängigkeit von

der Säurekonzentration wurde damit sowohl durch das Massenspektrometer, als auch durch einen davon unabhängigen Druckmesskopf, bestätigt. Bei 223 K liegen unterschiedliche Phasen ebenfalls unterkühlt vor. Zu höheren Konzentrationen hin (~ 75 Gew.%) kommt es zum Gefrieren. Davor ist ein stetiger Anstieg des Signals zu beobachten.

Bei 233 K (Abbildung 4.2.1.3. b)) liegt die flüssige Schwefelsäure in bestimmten Bereichen unterkühlt vor; nicht unterkühlt dagegen liegt die Schwefelsäure bei etwa 70 Gew.% vor. Oberhalb von 75 Gew.% ist ein signifikanter Abfall des Signals zu sehen. Dieser kennzeichnet den Phasenübergang von der unterkühlten Flüssigkeit zum Festkörper. Der Partialdruck fällt beim Übergang von der unterkühlten Flüssigkeit zum Festkörper stark ab. Die Ursache für den Übergang von unterkühlt nach fest könnte darin zu finden sein, dass der Grad der Unterkühlung ein kritisches Maximum überschreitet. Dabei spielt auch der Wasseranteil eine Rolle.

In Abbildung 4.2.1.3. b) steigt das Desorptions-Signal an. Das steht im Gegensatz zum berechneten Dampfdruck, der in Abbildung 4.2.1.5. gezeigt wird.

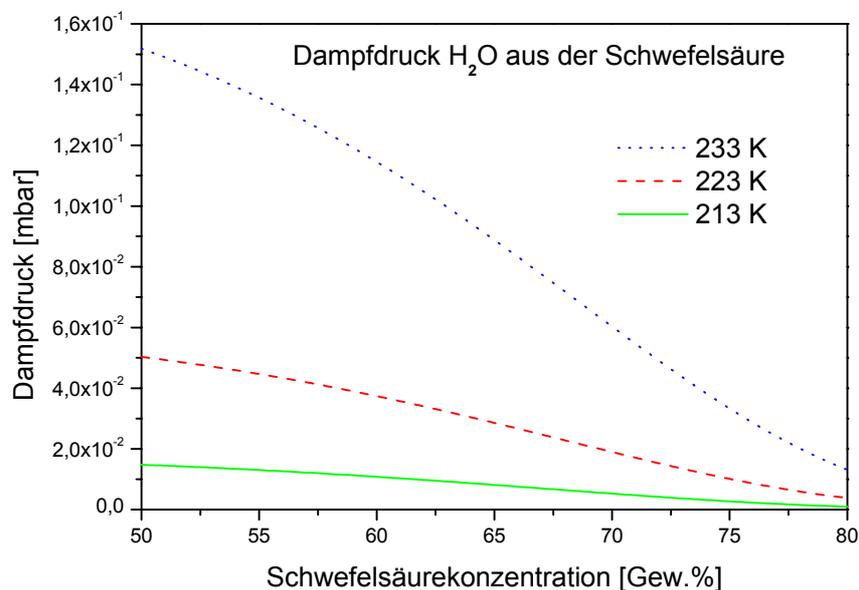


Abb. 4.2.1.5. - Berechnete H₂O-Dampfdruckkurven von Schwefelsäure.

Der berechnete Dampfdruck nach Carslaw et al. [1995] ist auf der Abszisse aufgetragen. Entgegen der Beobachtung, dass es zu einem Anstieg bei höheren Säurekonzentrationen (Abbildung 4.2.1.3. b) kommt, nimmt der berechnete Dampfdruck mit zunehmender Säurekonzentration ab. Der beobachtete Anstieg

könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich unter Umständen auch in der unterkühlten Flüssigkeit die Koordination von Wasser und Schwefelsäure ändert. Dadurch kann Wasser leichter desorbieren, wenn es für die Koordination nicht benötigt wird.

Radüge et al. [1997] gehen davon aus, dass die Grenzflächen der binären Mischungen von Wasserstoffbrücken gebundenen Flüssigkeiten mehr kristallartig sind, als der weniger geordnete Bulk und dass dies eine Gemeinsamkeit für wasserstoffbrückengebundene Flüssigkeiten ist. Schnitzer et al. [1999] haben die Grenzfläche bei 273 und 216 K und 58 Gew.% mit "Sum Frequency Generation" (SFG) untersucht. Unter den Bedingungen konnte der bei den gemessenen Temperaturen gleich strukturierte $\text{H}_2\text{SO}_4 - 4 \text{H}_2\text{O}$ - Komplex beobachtet werden. Es kommt kein freies H_2O vor, da die Komplexbildung dies verhindert. Die Bedeutung ist, dass sowohl in der Flüssigkeit als auch in der unterkühlten Flüssigkeit, und dem Festkörper, die gleichen Koordinierungen vorliegen.

In der Literatur konnten keine Messungen für die Desorption von Wasser aus Schwefelsäure mit einem Massenspektrometer gefunden werden, welche die vorliegenden experimentellen Daten bestätigen. Lediglich der Dampfdruck von Wasser des binären Schwefelsäure-Wasser-Gemisches wurde gemessen. Zhang et al. [1993] haben bei 200 K, zwischen 60 und 70 Gew.%, ebenfalls einen Abfall des Dampfdrucks gemessen, der mit dem Desorptionssignal in Abbildung 4.2.1.4. übereinstimmt. Oberhalb von 70 Gew.% haben sie allerdings keine Messungen veröffentlicht, so dass der beobachtete weitere Verlauf des Signals weder bestätigt noch ausgeschlossen werden kann.

4.2.2. Desorption von D_2O von der Grenzfläche einer ternären ($\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2\text{SO}_4/\text{Hexanol}$) Mischung

Die Zugabe von längerkettigen Alkoholen könnte das Desorptionsverhalten verändern. Zur Untersuchung wurde Hexanol in das binäre Gemisch gegeben und auf die gleiche Weise wie zuvor die binäre Mischung winkelabhängig gemessen. Es muss dabei berücksichtigt werden, dass Hexanol zu Hexanolsulfatester (HexOSO_3D) und HexOD_2^+ reagiert [Glass et al., 2006]. Aufgrund der Kohlenstoffkette gehen diese an die Grenzflächen mit den Kohlenstoffketten nach außen. Dadurch könnte die

Desorption von D_2O reduziert werden. Aufgrund der Länge der Kohlenstoffketten an der Grenzfläche könnte die Desorption stärker vom Winkel abhängig sein, als dies für eine reine Wasser-Schwefelsäure-Grenzfläche. Es wurde eine Konzentration von 125 μL Hexanol in die Schwefelsäure gegeben. Durch unterschiedliche Grenzflächenspannungen von Hexanol bzw. dem Abreagierten und dem Schwefelsäure-Wasser-Gemisch geht ein Großteil an die Grenzfläche, wodurch eine nahezu komplette Grenzflächenbedeckung sichergestellt wird.

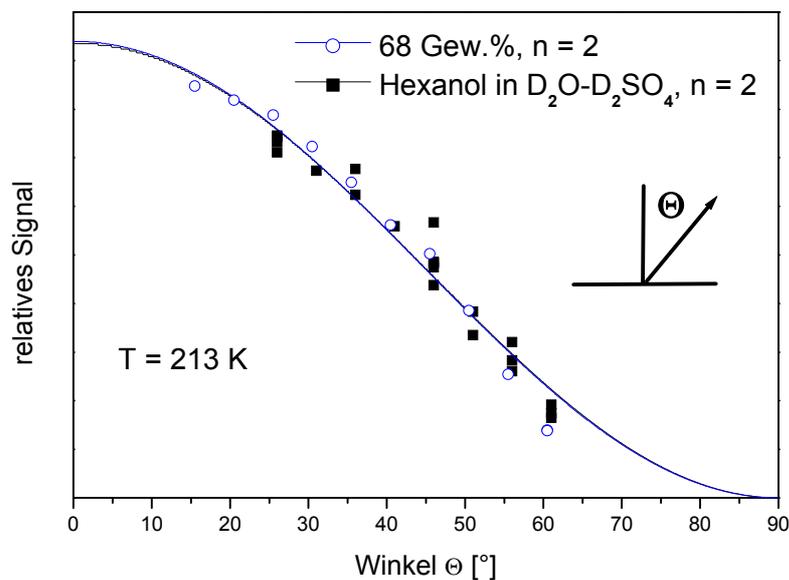


Abb. 4.2.2.1. - Winkelabhängige Desorption, Vergleich von Lösungen mit und ohne Hexanol.

In Abbildung 4.2.2.1. ist eindeutig zu erkennen, dass die Winkelabhängigkeit sowohl mit als auch ohne Hexanol annähernd gleich ist. Es scheint also keine "Kanalisation" der desorbierenden D_2O -Moleküle zu geben.

Glass et al. [2006] haben ebenfalls das Desorptionsverhalten von D_2O aus einer ternären Mischung (Hexanol / D_2O / Schwefelsäure) untersucht, allerdings nicht in Abhängigkeit des Winkels. Sie konnten die Beobachtung, dass Hexanol nur in sehr geringem Maße bzw. kaum das Desorptionsverhalten für eine Mischung oberhalb von ~ 65 Gew.% reduziert, bestätigen. Unterhalb dieser Konzentration fanden sie eine Verminderung der Desorptionsrate, was darauf hindeutet, dass es bei starker Desorption, wie sie unterhalb von ~ 65 Gew.% gegeben ist, durchaus zu einem Einfluss kommen kann.

4.3. Streuexperimente

Durch Vergleichsmessungen der Streuung an dem drehenden und nicht drehenden Flüssigkeitsreservoirrad konnte bestätigt werden, dass sich das D_2O - D_2SO_4 -Gemisch tatsächlich auf dem Rad befindet (Abbildung 4.3.1.).

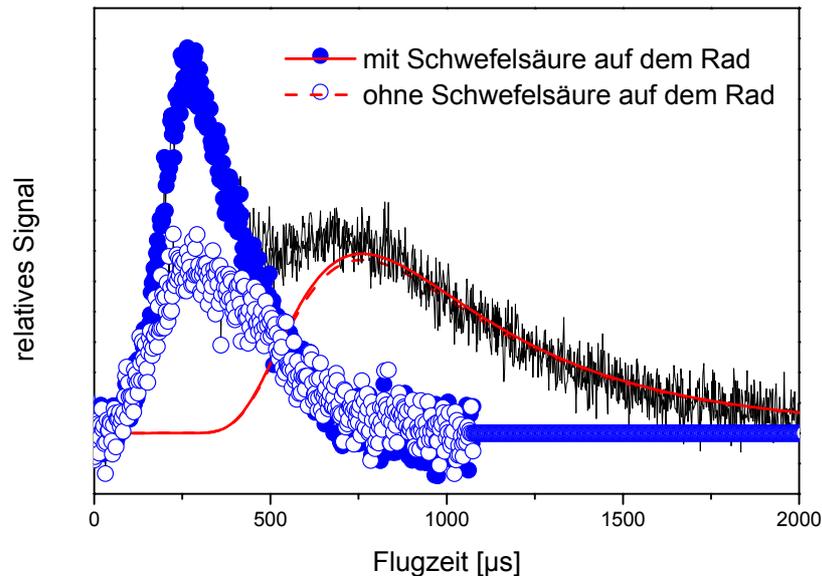


Abb. 4.3.1. - Streuung von Argon an dem Reservoirrad mit und ohne Schwefelsäure.

In Abbildung 4.3.1. wurden die Flugzeitspektren für je eine Messung mit und ohne Schwefelsäure auf dem Rad miteinander überlagert. Es fand keinerlei Normierung der Spektren statt, da die TD-Signale auch so schon sehr gut überlagern. Für die IS-Signale sind dagegen unterschiedliche Intensitäten zu beobachten. Die Maxima der beiden IS-Signale liegen bei annähernd gleichen Flugzeiten, was darauf hindeutet, dass die Flüssigkeitsoberfläche dieselbe repulsive Energieübertragung wie die Oberfläche des Rades aufweist, da die Energie der Teilchen nach der Streuung die selbe ist. Die Flüssigkeitsoberfläche ist allerdings glatter, wodurch die Teilchen stärker in eine Richtung gestreut werden. Bei der Oberfläche des Rades wird dagegen durch größere Unebenheiten der AMS stärker in verschiedene Richtungen gestreut (Abbildung 4.3.2.).

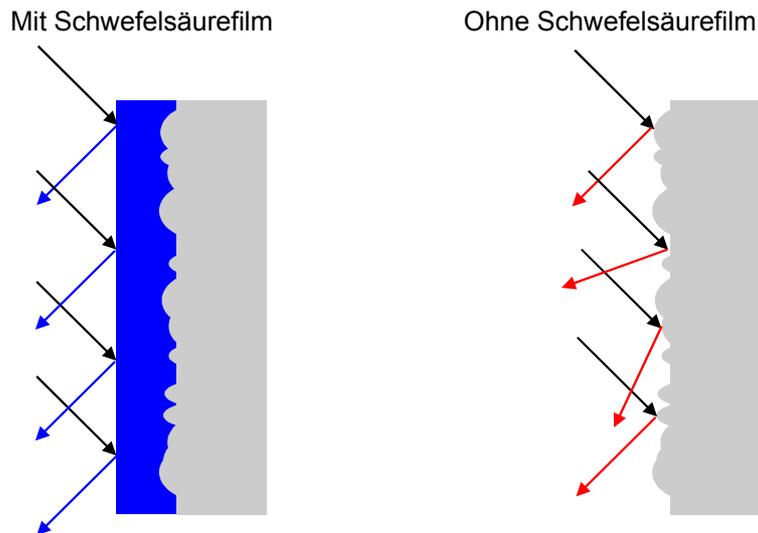


Abb. 4.3.2. - Systematik der Streuung mit und ohne Schwefelsäure.

Wie sich aus der vorgehenden Abbildung sehr anschaulich ergibt, liefert die Streuung von Teilchen an Ober- und Grenzflächen mit der AMS-Methode eine Vielzahl von Informationen über die Interaktion mit der Grenzfläche. Diese werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

4.3.1. Bestimmung der Eingangs-Translations-Energien

Zur Durchführung der Streuexperimente war es zunächst erforderlich, die Eingangs-Translations-Energie ($E_{T,i}$) der Teilchen, also die Translationsenergie vor dem Stoß mit der Grenzfläche, zu bestimmen. Damit ist es möglich, den Energieverlust durch den Stoß zu bestimmen. In Abbildung 4.3. entspricht die $E_{T,i}$ den Wert für Schritt 1., womit dieser Wert für die untersuchten Substanzen durch Messungen bekannt wäre. Im Folgenden sind verschiedene Messungen zur Bestimmung der Eingangs-Translations-Energie ($E_{T,i}$) gezeigt. Bei den einzelnen Messungen wurden sukzessive die Parameter Sondentemperatur, Vordruck in der Sonde und das Badgas variiert.

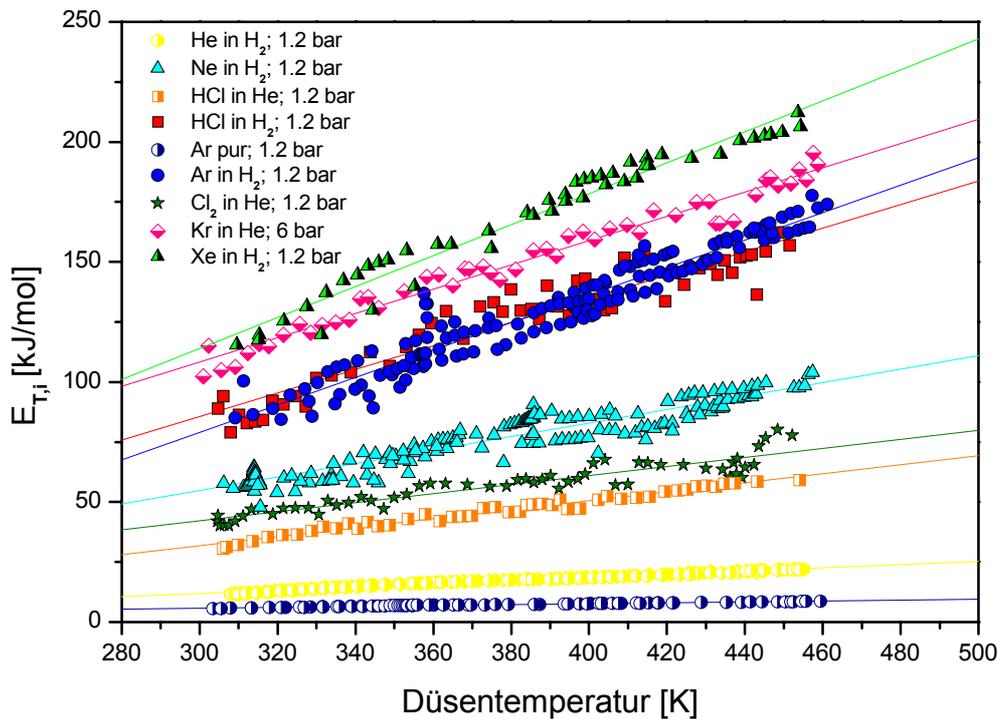


Abb. 4.3.1.1. - Änderung der Translationsenergie in Abhängigkeit der Sondentemperatur.

Als wesentlicher Variationsparameter für die Änderung der $E_{T,i}$ ergab sich die Temperatur der Sondenspitze, an der sich die Düse befindet. Wie in der Abbildung 4.3.1.1. zu erkennen ist, führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Steigerung der $E_{T,i}$ für alle gezeigten Gase. Die Eingangs-Translations-Energie nimmt mit zunehmender Masse der Teilchen bei gleichem Badgas und Sondentemperatur ebenfalls zu. Die Ursache der Beschleunigung ist in Kapitel 3.1. beschrieben.

In Tabelle 4.3.1.1. sind die empirisch ermittelten Parametern der Geradengleichung

$$E_{T,i} = \text{Ordinate} + \text{Steigung} \cdot T_D \quad (\text{G4.3.1.1.})$$

aufgeführt. Dabei ist T_D die Düsenterperatur in K und $E_{T,i}$ die Energie in kJ/mol. Mit diesen Parametern kann für die angegebenen Substanzen die $E_{T,i}$ in Abhängigkeit der Düsenterperatur bestimmt werden.

Tabelle 4.3.1.1.: Empirische Parameter der Geradengleichung zur Berechnung der $E_{T,i}$ für den Temperaturbereich von 300 bis 500 K.

Substanz	Ordinate	Steigung	Zahl der Messpunkte
Helium pur	- 1.0133	0.0204	38
Helium in Wasserstoff	- 8.1137	0.0668	146
Neon in Wasserstoff	- 29.425	0.2808	169
HCl in Helium	- 24.132	0.1868	47
HCl in Wasserstoff	- 61.866	0.4913	52
Argon pur	+ 0.4442	0.0180	82
Argon in Wasserstoff	- 92.942	0.5729	147
Chlor in Helium	- 14.48	0.1887	58
Krypton in Wasserstoff	- 43.542	0.5061	51
Xenon in Wasserstoff	- 79.378	0.6446	48

Es ist zu vermuten, dass die Schwankungen der Messpunkte an einem nicht ganz linearen Heizverhalten der Sonde bzw. der ungleichmäßigen Ausdehnung der Kupferhülse und dem darin eingebetteten Edelstahlrohr (Sonde) liegen. Dadurch ist der Kontakt nicht immer gleich gut und es kommt zu minimal unterschiedlichen Temperaturgradienten in Richtung der Düse.

Die hohen $E_{T,i}$ der Substanzen kommen durch Übertragung der Energie der Teilchen des Badgases auf die gemessenen Teilchen zustande (Kapitel 3.1.). Daher ergibt sich für die reinen Substanzen eine umgekehrte Reihenfolge. Für unterschiedliche Badgase bzw. reine gasförmige Substanzen ist ebenfalls eine Abhängigkeit zu beobachten.

Die Reihenfolge der $E_{T,i}$ bei gleicher Sondentemperatur ist:

Pur < 5 Volumenprozent in Helium < 2 Volumenprozent in Wasserstoff.

In Abbildung 4.3.1.2. ist dieser Zusammenhang zur Übersicht nochmals am Beispiel von Argon hervorgehoben.

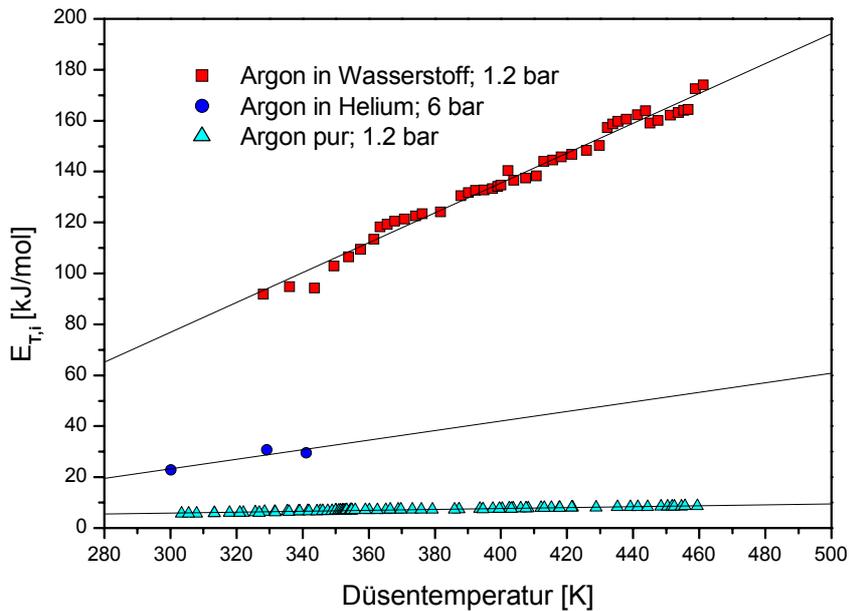


Abb. 4.3.1.2. - Änderung der $E_{T,i}$ in Abhängigkeit der Sondentemperatur und des Badgases.

Der Einfluss des Gasdrucks in der Sonde auf die $E_{T,i}$ ist, im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit und dem Einfluss des Badgases, vergleichsweise gering. Eine Erhöhung des Drucks um 1 bar führt bei Argon in Wasserstoff lediglich zu einer Steigerung der $E_{T,i}$ um ~ 20 %. (Abbildung 4.3.1.3.)

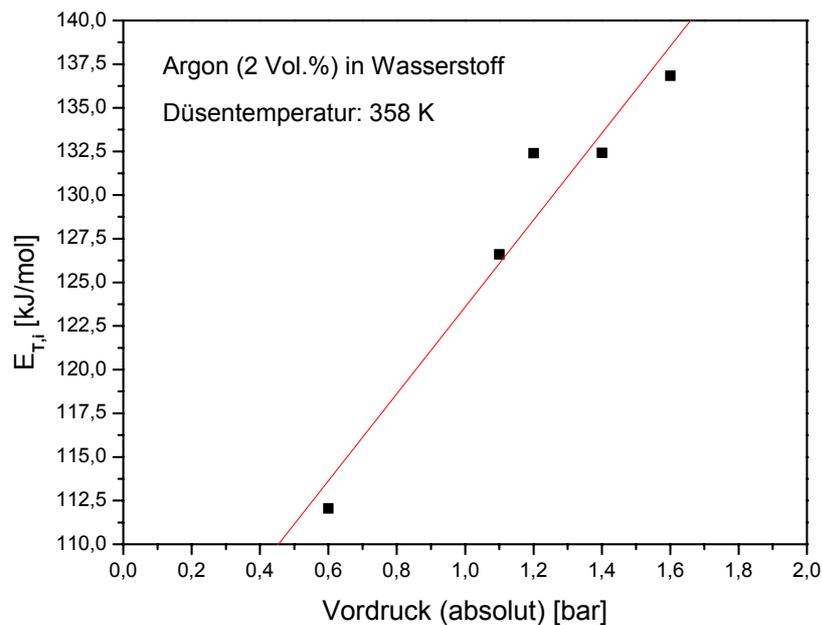


Abb. 4.3.1.3. - Änderung der $E_{T,i}$ in Abhängigkeit des Drucks am Beispiel von Argon in H_2 .

Die experimentell ermittelten Datensätze ergeben $E_{T,i}$ für die experimentellen Bedingungen in Abhängigkeit vom Badgas, der Sondentemperatur, der Masse, dem Vordruck und dem Düsendurchmesser. Ein einfach lösbarer mathematischer Zusammenhang, welcher die Messwerte gut auf der Basis einer Theorie wiedergibt, konnte nicht gefunden werden. Die in Kapitel 3.1. vorgestellten Gleichungen (G3.1.3. und G3.1.4.) können nur einer Abschätzung der maximalen $E_{T,i}$ dienen.

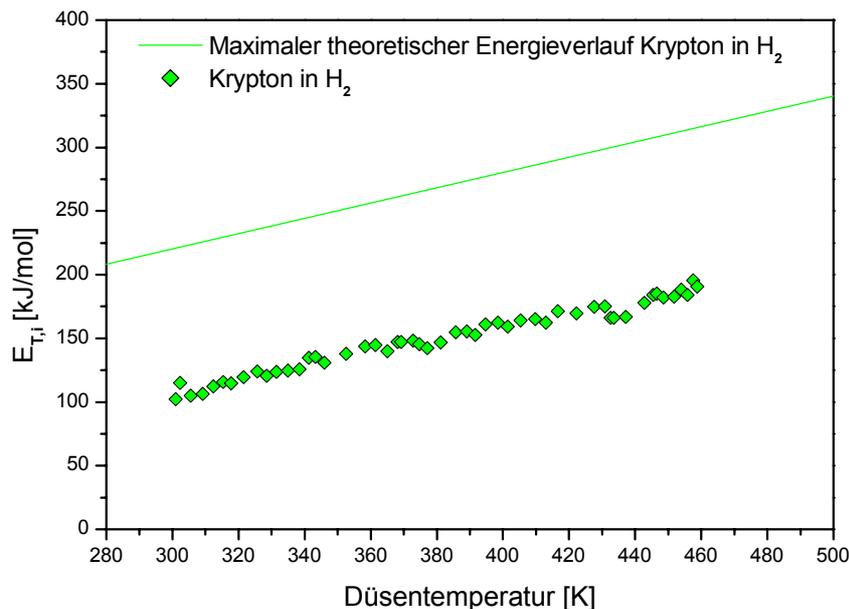


Abb. 4.3.1.4. - Theoretische und experimentelle $E_{T,i}$ von Krypton in H_2 .

In Abbildung 4.3.1.4. ist ein nach G3.1.4. berechneter Energieverlauf mit dem Gemessenen von Krypton in Wasserstoff verglichen. Es ist deutlich erkennbar, dass Messung und Rechnung annähernd parallel verlaufen. Die gemessenen Werte haben die niedrigere Energie, und das nicht nur im Fall von Krypton in Wasserstoff sondern auch für die anderen untersuchten Gase. Dies beweist, dass die Gleichung G3.1.4. lediglich der Berechnung einer Obergrenze der $E_{T,i}$ dient.

4.3.2. Inelastische Streuung an Schwefelsäuregrenzflächen

In Abbildung 4.1 erfolgen im zeitlichen Ablauf nach dem Eintreffen des Teilchens an der Grenzfläche der direkte Einschuss (4), die Streuung (2) sowie die Thermalisierung (3) an der Grenzfläche. In diesem Kapitel wird auf die Streuung eingegangen. Es wurden sowohl HCl als auch die Edelgase Helium, Neon, Argon,

Krypton, Xenon untersucht. Die Energieübertragung beim inelastischen Stoß von Argon mit der Grenzfläche unter verschiedenen Winkeln Θ zeigt keine ausgeprägte Abhängigkeit der Energieübertragung vom Einfallswinkel, in Übereinstimmung mit dem in Kapitel 3.3. vorgestellten Modell. (Abbildung 4.3.2.1.)

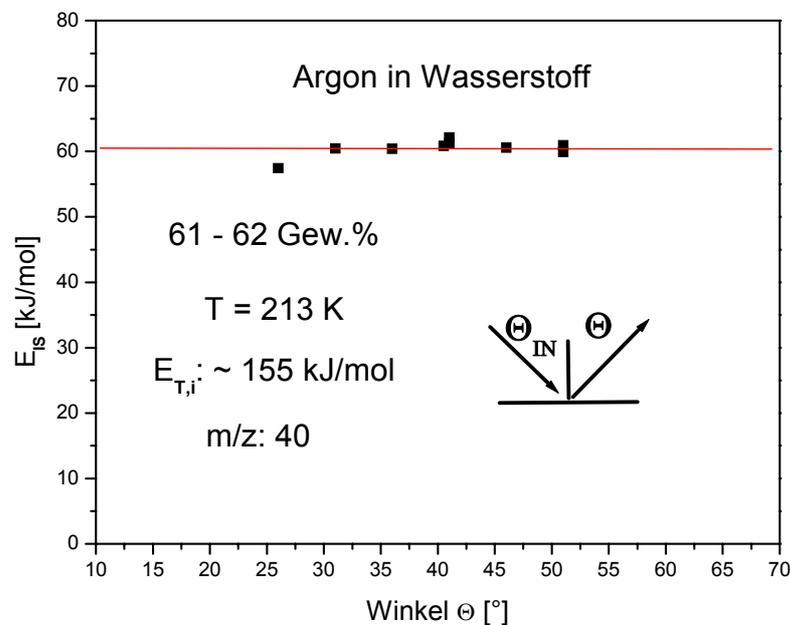


Abb. 4.3.2.1. - Änderung der Translationsenergie von Argon in Abhängigkeit des Winkels.

Die Abweichung bei $\Theta = 30^\circ$ könnte messtechnisch bedingt sein, da die Geometrie der Öffnung des Flüssigkeitsreservoirs den Strahlengang, bei stark von 45° abweichenden Winkeln, abschwächt oder blockiert, so dass sich auch das Signal verringert und damit schwieriger interpretierbar ist. Die im Vergleich zu Abbildung 4.3.2.3. und 4.3.2.5 höhere Translationsenergie könnte auf unterschiedliche Säurekonzentrationen und damit einhergehende Änderung der Energieübertragung zurückzuführen sein.

King et al. [1993] haben für die Translationsenergie von Xenon und Argon nach der Streuung ebenfalls keine Winkelabhängigkeit festgestellt. Sie haben ihre Messungen an PFPE (Perfluorierter Polyether) und Squalen durchgeführt, weshalb ein direkter Vergleich mit der Streuung an Schwefelsäure natürlich nicht möglich ist. Generell scheint die Grenzfläche der binären Schwefelsäure-Wasser-Mischung ein anderes Verhalten als aus langkettigen Molekülen bestehende monomere Flüssigkeiten zu haben, auch wenn es in diesem Fall eine Übereinstimmung gibt.

Zur weiteren Verifikation des Modells wurde die Energieübertragung durch inelastischen Stoß auf die Säuregrenzfläche für die Edelgase (Neon, Argon, Krypton und Xenon) und HCl in Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur untersucht.

Nach dem Modell sollte, unabhängig von der Masse des Projektils, generell mit einem leichten Anstieg zu höherer Temperatur zu rechnen sein. Wie in Abbildung 4.3.2.2. zu erkennen ist, findet jedoch bei der niedrigen Teilchenmasse von Neon, eine Abnahme mit steigender Flüssigkeitstemperatur statt.

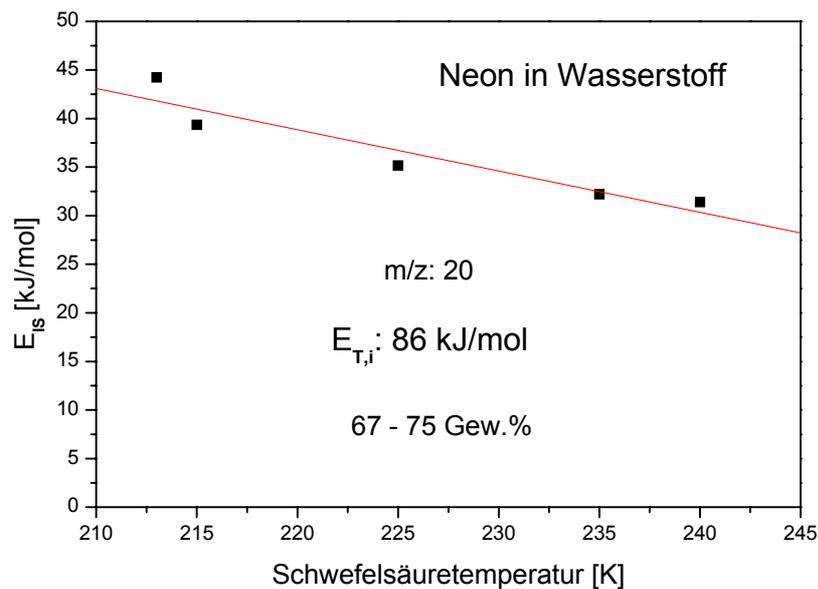


Abb. 4.3.2.2. - Änderung der Translationsenergie von Neon nach dem inelastischen Stoß in Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur.

Ein möglicher Erklärungsversuch für die bei Neon ($m/z: 20$) beobachtete starke Abnahme ist die intermolekulare Wechselwirkung der Flüssigkeitsmoleküle untereinander, welche mit höherer Temperatur abnimmt und die geringe Masse des eintreffenden Moleküls.

King et al. [1994] gehen von der Annahme aus, dass die Wechselwirkung der Grenzflächenteilchen untereinander, im Vergleich zur Bewegung des ankommenden Teilchens, langsam ist. Die Grenzflächenbewegung ändert sich mit steigender Temperatur. Größere Bewegungen wirken auf die ankommenden Teilchen deswegen wie stärkere Unebenheiten der Grenzfläche.

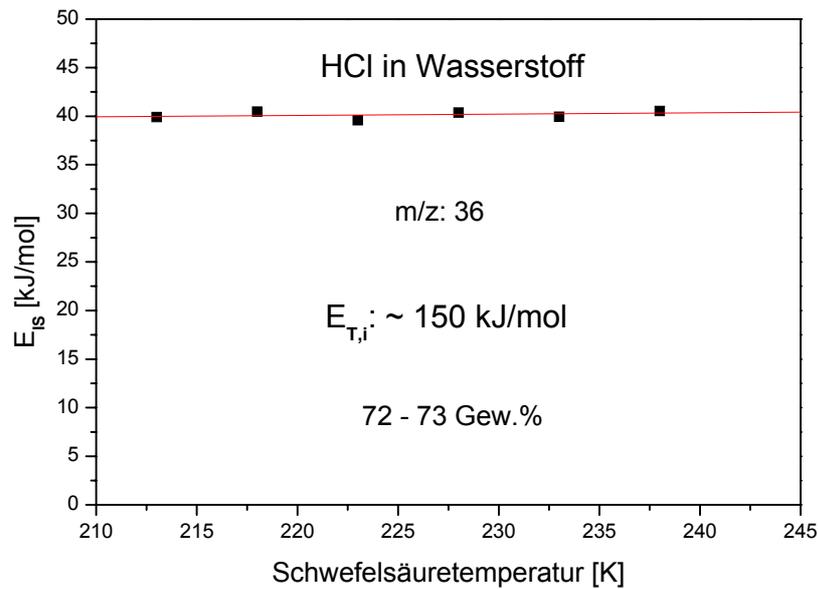


Abb. 4.3.2.3. - Translationsenergie von HCl nach dem inelastischen Stoß in Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur.

Für HCl (Masse 36 g/mol) ist keine Abnahme der Translationsenergie mit zunehmender Temperatur erkennbar. Die Wechselwirkung aufgrund von Wasserstoff-Brücken-Bindungen dürfte für HCl größer sein. Dies beeinflusst allerdings nicht die E_{IS} der gestreuten Teilchen, so dass keine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden kann. Das Verhältnis von IS zu TD für HCl wird allerdings durchaus beeinflusst, wie der Vergleich (in Abbildung 4.3.2.4) der Flugzeitspektren von HCl und Argon beweist. Auf des IS-TD-Verhältnis wird in einem späteren Kapitel genauer diskutiert. An dieser Stelle dient der Vergleich von Argon und HCl nur dem besseren Verständnis der Energieübertragung.

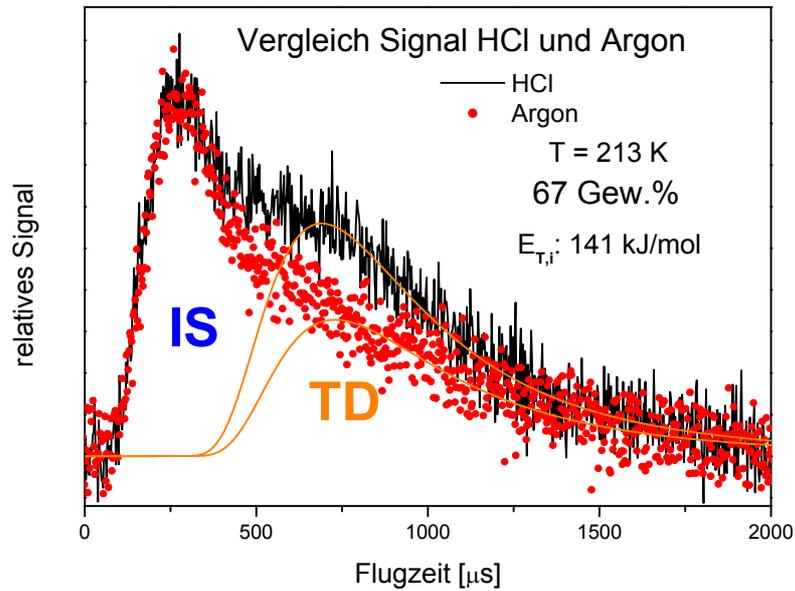


Abb. 4.3.2.4. - Vergleich der Flugzeitspektren von HCl und Argon.

In Abbildung 4.3.2.4. sind zwei, unter gleichen Bedingungen gemessene Signale von HCl und Argon miteinander überlagert. Das TD-Signal von Argon ist eindeutig kleiner als das von HCl. Die Maxima beider IS-Signale kommen zum gleichen Zeitpunkt, was bedeutet, dass die Teilchen in etwa die gleiche Translationsenergie haben.

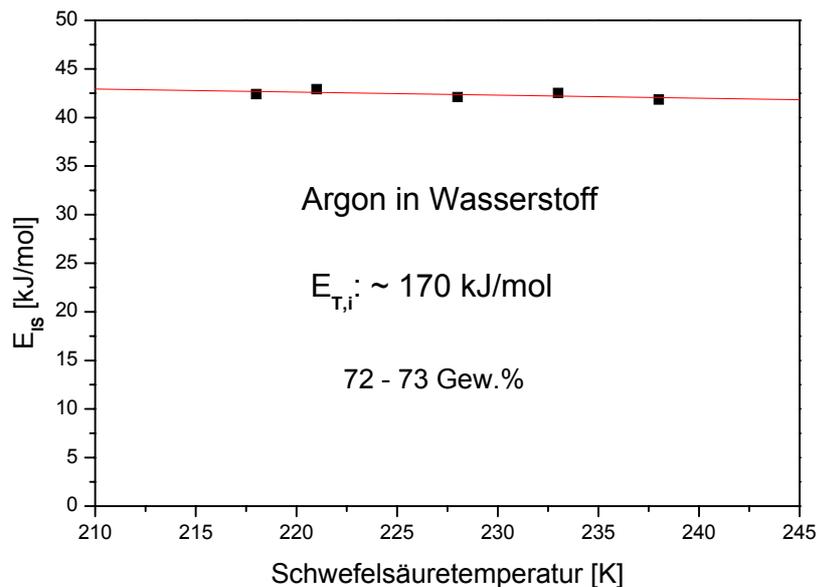


Abb. 4.3.2.5. - Translationsenergie von Argon nach dem inelastischen Stoß in Abhängigkeit von der Grenzflächentemperatur.

Auch für Argon (Masse 40 g/mol) kann man keine Abnahme mit steigender Flüssigkeitstemperatur beobachten, wenngleich es keine Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen gibt wie für HCl. Die Unterschiede der Translationsenergie (E_{is}) nach der Streuung für HCl und Argon sind darin begründet, dass die $E_{T,i}$ von Argon etwas größer ist bei nahezu gleicher Masse der Teilchen.

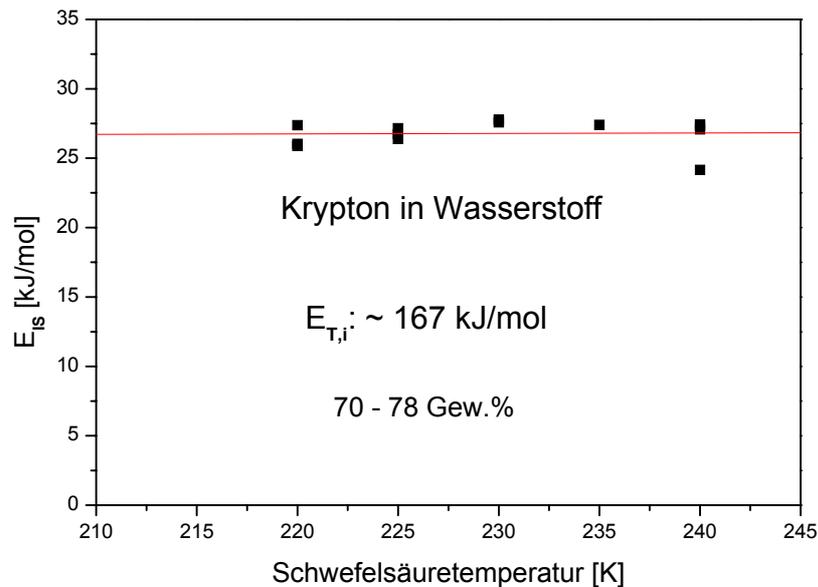


Abb. 4.3.2.6. - Translationsenergie von Krypton nach dem inelastischen Stoß in Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur.

Wie zuvor für das Edelgas Argon, ist auch für Krypton keine Änderung innerhalb des Fehlers der Messungen zu beobachten. Beim Vergleich der Abbildungen 4.3.2.5. und 4.3.2.6. fällt allerdings auf, dass bei etwa gleicher $E_{T,i}$ die Translationsenergie nach dem Stoß für Krypton deutlich geringer ist. Der Energieverlust an die Grenzfläche wird mit steigender Masse größer. Dieser Trend setzt sich auch für Xenon fort.

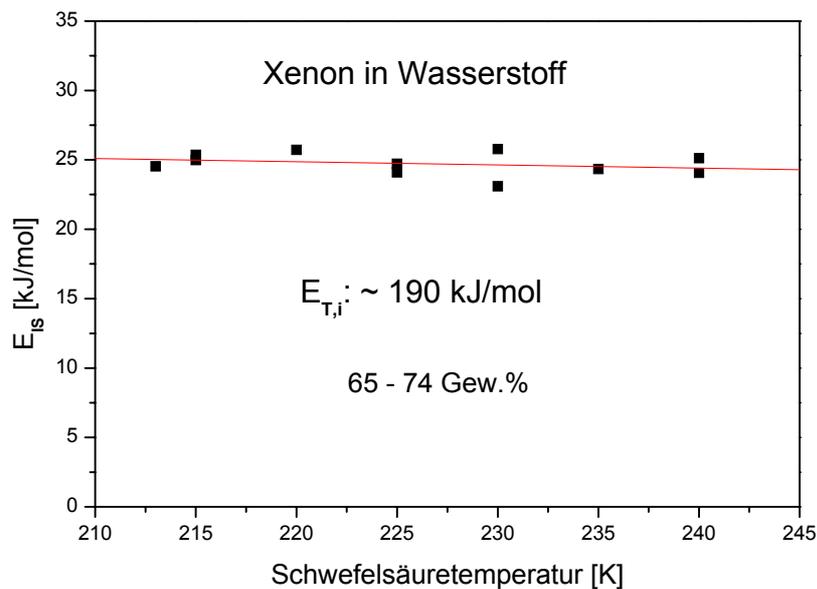


Abb. 4.3.2.7. - Translationsenergie von Xenon nach dem inelastischen Stoß in Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur.

In Abbildung 4.3.2.7. sind die Energien von Xenon nach der inelastischen Streuung in Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur aufgetragen. Für Xenon (Masse: 191 g/mol) ist ebenfalls keine temperaturabhängige Änderung zu verzeichnen. Die deuterierte Schwefelsäure-Moleküle (D_2SO_4) besitzen eine Masse von 100 g/mol. Also ist die Masse der Schwefelsäuremoleküle geringer als die von Xenon-Atomen. Für Xenon sind keine Besonderheiten zu beobachten. Die für Neon beobachtete Zunahme der übertragenden Translationsenergie zu steigender Temperatur (Abbildung 4.3.2.2.) ist nicht allein auf Massenverhältnisse zurückzuführen, da sonst auch ein ungewöhnliches Verhalten für Xenon beobachtet werden könnte. In Kapitel 4.3.4. werden noch weitere möglicherweise im Zusammenhang stehende Beobachtungen für das Edelgas Neon gezeigt.

Wie bereits zuvor angedeutet, nimmt mit steigender Masse die Translationsenergie nach dem Stoß ab, während die Energie vor dem Stoß bei größerer Masse höher war (Badgas: Wasserstoff). Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das Verhältnis der übertragenden Energie zur anfänglichen Translationsenergie bei den jeweiligen Flüssigkeitstemperaturen in Abhängigkeit der Teilchenmassen aufzutragen.

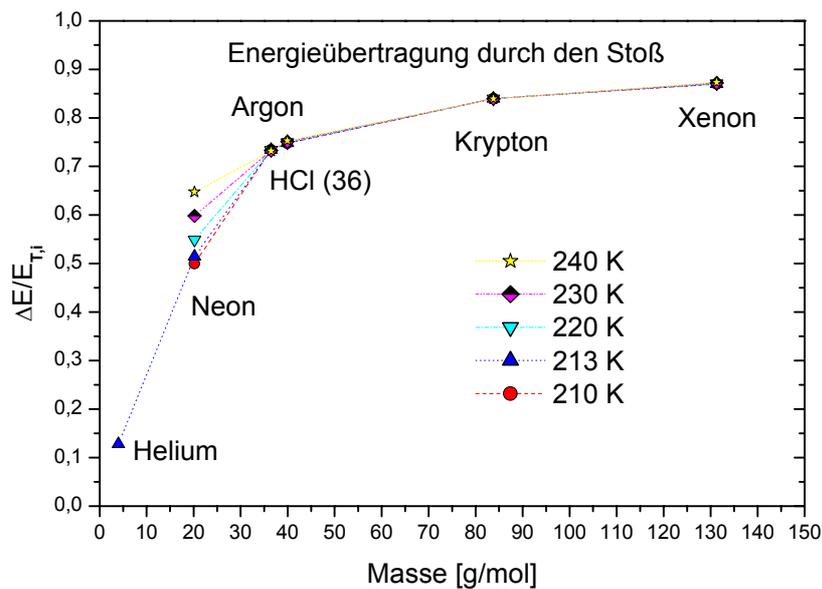


Abb. 4.3.2.8. - Energieübertragung der Teilchen in Abhängigkeit der Masse. Die Linien sind einfache Verbindungslinien zwischen den Messpunkten.

Es ist erkennbar, dass die übertragende Translationsenergie mit steigender Masse abnimmt. HCl und Argon weisen kaum Unterschiede auf, also ist der Verlust der Energie bei gestreuten Molekülen hauptsächlich massenbedingt. Zum Vergleich sind die Translations-Energie-Verhältnisse ($\Delta E/E_{T,i}$) bei verschiedenen Grenzflächentemperaturen in das Diagramm eingezeichnet. Man erkennt in dieser Auftragung noch besser, dass Xenon wesentlich mehr Energie überträgt als Neon. Dieses Verhalten ist überall im untersuchten Temperaturbereich von 210 - 240 K zu beobachten, wobei die Werte für höhere Massen weitestgehend unabhängig von der Schwefelsäuretemperatur sind. Die Punkte für die einzelnen Temperaturen überlagern sich deshalb mit der Ausnahme von Neon.

Für die Streuung von Neon an perfluorierter Polyether (PFPE) fanden King et al. [1994] eine minimale Abnahme von $\Delta E/E_{T,i}$ in Abhängigkeit der Temperatur, ebenso wie für Argon. Für Xenon dagegen blieb das Verhältnis $\Delta E/E_{T,i}$ unabhängig von der Temperatur. Insgesamt wird bei der Streuung an PFPE weniger Energie übertragen als dies bei der Streuung an Schwefelsäure der Fall ist. Das tendenzielle Verhalten ist für PFPE und Schwefelsäure allerdings ähnlich.

Anhand von Abbildung 4.3.2.8. lässt sich auch sehr gut das Modell G3.3.3. veranschaulichen und die zwei nicht vorgegebenen Parameter M_G und V bestimmen.

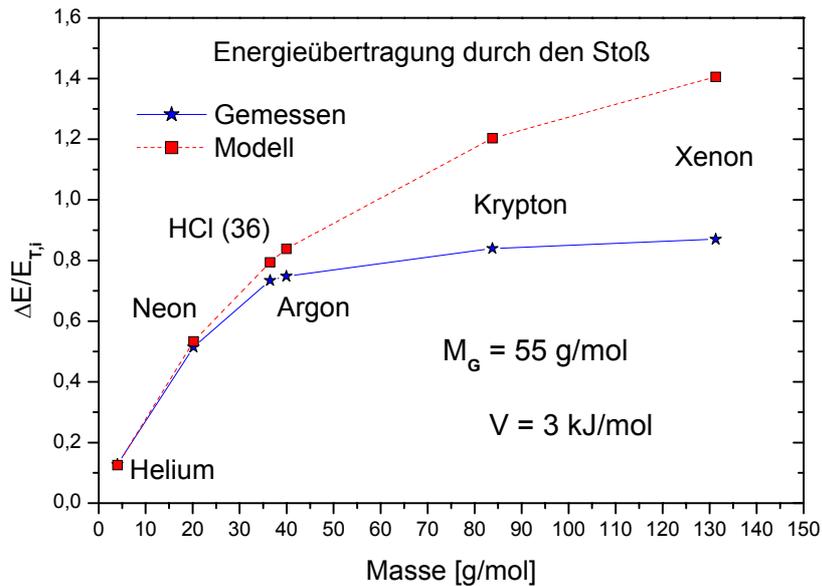


Abb. 4.3.2.9. - Translationsenergie der Teilchen in Abhängigkeit der Masse und in bezug auf das Modell.

Das Modell ist, wie deutlich erkennbar, für niedrige Massen gut zutreffend. Zu höheren Massen (> 40 g/mol) weicht das Modell immer stärker von den gemessenen Werten ab. Das Modell wird ungünstig für Massen, die größer als die durchschnittliche Masse der Grenzflächenmoleküle. Die Schwefelsäurekonzentrationen, bei denen die Messdaten erfasst wurden, liegen um die 70 Gew.%. Das Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure liegt bei dieser Säurekonzentration bei 7 zu 3. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich eine mittlere Masse von etwa 55 g/mol. Aus der optimierten Anpassung durch das Modell ergibt sich eine geringe Wechselwirkungskraft mit der Grenzfläche V von 3 kJ/mol. Die Auswertung des Modells legt nahe, dass die Grenzflächen-Zusammensetzung mit der Bulk-Zusammensetzung übereinstimmt. In Kapitel 4.3. wird in diesem Zusammenhang noch einmal näher auf die Grenzfläche eingegangen. Es gilt in Betracht zu ziehen, dass das Modell nur bedingt für Stöße mit Flüssigkeiten gültig ist und es möglicherweise notwendig ist, das Modell (G3.3.3.) entsprechend zu ergänzen. Ein Term für mehrere Stöße gleichzeitig wäre dazu angebracht.

Eine weitere Frage, die sich aus den Streumessungen ergibt, ist, ob es sich bei der untersuchten Substanz um eine Newton'sche Flüssigkeit handelt. Unter einer Newton'schen Flüssigkeit versteht man ein Fluid, das ungeachtet der darauf einwirkenden Kraft immer noch fließt [Hirschfelder et al., 1964]. Ein Beispiel ist

Wasser, das selbst, wenn noch so starke Kräfte einwirken, wie zum Beispiel beim Mixen, immer noch fließt. Für eine Newton'sche Flüssigkeit muss der Impulserhaltungssatz gültig sein.

$$I = Mv \quad (G4.3.2.1.)$$

Dieser ist über die Geschwindigkeit mit der Energie verbunden:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{M}} \quad (G4.3.2.2.)$$

woraus sich ergibt, dass der Impuls proportional zur Wurzel der Masse sein sollte. Wenn der Impulserhaltungssatz also für die Messdaten in Abbildung 4.3.2.8. gültig ist, sollte sich für eine Auftragung $\Delta E/E_{T,i}$ gegen \sqrt{M} eine Gerade ergeben.

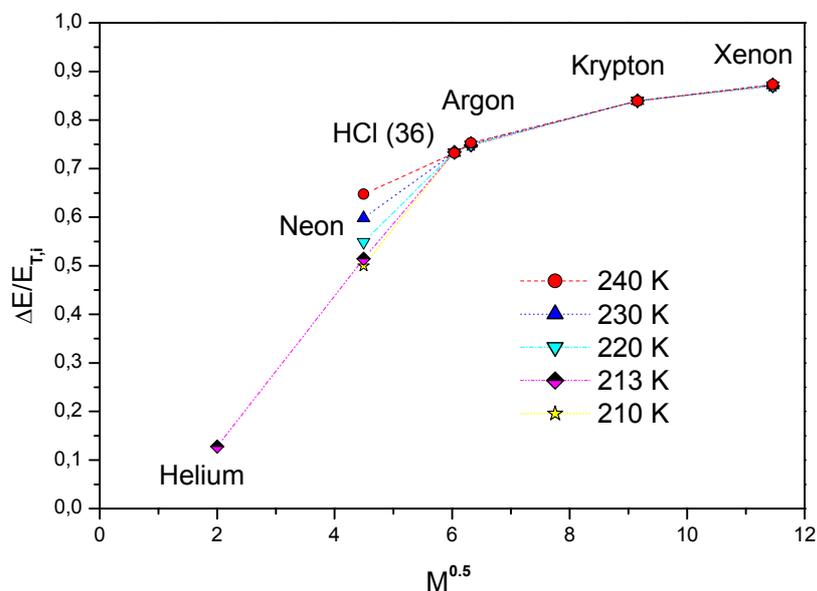


Abb. 4.3.2.10. - Überprüfung des Newton'schen-Verhaltens eines Schwefelsäurefilms.

Für niedrige Massen ist der Impulserhaltungssatz gültig, wie an dem linearen Verhalten von Helium bis Argon erkennbar ist. Zu höheren Massen (> 55 g/mol) kommt der selbe Effekt zum Tragen, der auch für das Streumodell (G3.3.3.) Probleme bereitet. Die eintreffende Masse wird größer als die mittlere Masse der Grenzfläche. Trotzdem lässt sich sagen, dass es sich bei der unterkühlten Schwefelsäure um eine Newton'sche Flüssigkeit handelt.

Das Verhältnis des Flächenintegral von IS-Signal zu TD-Signal kann ebenfalls in Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur betrachtet werden. Aus dem Verhältnis

zwischen dem Flächenintegral der inelastisch gestreuten Teilchen (I_{IS}) und dem Integral des gesamten Flugzeitspektrums (I_{Total}) lässt sich der relative Anteil der gestreuten Teilchen am Gesamtsignal bestimmen. Die sich aus der Auftragung ergebende Thermalisierungswahrscheinlichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu bzw. die Streuwahrscheinlichkeit ab. Dabei wurden alle Daten unter einem Ein- und Ausfallwinkel von 45° erfasst.

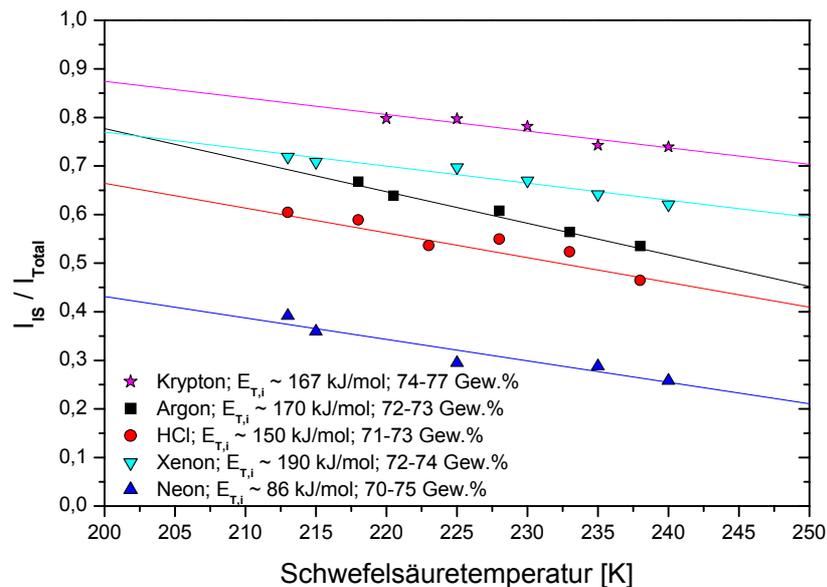


Abb. 4.3.2.11. - IS-Anteil an dem Gesamtsignal.

Für ungefähr gleiche Schwefelsäurekonzentrationen ergeben sich bei verschiedenen Flüssigkeitstemperaturen unterschiedliche IS-Anteile bzw. Streuwahrscheinlichkeiten.

Generell lässt sich aus Abbildung 4.3.2.11. herleiten, dass mit zunehmender Flüssigkeitstemperatur die Thermalisierungswahrscheinlichkeit zunimmt. Mit steigender Flüssigkeitstemperatur verringert sich die Grenzflächenspannung [Myhre et al., 1998]. Dadurch, dass die Grenzflächenspannung sinkt, kann eine größere Anzahl von Teilchen tiefer eindringen. Die Teilchen, welche tiefer eindringen, stoßen auch mit mehr Grenzflächenteilchen, wodurch die Thermalisierungswahrscheinlichkeit steigt. Nathanson et al. [1996] fanden für die Streuung von Xenon an PFPE mit zunehmender Temperatur ebenfalls eine Abnahme des IS-Signals und einen Anstieg des TD-Signals. Sie führen dies auf eine Zunahme der Grenzflächen-Rauhigkeit zurück, welche natürlich mit der Grenzflächenspannung korreliert ist.

Für die Streuung von Neon, Argon und Xenon an PFPE wurde von King et al. [1994, 1997] eine Abnahme des relativen IS-Signals mit steigender Temperatur und von der Tendenz her unabhängig des Winkels beobachtet. Deshalb ist auch für die hier vorliegenden Messungen eine stärkere Ablenkung zu höheren Temperaturen unwahrscheinlich.

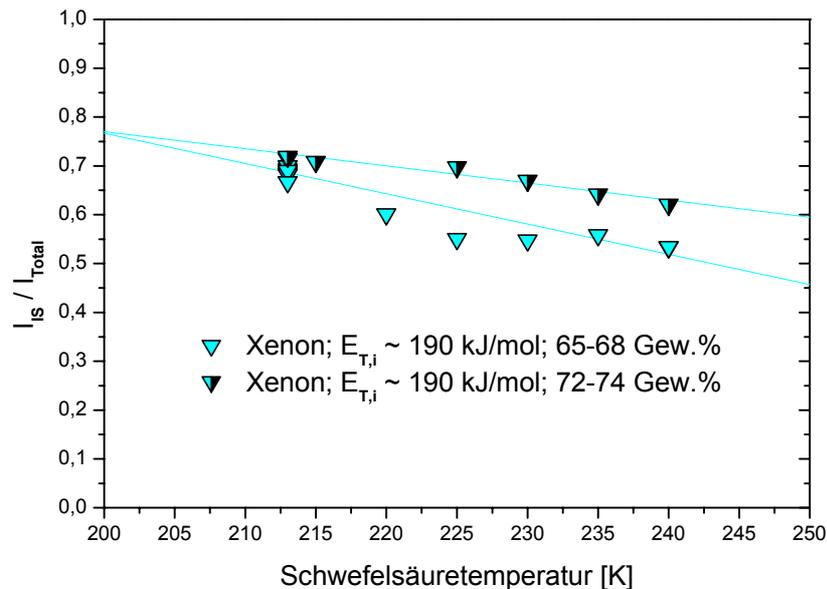


Abb. 4.3.2.12. - Streuwahrscheinlichkeit von Xenon in Wasserstoff in Abhängigkeit der Grenzflächentemperatur und bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen.

Abbildung 4.3.2.12. zeigt, dass sowohl die Grenzflächentemperatur als auch die Grenzflächenbeschaffenheit (Säurekonzentration) einen Einfluss auf die Streuwahrscheinlichkeit haben. Dabei ist die Flüssigkeitstemperatur der maßgebliche Faktor. Der Einfluss der Säurekonzentration ist eher gering.

Wiederum bietet sich eine massenabhängige Betrachtung an. Darauf weist schon das Verhalten in Abbildung 4.3.2.11. und die daraus berechnete folgende Abbildung 4.3.2.13. hin.

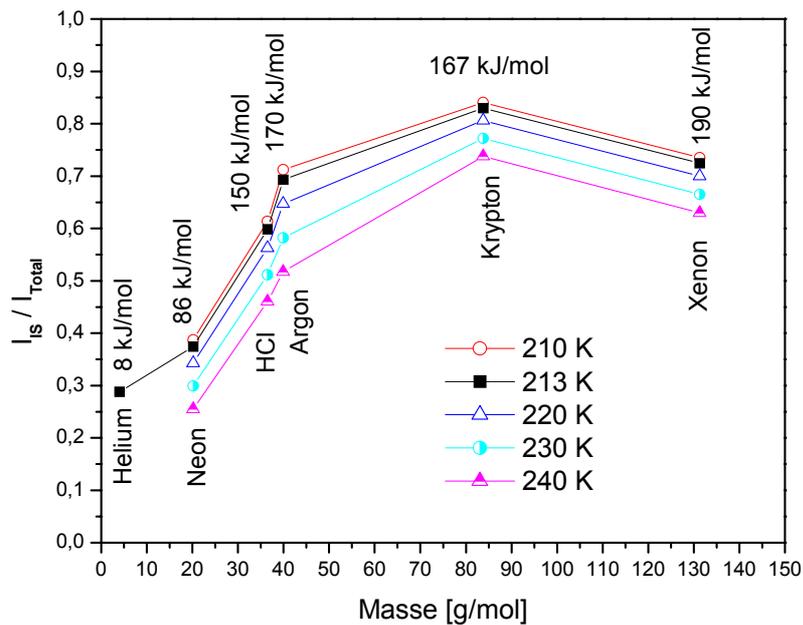


Abb. 4.3.2.13. - Abhängigkeit der Streuwahrscheinlichkeit von der Masse.

Es ist eine eindeutige Massenabhängigkeit der Thermalisierung zu erkennen. Dies ist besonders auffällig im Fall von Xenon, welches, obwohl es mit höherer Eingangstranslations-Energie ($E_{T,i}$) eingeschossen wird, stärker thermalisiert. Ein deutlicher Unterschied bei HCl gegenüber Argon wird, wie auch Abbildung 4.3.2.4. schon zeigt, durch Wasserstoff-Brücken-Bindungen verursacht.

Neben den Schwefelsäuretemperaturen wurde auch die Säurekonzentration variiert. Diese scheint allerdings in einem Konzentrationsbereich von 62 - 75 Gew.% kaum einen Einfluss auf die Energieübertragung zu haben, wie Abbildung 4.3.2.14. in einer Auftragung von $\Delta E/E_{T,i}$ gegen die Schwefelsäurekonzentration zeigt.

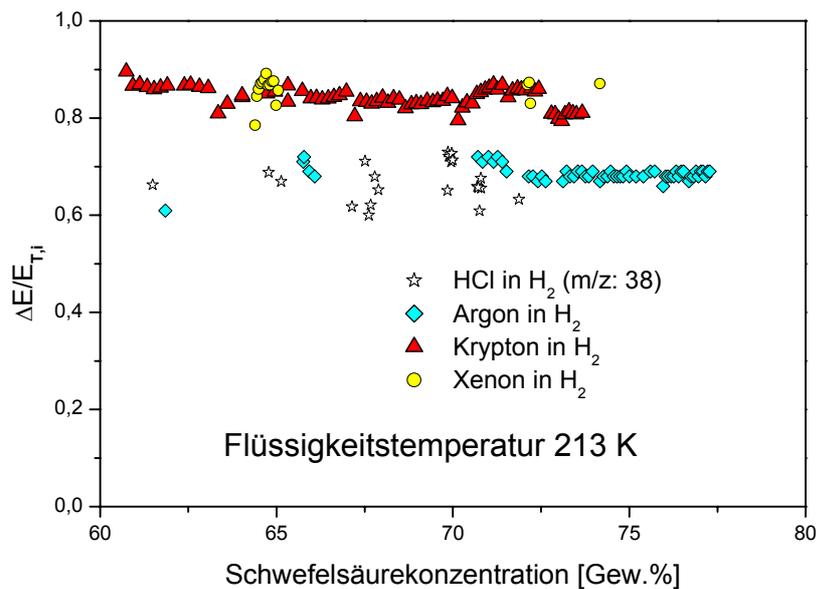


Abb. 4.3.2.14. - Normierte Translationsenergie von HCl, Argon, Krypton und Xenon nach dem inelastischen Stoß in Abhängigkeit der Säurekonzentration.

Es sind leichte Schwankungen für die Energieübertragung zu beobachten. Das Verhältnis $\Delta E/E_{T,i}$ bleibt für die vier Substanzen (HCl, Argon, Krypton, Xenon) in dem untersuchten Bereich stabil. Die Daten stimmen für Säurekonzentrationen um die 70 Gew.% mit den temperaturabhängigen Auftragungen bei einer Flüssigkeitstemperatur von 213 K überein. Für Argon ist ein leichter Abfall zu erkennen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen vom Anfang dieses Kapitels.

Obwohl sich der Wasserdampfdruck im gewählten Konzentrationsbereich stark ändert, scheinen sich die Grenzflächeneigenschaften für HCl, Argon, Krypton und Xenon nur geringfügig zu ändern, da sonst die Energie nach der inelastischen Streuung von der Säurekonzentration abhängig sein sollte. Dies ist gleichzeitig ein Beweis dafür, dass die Teilchen mit der Grenzfläche stoßen und nicht mit desorbierenden Grenzflächenmolekülen, da sich sonst eine stärkere Abhängigkeit von der Säurekonzentration ergeben müsste.

4.3.3. Thermalisierung an Schwefelsäuregrenzflächen

In Abbildung 4.3. entsprechen die in diesem Kapitel behandelten Prozesse den Schritten (3) und (7) (Thermalisierung und Desorption).

In den Abbildungen 4.3.2.11. bis 4.3.2.13. ist bereits der relative IS-Anteil in Abhängigkeit der Schwefelsäuretemperatur aufgetragen. In den nachfolgenden Abbildungen sind nun die Verhältnisse von IS-Signal zu TD-Signal für die Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration aufgetragen.

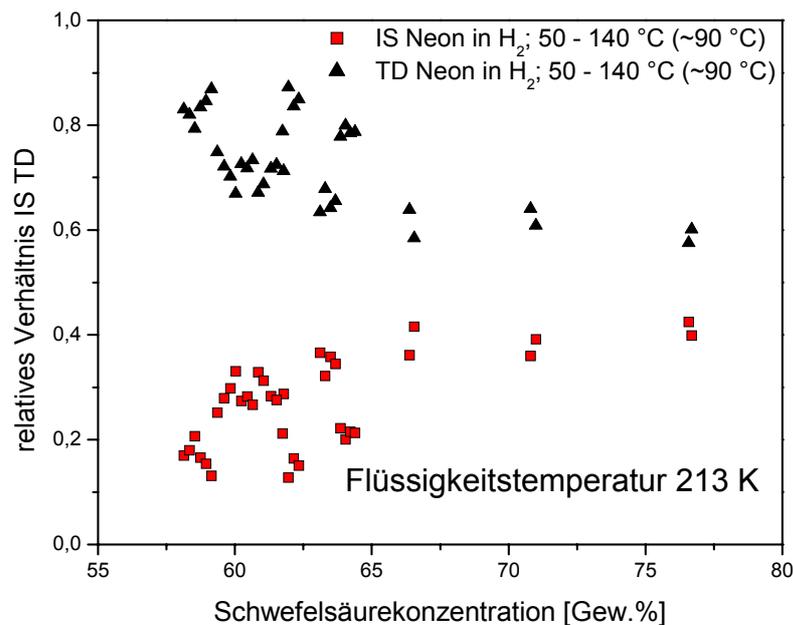


Abb. 4.3.3.1. - Relatives Verhältnis von IS- zu TD-Signal von Neon.

Für Neon lässt sich eine eindeutige Abhängigkeit von der Säurekonzentration erkennen. Die leichten Schwankungen der Messpunkte sind auf Temperaturunterschiede der Sondendüse zurückzuführen. Für Neon lag die Düsentemperatur weitestgehend bei 90 °C ($E_{T,i} \sim 73 \text{ kJ/mol}$). Im Bereich von etwa 65 Gew.% bis 89 Gew.% bleibt das Verhältnis gleich. Bei den niedrigeren Säurekonzentrationen ist ein Anstieg des IS-Anteils zu höheren Säurekonzentrationen hin zu beobachten. Das IS-Signal von Neon stimmt mit dem Wert in Abbildung 4.3.2.11. für den dort betrachteten Bereich von 70 bis 75 Gew.% überein.

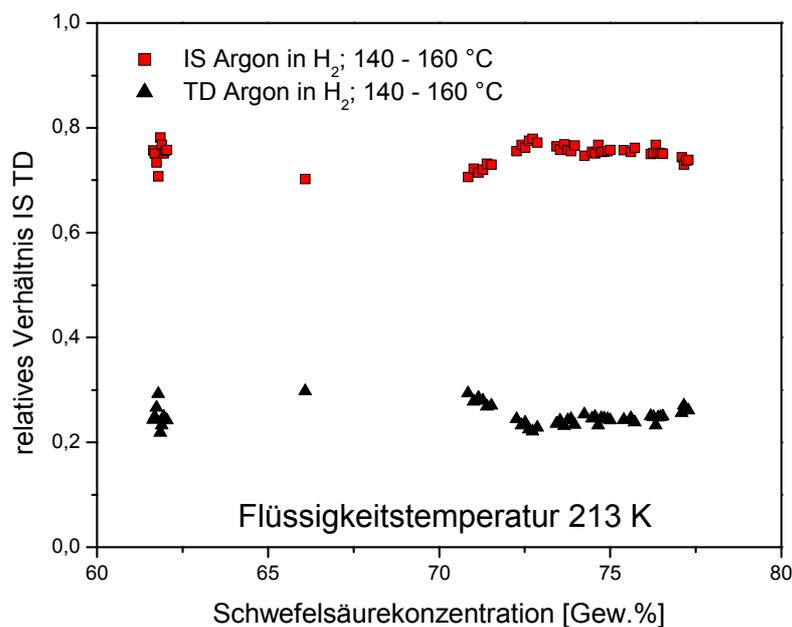


Abb. 4.3.3.2. - Relatives Verhältnis von IS- zu TD-Signal von Argon.

Im Gegensatz zu Neon besitzt das in Abbildung 4.3.3.2. präsentierte Argon von kleinen Schwankungen abgesehen über den ganzen Konzentrationsbereich ein stabiles Verhältnis von IS- zu TD-Signal. Auffällig ist, dass Argon einen wesentlich größeren IS-Anteil an dem Gesamtsignal hat, als dies für Neon der Fall ist. Der Temperaturbereich der Düse liegt bei 140 bis 160 °C ($E_{T,i}$: 144 - 155 kJ/mol) was eine Teilerklärung für den hohen IS-Anteil liefern könnte. Da allerdings auch für Krypton (Abbildung 4.3.3.3.) ein ähnlich hoher IS-Anteil zu beobachten ist, obwohl die Düsentemperatur bei den Messungen stark schwankte, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei Neon um einen von der Düsentemperatur unabhängigen Sonderfall handelt.

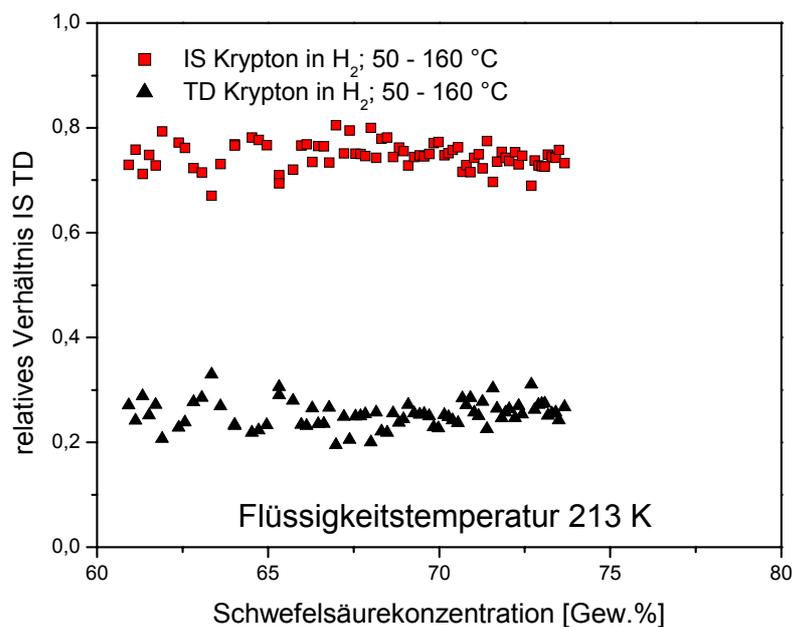


Abb. 4.3.3.3. - Relatives Verhältnis von IS- zu TD-Signal von Krypton.

Das Verhältnis von IS- zu TD-Signal für Krypton ähnelt dem von Argon. Es ist wieder ein weitestgehend linearer Verlauf zu erkennen und der IS-Anteil ist groß. Die Düsentemperatur liegt über den weiten Bereich von 50 bis 160 °C ($E_{T,i}$: 120 - 175 kJ/mol) verteilt. Der Unterschied zwischen dieser und Abbildung 4.3.2.11. ist dadurch erklärbar, dass dort Krypton bei relativ hohen Säurenkonzentrationen von 74 bis 77 Gew.% gemessen wurde und nur im Temperaturbereich von 218 bis 240 K, wodurch eine Extrapolation auf den Wert für 213 K notwendig ist. Daraus folgend wäre ein Wert für den IS-Anteil von etwa 0.85 zu erwarten, während in Abbildung 4.3.3.3. der Bereich bis maximal 0.80 streut. Da es sich um unterschiedliche Messreihen handelt, können leichte Abweichungen auftreten.

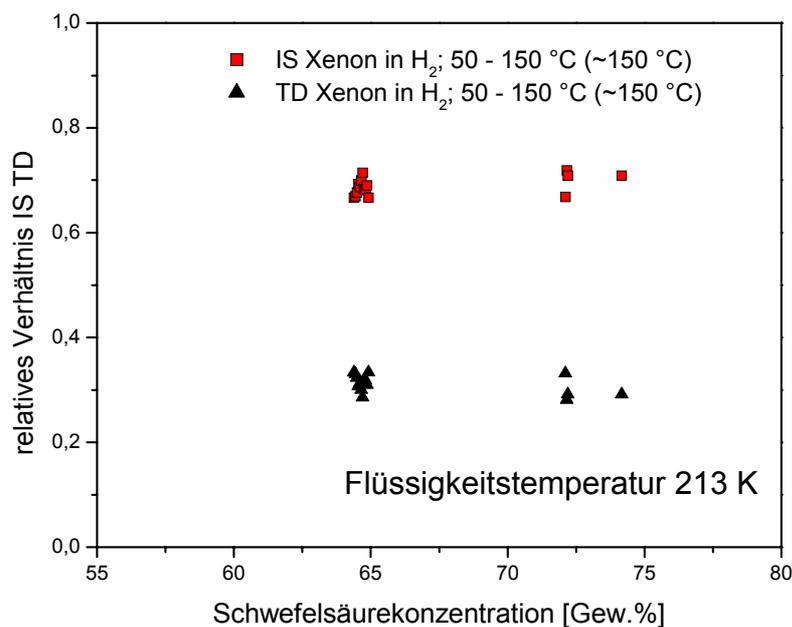


Abb. 4.3.3.4. - Relatives Verhältnis von IS- zu TD-Signal von Xenon.

Auch Xenon zeigt ein lineares Verhalten mit der Säurekonzentration. Die Sondentemperatur lag zum größten Teil bei etwa 150 °C ($E_{T,i} \sim 190$ kJ/mol). Wiederum ist der Anteil unabhängig von der Säurekonzentration. Es ist eine ausgezeichnete Übereinstimmung des IS-Signals mit Abbildung 4.3.2.12. gegeben.

Mit der Ausnahme von Neon weisen die zuvor gezeigten Edelgase ein lineares Verhältnis zwischen IS und TD auf. Dies bedeutet, dass die Grenzflächenzusammensetzung sich entweder kaum ändert, was eher unwahrscheinlich ist, oder, dass die Zusammensetzung keinen Einfluss auf den Anteil der gestreuten Teilchen hat. Das bedeutet, dass ein konstant bleibender Faktor für das Streuverhalten bzw. das Verhältnis zwischen gestreuten und thermalisierten Teilchen verantwortlich ist. Eine Möglichkeit wäre, dass die Grenzflächenzusammensetzung konstant bleibt. Die bisherigen Überlegung aus dem Modell in Kapitel 4.3.2. widersprechen dem allerdings.

In Tabelle 4.3.4.1. sind die Van-der-Waals-Radien der Edelgase aufgelistet, und es wird deutlich, dass Argon, Krypton und Xenon etwa gleich groß sind. In Abbildung 4.3.4.6. werden die Größen der einzelnen Edelgase mit der von Schwefelsäuremolekülen verglichen. Aus der Abbildung ist der Grund für das unterschiedliche Verhalten ersichtlich.

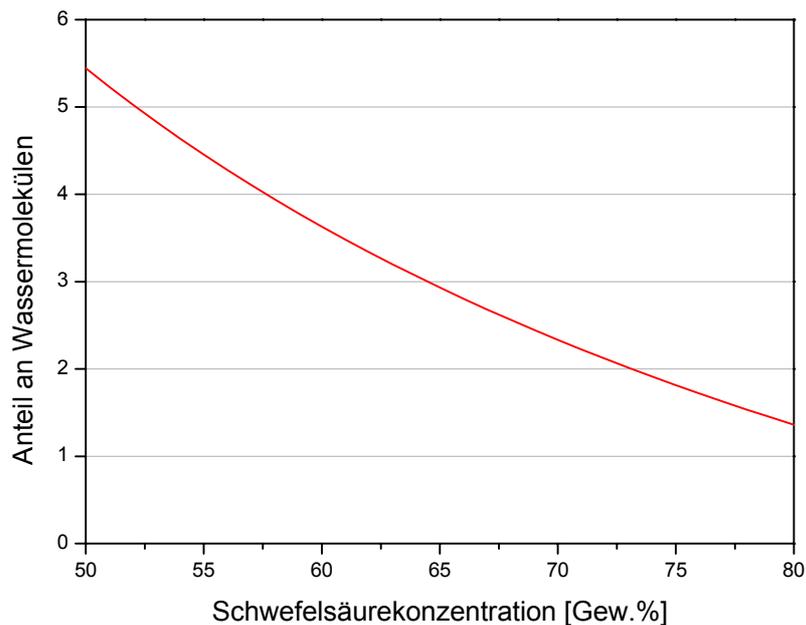


Abb. 4.3.3.5. - Zahl an Wassermolekülen im Verhältnis zu Schwefelsäuremolekülen für verschiedene Säurekonzentrationen.

In Abbildung 4.3.3.5. ist aufgetragen, wie viele Wassermoleküle auf eine Molekül Schwefelsäure kommen. Es ist deutlich erkennbar, dass dieser Anteil von ungefähr 5.5 Wassermoleküle bei 50 Gew.% auf etwa 1.5 bei 80 Gew.% abnimmt. Dadurch sollte sich die Wahrscheinlichkeit für einen Einzelstoß mit einem Schwefelsäuremolekül erhöhen. Besonders interessant ist, dass der Verlauf des TD-Anteils von Neon (Abbildung 4.3.3.1.) mit dem Anteil an Wassermolekülen eine Überstimmung aufweist. Neon ist kleiner als ein Schwefelsäuremolekül, wodurch es einen Unterschied macht, ob Neon auf ein Wassermolekül trifft oder ein Stoß mit einem Schwefelsäuremolekül erfolgt. Trifft Neon auf ein Wassermolekül, findet gleichzeitig auch immer noch ein Stoß mit einem weiteren Grenzflächenmolekül statt.

Die geringe Masse von Neon sorgt zudem für nur eine sehr geringe Deformation. Bei den größeren Edelgasen dagegen ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass Stöße mit mehreren Grenzflächenmolekülen zustande kommen, egal ob Schwefelsäure- oder Wassermoleküle getroffen wurden. Aufgrund der höheren Massen ist auch eine stärkere Grenzflächendeformation wahrscheinlich, wie die Rechnungen mit der Grenzflächenspannung in Kapitel 4.3.4. zeigen.

Die Streuung niederenergetischer AMS mit Argon beweisen, dass abhängig von der Säurekonzentration nahezu alle Teilchen bei einer $E_{T,i}$ von etwa 6 kJ/mol an der

Grenzfläche thermalisieren. Die Beobachtung einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung im Flugzeitspektren bei D₂O (Kapitel 4.3.1.) konnte auch für Messungen von Argon niedriger $E_{T,i}$ in einem weiten Säurekonzentrationsbereich bestätigt werden. In Abbildung 4.3.3.6. sind die integrierten Signale für die inelastische Streuung und die Thermalisierung mit Desorption gezeigt. Die Summe beider Signale wurde auf 1 normiert. Ein Beispiel-Flugzeitspektrum ist in Abbildung 4.3.3.7. zu finden.

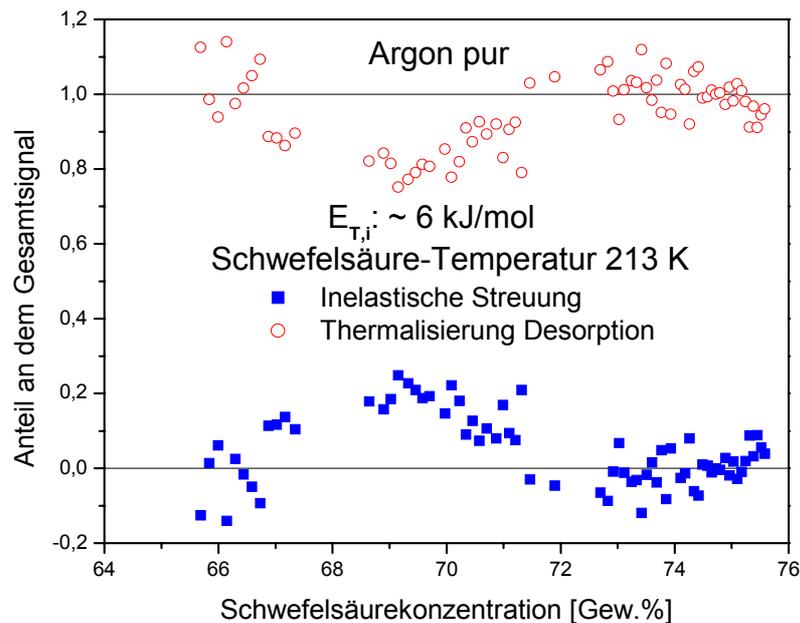


Abb. 4.3.3.6. - Thermalisierung von niederenergetischem Argon an D₂SO₄.

In Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration tritt im Konzentrationsbereich von etwa 67 - 71 Gew.% ein kleines IS-Signal auf. Schon für die Desorption von Wasser in Abbildung 4.3.1.3. d) (bei 213 K) konnte einen konzentrationsbedingter Abfall und Anstieg um die 70 Gew.% beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung ist deswegen eine durch Schwefelsäure bedingte Veränderung der Grenzfläche. Dadurch könnte sich die Energieübertragung verringern, so dass ein Teil der Atome inelastisch streut.

Zum Vergleich von niedriger und hoher $E_{T,i}$ für Argon ist im nachfolgenden eine Überlagerung der beiden Signale zu sehen.

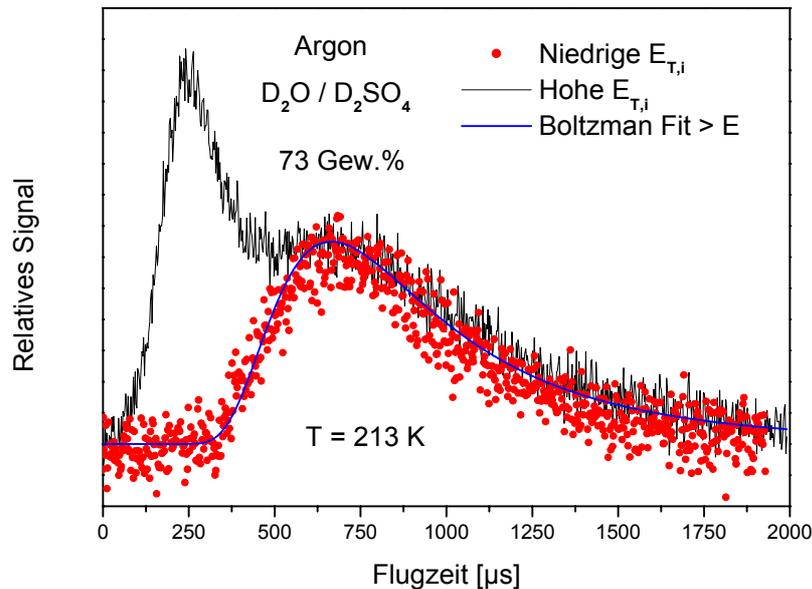


Abb. 4.3.3.7. - Überlagerung von Flugzeitspektren von Argon bei unterschiedlichen $E_{T,i}$.

Es ist eindeutig erkennbar, dass die Boltzmann-Anpassung für Argon mit hoher $E_{T,i}$ mit der Flugzeitverteilung bei niedriger Energie übereinstimmen. Dies deutet, wie bereits gesagt, auf eine nahezu vollständige Thermalisierung hin.

Chase et al. [2000] präsentieren für die Streuung von Argon ($E_{T,i} = 6$ kJ/mol) an flüssigem Indium eine Boltzmann-Verteilung. Dies stimmt sehr gut mit den vorliegenden Messergebnissen überein. Auch Streuexperimente von Morris et al. [2000] mit HCl an Schwefelsäure zeigen bei einer $E_{T,i}$ von 14 kJ/mol und 70 Gew.% nur Thermalisierung.

Niederenergetisches Argon wird bei Säurekonzentrationen kleiner ~ 67 Gew.% und größer 71 Gew.% komplett thermalisiert. Man erwartet für die Desorption eine Cosinus-Verteilung, wie sie für die Desorption von D_2O (Abbildung 4.3.1.1.) auftritt, wobei für die winkelabhängige Verteilung nur das TD Signal verwendet wurde. Ein Cosinus-Verteilung ergibt sich allerdings nicht, sondern man erhält eine symmetrische Verteilung um ein Maximum bei einem Winkel von 45° zur Grenzflächennormalen (Abbildung 4.3.3.8.).

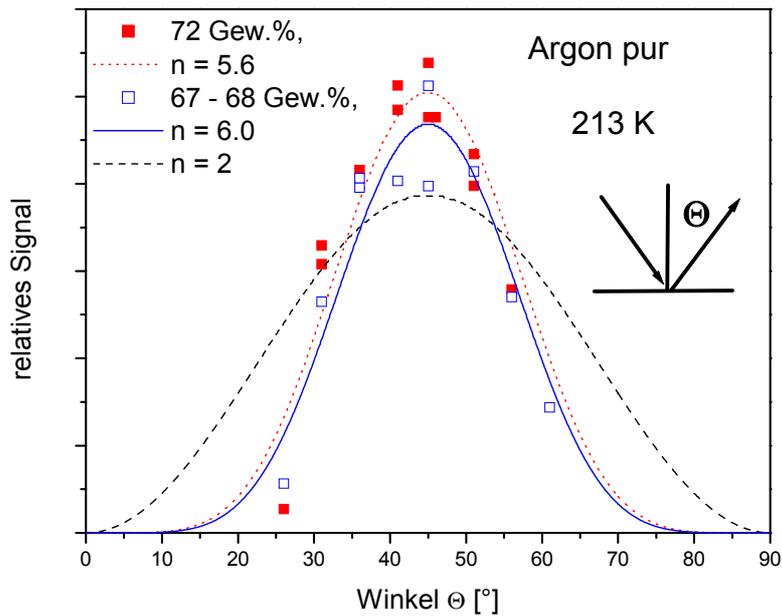


Abb. 4.3.3.8. - Cosinus-Anpassung für Argon niedriger $E_{T,i}$.

Der Energieverlust beim Auftreffen der Argon-Atome wird möglicherweise stark durch den Winkel kontrolliert. Ein Einschlag senkrecht auf die Grenzfläche würde demnach den größten $E_{T,i}$ -Verlust für eintreffende Teilchen bedeuten. Sollte auch der Einfallswinkel eine Rolle für die Desorption spielen, müsste die Cosinus-Gleichung um einen Term für den Einfang ergänzt werden. Dieser sollte gegensätzlich zum Cosinus-Term sein. Daraus folgt, dass für eine Anpassung eine Cosinus-Verteilung mit einer Sinus-Verteilung der Form:

$$s(\Theta) = \frac{\omega}{\pi} (\sin \Theta)^n \quad (\text{G4.3.3.6.})$$

multiplikativ verknüpft werden muss, so dass sich aus Gleichung (G3.4.2.) folgende Funktion ergibt:

$$s(\Theta) = \frac{\omega^2}{\pi^2} (\cos \Theta)^n \cdot (\sin \Theta)^n \quad (\text{G4.3.3.7.})$$

Die Notwendigkeit die Cosinus-Gleichung durch den Sinus-Term zu erweitern zeigt, dass die Desorptionsrate schon durch die Adsorptionsrate kontrolliert sein könnte. Ansonsten hätte sich eine ähnliche Verteilung wie für die Desorption von D_2O ergeben müssen. Der große Unterschied zwischen beiden ist, dass Argon erst noch adsorbiert wird, während D_2O aus dem Bulk stammt und nur desorbiert.

Es konnte keine Literatur für eine Cosinus-Verteilung oder eine andere winkelabhängige Verteilung der Desorption von Schwefelsäuregrenzflächen gefunden werden.

Geht man von Reflexionsgesetzen aus, so entspricht der Einfallswinkel dem Ausfallswinkel, wodurch der IS-Anteil bei 45° in dieser Anlage am höchsten ist, da der Gesamtwinkel 90° beträgt. Zu anderen Winkeln sollte das IS-Signal absinken, da der optimale Gesamtwinkel der Streuung sich geändert hat. Die Abbildung 4.3.3.9. zeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist.

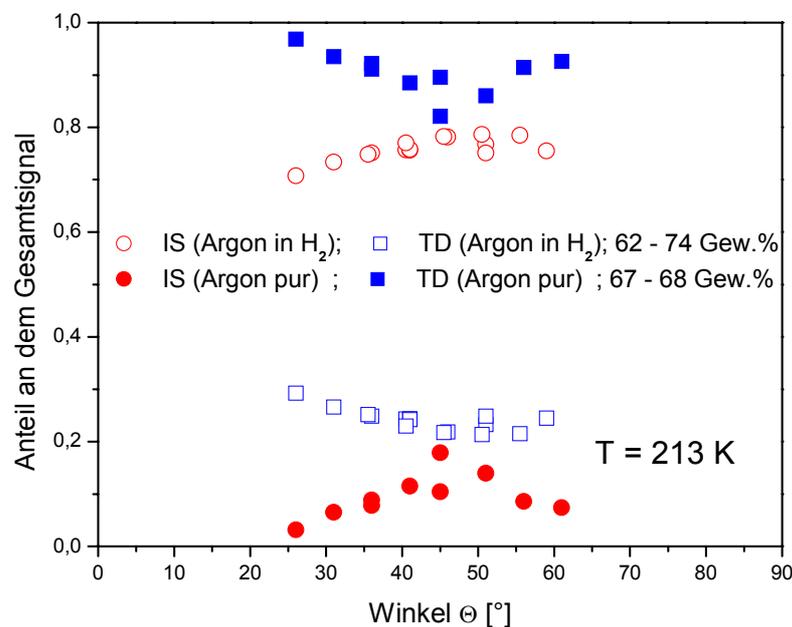


Abb. 4.3.3.9. - Winkelabhängigkeit des IS-TD-Verhältnisses von Argon bei niedriger und hoher $E_{T,i}$.

Zu sehen sind die IS- und die TD-Anteile von Argon für niedrige und hohe $E_{T,i}$, in Abhängigkeit des Winkels. Die Daten für Argon niedriger $E_{T,i}$ wurden so gewählt, dass sie im Bereich von 67 bis 68 Gew.% liegen, wo auch ein IS-Signal zu beobachten ist. Wie vorhergesagt, wird das IS-Signal zu Winkeln ungleich 45° kleiner, wobei der IS-Anteil Argon hoher $E_{T,i}$ (Argon in Wasserstoff) wesentlich größer ist, wie bereits in Abbildung 4.3.3.2. zu sehen war. Es ist nicht ganz eindeutig, aber es scheint, dass das Absinken zu Winkeln größer 45° nicht ganz so groß ist, wie für Winkel kleiner 45° .

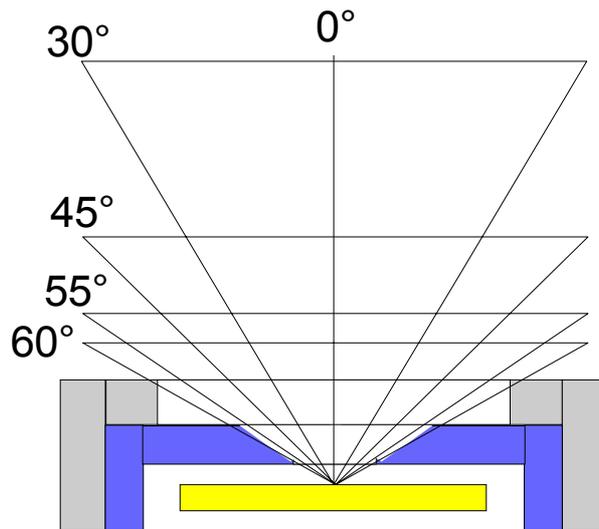


Abb. 4.3.3.10. - Maßstabsgetreue Skizze des Flüssigkeitsreservoirs.

In Abbildung 4.3.3.10. ist die Geometrie des Flüssigkeitsreservoir maßstabsgetreu skizziert. Es ist deutlich sichtbar, ab welchen Winkeln der Strahlengang durch die Geometrie beeinflusst wird. Bei einem Eingangswinkel von 30° bzw. 60° (bei einem Gesamtwinkel von 90°) kann von einer signifikanten Beeinflussung des Strahlengangs ausgegangen werden. Dies erklärt allerdings noch nicht, wodurch der generelle Trend des Absinkens zu Winkeln ungleich 45° herrührt.

Ein Erklärungsansatz ist sicherlich, dass bei flacheren Einfallswinkeln ein größerer Anteil an Molekülen bzw. Atomen streut, da weniger Energie auf die Grenzfläche übertragen wird und die Thermalisierungswahrscheinlichkeit absinkt.

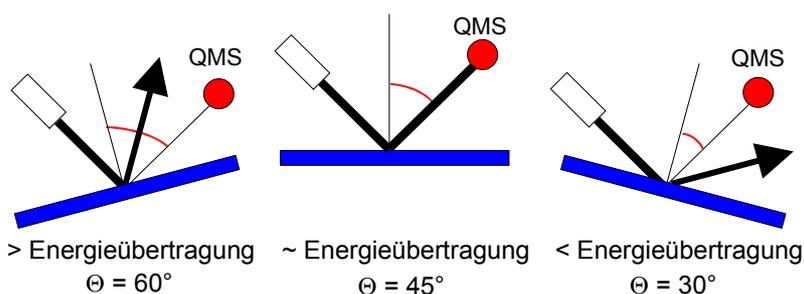


Abb. 4.3.3.11. - Schematische Darstellung des Streuverhaltens bei verschiedenen Einfallswinkeln.

Bei einem Winkel Θ von 60° ist der Einfallswinkel 30° also wird der größte Teil im Ausfallswinkel um die 30° inelastisch gestreut. Dadurch, dass dies nahezu senkrecht zur Grenzfläche ist, verlieren eintreffende Teilchen mehr Energie und thermalisieren deswegen auch häufiger, wie Abbildung 4.3.3.9. zeigt. Eine andere Möglichkeit wäre aber auch, dass sich das Streuverhalten dahingehend ändert, dass das IS-Signal in eine bestimmte Richtung absinkt. Dies liegt daran, dass Teilchen mit höherer

Wahrscheinlichkeit in andere Richtungen gestreut werden könnten. Bei einem Θ von 45° erfasst der Detektor das Maximum der gestreuten Teilchen. Zu kleineren Winkeln ($\Theta \Rightarrow 30^\circ$) hin wird wiederum ein geringerer Teil des IS-Signals erfasst, allerdings sollte auch weniger thermalisieren. Das Absinken dürfte also eine Überlagerung mehrerer Effekte sein, wobei sowohl die Geometrie des Flüssigkeitsreservoirs, die Einfallswinkel und damit die Energieübertragung, als auch der Anteil der in die unterschiedlichen Raumrichtungen gestreuten oder desorbierenden Teilchen einen Einfluss haben.

Für Argon in Wasserstoff (größere $E_{T,i}$) würde man für das TD-Signal einen ähnlichen Verlauf wie für die winkelabhängigen Messungen von purem Argon erwarten. Die nachfolgende Abbildung zeigt, dass dies jedoch nicht ganz der Fall ist.

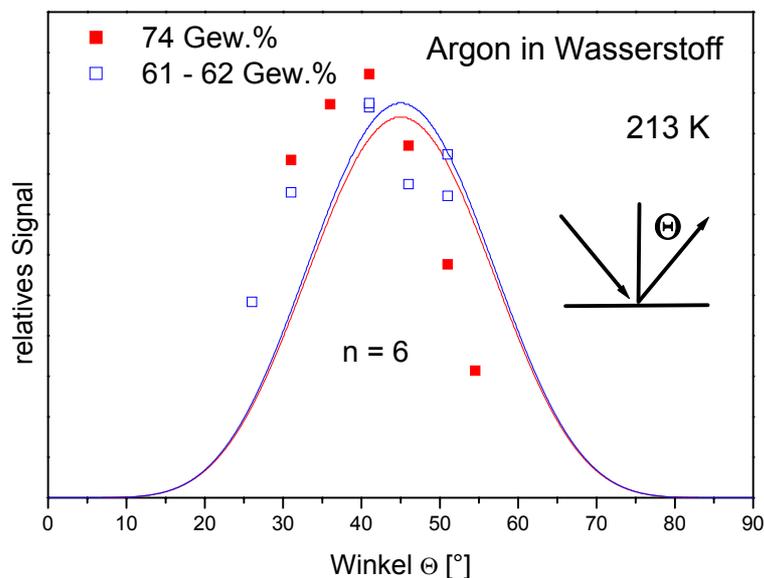


Abb. 4.3.3.12. - Winkelabhängige Verteilung des TD-Signals von Argon in Wasserstoff.

Besonders deutlich ist für Argon in Wasserstoff erkennbar, wie das Signal sogar noch stärker als bei purem Argon zu Winkeln ungleich 45° abnimmt. Es wurde wieder nur das TD-Signal verwendet, wenngleich auch das IS-Signal einen ähnlichen Verlauf zeigt. Die beste Anpassung erfolgte mit einem Exponenten von 6. Der Kurvenverlauf und das Maximum ist leicht zu kleineren Winkeln hin verschoben. Dadurch wird der theoretische Kurvenverlauf zwar sehr gut reproduziert, allerdings ist dieser verschoben. Es handelt sich bei der Änderung des relativen Signals in Abhängigkeit des Winkels, wie bereits gesagt, mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Überlagerung mehrerer Effekte. Die Grenzflächenspannung spielt eine Rolle. Die

Energieübertragung ist außerdem nicht nur vom Einfallswinkel relativ zur Grenzflächennormalen abhängig, sondern auch davon, wie genau die Teilchen aufeinandertreffen. Dazu kommen noch Abstoßungs- und Anziehungseffekte durch die das getroffene Teilchen umgebenden Teilchen.

Der große Unterschied zwischen Argon und D₂O ist, dass D₂O sich schon an der Grenzfläche befindet bzw. aus dem Bulk kommt, während Argon bei einem Stoß mit der Grenzfläche Energie verliert und erst dann adsorbiert. Teilweise stoßen die Teilchen auch mehrfach mit der Grenzfläche, bevor sie adsorbieren oder sich wieder von der Grenzfläche entfernen. Dies geht aus theoretische Betrachtungen von Chorny et al. [2004] und Leal et al. [1999] hervor, wobei ersterer mit Streuexperimenten von HCl an Glycerin und letzterer mit der Streuung von I₂ an PFPE verglichen hat.

Schon Sinha und Fenn [1975] fanden für die Streuung von Argon an flüssigem Glycerin bei einer $E_{T,i}$ von 35 kJ/mol ein Maximum um die 45°. Bei einer $E_{T,i}$ von 6 kJ/mol fanden sie dagegen eine Cosinus-Verteilung.

Für die Streuung von Argon an PFPE fand King et al. [1997] eine cosinus-förmige Verteilungen des TD-Signals bei einem Einschusswinkel von 65° und Temperaturen von 280 und 359 K. Die $E_{T,i}$ betrug 71.5 kJ/mol. Eine Verteilung mit einem Maximum bei einem Ausgangswinkel von ~ 50 bis 65° fanden sie für das IS-Signal, wodurch auch das Gesamtsignal ein Maximum aufweist. Dies lässt sich damit erklären, dass Eingangs- und Ausgangswinkel gleich werden. Eine Erklärung für Maxima bei einem Ausgangswinkel von 50 bis 65° lieferten King et al. allerdings nicht.

Ein Maximum um einen Ausgangswinkel von etwa 60° bei einer $E_{T,i}$ von 42 bzw. 92 kJ/mol und einem Maximum bei etwa 45° mit einer $E_{T,i}$ von 6 kJ/mol haben Chase et al. [2000] für die Streuung von Argon an flüssigen Indium gefunden. Der Eingangswinkel lag bei den Messungen bei 55°. Ein direkter Vergleich ist allerdings schwierig, da nicht wie in dieser Arbeit die Flächenintegrale mit einer Separation von IS- und TD-Signalen, sondern die Signalhöhen als Grundlage für die Auftragung dienen. Am ehesten lässt sich noch die Auftragung bei einer $E_{T,i}$ von 6 kJ/mol mit den Beobachtungen dieser Arbeit vergleichen, da dort nur das TD-Signal verwendet wird. Der Eingangswinkel lag bei den Messungen bei 55°. Es konnte ebenfalls keine Cosinus-Verteilung angepasst werden. Eine nähere Erklärung für das Verhalten wird nicht gegeben.

Manning et al. [2003] führten eine Vielzahl von winkelabhängigen Messungen an den flüssigen Metallen Indium, Gallium und Bismut durch. Für die leichten Edelgase Neon und Argon werden Maxima von 45° bis 60° bei einem Eingangswinkel von 55° gefunden, während das schwerere Edelgas Xenon annähernd eine Cosinus-Verteilung zeigt. Die Variation der Maxima rührt von Veränderungen der Flüssigkeitstemperatur, der Masse der eintreffenden Teilchen und der $E_{T,i}$ her. Sie beobachten weiter, dass sich bei flüssigen Metallen niedrigerer Oberflächenspannung die Gasteilchen bei der Desorption weiter im Raum verteilen, sowohl bei hyperthermischen als auch bei thermischen $E_{T,i}$. Dies liegt nach Ansicht der Autoren daran, dass bei niedrigeren Oberflächenspannungen die Oberfläche auf atomarer Skala rauer wird. Bei Argon niedriger $E_{T,i}$ (6 kJ/mol) zeigte sich auch eine Abhängigkeit von der Substanz an der gestreut wurde. Das Streuen von Argon ($E_{T,i} = 6$ kJ/mol) an Gallium (70 g/mol) zeigt ein Maximum bei $\Theta = 45^\circ$. Die Größe der Grenzflächenteilchen ist vergleichbar mit der in dieser Arbeit untersuchten Schwefelsäure. Dabei variiert bei dem binären Schwefelsäure-Wasser-Gemisch die relative Masse der Grenzflächenteilchen in Abhängigkeit der Säurekonzentration.

Eine weiteren Einblick gibt Smith [1973] für die Streuung von Helium, Neon und Xenon an Silber. Es wurde das Maximum der Flugzeitverteilung in Abhängigkeit der Winkels betrachtet. Dabei wird deutlich, dass eine Abhängigkeit vom Winkel und von der Masse des eintreffenden Teilchens besteht. Je geringer die Masse des eintreffenden Teilchens ist, desto stärker ist eine Verschiebung des Maximums der winkelabhängigen Verteilung zu stärker von der Grenzflächennormalen abweichenden Winkeln zu beobachten.

Auch Rettner et al. [1989] haben Abweichungen für die maximale Streuintensität in Abhängigkeit des Winkels gefunden. Sie streuten bei 85 und 273 K Argon in Wasserstoff an festem Wolfram. Für die niedrige Temperatur ergab sich eine Cosinus-Verteilung und für die hohe Temperatur ein Maximum der winkelabhängigen Verteilung bei etwa 45° .

Andersson et al. [2000] haben die Streuung von Argon in Abhängigkeit des Winkels untersucht, allerdings an Eis bei 150 K. Je nach Winkel unter dem gemessen wird, bei gleichbleibendem Eingangswinkel, ändert sich das IS-TD-Verhältnis. Dies geschieht allerdings weniger symmetrisch als für die Streuung von Argon an Schwefelsäure. Bei der Temperatur von 150 K dürfte die Eisoberfläche fest sein (keine Quasi-Liquid-Layer), so dass eine Streuung an einem Festkörper vorliegt.

Generell bestätigen diese Messungen trotzdem die Beobachtung, dass sich das IS-TD-Verhältnis winkelabhängig ändert.

Wie die verschiedenen Literaturstellen beweisen, zeigt die Streuung von Argon an flüssigen und festen Grenzflächen ein Verhalten, das nicht mit einer einfachen Cosinus-Verteilung erklärbar ist. Sicher ist, dass sowohl die $E_{T,i}$, die Grenzflächentemperatur als auch die Substanz, an der gestreut wurde, einen Einfluss hat. Bei den flüssigen oder den höher temperierten festen Metallen ist eine Verschiebung des Maximums zu Winkeln von $45 - 60^\circ$ auch bei niedrigen $E_{T,i}$ zu beobachten. Die längerkettigen organischen Moleküle zeigen dagegen eine Cosinus-Verteilung. Schwefelsäure zeigt also ein Verhalten der Streuung wie ein flüssiges Metall. Die Erklärung dafür ist, dass Schwefelsäuremoleküle in der Größenordnung der Edelgasatome liegen, genau wie die Metallatome. Die längerkettigen Organika dagegen sind deutlich größer als ein Edelgasatom und verhalten sich dem eintreffenden Teilchen gegenüber starrer (stärker miteinander verschränkt) und unbeweglicher als die einzelnen Atome der Metall bzw. die Schwefelsäuremoleküle. Der Schluss aus den Messungen ist, dass die Eigenbewegung der Grenzflächenteilchen einen Einfluss auf die Desorptions-Verteilung zu haben scheint, da die Messungen von Rettner et al. [1989] bei tiefen Temperaturen an Wolfram eine Cosinus-Verteilung aufweisen, während bei höheren Temperaturen das abweichende Maximum auftritt.

4.3.4. Solvation in der Schwefelsäure

Aus der Abbildung 4.1. werden an dieser Stelle insbesondere die Solvations-Schritte (9) bzw. (12) - untersucht. Es ergeben sich aber auch Informationen darüber, ob ein direkter Einschuss (Schritt (4)) überhaupt stattfinden kann.

Wie in Kapitel 3.5. beschrieben, können die Pre-Chopper Flugzeitspektren so formatiert werden, dass diese sich mit den Post-Chopper Flugzeitspektren vergleichen lassen. Dieser Prozess wurde auch bei allen nachfolgenden Abbildungen zum Vergleich von Pre- und Post-Chopper-Spektren angewandt. Bei Verwendung des Post-Choppers treffen kontinuierlich Teilchen auf die Grenzfläche, wodurch sich, im Fall einer Solvation, ein Gleichgewicht einstellt. Bei dem durch den Pre-Chopper gepulsten AMS stellt sich jedoch keine Sättigung ein, wodurch sich das TD-Signal im Fall einer Solvation verändert und sich das Maximum zu späteren Zeiten

verschiebt. Diese Veränderung lässt sich durch Überlagerung der Spektren sichtbar machen. Lassen sich beide Spektren vollständig überlagern, kann man daraus den Schluss ziehen, dass keine oder nur sehr geringe Solvataion stattfindet. Der Solvationsprozess findet auf einer deutlich langsameren Zeitskala als der Thermalisierungs-Desorptions-Prozess statt. Nachfolgend werden die Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon hinsichtlich ihre Löslichkeit diskutiert.

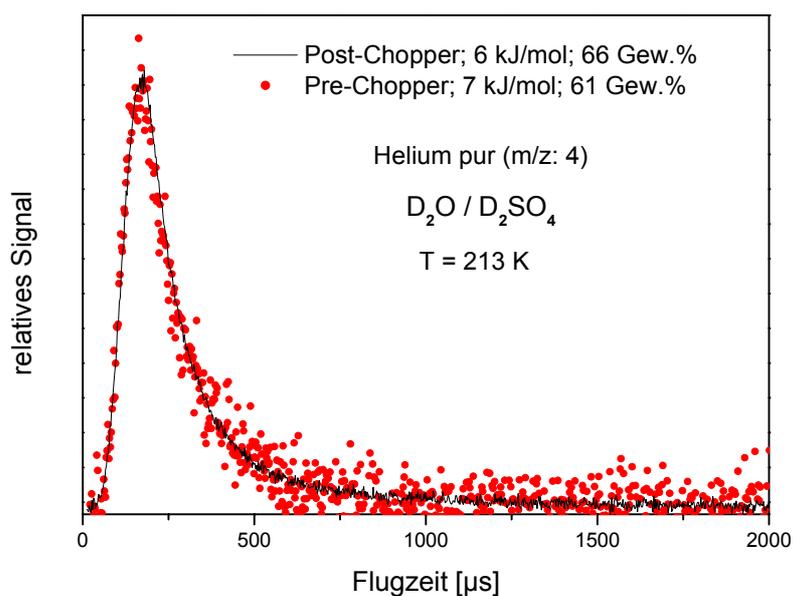


Abb. 4.3.4.1. - Überlagerung von Pre- und Post-Chopper Spektren von Helium

In Abbildung 4.3.4.1. ist deutlich erkennbar, dass Pre- und Post-Chopper-Spektren von Helium innerhalb des Fehlers komplett überlagern. Deshalb ist nicht von einer Solvataion von Helium in Schwefelsäure auszugehen. Für Argon (Abbildung 4.3.4.2.) ergibt sich ein ähnliches Bild wie für Helium.

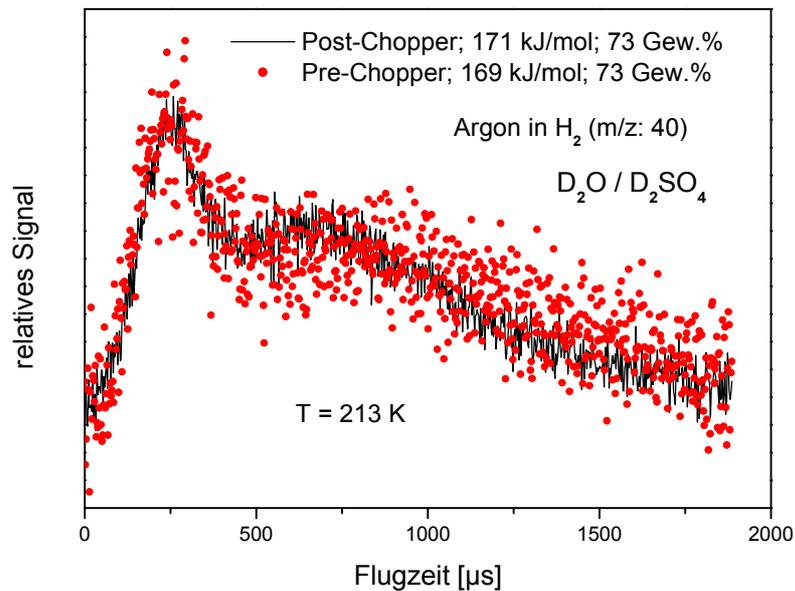


Abb. 4.3.4.2. - Überlagerung von Pre- und Post-Chopper Spektren von Argon

In Abbildung 4.3.4.2. befinden sich die überlagerten Pre- und Post-Chopper Flugzeitspektren von Argon. Man erkennt, dass auch diese gut übereinander liegen. Das heißt, es findet keine Solvataion von Argon in D_2SO_4 statt. Morris et al. [2000] fanden ebenfalls eine Übereinstimmung von aufeinander normierten Pre- und Post-Chopper Flugzeitspektren von Argon an D_2SO_4 und bestätigen so das Ergebnis.

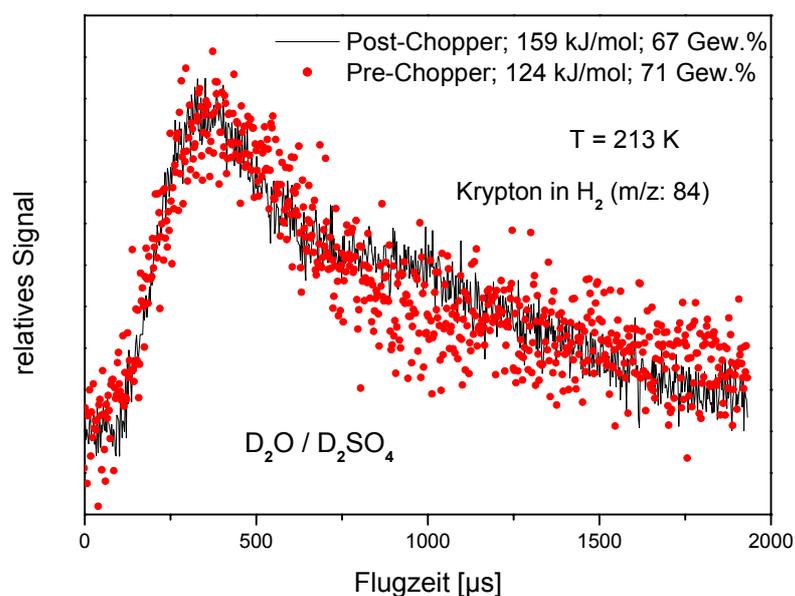


Abb. 4.3.4.3. - Überlagerung von Pre- und Post-Chopper Spektren von Krypton

Für das Edelgas Krypton konnte bei einer Flüssigkeitstemperatur von 213 K und einer Säurekonzentration von 67-71 Gew.% auch eine gute Überlagerung erreicht werden (Abbildung 4.3.4.3.). Die minimalen Unterschiede sind auf geringe Säurekonzentrationsunterschiede zurückzuführen. Dasselbe gilt auch für Xenon, welches in Abbildung 4.3.4.4. zu sehen ist.

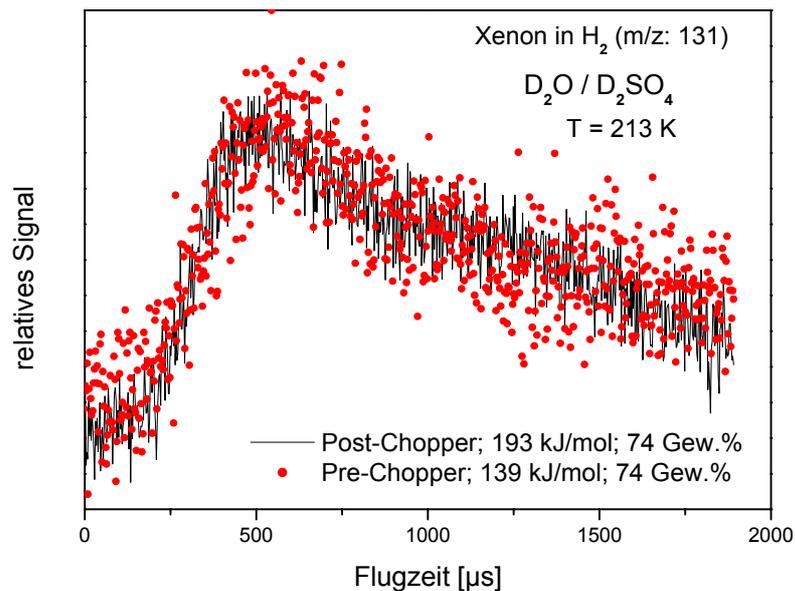


Abb. 4.3.4.4. - Überlagerung von Pre- und Post-Chopper Spektren von Xenon

Auch hier ist eine gute Überlagerung von Pre- und Post-Chopper-Flugzeitspektren zu erkennen. Die Edelgase Helium, Argon, Krypton und Xenon zeigen, wie in den vorangehenden Abbildungen deutlich erkennbar, keinerlei messbares Solvationsverhalten. Für das Edelgas Neon beobachtet man dagegen einen signifikanten Unterschied beider Flugzeitspektren (Abbildung 4.3.4.5.).

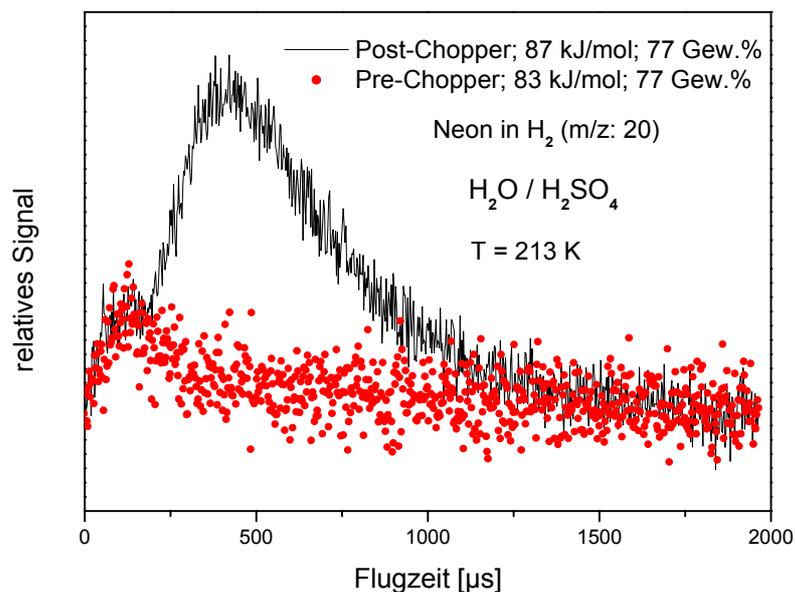


Abb. 4.3.4.5. - Überlagerung von Pre- und Post-Chopper Spektren von Neon.

Die Abbildung 4.3.4.5. zeigt eine Abweichung für Pre- und Post-Chopper-Spektren. Bei den Pre- und Post-Chopper-Spektren von Neon lassen sich wesentlich kleinere IS-Signale beobachten, als dies aufgrund des Verhaltens bei den anderen Edelgasen zu erwarten wäre. Da an H_2SO_4 gemessen wurde, kommt es zu keiner Überlagerung mit dem Signal des Wasserdimers bei m/z 19. Durch eine zu Vergleichszwecken durchgeführte Analyse der D_2O Intensität bei $m/z = 20, 21, 22$ kann auch ein Effekt durch zu breite Massensignale ausgeschlossen werden. Der Anteil der inelastischen Streuung ist, wie man erkennen kann, selbst bei einer $E_{T,i}$ von 77 kJ/mol sehr klein. Schon in Abbildung 4.3.3.1. konnte man erkennen, dass der IS-Anteil für Neon sehr klein ist im Gegensatz zu den anderen untersuchten Edelgasen. Dies alles deutet darauf hin, dass im Fall von Neon wesentlich mehr Teilchen thermalisieren (größerer TD-Anteil). Es besteht die eher unwahrscheinliche Möglichkeit, dass die Neonatome in die Schwefelsäure geschossen werden könnten. Die Solvatation von Neon in Schwefelsäure ist ebenfalls eine mögliche Erklärung. Das "geringe" Pre-Chopper TD-Signal deutet daraufhin, dass die Verweilzeit von Neon in der Flüssigkeit relativ groß ist, da das Maximum stark verschoben ist. Da eine chemische Bindung aufgrund der inerten Natur von Neon nahezu ausgeschlossen ist, liegt die Vermutung nahe, dass dieser Effekt durch eine Einlagerung in eine Käfigstruktur zustande kommt.

Govoni und Nathanson [1994] haben Neon an ~ 98 Gew.% H_2SO_4 gestreut, allerdings ohne einen Vergleich von Pre- und Post-Chopper-Spektren durchzuführen, da diese Methode zum damaligen Zeitpunkt noch nicht verwendet wurde. Sie haben allerdings bei hoher $E_{T,i}$ (66 kJ/mol) einen großen IS-Anteil gefunden, was als Indiz dafür gewertet werden kann, dass keine oder kaum eine Lösung stattfindet. Damit es zu den beobachteten Effekten kommt, müssen wohl Wassermoleküle vorhanden sein.

Die Löslichkeit von Neon in flüssigem Wasser ist kleiner als die der schwereren Edelgase [Balooch und Siekhaus, 1984], während der Selbstdiffusionskoeffizient von Neon in Wasser im Temperaturbereich von 270 bis 330 K nach Holz et al. [1994] größer ist als der von Xenon. Die Löslichkeit von Neon in Silikat-(SiO_2)-Schmelzen ist nach Shibata et al. [1998] um den Faktor 10 größer als die der anderen untersuchten Edelgase (Argon, Krypton Xenon). In dem Artikel wird ebenfalls die Hypothese einer Einlagerungsstruktur aufgestellt. Nach Dyadin et al. [1999] bilden sich unter hohen Drücken im Bereich von kbar im Temperaturbereich von 250 bis 330 K Clathrat-Hydrate der Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon. Durch Rühren von unterkühltem Wasser entstehen Ethan-Clathrat-Hydrate bei vergleichsweise geringen Drücken von 8 bis 17 bar, wie Hussain et al. [2006] beschreiben. Es konnte allerdings keine Literatur gefunden werden, die Clathrate in Niedertemperatur- und Niederdruck-Medien beschreibt.

Für die Theorie eines möglichen Einschusses spricht, dass Neon von allen Edelgasen den kleinsten Van-der-Waals-Radius hat, wie die Tabelle 4.3.4.1. zeigt.

Tabelle 4.3.4.1.: Van-der-Waals-Radien und Bindungslängen.

Element	Bindungslängen (Gasphase) ^{a)} [pm]	Van-der-Waals-Radien [pm]
H	H_2O : 96, HCl : 127	110 - 130 ^{c)} , B1: 37 ^{b)}
O		140 ^{c)} , B1: 66 ^{b)} , B2: 56 ^{b)}
S	H_2SO_4 : O-H 97, S-O 157, S=O 142	183 ^{c)} , B1: 104 ^{b)} , B2: 94 ^{b)} , B3: 87 ^{b)}
He		179 ^{c)}
Ne		159 ^{c)}
Ar		191 ^{c)}
Kr		201 ^{c)}
Xe		220 ^{c)}

a) Lide und Friderikse [1994]; b) Holleman et al. [1995]; c) Riedel [1988]; B1 Kovalenzradius einfach gebundenes Teilchen; B2 Kovalenzradius doppelt gebundenes Teilchen; B3 Kovalenzradius dreifach gebundenes Teilchen

Nach Myhre et al. [1998] liegt die Grenzflächenspannung im Bereich von 0.08 bis 0.07 J/m^2 für den untersuchten Säurekonzentrationsbereich. Die Grenzflächen-

spannung ST (Surface Tension) hat die Dimension einer Energie E_{ST} pro Fläche A, woraus folgt:

$$ST = \frac{E_{ST}}{A} \quad (\text{G4.3.4.1.})$$

Auf die auftreffenden Teilchen wirkt die Grenzflächenspannung folglich wie eine von der Grenzfläche weggerichtete Translationsenergie. Die Fläche der eintreffenden Edelgasteilchen ist berechenbar, indem man eine sich aus den Van-der-Waals-Radien ergebenden Halbkugelfläche annimmt. Für die Edelgase von Helium bis Neon ergeben sich entgegengesetzt wirkende Energien von etwa 10 kJ/mol. Das einzige Edelgas in Wasserstoff, was eine $E_{T,i}$ unterhalb dieses Wertes hat, ist Helium. Die anderen Edelgase dürften beim Auftreffen für eine nicht minderstarke Deformation der Grenzfläche sorgen, welche aber natürlich durch umgebende bzw. darunterliegende Grenzflächenmoleküle abgefedert wird.

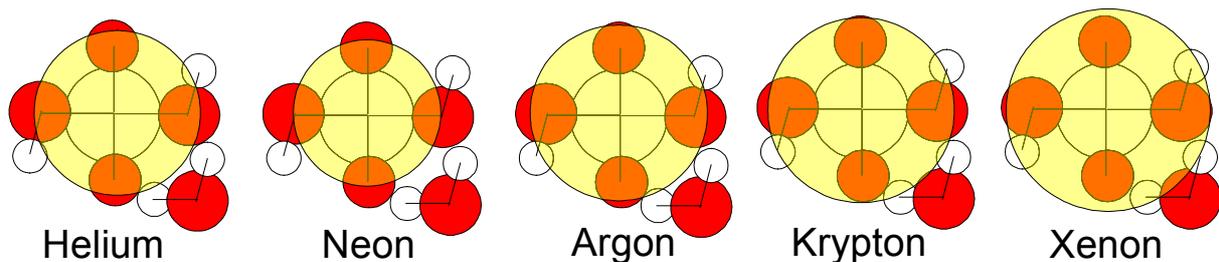


Abb. 4.3.4.6. - Überlagerung des Schwefelsäuremoleküls mit den Van-der-Waals-Radien der Edelgase.

In Abbildung 4.3.4.6. sind zum Vergleich die Schwefelsäuremoleküle den untersuchten Edelgasen gegenübergestellt. Mit steigender Größe der Edelgase steigt auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Stoß mit mehr als einem Molekül Schwefelsäure stattfindet. Neon ist das kleinste Edelgasatom und Helium liegt in der Größenordnung von Argon. Ein Stoß mit einem Wassermolekül allein ist aufgrund der Größenverhältnisse unwahrscheinlich, so dass immer ein Stoß mit noch einem anderen Grenzflächenteilchen zustande kommen sollte.

4.3.5. Reaktionen in der Schwefelsäure

Zusätzlich zu der Solvation kann auch eine Reaktion in der Lösung stattfinden. Die Schritte 11 und 15 in Abbildung 4.1. werden nun einer eingehenden Analyse unterzogen. Reaktionen sind für inerte Teilchen, wie die Edelgase, extrem

unwahrscheinlich, allerdings im Fall von reaktiven Molekülen wie HCl durchaus möglich. Im vorliegenden Fall beschränken sich die Reaktionen auf den H-D-Austausch und damit die Dissoziation.

Durch die Verwendung von deuterierter Schwefelsäure lässt sich beim Einsatz von HCl beobachten, dass ein Anteil als DCI die Grenzflächen verlässt. Durch vergleichende Messung der Massen 18, 19 und 20 konnte festgestellt werden, dass der Anteil HDO kleiner als 1 % ist und deswegen das Vorhandensein von H₂O gänzlich vernachlässigt werden kann bzw. sehr stark von DO überlagert wird.

Durch Vergleich von Pre- und Post-Chopper-Spektren von DCI haben Morris et al. [2000] herausgefunden, dass DCI für einen bestimmten Zeitraum in der Lösung verweilt und die Grenzfläche anschließend mit einer Boltzmann-Verteilung verlässt, während dies für das TD-Signal von HCl nicht der Fall ist, da HCl das von der Grenzfläche kommt nur thermalisiert war und direkt danach wieder desorbiert.

Die Experimente mit HCl zeigen, dass zunächst eine Thermalisierung/Adsorption an der Grenzfläche stattfindet, gefolgt von einem Phasendurchtritt bzw. Dissoziation, um das Wasserstoffatom gegen ein Deuteriumatom auszutauschen. Die Verwendung einer vollständig deuterierten Schwefelsäure-Wasser-Mischung ermöglicht die Beobachtung der Protonenaustauschrate f_{Exch} :

$$f_{\text{Exch}} = \frac{I_{\text{TD}}(\text{DCI})}{I_{\text{TD}}(\text{DCI}) + I_{\text{TD}}(\text{HCl})} \quad (\text{G4.3.5.1.})$$

Die Austauschrate ergibt sich aus dem Flächenintegral des Thermalisierungs-Desorptions-Signals von DCI ($I_{\text{TD}}(\text{DCI})$), dividiert durch die Summe der Flächenintegrale der Thermalisierungs-Desorptions-Signale von DCI und HCl ($I_{\text{TD}}(\text{HCl})$). Dabei wurden diese Signal auf den Massen 38 und 39 verfolgt, da es bei der Masse 37 zu Überlagerungen von D³⁵Cl mit ³⁷Cl kommen kann und so die Massen 36 und 37 nicht für die Austauschrate auswertbar sind.

Für Simulationen in Bezug auf atmosphärisch-chemische Prozesse ist die Kenntnis des Akkomodations-Koeffizienten α bzw. des Aufnahme-Koeffizienten γ von Interesse. Der Akkomodations-Koeffizient α ist nach IUPAC anhand der Gasteilchen definiert, welche in die kondensierte Phase eindringen [$N(\text{Durchtritt})$], dividiert durch die Gesamtzahl der auf die Grenzfläche treffenden Teilchen [$\Sigma(\text{Aufschlagen})$].

$$\alpha = \frac{N(\text{Durchtritt})}{\Sigma(\text{Aufschlagen})} \quad (\text{G4.3.5.2.})$$

Der Akkomodations-Koeffizient α ist nach vorhergehender Definition variabel. Die Thermalisierungswahrscheinlichkeit und damit auch die Phasendurchtrittswahrscheinlichkeit hängen von der Eingangstranslations-Energie ($E_{T,i}$) ab. Es thermalisieren unterschiedlich viele Teilchen an der Grenzfläche in Abhängigkeit der $E_{T,i}$ wie die Argonexperimente mit niedriger $E_{T,i}$ (6 kJ/mol) im Vergleich zu denen mit hoher Energie zeigen. Der gleiche Zusammenhang gilt auch für den Aufnahme-Koeffizienten γ , wo in Abhängigkeit von der $E_{T,i}$ ebenfalls unterschiedlich viele Teilchen an der Grenzfläche thermalisieren.

Der Aufnahme-Koeffizient ist definiert als Anzahl der Gasteilchen, welche durch die kondensierte Phase entfernt werden [$N(\text{Entfernt})$], dividiert durch die Gesamtzahl der auf die Grenzfläche treffenden Teilchen.

$$\gamma = \frac{N(\text{Entfernt})}{\Sigma(\text{Aufschlagen})} \quad (\text{G4.3.5.3.})$$

Sowohl bei der Definition von α als auch γ ist die Zahl der thermalisierenden Teilchen der maßgebliche Faktor. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, für AMS-Experimente die neue Größe φ einzubringen. Der Phasendurchtritts-Koeffizient φ ist dabei definiert als die Anzahl der die Phasengrenzflächen durchtretenden Teilchen, dividiert durch die Gesamtzahl der thermalisierten Teilchen.

$$\varphi = \frac{N(\text{Durchtritt})}{\Sigma(\text{Thermalisiert})} \quad (\text{G4.3.5.4.})$$

Unter den Bedingungen der Stratosphäre liegt die mittlere kinetische Energie eines HCl-Teilchens, bei Temperaturen von 200 bis 250, im Bereich von 1 bis 2 kJ/mol, also deutlich unter der Streuschwelle von um die 6 kJ/mol. Wie die Argonmessungen in Kapitel 4.3.3. beweisen, werden bei niedrigen $E_{T,i}$ nahezu alle Teilchen thermalisiert, wodurch im Rahmen unserer Experimente folglich φ gleich α ist, da unter Umweltbedingungen alle auftreffenden Teilchen auch thermalisiert werden.

Die Anzahl der reagierenden Teilchen ist, wie bereits gesagt, gleich der Anzahl der die Grenzfläche durchtretenden Teilchen. Aus diesem Grund entspricht die Protonenaustauschrates dem Phasendurchtritts-Koeffizienten φ . Diese Anzahl ist wiederum deutlich sichtbar mit der Wasseraktivität a ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_0_{\text{H}_2\text{O}}$) des Raoult'schen Gesetzes korreliert. Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Austauschraten und der Wasseraktivität sind in Abbildung 4.3.5.1. dargestellt.

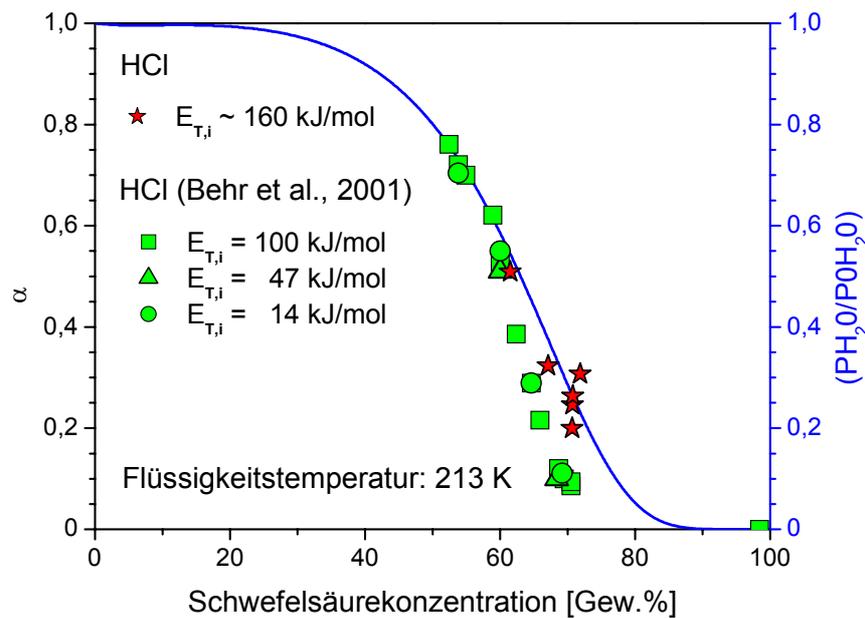


Abb. 4.3.5.1. - Auftragung des Akkomodations-Koeffizienten gegen die Säurekonzentration, gemessen für eine $E_{T,i}$ von 160 kJ/mol (Stern) im Vergleich mit Messungen von Behr et al. (2001).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde somit erstmals direkt das α von HCl mit Schwefelsäure bestimmt. Es ist deutlich erkennbar, wie die Austauschrate bzw. Massenakkomodation mit der Aktivität von Wasser in der Schwefelsäure korreliert. Daraus folgt, dass für den untersuchten Bereich die Anzahl der zur Solvation zur Verfügung stehenden Wassermoleküle die Dissoziationswahrscheinlichkeit protischer Moleküle steuern. Die Thermalisierung ist weitestgehend unabhängig von der Säurekonzentration, wie das IS-TD-Verhältnis in Abhängigkeit der Säurekonzentration beweist; der Grenzflächendurchtritt ist allerdings stark konzentrationsabhängig.

Bei der Lösung von Ionen in wässrigen Medien geht man von der Beteiligung einer Hydrathülle aus. Wenn nicht genug Wasser in der Schwefelsäure vorhanden ist, geht HCl schwerer in Lösung und reagiert deswegen auch weniger. Diesbezüglich dürfte die Säurekonzentration ein maßgeblicher Faktor für die Reaktivität von HCl sein.

Die Messung des Akkomodations-Koeffizienten in Abhängigkeit der Flüssigkeitstemperatur zeigen ebenfalls eine Korrelation mit der Wasseraktivität (Abbildung 4.3.5.2.).

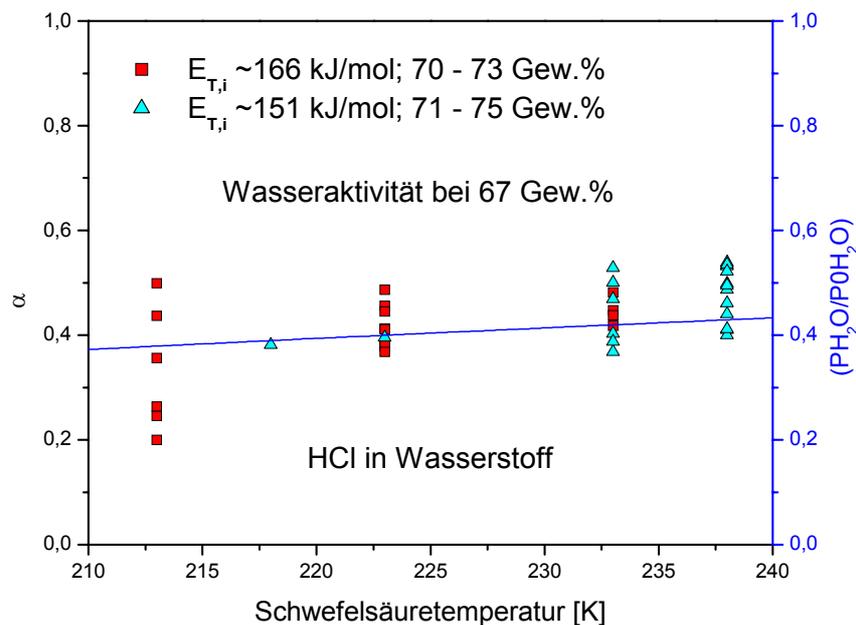


Abb. 4.3.5.2. - Akkomodations-Koeffizienten von HCl in Abhängigkeit der Temperatur

Trotz starker Schwankungsbreite ist eine Zunahme von α mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Eine Abhängigkeit von der $E_{T,i}$ ist nicht erkennbar.

Messungen aus der Gruppe um Nathanson [Behr et al., 2001] verdeutlichen, dass auch für HBr ein Einfluss der Säurekonzentration vorhanden ist. Bei HNO_3 scheint dies dagegen nicht der Fall zu sein. Womöglich benötigt HNO_3 keine Hydrathülle für den Lösungsvorgang, da dieser von der Wasseraktivität unabhängig zu sein scheint [Behr et al., 2001a]. Ein mögliche Erklärung ist, dass Salpetersäure im Gegensatz zu HCl und HBr eine Sauerstoffsäure ist. Dies deutet möglicherweise auf einen andere Lösungsmechanismus hin. Chorny et al. [2004] zeigten, dass die Ionisierung von HCl an festen und flüssigen Grenzflächen schon mit geringen Mengen Wasser funktioniert, dafür aber freie OH-Gruppen vorhanden sein müssen. Schnitzer et al. [1999] konnte kein molekulares HCl an aquatischen Grenzflächen oberhalb von 58 Gew.% Schwefelsäure entdecken. Daraus folgt für die Messungen, dass freie OH-Gruppen für den Lösungsvorgang notwendig sind und diese mit steigender Schwefelsäurekonzentration immer geringer werden. Deswegen ist davon auszugehen, dass die Wasser OH-Gruppe auch besser mit thermalisierten Teilchen wechselwirkt, als die von Schwefelsäure.

Robinson et al. [1998] haben den Koeffizienten α in Abhängigkeit der Temperatur aus experimentellen Daten berechnet. Die Schwefelsäure hatte dabei Konzentrationen von 0, 39 und 49 Gew.%. Im Gegensatz zu den Vorhersagen aus der im Rahmen dieser Arbeit direkt durchgeführten Bestimmung von α fanden sie für 213 K ein α von 1, welches erst oberhalb von 230 K abfällt bis es bei etwa 300 ein α von 0 erreicht. Da die direkte experimentelle Bestimmung im Rahmen dieser Arbeit etwas anderes vorhersagt, ist es möglich, dass bei der rechnerischen Weiterverarbeitung der experimentellen Daten irgendein Faktor außer acht gelassen wurde, wobei für oberhalb von 240 K, aufgrund der in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen, der Trend für einen Anstieg nicht sicher ist.

Luo et al. [1994] haben den Aufnahme-Koeffizienten von HCl in Schwefelsäure bestimmt. Dort fand man für den Konzentrationsbereich von 30 bis 60 Gew.% eine starke Abnahme. Der Verlauf ist analog zu dem in Abbildung 4.3.5.1. beobachteten α , allerdings sind sowohl der Anteil mit maximal $\gamma = 0.15$ als auch der Konzentrationsbereich anders. Dies kann nicht allein durch eine andere Temperatur von 190 - 200 K erklärt werden. Anscheinend sind bei der Bestimmung von Luo et al. Faktoren außer Acht gelassen worden, die in dieser Arbeit die Messung nicht behindern.

Ein ähnliches Verhalten wie, Behr et al. [2001a] für HNO₃ festgestellt haben beobachten Glass et al. [2006] für die H-D-Austauschrate von 2,2,2-Trifluorethanol im Schwefelsäurekonzentrationsbereich von 56 bis 68 Gew.%. Sie fanden Werte von etwa 0.9 für den ganzen Konzentrationsbereich, was wiederum auf das Vorhandensein von Wasser als maßgeblicher Faktor für das Lösungsverhalten für einen bestimmten Typus von Substanzen (ohne OH-Gruppen) hindeutet.

Hanson und Lovejoy [1996] haben den Aufnahme-Koeffizienten γ von HCl in mit HOCl versetzter Schwefelsäure (50 - 80 Gew.%) bestimmt. Sie haben ebenfalls einen Zusammenhang des Aufnahme-Koeffizienten mit der Wasseraktivität festgestellt. Ein direkter Vergleich ist aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsbedingungen nicht möglich. Allerdings bestätigen sie den Zusammenhang mit der Wasseraktivität und damit die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Überlegungen.

5. Atmosphärische Relevanz

An dieser Stelle wird in Kürze auf die atmosphärische Relevanz der Schwefelsäure eingegangen und welche Zusammenhänge sich aus den vorliegenden Messungen ergeben. Für tiefere Informationen zur Bedeutung der Schwefelsäure in der Atmosphäre sei auf die Literatur verwiesen [z.B.: Seinfeld und Pandis, 1998; Finlayson-Pitts und Pitts, 1989].

Schwefelsäure entsteht in unserer Atmosphäre aus SO_2 durch homogene und heterogene Oxidations-Reaktionen. Aufgrund des geringen Dampfdrucks der entstehenden Schwefelsäure bilden sich leicht Schwefelsäure-Aerosole, die entweder in Form von saurem Regen aus der Troposphäre entfernt werden oder innerhalb der Stratosphäre zur Bildung von polaren stratosphärischen Wolken (PSCs) vom Typ Ib (flüssig) führen können. In Abbildung 6.1 sind Reaktions- und Transportwege von SO_2 und H_2SO_4 oberhalb der Tropopause dargestellt.

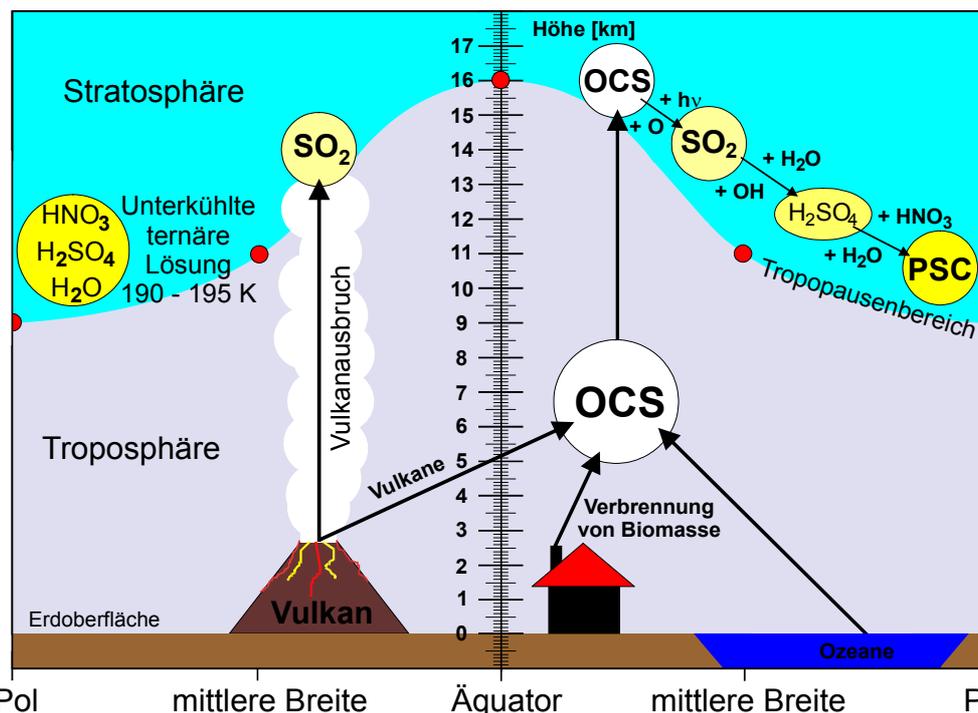


Abb. 5.1. - Stratosphärische Quellen und Senken von H_2SO_4 [Lutgens und Tarbuck, 1998; Seinfeld und Pandis, 1998].

Die Höhe der Tropopause liegt bei ~ 16 km in den Tropen, bei ~ 11 km in den mittleren Breiten und bei ~ 9 km an den Polen, wobei diese Werte jahreszeitlich schwanken [Lutgens and Tarbuck, 1998].

Kohlenoxidsulfid (OCS) ist wegen seiner geringen troposphärischen Reaktivität stark verbreitet in der Troposphäre. Aufgrund der damit verbundenen langen Lebenszeit (globale atmosphärische Lebenszeit ~ 7 Jahre) erreicht OCS als einzige Schwefelverbindung durch freie Konvektion die Stratosphäre. Das OCS reagiert dort mit durch Photolyse entstandenen OH-Radikalen in einer mehrstufigen radikalischen Oxidations-Reaktion, an der auch Sauerstoffmoleküle und Stickoxide beteiligt sind zu SO_2 . Schwefeldioxid (z.B. aus Verbrennungsprozessen) reagiert im Normalfall innerhalb der Troposphäre, so dass es nur durch Vulkane mit entsprechend starken Ausbrüchen direkt in die Stratosphäre eingetragen wird.

Damit polare Stratosphärenwolken entstehen können, müssen tiefe Temperaturen (190 - 195 K) herrschen. Außerdem muss für die Bildung der ternären (Typ Ib) PSCs auch Wasser und Salpetersäure vorhanden sein. Die Schwefelsäure-Aerosole der PSCs haben einen Tröpfchendurchmesser von etwa $0.2 \mu\text{m}$.

Die Aerosolwolken (Abbildung 5.2.) stellen die Oberfläche/Grenzfläche zur Verfügung, auf denen die Reservoirdgase HCl , ClONO_2 und N_2O_5 heterogen reagieren. Durch die Reaktion entstehen Cl_2 , HOCl und HNO_3 [z.B.: Zellner, 1999; Seinfeld und Pandis, 1998].

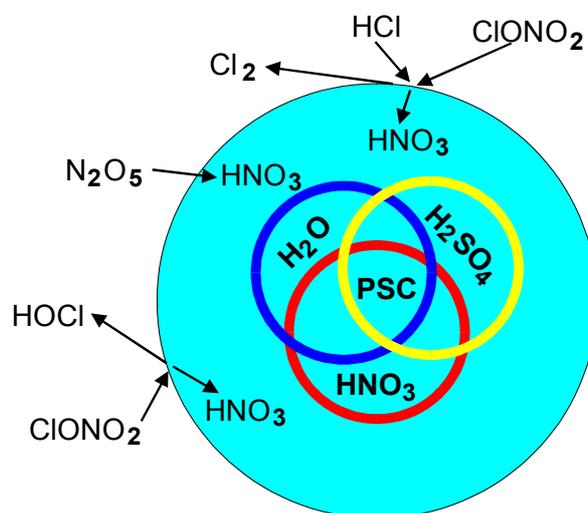


Abb. 5.2. - Reaktionen von Reservoirdgasen an Typ Ib PSC Schwefelsäure Aerosolen.

Die nach dem Ende des polaren Winter erstmals eintreffenden Sonnenstrahlen führen zur Photolyse der aktivierten Chlorverbindungen. Dadurch entstehen freie Chloratome, welche mit Ozon reagieren und so die Ozonschicht schädigen können. [Zellner, 1999; Seinfeld and Pandis, 1998]

Für die in Abbildung 5.2. dargestellten Prozesse ist der Phasendurchtritt der Reaktanden in die Schwefelsäure ein entscheidender Schritt der Reaktion. In der Atmosphärenchemie wurde zur Beschreibung des Phasendurchtritts der Massenakkomodations-Koeffizient α eingeführt (Kapitel 4.3.5.). Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals der Massenakkomodations-Koeffizient α von HCl direkt aus den experimentellen Ergebnissen bestimmt. In allen zuvor durchgeführten Arbeiten wurde der Koeffizient für HCl oder andere Substanzen indirekt bestimmt. Für den ebenfalls atmosphärenrelevanten Aufnahme-Koeffizienten spielen sowohl der Phasendurchtritt als auch die Verweilzeit in Lösung eine Rolle.

Hanson und Lovejoy [1996] haben den Massenakkomodations-Koeffizienten von HCl in ihren Untersuchungen von HCl an einem Schwefelsäure-HOCl-System als 1 angenommen. Da sie, wie bisher üblich, den Massenakkomodations-Koeffizient über den Aufnahme-Koeffizienten abgeschätzt haben, sind störende Einflüsse nicht auszuschließen. Mit der hier vorgestellten Messmethode ist es möglich α direkt zu bestimmen.

Diese Arbeit zeigt, dass der Massenakkomodations-Koeffizient α sich in Abhängigkeit der Säurekonzentration ändert. Genauer gesagt ist α direkt mit der Wasseraktivität korreliert, wie in Abbildung 5.3. zu erkennen ist.

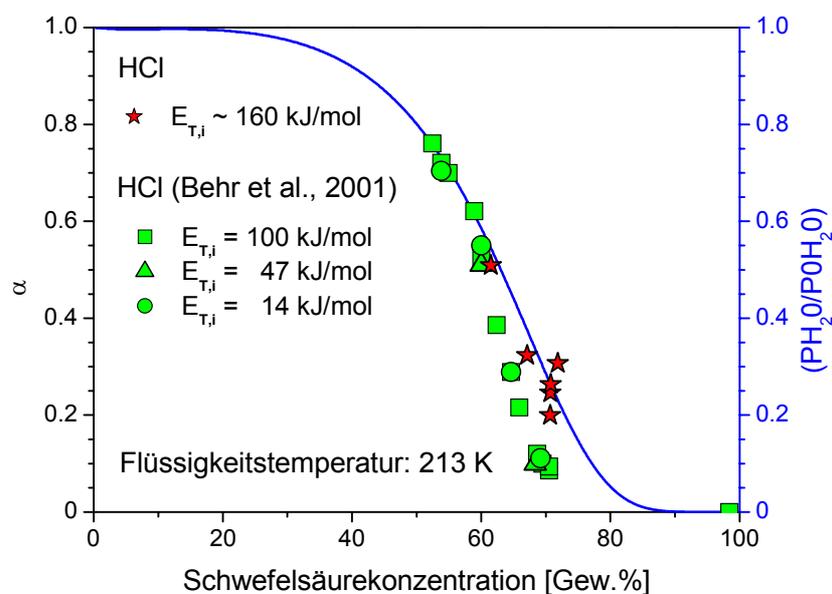


Abb. 5.3. - Massenakkomodations-Koeffizient α und dessen Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Die durchgezogene Kurve gibt die Wasseraktivität an.

Mit zunehmender Säurekonzentration sinkt die Wasseraktivität und damit auch α . Folglich sollten die bisher durchgeführten atmosphärenchemischen Rechnungen überdacht werden und für Schwefelsäure die Säurekonzentration mit berücksichtigt werden.

Da für den Massenakkomodations-Koeffizienten α keine Literaturdaten in dem untersuchten Bereich existieren, ist lediglich ein Vergleich mit den bereits in der Literatur bekannten Aufnahme-Koeffizient γ möglich. Dieser hängt über:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{\text{sol}} + \Gamma_{\text{rxn}}} \quad (\text{G5.1.})$$

mit dem Massenakkomodations-Koeffizienten α zusammen. Dabei entspricht Γ_g dem Widerstand der Diffusion durch die Gasphase an die Grenzfläche, Γ_{sol} dem Widerstand durch die nicht reaktive Solvatation und Γ_{rxn} dem Widerstand durch die Reaktion im Volumen.

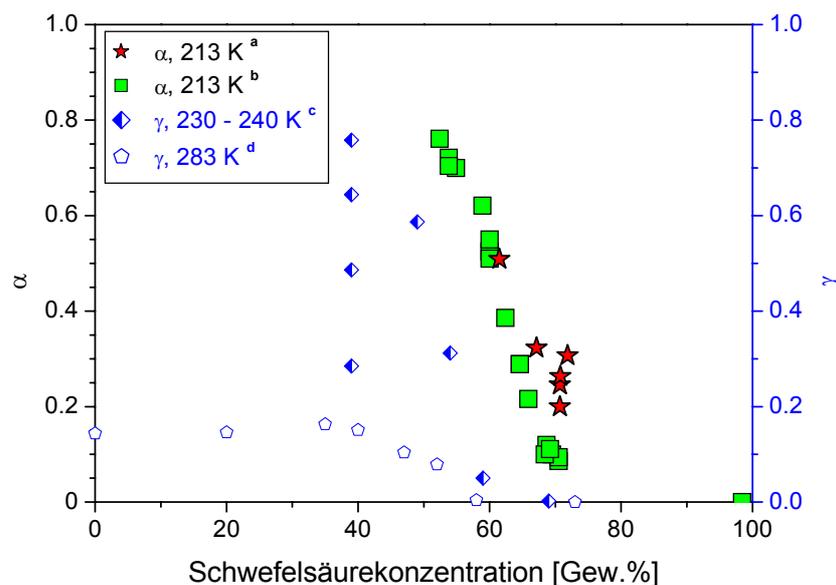


Abb. 5.4. - Vergleich von α und γ als Funktion der Schwefelsäurekonzentration. a: diese Arbeit; b: Behr et al., 2001; c: Robinson et al., 1998 und d: Watson et al., 1990.

Für den in Abbildung 5.4. durchgeführten Vergleich erkennt man, wie von der Gleichung vorhergesagt, eine Verbindung zwischen dem Verlauf von α und γ wobei α immer größer als γ ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt das γ ab, was vermutlich mit dem Solvatationsterm Γ_{sol} in der Gleichung (G5.1.) zusammenhängt. Der bestimmte Massenakkomodations-Koeffizient hängt eindeutig mit den Aufnahme-Koeffizienten zusammen.

6. Zusammenfassung

Die Eingangs in Kapitel 4. gezeigte Abbildung 4.1. der möglichen Prozessschritte wird in diesem Kapitel wieder aufgenommen und es wird verdeutlicht, welche Schlüsse aus den vorangehenden Messungen gezogen werden können. Die Definitionen der elementaren Vorgänge ist in direkt im Anschluss zu Abbildung 4.1. zu finden.

Aus der Analyse der Löslichkeit, der Eingangstranslations-Energie ($E_{T,i}$) und der Grenzflächenspannung des Schwefelsäure-Wasser-Gemischs lässt sich sagen, dass kein Einschuss stattfindet, sondern lediglich eine Deformation der Grenzfläche. Folglich fallen die Schritte (4), (5) und (6) aus allen Ablaufdiagrammen heraus.

Desorption von Wasser aus der Schwefelsäure

Für die Desorption von Wasser aus der Schwefelsäure lässt sich nachfolgendes Diagramm aufstellen, wobei hier nur die Desorption bzw. Segregation diskutiert werden.

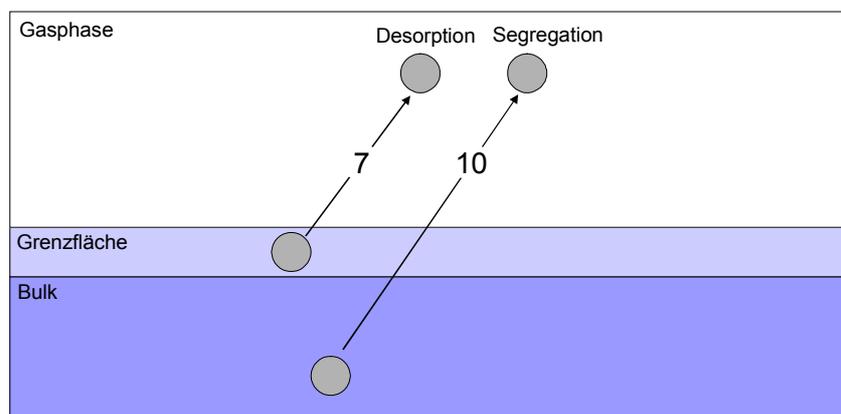


Abb. 6.1.1. - Mögliche Interaktionspfade von Wasser bei der Desorption aus einer wässrigen Schwefelsäurelösung.

Aufgrund der durchgeführten Messungen sind sowohl die Reaktionsschritte (7) als auch (10) möglich. Es konnte aber nicht festgestellt werden, ob die Wassermoleküle nach dem Verlassen des Bulks zuerst an der Grenzfläche verweilen und dann desorbieren. D_2O verlässt die Grenzfläche im Temperaturbereich von 213 bis 233 K mit einer der Grenzflächentemperatur entsprechenden Boltzmann-Verteilung. Die

Desorptionsrate wird außer von der Temperatur auch noch von der Säurekonzentration beeinflusst. Unabhängig von der Säurekonzentration desorbiert D_2O mit einer Cosinus-Quadrat-Verteilung wie Messungen mit unterschiedlichen Säurekonzentrationen zeigen (Abbildung 4.2.1.2.). Eine Dotierung des Schwefelsäure-Wasser-Gemischs mit $125 \mu\text{L}$ Hexanol, d.h. eine nahezu vollständige Bedeckung der Grenzfläche, bewirkt keinerlei Veränderung des winkelabhängigen Desorptionsverhaltens. Die Durchschnittsmasse der Flüssigkeitsgrenzfläche entspricht weitestgehend der Bulk-Zusammensetzung.

Streuung von Helium, Argon, Krypton und Xenon

Nachfolgend werden nun die Edelgase Helium, Argon, Krypton und Xenon betrachtet, für welche aufgrund der durchgeführten Untersuchungen die Solvatation (Schritte (8) und (9)) sowie alle Folgeschritte ausgeschlossen werden können, so dass nur die Schritte (1), (2), (3) und (7) dargelegt werden.

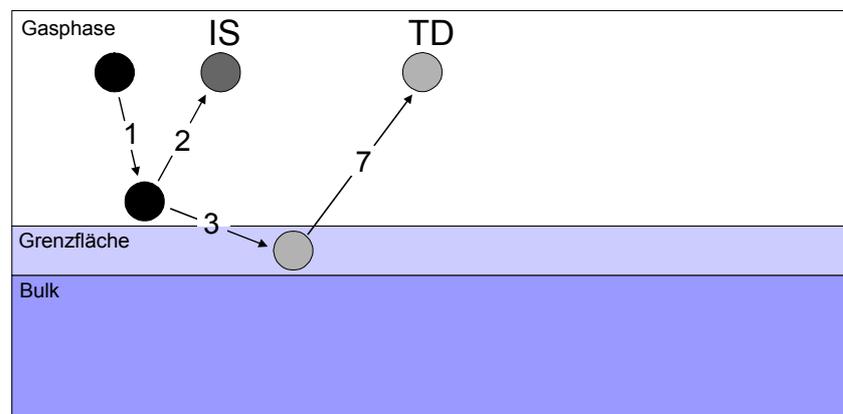


Abb. 6.2.1. - Mögliche Interaktionspfade der Edelgase Helium, Argon, Krypton, Xenon mit einer Schwefelsäuregrenzfläche.

Messungen mit Argon bei niedrigen $E_{T,i}$ zeigen, dass hauptsächlich das TD-Signal auftritt. Dies belegt, dass fast alle Atome an der Grenzfläche thermalisieren. Für Argon, Krypton und Xenon bei höherer $E_{T,i}$ ($> 100 \text{ kJ/mol}$) ist in dem betrachteten Säurekonzentrationsbereich jeweils ein konstantes Verhältnis von IS- zu TD-Signal zu beobachten. Der IS-Anteil liegt für 213 K bei sich verändernden Säurekonzentrationen im Bereich von 0.6 bis 0.8 in Abhängigkeit des gestreuten Edelgases. Mit zunehmender Säuretemperatur nimmt der IS-Anteil ab, was wahrscheinlich auf eine zunehmende Rauigkeit der Grenzfläche zurückzuführen ist. Dies kann man sich folgendermaßen vorstellen: Mit höherer Temperatur bewegen

sich die Grenzflächenmoleküle stärker. Da allerdings die Geschwindigkeit der streuenden Teilchen sehr viel größer ist, als die mit welcher sich die Grenzflächenmoleküle bewegen, wirkt die Bewegung der Grenzflächenmoleküle wie eine Rauigkeit. Kleine Teilchen wie Neon verlieren nur wenig Energie beim ersten Stoß mit der Grenzfläche, so dass sie auch teilweise noch ein zweites Mal stoßen können ohne zu thermalisieren [Leal et al., 1999]. Bei den höheren Massen ist dies nicht mehr möglich, da die Thermalisierung beim 2. Stoß nahezu vollständig ist. Der Anteil der Energieübertragung ist also von der Masse der Teilchen abhängig. Mit höherer Masse wird mehr Energie auf die Grenzfläche übertragen. Die Energieübertragung für Argon, Krypton und Xenon ist aber unabhängig von der Grenzflächentemperatur und weitestgehend unabhängig von der Säurekonzentration.

Aus dem Vergleich der $E_{T,i}$ und der Translationsenergie nach der Streuung in Abhängigkeit der Masse ergibt sich, dass die Schwefelsäure das Verhalten einer Newtonschen Flüssigkeit zeigt. Die $E_{T,i}$ der Edelgase in Wasserstoff variieren über einen weiten Bereich. Dabei ist die $E_{T,i}$ je größer desto schwerer die Edelgasatome sind.

Für Argon konnte festgestellt werden, dass die Energieübertragung unabhängig vom Winkel ist. Thermalisiertes Argon verlässt die Grenzfläche mit einer winkelabhängigen Verteilung, die ein Maximum bei etwa 45 bis 60 ° aufweist. Die Position dieses Maximums ist abhängig von der $E_{T,i}$. Auch wenn alle Argonatome thermalisieren, kommt es zu einer winkelabhängigen Verteilung mit einem Maximum bei 45°. Dies deutet daraufhin, dass Schwefelsäure sich am ehesten wie ein flüssiges Metall verhält und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Grenzflächenmolekülen wenig Einfluss auf das Stoßverhalten haben. Eine nähere Erläuterung ist in Kapitel 4.3.3. zu finden.

Streuung von Neon

Bei Neon, dem kleinsten Edelgasatom, zeigen die Messungen, dass Schritt (9) sehr wahrscheinlich auch für Edelgase vorkommt und damit Solvation stattfindet, so dass zusätzlich die Schritte (9) und (10) betrachtet werden müssen

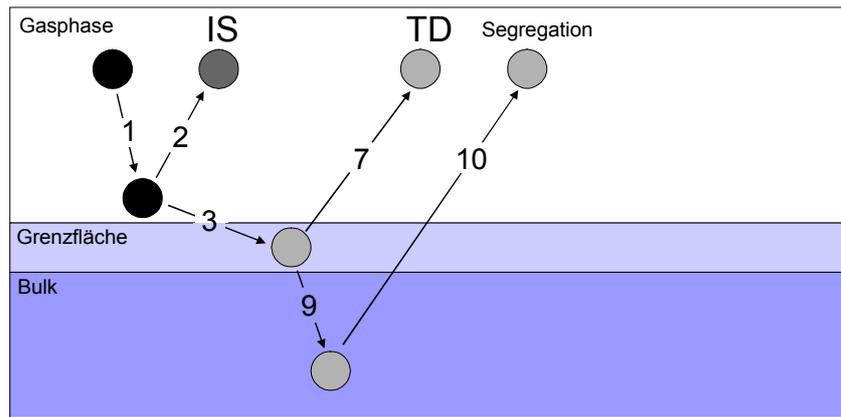


Abb. 6.3.1. - Interaktion und Solvatation von Neon.

Die $E_{T,i}$ von Neon ist recht hoch; sie reicht allerdings nicht für einen Einschuss sondern lediglich für eine leichte Deformation der Grenzfläche, so dass eine Solvatation in Form einer Einlagerungsstruktur möglich wäre. Dies wird auch dadurch unterstützt, dass Neon den kleinsten Van-der-Waals-Radius der Edelgase hat.

Neon überträgt mit zunehmender Flüssigkeitstemperatur mehr Energie auf die Grenzfläche. Der IS-Anteil nimmt außerdem auch mit zunehmender Temperatur ab. Der IS-Anteil von Neon liegt unter 50% und ist im Vergleich zu dem der anderen Edelgase sehr klein. Das Verhältnis von IS-Anteil zu TD-Anteil ändert sich in Abhängigkeit der Säurekonzentration. Mit zunehmender Säurekonzentration nimmt der TD-Anteil ab. Dieser ist insgesamt aber, wie bereits diskutiert, immer größer als der IS-Anteil. Die Abnahme des TD-Signals weist, wie in Kapitel 4.3.3. diskutiert, eine Korrelation mit der Anzahl von Wassermolekülen an der Grenzfläche auf, welche sich aus der Säurekonzentration ergibt. Ein Zusammenhang der Größe von Neon und der beobachteten von den anderen Edelgasen abweichenden Effekte ist eine wahrscheinliche Erklärungsmöglichkeit.

Streuung von HCl an Schwefelsäuregrenzflächen

Für HCl sind neben der Streuung, Thermalisierung-Desorption und Solvatation auch noch Reaktionen möglich. Durch die Messung der Verweilzeit in Lösung gehen Behr et al. [2001] davon aus, dass der Protonenaustausch nur im Bulk stattfindet, da keine Verweilzeit von HCl an D_2SO_4 beobachtet werden konnte im Gegensatz zu DCl-Molekülen. Daraus folgt einerseits, dass die Schritte (11) und (14) wegfallen bzw. für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Austauschmessungen, dass kein Austauschreaktionen an der Grenzfläche stattfinden. Es ist anzunehmen, dass die

beobachteten Austauschreaktionen einen konzentrierten Lösungsmechanismus als Grundlage haben, d.h. eine Mischung der Schritte (8) und (12) mit den Schritten (9) und (13). Der Schritt (10) lässt sich ebenfalls ausschließen, da alle solvatisierten HCl-Moleküle nur als DCI die Lösung verlassen. So ergibt sich aus Abbildung 4.1. die Abbildung 6.4.1. unter Berücksichtigung des vorher gesagten.

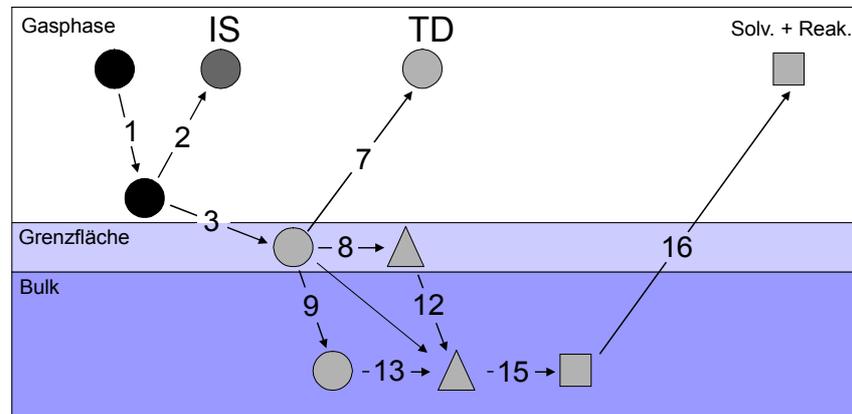


Abb. 6.4.1. - Untersuchte Interaktionspfade von HCl.

Die $E_{T,i}$ von HCl liegt in der gleichen Größenordnung wie die von Argon. Die Energieübertragung beim inelastischen Stoß ist unabhängig von der Grenzflächentemperatur und von der Säurekonzentration. Der IS-Anteil nimmt mit zunehmender Grenzflächentemperatur ab. HCl bildet im Gegensatz zu Argon Wasserstoffbrückenbindungen mit der Grenzfläche, wodurch dieses stärker an die Grenzfläche gebunden wird.

Das Interessanteste der Untersuchungen mit HCl ist die schon zuvor erwähnte Austauschreaktion. Messungen der Protonenaustauschrate HCl gegen DCI zeigen eine Abhängigkeit von der Wasseraktivität. Alle Teilchen, die austauschen, sind zuvor thermalisiert worden. Unter normalen stratosphärischen Bedingungen ist eine Thermalisierung an der Grenzfläche der Normalfall. Dies folgt aus den Messungen mit verschiedenen $E_{T,i}$ die zeigen, dass bei niedrigen $E_{T,i}$ (für HCl 14 kJ/mol) eine vollständige Thermalisierung stattfindet. Damit wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell der Massenakkomodations-Koeffizient α bestimmt bzw. aus den Daten hergeleitet.

7. Literatur

Adamson A. W., A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Edition, Wiley, New York, **1997**.

Andersson P. U., M. B. Någård, K. Bolton, M. Svanberg, J. B. C. Pettersson, *Dynamics of Argon Collisions with Water Ice: Molecular Beam Experiments and Molecular Dynamics Simulations*, J. Phys. Chem. A, 104, 2681-2688, **2000**.

Arumainayagam C. R., R. J. Madix, *Molecular-Beam Studies of Gas-Surface Collision Dynamics*, Progr. Surf. Science, 38, 1-102, **1991**.

Boerboom A. J. H., Kleyn G., *Diffusion coefficients of Noble gases in water*, J. Chem. Phys., 50, 1086-1088, **1969**.

Balooch M., W. J. Siekhaus, D. R. Olander, *Reactions of Chlorine with Liquid Metals. 1. Indium*, J. Phys. Chem., 88, 3521-3528, **1984**.

Balooch M., W. J. Siekhaus, D. R. Olander, *Reactions of Chlorine with Liquid Metals. 2. Lead*, J. Phys. Chem., 88, 3529-3531, **1984a**.

Balooch M., W. J. Siekhaus, D. R. Olander, *Reactions of Chlorine with Liquid Metals. 3. Bismuth*, J. Phys. Chem., 90, 1671-1676, **1986**.

Behr P., J. R. Morris, M. D. Antman, B. R. Ringeisen, J. R. Splan, G. M. Nathanson, *Reaction and desorption of HCl and HBr following collisions with supercooled sulfuric acid*, Geophys. Res. Lett., 28, 1961-1964, **2001**.

Behr P., G. M. Nathanson, R. Zellner, *Molekulardynamische Untersuchungen atmosphärischer Spurengase an Schwefelsäureaerosolen*, Bunsentagung 2001, Stuttgart, Mai **2001a**.

Carlaw S., S. L. Clegg, P. Brimblecombe, *A Thermodynamic Model of the System HCl-HNO₃-H₂SO₄-H₂O, Including Solubilities of HBr, from <200 to 328 K*, J. Phys. Chem., 99, 11557-11574, **1995**.

- Carslaw K. S., T. Peter, S. L. Clegg, *Modeling the Composition of Liquid Stratospheric Aerosols*, Rev. Geophys., 35, 125-154, **1997**.
- Chase D., M. Manning, J. A. Morgan, G. M. Nathanson, R. B. Gerber, *Argon scattering from liquid indium: Simulations with embedded atom potentials and experiment*, J. Chem. Phys., 113, 9279-9287, **2000**.
- Chorny I., I. Benjamin, G. M. Nathanson, *Scattering, Trapping, and Ionization of HCl at the Surface of Liquid Glycerol*, J. Phys. Chem. B, 108, 995-1002, **2004**.
- Dantus M., M. J. Rosker, A. H. Zewail, *Real-time femtosecond probing of "transition states" in chemical reactions*, J. Chem. Phys., 87, 2395-2397, **1987**.
- Dyadin Y. A., É. G. Larionov, E. Y. Aladko, A. Y. Manakov, F. V. Zhurko, T. V. Mikina, V. Y. Komarov, E. V. Grachev, *Clathrate Formation in Water-Noble Gas (Hydrogen) Systems at High Pressures*, J. Struct. Chem., 40, 790-795, **1999**.
- Ennis C. A., J. W. Birks, *Applications of a New Laboratory Source of Gaseous HOCl: Product Distribution in the Cl + HOCl Reaction and Equilibrium Constant for the Reaction $Cl_2O + H_2O = 2 HOCl$* , J. Phys. Chem., 89, 186-191, **1985**.
- Estermann I., Edited by S.N. Foner, *History of Molecular-Beam Research - Personal Reminiscences of Important Evolutionary Period 1919-1933*, American J. Phys., 43, 661-671, **1975**.
- Fairbrother D. H., H. Johnston, G. Somorjai, *Electron spectroscopy studies of the surface composition in the H_2SO_4/H_2O binary system*, J. Phys. Chem., 100, 13696-13700, **1996**.
- Feres R., G. Yablonsky, *Knudsen's Cosine Law and Random Billiards*, Chem. Eng. Science, 59, 1541-1556, **2004**.
- Finlayson-Pitts B. J., J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, New York, **1986**.
- Gable C. M., H. F. Betz, S. H. Maron, *Phase Equilibria of the System Sulfur Trioxide-Water*, J. Am. Chem. Soc., 72, 1445-1448, **1950**.

- Glass S. V., S.-C. Park, G. M. Nathanson, *Evaporation of Water and Uptake of HCl and HBr through Hexanol Films at the Surface of Supercooled Sulfuric Acid*, J. Phys. Chem. A, 110, 7593-7601, **2006**.
- Govoni S. T., G. M. Nathanson, *Exploring the Fate of Water Molecules Striking Concentrated Sulfuric Acid Scattering versus Solvation*, J. Am. Chem. Soc., 116, 779-780, **1994**.
- Hanson D. R., E. R. Lovejoy, *Heterogeneous Reactions in Liquid Sulfuric Acid: HOCl + HCl as a Model System*, J. Phys. Chem., 100, 6397-6405, **1996**.
- Harris J. and W. H. Weinberg, *Dynamics of Gas-Surface Interactions*, edited by C. T. Rettner and M. N. R. Ashfold, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- Hesse M., H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1991**.
- Hirschfelder J. O., C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons Inc., New York, 625-631, **1964**.
- Hopkins R. J., J. P. Reid, *A Comparative Study of the Mass and Heat Transfer Dynamics of Evaporating Ethanol/ Water, Methanol/Water, and 1-Propanol/Water Aerosol Droplets*, J. Phys. Chem. B, 110, 3239-3249, **2006**.
- Holleman A. F., E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- Holz M., R. Haselmeier, R. K. Mazitov, H. Weingaertner, *Self-Diffusion of Neon in Water by ^{21}Ne NMR*, J. American Chem Society, 116, 801-802, **1994**.
- Hussain S. M. T., A. Kumar, S. Laik, A. Mandal, I. Ahmad, *Study of the Kinetics and Morphology of Gas Hydrate Formation*, Chem. Eng. Technol., 29, 937-943, **2006**.
- Iraci L. T., A. M. Essin, D. M. Golden, *Solubility of Methanol in Low-Temperature Aqueous Sulfuric Acid and Implications for Atmospheric Particle Composition*, J. Phys. Chem. A, 106, 4054-4060, **2002**.

- Kaskiala T., J. Salminen, *Oxygen Solubility in Industrial Process Development*, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1827-1831, **2003**.
- Keller W., H. Morgner, W. A. Müller, *Probing the outermost layer of a free liquid surface Electron spectroscopy of formamide und He(2³S) impact*, Mol. Phys., 57, 623-636, **1986**.
- Kenyon A. J., A. J. McCaffery, C. M. Quintella, M. D. Zidan, *Investigation of Dynamical Processes at Liquid Surfaces by Molecular Scattering*, J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 89, 3877-3884, **1993**.
- King M. E., G. M. Nathanson, M. A. Hanning-Lee, T. K. Minton, *Probing the microscopic corrugation of liquid surfaces with gas-liquid collisions*, Phys. Rev. Lett., 70, 1026–1029, **1993**.
- King M. E., M. E. Saecker, G. M. Nathanson, *The thermal roughening of liquid surfaces and its effect on gas-liquid collisions*, J. Chem. Phys., 101, 2539-2547, **1994**.
- King M. E., K. M. Fiehrer, G. M. Nathanson, T. K. Minton, *Effects of Thermal Roughening on the Angular Distributions of Trapping and Scattering in Gas-Liquid Collisions*, J. Phys. Chem. A, 101, 6556-6561, **1997**.
- Klassen J. K., G. M. Nathanson, *Molecular-Beam Studies of Collisions and Reactions of Organic-Molecules with Sulfuric-Acid*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 210, Beitrag 158, **1995**.
- Kleno J. G., M. W. Kristiansen, C. J. Nielsen, E. J. Pedersen, L. R. Williams, T. Pedersen, *Diffusion coefficients in cold sulfuric acid solution*, J. Phys. Chem. A, 105, 8440-8444, **2001**.
- Kley W., *Molecular beams and chemical dynamics at surfaces*, Chem. Soc. Rev., 32, 87-95, **2003**.
- Kondow T., F. Mafune, *Structures and dynamics of molecules on liquid beam surfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem., 51, 731-761, **2000**.
- Lawrence J. R., S. V. Glass, G. M. Nathanson, *Evaporation of water through butanol films at the surface of supercooled sulfuric acid*, J. Phys. Chem. A, 109, 7449-7457, **2005**.

- Leal A. S., C. Gouvêa dos Santos, C. M. Quintella, H. H. R. Schor, *A Theoretical Model for the Scattering of I₂ Molecule from a Perfluoropolyeter Liquid Surface*, J. Braz. Chem. Soc., 10, 359-362, **1999**.
- Lednovich S. L., J. B. Fenn, *Absolute Evaporation Rates for some Polar and Nonpolar Liquids*, AIChE J., 23, 454-459, **1977**.
- Lindner H., G. Koksich, G. Simon, *Physik für Ingenieure*, 14. Auflage, Fachbuchverlag, Leipzig, **1993**.
- Lide D. R., Frederikse H. P. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Edition, CRC Press, Boca Raton, **1994**.
- Luo B. P., S. L. Clegg, T. Peter, R. Müller, P. J. Crutzen, *HCl solubility and liquid diffusion in aqueous sulfuric acid under stratospheric conditions*, Geophys. Res. Lett., 21, 49-52, **1994**.
- Lutgens K. F., E. J. Tarbuck, *The Atmosphere*, 7th Edition, Prentice-Hall International, London, **1998**.
- Lyubitov Y. N., *Molecular Flow in Vessels*, Consultants Bureau, New York, **1967**.
- Manning M., J. A. Morgan, D. J. Castro, G. M. Nathanson, *Examination of liquid metal surfaces through angular and energy measurements of inert gas collisions with liquid Ga, In, and Bi*, J. Chem. Phys., 119, 12593-12604, **2003**.
- McDonald J. E., *Saturation Vapor Pressures over Supercooled Water*, J. Geophys. Res., 70, 1553-1554, **1965**.
- Morita A., M. Sugiyama, H. Kameda, S. Koda, D. R. Hanson, *Mass Accommodation Coefficient of Water: Molecular Dynamics Simulation and Revised Analysis of Droplet Train/Flow Reactor Experiment*, J. Phys. Chem. B, 108, 9111-9120, **2004**.
- Morris J. R., P. Behr, M. D. Antman, B. R. Ringeisen, J. Splan, G. M. Nathanson, *Molecular Beam Scattering from Supercooled Sulfuric Acid: Collisions of HCl, HBr, and HNO₃ with 70 wt % D₂SO₄*, J. Phys. Chem. A, 104, 6738-6751, **2000**.

- Müller H., U. Sander, U. Rohte, R. Kola, *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, A25, 5th Ed., VCH, Weinheim, 635-702, **1994**.
- Muenter A. H., J. L. DeZwaan, G. M. Nathanson, *Collisions of DCl with Pure and Salty Glycerol: Enhancement of Interfacial D → H Exchange by Dissolved NaI*, J. Phys. Chem. B, 110, 4881-4891, **2006**.
- Muis A., J. R. Manson, *Rare gas scattering from molten metals examined with classical scattering theory*, J. Chem. Phys., 107, 1655-1663, **1997**.
- Mukhopadhyay S., A. T. Bell, *Effects of Solvent Acidity on the Free-Radical-Initiated Synthesis of Methanesulfonic Acid from CH₄ and SO₃*, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 5901-5905, **2002**.
- Myhre C. E. L., C. J. Nielsen, O. W. Saastad, *Density and Surface Tension of Aqueous H₂SO₄ at Low Temperature*, J. Chem. Eng. Data, 43, 617-622, **1998**.
- Nathanson G. M., P. Davidovits, D. R. Worsnop, C. E. Kolb, *Dynamics and Kinetics at the Gas-Liquid Interface*, J. Phys. Chem., 100, 13007-13020, **1996**.
- Nathanson G. M., *Molecular Beam Studies of Gas-Liquid Interfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem., 55, 231-255, **2004**.
- Olander D. R., M. Balooch, W. J. Siekhaust, *Reactions of Chlorine with Liquid Metals. 4. Tin*, J. Phys. Chem., 90, 4397-4402, **1986**.
- Paricaud P., M. Predota, A. A. Chialvo, P. T. Cummings, *From dimer to condensed phases at extreme conditions: Accurate predictions of the properties of water by Gaussian charge polarizable model*, J. Chem. Phys., 122, 244511-1-14, **2005**.
- Radüge C., V. Pflumio, Y. R. Shen, *Surface vibrational spectroscopy of sulfuric acid-water mixtures at the liquid-vapor interface*, Chem. Phys. Lett., 274, 140-144, **1997**.
- Randall K. L., Y. B. Fan, O. Michel, M. C. Goh, D. J. Donaldson, *Scattering of gases from aligned liquid crystals: Collision-induced loss of order at the gas-liquid interface*, J. Chem. Phys., 105, 9574-9579, **1996**.

- Rettner C. T., E. K. Schweizer, C. B. Mullins, *Desorption and trapping of argon at a 2H-W surface and a test of the applicability of detailed balance to a nonequilibrium system*, J. Chem. Phys., 90, 3800-3812, **1989**.
- Riedel E., *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**.
- Ringeisen B. R., A. H. Muentert, G. M. Nathanson, *Collisions of DCI with Liquid Glycerol: Evidence for Rapid, Near-Interfacial D → H Exchange and Desorption*, J. Phys. Chem. B, 106, 4999-5010, **2002**.
- Robinson G. N., D. R. Worsnop, J. T. Jayne, C. E. Kolb, E. Swartz, P. Davidovits, *Heterogeneous uptake of HCl by sulfuric acid solutions*, J. Geophys. Res. D, 103, 25371-25381, **1998**.
- Ronk W., D. V. Kowalski, M. Manning, G. M. Nathanson, *Inert gas scattering from molten metals: Probing the stiffness and roughness of the surfaces of atomic liquids*, J. Chem. Phys., 104, 4842-4849, **1996**.
- Ryan D. T., G. M. Nathanson, *Surface Tensions and Surface Segregation of n-Butanol in Sulfuric Acid*, J. Phys. Chem. B, 106, 8064-8069, **2002**.
- Sadtchenko V., M. Brindza, M. Chonde, B. Palmore, R. Eom, *The vaporization rate of ice at temperatures near its melting point*, J. Chem. Phys., 121, 11980-11992, **2004**.
- Saecker M. E., S. T. Govoni, D. V. Kowalski, M. E. King, G. M. Nathanson, *Molecular Beam Scattering from Liquid Surfaces*, Science, 252, 1421-1424, **1991**.
- Saecker M. E., G. M. Nathanson, *Collisions of protic and aprotic gases with hydrogen bonding and hydrocarbon liquids*, J. Chem. Phys., 99, 7056-7074, **1993**.
- Scharfenort U., *Wechselwirkung von Aceton mit Eisoberflächen im Temperaturbereich von 190 - 223 K*, Diplomarbeit, Essen, **2003**.
- Schnitzer C., S. Baldelli, M. J. Shultz, *Sum frequency generation by water on supercooled H₂SO₄/H₂O liquid solutions at stratospheric temperature*, Chem. Phys. Lett., 3-4, 416-420, **1999**.

- Scoles G., D. Bassi, U. Buck, D. Lainé, *Atomic and Molecular Beam Methods - Volume 1*, Oxford University Press, New York, **1988**.
- Seinfeld J. H., S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, New York, **1998**.
- Shibata T, E. Takahashi, J. Matsuda, *Solubility of neon, argon, krypton, and xenon in binary and ternary silicate systems: A new view on noble gas solubility*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1241–1253, **1998**.
- Sinha M. P., J. B. Fenn, *Scattering of Argon Beam by a Liquid Glycerine Surface*, *Proceedings of the 5th International Symposium on Molecular Beams*, Nizza, **1975**.
- Smith J. N., *Molecular-Beam Scattering from Solid Surfaces - Critical Review*, *Surface Science*, 34, 613-637, **1973**.
- Tully J. C., *Washboard Model of Gas-Surface Scattering*, *J. Chem. Phys.*, 92, 680-686, **1990**.
- Varga I., T. Keszthelyi, R. Mészáros, O. Hakkel, T. Gilányi, *Observation of a Liquid-Gas Phase Transition in Monolayers of Alkyltrimethylammonium Alkyl Sulfates Adsorbed at the Air/Water Interface*, *J. Phys. Chem. B*, 109, 872-878, **2005**.
- Waclawik E. R., M. Cynthia Goh, D. J. Donaldson, *Inelastic scattering of atoms and molecules from liquid crystal surfaces*, *J. Chem. Phys.*, 110, 8098-8103, **1999**.
- Wang H., I. G. Dalla Lana, K. T. Chuang, *Kinetics and Mechanism of Oxidation of Hydrogen Sulfide by Concentrated Sulfuric Acid*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6656-6662, **2002**.
- Wang H., I. G. Dalla Lana, K. T. Chuang, *Mass-Transfer Characteristics for Gas-Liquid Reaction of H₂S and Sulfuric Acid in a Packed Column*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 5846-5853, **2004**.
- Watson L., J. van Doren, P. Davidovits, D. Worsnop, M. Zahniser, C. Kolb, *Uptake of HCl Molecules by Aqueous Sulfuric Acid Droplets as a Function of Acid Concentration*, *J. Geophys. Res.*, 95, 5631-5638, **1990**.

- Weinberg W. H., *Atomic and Molecular Beam Scattering and Diffraction from Solid Surfaces*, J. Colloid Interface Science, 47, 372-374, **1974**.
- Wong K. L., B. D. Kay, *Molecular Beam Studies of Adsorption, Desorption, and Diffusion Kinetics in Nanoscale Ice Films*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 211, Beitrag 184, **1996**.
- Williams L. R., F. S. Long, *Viscosity of Supercooled Sulfuric Acid Solutions*, J. Phys. Chem., 99, 3748-3751, **1995**.
- Worsnop D., M. Zahniser, C. Kolb, J. Gardner, L. R. Watson, J. M. van Doren, J. T. Jayne, P. Davidovits, *Temperature Dependence of Mass Accommodation of SO₂ and H₂O₂ on Aqueous Surfaces*, J. Phys. Chem., 93, 1159-1172, **1989**.
- Zellner, *Chemistry of the Stratosphere*, Topics in Physical Chemistry - Global Aspects of Atmospheric Chemistry, Steinkopff, Darmstadt, 181-254, **1999**.
- Zewail A. H., Editor Ingmar Grenthe, *Femtochemistry Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond using Ultrafast Lasers*, Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000, World Scientific Publishing Co., Singapore, 274-367, **2003**.
- Zhang Q., H. Wang, I. G. Dalla Lana, K. T. Chuang, *Solubility of Sulfur Dioxide in Sulfuric Acid of High Concentration*, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1167-1172, **1998**.
- Zhang R., P. J. Wooldridge, J. D. P. Abbatt, M. J. Molina, *Physical chemistry of the sulfuric acid/water binary system at low temperatures: stratospheric implications*, J. Phys. Chem., 97, 7351-7358, **1993**.

8. Anhang

```
Sub Nr_2a_Alles_Berechnen()
' Tastenkombination: Strg+ä
'Double
Dim Add As Double ' = B12
Dim alpha As Double ' = B11
Dim area As Double
Dim areaS_e As Double
Dim areaMB_e As Double
Dim areaMB_t As Double
Dim areaN_t As Double
Dim areaP_e As Double
Dim areaTD_e As Double
Dim ave As Double ' = B16 wieviele Punkte jeweils zusammengefasst werden sollen
Dim avesumn As Double
Dim avesumt As Double
Dim bkgsb As Double
Dim Btz_scale As Double ' = B20
Dim Det_mass As Double ' = B13
Dim dist As Double ' = B18
Dim dwell As Double ' = B6
Dim E_Cut_Off As Double ' = B21
Dim EO As Double ' = B10
Dim FBO As Double ' = B9
Dim Flight_Ratio As Double ' = B25
Dim maxm As Double ' = B7 / B16
Dim MB_emax As Double
Dim MB_enorm As Double
Dim MB_eNormto As Double
Dim MP_t As Double
Dim N_tmax As Double
Dim N_tnorm As Double
Dim N_tnormTo As Double ' = B19
Dim other_norm As Double
Dim parent_mass As Double ' = B14
Dim pass_length As Double ' = B7 Anzahl der Elemente (preset)
Dim P_emax As Double
Dim P_enorm As Double
Dim PreFactor As Double
Dim RT As Double
Dim scat As Double
Dim stick As Double
Dim temp As Double ' = B15
Dim TimeOffset As Double
Dim trap As Double

'Integer
Dim bereich As Integer
Dim bgn_bkg As Integer ' = B22
Dim end_bkg As Integer ' = B23
Dim i As Integer
Dim j As Integer
Dim k As Integer
Dim l As Integer
Dim M As Integer 'variable
Dim N As Integer 'variable
Dim Zeilen As Integer 'variable

'String
Dim oeff1 As String
Dim oeffnen As String

'Variant
Dim dat2 As Variant
Dim E As Variant ' = t
Dim IS_e As Variant ' = t
Dim IS_t As Variant ' = t
Dim N_t As Variant 'Grunddaten D2 - D10000
Dim MB_e As Variant ' = t
Dim MB_t As Variant ' = t
Dim P_e As Variant ' = t
Dim t As Variant 't = A2 - A10000
```

Dim tA As Variant 't = A2 - A10000

```
N_t = Range("d2:d10000").Value
t = Range("bb2:bb10000").Value
tA = Range("bb2:bb10000").Value
E = t
P_e = t
MB_e = t
MB_t = t
IS_t = t
IS_e = t
bereich = Range("B7").Value
pass_length = Range("B7").Value - 1 'Bestimmung des zeitlichen Mittelwertes
ave = Range("B16").Value 'Bestimmung des zeitlichen Mittelwertes
maxm = pass_length / ave 'Bestimmung des zeitlichen Mittelwertes
dwell = Range("B6").Value 'dwelltime
FBO = Range("B9").Value
EO = Range("B10").Value
alpha = Range("B11").Value
Add = Range("B12").Value
Det_mass = Range("B13").Value
parent_mass = Range("B14").Value
temp = Range("B15").Value
dist = Range("B18").Value
N_tnormTo = Range("B19").Value
bgn_bkg = Range("B22").Value
end_bkg = Range("B23").Value
Btz_scale = Range("B20").Value
norm_P_or_t = Range("B17").Text 'als Text definiert wird deswegen vorher nicht deklariert
Flight_Ratio = Range("B25").Value
Pre_or_Post = Range("B24").Text 'als Text definiert
E_Cut_Off = Range("B21").Text 'als Text definiert wird deswegen vorher nicht deklariert
'Checkt ob tarrx(post/liq)-to-izer dist? (y/n) ist, wenn n dann wird automatisch Flightratio
'gleich 1 gesetzt
If Pre_or_Post = "n" Then
    Flight_Ratio = 1
    Range("B25").Value = 1
End If
area = 0 'Intialisierung von Werten
scat = 0 'Intialisierung von Werten
trap = 0 'Intialisierung von Werten
stick = 0 'Intialisierung von Werten
areaMB_t = 0 'Intialisierung von Werten
areaMB_e = 0 'Intialisierung von Werten
areaIS_e = 0 'Intialisierung von Werten
areaP_e = 0 'Intialisierung von Werten
areaN_t = 0 'Intialisierung von Werten

i = bgn_bkg 'Berechnung des Hintergrundsignals
bkgsb = 0
While i <= end_bkg
    bkgsb = bkgsb + N_t(i, 1) 'Aufsummierung
    i = i + 1
Wend
bkgsb = bkgsb / (end_bkg - bgn_bkg + 1) 'Mittelwert des Hintergrundsignals
tA(1, 1) = 0 'Die Zeit vordefinieren nach der dwelltime und der rang
i = 2 'time index
While i <= pass_length
    tA(i, 1) = tA(i - 1, 1) + (dwell)
    i = i + 1
Wend
N_tmax = 0 'average the time and data array and background subtract data
P_emax = 0
MB_emax = 0
i = 1
While i <= maxm
    j = 1
    shift = (i - 1) * ave
    avesumt = 0
    avesumn = 0
    While j <= ave 'Aufsummierung von Werten zur Ermittlung des Mittelwertes
        avesumt = avesumt + tA(j + shift, 1)
        avesumn = avesumn + N_t(j + shift, 1)
        j = j + 1
    Wend 'replace N(t) and t with the averaged values and background subtract the data
    N_t(i, 1) = (avesumn / ave) - bkgsb 'and subtract time offsets
    TimeOffset = (EO + FBO) + (alpha * ((Det_mass) ^ (1 / 2))) + Add 'Verschiebung des Startpunktes der Kurve
```

```

t(i, 1) = Flight_Ratio * ((avesumt / ave) - TimeOffset) 'use the new t and N_t for inversion
PreFactor = (0.5) * (parent_mass) 'factor for t-to-E
RT = 0.00831442 * temp 'in kJ/mole
If t(i, 1) > 0 Then 'Energie
    E(i, 1) = 100 * PreFactor * (dist / t(i, 1)) ^ 2 '100 kJ/mole = [g/mole * (cm/μs)^2]
Else
    E(i, 1) = 300
End If
P_e(i, 1) = (N_t(i, 1) * t(i, 1) ^ 2) / (parent_mass * dist) 'Wahrscheinlichkeitsverteilung '(t^2/mL)*n(t) = I(E)
MB_e(i, 1) = (E(i, 1) / (RT ^ 2)) * Exp(-E(i, 1) / RT) 'Maxwell Boltzmann verteilung
If N_t(i, 1) > N_tmax Then 'find maximum of N_t,P_E, and MB_e
    N_tmax = N_t(i, 1) 'N_tmax wird solange ersetzt bis das Maximum erreicht ist
End If
If P_e(i, 1) > P_emax Then
    P_emax = P_e(i, 1)
End If
If MB_e(i, 1) > MB_emax Then
    MB_emax = MB_e(i, 1)
End If
i = i + 1
Wend
i = 1 'find normalization factor [must use the same factor for P(E) and N(t)]
If N_tnormTo = 0 Then 'if 0 is entered in "norm to" on worksheet,
    N_tnormTo = N_tmax 'don't normalize (normalize to max)
End If
N_tnorm = N_tnormTo / N_tmax
If norm_P_or_t = "E" Then
    N_tnorm = N_tnormTo / P_emax
End If
k = 0
l = 1
While i <= maxm
    N_t(i, 1) = N_t(i, 1) * N_tnorm
    P_e(i, 1) = P_e(i, 1) * N_tnorm
    If E(i, 1) < RT Or (i > RT And i = maxm) Then 'normalize boltzmann by finding the value of P(E) at RT (or closest to it)
        k = k + 1
        If k = 1 Then
            MB_eNormto = P_e(i, 1)
            MB_enorm = (MB_eNormto * Btz_scale / MB_emax) 'normalize MB_e to match P(E) at E = RT
            While l <= maxm
                MB_e(l, 1) = MB_e(l, 1) * MB_enorm
                IS_e(l, 1) = P_e(l, 1) - MB_e(l, 1) 'determine IS component in energy
                IS_t(l, 1) = IS_e(l, 1) * parent_mass * dist / (t(l, 1) ^ 2) 'Convert IS and TD in energy to time
                MB_t(l, 1) = MB_e(l, 1) * parent_mass * dist / (t(l, 1) ^ 2)
                l = l + 1
            Wend
            End If
            IS_e(i, 1) = 0
            IS_t(i, 1) = 0
        End If
        i = i + 1
    Wend
    i = 1 'Nullpunktsetzung
    While i <= pass_length
        If i > maxm Then
            N_t(i, 1) = 0
        End If
        If t(i, 1) < 0 Then
            P_e(i, 1) = 0
            IS_e(i, 1) = 0
        End If
        i = i + 1
    Wend
    i = 1
    While i < maxm
        If E(i, 1) < E_Cut_Off Then
            arealS_e = arealS_e + (IS_e(i, 1) * (E(i, 1) - E(i + 1, 1))) 'box integrate is and td fractions
            areaP_e = areaP_e + (P_e(i + 1, 1) * (E(i, 1) - E(i + 1, 1))) 'vn(t)dt=l(t)dt=l(v)dv=l(E)dE
            areaN_t = areaN_t + ((dist / t(i, 1)) * 100) * N_t(i, 1) * (t(i + 1, 1) - t(i, 1))
            scat = scat + (IS_e(i, 1) * E(i, 1) / t(i, 1) ^ 3) 'get average scattered IS energy
            area = area + (IS_e(i, 1) / t(i, 1) ^ 3)
        End If
        i = i + 1
    Wend
    areaTD_e = areaP_e - arealS_e
    If area <> 0 Then 'Verhindert den Fehler Überlauf falls bei der Berechnung von Area ein Wert von Null rauskommt
        scat = scat / area

```

```

Else
  scat = 0
End If
MP_t = 10 * dist * (parent_mass / (4 * RT)) ^ (0.5) '2RT = most probable arrival time
j = bereich / ave + 1
While j <= bereich
  N_t(j, 1) = IS_t(j, 1)
  j = j + 1
Wend 'entfernt die nicht benötigten Daten aus Spalte F

If IS_t(1, 1) <> 0 Then 'Verhindert Fehler falls in zeilen g und h nichts steht
Else
j = 1
While j <= bereich / ave
  IS_t(j, 1) = 0
  j = j + 1
Wend
End If

Range("B26").Value = N_tmax
Range("B27").Value = bkgsub
Range("B28").Value = RT
Range("B29").Value = MP_t
Range("B30").Value = arealS_e / areaP_e
Range("B31").Value = areaTD_e / areaP_e
Range("B32").Value = scat
Range("B33").Value = arealS_e
Range("B34").Value = areaTD_e
Range("B35").Value = areaP_e
Range("B36").Value = areaN_t
Range("E2:E10000").Value = t
Range("F2:F10000").Value = N_t
Range("G2:G10000").Value = IS_t
Range("H2:H10000").Value = MB_t
Range("I2:I10000").Value = E
Range("J2:J10000").Value = P_e
Range("K2:K10000").Value = IS_e
Range("L2:L10000").Value = MB_e

```

End Sub

Curriculum Vitae

Name	Ulrich Scharfenort
Geburtsort	Duisburg
August 1983 - Juni 1987	Grundschule (Duisburg)
August 1987 - Juni 1993	Heinrich-Heine-Gesamtschule (Duisburg)
Juni 1993 - August 1994	Orientierungsphase
August 1994 - Juni 1996	Fachoberschule (Essen)
Oktober 1996 - September 1997	Zivildienst auf der Nordseeinsel Borkum
September 1997 - Februar 2003	Studium an der Universität Duisburg Essen Abschluss: Diplom Chemiker (Dipl. Chem.) Titel der Diplomarbeit: "Wechselwirkung von Aceton mit Eisoberflächen im Temperaturbereich von 190 - 223 K"
April 2003 - Sept 2007	Promotion der Universität Duisburg Essen Abschluss: Dr. rer. nat. (Doktor der Naturwissenschaften) Titel der Promotion: " Wechselwirkungen von Atom- und Molekülstrahlen mit Schwefelsäure-Grenzflächen im Temperaturbereich von 210 bis 240 K. - Experimentelle Entwicklung und Anwendung."
Zusätzliche Angaben	April 2005 - März 2007 Promotionsstipendium der Degussa Stiftung (Degussa Stiftung, Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf) August 2005 - Oktober 2006 Sprecher beim Jungchemikerforum (JCF) Essen-Duisburg