

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit
im Studiengang Physik
vorgelegt von
Michael Motsch
aus Homburg/Saar
2005

Ionenfallen- und Speicherringtechnik zur Untersuchung kalter Wasserstoffmolekülonen

Die Diplomarbeit wurde von *Michael Motsch* ausgeführt am
Max-Planck-Institut für Kernphysik
unter der Betreuung von
Prof. Dr. Andreas Wolf

Kurzfassung

Ionenfallen- und Speicherringtechnik zur Untersuchung kalter Wasserstoffmolekülionen

In der Chemie des interstellaren Mediums spielen H_3^+ -Molekülionen eine wichtige Rolle. Ihre Konzentration wird wesentlich von der Rate der Dissoziativen Rekombination mit Elektronen bei niedrigen Temperaturen bestimmt. Beim Versuch der Bestimmung des Ratenkoeffizienten dieses Prozesses ergaben sich allerdings Variationen über mehrere Größenordnungen, die möglicherweise auf Vibrations- und Rotationsanregungen der H_3^+ -Molekülionen zurückzuführen sind. Bei früheren Speicherringexperimenten zeigten insbesondere Rotationsanregungen sehr lange Lebensdauern.

Am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg wurde daher eine Quelle zur Erzeugung rotationskalter H_3^+ -Molekülionen installiert. Zur Speicherung der Molekülionen wird eine kryogene 22-Pol Hochfrequenzfalle eingesetzt, in der H_3^+ -Molekülionen durch Stöße mit Heliumpuffergas auf 13 K gekühlt werden können. Nach der Extraktion aus der Falle stehen die kalten Molekülionen für Rekombinationsexperimente im Testspeicherring (TSR) zur Verfügung. Erste Resultate legen nahe, daß es unter Verwendung dieser Apparatur tatsächlich gelang, ein Spektrum der Dissoziativen Rekombination kalter H_3^+ -Molekülionen aufzunehmen.

Die Apparatur kann auch zur Untersuchung chemischer Reaktionen in der Gasphase bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden. Die Entstehung von Deuteriumclustern in der 22-Pol Hochfrequenzfalle bei 13 K konnte beobachtet und Ratenkoeffizienten für die Bildung und Fragmentation dieser Cluster bestimmt werden.

Abstract

Ion trapping and storage ring techniques for investigations of cold molecular hydrogen ions

An important participant in interstellar chemistry is the H_3^+ molecular ion. Its concentration depends on the rate coefficient of dissociative recombination with electrons at low temperatures. Experiments aiming at a determination of this rate coefficient scatter by several orders of magnitude. This might be attributed to vibrational or rotational excitations of the H_3^+ molecular ions. In particular previous storage ring experiments revealed long lifetimes of certain rotational excitations.

Hence a source for rotationally cold H_3^+ molecular ions was installed at the Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg. The setup is based on a cryogenic 22-pole radiofrequency ion trap which allows collisional cooling of the H_3^+ molecular ions by the use of helium buffergas. The molecular ions can be extracted from the trap and transferred to the storage ring (TSR) for recombination experiments. First results suggest that by the use of this setup a spectrum of the dissociative recombination of cold H_3^+ molecular ions could be measured.

Moreover the setup can be used to probe gas phase chemical reactions at low temperatures. The formation of deuterium cluster ions at 13 K was studied and rate coefficients for association and dissociation reactions of these clusters ions could be extracted.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
1.1	Vorkommen und Bedeutung von Wasserstoffmolekülionen	2
1.1.1	Entdeckung von H_3^+	2
1.1.2	Entstehung von H_3^+ in interstellaren Wolken	2
1.1.3	Bedeutung von H_3^+ für interstellare Reaktionsnetzwerke	6
1.2	Quellen für kalte Molekülionen	7
1.3	Aufbau der Tieftemperatur-Ionenspeicherung – Überblick	7
1.3.1	Die Speicherionenquelle	8
1.3.2	Ionentransport	9
1.3.3	Die 22-Pol Hochfrequenzfalle	10
1.3.4	Das Quadrupolmassenspektrometer	11
1.3.5	Der Dalydetektor	11
2	Funktion und Betrieb der 22-Pol Hochfrequenzfalle	13
2.1	Ionen in inhomogenen Hochfrequenzfeldern	13
2.1.1	Das Quasipotential	13
2.1.2	Adiabatizität der Bewegung	15
2.1.3	Das Paul'sche Massenspektrometer	16
2.2	Betrieb der 22-Pol Hochfrequenzfalle	20
2.2.1	Speichern und Kühlen der Molekülionen	20
2.2.2	Laden der Falle	25
2.2.3	Extraktion und Ionennachweis	26
2.2.4	Ionenstrommessung und Ionenzahl in der 22-Pol Hochfrequenzfalle	28
3	Bildung von Deuteriumclustern in der 22-Pol Hochfrequenzfalle	29
3.1	Grundlagen der Deuteriumclusterbildung	30
3.1.1	Struktur und Stabilität von Wasserstoffclustern	31

3.1.2	Reaktionsgeschwindigkeit, Ratenkoeffizienten und Gleichgewichts-	
	konstanten	33
3.1.3	Reaktionsdynamik	36
3.2	Experimentelles Vorgehen	38
3.2.1	Nachweis der Bildung von Deuteriumclustern	39
3.2.2	Zeitlicher Verlauf der Bildung von Deuteriumclustern	46
3.3	Datenanalyse	55
3.3.1	Numerische Lösung der Differentialgleichungen	55
3.3.2	Simulation der Entwicklung der Deuteriumcluster	58
3.3.3	Fit der Ratenkoeffizienten an die Meßdaten	63
3.4	Resultate	64
3.4.1	Bestimmung von Ratenkoeffizienten	64
3.4.2	Ratenkoeffizienten für fest abgeschätzte Deuteriumteilchenzahldichte	67
3.5	Modifizierte Auswertung	72
3.5.1	Ratenkoeffizienten bei variabler Deuteriumteilchenzahldichte	72
3.5.2	Gleichgewichtskonstanten	75
3.6	Folgerungen und mögliche Verbesserungen	76
3.6.1	Folgerungen für die Struktur der Deuteriumclustermolekülonen	76
3.6.2	Mögliche Verbesserungen der Messungen	76
4	Dissoziative Rekombination von H_3^+-Molekülonen	81
4.1	Grundlagen der Dissoziativen Rekombination	84
4.1.1	Dissoziative Rekombination durch Kreuzung von Potentialkurven	84
4.1.2	Der Tunnelprozeß	86
4.2	Speicherringexperimente zur Messung von DR-Ratenkoeffizienten	88
4.2.1	Grundlagen und Vorteile der Speicherringtechnik	88
4.2.2	Aufbau der Ionenquelle am Hochstrominjektor	91
4.2.3	Simulation der Ionenoptik	96
4.2.4	Strahlprofilmessung	97
4.2.5	Quellentiming	98
4.2.6	Bestimmung der maximalen Ionenzahl in der 22-Pol Hochfrequenzfalle	100
4.3	Resultate	106
4.3.1	Vergleich kaltes und warmes Spektrum	106
4.3.2	Einfluß von Fallenparametern auf das gemessene Spektrum	108
4.3.3	Vergleich des Spektrums mit der kalten CRYRING-Messung	109
4.4	Folgerungen und Ausblick	111

4.4.1	Folgerungen	111
4.4.2	Ausblick	111
5	Zusammenfassung	113
	Abbildungsverzeichnis	117
	Literaturverzeichnis	119
	Danksagung	129

1. Motivation

Kalte Wasserstoffmolekülionen spielen in vielen Feldern der Physik eine große Rolle. In der Astrophysik sind molekulare Wasserstoffverbindungen von besonderem Interesse, weil Wasserstoff das mit Abstand am weitesten verbreitete Element ist. Ionen wie H_2^+ und H_3^+ treten als Reaktionspartner bei der Bildung komplexerer Verbindungen, die inzwischen in interstellaren Wolken nachgewiesen werden konnten, auf. Das Vorkommen dieser Wasserstoffmolekülionen in interstellaren Wolken wird u. a. durch die Rate der *Dissoziativen Rekombination* von H_3^+ bei niedrigen Temperaturen bestimmt.

Seit Jahren gibt es intensive Bemühungen die Rate der Dissoziativen Rekombination¹ von H_3^+ bei niedrigen Temperaturen experimentell zu bestimmen. Allerdings variierten die Ergebnisse über mehrere Groenordnungen, was möglicherweise auf Vibrations- oder Rotationsanregungen der H_3^+ -Molekülionen zurückzuführen ist. Am Testspeicherring² des Max-Planck-Instituts für Kernphysik³ werden zur Messung von DR-Raten Speicherringexperimente durchgeführt, bei denen der gespeicherte Ionenstrahl mit einem Elektronenstrahl kollinear überlagert wird. Die dort herrschenden Drücke in der Groenordnung 10^{-10} mbar ermöglichen Speicherzeiten der Molekülionen von bis zu einer Minute. Dies erlaubt einerseits lange Meßzeiten, zum anderen ermöglicht es Ionen, die zumeist aus heißen Entladungsquellen stammen, durch spontane Strahlungsemission zu kühlen. Frühere Experimente am Testspeicherring des Max-Planck-Instituts für Kernphysik zeigten, daß sich somit Anregungen der Vibrationsfreiheitsgrade von H_3^+ innerhalb von ca. 2s kühlen lassen, die Lebensdauern der Rotationsanregungen aber die erreichbaren Speicherzeiten um mehrere Groenordnungen übertreffen [Kr02].

Um den Ratenkoeffizienten der Dissoziativen Rekombination von rotationskaltem H_3^+ zu bestimmen, führt daher kein Weg daran vorbei, bereits kalte Molekülionen in den Speicherring einzuschießen. Unter Verwendung einer Atomstrahl-Expansionsquelle wurde am CRYRING in Stockholm bereits eine solche Messung durchgeführt [Mc03]. Allerdings ist

1 Im folgenden wird die Dissoziative Rekombination mit DR abgekürzt.

2 Im folgenden mit TSR abgekürzt.

3 Im folgenden mit MPI-K abgekürzt.

unklar, ob die H_3^+ -Molekationen nach der Beschleunigung noch rotationskalt für die Messung der DR-Rate zur Verfügung standen oder durch Restgasstöße aufgeheizt wurden. Am TSR wurde daher eine kalte Molekationenquelle basierend auf einer kryogenen 22-Pol Hochfrequenzfalle aufgebaut. In dieser können H_3^+ -Molekationen durch Puffergaskühlung in ihren Rotationsgrundzustand gekühlt werden und stehen nach der Extraktion aus der Hochfrequenzfalle und anschließenden Beschleunigung für Rekombinationsexperimente im Speicherring zur Verfügung.

Als Vorbereitung auf die Speicherringmessungen wurde die Bildung von Deuteriumclustern in der 22-Pol Hochfrequenzfalle studiert. Ionische Wasserstoffcluster stellen ein einfaches System zur Untersuchung der Bildung und Fragmentation von Clustern dar. Diese erfolgt durch sukzessive Anlagerung bzw. Entfernung von einzelnen Wasserstoffmolekülen an ein H_3^+ -Molekation, das als Kern fungiert. An diesem System, allerdings unter Verwendung von Deuterium statt Wasserstoff, konnte der Verlauf einer solchen Reaktion und die Einstellung eines Gleichgewichts zeitaufgelöst beobachtet werden.

1.1 Vorkommen und Bedeutung von Wasserstoffmolekationen

1.1.1 Entdeckung von H_3^+

H_3^+ wurde 1911 von Thomson, dem Entdecker des Elektrons und Protons, im Massenspektrum einer Wasserstoffgasentladung erstmals nachgewiesen [Th11]. Allerdings war die Existenz dieses Molekationen mit den damals verfügbaren Theorien der chemischen Bindung nicht zu erklären, so daß Thomson nach der Entdeckung des Deuteriums das einfach geladene Molekation mit Masse drei als HD^+ interpretierte. Allerdings weiß man heute, daß bei den Bedingungen, die in Thomson's Aufbau herrschten, H_3^+ entsteht, so daß seine erste Interpretation des Experimentes wahrscheinlich die richtige war. Wenige Jahre später konnte Dempster zeigen, daß in Wasserstoffplasmen H_3^+ gegenüber H_2^+ und H^+ dominiert [De16]. Hogness & Lunn [Ho25] beschrieben als erste die Bildungsreaktion von H_3^+ durch die Reaktion von ionisiertem Wasserstoff mit molekularem Wasserstoff



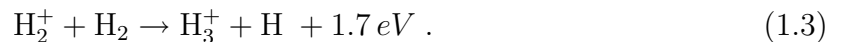
1.1.2 Entstehung von H_3^+ in interstellaren Wolken

Erst in der Mitte des letzten Jahrhunderts erkannten Astronomen, daß interstellare Wolken erhebliche Mengen an Wasserstoff, sowohl in atomarer als auch molekularer Form,

enthalten. Martin *et al.* vermuteten daher, daß, sobald in interstellaren Wolken ionisierter Wasserstoff vorhanden ist, dieser mit molekularem Wasserstoff zu H_3^+ weiterreagiert [Ma61]. Die Ionisation des molekularen Wasserstoffs erfolgt dabei durch die kosmische Strahlung⁴, die eine Ionisationsrate $\zeta \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ des neutralen Wasserstoffs bewirkt, und durch UV-Licht in diffusen Medien:



Der so gebildete ionisierte Wasserstoff kann mit neutralem Wasserstoff weiterreagieren,



Dieser exotherme Bildungsprozeß, der aus Plasmareaktionen im Labor wohlbekannt ist, läuft sehr schnell und ohne Aktivierungsenergie ab. Die Reaktion kann durch den Langevin-Ratenkoeffizienten von $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ beschrieben werden [Bo69] und sorgt dafür, daß in interstellaren Wolken vorhandener molekularer Wasserstoff schnell zu H_3^+ reagiert. H_3^+ kann dann ein regelrechtes Netzwerk von chemischen Reaktionen starten (siehe Abschn. 1.1.3).

Obwohl es durch den Nachweis anderer Molekülionen Hinweise auf das Vorhandensein von H_3^+ in interstellaren Wolken gibt, ist das tatsächliche Vorkommen und der Einfluß auf Ion-Neutral-Reaktionen nur durch eine direkte Beobachtung von H_3^+ -Molekülionen möglich [Ge00]. Dies läutete eine Suche nach Rotationslinien von H_3^+ ein, wobei hinter den interstellaren Wolken liegende Sterne als Lichtquelle für die Aufnahme von Absorptionsspektren dienen. Diese interstellaren Wolken lassen sich grob in zwei Klassen einteilen [He00], *diffuse* und *dichte* Wolken.

H_3^+ in dichten Wolken

In dichten Wolken ist die Gasdichte ungleichmäßig verteilt. Sie enthalten Kerne, sogenannte *dunkle Wolken*, in denen die Dichte bis zu 10^4 cm^{-3} beträgt und in denen Temperaturen von 10–60 K herrschen. In anderen Regionen, die auch als Protosterne bezeichnet werden, sind die Dichte und Temperatur höher, was zur Entstehung von Sternen führen kann. Dies erklärt ihre besondere Bedeutung für die Astronomie. Allerdings laufen in diesen dichten Wolken auch viele chemische Prozesse der Molekülbildung ab. Eine Vielzahl von Molekülen und Molekülionen konnte, zumeist über ihre Rotationsübergänge, in solchen Wolken identifiziert werden. Vor kurzem gelang es Absorptionslinien des Infrarotspektrums von H_3^+

⁴ In den Gleichungen mit cr für *cosmic ray* abgekürzt.

erstmal in einer solchen dichten Wolke im Spektrum eines dahinterliegenden Protosterns nachzuweisen [Ge96].

Die Bildung von H_3^+ erfolgt in dichten Wolken über die Ionisation von Wasserstoff durch in der *kosmischen Strahlung* vorhandene energiereiche Protonen (ca. 100 MeV) (s. Gl. 1.2, 1.3) [Mc99]. Photonen mit ausreichender Energie (15.4 eV) können nicht weit genug in die dichten Wolken eindringen und tragen somit nicht zur Ionisation des molekularen Wasserstoffs bei. H_3^+ wird in dichten Wolken hauptsächlich durch die Protonenübertragungsreaktion



zerstört, wobei auch Reaktionen mit anderen Molekülen denkbar sind [Ge00]. Wegen des hohen Anteils an CO findet aber hauptsächlich die Reaktion 1.4 statt. Obwohl die Reaktionsrate dieses Prozesses $k_{\text{CO}} = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ um etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als die Rate der Dissoziativen Rekombination mit Elektronen spielt letztere keine Rolle, weil die Dichte freier Elektronen zu gering ist. Im Gleichgewicht erhält man daher für die Teilchenzahldichten von H_3^+ , H_2 und CO

$$\zeta n(\text{H}_2) = k_{\text{CO}} n(\text{H}_3^+) n(\text{CO}) . \quad (1.5)$$

Verwendet man den sich aus Modellen für dichte Wolken ergebenden Wert für den Kohlenstoffgehalt $n(\text{CO})/n(\text{H}_2) \approx 2 \cdot 10^{-4}$, so ergibt sich zusammen mit der kosmischen Ionisationsrate $\zeta \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ [Ok99, Mc99] die Dichte von H_3^+ in dichten Wolken

$$n(\text{H}_3^+) \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-3} . \quad (1.6)$$

Dies kann verwendet werden, um unter Zuhilfenahme der gemessenen Säulendichte $N(\text{H}_3^+) = \int_0^L n(\text{H}_3^+) dl$ von H_3^+ die optische Pfadlänge L zu bestimmen [Mc99]

$$L = \frac{N(\text{H}_3^+)}{n(\text{H}_3^+)} . \quad (1.7)$$

Typischerweise ergeben sich Werte von ≈ 1 Parsec, was den üblichen Ausdehnungen dichter Wolken entspricht.

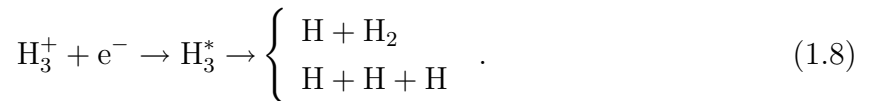
H_3^+ in diffusen Wolken

Die Gasdichte in diffusen Wolken liegt im Bereich 10^1 – 10^3 cm^{-3} , die Temperatur zwischen 50 und 100 K. Strahlung von dahinterliegenden Sternen im sichtbaren und UV-Bereich kann diese Wolken zumindest teilweise durchdringen, so daß es möglich ist Absorptionsspektren aufzunehmen, um Informationen über in der Wolke vorhandene Atome und

Moleküle zu erhalten. Sie enthalten hauptsächlich atomare Bestandteile. Der molekulare Anteil scheint in der selben Größenordnung zu liegen wie in Sternatmosphären. Dennoch wurden breite Absorptionslinien⁵ beobachtet, die man komplizierteren Molekülen zuschreibt.

Überraschenderweise konnte kurz nach der Entdeckung von H_3^+ in dichten Wolken H_3^+ auch in einer diffusen Wolke nachgewiesen werden [Mc98]. Inzwischen sind weitere Messungen veröffentlicht [Mc02].

Aufgrund des niedrigeren Anteils an Molekülen in diffusen Wolken wird H_3^+ hauptsächlich durch Dissoziative Rekombination mit freien Elektronen vernichtet



Die Elektronen stammen dabei aus der Photoionisation von Kohlenstoff, so da die Elektronen teilweise eine groſſe kinetische Energie haben (Photonenenergie 13.6 eV, Ionisationsenergie von Kohlenstoff 11.3 eV). Durch Stöße mit H_2 -Molekülen werden die Elektronen aber schnell thermalisiert.

Geht man wie bei den dichten Wolken von einem stationären Zustand aus, erhält man die Ratengleichung

$$\zeta n(\text{H}_2) = k_e n(\text{H}_3^+) n(e^-) , \quad (1.9)$$

woraus sich die Dichte an H_3^+ berechnen läßt:

$$n(\text{H}_3^+) = \frac{\zeta}{k_e} \frac{n(\text{H}_2)}{n(e^-)} . \quad (1.10)$$

Somit wird die Dichte an H_3^+ von drei Parametern bestimmt:

1. Der kosmischen Ionisationsrate ζ ,
2. Der freien Elektronendichte $n(e^-)$,
3. Der DR-Rate k_e von H_3^+ bei niedrigen Temperaturen.

Benutzt man typische Werte der Ionisationsrate ζ , der freien Elektronendichte $n_e \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ und eine DR-Rate $k_e \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ erhält man für die Dichte an H_3^+ einen Wert von nur

$$n(\text{H}_3^+) \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-3} . \quad (1.11)$$

Ausgehend von diesem Wert und der gemessenen Säulendichte läßt sich die optische Pfadlänge bestimmen. Es ergeben sich Werte die bedeuteten, da der gesamte optische

⁵ Die sogenannten *diffuse interstellar bands*.

Pfad zwischen dem Beobachter und dem hinter der Wolke liegenden Stern mit H_3^+ gefüllt wäre!

Dies ist unsinnig. Somit muß die Dichte an H_3^+ in diffusen Wolken um mindestens eine Größenordnung höher sein. Das ließe sich in dem Modell durch eine höhere kosmische Ionisationsrate, eine niedrigere freie Elektronendichte oder eine kleinere Rate der Dissoziativen Rekombination bei niedrigen Temperaturen erreichen. Dabei sind die ersten beiden Parameter allerdings durch andere Beobachtungen relativ stark eingegrenzt. Dies zeigt die Bedeutung einer genauen Messung der DR-Rate von H_3^+ bei interstellaren Bedingungen für solche Modelle interstellarer Wolken.

1.1.3 Bedeutung von H_3^+ für interstellare Reaktionsnetzwerke

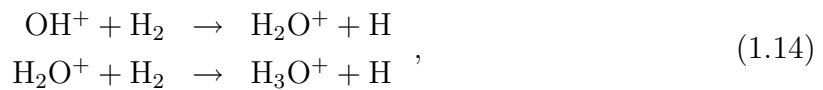
Für die interstellare Chemie spielt H_3^+ eine besondere Rolle. Bei vielen der mehr als 100 in interstellaren Wolken nachgewiesenen Verbindungen tritt es während des Entstehungsprozesses auf [He00]. H_3^+ fungiert dabei als Protonengeber in der Protonenaustauschreaktion



Erwähnt seien hier nur die Reaktionen mit den häufigsten atomaren Bestandteilen interstellarer Wolken neben Wasserstoff, nämlich Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Reaktionen sind exotherm und laufen mit Ratenkoeffizienten vergleichbar dem Langevin-Ratenkoeffizienten ab. Die Reaktion mit Sauerstoff



die zur Bildung von Hydroxoniumionen führt



und die Reaktion mit Kohlenstoff



wobei das entstehende CH^+ als Initiator für die Bildung von Kohlenwasserstoffen dient.

1.2 Quellen für kalte Molekülonen

Um kalte Molekülonen zu erzeugen, gibt es zwei Ansätze: Die Verwendung einer Atomstrahl-Expansionsquelle– dieser Ansatz wurde für Messungen an H_3^+ von der Gruppe am CRYRING benutzt [Mc03]– oder die Verwendung einer Ionenfalle, in der die Molekülonen durch Stöße mit kaltem Puffergas gekühlt werden. Da die Verwendung einer Ionenfalle eine bessere Kontrolle der Bedingungen erlaubt, wurde diese Lösung gewählt. Eventuell wäre noch Elektronenkühlung der Molekülonen im Speicherring möglich. Die dabei erreichbaren Temperaturen sind allerdings unklar.

1.3 Aufbau der Tieftemperatur-Ionenspeicherung – Überblick

Am Max-Planck-Institut für Kernphysik wurde eine Tieftemperatur Ionenfalle aufgebaut [Kr03] und in ersten Testmessungen in Betrieb genommen [Mi04]. Sie beruht auf der Speicherung von Molekülonen in Hochfrequenzmultipolfeldern, einem Verfahren, das insbesondere durch die Arbeitsgruppe von D. Gerlich an der Universität Freiburg und später an der TU Chemnitz entwickelt und angewandt wurde [Ge92].

Eine nach diesem Prinzip aufgebaute Apparatur bietet einen breiten Einsatzbereich. Die am MPI-K aufgebaute Apparatur kann als kalte Molekülonenquelle für Speicherringexperimente verwendet werden (s. Kap. 4). Man kann sie aber auch zur Untersuchung chemischer Reaktionen in der Gasphase bei niedrigen Temperaturen einsetzen (s. Kap. 3).

Für die gesamte Apparatur wurde ein modularer Aufbau vorgesehen (s. Abb. 1.1). Sie besteht aus fünf im wesentlichen unabhängigen Teilen:

- Der Speicherionenquelle,
- dem ersten Quadrupol, der als ion guide betrieben wird,
- der 22-Pol Hochfrequenzfalle auf dem Kaltkopf,
- dem zweiten Quadrupol, der als Massenspektrometer betrieben wird,
- und dem Dalydetektor.

Im folgenden wird die Funktion und Aufgabe der einzelnen Komponenten kurz erläutert.

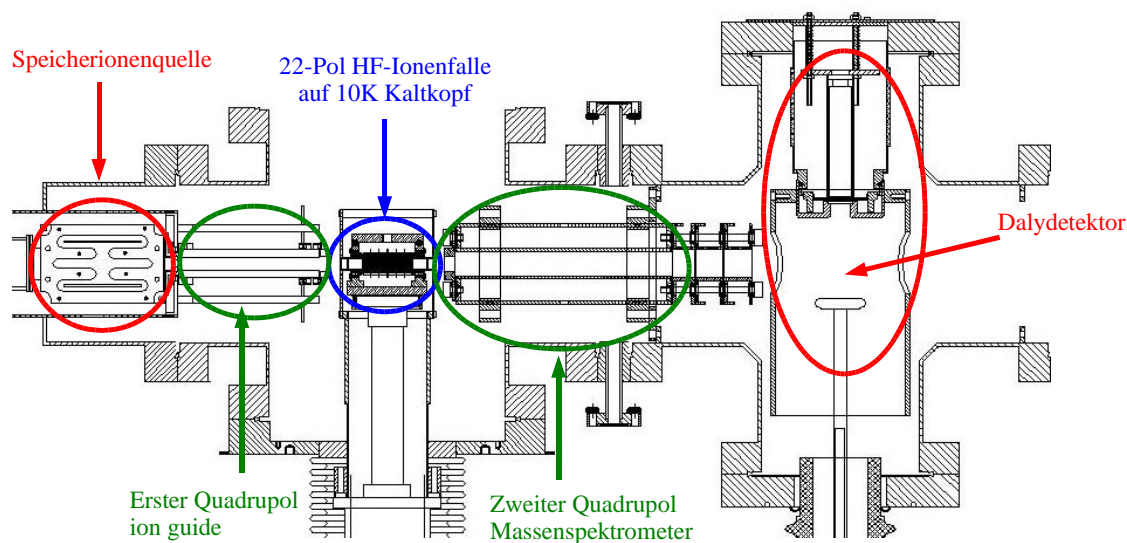


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Tieftemperatur-Ionenspeicherung.

1.3.1 Die Speicherionenquelle

Um eine gute Effizienz bei der Ladung der Falle zu gewährleisten, wird eine Ionenquelle benötigt, die kontinuierlich⁶ einen Strom von niederenergetischen H_3^+ -Molekülionen liefert. Klassische Entladungsquellen scheiden aus, weil die entstehenden Ionen zum einen eine breite Energieverteilung haben und zum anderen durch höhere Beschleunigungsspannungen aus der Quelle extrahiert werden müssen. Dies würde die Einfangeffizienz in die 22-Pol Hochfrequenzfalle erheblich verschlechtern.

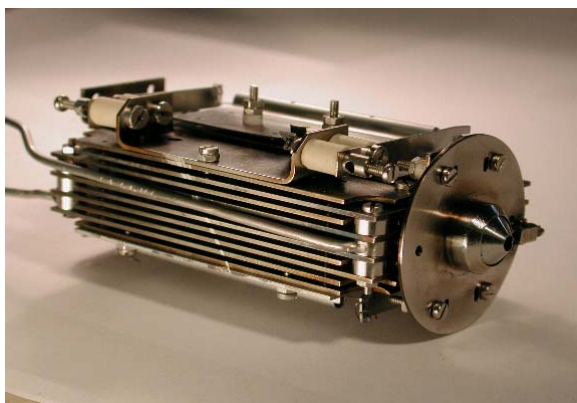
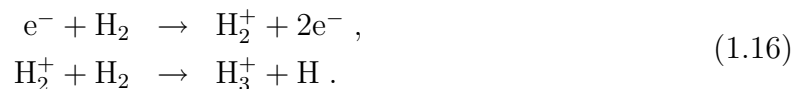


Abbildung 1.2: Die Speicherionenquelle.

6 Ein kontinuierlicher Ionenstrahl aus der Quelle wird beim Einsatz als kalte Molekülionenquelle zum Einstellen des Beschleunigers und Speicherrings benötigt. Der Strahl der gefangenen und gekühlten Ionen ist für eine Optimierung der Einstellungen der Ionenoptik zu schwach.

Die Speicherionenquelle [Te74] (s. Abb. 1.2) besteht im wesentlichen aus einem Stapel von Molybdänplatten, aus denen jeweils mehrere U-förmige Teile herausgefräst wurden. An die Platten– diese sind gegeneinander durch kleine Rubinkügelchen isoliert– wird, mit von Platte zu Platte wechselndem Vorzeichen, eine Hochfrequenz von ca. 9 MHz mit einer Amplitude von ca. 50 V angelegt. Diese wird von einem auf Röhrentechnik basierendem Hochfrequenzgenerator erzeugt [Jo00]. Zusätzlich kann das Gleichspannungspotential unter der Hochfrequenz variiert werden. Über den Freiräumen befindet sich ein Rhenium-Glühfaden, der als Elektronenquelle dient. Dieses Filament befindet sich auf einem Potential von ca. -40 V gegenüber dem DC-Potential der Platten. Eine darüberliegende Elektrode („Repeller“) auf ca. -50 V sorgt dafür, daß die Elektronen in den Raum zwischen den Platten gelangen.

Die gesamte Speicherquelle befindet sich in einem nur durch eine 3 mm große Austrittsöffnung mit der restlichen Apparatur verbundenen Edelstahltopf (s. Abb. 1.1), so daß man in ihr hohe Wasserstoffdrücke realisieren und gleichzeitig in der restlichen Apparatur ein gutes Vakuum aufrechterhalten kann. Die Elektronen ionisieren das Wasserstoffgas und es kommt zur Bildung von H_3^+ Molekülonen



Durch das Hochfrequenzfeld werden die Ionen für eine gewisse Zeit im Inneren der Quelle gespeichert, bis sie durch die Austrittsblende (rechts in Abb. 1.2) austreten. Durch Stöße mit dem neutralen Wasserstoffgas in der Quelle bildet sich ein Temperaturgleichgewicht der Ionen aus.

Den Austritt der Ionen aus der Quelle kann man durch Anlegen geeigneter Spannungen an die kreisförmige Ausgangselektrode steuern. Zum Laden der Falle wird daran eine Spannung von -10 V angelegt. Zusätzlich wird das Potential, auf dem die Ionenquelle liegt, von -8 V auf $+0.5\text{ V}$ angehoben. Die Ionen aus der Speicherionenquelle haben somit eine Energie von 0.5 eV . Sollen dagegen keine Ionen aus der Quelle herauskommen, wird die Ausgangselektrode auf $+10\text{ V}$ gelegt, und das Potential unter der Quelle wieder auf -8 V abgesenkt. Das genaue Schaltprozedere zum Laden der Falle wird an späterer Stelle (Abschn. 2.2.2) erklärt.

1.3.2 Ionentransport

Zum Transport der Ionen von der Speicherquelle zur Falle wird ein Quadrupol eingesetzt, an den ein Hochfrequenzfeld von ca. 15 MHz und einer Amplitude von ca. 50 V angelegt ist. Ein solcher Quadrupol erlaubt es, Teilchen mit niedrigen Energien zu fokussieren und

1 Motivation

stabil zu transportieren (s. Abschn. 2.1.3). Der Quadrupol wird dabei zunächst nur zum Führen der Ionen durch das Hochfrequenzfeld eingesetzt⁷, auf eine Massendiskriminierung wird verzichtet. Dazu wird der Quadrupol im adiabatischen Bereich betrieben. Im Laufe der Experimente stellte sich aber heraus, daß es sinnvoll ist bereits in diesem ersten Quadrupol eine grobe Massendiskriminierung durchzuführen, um aus der Quelle kommende unerwünschte Hydroxoniumionen (H_3O^+) abzublocken (s. Abschn. 3.2.1).

1.3.3 Die 22-Pol Hochfrequenzfalle

Im Folgenden werden nur die grundlegendsten Eigenschaften dieser Tieftemperatur-Ionenfalle beschrieben. Für eine genauere Darstellung wird auf die ausführliche Arbeit von H. Kreckel [Kr03], die sich mit der Konstruktion und ersten Tests der Falle beschäftigt, verwiesen.

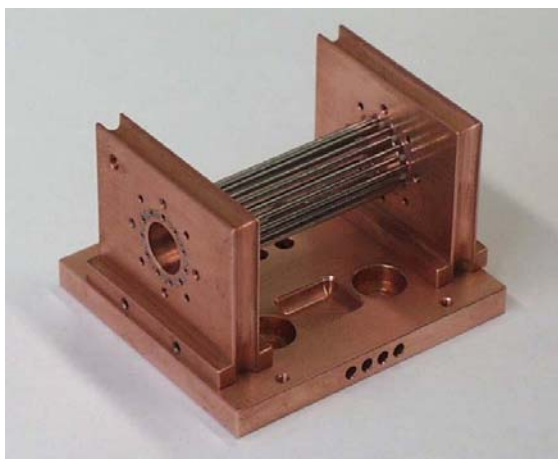


Abbildung 1.3: Die 22-Pol Hochfrequenzfalle.

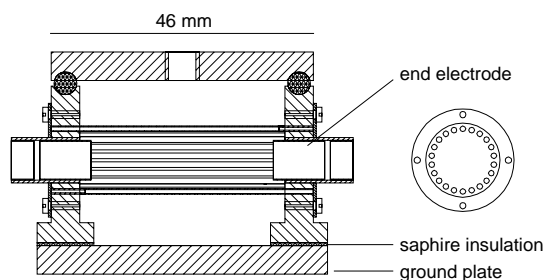


Abbildung 1.4: Schematischer Aufbau der 22-Pol Hochfrequenzfalle.

Die gesamte Falle ist in zwei Wärmeschilde eingebettet, die auf einem Kaltkopf (Leybold Coolpower 2/10) montiert sind. Der erste Schild aus Kupfer wird wie die Falle auf 12 K gebracht. Der zweite Schild aus Aluminium (s. Abb. 1.1) befindet sich auf der zweiten Stufe des Kaltkopfes und erreicht eine Temperatur von ca. 40 K. Er dient dazu, zu verhindern, daß die Falle durch die Wärmestrahlung der restlichen Apparatur aufgeheizt wird⁸. Um die Temperatur der Falle überwachen zu können, sind auf den Deckel des Kupfergehäuses, in das die Falle eingebettet ist, zwei Silizium Dioden vom Typ LAKESHORE DT-470-CU-11A

⁷ Im Englischen wird diese Einstellung als *ion guide* bezeichnet.

⁸ Die durch die Wärmestrahlung übertragene Leistung wäre zu groß für die 2 W Kühlleistung des Kaltkopfes bei 12 K.

und LAKESHORE DT-471-CU angebracht. Die Temperatur der Falle kann dabei mit zwei Kapton-Heizfolien, die sich unterhalb der Kupfergrundplatte befinden, zwischen 12 und 100 K variiert werden.

Die 22-Pol Hochfrequenzfalle besteht aus 22 Edelstahlstangen, Durchmesser 1 mm, Länge 40 mm, die abwechselnd mit den beiden Endplatten aus Kupfer verbunden sind (s. Abb. 1.3 und 1.4). In radialer Richtung werden die Ionen durch die angelegte Hochfrequenz, die auf die Resonanzfrequenz des aus Falle und Einkoppelspule⁹ gebildeten Schwingkreises abgestimmt ist, festgehalten. Den axialen Einschluß entlang der Fallensachse übernehmen zwei zylindrische Elektroden, an die eine kleine positive Spannung (Größenordnung 2 V) angelegt wird (s. Abb. 1.4).

Die Speicherung der Ionen, die Puffergaskühlung sowie das Laden und Entladen der 22-Pol Hochfrequenzfalle wurden im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und sind in Abschnitt 2.2.1 ausführlich beschrieben.

1.3.4 Das Quadrupolmassenspektrometer

Zur Bestimmung der Massenverteilung der Ionen in der Hochfrequenzfalle wird ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. Die Molekülionen werden aus der Falle extrahiert und beim Durchgang durch den zweiten Quadrupol massenselektiert (s. Abschn. 2.1.3). Die Versorgung mit der benötigten Hochfrequenz und den Steuerspannungen erfolgt über ein Quadrupolmassenspektrometersteuergerät mit dazugehörigem Hochfrequenzverstärker und „High-Q-Head“ der Firma EXTRANUCLEAR LABORATORIES. Durch eine Änderung der Amplitude der angelegten DC- und Hochfrequenz-Spannungen lassen sich die einzelnen Massen selektieren, die den Quadrupol auf einer stabilen Bahn passieren können.

Besonders wichtig ist diese Massenselektion bei den Experimenten zur Untersuchung chemischer Reaktion, bei denen man die verschiedenen Reaktionsprodukte nachweisen möchte.

1.3.5 Der Dalydetektor

Zum Nachweis einzelner Ionen, die aus der Falle extrahiert werden, benötigt man einen Detektor mit möglichst hoher Nachweiseffizienz. Gleichzeitig möchte man den Detektor von der Mittelachse der Apparatur, auf der sich die Ionen bewegen, fernhalten, denn diese

⁹ Die Einkopplung der Hochfrequenz erfolgt induktiv, um den thermischen Kontakt zu minimieren. Auf diese Weise ragt nur eine Spule aus dem Kälteschild heraus, die aber keinen mechanischen Kontakt zur Umgebung bei 300 K hat.

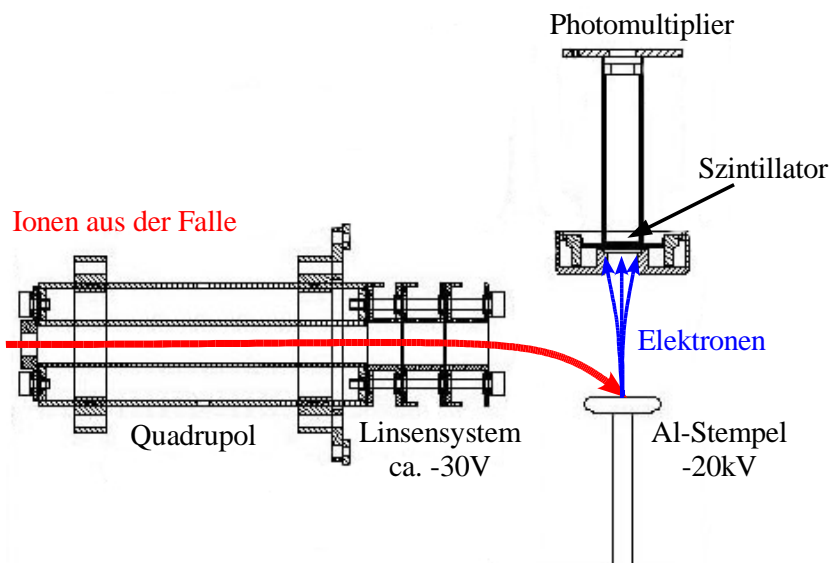


Abbildung 1.5: Funktionsweise des Dalydetektors.

Die aus der Falle extrahierten Ionen werden von der Hochspannung auf den Aluminiumstempel gezogen. Die dabei freiwerdenden Elektronen treffen auf den Szintillator, das entstehende Licht wird mit dem Photomultiplier nachgewiesen.

muß für den Einsatz als kalte Ionenquelle am Speicherring frei sein. Des Weiteren wird auch beim Arbeiten am Speicherring eine Diagnose benötigt, mit der sich die Ionenzahl in der Falle bestimmen läßt. Hierbei muß der Detektor, im Gegensatz zu Untersuchungen chemischer Reaktionen, bei denen man mit ca. 1000 Ionen arbeitet, einen Ionenstrom von bis zu $2 \cdot 10^6$ Ionen, die innerhalb von $100 \mu\text{s}$ auf ihn treffen, verarbeiten (und v. a. verkraften) können.

Ein Vorteil des Dalydetektors [Da60] gegenüber anderen Detektoren wie z. B. einem MCP, ist die Unempfindlichkeit der sich im Vakuum befindenden Komponenten. Hat man einmal die Position des Stempels des Detektors korrekt eingestellt, sind keine weiteren Veränderungen im Vakuum mehr notwendig. Defekte sind aufgrund fester elektrischer Verbindungen ebenfalls ausgeschlossen.

Bei dem verwendeten Dalydetektor werden die positiv geladenen Ionen, die sich mit einer Energie von einigen eV bewegen, von einer negativen Hochspannung in der Größenordnung -20 kV auf einen Aluminiumstempel gezogen und lösen dort Sekundärelektronen aus (s. Abb. 1.5). Diese treffen auf einen auf der gegenüberliegenden Seite angebrachten Szintillator. Die dabei entstehenden Photonen werden mit einem Photomultiplier (Hamamatsu R647) nachgewiesen. Das Photomultipliersignal wird anschließend noch mit schneller Elektronik aufbereitet und dann auf einen Zähler gegeben (s. Abschn. 2.2.3).

2. Funktion und Betrieb der 22-Pol Hochfrequenzfalle

In diesem Kapitel wird der Aufbau und die Funktionsweise der bei den durchgeführten Experimenten im Mittelpunkt stehenden 22-Pol Hochfrequenzfalle genauer erläutert, wobei vor allem auf die besonderen Eigenschaften einer 22-Pol Hochfrequenzfalle im Vergleich mit einer gewöhnlichen Quadrupolfalle eingegangen wird. Für eine einführende Beschreibung der Funktionsweise von Hochfrequenzfallen wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [Gh95, We96].

2.1 Ionen in inhomogenen Hochfrequenzfeldern

Dieser Abschnitt soll eine Einführung in die Eigenschaften der Bewegung von Teilchen in Hochfrequenzfeldern geben, die zum Verständnis der nachfolgenden Ausführungen über die 22-Pol Hochfrequenzfalle und den massenselektiven Ionennachweis benötigt werden. Die Darstellung orientiert sich am Übersichtsartikel von D. Gerlich [Ge92], der sich für eine vertiefende Darstellung empfiehlt.

2.1.1 Das Quasipotential

Die Bewegung von Ionen in inhomogenen Hochfrequenzfeldern

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_s(\vec{r}) + \vec{E}_0(\vec{r}) \cos(\Omega t + \delta) \quad (2.1)$$

läßt sich am einfachsten verstehen, wenn man die Energie des Ions im elektrischen Feld betrachtet. Motz und Watson konnten 1967 zeigen, daß sich die Energie V^* der Zitterbewegung¹ eines Elektrons in einer stehenden, zirkular polarisierten elektromagnetischen Welle

$$V^* = \frac{q^2 E_0^2}{4m\Omega^2} \quad (2.2)$$

¹ Diese wird im Englischen als *quiver motion* bezeichnet.

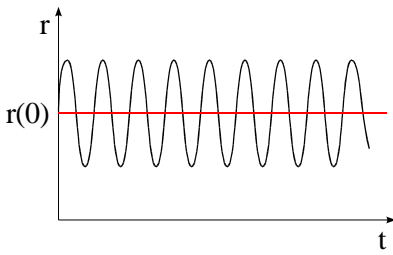


Abbildung 2.1: Geladenes Teilchen im homogenen Feld. Die Zitterbewegung erfolgt um die Ruhelage des Teilchens, die sich zeitlich nicht ändert.

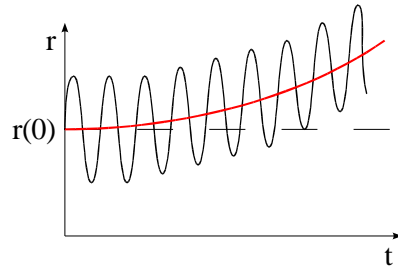


Abbildung 2.2: Geladenes Teilchen im inhomogenen Feld. Deutlich ist die Driftbewegung zu sehen, die der Zitterbewegung überlagert ist.

exakt berechnen lässt [Mo67]. Diese Energie wirkt als Quasipotential (man spricht auch vom *ponderomotiven Potential*). Die sich daraus ergebende Kraft $\vec{F} = -\vec{\nabla}V^*$ treibt die Teilchen zu den Knoten des elektrischen Feldes. Das Teilchen vollführt dort eine Schwingung mit der Amplitude

$$\vec{a} = \frac{q\vec{E}_0}{m\Omega^2}. \quad (2.3)$$

Hieran sieht man, daß es mit geeigneten Hochfrequenzfeldern möglich ist, geladene Teilchen in zwei- und dreidimensionalen Potentialwällen festzuhalten, wenn man gewisse Stabilitätsbedingungen erfüllt.

Die gesamte Bewegung eines Ions in einem Hochfrequenzfeld kann in einen langsamen Driftterm $\vec{R}_0(t)$ und einen schnell oszillierenden Term $\vec{R}_1(t)$, der die Zitterbewegung beschreibt, aufgespalten werden. Für die Zitterbewegung kann man unter Verwendung der Amplitude der Schwingung im Hochfrequenzfeld (s. Gl. 2.3) den Ansatz

$$\vec{R}_1(t) = -\vec{a}(t) \cos \Omega t \quad (2.4)$$

machen. Setzt man dies in die Bewegungsgleichung ein, die sich für ein Teilchen im Hochfrequenzfeld 2.1 ergibt, und vernachlässigt der Einfachheit halber den elektrostatischen Anteil, so erhält man nach Zeitmittelung durch Entwicklung nach Potenzen von \vec{E}_0 für die Driftbewegung

$$m\ddot{\vec{R}}_0 = -\frac{q^2}{4m\Omega^2} \vec{\nabla} E_0^2. \quad (2.5)$$

Das Teilchen spürt eine Kraft in Richtung des Feldgradienten und wird zu Regionen geringerer Feldstärke hingezogen. Erwähnenswert ist, daß die Kraft *unabhängig* vom Vorzeichen der Ladung des Teilchens ist.

Berücksichtigt man noch das elektrostatische Feld $\vec{E}_s(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\phi_s$ kann das zeitlich gemittelte Potential, das sogenannte *effektive Potential*, welches das Teilchen spürt, einfach

angegeben werden:

$$V^*(\vec{R}_0) = \frac{q^2 E_0^2}{4m\Omega^2} + q\phi_s . \quad (2.6)$$

Die Energie des Teilchens im Hochfrequenzfeld

$$E = \frac{1}{2}m\dot{R}_0^2 + \frac{q^2 E_0^2}{4m\Omega^2} + q\phi_s \quad (2.7)$$

ist in dieser adiabatischen Näherung eine Konstante der Bewegung. Der zweite Term gibt die mittlerer Energie der Zitterbewegung des Ions an, es findet also ein ständiger Energieaustausch zwischen drei verschiedenen Energiearten statt: Der Energie der Driftbewegung $\frac{1}{2}m\dot{R}_0^2$, der Energie der Zitterbewegung $\frac{1}{2}m\dot{R}_1^2$ und der potentiellen elektrostatischen Energie $q\phi_s$.

2.1.2 Adiabaticität der Bewegung

Wie läßt sich angeben, ob die Näherung durch Separation in Drift- und Zitterbewegung gerechtfertigt ist? Eine Möglichkeit bietet die Betrachtung der Änderung des elektrischen Feldes $\vec{\nabla}\vec{E}_0$ auf der Längenskala der Oszillation des Teilchens. Diese Länge ist gerade zweimal die Amplitude \vec{a} der Zitterbewegung im Hochfrequenzfeld (s. Gl. 2.3). Man definiert den Adiabaticitätsparameter η als

$$\eta = \frac{|2(\vec{a}\vec{\nabla})\vec{E}_0|}{|\vec{E}_0|} , \quad (2.8)$$

was unter Verwendung der Amplitude der Oszillation im Hochfrequenzfeld in

$$\eta = \frac{2q|\vec{\nabla}\vec{E}_0|}{m\Omega^2} \quad (2.9)$$

übergeht. Der Adiabaticitätsparameter η hängt bei gegebener Masse und Ladung des Ions nur von der Inhomogenität des Feldes $\vec{\nabla}\vec{E}_0$ ab. Er ist ein Parameter des Feldes an einem festen Ort und hängt *nicht* von der Bahn des Teilchens im Hochfrequenzfeld ab. Numerische Simulationen und experimentelle Studien [Ge92] ergaben als Grenze für einen Betrieb im adiabatischen Bereich

$$\eta < 0.3 , \quad (2.10)$$

was mit der Grenze des Stabilitätsbereichs eines Quadrupols $\eta = q_2 < 1$, der sich analytisch berechnen läßt, in Einklang steht.

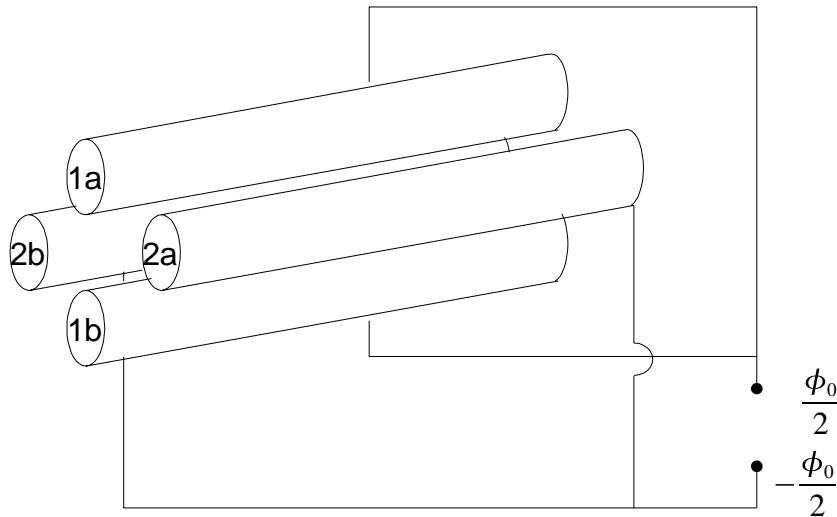


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Quadrupols und der Anordnung der elektrischen Anschlüsse. Die Elektroden 1a und 1b liegen auf dem Potential $+\phi_0/2$, die Elektroden 2a und 2b auf dem Potential $-\phi_0/2$.

2.1.3 Das Paul'sche Massenspektrometer

Wir betrachten einen Quadrupol, den man experimentell durch die Verwendung hyperbolischer Elektroden realisieren kann. Wir beschränken uns im folgenden auf eine zweidimensionale Darstellung und interessieren uns daher nur für die x - y -Ebene, d. h. für die radiale Stabilität der Bewegung. Verbindet man die jeweils gegenüberliegenden Elektroden mit gleichen Polen der Spannungsquelle, so daß sie auf gleichem elektrischen Potential liegen (siehe Abb. 2.3), erhält man den Potentialverlauf in der x - y -Ebene (s. Abb. 2.4)

$$\phi(x, y) = \frac{\phi_0}{2r_0^2} (x^2 - y^2) \quad , \phi_0 > 0 \quad . \quad (2.11)$$

Durch Gradientenbildung erhält man das elektrische Feld, das auf die Teilchen wirkt

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi \quad . \quad (2.12)$$

Im zweidimensionalen Fall gilt mit Gleichung 2.11

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{\partial}{\partial x}\phi(x, y) = -\frac{\phi_0}{r_0^2}x \quad , \\ E_y &= -\frac{\partial}{\partial y}\phi(x, y) = \frac{\phi_0}{r_0^2}y \quad , \end{aligned} \quad (2.13)$$

und man erhält für die Kraft auf ein Teilchen mit positiver Ladung q und Masse m

$$\begin{aligned} F_x &= qE_x = -q\frac{\phi_0}{r_0^2}x = m\ddot{x} \quad , \\ F_y &= qE_y = q\frac{\phi_0}{r_0^2}y = m\ddot{y} \quad . \end{aligned} \quad (2.14)$$

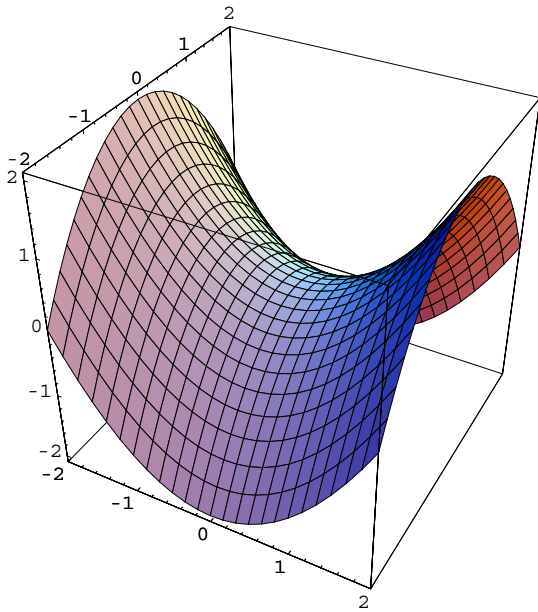


Abbildung 2.4: Dreidimensionale Darstellung des Potentials des elektrostatischen Quadrupols in der x - y -Ebene. Man sieht, daß sich kein Potentialminimum bildet, sondern eine Sattelfläche. Dadurch ist eine stabile Bewegung nur in einer Dimension gewährleistet.

Legt man an die Stangen des Quadrupols ein reines elektrostatisches Potential an, sieht man an den Bewegungsgleichungen 2.14, daß auf die Teilchen eine in der x -Richtung rücktreibende Kraft wirkt². In der y -Richtung dagegen wirkt eine nach außen treibende Kraft. Ein elektrostatischer Quadrupol wirkt also in einer Richtung fokussierend, in der anderen Richtung defokussierend.

Dieses Ergebnis ist nicht wirklich überraschend. Nach dem Earnshaw-Theorem ist es nämlich unmöglich, alleine mit elektrostatischen Feldern ein globales Potentialminimum zu erzeugen. Wir wollen nun ausnutzen, daß man mit einem Hochfrequenzfeld geladene Teilchen festhalten kann (s. Abschn. 2.1.1), wenn man gewisse Stabilitätsbedingungen einhält.

Legt man an die Stäbe eines Quadrupols zusätzlich zu dem Gleichspannungsanteil U eine Wechselspannung $V \cos \omega t$ an,

$$\phi_0 = U + V \cos \omega t , \quad (2.15)$$

so erhält man die neuen Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} - (U + V \cos \omega t) \frac{q}{r_0^2} x &= m\ddot{x} , \\ (U + V \cos \omega t) \frac{q}{r_0^2} y &= m\ddot{y} . \end{aligned} \quad (2.16)$$

² Eigentlich sieht man es bereits am Potential ϕ ; dies ist nämlich in x -Richtung für positives ϕ_0 das Potential des ungedämpften harmonischen Oszillators.

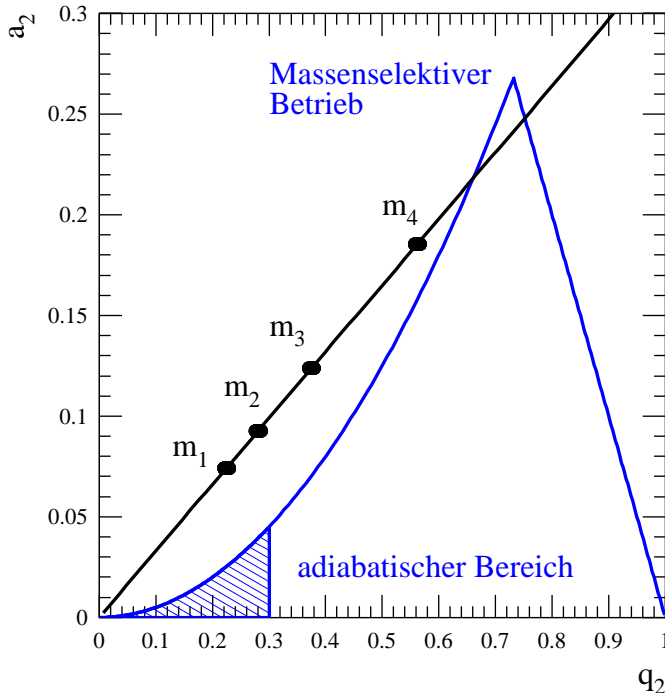


Abbildung 2.5: Ausschnitt aus dem Stabilitätsbereich des Quadrupols (blau).

Der Bereich, in dem die adiabatische Näherung gilt, ist besonders markiert. Soll der Quadrupol als Massenspektrometer betrieben werden, stellt man die Betriebsspannungen so ein, daß die Massenlinie in der Nähe der Spitze des Stabilitätsbereichs verläuft.

Durch Einführung der dimensionslosen Parameter

$$a_2 = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2}, \quad q_2 = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2}, \quad \tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (2.17)$$

gehen die Bewegungsgleichungen 2.16 über in die *Mathieuschen Differentialgleichungen*

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\tau^2} &= - (a_2 + 2q_2 \cos 2\tau) x, \\ \frac{d^2y}{d\tau^2} &= (a_2 + 2q_2 \cos 2\tau) y. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Diese sind aus der Mathematik wohlbekannt und man kann ihren Stabilitätsbereich angeben (s. Abb. 2.5). Damit sind die Werte der Parameter a_2 und q_2 bestimmt, für welche eine stabile Bewegung der Ionen durch den Quadrupol möglich ist. Mit einer solchen Anordnung läßt sich also ein radialer Einschluß geladener Teilchen erreichen.

Möchte man den Quadrupol als *ion guide* betreiben, also zur bloßen Führung der Ionen durch das Hochfrequenzfeld entlang der Quadrupolachse, so schaltet man den Gleichspannungsanteil U ab. Aus den Definitionsgleichungen der Parameter a_2 und q_2 sieht man, daß dann $a_2 = 0$ gilt. Für Ionen mit Masse $m < \frac{2q}{r_0^2\Omega^2}V$ ist eine stabile Bewegung möglich. Dies folgt aus der Bedingung $q_2 < 1$. Im Fall $q_2 < 0.3$ ist die im vorhergehenden Abschnitt eingeführte Adiabaticitätsbedingung $\eta < 0.3$ erfüllt, für den Spezialfall des Quadrupols

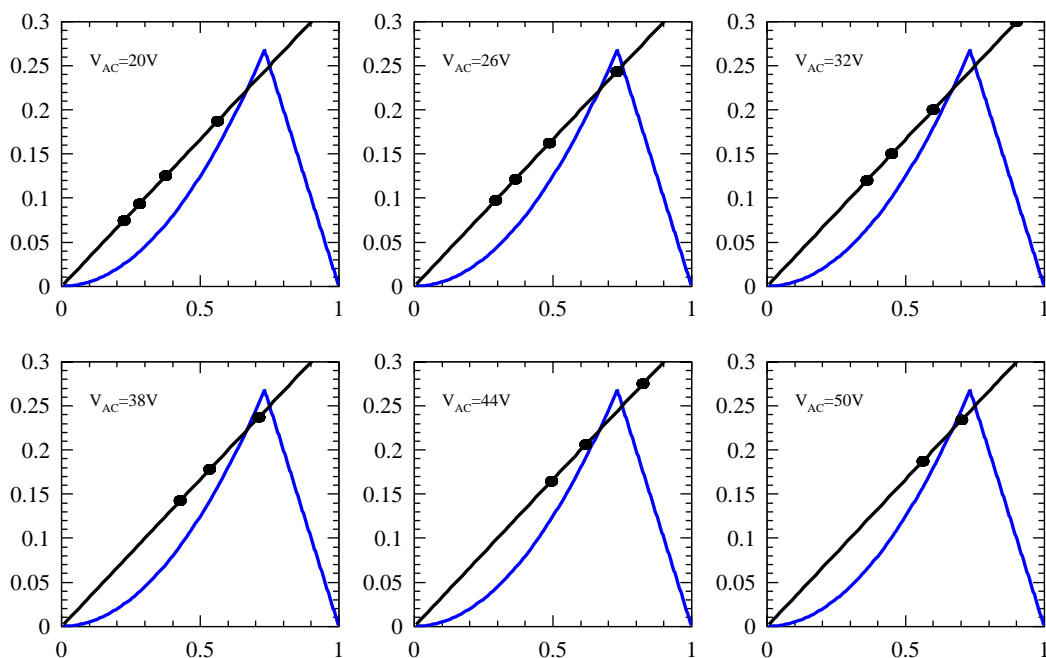


Abbildung 2.6: Als Massenspektrometer betriebener Quadrupol.

Bei konstantem Verhältnis $U/V_{\sim} = 0.17$ werden die angelegten Spannungen erhöht. Nacheinander werden somit die verschiedenen Massen durch den Quadrupol durchgelassen, im Bsp. bei 26 V Masse 2, bei 38 V Masse 3 und bei 50 V Masse 4.

gilt nämlich $\eta = q_2$. Ein als *ion guide* betriebener Quadrupol wirkt also als Filter, der niedrige Massen durchlässt, ein Tiefpaß für Ionen.

Die häufigere Anwendung eines solchen Quadrupols erfolgt als Massenspektrometer. Dabei nutzt man aus, daß der Stabilitätsbereich bei $q_2 = 0.706$ und $a_2 = 0.237$ eine schmale Spitze hat (s. Abb. 2.5). Indem man bei konstantem Verhältnis U/V_{\sim} – dies entspricht im Stabilitätsdiagramm einer festen Steigung der Geraden auf der die Massen liegen – die Spannungen U und V_{\sim} und damit die Parameter a_2 und q_2 so verändert, daß man eine Masse nach der anderen durch die Spitze des Stabilitätsbereiches schiebt, kann man eine Massendiskriminierung durchführen (s. Abb. 2.6).

Ein schönes mechanisches Modell zur Beschreibung der Funktionsweise des Quadrupols wurde von W. Paul bei seinem Nobelpreisvortrag gezeigt [Pa89]. Man kann sich vorstellen, daß die Sattelfläche (s. Abb. 2.4) um die z -Achse rotiert. Dadurch wird im mechanischen Bild ein Ball, den man auf die Sattelfläche legt, in dem entstehenden Minimum festgehalten, wenn man die Sattelfläche schnell genug rotiert. Die Rotationsfrequenz entspricht dabei der Frequenz ω des elektrischen Wechselfeldes in den Gleichungen für den Qua-

drupol. Eine stabile Lage des Balles ist nur für ein gewisses Verhältnis von Masse des Balles zur Rotationsfrequenz und der Steilheit der Fläche gegeben. Dies entspricht der Einstellung des stabilen Bereichs im Massenspektrometer.

2.2 Betrieb der 22-Pol Hochfrequenzfalle

Zur Speicherung und Kühlung der H_3^+ -Molekülionen wird eine 22-Pol Hochfrequenzfalle eingesetzt. Deren besondere Eigenschaften sowie ihr Betrieb sollen hier erklärt werden.

2.2.1 Speichern und Kühlen der Molekülionen

Speicherung der Molekülionen

Warum verwendet man für die Experimente eine kompliziertere und schwieriger zu konstruierende 22-Pol Falle anstatt einer klassischen Paulfalle? Dazu erinnern wir noch einmal kurz an die Ergebnisse aus Abschnitt 2.1.1: Die Bewegung der Ionen setzt sich aus der langsamen Driftbewegung und der ihr überlagerten schnellen Zitterbewegung zusammen. Die Amplitude der Zitterbewegung ist proportional zur elektrischen Feldstärke \vec{E}_0 (s. Gl. 2.3), die für das Quadrupolfeld nur im Fallenzentrum verschwindet. Die Ionen werden also im Mittel mit der Energie

$$V^* = \frac{q^2 E_0^2}{4m\Omega^2} \quad (2.19)$$

schwingen. Diese Energie steht bei Stößen mit Puffergasmolekülen für Anregungen der Molekülionen zur Verfügung.

Wie läßt sich dies verhindern? Berechnet man das Potential eines zylindersymmetrischen, idealen linearen Multipols, dessen $2n$ Stangen abwechselnd mit Potentialen $+\phi_0/2$ und $-\phi_0/2$, $\phi_0 = U + V_\sim \cos \omega t$ verbunden sind, erhält man in Polarkoordinaten (r, φ)

$$\phi = \frac{\phi_0}{2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^n \cos n\varphi = \frac{\phi_0}{2} \hat{r}^n \cos n\varphi, \quad (2.20)$$

wobei r_0 der Abstand der Elektroden von der Symmetrieachse ist [Ge92]. Das effektive Potential ergibt sich dann zu

$$V_{\text{eff}} = \frac{n^2}{4} \frac{q^2}{m\Omega^2} \frac{\phi_0^2}{r_0^2} \hat{r}^{2n-2} + qU \hat{r}^n \cos n\varphi. \quad (2.21)$$

Der erste Term beschreibt dabei den Anteil des Hochfrequenzfeldes, der zweite Term den des eventuell zusätzlich angelegten statischen Potentials. Ein Multipolfeld höherer Ordnung hat einen größeren Bereich mit geringer, vernachlässigbarer Feldstärke– man

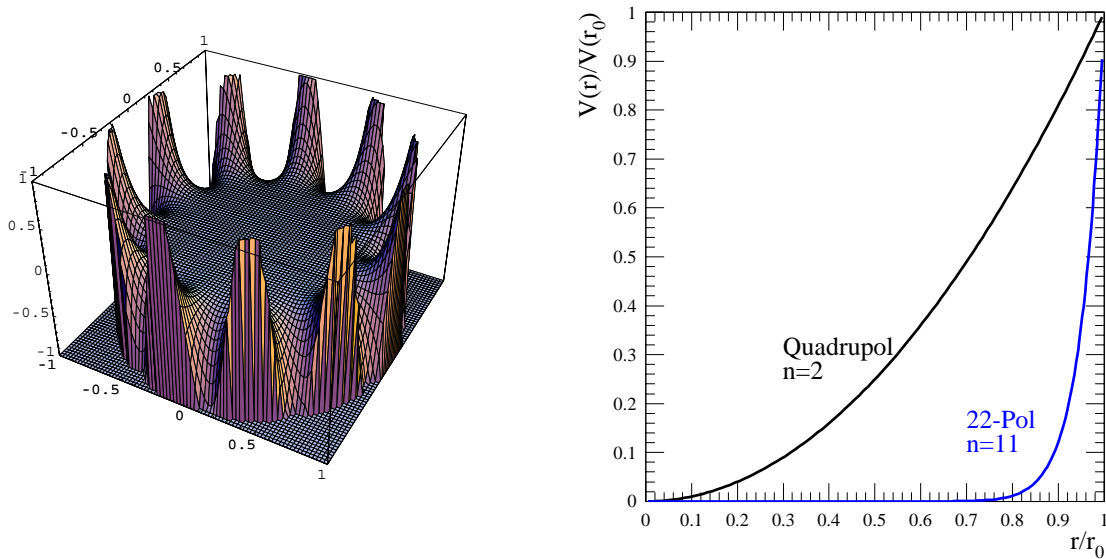


Abbildung 2.7: Potential der 22-Pol Hochfrequenzfalle mit großem „feldfreien“ Bereich. Das Potential der 22-Pol Falle läßt den Ionen im Fallenzentrum einen wesentlich größeren feldfreien Raum als das Quadrupolpotential, was die Zitterbewegung, die zum Aufheizen der Ionen führen kann, minimiert.

spricht daher auch von „feldfreiem“ Raum (s. Abb. 2.7). Die Amplitude und Energie der Zitterbewegung der Ionen im Hochfrequenzfeld hängen von der Stärke des elektrischen Feldes ab (s. Gl. 2.3, 2.19). Somit wird für einen Multipol höherer Ordnung im Mittel weniger Energie in der Zitterbewegung des Teilchen stecken. Die Zitterbewegung wird fast vollständig unterdrückt und findet nur in der Nähe der radialen Umkehrpunkte statt (s. Abb. 2.8 und 2.9). Dort nimmt die Feldstärke zu (s. Abb. 2.10), es kann zum Aufheizen der Teilchen durch die Hochfrequenz kommen³ [Ge92].

Mit einer solchen Fallengeometrie läßt sich ein sehr effektiver radialer Einschluß der Molekülionen erreichen. Kleine Spannungen an der Eingangs- und Ausgangselektrode (s. Abb. 1.4, S. 10) schließen die Ionen axial ein. In Experimenten zeigte sich, daß mit Spannungen von ca. 1–2 V an diesen Endelektroden die größte Zahl an Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle gespeichert werden konnte. Auch Simulationen mit SIMION [Da00] ergaben, daß mit solchen Spannungen eine stabile Speicherung der H_3^+ -Molekülionen erreicht werden kann. Das radiale, durch die angelegte Hochfrequenz erzeugte effektive Potential hat bei typischen Betriebsparametern wie einer Hochfrequenzamplitude von ca. 30–50 V und einer Frequenz $f = 2\pi/\omega$ von 18.8 MHz eine Tiefe von ca. 1 eV und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie das Potential der Endelektroden.

³ Im Englischen als *RF-heating* bezeichnet.

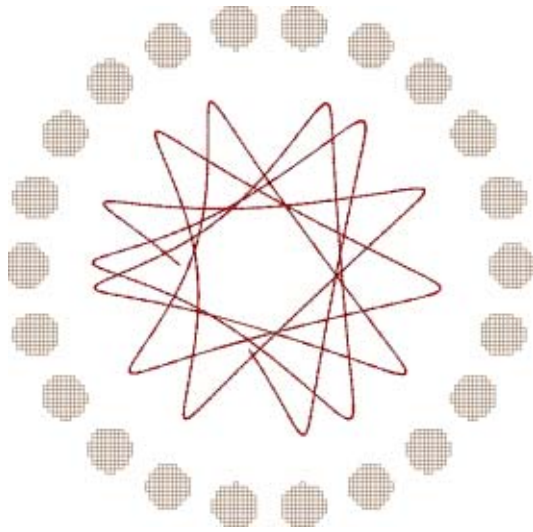


Abbildung 2.8: Simulation der Bewegung der H_3^+ -Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle.

Projektion auf die x-y-Ebene, in der die radiale Bewegung erfolgt. Fallenparameter $\omega/2\pi = 18.8 \text{ MHz}$, $V_{\sim} = 30 \text{ V}$, $U_{\text{Endkappe}} = 1 \text{ V}$.

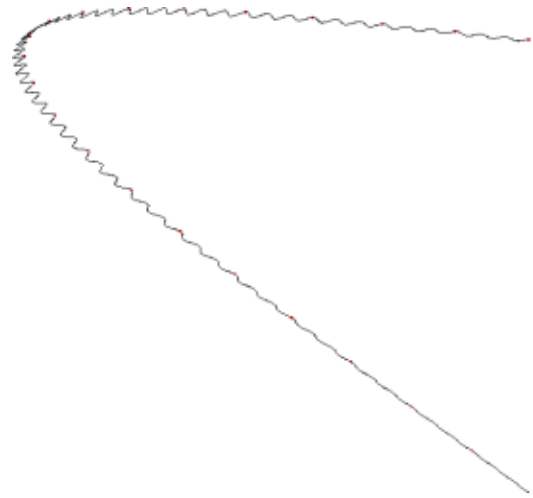


Abbildung 2.9: Simulation der Bewegung der H_3^+ -Molekülionen in der Nähe der Fallenelektroden.

Die Amplitude der Zitterbewegung ist nur in der Nähe des Umkehrpunktes spürbar, ansonsten bewegen sich die Ionen auf „gerader“ Bahn durch die Falle.

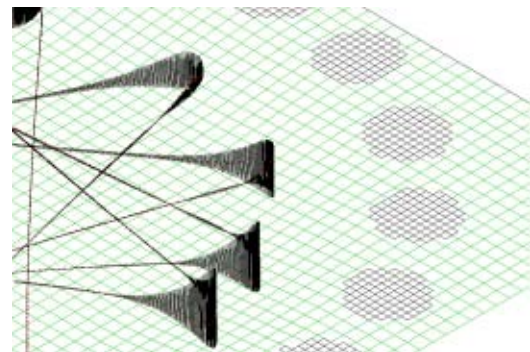
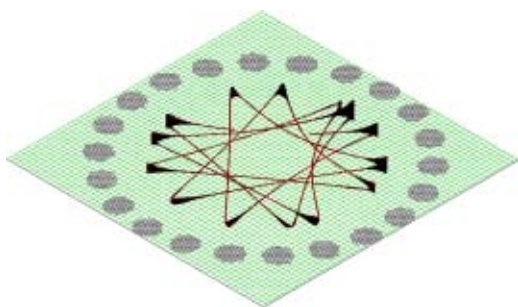


Abbildung 2.10: Simulation der Bewegung der H_3^+ -Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle. Die Amplitude senkrecht zur x-y-Ebene gibt die Stärke des Feldes an, das die Ionen spüren. Dieses verschwindet im Zentrum der Falle, an den Rändern nahe der Elektroden ist das Feld am stärksten.

Kühlen der Molekülonen in der Falle

Um die inneren Freiheitsgrade der H_3^+ -Molekülonen zu kühlen, wird in der Falle eine hohe Teilchenzahldichte von ca. 10^{14} cm^{-3} an Heliumpuffergas aufrechterhalten. Das Puffergas wird schon vor dem Einleiten in die Falle gekühlt, damit mögliche Verunreinigungen, welche die Lebensdauer der H_3^+ -Molekülonen in der Falle verkürzen könnten, ausfrieren. Dazu wird das Edelstahlrohr⁴, durch welches das He-Gas in die Falle gelangt, mit dem äußeren Aluminiumgehäuse der Falle, das sich auf einer Temperatur von ca. 40 K befindet, in thermischen Kontakt gebracht. In der Falle nimmt das Puffergas die mit der Heizfolie regelbare Temperatur des Kupfergehäuses der Falle an.

Durch Stöße mit den Puffergasmolekülen wird die mittlere kinetische Energie der Molekülonen gesenkt. Die Ionen werden sich dadurch mit abnehmender Energie vermehrt im zentralen Bereich der Falle aufhalten, da die Amplitude der Oszillationen im Fallpotential sinkt [To03]. Gleichzeitig findet eine Kopplung der verschiedenen Freiheitsgrade statt [We96]. Dadurch läßt sich die gewünschte Zustandsbesetzung der H_3^+ -Molekülonen in den beiden ortho ($J=1, K=0$) und para ($J=1, K=1$) Rotationsgrundzuständen erreichen. Die Temperatur des Puffergases von 12 K liegt deutlich unter der Energiedifferenz von umgerechnet 150 K^5 zwischen den niedrigsten ortho ($J=1, K=0$) und para ($J=1, K=1$) Rotationszuständen und dem ersten angeregten Zustand ($J=2, K=2$) von H_3^+ (s. Abb. 2.11). Somit werden sich die H_3^+ -Molekülonen gemäß einer Boltzmannverteilung vorwiegend in den beiden ortho- und para-Rotationsgrundzuständen befinden.

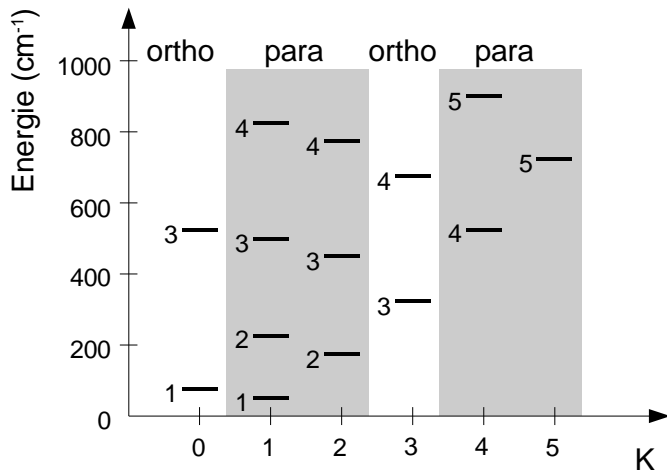


Abbildung 2.11: Rotationsniveaus von H_3^+ aufgetragen gegen die Quantenzahl K der Projektion des Drehimpulses auf die Achse senkrecht zur Symmetrieebene des Molekülonen. Die Zahl neben den Zuständen gibt den Drehimpuls J an. Die H_3^+ -Molekülonen werden durch Stöße mit dem kalten Heliumpuffergas in den ortho ($J=1, K=0$) und para ($J=1, K=1$) Rotationsgrundzustand gekühlt.

Bei der Verwendung von normalem Wasserstoff sind ortho- und para-Zustände besetzt. Eine Kopplung zwischen ortho- und para-Zuständen findet bei Stößen mit Heliumpuffer-

⁴ Um unnötigen Wärmekontakt mit der Außenwelt zu vermeiden, wird das Edelstahlrohr auf einer Länge von ca. 20cm durch einen Teflonschlauch unterbrochen.

⁵ $1 \text{ cm}^{-1} \simeq 1.439 \text{ K}$

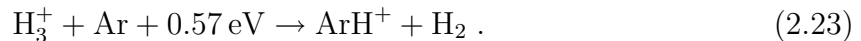
gas nicht statt. Um den niedrigsten Rotationszustand ($J=1, K=1$) zu erreichen, muß man ein Gemisch aus para-Wasserstoff und Heliumpuffergas verwenden. Durch Stöße mit para-Wasserstoff, die zu Protonenaustausch- oder H_2 -Übertragungsreaktionen führen können, kann eine Umwandlung von ortho- H_3^+ in para- H_3^+ erfolgen [Co00]. Aufgrund der niedrigen Temperatur der H_3^+ -Molekülonen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle von 13 K, die deutlich kleiner als die ortho-para-Aufspaltung des Rotationsgrundzustandes von ca. 30 K ist, erwartet man eine deutliche Anreicherung von para- H_3^+ . Dies ist für ein weiteres DR-Experiment geplant (s. Abschn. 4.4.2).

Welche Speicherzeit ist nun nötig, um kalte Molekülonen zu erhalten? Die Stoßrate lässt sich einfach abschätzen:

$$R = n\alpha \approx 10^5 \text{ s}^{-1} , \quad (2.22)$$

wobei $\alpha = 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ eine typische Größe des Langevin-Ratenkoeffizient und $n \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ die Puffergasdichte ist. Geht man davon aus, daß 100 Stöße für eine Thermalisierung mit dem Puffergas ausreichend sind, so ergibt sich als minimale Speicherzeit 1 ms. Bei den Speicherringexperimenten wurden Speicherzeiten von 130 ms verwendet um sicherzustellen, daß sich ein Gleichgewicht eingestellt hat und die H_3^+ -Molekülonen rotationskalt sind. Bei den Messungen zur Deuteriumclusterbildung wurde bis zu 1000 ms gespeichert.

Temperaturen von H_3^+ -Molekülonen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle bei höheren Wandtemperaturen von ca. 50 K konnten durch *chemical probing spectroscopy* bestimmt werden [Mi04]. Dazu betrachtet man die endotherme Reaktion



Diese läuft nur ab, wenn zwei Vibrationsquanten vorhanden sind. Aus dem Verhältnis der Intensität und Breite verschiedener laserinduzierter Übergänge ließ sich bei den Bedingungen dieses Experimentes eine Iontemperatur von ca. 150 K bestimmen. Allerdings wurde das Experiment bei einer Temperatur der 22-Pol Hochfrequenzfalle von ca. 50 K durchgeführt, was einen wesentlich höheren Anteil an Hintergrundgas bedingt. Bei 13 K dagegen frieren fast alle Verunreinigungen (wie z. B. N_2) an den kalten Oberflächen aus. Des weiteren mußte bei dem Experiment mit einer um 2 Größenordnungen niedrigeren Puffergasdichte gearbeitet werden, was die Zeit zwischen thermalisierenden Stößen verlängert. Zusätzlich wurden inzwischen die Fallenelektroden von Verschmutzungen gereinigt. Durch Verunreinigungen auf den Elektroden kann es zu Störungen des effektiven Potentials kommen, die das Aufheizen der Ionen durch die Hochfrequenz (RF-heating) begünstigen. Somit kann man erwarten, daß es bei einer Fallentemperatur von 13 K und

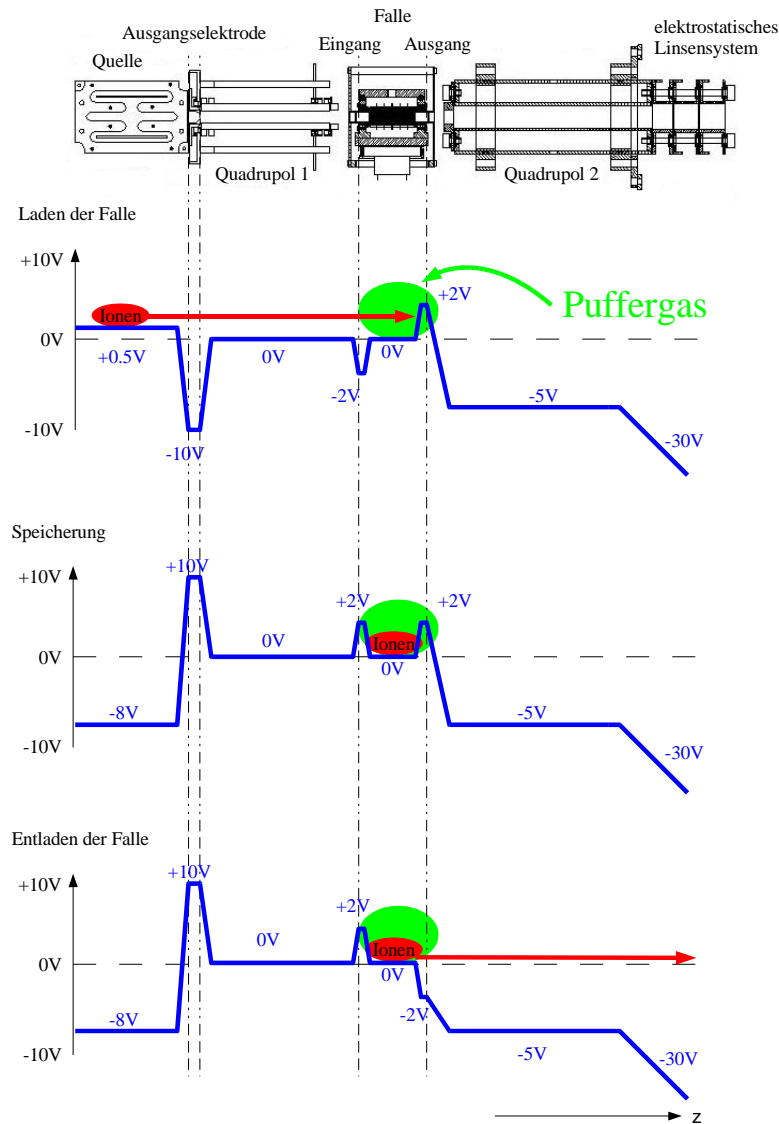


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des axialen Potentialverlaufs und der Ionenbewegung beim Laden der Falle, während der Speicherung und beim Entladen der Falle.

optimierten Bedingungen gelingt, H_3^+ -Molekülionen in die beiden niedrigsten Zustände zu kühlen.

2.2.2 Laden der Falle

Zum Laden der Falle muß zunächst eine Wolke von Molekülionen aus der Speicherionensource extrahiert werden (s. Abb. 2.12). Dies geschieht durch Veränderung des Potentials, auf dem die Quelle als Ganzes liegt, von -8 V auf $+0.5\text{ V}$. Zusätzlich wird die Ausgangselektrode der Quelle von $+10\text{ V}$ auf -10 V geschaltet, um die Ionen herauszuziehen. Die

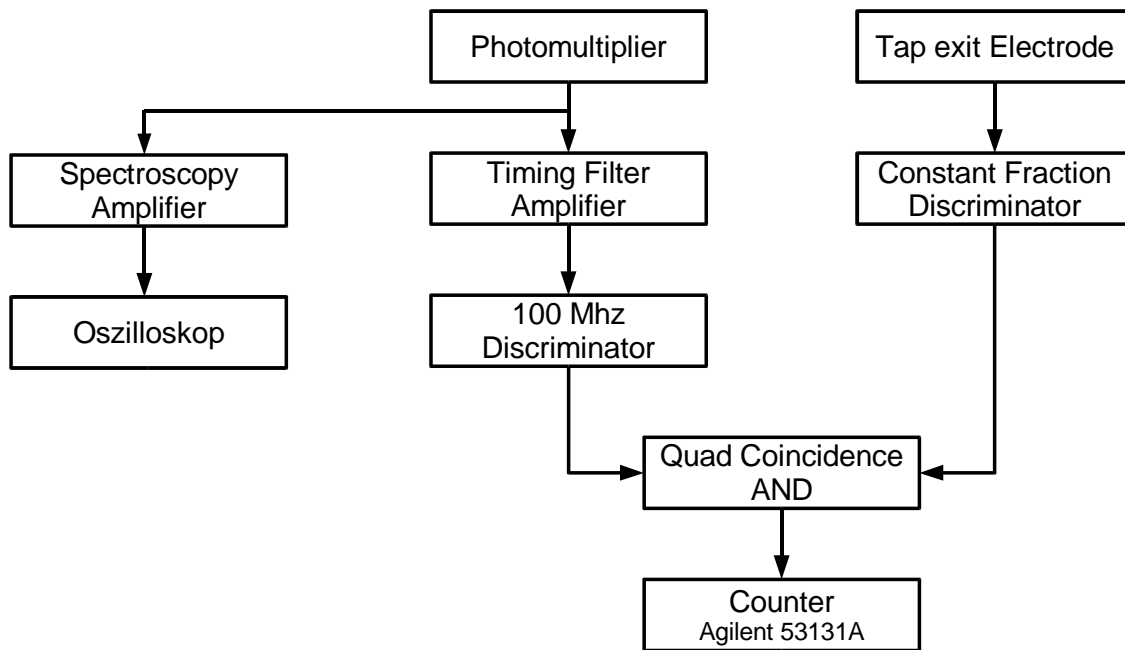


Abbildung 2.13: Aufbau der Nachweiselektronik.

Das Photomultipliersignal wird zunächst verstärkt und anschließend diskriminiert, damit es zählbar ist. Dieses Signal wird mit dem Öffnen der Ausgangselektrode der Hochfrequenzfalle logisch verundet, um die Untergrundrate zu minimieren. Somit werden nur Ionen gezählt, die während der Öffnungszeit des Fallenausgangs auf den Detektor treffen.

Zusätzlich kann das Photomultipliersignal mit dem Spectroscopy Amplifier integriert werden, um anschließend mit dem Oszilloskop die Pulshöhe und damit bei hohen Intensitäten die Ionenanzahl bestimmen zu können.

Ionen driften dann mit einer Energie von 0.5 eV durch den ersten Quadrupol und werden von einer kleinen Spannung von ca. -2 V an der Eingangselektrode in die Falle hineingezogen. Die Falle befindet sich dabei auf Erdpotential. Nach Ende der Ladezeit, diese beträgt typischerweise 10 ms , wird die Eingangselektrode auf $+2\text{ V}$ gelegt, um die Ionen in der Falle zu halten. Auf dieser Spannung befand sich die Ausgangselektrode während des gesamten Ladevorgangs.

2.2.3 Extraktion und Ionennachweis

Um einzelne Ionen aus der Falle nachweisen zu können, ist ein schnelles Elektroniksystem erforderlich (s. Abb. 2.13). Das Photomultipliersignal wird dazu zunächst verstärkt und anschließend diskriminiert. Dieses Signal wird dann noch mit dem Öffnen der Fallenausgangselektrode logisch verundet, um die Untergrundzählrate zu verringern, bevor es auf einen schnellen Zähler gegeben wird.

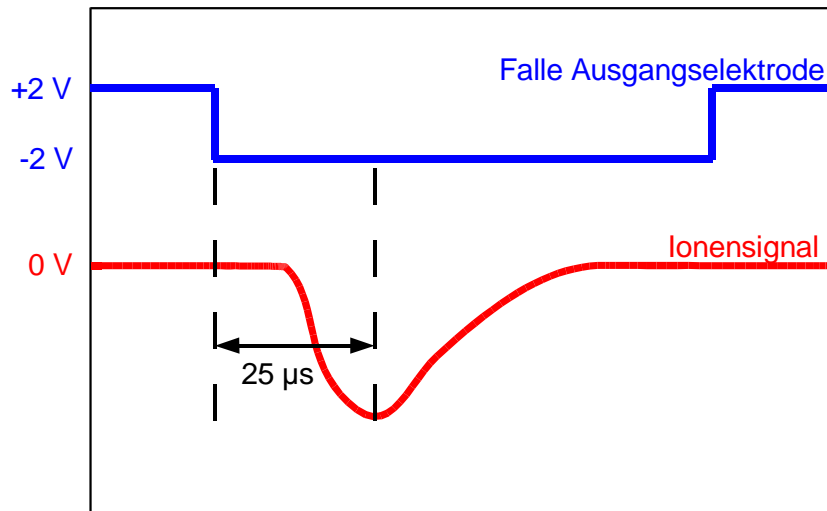


Abbildung 2.14: Typisches Ionensignal bei der Extraktion aus der 22-Pol Falle. Die meisten Ionen treffen nach ca. $25 \mu\text{s}$ auf den Dalydetektor.

Um die Ionen aus der Falle zu extrahieren wird die Ausgangselektrode auf -2 V abgesenkt. Die Ionen werden dadurch aus der Falle gezogen, man erhält einen Ionenpuls mit einer Länge von ca. $100 \mu\text{s}$, wobei der Hauptanteil der Ionen innerhalb von etwa $30 \mu\text{s}$ aus der Falle kommt (s. Abb. 2.14). Die Ionen passieren anschließend einen als Massenspektrometer betriebenen Quadrupol (s. Abschn. 2.1.3), werden durch ein Linsensystem fokussiert und treffen ca. $25 \mu\text{s}$ nach dem Öffnen der Falle auf den Dalydetektor (s. Abschn. 1.3.5). Die maximale Zählrate des Systems ist dabei durch die Pulslänge des Verstärkers von ca. 20 ns , entsprechend 50 MHz , begrenzt. Geht man von einer typischen Ionenpulslänge von $100 \mu\text{s}$ aus, so erhält man für die maximal nachweisbare Teilchenzahl

$$N_{\text{max}} = 50 \text{ MHz} \cdot 100 \mu\text{s} = 5 \cdot 10^3 . \quad (2.24)$$

In der Praxis ist eine so hohe Zählrate allerdings nicht erreichbar. Dies liegt daran, daß die zeitlichen Abstände zwischen den einzelnen Teilchen nicht konstant sind, sondern in der Nähe des Maximums der Ionenverteilung deutlich kleiner sind. Um wirklich alle Ionen aus der Falle nachzuweisen, betreibt man die Falle so, daß sich höchstens $N_{\text{max}}=1000$ Ionen darin befinden. Dadurch lassen sich auch Sättigungseffekte des Photomultipliers vermeiden, die die Messung verfälschen würden.

Bei den Speicherringmessungen wird versucht, möglichst viele H_3^+ -Molekülionen in der 22-Pol Falle zu speichern und zu kühlen. Um ihre Zahl ($\approx 10^6$) zu bestimmen und die Parameter der 22-Pol Falle auf eine maximale Ionenzahl zu optimieren, wird der Spannungspuls der Ionen mit einem Spectroscopy Amplifier integriert (s. Abschn. 4.2.6).

2.2.4 Ionenstrommessung und Ionenzahl in der 22-Pol Hochfrequenzfalle

Um den Ionenstrom aus der Speicherionenquelle zu messen, wird z. B. die Ausgangselektrode des ersten Quadrupols oder eine Elektrode des Linsensystems nach der Falle und dem zweiten Quadrupol auf -30 V gelegt. Die positiv geladenen H_3^+ -Molekülionen, die sich mit einer Energie von wenigen eV bewegen, werden dadurch auf die Elektrode gezogen. Mit einem daran angeschlossenen Picoampèremeter läßt sich der Ionenstrom, der im Bereich weniger nA liegt, messen. Allerdings ist dies nicht mit dem normalen Ladezyklus der Falle machbar; die Quelle muß dazu auf Dauerextraktion gestellt werden, weil die Ströme im kurzen Ladepuls zu niedrig sind.

Betrachtet man das Signal (s. Abb. 2.14) der aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle extrahierten und mit dem Dalydetektor nachgewiesenen Ionen (s. Abschn. 2.2.3) stellt man fest, daß irgendwann auch eine Erhöhung des Filamentstroms oder des Wasserstoffdruckes in der Quelle keinen Einfluß mehr auf die Höhe des Signals und damit die Anzahl der nachgewiesenen Ionen hat. Mißt man dagegen den Ionenstrom aus der Quelle auf einer Elektrode z. B. der Endelektrode des ersten Quadrupols, so stellt man fest, daß dieser weiter zugenommen hat. Der Ionenstrom aus der Speicherionenquelle zeigt dabei eine nichtlineare Abhängigkeit von dem Wasserstoffdruck in der Quelle und vom Filamentstrom. Dabei kann insbesondere der Filamentstrom gut genutzt werden, um die Ionenintensität zu steuern.

Was führt nun zur Sättigung der Hochfrequenzfalle? Für die Molekülionen steht nur ein begrenztes Fallenvolumen zur Verfügung, das hauptsächlich von der Amplitude der Hochfrequenz und zu einem kleineren Teil von den Spannungen an der Eingangs- und Ausgangselektrode bestimmt wird. Ab einer davon bestimmten Ionendichte führen Raumladungseffekte dazu, daß Ionen aus der Falle herausgedrängt werden. Wenn man versucht mehr Ionen in die Falle zu laden, können diese nicht mehr gespeichert werden.

Eine Berechnung des Raumladungspotentials in der Falle, sowie Ergebnisse einer Simulation der Ionenverteilung in der 22-Pol Hochfrequenzfalle sind im Abschnitt 4.2.6 zu finden. Diese zeigte allerdings, daß das Raumladungspotential selbst bei einer hohen Ionenzahl von $2.2 \cdot 10^6$ nur ca. 0.3 eV beträgt. Dies ist deutlich kleiner als typische Fallentiefen von 1 eV . Daß dennoch keine weiteren Ionen gespeichert werden können, läßt sich eventuell auf Unregelmäßigkeiten und Verunreinigungen der Stangen der 22-Pol Hochfrequenzfalle zurückführen. Diese verändern das elektrische Feld und verringern die Fallentiefe, so daß die Ionen durch die Raumladung leichter aus der Falle gedrängt werden können.

3. Bildung von Deuteriumclustern in der 22-Pol Hochfrequenzfalle

Bei der bisherigen Diskussion sind wir davon ausgegangen, daß wir H_3^+ -Molekülionen in Heliumpuffergas speichern, um sie zu kühlen. Dabei wurde Helium ausgewählt, damit die in der Hochfrequenzfalle gespeicherten Molekülionen keine chemischen Reaktionen mit dem Puffergas eingehen. Wenn man jedoch H_3^+ -Molekülionen in anderen Gasen, z. B. Wasserstoff, speichert, kommt es in der Regel zu chemischen Reaktionen, die sich in der 22-Pol Hochfrequenzfalle zeitaufgelöst beobachten lassen.

Die Weiterreaktion von H_3^+ zu Wasserstoffclusterionen H_n^+ läuft auf in der Falle gut beobachtbaren Zeitskalen ab. Sie wurde bereits in einer Multipol-Ionenfalle dieses Typs ausführlich untersucht [Pa95]. Mit der Falle am MPI-K haben wir in einer Reihe von Messungen die Bildung von Deuteriumclustern aus D_3^+ untersucht, zu der bislang keine Ergebnisse vorliegen.

Diese Messungen wurden als Vorbereitung auf die Speicherringexperimente durchgeführt, um die Eigenschaften der Falle besser kennenzulernen. Insbesondere konnte dabei untersucht werden, welchen Einfluß ein längerer ununterbrochener Betrieb des Kaltkopfes auf die Bedingungen in der Falle hat. Einige der damit verbundenen Effekte konnten in ähnlicher Form auch bei den Speicherringmessungen wiedergefunden werden.

3.1 Grundlagen der Deuteriumclusterbildung

Wasserstoffcluster wurden erstmals von Buchheit und Henkes nachgewiesen [Bu68], die auch feststellten, daß Cluster mit ungerader Massenzahl dominieren. Sie verwendeten eine Expansionsquelle zur Erzeugung kondensierten Wasserstoffs, der anschließend ionisiert wurde. Die entstehenden Wasserstoffcluster wurden dann massenselektiv nachgewiesen. Bereits einige Jahre zuvor konnte von Dawson und Tickner H_5^+ , der einfachste Wasserstoffcluster, in einer in Wasserstoff „brennenden“ Entladung nachgewiesen werden [Da62]. Clappitt und Gowland [Cl69] konnten ebenfalls H_3^+ , H_5^+ , H_7^+ , ... und andere Wasserstoffcluster mit ungerader Massenzahl bis hin zu H_{47}^+ nachweisen. In ihrem Experiment wurden Wasserstoffcluster erzeugt, indem ein Elektronenstrahl mit einer Energie von 23 eV auf eine kalte (3 K) Kupferoberfläche trifft, auf der Wasserstoff kondensiert ist. Sie schlugen für H_{15}^+ aufgrund des beobachteten hohen Anteils eine oktaedrische Struktur vor, bei der ein H_3^+ -Molekülion das Zentrum des Clusters bildet.

Van Deursen und Reuss [vD73] konnten mit einer Überschallexpansionsquelle auch Wasserstoffcluster mit gerader Massenzahl nachweisen, die sie als H_6^+ , H_8^+ und H_{10}^+ interpretierten. Allerdings waren ihre Intensitäten gegenüber den bevorzugt auftretenden Clustern mit ungeradzahlgiger Masse um einen Faktor 50 unterdrückt. Sie wiesen insbesondere auch auf die Stabilität von H_9^+ hin. Die im Experiment gesehenen geradzahlgigen Wasserstoffcluster lassen sich möglicherweise auf die geringe Reinheit des verwendeten Wasserstoffs zurückführen. Bei niedrigen Temperaturen von ca. 25 K findet ein bevorzugter Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium statt, es kommt zu einer Anreicherung. Wird bei dem zentralen H_3^+ -Molekülion ein Wasserstoff- gegen ein Deuteriumatom ausgetauscht könnte dies die Beobachtung der Wasserstoffcluster mit geradzahlgiger Masse erklären.

In einem Kollisionsexperiment [vL78] eines Wasserstoffclusterstrahls mit einem He-Strahl konnten nur Cluster ungeradzahlgiger Massen nachgewiesen werden, wobei sich H_9^+ , H_{15}^+ und H_{27}^+ als besonders stabil erwiesen. Für diese Cluster wurden daher besondere symmetrische Strukturen vorgeschlagen; H_9^+ würde demnach aus einem zentralen H_3^+ -Molekülion bestehen, an dessen drei Ecken sich jeweils ein H_2 -Molekül befindet (s. Abb. 3.1). Für H_{15}^+ wurde die erwähnte oktaedrische Struktur vorgeschlagen, und für H_{27}^+ eine ikosaedrische Struktur.

Daß auch größere Wasserstoffcluster existieren, wurde mit einem Experiment von Beuhler und Friedman [Be82] gezeigt. Sie verwendeten eine Quelle für ionisiertes Wasserstoffgas in Verbindung mit einer Überschallexpansion durch eine kalte Düse. Durch Veränderung des Wasserstoffdrucks in der Quelle und der Temperatur der Düse konnten sie die Massenverteilung beeinflussen, wobei sich Wasserstoffcluster mit Massen bis zu mehreren Hundert

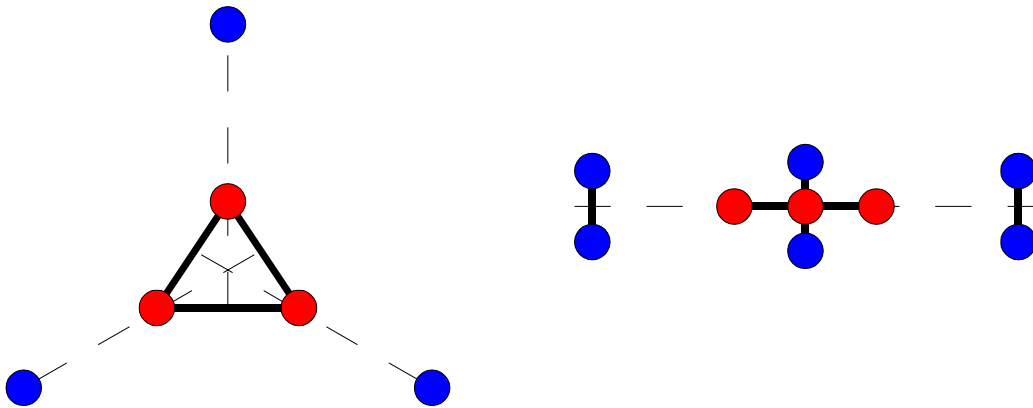


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Struktur von H_9^+ . Links die Draufsicht auf die durch das zentrale H_3^+ -Molek\"ulion gebildete Ebene, rechts die Seitenansicht auf diese Ebene.

atomaren Masseneinheiten [amu] erzeugen lie\ss en.

3.1.1 Struktur und Stabilit\"at von Wasserstoffclustern

In diesem Abschnitt soll die Struktur und damit der Aufbau der Wasserstoffcluster erl\"autert werden. Insbesondere soll erkl\"art werden, warum, wie bei der Beschreibung der ersten Beobachtungen schon erw\"ahnt wurde, sich bestimmte Cluster als besonders stabil erweisen. Da in der Literatur nur Berechnungen zu Wasserstoffclustern [Ya83, Fa91, Fa92, Fa99] und nicht zu Deuteriumclustern verf\"ugbar sind, mu\ss man sich auf diese beschr\"anken. Auf die Struktur hat dies allerdings kaum einen Einflu\ss, lediglich die Bindungsenergien sind aufgrund der ver\"anderten Massen und damit unterschiedlicher Vibrationskonstanten leicht ver\"andert.

Erste Strukturrechnungen [Ya83, Fa91] beschr\"ankten sich auf die „einfachen“ Wasserstoffcluster H_3^+ , H_5^+ , H_7^+ und H_9^+ . Die Struktur, die sich als energetisch am g\"unstigsten erwies, war bei diesen Rechnungen dieselbe, auch wenn sich die Absolutwerte der Bindungsl\"angen und -energien geringf\"ugig unterschieden. Wasserstoffcluster bestehen demnach aus einem zentralen H_3^+ -Molek\"ulion, um das herum sich ein oder mehrere H_2 -Molek\"ule anordnen. Die Bindung innerhalb der H_2 -Molek\"ule steht dabei senkrecht zur Ebene des H_3^+ -Molek\"ulions. F\"ur H_9^+ befindet sich dann an jedem der drei „Ecken“ des H_3^+ -Molek\"ulions ein H_2 -Molek\"ul. Damit ist eine Art Schale abgeschlossen, was anschaulich die besondere Stabilit\"at dieses Wasserstoffcluster-Molek\"ulions erkl\"art (s. Abb. 3.1). Auch weitere Strukturrechnungen [Fa92, \v{S}t97a, \v{S}t97a, Fa99] sowie experimentelle Ergebnisse von Hiraoka [Hi87, Hi89] unterst\"utzen diese Schalenstruktur f\"ur Wasserstoffcluster.

Experimente mit Wasserstoffclustern in einer 22-Pol Hochfrequenzfalle bei 10 K [Pa95]

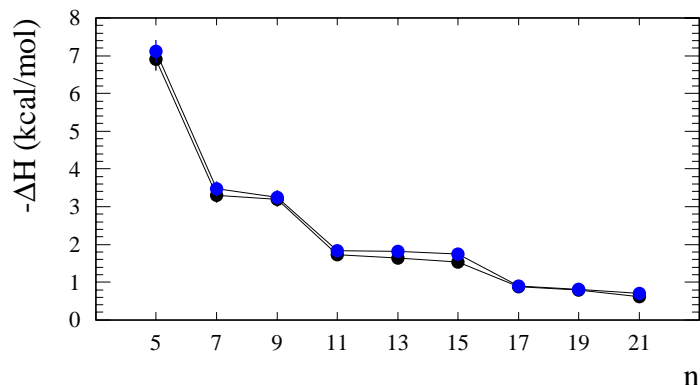


Abbildung 3.2: Messung der Reaktionsenthalpie der Dissoziationsreaktion von Wasserstoff- und Deuteriumclustern durch Hiraoka [Hi87, Hi89].

Die Sprünge in der Reaktionsenthalpie der Dissoziationsreaktion $H_n^+ \rightarrow H_{n-2}^+ + H_2$ zwischen H_9^+ und H_{11}^+ sowie zwischen H_{15}^+ und H_{17}^+ deuten auf die besondere Stabilität der Wasserstoffcluster H_9^+ und H_{15}^+ hin.

Die Unterschiede von 0.1–0.2 kcal/mol zwischen den Reaktionsenthalpien von Wasserstoff- und Deuteriumclustern ist auf die unterschiedliche Masse und damit verschiedene Energien der Vibrationen der Molekülonen zurückzuführen. Auf die Struktur hat dies allerdings keinen Einfluß. Schwarz: Wasserstoffcluster, Blau: Deuteriumcluster

zeigten ebenfalls die wichtige Rolle, die H_9^+ für die Bildung von Wasserstoffclustern spielt. Dabei wurde der zeitliche Ablauf der Reaktion der Wasserstoffcluster mit normalem¹ und para-Wasserstoff untersucht, um Ratenkoeffizienten der Reaktionen, die zur Bildung und Zerstörung der Wasserstoffcluster beitragen, zu bestimmen. Es zeigte sich, daß größere Wasserstoffcluster aus einem zentralen H_9^+ -Kern bestehen, an den weitere H_2 -Moleküle lose gebunden sind. Die für diese Cluster in [Pa95] abgeschätzten Bindungsenergien liegen mit Werten von 0.25–0.65 kcal/mol um einen Faktor zwei bis drei unter den von Hiraoka angegebenen [Hi87]. Anzeichen für eine besondere Stabilität von H_{15}^+ konnten nicht gefunden werden.

Rechnungen zu den größeren Wasserstoffclustern H_{11}^+ , H_{13}^+ und H_{15}^+ [Fa92, Fa99] gaben ebenfalls Hinweise auf die dort vorliegende Struktur. Allerdings waren die Rechnungen nicht im Einklang mit den Messungen von Hiraoka [Hi87] zu bringen, denn die sich dort abzeichnende besondere Stabilität von H_{15}^+ [Hi87] (s. Abb. 3.2) konnte in den Rechnungen [Fa99] nicht reproduziert werden. Diese Rechnungen bestätigen vielmehr die von Paul *et al.* [Pa95] vorgeschlagene Struktur $H_9^+(H_2)_i$ für diese Wasserstoffcluster.

¹ Also einem Gemisch aus ortho- und para-Wasserstoff.

Auch weitere bemerkenswerte Eigenschaften wurden an diesem System festgestellt. So besteht ein Zusammenhang zwischen der Fragmentation von Clustern und der Fragmentation von Atomkernen. Hierbei läßt sich ein Phasenübergang gasförmig-flüssig beobachten [Fa96, Fa97, Fa98]. Desweiteren weist dieser Phasenübergang bei der Fragmentation von Wasserstoffclustern eine negative Wärmekapazität auf, die sich aus der Untersuchung ihrer Fragmentationsdynamik bestimmen läßt [Go01, Go02].

3.1.2 Reaktionsgeschwindigkeit, Ratenkoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten

Da in der folgenden Diskussion viele Begriffe aus der physikalischen Chemie benutzt werden sollen diese zunächst erläutert und erklärt werden [At87].

Reaktionsgeschwindigkeit und Ratenkoeffizienten

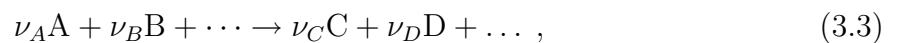
Betrachtet man eine chemische Reaktion



so hängt deren Geschwindigkeit oft von der Temperatur oder anderen Parametern ab. Um dies qualitativ zu beschreiben definiert man die Reaktionsgeschwindigkeit v_j als Änderungsrate der Konzentration, d. h. Teilchenzahl/Volumen, der beteiligten Substanzen $v_j = d[J]/dt$. Für obige Reaktion gilt z. B.

$$\frac{d[C]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} . \quad (3.2)$$

Für eine „kompliziertere“ Reaktion



deren Reaktionsgleichung man auch einfacher darstellen kann²

$$\sum_j \nu_j J = 0 , \quad (3.4)$$

definiert man die Reaktionsgeschwindigkeit besser allgemeiner.

Dazu führt man die Reaktionslaufzahl ξ ein. Schreitet die Reaktion um $d\xi$ voran, so ändern sich die Konzentrationen der beteiligten Substanzen der Edukt-, bzw. der Produktseite

² Hierbei gilt auf der Eduktseite $\nu_j < 0$, auf der Produktseite $\nu_j > 0$.

um

$$\begin{aligned} dn_A &= \nu_A d\xi \\ \dots & \\ dn_C &= \nu_C d\xi \\ \dots & \end{aligned} \quad (3.5)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit definiert man nun als zeitliche Ableitung der Reaktionslaufzahl

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}. \quad (3.6)$$

Diese ist unabhängig von der Substanz, auf die man sich bezieht. Aus

$$dn_j = \nu_j d\xi \quad (3.7)$$

folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\dot{\xi} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt}. \quad (3.8)$$

Das chemische Gleichgewicht

Wir betrachten eine einfache chemische Reaktion



Für die Änderung der Konzentrationen der beteiligten Substanzen gehen wir von dem einfachen Zusammenhang (Reaktion erster Ordnung)

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B] \quad (3.10)$$

aus. Nimmt man weiter an, daß zu Beginn der Reaktion nur A in der Konzentration $[A]_0$ vorhanden ist so gilt immer

$$[A] + [B] = [A]_0. \quad (3.11)$$

Einsetzen in die Differentialgleichung 3.10 ergibt

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0. \quad (3.12)$$

Diese Differentialgleichung erster Ordnung läßt sich einfach lösen und man erhält für den zeitlichen Verlauf der Konzentration $[A]$ (s. Abb. 3.3)

$$[A]_t = [A]_0 \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'}. \quad (3.13)$$

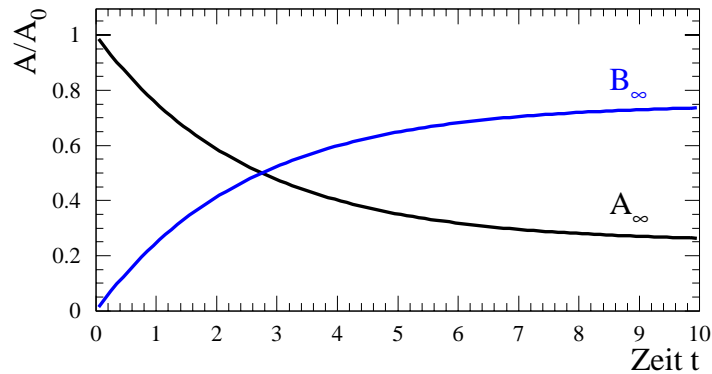


Abbildung 3.3: Einstellung des chemischen Gleichgewichts, berechnet mit Gl. 3.13.

Betrachtet man den Grenzwert langer Zeiten, wenn sich das chemische Gleichgewicht eingestellt hat, so erhält man durch Grenzwertbildung

$$\begin{aligned}
 [A]_{\infty} &= \frac{k'[A]_0}{k+k'} , \\
 [B]_{\infty} &= [A]_0 - [A]_{\infty} = \frac{k[A]_0}{k+k'} .
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c ist definiert durch das Verhältnis der Konzentrationen der Substanzen auf der Produkt- und Eduktseite. Es gilt

$$K_c = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} . \tag{3.15}$$

Einsetzen von Gl. 3.14 in Gl. 3.15 liefert den Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und Ratenkoeffizienten

$$K_c = \frac{\frac{k[A]_0}{k+k'}}{\frac{k'[A]_0}{k+k'}} = \frac{k}{k'} . \tag{3.16}$$

Dies ist eine wichtige Beziehung, denn sie verknüpft die aus den Konzentrationen im Gleichgewicht statisch bestimmte Gleichgewichtskonstante (s. Gl. 3.15) mit den dynamisch bestimmten Ratenkoeffizienten. Wir werden diese Beziehung später verwenden, um die aus den Gleichgewichtskonzentrationen statisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten mit den aus den Ratenkoeffizienten dynamisch bestimmten zu vergleichen. Damit lässt sich prüfen, ob die gemessenen Ratenkoeffizienten plausibel sind und die richtigen Gleichgewichtskonzentrationen liefern.

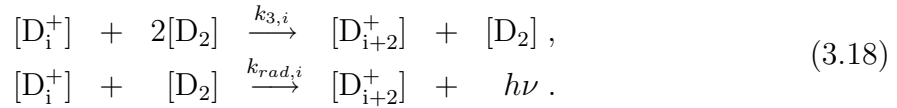
Auch für kompliziertere chemische Reaktionen sowie Folgen von chemischen Reaktionen kann man die gleichen Überlegungen anstellen. Man erhält dann die Beziehung

$$K_c = \frac{k_a k_b \dots}{k'_a k'_b \dots} \quad (3.17)$$

zwischen Gleichgewichtskonstante K_c und den Ratenkoeffizienten k_i, k'_i der Einzelreaktionen a, b, \dots , wenn sich die Gesamtreaktion aus einer Folge von Einzelschritten zusammensetzen läßt.

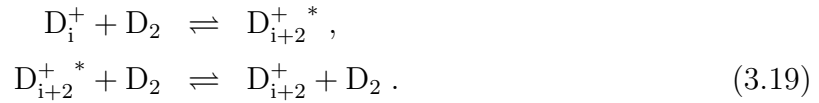
3.1.3 Reaktionsdynamik

Die Bildung von Deuteriumclustern erfolgt bei Teilchenzahldichten $[D_2] \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, wie sie in unseren Experimenten vorlagen, über die möglichen Reaktionspfade [Pa95]



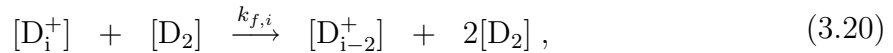
Hierbei ist $k_{3,i}$ der Ratenkoeffizient der ternären Assoziation und $k_{rad,i}$ der Ratenkoeffizient der radiativen Assoziation. Prozesse höherer Ordnung sind vernachlässigbar.

Den Reaktionsablauf kann man als zweistufigen Prozeß darstellen,



Zunächst wird ein angeregter Stoßkomplex D_{i+2}^{+*} gebildet. Dieser kann dann durch einen weiteren Stoß mit einem D_2 -Molekül oder durch Emission eines Photons stabilisiert werden. Diese Prozesse sind jeweils reversibel, so daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten der stabilisierenden und dissoziierenden Prozesse die Geschwindigkeit der Bildung der Deuteriumcluster bestimmt.

Dissoziation von Deuteriumclustern erfolgt über den Stoßprozeß



der durch den binären Ratenkoeffizient $k_{f,i}$ beschrieben werden kann. Dies ist die Umkehrreaktion der ternären Assoziationsreaktion 3.18.

Aus diesem System von Ratengleichungen lässt sich ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen gewinnen, welches die zeitliche Entwicklung der verschiedenen Cluster beschreibt. Dazu führt man [Pa95] *effektive binäre Ratenkoeffizienten* $k_{g,i}$ für die Weiterreaktion des i -ten Clusters durch Assoziation eines Deuteriummoleküls ein

$$k_{g,i} = k_{rad,i} + k_{3,i} [D_2] \quad (3.21)$$

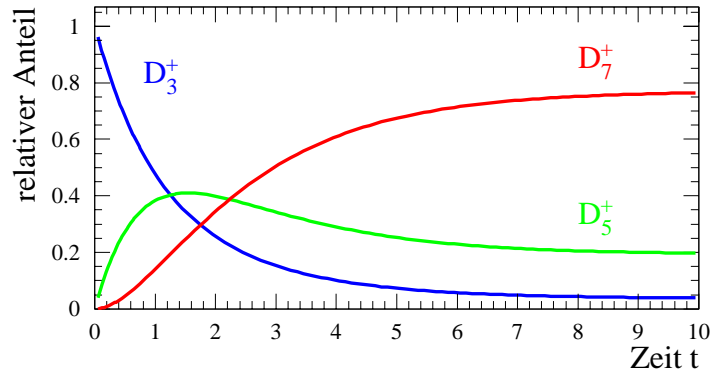


Abbildung 3.4: Mit Mathematica berechnete Lösung der Differentialgleichungen 3.22 der Bildung und Fragmentation von Deuteriumclustern für ein System aus D_3^+ , D_5^+ und D_7^+ .

Für die Berechnung wurden die folgenden Parameter verwendet: $k_{3,3} = 0.8 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{f,3} = 0 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3,5} = 0.6 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{f,5} = 0.15 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3,7} = 0 \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{f,7} = 0.15 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, sowie eine Deuteriumteilchendichte $n_{D_2} = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

und erhält Differentialgleichungen der Form

$$\frac{1}{[D_2]} \frac{d}{dt} [D_i^+] = k_{g,i-2} [D_{i-2}^+] + k_{f,i+2} [D_{i+2}^+] - k_{g,i} [D_i^+] - k_{f,i} [D_i^+] . \quad (3.22)$$

Beschränkt man sich auf ein System aus den drei Deuteriumclustern D_3^+ , D_5^+ und D_7^+ , und löst das sich ergebende System der Differentialgleichungen, so kann man bereits die zugrundeliegenden Mechanismen erkennen (s. Abb. 3.4).

Der Reaktionsablauf beginnt mit dem Abbau von D_3^+ durch die Bildung von D_5^+ . D_5^+ wird zunächst zu D_7^+ abgebaut, dann verlangsamt sich der Abbau durch die Rückreaktion $D_7^+ \rightarrow D_5^+$ und ein Gleichgewicht stellt sich ein. Dies führt auch dazu, daß sich die Bildung von D_7^+ verlangsamt.

Aus den relativen Anteilen der einzelnen Deuteriumcluster im Gleichgewicht lassen sich Gleichgewichtskonstanten bestimmen und mit den aus den Ratenkoeffizienten berechneten vergleichen (s. Abschn. 3.1.2). Man erhält exemplarisch mit den relativen Anteilen der Deuteriumcluster D_3^+ und D_5^+ im Gleichgewicht

$$K_{3,5} = \frac{[D_5^+]_{\infty}}{[D_3^+]_{\infty} \cdot [D_2]} \approx \frac{0.2}{0.04 \cdot 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}} = 5.0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 . \quad (3.23)$$

Aus den Ratenkoeffizienten ergibt sich in Übereinstimmung damit

$$K_{3,5} = \frac{k_{3,3}}{k_{f,5}} = \frac{0.8 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}}{0.15 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}} = 5.3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 . \quad (3.24)$$

3.2 Experimentelles Vorgehen

Zur Untersuchung der Bildung von Deuteriumclustern werden in der Speicherionenquelle D_3^+ -Moleküllionen erzeugt (s. Abschn. 1.3.1), anschließend mit kleinen Spannungen in die 22-Pol Hochfrequenzfalle transportiert, und dort für variable Zeiten in Deuteriumpuffergas gespeichert (s. Abschn. 2.2.1, 2.2.2). Während des Aufenthalts in der Falle stoßen die D_3^+ -Moleküllionen mit den Puffergasmolekülen zusammen. Es kann zur Assoziation eines D_2 -Moleküls oder durch sukzessive Reaktionen zur Anlagerung mehrerer D_2 -Moleküle kommen. Andererseits können durch diese Stöße auch wieder D_2 -Moleküle aus dem Cluster entfernt werden. Bei langen Speicherzeiten wird sich daher eine Gleichgewichtsverteilung einstellen (s. Abb. 3.4).

Die Moleküllionen können nach verschiedenen Speicherzeiten aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle extrahiert und im zweiten Quadrupol massenanalysiert werden (s. Abschn. 1.3.4 und 2.1.3). Anschließend werden die Ionen mit dem Dalydetektor gezählt (s. Abschn. 1.3.5 und 2.2.3), so daß man die Massenverteilung in der 22-Pol Hochfrequenzfalle bestimmen kann.

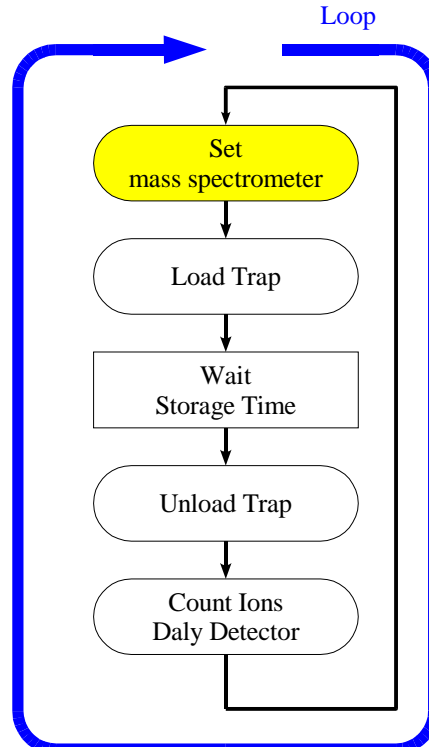


Abbildung 3.5: Programmablauf Massenscan.

3.2.1 Nachweis der Bildung von Deuteriumclustern - Massenscan

Experimenteller Ablauf

Der Ablauf von Experimenten mit der Tieftemperatur-Ionenfalle wird über ein LabVIEW-Programm gesteuert, das im Rahmen dieser Arbeit kontinuierlich weiterentwickelt wurde. Beim Massenscan (schematischer Programmablauf s. Abb. 3.5) wird bei festgehaltener Speicherzeit der D_3^+ -Molekülionen in der Hochfrequenzfalle die Massenverteilung der Reaktionsprodukte gemessen. Die folgenden Parameter lassen sich dabei an der Apparatur einstellen, um die Clusterbildung bei unterschiedlichen Bedingungen zu untersuchen:

- Die Temperatur der Falle läßt sich im Bereich von 12–100 K regeln. Dazu wird eine Kapton-Heizfolie verwendet, die direkt mit der Kupfergrundplatte der Falle verbunden ist. Die Messungen wurden ohne Verwendung dieser Heizfolie und somit bei der tiefsten, mit dem Kaltkopf erreichbaren Temperatur durchgeführt.
- Die Puffergasdichte in der Falle (bestimmt nach Gl. 3.49 in Kap. 3.4.1) kann im Bereich $1 \cdot 10^{13}$ – $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ variiert werden. Prinzipiell sind höhere Teilchenzahldichten möglich, allerdings möchte man die Belastung der Turbopumpen durch den Gasfluß gering halten. Eine Teilchenzahldichte im Bereich 10^{14} cm^{-3} hat sich als guter Kompromiß aus Zeitskala für die Clusterbildung, die druckabhängig ist, und Speicherlebensdauer in der Falle erwiesen. Daher wurden sämtliche Messungen bei dieser Puffergasdichte durchgeführt.
- Die Speicherzeit der Molekülionen in der Falle läßt sich im Bereich von 1ms bis hin zu mehreren Sekunden variieren. Eine obere Grenze wird dabei durch die Speicherlebensdauer der Molekülionen in der Falle gesetzt, die durch die Dichte und Zusammensetzung des Hintergrundgases bestimmt wird.

Speicherlebensdauer von D_3^+ -Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle

Um die Speicherlebensdauer der D_3^+ -Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle zu bestimmen wird Helium als Puffergas verwendet. Durch Stöße mit den Heliummolekülen werden die D_3^+ -Molekülionen auf die Temperatur der Falle gekühlt. Chemische Reaktionen, die D_3^+ -Molekülionen aus der Falle entfernen können, treten nur mit dem Hintergrundgas auf. Reaktive Stöße mit Helium finden nicht statt (aus diesem Grund wird auch Helium für die Puffergaskühlung bei der Nutzung am Speicherring verwendet). In Abhängigkeit von der Heliumteilchenzahldichte in der Falle, dem Wasserstoffdruck und

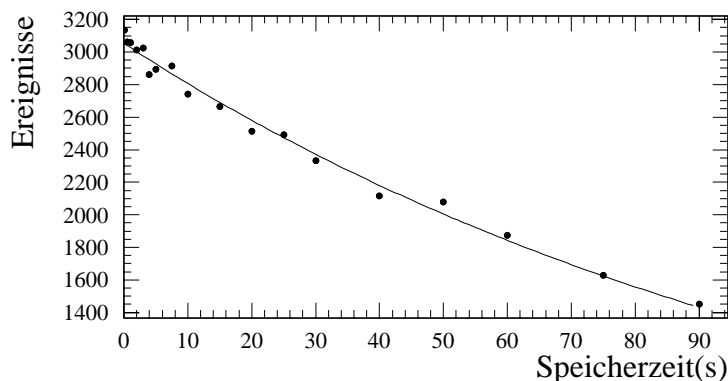


Abbildung 3.6: Speicherlebensdauer von D_3^+ -Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle. Die D_3^+ -Molekülionen werden dazu in Heliumpuffergas mit einer Teilchenzahldichte von ca. $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ in der Falle gespeichert. Somit ließ sich eine mittlere Lebensdauer von ca. 120 s erreichen (durchgezogene Linie). Die Quelle wurde dabei mit einem Filamentstrom von 4.06 A und einem Wasserstoffdruck (abgelesen an der ersten Meßröhre) von $2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ betrieben.

dem Filamentstrom in der Quelle lässt sich die Lebensdauer der Molekülionen in der Falle bestimmen, indem man mit dem Dalydetektor die Zahl der nach unterschiedlichen Speicherzeiten aus der Falle extrahierten Molekülionen misst. Wichtig ist dabei, daß bei einer Meßreihe die Quellenbedingungen nicht geändert werden, denn diese bestimmen neben der Anfangszahl der gespeicherten Ionen auch weitestgehend die Menge und Zusammensetzung des Hintergrundgases in der Falle. Das verwendete Puffergas wird nämlich bereits vor dem Einlaß in die Falle auf 13 K gekühlt, so daß vorhandene Verunreinigungen ausfrieren (s. Abschn. 2.2.1). Die wesentlichen Verunreinigungen, welche die Lebensdauer der gespeicherten Molekülionen in der Falle bestimmen, stammen somit aus der Speicherionenquelle. Die Temperatur in dieser Quelle hängt empfindlich vom Filamentstrom ab, auch der Wasserstoffdruck hat einen (wenn auch kleineren) Einfluß auf die Temperatur, denn durch den Wasserstoffgasfluß wird die Quelle in gewissem Maße gekühlt. Bei Temperaturen von ca. 200°C , die in der Quelle herrschen, dampfen Wasser und andere Stoffe von den Oberflächen ab und verteilen sich in der Apparatur, so daß sie auch in die Falle gelangen können. Eine Änderung der Temperatur der Quelle ändert nichtlinear die Abdampftrate dieser Stoffe und beeinflusst somit stark die Restgaszusammensetzung.

Bei niedrigen Puffergasdrücken in der Falle ließ sich eine mittlere Lebensdauer von bis zu 120 s erreichen (s. Abb. 3.6). Bei weiteren Messungen, bei denen die Quelle bei ähnlichen Bedingungen betrieben wurde und die Heliumpuffergasdichte in der Falle der typischen Deuteriumdichte während der Messungen der Bildung von Deuteriumclustern entsprach,

ergaben sich Speicherlebensdauern der D_3^+ -Molekülionen von ca. 30 s. Die Speicherlebensdauer der Molekülionen bei der Speicherung in Deuterium sollte daher in der gleichen Größenordnung liegen, denn die Verunreinigungen, welche die Lebensdauer bestimmen, stammen hauptsächlich aus der Ionenquelle. Die Lebensdauer der Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle liegt somit deutlich über der Speicherzeit von ca. 1 s in der Falle, die für die Einstellung des chemischen Gleichgewichts bei der Bildung von Deuteriumclustern benötigt wird.

Erster Nachweis von Deuteriumclustern in unserer Apparatur

Speichert man die D_3^+ -Molekülionen in Deuteriumpuffergas und weist die im zweiten Quadrupol massenselektierten Molekülionen mit dem Dalydetektor nach (s. Abschn. 1.3.4, 1.3.5 und 2.2.3) erhält man ein Massenspektrum (s. Abb. 3.7), dem man die Anteile der verschiedenen Reaktionsprodukte bei dieser festen Speicherzeit entnehmen kann.

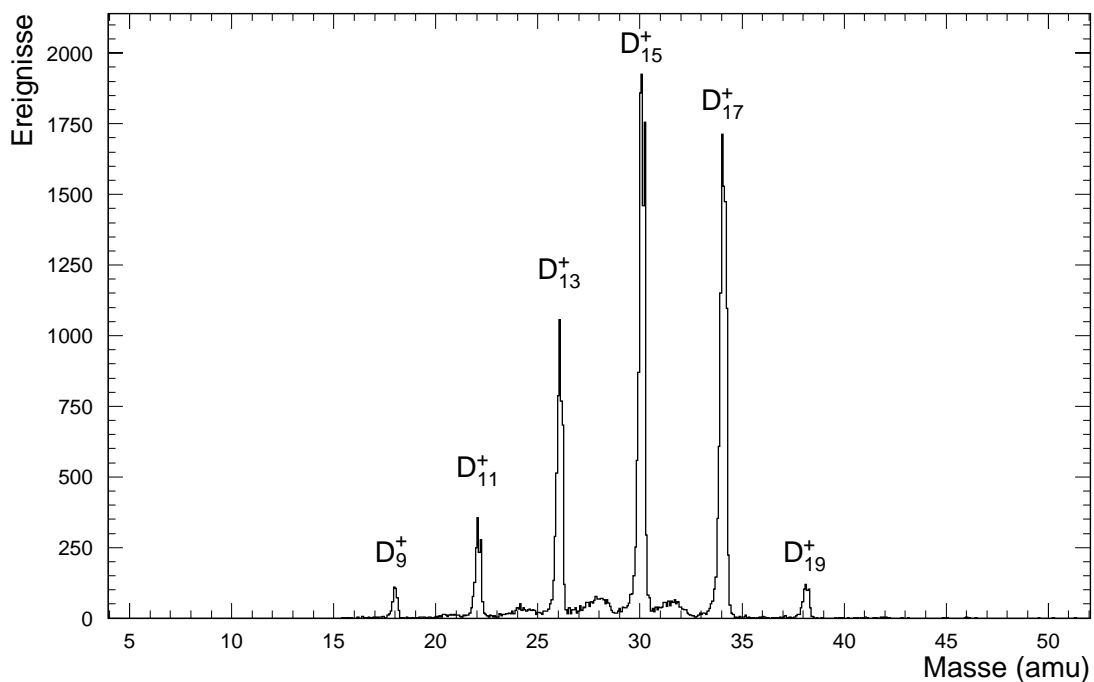


Abbildung 3.7: Typisches Massenspektrum der Deuteriumcluster bei einer Speicherzeit von 1s, aufgenommen mit hoher Auflösung des Massenspektrometers (Einstellungen am Massenspektrometer: $Resolution=5.0$, $\Delta M=0$).

Deutlich tritt die Trennung der dominierenden Peaks um 4 amu, entsprechend der Masse eines Deuteriummoleküls, heraus. Die Deuteriumcluster D_{15}^+ und D_{17}^+ dominieren bei den Bedingungen unserer Experimente das Massenspektrum im Gleichgewicht.

Ähnlich wie von Paul *et al.* [Pa95] bei Wasserstoffclustern $\text{H}_3^+(\text{H}_2)_n$ beobachtet, liegt das Maximum der Gleichgewichtsverteilung bei einer Temperatur von ca. 13 K bei D_{15}^+ und D_{17}^+ . Insgesamt ließen sich Deuteriumcluster bis zu einer Masse von 38 oder teils sogar 42, entsprechend $\text{D}_3^+(\text{D}_2)_8$ und $\text{D}_3^+(\text{D}_2)_9$ beobachten (s. Abb. 3.7).

Das Gleichgewicht stellt sich bei einer Puffergasdichte von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar $\simeq 1.3 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ und bei einer Temperatur von ca. 13 K nach 500–1000 ms ein. Messungen bei längeren Speicherzeiten zeigten keine Veränderungen der Massenspektren, was bei den später beschriebenen Messungen der Zeitverläufe der Clusterbildung auch bestätigt wurde.

Die Trennung der das Spektrum dominierenden Peaks um jeweils vier atomare Masseneinheiten (s. Abb. 3.7) entspricht der Masse eines Deuteriummoleküls und steht in Einklang mit der angenommenen sukzessiven Anlagerung von Deuteriummolekülen an den Deuteriumcluster.

Zusätzlich treten um ca. zwei Masseneinheiten verschobene kleinere und breitere Peaks auf. Diese sind möglicherweise auf Verunreinigungen des verwendeten Deuteriums mit normalem Wasserstoff zurückzuführen. Die Reinheit des verwendeten Deuteriums beträgt 99%. Wird an D_3^+ statt eines Deuterium- auch ein Wasserstoffmolekül angelagert, ergibt dies einen zusätzlichen Peak im Massenspektrum, der um zwei Masseneinheiten nach unten verschoben ist.

Bei Temperaturen von ca. 200°C in der Speicherionenquelle ist der Isotopenaustausch von H_3^+ nach D_3^+ nicht so stark ausgeprägt wie bei niedrigen Temperaturen, bei denen der Deuteriumanteil aus energetischen Gründen³ stark überhöht ist. Daher ist anzunehmen, daß aus der Quelle auch ein kleiner Anteil an D_2H^+ kommen wird⁴. Lagert sich an diese D_2H^+ -Moleküle ein H_2 -Molekül an, erhält man einen um drei atomare Masseneinheiten nach unten verschobenen Peak.

Die beiden Massen können allerdings vom Massenspektrometer nicht getrennt werden (s. Abb. 3.7). Bei einem Quadrupolmassenspektrometer haben die Peaks eine zu kleineren Massen hin stets flacher auslaufende Flanke als zu größeren. Überlappt sich diese mit einem benachbarten Massenpeak kann dies zu einer Verbreiterung führen. Desweiteren könnte die Transmissionseffizienz des Quadrupolmassenspektrometers zu Satellitenpeaks der einzelnen Massen führen. Somit würde ein instrumenteller Effekt die kleinen Peaks verbreitern, bzw. verursachen.

Um die Herkunft der kleinen Peaks zu klären, sollte nach Möglichkeit reineres Deute-

3 Beginnt man mit H_3^+ und tauscht sukzessive ein Wasserstoff- gegen ein Deuteriumatom aus, so gewinnt man bei jedem ausgetauschten Atom eine Energie von ca. 200 K.

4 Dies kann man an Abb. 3.8, aufgenommen nach 10 ms Speicherzeit in der Hochfrequenzfalle, erkennen. Der Peak von D_3^+ ist deutlich nach links zu kleineren Massen hin verbreitet. Dies kann auf einen kleinen Anteil an D_2H^+ hindeuten.

rium mit einem kleineren Wasserstoffanteil verwendet werden. Verschwinden die Peaks dann, wären sie wohl auf Verunreinigungen des Deuteriums durch normalen Wasserstoff zurückzuführen.

Abblocken von Wasser aus der Quelle

Außerdem tritt unter bestimmten Bedingungen auch der durch deuterierte Hydroxoniumionen (D_3O^+) und Isotopomere verursachte Peak bei Masse 20–22 heraus (s. Abb. 3.8). Das Wasser in der Quelle stammt vom Belüften der Apparatur für Einbau und Transport und läßt sich nur sehr schwer abpumpen, da die Apparatur bisher nicht ausgeheizt wurde⁵. Außerdem ist die Quelle nur über eine ca. 3 mm große Auslaßöffnung für die Molekülonen mit der restlichen Apparatur verbunden, was das Abpumpen zusätzlich erschwert.

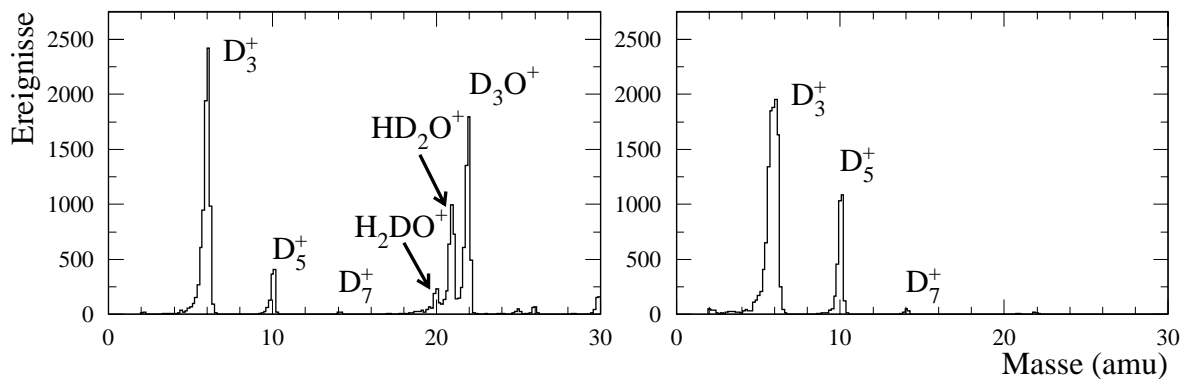


Abbildung 3.8: Exemplarische Massenspektren nach 10ms Speicherzeit in der Falle.

Beim linken Bild ist deutlich der durch deuterierte Hydroxoniumionen aus der Quelle verursachte Peak bei Masse 20–22 zu erkennen. Durch Anlegen einer kleinen DC-Spannung von 0.25–0.35 V zwischen den beiden Ästen der Hochfrequenz am ersten Quadrupol ließen sich diese aus der Quelle stammenden Ionen abblocken, so daß sie nicht mehr in die Falle gelangen und die Spektren verfälschen konnten (rechtes Bild).

Da die Hydroxoniumionen (D_3O^+) in der Falle durch reaktive Stöße mit Deuteriumpuffergas die Spektren verfälschen⁶, wurde versucht das Wasser aus der Quelle bereits im ersten Quadrupol, der als „Ion-Guide“ betrieben wird, abzublocken. Dies gelang durch Anlegen einer DC-Spannung von 0.25–0.35 V zwischen den beiden Ästen der Hochfrequenz am ersten Quadrupol. Der Quadrupol wird dadurch als Massenspektrometer betrieben, allerdings weit weg vom kritischen Bereich (s. Abschn. 2.1.3). Dennoch reicht diese kleine

⁵ Das Ausheizen würde durch den eingebauten Kaltkopf erschwert.

⁶ Auch an die Hydroxoniumionen können sich ein oder mehrere Deuteriummoleküle anlagern.

DC-Spannung aus, um große Massen abzublocken, während die D_3^+ -Molekülonen durchgelassen werden.

Stabilität der Deuteriumcluster

Die Molekülonen werden mit Spannungen von ca. -2 V aus der Falle extrahiert. Im zweiten Quadrupol, durch den sie sich dabei bewegen, herrscht eine deutlich niedrigere Deuteriumteilchendichte als in der 22-Pol Hochfrequenzfalle. Dennoch könnte es zu Stößen, die zur Fragmentation führen, kommen. Dies würde die gemessene Massenverteilung verändern, so daß diese nicht mehr die Reaktionsprodukte aus der Falle repräsentiert. Die Fragmentationsrate der Deuteriumcluster sollte von der Energie der Molekülonen beim Stoß mit den Puffergasmolekülen abhängen. Greift man vorweg und verwendet die bei diesen Experimenten bestimmten Fragmentationsratenkoeffizienten in der Größenordnung 10^{-12} – $10^{-14}\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (s. Abschn. 3.4.1) so sieht man, daß es bei den verwendeten Puffergasdichten in der Falle $\approx 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ zu einer Fragmentation pro 10–1000 ms kommt. Im zweiten Quadrupol, der zur Massenselektion verwendet wird, haben die Molekülonen eine höhere Energie von ca. 2 eV , was zu einem Ansteigen des Fragmentationsratenkoeffizienten führen könnte. Allerdings ist die Deuteriumteilchendichte im zweiten Quadrupol deutlich kleiner als im Kupfergehäuse der 22-Pol Hochfrequenzfalle, was die Stoßrate verringert.

Da experimentell kein Einfluß der Energie der Deuteriumcluster im zweiten Quadrupol⁷ auf die Massenspektren festgestellt werden konnte, scheint die Fragmentation der Deuteriumcluster während der Extraktion aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle vernachlässigbar zu sein.

Zeitlicher Verlauf beim Massenscan

Auch bei einem kompletten Massenscan kann man den zeitlichen Verlauf der Bildung von Deuteriumclustern betrachten (s. Abb. 3.9). Dabei ist deutlich zu erkennen, wie der Anteil von anfangs ausschließlich vorhandenem D_3^+ schnell abnimmt und die schwereren Deuteriumcluster $D_3^+(D_2)_n$ entstehen. Bemerkenswerterweise besitzen die zu späteren Zeiten noch signifikant vorhandenen Deuteriumcluster alle ≥ 9 Deuteriumatome ($D_n^+, n \geq 9$). Außerdem läßt sich die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes beobachten. Dies führt zu der Idee, die zeitliche Entwicklung der Massenverteilung zu untersuchen und Ratenkoeffizienten für die entsprechenden Bildungs- und Dissoziationsreaktionen (Gl. 3.18 und

⁷ Die Energie der Molekülonen kann durch Änderung des DC-Potentials unter dem zweiten Quadrupol eingestellt werden.

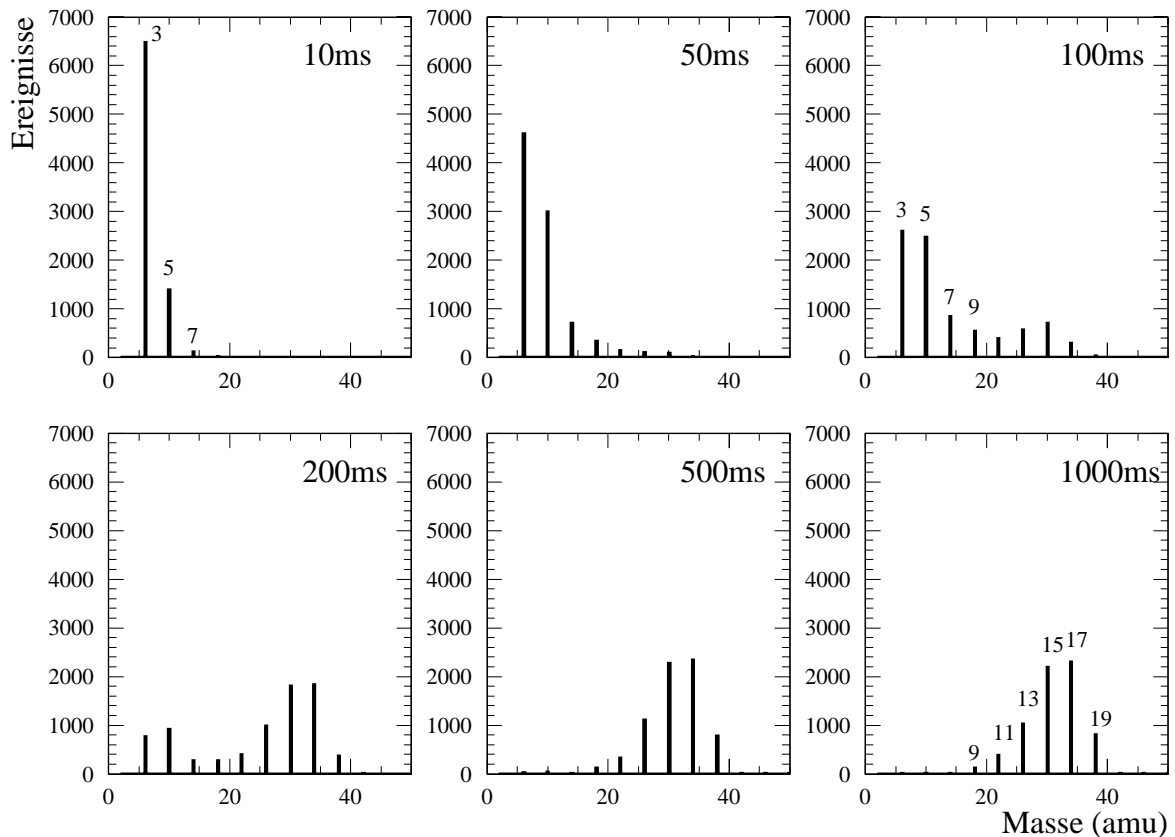


Abbildung 3.9: Zeitliche Entwicklung des Massenspektrums.

Deutlich ist zu erkennen, wie die aus der Quelle kommende D_3^+ -Molekülonen bereits nach 10 ms Speicherzeit teilweise zu D_5^+ und D_7^+ weiterreagiert haben. Nach ca. 500 ms hat sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt, längere Speicherzeiten ändern die Massenverteilung nicht mehr. Allerdings wurde hier kein kompletter Massenscan durchgeführt, sondern das Massenspektrometer direkt auf die Massenwerte der Deuteriumcluster eingestellt.

3.20 auf S. 36) zu bestimmen.

Allerdings verwendet man für diese Messungen ein anderes, im folgenden Kapitel beschriebenes Meßprogramm (s. Abb. 3.10), denn die Aufnahme eines komplettes Massenspektrums ist sehr zeitaufwendig. Man stimmt nun das Massenspektrometer nicht mehr in kleinen Schritten über den gesamten Massenbereich von 0 bis 50 amu durch, sondern mißt die Ionenzahl in der Falle nur noch bei den Massen der Deuteriumcluster. Zusätzlich wird die Auflösung des Massenspektrometers herabgesetzt, um breitere Peaks zu haben und sicherzustellen, daß man die maximale Ionenzahl bei dieser Masse bestimmt. Würde man mit der hohen Auflösung messen, bestünde die Gefahr bei einzelnen Peaks nicht das Maximum zu treffen und somit nicht die volle Ionenzahl nachzuweisen Dies würde die re-

lativen Anteile der einzelnen Deuteriumcluster verfälschen. Gleichzeitig beschleunigt dies die Messung enorm, anstatt (je nach gewünschter Auflösung des Spektrums) 700 oder 1400 Schritten sind jetzt nur noch 12 Massen zu messen.

3.2.2 Zeitlicher Verlauf der Bildung von Deuteriumclustern

Verlauf der Messung

Um Ratenkoeffizienten der einzelnen Reaktionsschritte zu bestimmen, mißt man die Massenverteilung für verschiedene Speicherzeiten (typisch 10–1000 ms). Dazu verwendet man den in Abb. 3.10 schematisch dargestellten Programmablauf, der vom Steuerprogramm unter LabVIEW vorgegeben wird. Dabei wird zunächst das Massenspektrometer wie bereits beschrieben direkt auf die Folge der Deuteriumclustermassen 6, 10, 14, ... amu, entsprechend D_i^+ , $i=3, 5, 7, \dots$, eingestellt und die jeweilige Anzahl der bei dieser Speicherzeit aus der Falle extrahierten Deuteriumcluster-Molekülonen bestimmt. Anschließend wird vom Steuerprogramm in einer äußeren Schleife die Speicherzeit variiert. Dies wird so lange wiederholt, bis eine ausreichende Datenmenge gesammelt ist. Typische Runs wurden dabei über ca. 1–2 Stunden bei konstant gehaltenen Bedingungen durchgeführt.

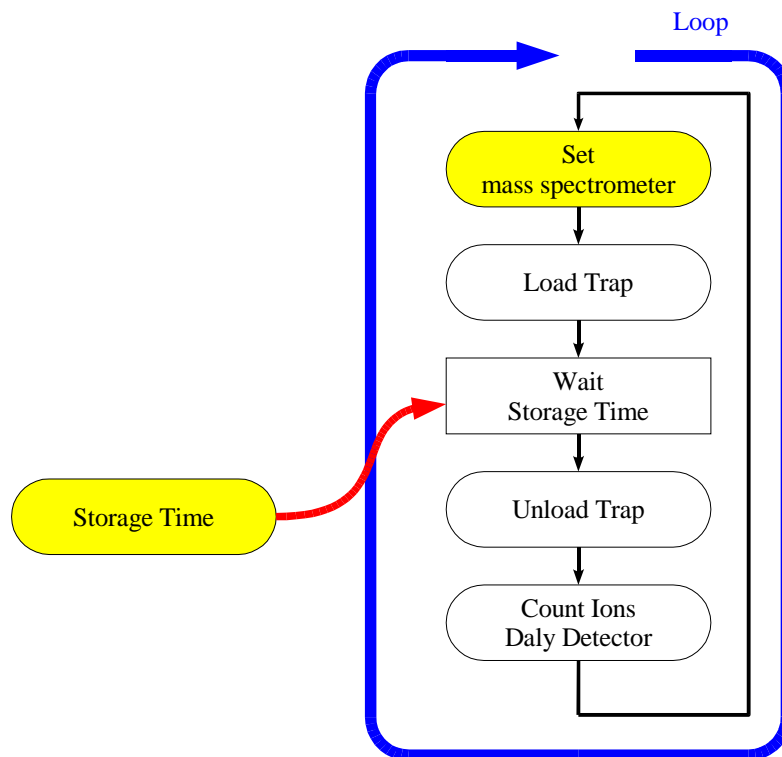


Abbildung 3.10: Programmablauf TimeEvolution.

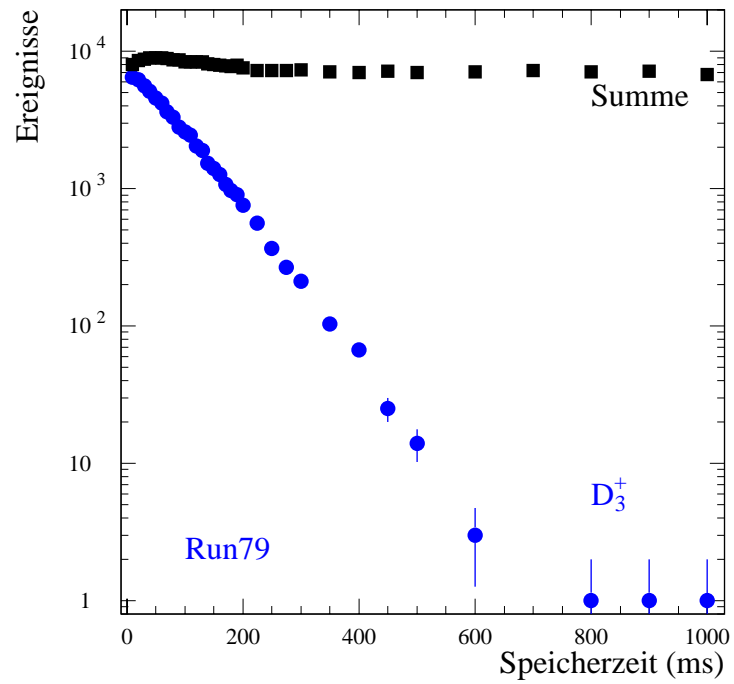


Abbildung 3.11: Gemessene Ereignisse D_3^+ mit Summe aller Ereignisse Run 79.

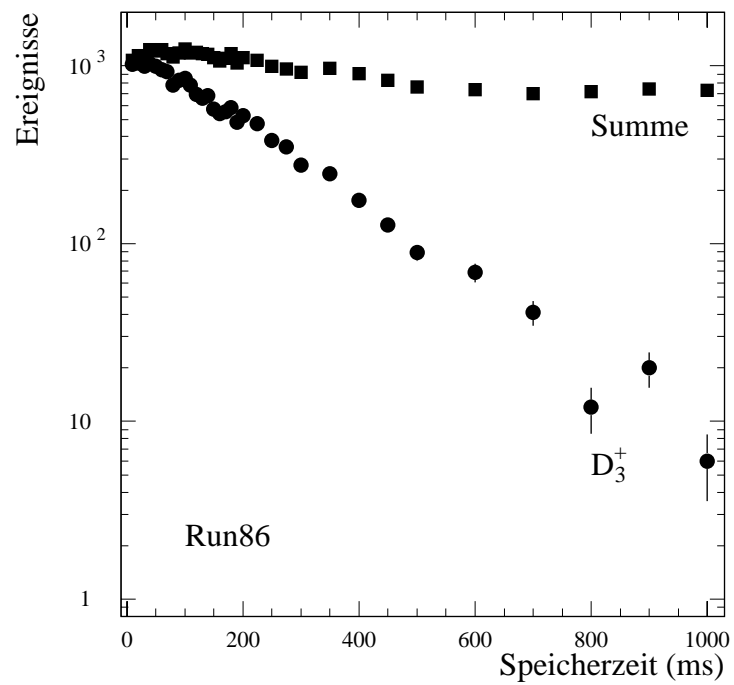


Abbildung 3.12: Gemessene Ereignisse D_3^+ mit Summe aller Ereignisse Run 86.

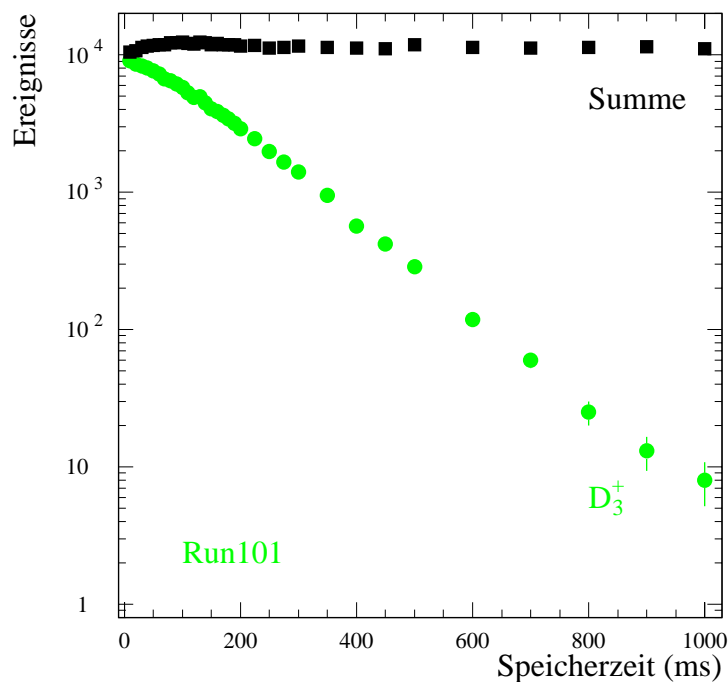


Abbildung 3.13: Gemessene Ereignisse D_3^+ mit Summe aller Ereignisse Run 101.

Bestimmung relativer Anteile der einzelnen Deuteriumcluster-Molekülionen

Um Daten aus verschiedenen Runs miteinander vergleichen zu können und die Simulation zu vereinfachen (Anfangsbedingungen), betrachtet man anstatt der Anzahl der nachgewiesenen Ionen einer Masse die *relativen Anteile* der einzelnen Deuteriumcluster. Dazu wird die Summe aller nachgewiesenen Deuteriumcluster bestimmt und auf diese normiert. Dabei ist wichtig, daß sich die Summe nur wenig mit der Speicherzeit verändert. Dies ist ein Indiz dafür, daß alle Deuteriumcluster unabhängig von ihrer Größe mit der gleichen Effizienz aus der Falle extrahiert werden, und daß die maximale Speicherzeit kleiner ist als die Lebensdauer der Molekülionen in der Hochfrequenzfalle.

In der Praxis weicht die Summe geringfügig von einer Konstanten ab (s. Abb. 3.11, 3.12 und 3.13). Die Zunahme der Summe in den ersten 20–50 ms ist auf Phasenraumeffekte zurückzuführen. Gekühlte Ionen werden besser extrahiert, was die Zhtrate erhöht. Die anschließende leichte Abnahme ist in den verschiedenen Runs unterschiedlich stark ausgeprägt und scheint mehrere Ursachen zu haben. Zum einen mag unsere Extraktionsgeometrie nicht so gut gewählt sein, daß alle Deuteriumcluster-Molekülionen unabhängig von ihrer Masse mit der gleichen Effizienz aus der Falle extrahiert werden. Diese Vermutung wird v. a. dadurch unterstützt, daß die Abnahme der Summe durch Veränderung

der Spannungen der Extraktionselektroden beeinflußt werden konnte. Völlig beseitigen ließ sie sich allerdings auch durch zeitaufwendiges Optimieren nicht. Weiterhin ließ sich eine Vergrößerung dieser Abnahme mit der Laufzeit des Kaltkopfes beobachten. Dies ist möglicherweise durch auf den Fallenerflächen ausfrierendes Restgas, das sich durch auftreffende Ionen auflädt und durch kleine Spannungen die Feldverteilung beeinflußt, bedingt. Ähnliche Effekte konnten auch bei der Vorbereitung der Speicherringmessungen beobachtet werden, wobei hierbei der Restgasdruck um einen Faktor 2–4 höher war. Mit zunehmender Laufzeit des Kaltkopfes sank die Transmission des Ionenstrahls durch die Falle, bis diese für die Ionen völlig unpassierbar war.

Als Ergebnis erhält man Zeitverläufe für die Anteile der verschiedenen Deuteriumcluster. Diese kann man mit den Ergebnissen einer Simulation mithilfe des in dieser Arbeit auf der Basis von [Pa95] entwickelten Modells (s. Kap.3.3) vergleichen (s. Abb. 3.14, 3.15, 3.16).

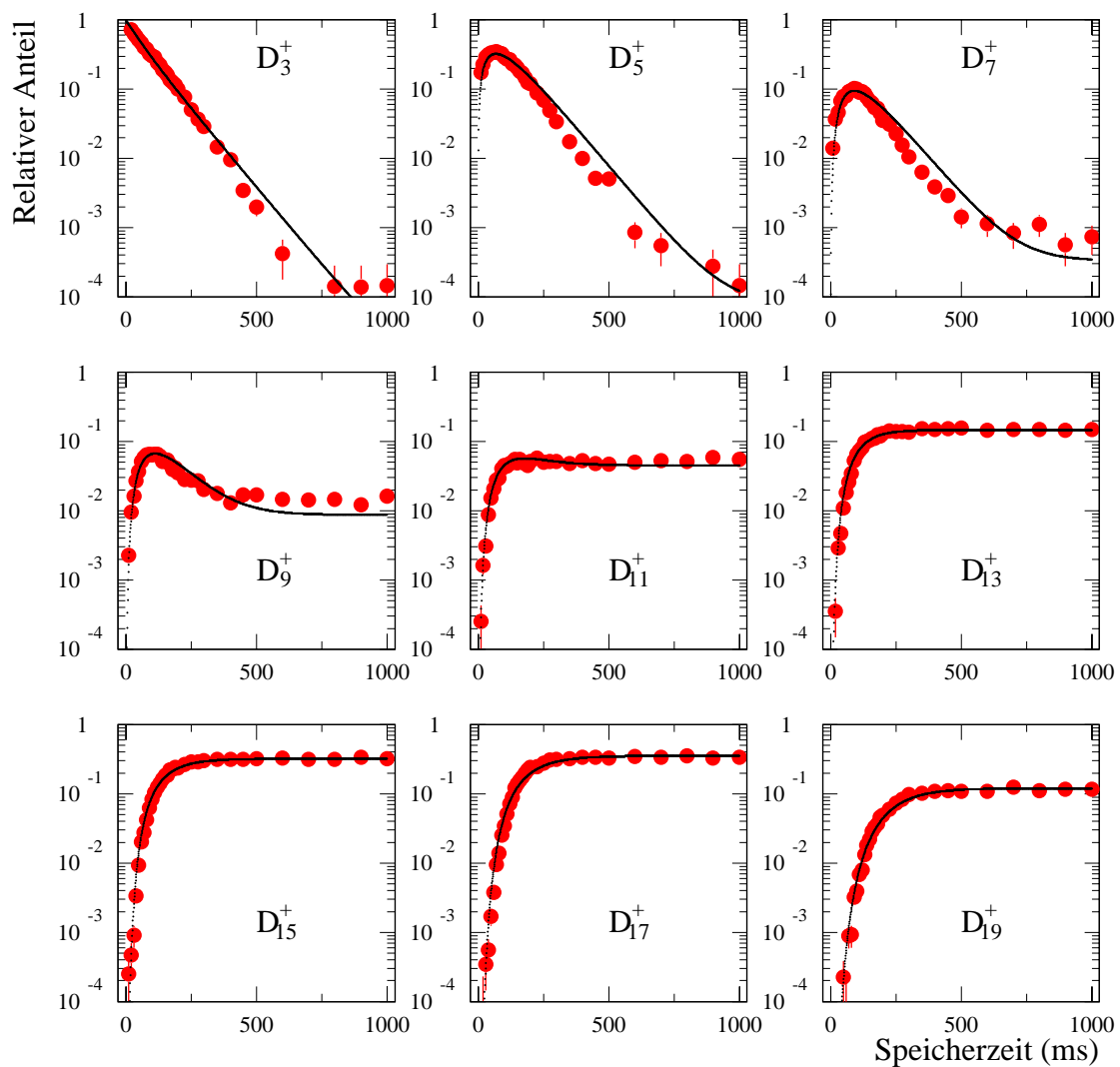


Abbildung 3.14: Gemessene relative Anteile von Deuteriumclustern, normiert auf die Summe der beobachteten Deuteriumcluster ($D_3^+ - D_{19}^+$), für Run 79. Die schwarze Linie zeigt einen Fit mit dem in Abschn. 3.3 entwickelten Modell.

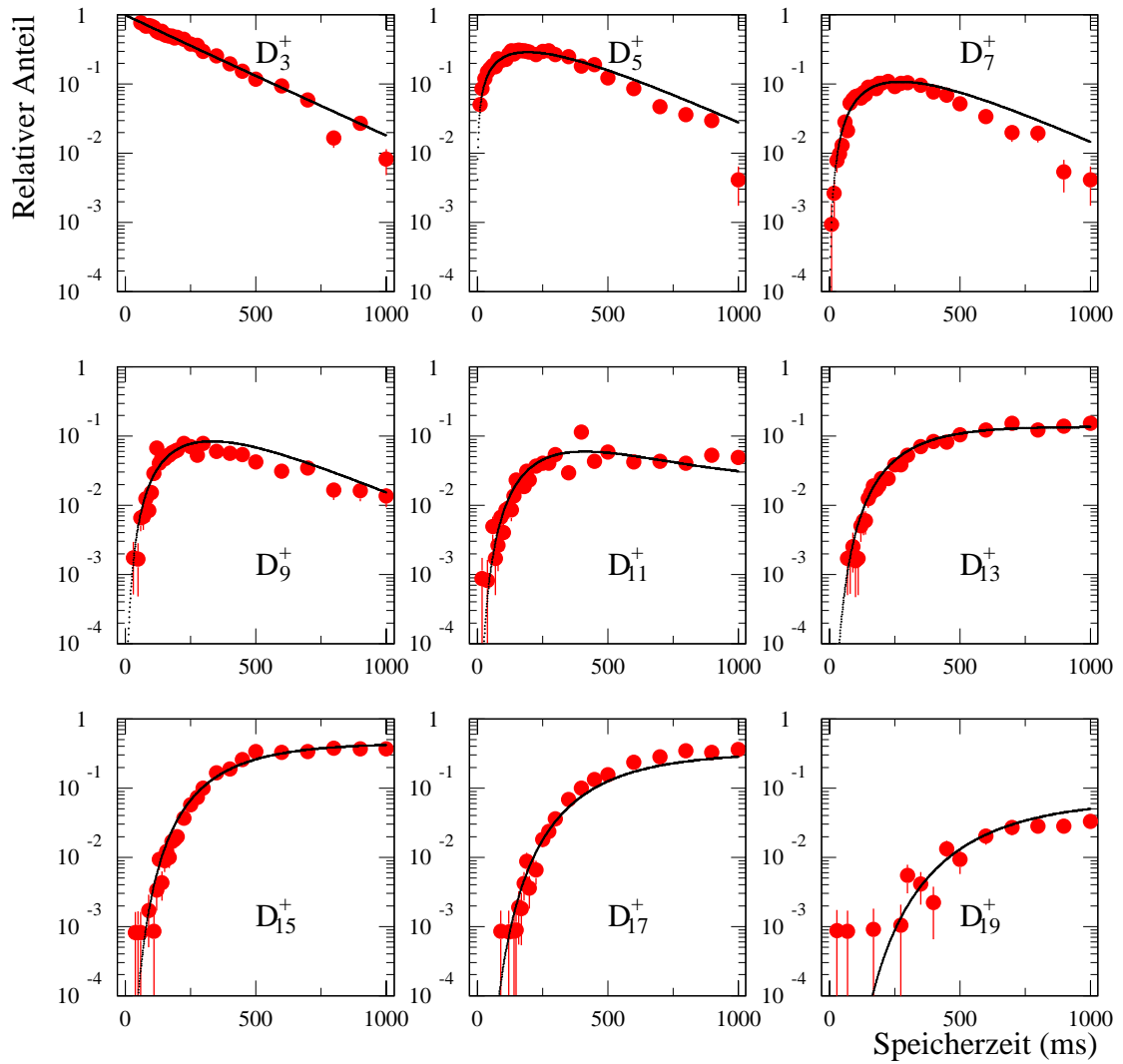


Abbildung 3.15: Gemessene relative Anteile von Deuteriumclustern, normiert auf die Summe der beobachteten Deuteriumcluster ($D_3^+ - D_{19}^+$), für Run 86. Die schwarze Linie zeigt einen Fit mit dem in Abschn. 3.3 entwickelten Modell.

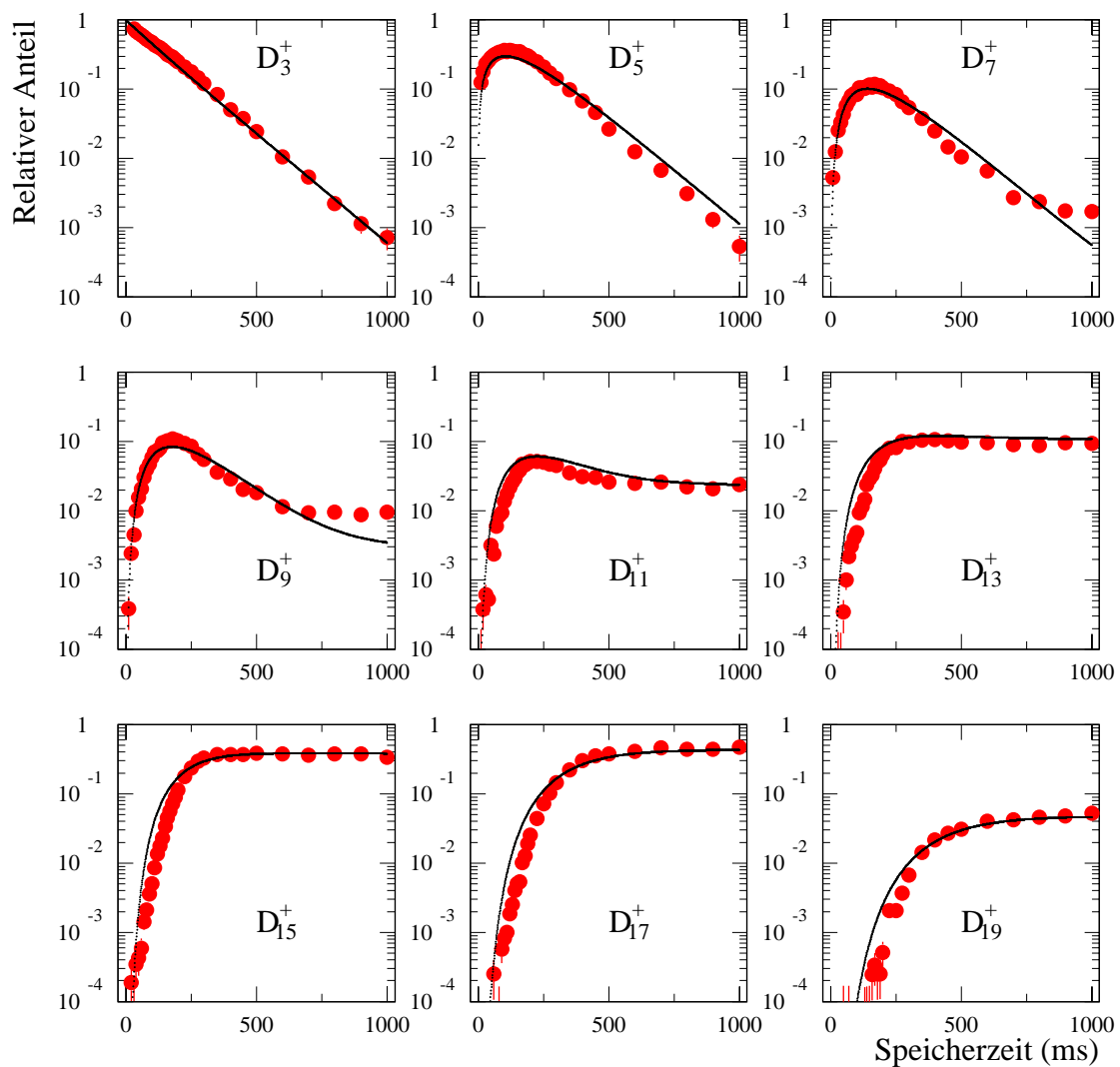


Abbildung 3.16: Gemessene relative Anteile von Deuteriumclustern, normiert auf die Summe der beobachteten Deuteriumcluster ($D_3^+ - D_{19}^+$), für Run 101. Die schwarze Linie zeigt einen Fit mit dem in Abschn. 3.3 entwickelten Modell.

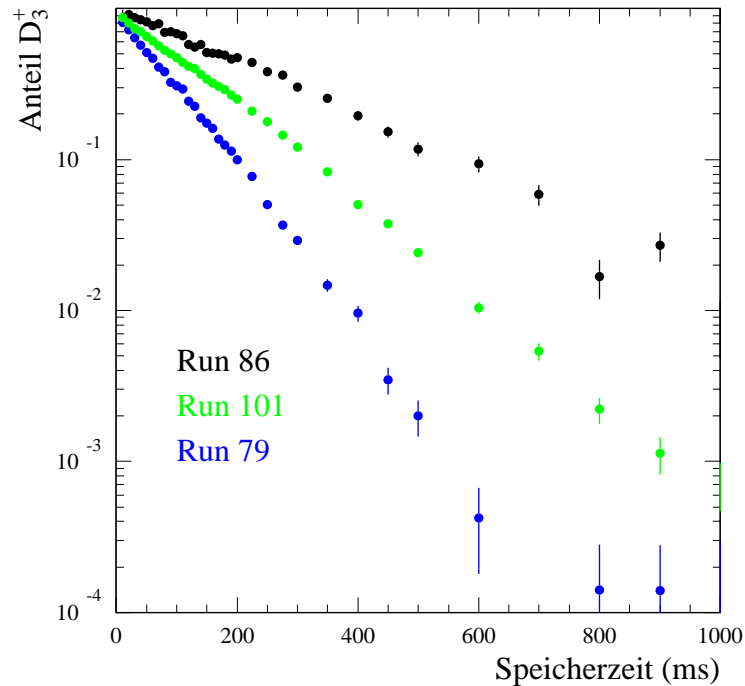


Abbildung 3.17: Zeitverlauf der Vernichtung von D_3^+ für verschiedene Runs.

Ein erster Blick auf die zeitlichen Verläufe der Clusterentwicklung

Betrachtet man die gemessenen Verläufe der Deuteriumclusteranteile für verschiedene Runs, so fallen sogleich die unterschiedlichen Zeitverläufe auf. Besonders deutlich zu erkennen ist dies an der schnelleren Vernichtung von D_3^+ (siehe Abb. 3.17) und an der verspätet einsetzenden Bildung der größeren Cluster (gezeigt für D_{13}^+ in Abb. 3.18).

Dies ist etwas verwunderlich, denn die Messungen wurden alle bei der tiefsten mit dem Kaltkopf erreichbaren Temperatur durchgeführt. Auf ein Gegenheizen der Falle mit den Kapton-Heizfolien wurde verzichtet. Desweiteren wurde ein konstanter Druck $p = 1 \cdot 10^{-5} \pm 0.2 \cdot 10^{-5}$ mbar, entsprechend einer Teilchenzahldichte von $1.3 \cdot 10^{14} \pm 0.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ in der Falle, eingestellt. Somit würde man eigentlich ähnliche Zeitabhängigkeiten für die in den verschiedenen Runs gemessenen Reaktionen erwarten.

Auch bei der späteren Bestimmung von Ratenkoeffizienten der Bildungs- und Fragmentationsreaktion zeigten sich diese Unterschiede (s. Abschn. 3.4.2). Als Parameter, welche die Zeitverläufe beeinflussen können, kommen die Temperatur der 22-Pol Hochfrequenzfalle und die Deuteriumpuffergasdichte in Frage. Dies zu berücksichtigen wurde in einer modifizierten Auswertung versucht (s. Abschn. 3.5)

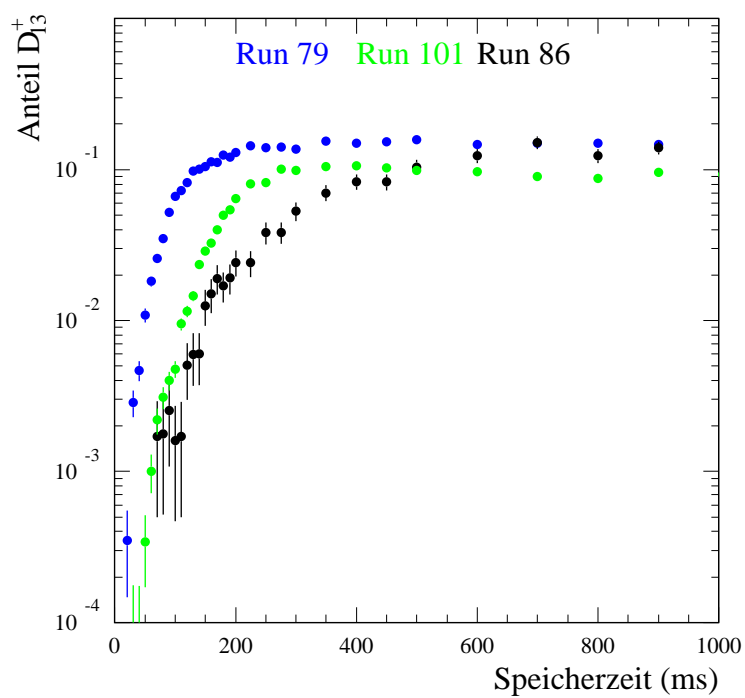


Abbildung 3.18: Zeitverlauf der Entstehung von D_{13}^+ für verschiedene Runs.

3.3 Datenanalyse

Um aus den gemessenen zeitlichen Verläufen der Massenverteilungen Ratenkoeffizienten für die Bildung und Fragmentation der Deuteriumcluster-Moleküle extrahieren zu können, müssen diese in einen Zusammenhang mit den Differentialgleichungen

$$\frac{1}{[D_2]} \frac{d}{dt} [D_i^+] = k_{g,i-2} [D_{i-2}^+] + k_{f,i+2} [D_{i+2}^+] - k_{g,i} [D_i^+] - k_{f,i} [D_i^+] , \quad (3.25)$$

die diese Prozesse beschreiben, gebracht werden. Zur Datenanalyse wird daher ein Minimierungsverfahren eingesetzt, welches die Ratenkoeffizienten an die Meßdaten anpassen soll. Dazu werden die Differentialgleichungen 3.25, welche die Entwicklung der Deuteriumcluster beschreiben, mit einem numerischen Verfahren (Runge-Kutta) für variierende Werte der Ratenkoeffizienten gelöst und anschließend die simulierten Verläufe der Massenverteilungen mit den gemessenen Werten verglichen. Die Qualität dieser Anpassung läßt sich mittels χ^2 messen, so daß eine Optimierung der Ratenkoeffizienten möglich ist. Für die gesamte weitere Datenanalyse werden keine Zählraten bzw. Anzahl von Ereignissen mehr verwendet. Stattdessen betrachten wir nun nur noch *relative Anteile*. Dazu werden die einzelnen Massen auf die Summe *aller* zu diesem Zeitpunkt gemessenen Deuteriumcluster normiert.

3.3.1 Numerische Lösung der Differentialgleichungen

Das Runge-Kutta-Verfahren

Dieses System von gewöhnlichen Differentialgleichungen kann, wie bereits erwähnt, mit einem Runge-Kutta Verfahrens vierter Ordnung numerisch gelöst werden [Pr92]. Ähnlich

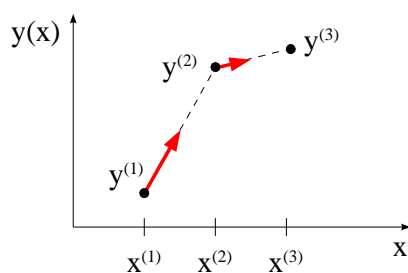


Abbildung 3.19: Beim Euler-Verfahren wird die Ableitung jeweils nur am Beginn des Intervalls berücksichtigt.

wie das Euler-Verfahren (s. Abb. 3.19) basiert das Runge-Kutta Verfahren darauf, die Lösung einer Differentialgleichungen durch numerische Integration zu bestimmen. Dazu wird mittels der Funktionswerte und Ableitungen an bestimmten Stellen im Intervall $(x^{(0)}, x^{(0)} + h)$, über das die Funktionen propagiert werden soll, der Funktionswert an der

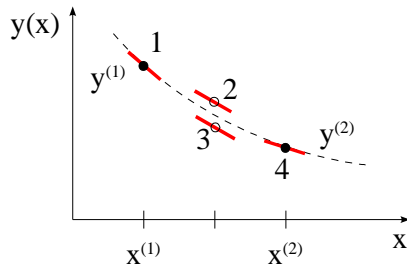


Abbildung 3.20: Beim Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung wird mit der Ableitung am Beginn des Intervalls ein Testwert in der Mitte des Intervalls berechnet, dann ein weiterer Testwert ebenfalls in der Mitte des Intervalls. Schließlich wird noch die Ableitung am Ende des Intervalls zur Berechnung des neuen Funktionswertes verwendet.

Stelle $x^{(0)} + h$ berechnet. Gegeben sei dazu ein System von Differentialgleichungen

$$\frac{dy_i(x)}{dx} = f_i(x, y_1, \dots, y_N), \quad i = 1, \dots, N. \quad (3.26)$$

Anders als beim Euler-Verfahren

$$y^{(n+1)} = y^{(n)} + hf(x^{(n)}, y_1^{(n)}, \dots, y_N^{(n)}), \quad (3.27)$$

bei dem der Funktionswert und die Ableitung nur am Anfang des Intervalls berücksichtigt wird, werden beim Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung

$$\begin{aligned} y^{(n+1)} &= y^{(n)} + \frac{g_1}{6} + \frac{g_2}{3} + \frac{g_3}{3} + \frac{g_4}{6} + O(h^5) \\ g_1 &= hf(x^{(n)}, y^{(n)}) \\ g_2 &= hf\left(x^{(n)} + \frac{h}{2}, y^{(n)} + \frac{g_1}{2}\right) \\ g_3 &= hf\left(x^{(n)} + \frac{h}{2}, y^{(n)} + \frac{g_2}{2}\right) \\ g_4 &= hf(x^{(n)} + h, y^{(n)} + g_3) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Funktionswerte und Ableitungen an 4 Stellen des Intervalls verwendet (s. Abb. 3.20). Dadurch lässt sich der Fehler bei der numerischen Lösung auf die Ordnung $O(h^5)$ bringen, verglichen mit $O(h^2)$ beim Euler Verfahren.

Implementierung des Runge-Kutta-Verfahrens

Um das Runge-Kutta-Verfahren 3.28 auf die Differentialgleichungen 3.25 anzuwenden, werden zunächst einige die Berechnung vereinfachende Annahmen gemacht: Zu Beginn seien ausschließlich D_3^+ -Molekülonen in der Falle vorhanden. Außerdem beschränken wir die Berechnungen auf ein System aus N verschiedenen Clustern. Dabei kann der kleinste Deuteriumcluster D_3^+ nicht zerfallen, d. h. $k_{f,3} = 0$, und der größte Cluster N mit der Masse $m = 3 + 2(N - 1)$ kann sich nicht weiter vergrößern, $k_{g,m} = 0$. Diese Einschränkungen

ändern nichts am Verhalten des Systems: Die Lebensdauer von D_3^+ in der Falle ist, wie gezeigt wurde, mit ca. 30 s deutlich größer als die maximale Speicherzeit von 1 s, so daß fast keine D_3^+ -Moleküle durch reaktive Verlustprozesse mit dem Hintergrundgas verloren gehen. Daher ist die Annahme, daß keine Fragmentation, bzw. kein Verlust, von D_3^+ stattfindet, gerechtfertigt. Bei dem größten Cluster kann man diese Zahl N so wählen, daß der Anteil dieses Clusters vernachlässigbar klein wird, dann ändert auch die vernachlässigte Weiterreaktion des Clusters fast nichts an der gesamten Verteilung.

Anwenden der Formeln des Runge-Kutta-Verfahrens 3.28 auf die Differentialgleichungen 3.25 liefert die folgenden Beziehungen, mit denen die neue Population $[D_i]^{(n+1)}$ aus der Population $[D_i]^{(n)}$ des Zeitschrittes n und den Ratenkoeffizienten $k_{g,i}$ und $k_{f,i}$ berechnet werden kann⁸:

$$\begin{aligned}
 g_{1,3} &= h(k_{f,5}[D_5^+]^{(n)} - k_{g,3}[D_3^+]^{(n)}) \\
 g_{1,5} &= h(k_{g,3}[D_3^+]^{(n)} + k_{f,7}[D_7^+]^{(n)} - k_{g,5}[D_5^+]^{(n)} - k_{f,5}[D_5^+]^{(n)}) \\
 g_{1,7} &= h(k_{g,5}[D_5^+]^{(n)} + k_{f,9}[D_9^+]^{(n)} - k_{g,7}[D_7^+]^{(n)} - k_{f,7}[D_7^+]^{(n)}) \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

$$\begin{aligned}
 g_{2,3} &= h(k_{f,5}([D_5^+]^{(n)} + \frac{g_{1,5}}{2}) - k_{g,3}([D_3^+]^{(n)} + \frac{g_{1,3}}{2})) \\
 g_{2,5} &= h(k_{g,3}([D_3^+]^{(n)} + \frac{g_{1,3}}{2}) + k_{f,7}([D_7^+]^{(n)} + \frac{g_{1,7}}{2}) \\
 &\quad - k_{g,5}([D_5^+]^{(n)} + \frac{g_{1,5}}{2}) - k_{f,5}([D_5^+]^{(n)} + \frac{g_{1,5}}{2})) \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

$$\begin{aligned}
 g_{3,3} &= h(k_{f,5}([D_5^+]^{(n)} + \frac{g_{2,5}}{2}) - k_{g,3}([D_3^+]^{(n)} + \frac{g_{2,3}}{2})) \\
 g_{3,5} &= h(k_{g,3}([D_3^+]^{(n)} + \frac{g_{2,3}}{2}) + k_{f,7}([D_7^+]^{(n)} + \frac{g_{2,7}}{2}) \\
 &\quad - k_{g,5}([D_5^+]^{(n)} + \frac{g_{2,5}}{2}) - k_{f,5}([D_5^+]^{(n)} + \frac{g_{2,5}}{2})) \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

8 Bei der Simulation wird die Deuteriumdichte in der Falle $[D_2]=1$ gesetzt, man hat es dadurch nicht mehr mit Ratenkoeffizienten sondern mit Zeitkonstanten zu tun. Außerdem betrachten wir bei der Simulation nur relative Anteile der einzelnen Deuteriumcluster, daher macht eine Einbeziehung der Deuteriumdichte in der Falle hier keinen Sinn. Bei der späteren Auswertung sind die Zeitkonstanten dann in Ratenkoeffizienten umzurechnen, wofür die Deuterium-Teilchenzahldichte in der Falle benötigt wird.

$$\begin{aligned}
 g_{4,3} &= h(k_{f,5}([D_5^+]^{(n)} + g_{3,5}) - k_{g,3}([D_3^+]^{(n)} + g_{3,3})) \\
 g_{4,5} &= h(k_{g,3}([D_3^+]^{(n)} + g_{3,3}) + k_{f,7}([D_7^+]^{(n)} + g_{3,7}) \\
 &\quad - k_{g,5}([D_5^+]^{(n)} + g_{3,5}) - k_{f,5}([D_5^+]^{(n)} + g_{3,5}))
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

...

$$\begin{aligned}
 [D_3^+]^{(n+1)} &= [D_3^+]^{(n)} + \frac{g_{1,3}}{6} + \frac{g_{2,3}}{3} + \frac{g_{3,3}}{3} + \frac{g_{4,3}}{6} \\
 [D_5^+]^{(n+1)} &= [D_5^+]^{(n)} + \frac{g_{1,5}}{6} + \frac{g_{2,5}}{3} + \frac{g_{3,5}}{3} + \frac{g_{4,5}}{6}
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

...

3.3.2 Simulation der Entwicklung der Deuteriumcluster

Die Simulation des Wachstums der Deuteriumcluster übernimmt das FORTRAN-Programm `simulate.f`. Für den später durchzuführenden Fit wird dieses Programm an die NAGLIB-Funktion `E04YJF` [Na04] übergeben; es kann aber auch als Einzelprogramm verwendet werden, dazu müssen allerdings die zu verwendenden Ratenkoeffizienten als Parameter übergeben werden.

Als weitere Kontrollparameter können dem Programm `simulate.f` die Anzahl der Zeitschritte `NR_SIM_TIMES` und die dazugehörige Schrittweite `TIMESTEP` vorgegeben werden. Bei den Simulationen wurde eine Schrittweite von 1 ms bei 1000 Zeitschritten verwendet, was dem Zeitrahmen entsprach, in dem die Messungen durchgeführt wurden (10–1000 ms). Außerdem ist dadurch gewährleistet, daß zu jedem Meßpunkt ein entsprechender Punkt der simulierten Populationen existiert, was das spätere Vergleichen vereinfacht. Eine Erhöhung der Anzahl der Zeitschritte brachte keine Veränderungen bei den Verläufen mit sich. Dies ist auch zu erwarten, denn 1 ms ist bereits kurz gegen die Zeitskalen auf denen Änderungen der Deuteriumcluster-Population ablaufen.

Datenstruktur

Um einen schnellen und einfachen Zugriff auf die simulierten Verläufe sicherzustellen sowie einen einfachen Vergleich mit den gemessenen Daten zu ermöglichen, werden zwei verschiedene Datenstrukturen zur Speicherung der Verläufe der Entwicklung der Deuteriumcluster verwendet.

Für die eigentliche Simulation werden die Populationen der einzelnen Deuteriumcluster in dem zweidimensionalen Array `pop` gespeichert (s. Abb. 3.21). Die Dimensionen des Arrays ergeben sich aus der Anzahl `NR_MASSES` der Deuteriumcluster, die bei der Simulation

betrachtet werden sollen, und der Anzahl der Zeitschritte `NR_SIM_TIMES`, wobei zusätzlich noch die Startwerte berücksichtigt werden müssen (ein zusätzlicher Zeitschritt).

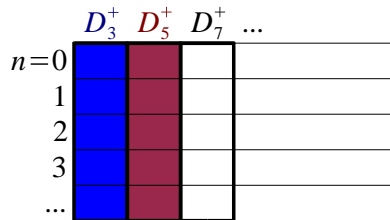


Abbildung 3.21: Organisation der simulierten Deuteriumcluster-Populationen in dem zweidimensionalen Array `pop`. Die Zahl der Spalten entspricht der Zahl der betrachteten Deuteriumcluster, die Zahl der Zeilen der Anzahl der verwendeten Zeitschritte bei der Simulation.

Zum Vergleich der simulierten Verläufe der Deuteriumclusterbildung mit den gemessenen muß die Population zu den richtigen Zeiten betrachtet werden. Daher ist es sinnvoll diese Werte aus dem Array `pop` auszuschneiden (siehe folgenden Abschnitt) und in einem Vektor `timepop` zu speichern (s. Abb. 3.22).

Vergleich der Simulation mit den Meßwerten

Um die simulierten Verläufe der Deuteriumcluster-Population mit den gemessenen zu vergleichen, muß man aus dem Array `pop`, der die simulierten Verläufe enthält, die Anteile der Deuteriumcluster zu den Zeitpunkten entnehmen, an denen die Messung stattgefunden hat. Dazu liest das Programm `simulate.f` die Speicherzeiten `meastime` in der Hochfrequenzfalle aus einem Datenfile aus und berechnet die entsprechenden Indizes

$$i = \frac{\text{meastime}}{\text{TIMESTEP}} + 1, \tag{3.34}$$

bei denen die Population in dem Array `pop` gespeichert ist. Würden die Zeitschritte der Simulation nicht den Meßzeiten entsprechen, so wäre eine Mittelung durchzuführen.

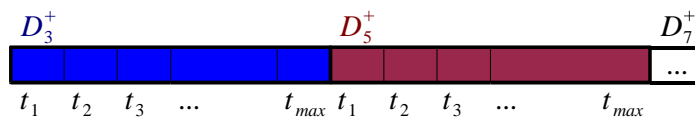


Abbildung 3.22: Organisation der simulierten Deuteriumcluster-Populationen in dem eindimensionalen Vektor `timepop`. Dabei werden aus dem Array der simulierten Populationen die Werte zu den Zeitpunkten t_i entnommen, bei denen die Deuteriumcluster-Verteilung gemessen wurde.

Zum „einfachen“ Vergleichen mit den Meßwerten wird daraus der eindimensionale Array (ein Vektor) `timepop` gebildet (s. Abb. 3.22), der die simulierten Populationen zu den

Zeitpunkten enthält, bei denen die Deuteriumcluster-Verteilung gemessen wurde. Dieser Array hat daher die Länge

$$\tilde{N} = \text{NR_MASSES} \cdot \text{NR_MEAS_TIMES} , \quad (3.35)$$

wobei `NR_MEAS_TIMES` die Anzahl der Zeitschritte bei der Messung angibt.

Anschließend wird dieser Vektor `timepop` mit dem Vektor `measpop` gleicher Länge, der die gemessenen Anteile der einzelnen Deuteriumcluster enthält, verglichen. Dazu berechnet man

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{\tilde{N}} \left(\frac{y_i - y(x_i)}{\sigma_i} \right)^2 , \quad (3.36)$$

wobei y_i der Meßwert, σ_i sein Fehler und $y(x_i)$ der modellierte Wert ist. x_i steht dabei für die Menge der Parameter, von denen das Modell abhängt.

Angewandt auf unseren konkreten Fall müssen wir berücksichtigen, daß wir es nur mit Anteilen zu tun haben. Um den Meßfehler σ_i anzugeben, müssen wir zusätzlich noch die Summe `sumpopn` aller gemessenen Deuteriumcluster-Populationen für den jeweiligen Zeitschritt `n` an das Programm übergeben. Damit kann man die Anzahl der Ereignisse

$$\text{meascounts}_i = \text{measpop}_i \cdot \text{sumpop}_n \quad (3.37)$$

$$\text{abscounts}_i = \text{timepop}_i \cdot \text{sumpop}_n , \quad (3.38)$$

die man gemessen 3.37 und simuliert 3.38 hat, aus den relativen Anteilen berechnen. Man erhält für den Fehler der Messung σ_i , der im Vektor `errori` gespeichert wird

$$\text{error}_i = \sqrt{\text{meascounts}_i} = \sqrt{\text{measpop}_i \cdot \text{sumpop}_n} , \quad (3.39)$$

und damit schließlich

$$\begin{aligned} \chi^2 &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\text{meascounts}_i - \text{abscounts}_i}{\text{error}_i} \right)^2 \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{((\text{measpop}_i - \text{timepop}_i) \text{sumpop}_n)^2}{\text{timepop}_i \cdot \text{sumpop}_n} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{(\text{measpop}_i - \text{timepop}_i)^2}{\text{timepop}_i} \text{sumpop}_n . \end{aligned} \quad (3.40)$$

Aufbau des Programms `simulate.f`

Das Programm `simulate.f` besteht aus mehreren Unterprogrammen, die jeweils verschiedene Aufgaben übernehmen. Eine grobe Übersicht des Programmablaufs kann dem Diagramm 3.24 entnommen werden, wobei sich die Darstellung an Abbildung 3.23 orientiert.

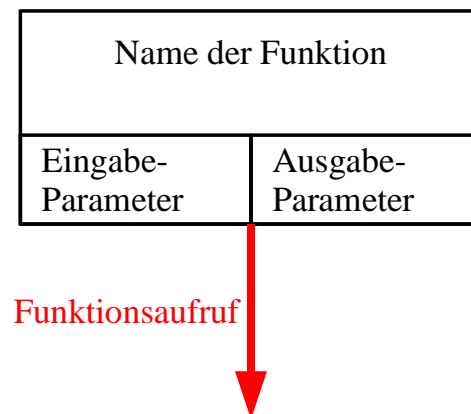


Abbildung 3.23: Beispiel für die schematische Darstellung des Programmablaufs.

Allerdings ist zu beachten, daß im Simulationsprogramm diese Unterprogramme über verschiedene Kontrollstrukturen verbunden werden, die in dieser Übersicht nicht dargestellt sind.

Die Aufgaben der einzelnen Unterprogramme kann man wie folgt zusammenfassen:

1. *simulate.f* Das Hauptprogramm verwaltet die Arrays mit den Populationen und ruft die verschiedenen Unterprogramme auf.
2. *readdata* Liest die Meßdaten (Anteile der einzelnen Deuteriumcluster, Summe aller Deuteriumcluster, Speicherzeiten) von der Festplatte und speichert sie in Arrays.
3. *rungekutta* Koordiniert das Lösen der Differentialgleichungen.
4. *calcpopnew* Betrachtet jeweils einen festen Zeitschritt und berechnet zu diesem Zeitschritt die Änderung der Populationen mit Hilfe des Unterprogramms *solvedeq*.
5. *solvedeq* Berechnet die für das Lösen der Differentialgleichungen notwendigen Parameter g_1, \dots, g_4 .
6. *writedata* Speichert die simulierten Verläufe auf die Festplatte.
7. *putvector* Liest aus den simulierten Verläufen die Werte zu den Zeiten aus, zu denen auch Messwerte existieren, um diese zu vergleichen.
8. *chisquare* Vergleicht die simulierten Werte mit den Meßwerten und berechnet damit χ^2 (s. Gl. 3.40).

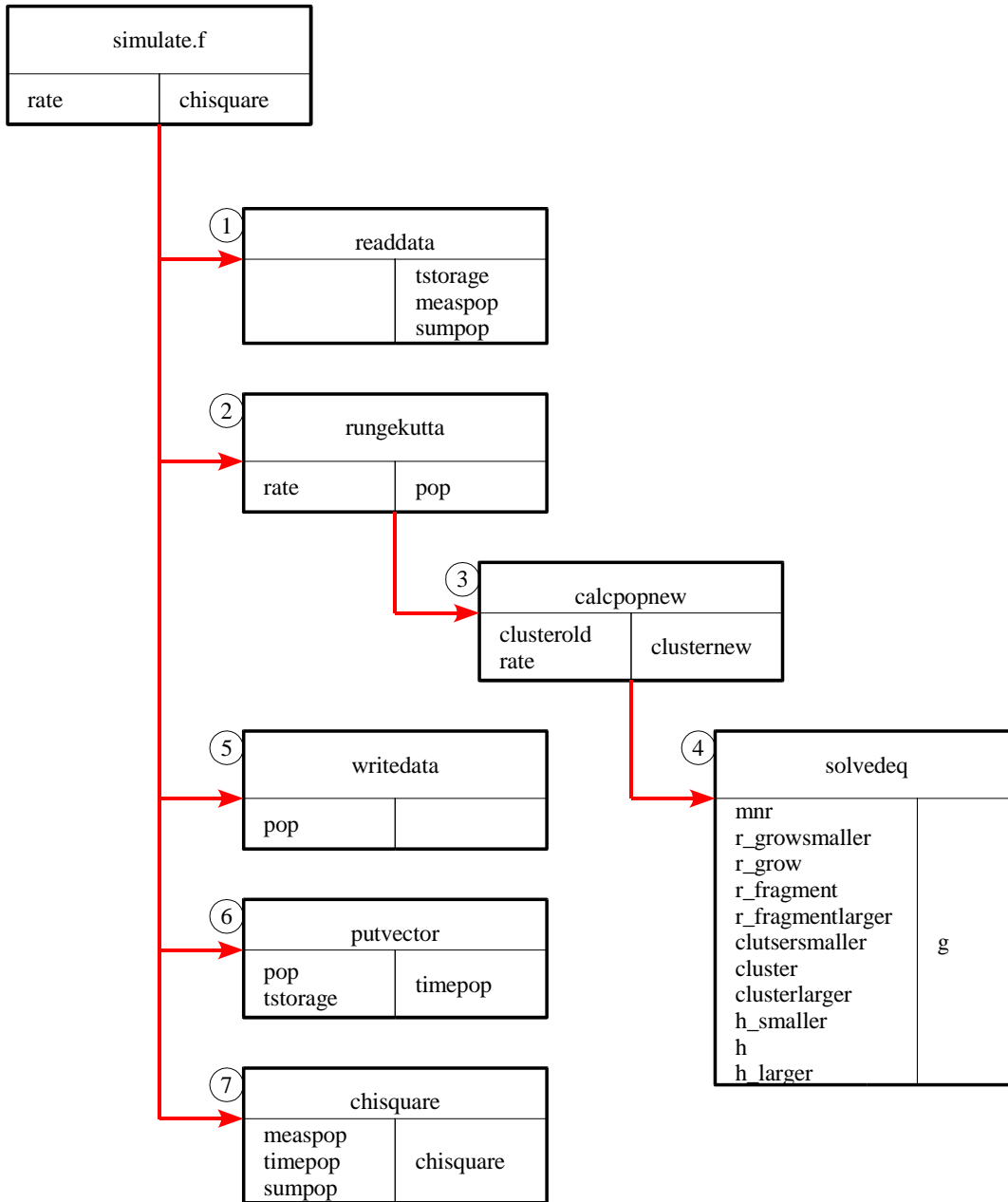


Abbildung 3.24: Übersichtsdiagramm des Programms `simulate.f`.

3.3.3 Fit der Ratenkoeffizienten an die Meßdaten

Zum Anpassen der Ratenkoeffizienten $k_{g,i}$ und $k_{f,i}$ werden die gemessenen Verläufe der Deuteriumclusterverteilungen mit denen sich nach numerischer Lösung der Differentialgleichungen mit dem Runge-Kutta-Verfahren (s. Gl. 3.28) ergebenden Verläufen verglichen und die Abweichung, charakterisiert durch ein χ^2 (s. Gl. 3.40), minimiert. Diese Minimierung übernimmt die Funktion E04YJF aus der NAGLIB [Na04]. Als Ergebnis erhält man einen optimierten Satz von Ratenkoeffizienten für den jeweils gemessenen Verlauf der Entwicklung der Deuteriumcluster-Molekülonen.

Ergebnisse

Vergleicht man den gemessenen Verlauf mit den simulierten zeitlichen Entwicklungen (s. Abb. 3.14, 3.15, 3.16 in Abschn. 3.2.2, S. 50 ff) sieht man die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und der Simulation. Das Modell der ternären Assoziation und konkurrierenden Dissoziation scheint in der Lage die gemessenen Verläufe zu reproduzieren. Die Bildung und Abnahme der jeweiligen Cluster, beschrieben durch Gleichung 3.18, wird sehr gut wiedergegeben und auch das Einsetzen der Rückreaktionen, beschrieben durch Gleichung 3.20, ist an dem Einknicken der Kurven, entsprechend einer Verlangsamung der Abnahme des Anteils des jeweils durch Fragmentation gebildeten Clusters, zu erkennen.

3.4 Resultate

3.4.1 Bestimmung von Ratenkoeffizienten

Als Ergebnis der Anpassung erhält man Zeitkonstanten für die Bildung und den Zerfall von Deuteriumclustern. Diese müssen noch in Ratenkoeffizienten umgerechnet werden. Für diese Umrechnung benötigt man die Deuteriumteilchenzahldichte in der 22-Pol Hochfrequenzfalle.

Berechnung der Teilchenzahldichte in der Hochfrequenzfalle

Die Teilchenzahldichte in der 22-Pol Hochfrequenzfalle ergibt sich aus dem Druck in der Vakuumkammer, den man mit der Meßröhre bestimmt, durch folgende Überlegung [Wu00]:

Zur Verdeutlichung der vorliegenden Situation dient Abbildung 3.25.

Gegeben sind zwei Behälter, die durch eine Öffnung miteinander verbunden sind. In beiden Behältern herrsche eine Temperatur T_1 , bzw. T_2 und ein Druck p_1 , bzw. p_2 . Dann kann ein Gasfluß vom einen in den anderen Behälter stattfinden. Wir befinden uns in einem Druckbereich, in dem die mittlere freie Weglänge der Teilchen Λ groß ist gegen die charakteristischen Abmessungen bei diesem Prozeß. Unter dieser Voraussetzung kann man die Teilchen als unabhängig voneinander betrachten. Man befindet sich also im Bereich der Molekularströmung.

Die Zahl $dN_{1 \rightarrow 2}$ der Teilchen, die pro Zeiteinheit vom Behälter 1 zur anderen Seite gelan-

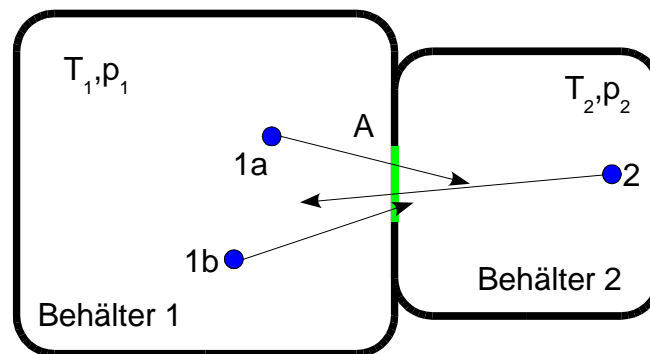


Abbildung 3.25: Einstellung des Gleichgewichts zwischen zwei Behältern.

Von Behälter 1 treffen pro Zeiteinheit $n_1 v_1$ Teilchen auf die Fläche A und gelangen mit der Wahrscheinlichkeit w_1 in den Behälter 2. Von Behälter 2 auf die Fläche A treffende Teilchen gelangen mit der Wahrscheinlichkeit w_2 in den Behälter 1.

Im realen Fall sind die Transmissionswahrscheinlichkeiten w_i abhängig von der Geometrie der Öffnung und Verbindung zwischen den beiden Behältern.

gen, ist gegeben durch

$$\frac{dN_{1 \rightarrow 2}}{dt} = w_1 \cdot A \cdot n_1 \bar{v}_1, \quad (3.41)$$

wobei w_1 die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein Teilchen, welches die Öffnung mit der Fläche A trifft, in den Behälter 2 transmittiert wird. \bar{v}_1 ist die mittlere Geschwindigkeit und n_1 die Dichte der Teilchen im Behälter 1. Das Produkt $n_1 \bar{v}_1$ gibt die Stoßzahl an, also wie viele Teilchen pro Zeiteinheit auf die Öffnung treffen. Entsprechend gilt für den Strom vom Behälter 2 in den Behälter 1

$$\frac{dN_{2 \rightarrow 1}}{dt} = w_2 \cdot A \cdot n_2 \bar{v}_2. \quad (3.42)$$

Im Gleichgewicht müssen gleich viele Teilchen von Behälter 1 nach Behälter 2 gelangen wie umgekehrt, es gilt also

$$\frac{dN_{1 \rightarrow 2}}{dt} = \frac{dN_{2 \rightarrow 1}}{dt}. \quad (3.43)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Transmissionswahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 gleich groß sind, was bei der Fallenöffnung gegeben ist, erhält man die Gleichung

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2, \quad (3.44)$$

die den Zusammenhang zwischen den Teilchenzahldichten und mittleren Geschwindigkeiten der Teilchen in den beiden Behältern herstellt. Die Geschwindigkeit der Teilchen ergibt sich aus

$$E = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

zu

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (3.45)$$

Einsetzen von Gleichung 3.45 in Gleichung 3.44 ergibt

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{3k_B T_1}{m}} n_1 &= \sqrt{\frac{3k_B T_2}{m}} n_2 \\ \Leftrightarrow \frac{n_1}{n_2} &= \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Verwendet man nun noch das Molvolumen eines idealen Gases bei Raumtemperatur (293 K) und Normaldruck (1 bar)

$$V_{\text{mol}} = 22.4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}, \quad (3.47)$$

so ergibt sich daraus eine Normteilchenzahldichte von

$$6.023 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot \frac{1}{22.4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}} \cdot \frac{1}{1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{l}}} = 2.69 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}. \quad (3.48)$$

Nun haben wir alles zusammen um die Teilchenzahldichte in der Falle bei einer Temperatur von 12 K zu berechnen. Es gilt bei gegebenem Druck p_{app} und Temperatur T_{app} in der Apparatur für die Teilchenzahldichte in der Falle

$$\begin{aligned}
 n_{\text{trap}} &\cong n_{\text{app}} \cdot \sqrt{\frac{T_{\text{app}}}{T_{\text{trap}}}} \cdot 100 \\
 &\cong \frac{p_{\text{app}}}{\text{bar}} \cdot \sqrt{\frac{T_{\text{app}}}{T_{\text{trap}}}} \cdot 100 \cdot 2.69 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3} \\
 &\cong \frac{p_{\text{app}}}{\text{bar}} \cdot \sqrt{\frac{T_{\text{app}}}{T_{\text{trap}}}} \cdot 2.69 \cdot 10^{21} \frac{1}{\text{cm}^3}, \tag{3.49}
 \end{aligned}$$

wobei 100 ein abgeschätzter Geometriefaktor ist. Dieser berücksichtigt, daß sich in der Hauptvakuumkammer eine Turbopumpe mit einer Pumpleistung von $500 \text{ mbar l s}^{-1}$ befindet, und in der Falle Gas eingelassen wird. Dies führt zu einem Druckgradienten zwischen der Falle und der Vakuumkammer, die nur über die Eingangs- und Ausgangselektrodenöffnung mit einem Durchmesser von 6 mm verbunden sind. Somit läßt sich rein geometrisch der Unterschied in der Teilchenzahldichte zwischen den beiden Kammern berechnen. Auch durch Betrachtung der Geschwindigkeit der Deuterierungsreaktion von H_3^+ läßt sich die Teilchenzahldichte in der Falle bestimmen. Auch mit dieser Methode erhielt man einen Wert in der gleichen Größenordnung [Mi04].

Für den Druck von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ in der Vakuumkammer, bei dem die Messungen durchgeführt wurden, und eine Temperatur von 12 K ergibt sich mit Gleichung 3.49 eine abgeschätzte Teilchenzahldichte in der Falle von

$$n_{\text{trap}} \approx 1.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}. \tag{3.50}$$

Berechnung der Ratenkoeffizienten

Aus dem Fit mit der NAGLIB-Funktion E04JYF erhält man Zeitkonstanten für Wachstum und Zerfall der Deuteriumcluster. Um aus den gemessenen Zeitkonstanten Ratenkoeffizienten zu bestimmen, muß man die folgenden Umrechnungen verwenden:

Für die binären Ratenkoeffizienten, welche die Fragmentation beschreiben, sind die Zeitkonstanten auf die Deuteriumteilchenzahldichte in der Falle $[\text{D}_2]$ zu normieren. Dies sieht man an der Differentialgleichung 3.25. Ist $k_{f,i}^{\text{sim}}$ die simulierte Zeitkonstante ($[k_{f,i}^{\text{sim}}] = 1/\text{s}$), so erhält man den Ratenkoeffizienten für die Fragmentation $k_{f,i}$ ($[k_{f,i}] = \text{cm}^3/\text{s}$) durch

$$k_{f,i} = \frac{k_{f,i}^{\text{sim}}}{[\text{D}_2]}. \tag{3.51}$$

Um den Ratenkoeffizienten $k_{3,i}$ für die ternäre Assoziationsreaktion zu berechnen, sei daran erinnert, daß wir zur Beschreibung des Bildungsprozesses der Deuteriumcluster (s. Gl. 3.18) einen *effektiven binären Ratenkoeffizienten* $k_{g,i}$ (s. Gl. 3.21)

$$k_{g,i} = k_{rad,i} + k_{3,i} [D_2] \quad (3.52)$$

eingeführt hatten, der sowohl den Dreiteilchenprozeß als auch die radiative Assoziation berücksichtigt. Auch dieser muß auf die Deuteriumteilchenzahldichte in der Falle umgerechnet werden,

$$k_{g,i} = \frac{k_{g,i}^{sim}}{[D_2]} . \quad (3.53)$$

Zur Bestimmung des Ratenkoeffizienten der ternären und der radiativen Assoziation muß man den effektiven binären Ratenkoeffizienten gegen die Deuteriumteilchenzahldichte in der Falle auftragen. Man erhält eine Gerade (s. Gl. 3.52), deren Steigung den Ratenkoeffizienten für die ternäre Assoziation und deren y-Achsenabschnitt (also der Wert bei $[D_2]=0$) den Ratenkoeffizienten der radiativen Assoziation angibt. Allerdings wurden unsere Messungen alle bei der gleichen Deuteriumteilchenzahldichte in der Falle durchgeführt, so daß eine solche Auftragung nicht möglich ist. Bei einem ähnlichen Experiment zur Messung dieser Ratenkoeffizienten für Wasserstoffcluster [Pa95] wurde als obere Grenze für den Ratenkoeffizienten der radiativen Assoziation ein Wert von $k_{rad}^{max} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ angegeben, was deutlich kleiner ist als die von uns bestimmten Werte für $k_{g,i}$. Da nicht zu erwarten ist, daß die radiative Assoziation bei Deuteriumclustern eine größere Bedeutung als bei Wasserstoffclustern haben sollte, wird diese bei der weiteren Datenanalyse vernachlässigt; es gilt $k_{rad} = 0$. Somit ergibt sich für den Ratenkoeffizienten der ternären Assoziation unter Verwendung von Gl. 3.53

$$k_{3,i} = \frac{k_{g,i}}{[D_2]} = \frac{k_{g,i}^{sim}}{[D_2]^2} . \quad (3.54)$$

3.4.2 Ratenkoeffizienten für fest abgeschätzte

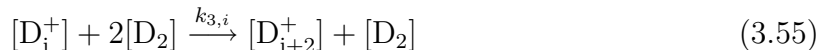
Deuteriumteilchenzahldichte in der Hochfrequenzfalle

In einer ersten Analyse werden die Ratenkoeffizienten ausgehend von einer für alle Runs *konstanten Deuteriumteilchenzahldichte* in der Falle berechnet. Da sich bereits bei den Zeitverläufen der Bildung der Deuteriumcluster (s. Abb. 3.17 und 3.18, S. 53) große Unterschiede zwischen den einzelnen Runs zeigten, ist es nicht verwunderlich, daß diese nun auch in den Ratenkoeffizienten zu Tage treten. Daher ist es zunächst wenig sinnvoll, die absoluten Zahlenwerte der Ratenkoeffizienten genauer zu betrachten. Vielmehr soll versucht werden, anhand der Relativwerte der Ratenkoeffizienten Rückschlüsse auf die Stabilität

und Struktur der Deuteriumcluster zu ziehen sowie Ursachen für die unterschiedlichen Zeitkonstanten auszumachen.

Der Ratenkoeffizient $k_{3,i}$ der ternären Assoziationsreaktion

Der Ratenkoeffizient $k_{3,i}$ der ternären Assoziationsreaktion (s. Abb. 3.26)



steigt zunächst an, hat ein Maximum für die Bildung von D_{13}^+ und D_{15}^+ und fällt dann steil ab. Es fällt auf, daß die drei Kurven, welche die in unterschiedlichen Runs gemessenen Ratenkoeffizienten darstellen, den gleichen Verlauf aufzeigen, aber auf der logarithmischen Skala gegeneinander parallel verschoben scheinen. Durch Multiplikation mit einem für jeweils alle Clustergrößen konstanten Faktor können die Kurven daher annähernd in Übereinstimmung gebracht werden.

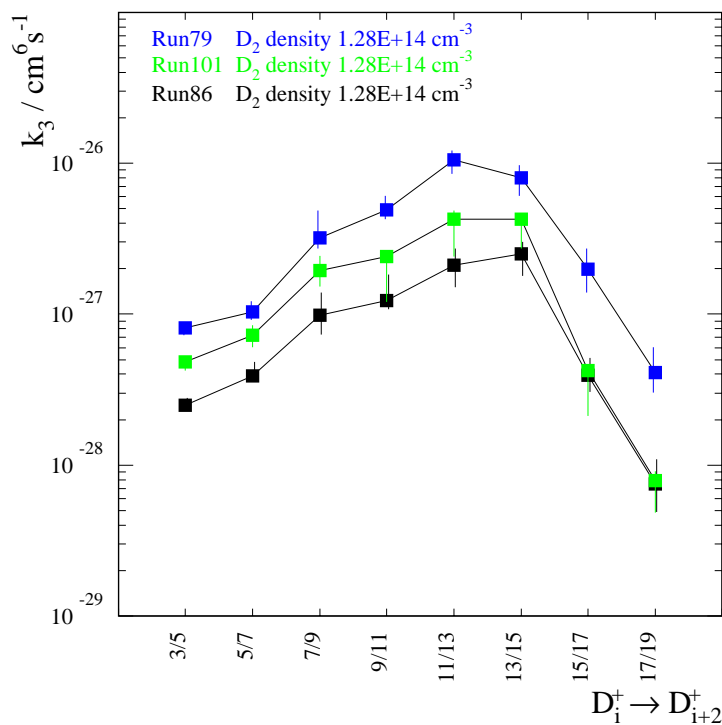


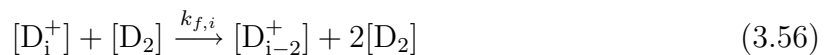
Abbildung 3.26: Ternärer Ratenkoeffizient k_3 für die Bildung von Deuteriumclustern bestimmt bei einer für alle Runs angenommenen konstanten Deuteriumteilchendichte von $1.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ in der 22-Pol Hochfrequenzfalle.

Die angegebenen Fehlerbalken spiegeln lediglich die Unsicherheiten des Fits wider. Die Unsicherheiten, die sich aus der Abschätzung der Deuteriumteilchendichte ergeben, sind nicht berücksichtigt.

Betrachtet man den generellen Verlauf der Kurven stellt man fest, daß sich die Steigung der Kurven beim Ratenkoeffizienten für die Bildung von D_9^+ deutlich ändert. Dies deutet in Übereinstimmung mit der Theorie auf eine bevorzugte Bildung dieses Deuteriumclusters D_9^+ hin. Eine bevorzugte Bildung von D_{15}^+ (vgl. Kap. 3.1) läßt sich dagegen nicht erkennen, lediglich der Ratenkoeffizient für die Bildung von D_{13}^+ scheint leicht größer als dem generellen Trend entsprechend zu sein. Der starke Abfall bei den Ratenkoeffizienten der Bildung von D_{17}^+ und D_{19}^+ spiegelt wieder, daß diese Deuteriumcluster-Molekülonen bei den während der Messung herrschenden Bedingungen langsam gebildet werden. Bereits bei der Untersuchung der Massenspektren im Gleichgewicht zeigte sich, daß das Maximum der Verteilung bei D_{15}^+ und D_{17}^+ liegt. Größere Deuteriumcluster konnten nur in sehr geringen Anteilen nachgewiesen werden.

Der Ratenkoeffizient $k_{f,i}$ der binären Dissoziationsreaktion

Der Ratenkoeffizient $k_{f,i}$ der Dissoziationsreaktion (s. Abb. 3.27)



steigt zunächst steil an, schließlich wird der Ratenkoeffizient näherungsweise konstant. Hier ist deutlich zu erkennen, daß der binäre Ratenkoeffizient für die Dissoziation von D_9^+ bei allen drei Kurven kleiner ist als dem bloßen Trend folgend. Dies unterstützt die Annahme einer besonderen Stabilität von D_9^+ , die bereits bei der Betrachtung des Ratenkoeffizienten der ternären Assoziation gemacht wurde.

Die Ratenkoeffizienten der Fragmentation der kleinen Deuteriumcluster D_7^+ und D_5^+ scheinen in etwa gleich groß zu sein wie die von D_9^+ . Allerdings sind die Gleichgewichtsanteile der Deuteriumcluster D_3^+ und D_5^+ , soweit sie sich überhaupt andeuten, so klein, daß sie bei der Kurvenanpassung auch nur sehr ungenau wiedergegeben werden können. Außerdem könnte sich hier selbst der sehr geringe Untergrund des Dalydetektors auswirken.

Die Ausbildung eines Plateaus der Ratenkoeffizienten der Dissoziation von D_{13}^+ und größeren Deuteriumcluster entspricht der Beobachtung von Paul *et al.* [Pa95]. Es wurde gefolgert, daß zwei verschiedene Arten von Bindungen der Deuteriummoleküle an den Deuteriumcluster vorliegen. Während bei den kleineren Deuteriumclustern D_i^+ mit $i \leq 9$ die angelagerten Deuteriummoleküle durch eine Molekülbindung in den Kern des Clusters eingebunden werden und dabei ihre Identität verlieren, werden bei den größeren Clustern die Deuteriummoleküle nur „lose“ an den Cluster gebunden. Daher wurde für diese Deuteriumcluster auch die Schreibweise $D_9^+(D_2)_i$ vorgeschlagen, die einen stark gebundenen Kern aus D_9^+ , umgeben von mehreren durch Polarisationswechselwirkung schwach an den Cluster gebundenen Deuteriummolekülen, beschreibt.

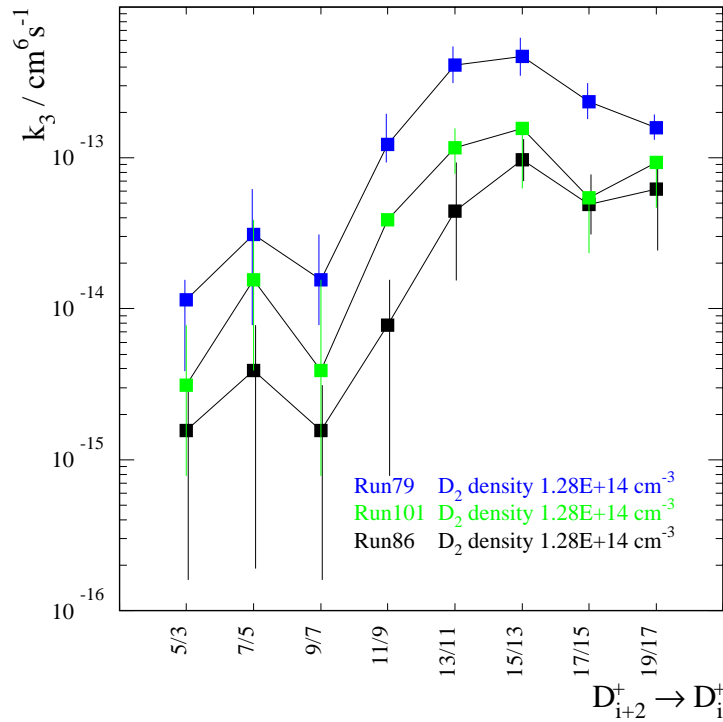


Abbildung 3.27: Binärer Ratenkoeffizient k_f für die Dissoziation von Deuteriumclustern bestimmt bei einer für alle Runs angenommenen konstanten Deuteriumteilchendichte von $1.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ in der 22-Pol Hochfrequenzfalle.

Die angegebenen Fehlerbalken spiegeln lediglich die Unsicherheiten des Fits wider. Die Unsicherheiten, die sich aus der Abschätzung der Deuteriumteilchendichte ergeben, sind dabei nicht berücksichtigt.

Temperaturabhängigkeit der Ratenkoeffizienten $k_{3,i}$ und $k_{f,i}$

Worauf kann man die Unterschiede zwischen den einzelnen Runs zurückführen? Betrachtet man z. B. in der Literatur angegebenen Werte des Ratenkoeffizienten $k_{3,3}$ der Assoziation von D_2 an D_3^+ zu D_5^+ so zeigen diese eine starke Temperaturabhängigkeit. Die experimentellen Werte sowie die theoretischen Vorhersagen sind in [Pa95] zusammengefaßt. Aus den experimentellen Daten ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit

$$k_{3,3} \propto 1/T . \quad (3.57)$$

Von der Theorie wird eine noch stärkere Temperaturabhängigkeit $k_{3,3} \propto 1/T^{2.5}$ erwartet. Wendet man dies auf die hier bestimmten Ratenkoeffizienten $k_{3,3}$ der ternären Assoziation an (s. Abb. 3.26) so ergibt sich, daß Run 79 bei den niedrigsten und Run 86 bei den höchsten Temperaturen durchgeführt worden wäre. Dieser Trend setzt sich auch für die Assoziationsratenkoeffizienten der anderen Deuteriumcluster fort, d. h. bei niedrigeren

Temperaturen erfolgt eine schnellere Bildung der Deuteriumcluster. Die Unterschiede in der Temperatur sollten je nach angenommener Abhängigkeit bei Faktoren zwischen 2.5 und 10 liegen. Dies wäre extrem groß gegen den Temperaturänderungen von 13 ± 2 K, die sich aus Erfahrungen im Betrieb der 22-Pol Hochfrequenzfalle abschätzen lassen.

Möchte man die gleiche Argumentation auf die Ratenkoeffizienten $k_{f,i}$ der Fragmentationsreaktion anwenden, stößt man auf ein Problem: Obwohl nach den Ergebnissen der Assoziationsratenkoeffizienten Run 79 den niedrigsten Temperaturen entsprechen sollte, sind hier die Fragmentationsratenkoeffizienten am größten, bei Run 86 mit der höchsten Temperatur dagegen am kleinsten. Dies widerspricht den Erwartungen. Bei Temperaturen von ca. 13 K, entsprechend einer Energie von ca. 1.1 meV⁹, und Bindungsenergien der Deuteriumcluster von 0.2–2.6 kcal/mol [Hi89, Pa95]¹⁰ sollte die Fragmentation bei höheren Temperaturen schneller ablaufen als bei niedrigeren. Somit scheint die Annahme einer niedrigeren Temperatur bei Run 79 und einer höheren Temperatur bei Run 86 falsch zu sein.

Gleichgewichtsverteilung der Deuteriumcluster

Betrachtet man nochmals die ursprünglichen zeitlichen Verläufe der Bildung der Deuteriumcluster (s. Abb. 3.14, 3.15 und 3.16, S. 50 ff.), so kann man hieraus die Verteilung der Deuteriumcluster im Gleichgewicht bestimmen (s. Abb. 3.28). Allgemein gilt, daß bei niedrigeren Temperaturen größere Deuteriumcluster gebildet werden. Die Teilchenzahldichte in der 22-Pol Hochfrequenzfalle bestimmt, wie lange es dauert bis sich ein Gleichgewicht einstellt.

Der Hauptanteil der Gleichgewichtsverteilung liegt dabei bei D_{15}^+ und D_{17}^+ . Die Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen, insbesondere bei D_{17}^+ und D_{19}^+ , können darauf zurückzuführen sein, daß sich hier noch kein Gleichgewicht eingestellt hatte. Die möglichen Temperaturänderungen, die wir erwarten, sind mit 13 ± 2 K sehr klein. Die Temperatur kann nämlich mit den am Gehäuse der Falle angebrachten Temperaturmeßdioden (s. Abschn. 1.3.3) sehr genau bestimmt werden. Somit werden auch keine großen Änderungen der Verteilung der Deuteriumcluster erwartet.

9 1 kcal/mol \simeq 43 meV

10 Die Werte von Hiraoka *et al.* 0.6–7.0 kcal/mol wurden von Paul *et al.* als um einen Faktor 3 zu groß eingeschätzt.

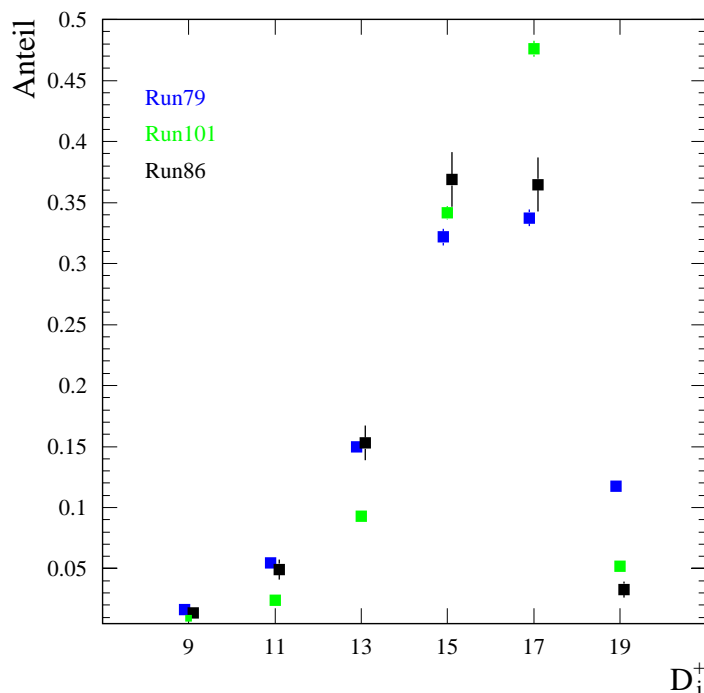


Abbildung 3.28: Gleichgewichtsverteilung der Deuteriumcluster in der 22-Pol Hochfrequenzfalle. Die Fehlerbalken geben den statistischen Fehler des letzten Meßpunktes wieder.

3.5 Modifizierte Auswertung

Die Annahme einer konstanten Deuteriumteilchendichte in der 22-Pol Hochfrequenzfalle bei den drei Runs führte zu sich widersprechenden Temperaturabhängigkeiten der Ratenkoeffizienten der Assoziations- und Fragmentationsreaktion. Diese waren nicht mit den bekannten Temperaturabhängigkeiten in Einklang zu bringen. Daher wird im folgenden diese Beschränkung auf eine konstante Deuteriumteilchendichte fallengelassen.

3.5.1 Ratenkoeffizienten bei variabler

Deuteriumteilchendichte in der Hochfrequenzfalle

Worauf lassen sich die Unterschiede zwischen den einzelnen Runs zurückführen, wenn die möglichen Temperaturänderungen klein sind? Da die Deuteriumteilchendichte als wichtiger Parameter in die Berechnung der Ratenkoeffizienten aus den angepaßten Zeitkonstanten eingeht (s. Abschn. 3.4.1), wurde nun versucht diese zu variieren. Als Ergebnis erhält man einen neuen Satz von Ratenkoeffizienten der Assoziations- und Dissoziationsreaktion. Dabei zeigte sich, daß eine Änderung der Deuteriumteilchendichte in der 22-

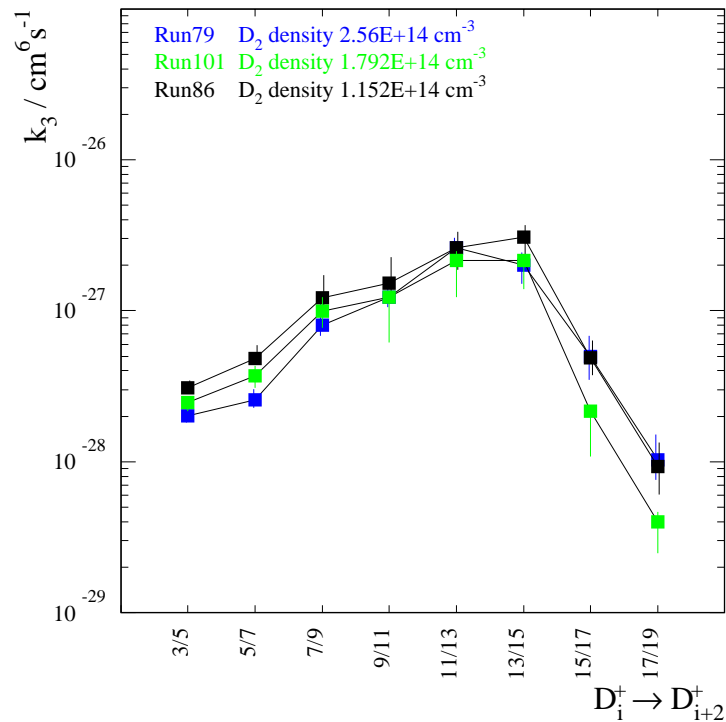


Abbildung 3.29: Ternärer Ratenkoeffizient k_3 für die Bildung von Deuteriumclustern bestimmt mit variabler Deuteriumteilchendichte von $1.1 \cdot 10^{14}$ – $2.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ in der 22-Pol Hochfrequenzfalle.

Die angegebenen Fehlerbalken spiegeln lediglich die Unsicherheiten des Fits wider. Die Unsicherheiten, die sich aus der Abschätzung der Deuteriumteilchendichte ergeben, sind dabei nicht berücksichtigt.

Pol Hochfrequenzfalle um 50% nach oben und unten die gemessenen Ratenkoeffizienten in Einklang mit dem erwarteten Verhalten bei einer nur geringen Temperaturvariation bringen kann (s. Abb. 3.29 und 3.30). Dabei verschiebt sich durch eine Änderung der Deuteriumteilchendichte nur der absolute Wert der Ratenkoeffizienten, die Form der Kurven bleibt erhalten. Es ergibt sich eine Parallelverschiebung der Kurven, beim Assoziationsratenkoeffizienten $\propto 1/[D_2]^2$ und beim Dissoziationsratenkoeffizienten $\propto 1/[D_2]$.

Mit der gleichen Argumentation wie vorher– der Ratenkoeffizient der ternären Assoziation steigt mit sinkender Temperatur an– läßt sich nun annehmen, daß die Temperatur bei Run 86 geringfügig tiefer und bei Run 79 geringfügig höher lag als bei Run 101 (s. Abb. 3.29). Die Temperaturvariationen wirken sich bei den Fragmentationsratenkoeffizienten stärker aus, wo nun Run 86 am niedrigsten und Run 79 am höchsten liegt (s. Abb. 3.30). Dies steht in Einklang mit einer tieferen Temperatur bei Run 86, was zu einem kleineren

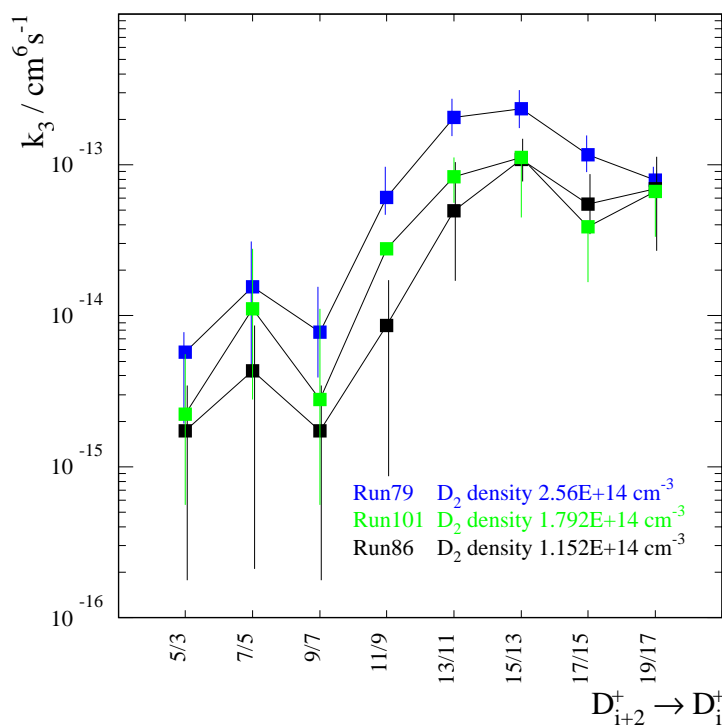


Abbildung 3.30: Binärer Ratenkoeffizient k_f für die Dissoziation von Deuteriumclustern bestimmt mit variabler Deuteriumteilchenzahldichte von $1.1 \cdot 10^{14}$ – $2.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ in der 22-Pol Hochfrequenzfalle.

Die angegebenen Fehlerbalken spiegeln lediglich die Unsicherheiten des Fits wider. Die Unsicherheiten, die sich aus der Abschätzung der Deuteriumteilchenzahldichte ergeben, sind dabei nicht berücksichtigt.

Fragmentationsratenkoeffizienten führt, und einer höheren Temperatur für Run 79.

Die Absolutwerte der Ratenkoeffizienten der Assoziations- und Fragmentationsreaktionen der Deuteriumcluster liegen in der gleichen Größenordnung wie die von Paul *et al.* ebenfalls in einem Experiment in einer 22-Pol Hochfrequenzfalle bei Wasserstoffclustern bestimmten [Pa95].

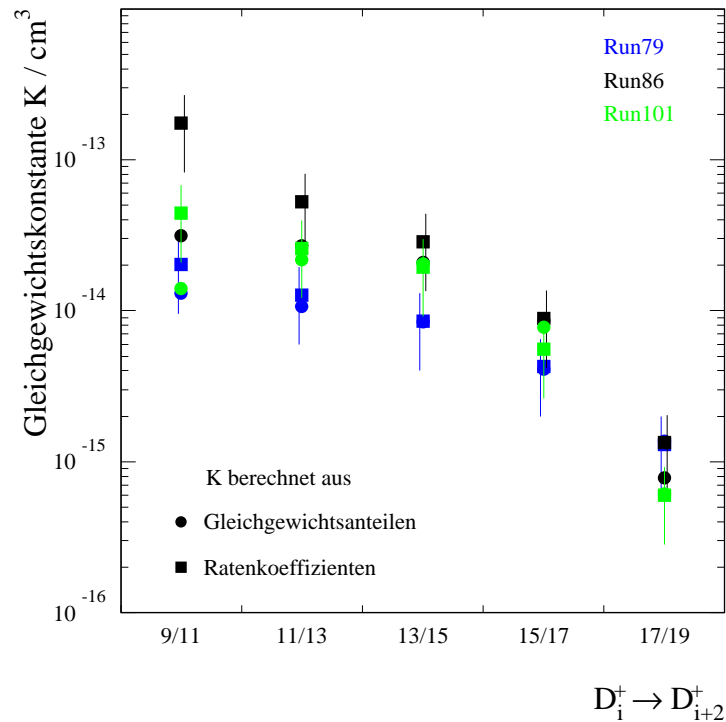


Abbildung 3.31: Vergleich von Gleichgewichtskonstanten, die aus den Ratenkoeffizienten $k_{3,i}$ und $k_{f,i}$ und aus den Anteilen der einzelnen Deuteriumcluster im Gleichgewicht berechnet wurden. Die gute Übereinstimmung zeigt die Konsistenz des verwendeten Datenanalyseverfahrens.

3.5.2 Gleichgewichtskonstanten

Wie in Abschnitt 3.1.2 und 3.1.3 gezeigt, lassen sich sowohl aus den dynamisch bestimmten Ratenkoeffizienten als auch aus den Anteilen der einzelnen Deuteriumcluster im Gleichgewicht Gleichgewichtskonstanten K_c für die einzelnen Reaktionsschritte berechnen. Dies geschieht mit der Beziehung

$$K_c = \frac{[D_i^+]_\infty}{[D_{i-2}^+]_\infty [D_2]} = \frac{k_{3,i-2}}{k_{f,i}}. \quad (3.58)$$

Die gute Übereinstimmung (s. Abb. 3.31) zwischen den aus den Ratenkoeffizienten und den Gleichgewichtskonzentrationen bestimmten Gleichgewichtskonstanten stellt eine Möglichkeit der Überprüfung der Konsistenz der Datenanalyse dar. Die Abweichungen, insbesondere bei Run 86, könnten darauf zurückzuführen sein, daß sich noch kein Gleichgewicht eingestellt hatte (s. Abb. 3.14, 3.15 und 3.16, S. 50 ff.).

3.6 Folgerungen und mögliche Verbesserungen

Eine kritische Betrachtung der Ergebnisse unserer Messungen, für die bisher nur ein kurzer Zeitraum vor der Verwendung der Fallenapparatur am Speicherring zur Verfügung stand, zeigt, daß einige wichtige Parameter wie die Deuteriumteilchendichte und die Temperatur der Hochfrequenzfalle hierbei noch nicht genau genug bestimmt wurden. Somit wären ergänzende Messungen nötig, um genauere Informationen über Bindungsenergien und die Struktur der Deuteriumcluster zu erhalten. Dennoch lassen sich die gemessenen Ratenkoeffizienten mit der Struktur der Deuteriumcluster in Verbindung bringen und erlauben einige Folgerungen.

Außerdem lassen sich mögliche Verbesserungen für die Fortsetzung dieses Experiments aufzeigen. Dabei ist besonders interessant, worauf die deutlichen Unterschiede der Ratenkoeffizienten der einzelnen Runs zurückzuführen sind.

3.6.1 Folgerungen für die Struktur der Deuteriumclustermolekülen

Wie bereits erläutert unterstützen unsere Ergebnisse aufgrund des größeren Ratenkoeffizienten der Bildungsreaktion von D_9^+ und des kleineren Ratenkoeffizienten der Fragmentationsreaktion von D_9^+ die Annahme einer bevorzugten Bildung und einer besonders stabilen Struktur dieses Deuteriumclusters. Dies steht in Einklang mit theoretischen Berechnungen und früheren Messungen an Wasserstoff- und Deuteriumclustern. Bei den größeren Clustern dagegen läßt sich kein Hinweis auf eine bevorzugte Bildung bestimmter Deuteriumcluster wie D_{15}^+ erkennen. Dies unterstützt die Ergebnisse von Paul *et al.* [Pa95], wonach Wasserstoffcluster H_n^+ mit $n > 9$ aus einem stark gebundenen H_9^+ -Kern und durch Polarisationskräfte lose an diesen Kern gebundenen H_2 Molekülen bestehen.

3.6.2 Mögliche Verbesserungen der Messungen

Messung bei konstanter Puffergasdichte

Der entscheidende Parameter, von dem sämtliche Zeitverläufe abhängen, ist die Deuteriumteilchendichte in der 22-Pol Hochfrequenzfalle. Sie bestimmt wie schnell die Reaktionen ablaufen und wie schnell sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Die Lage des Gleichgewichts d. h. die Verteilung der Deuteriumcluster wird dann allerdings wesentlich von der Temperatur der Molekülen bestimmt. Um die Unterschiede zwischen verschiedenen Messungen klein zu halten, muß die Deuteriumteilchendichte möglichst genau

bestimmt und konstant gehalten werden. Nur so ist es möglich, verlässliche Ratenkoeffizienten zu extrahieren.

Zur Kalibrierung der Teilchenzahldichte in der Hochfrequenzfalle könnte eine chemische Reaktion benutzt werden, deren Ratenkoeffizienten in diesem niedrigen Temperaturbereich bekannt sind und eine möglichst schwache Temperaturabhängigkeit zeigen. Damit wäre es möglich, eine verlässliche Umrechnung der Anzeige der Vakuummeßröhren in die Teilchenzahldichte in der Falle zu erhalten.

Messung bei variabler Puffergasdichte

In der Datenanalyse wurde davon ausgegangen, daß die radiative Assoziation gegenüber der ternären Assoziation vernachlässigbar ist. Um diese Annahme zu rechtfertigen, ist eine Bestimmung des Beitrags der radiativen Assoziation nötig. Dazu wird der effektive binäre Ratenkoeffizient der Assoziationsreaktion bei variabler Puffergasdichte gemessen. Damit kann durch Extrapolation auf Puffergasdichte Null der Ratenkoeffizient der radiativen Assoziation bestimmt werden (s. Abschn. 3.4.1).

Kontrolle der Temperatur

Da Schwankungen der Temperatur der Hochfrequenzfalle die Gleichgewichtsverteilung der Deuteriumcluster beeinflussen, muß versucht werden bei möglichst konstanter Temperatur zu messen. Dazu ist zunächst zu betrachten, welche Parameter die Temperatur der Falle beeinflussen. Bei unseren Messungen wurde der Kaltkopf mit maximaler Kühlleistung (2 W bei 10 K) betrieben. Auf ein kontrolliertes Gegenheizen der Falle mit der angebrachten Heizfolie wurde verzichtet.

Die Hochfrequenz ($f=18.8$ MHz, Leistung ca. 2 W), die zur Speicherung der Molekülonen in die Falle eingekoppelt wird, bringt ca. 0.5–1 W Wärmeleistung in das System ein. Dies führt zu einer leichten Erhöhung der Temperatur, die von der Leistung der Hochfrequenz abhängt. Die Amplitude der Hochfrequenz bestimmt dabei, wie gut die Ionen gespeichert werden können. Insbesondere die Speicherung größerer Deuteriumcluster-Molekülonen hängt empfindlich davon ab, weil sich diese weiter außen in der Falle aufhalten und somit eher Löcher im Fallenpotential spüren (s. Abschn. 4.2.6). Daher ist es nicht möglich, die Hochfrequenzamplitude beliebig weit abzusenken um den Wärmeeintrag in das System zu verringern.

Der Einfluß der Hochfrequenz auf die Temperatur der Falle kann abgeschätzt werden, indem man die Temperatur mißt, während man die Hochfrequenz abschaltet und diesen Zeitverlauf betrachtet. Allerdings ist dabei zu beachten, daß die Hochfrequenz die Tempe-

raturmessung beeinflusst. Man beobachtet daher zunächst einen Sprung der Temperatur, gefolgt von einem exponentiellen Abfall.

Zur besseren Kontrolle der Temperatur sollte versucht werden, durch Verwendung der Heizfolie die Temperatur der Falle aktiv zu stabilisieren, auch wenn man dadurch in Kauf nimmt z. B. bei 14 K statt bei 13 K messen zu müssen. Dafür wäre allerdings unsere Temperaturmessung so zu überarbeiten, daß diese von der Hochfrequenz nicht beeinflusst wird.

Messung von Temperaturabhängigkeiten

Gelänge es verlässliche Temperaturangaben zu erhalten und diese ausreichend genau zu stabilisieren, könnte man die Temperaturabhängigkeit der Bildung von Deuteriumclustern untersuchen. Dabei wären zunächst die Unterschiede in den Massenverteilungen von Interesse. Mit einer gut bekannten Temperatur lassen sich außerdem die Bindungsenergien der Deuteriumcluster bestimmen, was wichtige Informationen über ihre Struktur liefert.

Optimierung der Extraktion aus der Falle

Betrachtet man die Summe aller nachgewiesenen Deuteriumcluster so stellt man eine starke Abhängigkeit von den Extraktionsspannungen aus der Falle fest. Vor allem die zu späteren Zeiten auftretenden schwereren Deuteriumcluster reagieren dabei auf diese Veränderungen der Extraktionsgeometrie. Es ist daher wichtig Einstellungen zu finden, die diese Summe möglichst konstant halten, da ansonsten die relativen Anteile der einzelnen Deuteriumcluster verfälscht werden, was die Ratenkoeffizienten beeinflusst.

Desweiteren traten starke Abhängigkeiten von der Laufzeit des Kaltkopfes auf (s. Abschn. 3.2.2). Diese lassen sich eventuell auf eine zunehmende Beschichtung der kalten Flächen mit darauf ausfrierendem Restgas zurückführen, welches durch auftreffende Ionen aufgeladen wird und somit die Extraktionsfelder stört¹¹. Um diese Probleme in den Griff zu bekommen, sollten die Messungen stets bei einer vergleichbaren Laufzeit des Kaltkopfes

¹¹ Dieses Ausfrieren von Restgas wurde bei den Vorbereitungen der Speicherringmessungen beobachtet. Hier führte es nach mehreren Tagen ununterbrochenen Betriebs zu einer zunehmenden „Blockade“ der Falle für aus der Quelle kommende Ionen. Die Transmission durch die Falle wurde zunehmend schlechter, bis schließlich überhaupt keine Ionen mehr die Falle passieren konnten. Wir führen dies darauf zurück, daß das nur schlecht leitende ausgefrorene Restgas durch auftreffende Ionen aufgeladen wurde. Die sich dadurch ergebenden Spannungen reichten aus, um die Ionen, die mit einer Energie von ca. 1 eV aus der Quelle kommen, abzublocken.

Allerdings war bei den Speicherringmessungen der Restgasdruck um einen Faktor 2–4 höher als bei den Messungen der Bildung von Deuteriumclustern, so daß dieser Prozeß auf einer entsprechend längeren Zeitskala ablaufen sollte.

stattfinden. Insbesondere darf diese nicht zu groß sein, damit solche Aufladungseffekte verhindert werden.

Sollte es nicht möglich sein die Extraktion aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle soweit zu optimieren, daß Änderungen der Summe vernachlässigbar sind, wäre die Berechnung der relativen Anteile der einzelnen Deuteriumcluster anzupassen. Dazu wären massenspezifische Nachweiseffizienzen so zu bestimmen, daß der Verlauf der Summe reproduziert werden kann und diese bei der Bestimmung der relativen Anteile zu berücksichtigen.

Verbesserung der Fitroutine

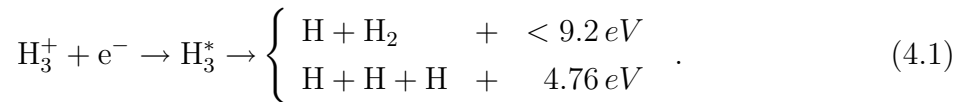
Auch Verbesserungen an der Fitroutine könnten vorgenommen werden. So findet bislang keine Untergrundkorrektur statt. Speziell bei den kleinen Deuteriumclustern D_3^+ und D_5^+ , die im Gleichgewicht (fast) nicht mehr vorhanden sind, kann dies zu einer Überschätzung der Fragmentationsratenkoeffizienten führen (s. Abb. 3.14, 3.15 und 3.16, S. 50 ff.).

Bestimmung von statischen Gleichgewichtskonstanten

Um die durch den Fit bestimmten Ratenkoeffizienten auf ihre Plausibilität zu testen, kann man aus ihnen Gleichgewichtskonstanten berechnen. Ein wichtiger Konsistenztest ist nun diese dynamisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten mit den aus den statischen Gleichgewichtsverteilungen bestimmten zu vergleichen. Dies ist allerdings nur möglich, wenn sich bereits ein Gleichgewicht eingestellt hat. Bei unseren Messungen, insbesondere bei Run 86, war dies nicht immer der Fall (s. Abb. 3.14, 3.15 und 3.16, S. 50 ff.). Daher sollten die Messungen der Zeitverläufe so lange fortgesetzt werden, bis sich das System im Gleichgewicht befindet.

4. Dissoziative Rekombination von H_3^+ -Molekülionen

Der Ratenkoeffizient der Dissoziativen Rekombination von H_3^+



stellt seit vielen Jahren ein großes Rätsel dar (s. Abschn. 1.1.2). Experimente hierzu wurden mit verschiedenen Methoden durchgeführt, in erster Linie flowing und stationary afterglow Messungen in Wasserstoffplasmen, sowie Experimente in Ionenspeicherringen mit einer kollinearen Wechselwirkungsstrecke von Elektronen- und Ionenstrahlen. Dabei ergaben sich Ratenkoeffizienten, die über mehrere Größenordnungen variierten. Auch aus theoretischer Sicht war der Prozeß der Dissoziativen Rekombination von H_3^+ lange unklar. Inzwischen scheinen aber die experimentell in Speicherringen bestimmten Werte des Ratenkoeffizienten α_{DR} der Dissoziativen Rekombination von H_3^+ mit Elektronen bei niedriger Relativenergie gegen einen Wert in der Größenordnung $\alpha_{\text{DR}} \approx 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ zu konvergieren, und auch neuere theoretische Rechnungen stimmen mit den in Speicherringen gemessenen Ratenkoeffizienten in weiten Energiebereichen überein [Ko03a, Ko03b]. Messungen in Wasserstoffplasmen dagegen ergeben einen um mehrere Größenordnungen kleineren Wert der DR-Rate $\alpha_{\text{DR}} < 1 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Pl02]. Dies könnte an den unterschiedlichen Meßmethoden oder anderen systematischen Ursachen, z. B. den in Speicherringen zur Führung der Elektronen verwendeten Magnetfeldern ($\approx 0.02\text{--}0.05 \text{ T}$) liegen.

Am Heidelberger Ionenspeicherring TSR wurden zur Dissoziativen Rekombination von H_3^+ bereits viele Messungen durchgeführt (s. Abschn. 4.2) [St01, St02, Kr02]. Diese zielten zum einen auf die Bestimmung des Ratenkoeffizienten, so wie die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente, oder betrachteten zum anderen mit ortsauflösenden Detektoren die Verteilung der Fragmente. Daraus läßt sich das Verzweigungsverhältnis der beiden offenen Kanäle bestimmen (s. Gl. 4.1) sowie Rückschlüsse auf die Fragmentationsdynamik ziehen [St01, St02].

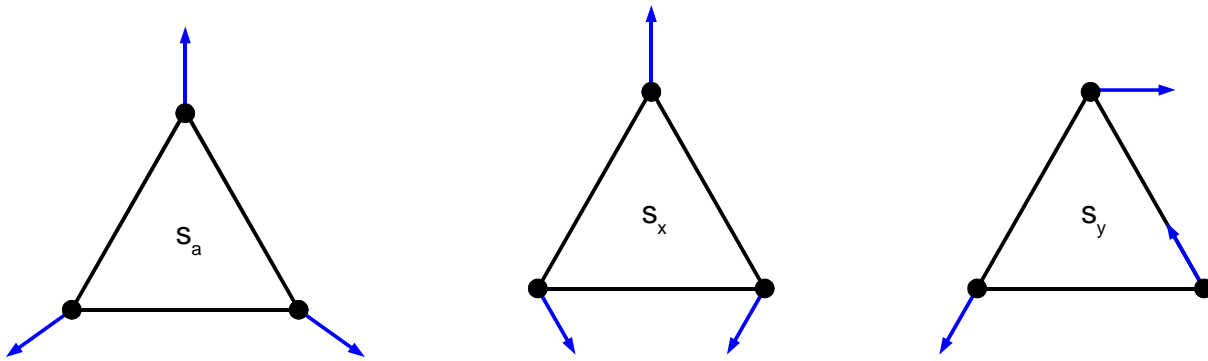


Abbildung 4.1: Vibrationsmoden von H_3^+ .

Links der breathing mode (s_a), daneben die beiden bending modes (s_x, s_y). Bei Schwingungen des breathing modes bleibt die Form des gleichseitigen Dreiecks erhalten, daher ist damit kein Dipolmoment verbunden. Bei Anregungen der bending modes wird das Dreieck verzerrt, es bildet sich ein Dipolmoment aus.

Die Untersuchung der Fragmentation von dreiatomigen Wasserstoffmolekülen kann wichtige Informationen über die repulsiven Grundzustandspotentialfläche liefern. Auch hierzu wurden bereits viele Experimente durchgeführt [Ga04, Mü99], so daß H_3 das polyatomare Molekül mit den am genauesten bestimmten Potentialflächen ist.

Da H_3^+ für die interstellare Chemie eine besonders wichtige Rolle spielt, ist es notwendig diesen Ratenkoeffizienten bei den in solchen Wolken vorherrschenden niedrigen Temperaturen von ca. 10–60 K zu bestimmen. Die H_3^+ -Molekülonen werden sich bei diesen tiefen Temperaturen in den niedrigsten ortho- und para-Rotationszuständen befinden (s. Abschn. 2.2.1).

Wie läßt sich die Dissoziative Rekombination von H_3^+ -Molekülonen im Grundzustand messen? In einem Speicherring nehmen Molekülonen mit einem Dipolmoment durch Wechselwirkung mit der thermischen Umgebungsstrahlung deren Temperatur von ca. 300 K an. Bei H_3^+ haben zwei der drei möglichen Vibrationsmoden - die entarteten *bending modes*- ein Dipolmoment, der *breathing mode* dagegen nicht (s. Abb. 4.1). Anregungen der infrarotaktiven bending modes werden im Speicherring durch spontane Strahlungsemission innerhalb von ca. 50 ms abgeregt, Anregungen des breathing modes leben ca. 2 s, wie sich mittels *Coulomb Explosion Imaging* am TSR¹ zeigen ließ [Kr02]. Rotationsanregungen dagegen lassen sich in einem solchen Speicherring kaum kühlen, wie sich bei Messungen mittels *DR imaging*² herausstellte. Demnach verblieben auch bei langer Speicherzeit Ro-

¹ Dabei wird ein Teil des gespeicherten Ionenstrahls extrahiert und trifft auf eine dünne diamantartige Kohlenstoffolie. Dabei verliert das Molekülon seine Elektronen, die verbleibenden positiv geladenen Atomrümpfe stoßen sich gegenseitig ab. Aus den Abständen der Fragmente auf einem ortsempfindlichen Detektor lassen sich Rückschlüsse auf Vibrationsanregungen der Molekülonen ziehen [We98].

tationsanregungen mit Energien von bis zu 1 eV, entsprechend einer Boltzmannverteilung bei einer Temperatur von ca. 3600 K.

Dieses Verhalten konnte unter Verwendung der theoretisch berechneten Übergangsraten von H_3^+ modelliert werden [Kr04]. Insbesondere sehr hohe Rotationszustände der H_3^+ -Molekationen überleben auch lange Speicherzeiten. Zustände mit $J = K$, bei denen die Rotationsachse senkrecht zur Molekülebene steht, zeigen die größte Lebensdauer. Hierbei erfolgt durch die Rotation keine Verzerrung der Molekülsymmetrie. Zustände, bei denen die Rotationsachse in der Molekülebene liegt, haben dagegen eine kürzere Lebensdauer. Durch die Rotation wird das Molekül deformiert, so daß sich temporäre Dipolmomente ergeben können. Durch Elektronenkühlung ließen sich die Rotationsanregungen und damit auch die DR-Rate beeinflussen, allerdings ist unklar welche Temperaturen sich damit erreichen lassen³

Um an rotationskaltem H_3^+ messen zu können, führt daher kein Weg daran vorbei bereits kalte Molekationen in den Speicherring einzuschießen. Zu diesem Zweck wurde die bereits beschriebene Apparatur geplant, gebaut und erste Tests zur Bestimmung der Iontemperatur durchgeführt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein Speicherringexperiment zur Messung des DR-Ratenkoeffizienten an kalten H_3^+ -Molekationen geplant, vorbereitet und durchgeführt.

2 Dabei werden die neutralen Fragmente der Dissoziative Rekombination mit einem ortsempfindlichen Detektor nachgewiesen. Aus ihren Abständen auf dem Detektor lassen sich Rückschlüsse auf Rotationsanregungen ziehen.

3 Bei Messungen mit D_2H^+ , das im Speicherring durch spontane Strahlungsemission auf die Umgebungstemperatur von ca. 300 K gekühlt wird, sank durch intensives Elektronenkühlen die DR-Rate bei niedrigen Relativenergien noch weiter. Dies wurde als eine Zustandsbesetzung entsprechend einer tieferen Temperatur interpretiert, wobei die Repopulierung durch die 300 K Hintergrundstrahlung als Diagnose verwendet wurde. Wegen der deutlich schwächeren Wechselwirkung mit Strahlung versagt dieses Modell bei H_3^+ . Zudem ist unklar, ob dabei tatsächlich eine Thermalisierung erfolgt.

4.1 Grundlagen der Dissoziativen Rekombination

Der Prozeß der Dissoziativen Rekombination



positiv geladener Molekülonen mit Elektronen, bei denen das Molekül in neutrale Fragmente zerbricht, spielt eine wichtige Rolle in der interstellaren Chemie und der Beschreibung von Plasmen. Lange Zeit ging man davon aus, daß dieser Prozeß langsam abläuft, weil man von einer Kopplung der elektronischen Freiheitsgrade und der Kernbewegung ausging. Erste Experimente zur Messung der Dissoziativen Rekombination in Plasmen verschiedener Gase zeigten aber, daß diese mit Ratenkoeffizienten $\alpha \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ schnell verläuft [Bi49]. Somit mußte ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegen.

4.1.1 Dissoziative Rekombination durch Kreuzung von Potentialkurven

Erste theoretische Beschreibungen, welche die gemessenen hohen DR-Raten reproduzieren konnten, betrachteten eine Kreuzung von Potentialkurven der stabilen Molekülonen und dissoziativen Kurven der neutralen Moleküle [Ba50a, Ba50b, Ba70].

Der direkte Prozeß

Der direkte Prozeß ist möglich, wenn bei niedrigen Energien eine Kreuzung der Potentialkurve des Grundzustandes des Molekülonen und eines dissoziativen Zustandes des neutralen Moleküls auftritt (s. Abb. 4.2). Das einlaufende Elektron der Energie E wird vom Molekülon AB^+ in einen angeregten, dissoziativen Zustand des neutralen Moleküls AB^{**} eingefangen. Dieser Einfang eines Elektrons durch das Molekülon kann durch den Wirkungsquerschnitt [Ba70]

$$\sigma(E) = \frac{2\pi^3}{\hbar m E} \frac{r}{2} |\langle \zeta_{AB^+}(R) | V(R) | \zeta_{AB^{**}}(R) \rangle|^2 \quad (4.3)$$

beschrieben werden, wobei die ersten beiden Terme Phasenraumfaktoren sind (r ist die Multiplizität der beteiligten Zustände) und der Rest die Überlappung der Wellenfunktion des Zustandes des Molekülonen mit dem angeregten neutralen Zustand unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung $V(R)$ beschreibt (Franck-Condon-Prinzip). Wichtig ist, daß dieser Wirkungsquerschnitt mit $1/E$ von der Elektronenenergie abhängt, was sich auch experimentell beobachten läßt. Weiterhin hängt der

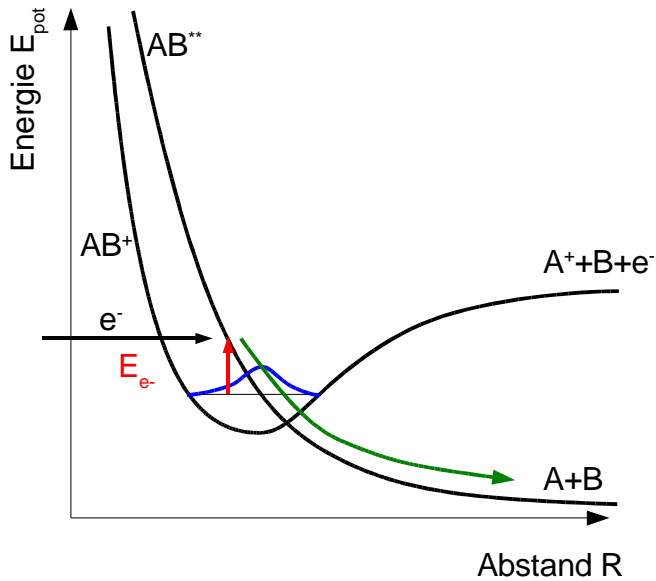


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des direkten Prozesses der Dissoziativen Rekombination von Molekülionen. Das stabil gebundene Molekülion AB^+ fängt ein Elektron der Energie E_{e^-} ein und gelangt dadurch auf die dissoziative Potentialkurve des angeregten Molekülzustandes AB^{**} .

Einfangquerschnitt von der Überlappung der Wellenfunktionen ab, was den Kernabstand R_E , bei dem der Elektroneneinfang stattfindet, bestimmt.

Hat das Molekülion ein Elektron eingefangen, muß die übertragene Energie auf andere Freiheitsgrade wie die Kernbewegung übertragen oder radiativ durch Emission eines Photons abgegeben werden. Dadurch treten zwei Prozesse in Konkurrenz: Die Stabilisierung des angeregten Moleküls, die zur Fragmentation führt, und die Autoionisation des Moleküls. Dabei stellt sich heraus, daß die Stabilisierung durch Übertragung der Energie auf die Kernbewegung deutlich schneller abläuft (10^{-15} – 10^{-16} s) als die Autoionisation (10^{-14} s) und Emission eines Photons. Somit erwartet man hohe Ratenkoeffizienten der Dissoziativen Rekombination in der Größenordnung $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für zweiatomige Molekülionen. Für mehratomige Molekülionen kann der Ratenkoeffizient um bis zu eine Größenordnung darüber liegen.

Desweiteren stellt nach diesem Modell die Dissoziative Rekombination von Molekülionen einen kontinuierlichen Prozeß dar, dessen Abhängigkeit von der Elektronenenergie keine Resonanzen aufweisen sollte. Nachdem bei Messungen der Dissoziativen Rekombination bei niedrigen Elektronenenergien Resonanzen im Wirkungsquerschnitt auftauchten, mußte ein neuer, ergänzender Reaktionsmechanismus gefunden werden.

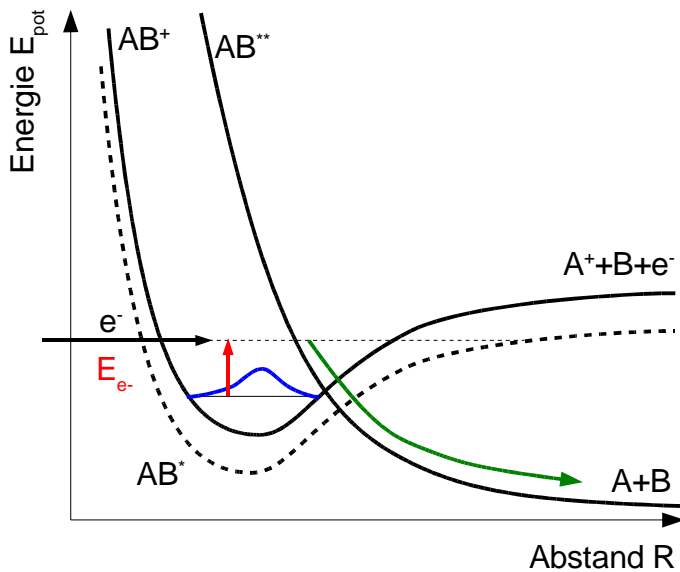


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des indirekten Prozesses der Dissoziativen Rekombination von Molekülionen. Das Elektron wird in einen Rydbergzustand AB^* des Moleküls eingefangen, der dann mit dem dissoziativen Molekülzustand AB^{**} wechselwirkt. Durch die diskreten Energieunterschiede zwischen den Energieniveaus des Molekülionenzustandes und dem Rydbergzustand ist dieser Prozeß nur für bestimmte Energien des einlaufenden Elektrons möglich.

Der indirekte Prozeß

Beim indirekten Prozeß erfolgt der Einfang des Elektrons zunächst in einen Rydbergzustand AB^* des neutralen Moleküls (s. Abb. 4.3). Dieser Prozeß ist von einem bestimmten Ausgangszustand des Molekülions nur möglich, wenn die Energie des Elektrons genau der Anregungsenergie in einen hohen Vibrationszustand des Rydbergsystems entspricht. Der elektronisch angeregte Rydbergzustand kann an den dissoziativen Molekülzustand AB^{**} koppeln– dies wird als *Predissociation* bezeichnet– was zur Fragmentation des Moleküls führt. Bei dieser Wechselwirkung kommt es zum Energieaustausch zwischen elektronischen und vibratorischen Freiheitsgraden, wodurch dies ein langsamer Prozeß wird. Allerdings sind dabei im Gegensatz zum direkten Prozeß, bei dem zwei Elektronen involviert sind, nur Anregungen eines Elektrons nötig. Durch die Kopplung zwischen elektronischen und vibratorischen Freiheitsgraden werden die Raten des indirekten Prozesses v. a. für mehratomige Molekülionen bedeutsam. Weiterhin kommt es zum Auftreten von Resonanzen im DR-Spektrum und zu Interferenz zwischen dem direkten und indirekten Prozeß.

4.1.2 Der Tunnelprozeß

Was passiert allerdings bei Molekülionen, wenn keine Kreuzung der Potentialkurven des Molekülions und einer dissoziativen Kurve des neutralen Moleküls auftritt wie z. B. bei HeH^+ und H_3^+ ? Unter dieser Voraussetzung sollte die Dissoziative Rekombination ein langsamer Prozeß, bzw. überhaupt nicht möglich sein. Messungen an HeH^+ mit einem merged-beam Experiment ergaben eine DR-Rate von $10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [Yo89]. Somit mußte es einen weiteren Prozeß geben, der zur Dissoziativen Rekombination von Molekülionen

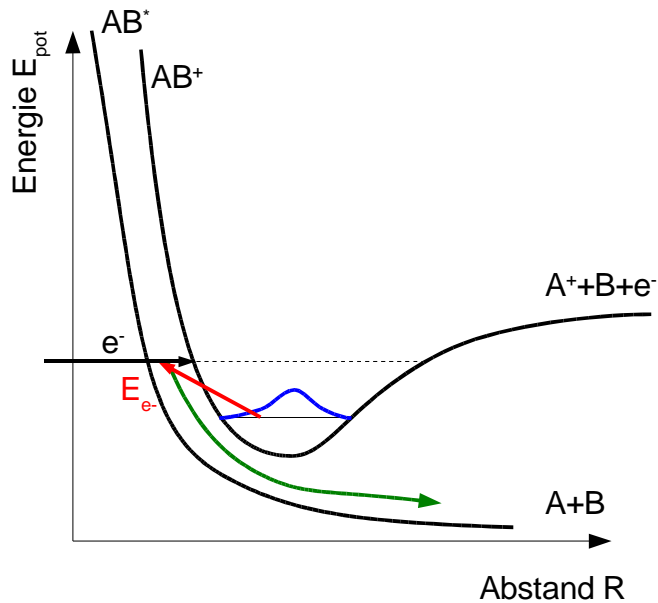


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Tunnelprozesses der Dissoziativen Rekombination von Moleküllionen. Dabei tunnelt das System von der stabilen Potentialkurve des Moleküllions AB^+ auf die dissoziative Molekülpotentialkurve AB^* , was zur Dissoziation des Moleküls führt.

führt [Ba94].

Hierbei tunnelt das System vom ionischen Zustand in den dissoziativen Molekülzustand AB^* gleicher Energie (s. Abb. 4.4). Da die quantenmechanische Tunnelwahrscheinlichkeit eine starke Massenabhängigkeit zeigt, sollte dieser Prozeß nur bei wasserstoffhaltigen Moleküllionen auftreten. Weiterhin sollte der Prozeß sehr langsam ablaufen im Vergleich zur Dissoziativen Rekombination durch Kreuzung von Potentialkurven. Bei dem Tunnelprozeß handelt es sich allerdings um einen strahlungslosen Einelektronenübergang verglichen mit dem Zweielektronenübergang bei dem direkten Prozeß, was den kleineren Frank-Condon-Faktor durch das Tunneln kompensiert, so daß typische DR-Raten beider Prozesse in der gleichen Größenordnung liegen können.

4.2 Speicherringexperimente zur Messung von DR-Ratenkoeffizienten

Zur Bestimmung von DR-Ratenkoeffizienten gibt es zwei Ansätze: Die Messung in Plasmen (*stationary* und *flowing afterglow*) und *merged beam* Experimente⁴, bei denen der Ionenstrahl mit einem Elektronenstrahl überlagert und die Relativenergie der beiden Strahlen variiert wird, um ein Energiespektrum zu erhalten. Hier soll die Durchführung eines solchen Speicherringexperimentes, wie es am TSR durchgeführt wird, beschrieben sowie die wesentlichen Vorteile, welche diese Technik bietet, dargestellt werden. Eine ausführliche Übersicht über die Nutzung von Speicherringen für Experimente mit Molekülionen bieten z. B. die Artikel von A. Wolf und M. Larsson [Wo04, La95].

4.2.1 Grundlagen und Vorteile der Speicherringtechnik

Bei einem typischen Experiment zur Messung eines DR-Ratenkoeffizienten im TSR wird ein Ionenstrahl erzeugt, in den Beschleunigeranlagen auf eine geeignete Energie gebracht und dann in den Speicherring injiziert (s. Abb. 4.5).

Elektronenkühlung

Anschließend findet im Elektronenkühler eine *Phasenraumkühlung* des Ionenstrahls statt [Po90]. Dazu wird die Energie des Elektronenstrahls so eingestellt, daß die Elektronen die gleiche Geschwindigkeit wie die Ionen haben. Überlappt man nun den Ionen- und den Elektronenstrahl– dies geschieht im Elektronenkühler des TSR auf einer Länge von 1.5 m– so werden die Ionen von den Elektronen auf eine niedrigere longitudinale und transversale Temperatur gekühlt. Die Elektronen werden dabei von einer thermischen Kathode ständig neu erzeugt und passieren die Kühlstrecke nur einmal, damit sie die Energie abtransportieren können. Als Ergebnis erhält man einen Ionenstrahl, dessen longitudinale und transversale Temperatur der des Elektronenstrahls entspricht und dessen Durchmesser sich deutlich verkleinert hat⁵, typischerweise von ca. 25 mm auf 1 mm FWHM⁶.

4 Diese lassen sich noch weiter in single-pass und multi-pass unterscheiden, abhängig davon wie oft der Ionenstrahl die Targetregion passiert.

5 Dies ist wichtig bei Imaging Experimenten, dabei muß der Abstand der Teilchen von der Mitte des Strahls bestimmt werden.

6 Full Width at Half Maximum, Breite der Verteilung bei Abfall der Intensität auf die Hälfte des Maximalwertes.

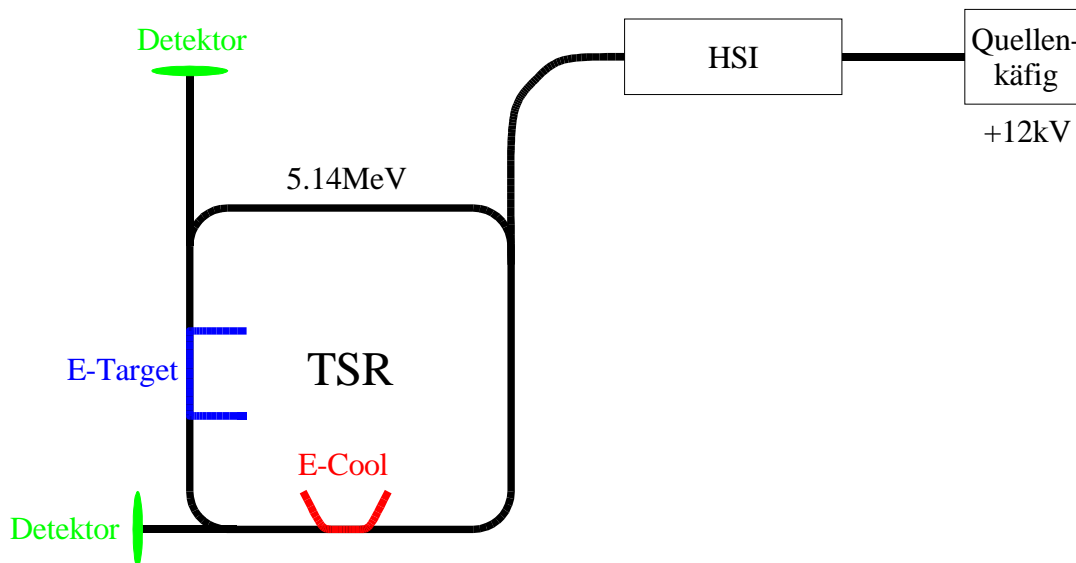


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau zur Messung der Dissoziativen Rekombination von H_3^+ im Heidelberger Ionenspeicherring TSR und Verbindung von Ionenquelle und Speicherring. Die Ionen werden im Hochstrominjektor (HSI) auf eine Energie von 1.7 MeV/Nukleon gebracht und dann im TSR gespeichert. Dort wird der Ionenstrahl mit einem Elektronenstrahl entweder vom Elektronenkühler (E-Cool) oder dem mit einer Photokathode ausgerüsteten neuen Elektronentarget (E-Target) zur Überlappung gebracht und die Molekülfragmente mit einem Halbleiterdetektor nachgewiesen.

Messung des DR-Ratenkoeffizienten

Am TSR wird für die Messung eines DR-Ratenkoeffizienten die sogenannte *Sprungmethode* verwendet. Während jeder Injektion in den Speicherring (typische Speicherzeiten des Ionenstrahls liegen bei ca. 20 s) wird bei einer anderen Relativenergie zwischen Elektronen- und Ionenstrahl gemessen. Die Relativenergie wird dabei durch Änderung der Beschleunigungsspannung der Elektronen im Elektronenkühler variiert; die Energie des Ionenstrahls bleibt konstant. Dabei werden, wenn der Meßzyklus nach abgeschlossener Phasenraumkühlung beginnt, jeweils drei Relativenergien durch Veränderung der Elektronenenergie angesprungen. Zunächst wird bei Kühlenergie gemessen⁷, dann bei der eigentlichen Meßenergie dieser Injektion und anschließend bei einem Referenzwert, um eine Normierung zu erhalten. Typische Meßzeiten bei den einzelnen Relativenergien liegen bei ca. 25 ms. Es kann aber auch mit unterschiedlichen Zeiten bei Kühl-, Meß- und Referenzenergie gemessen werden, um z. B. die Temperatur des Ionenstrahls zu beeinflussen.

⁷ Dies ist bei den Messungen mit nur einem Elektronenkühler nötig, damit der Ionenstrahl auch während des Messens kalt bleibt, bzw. weiter gekühlt wird. Bei Messungen mit zwei Elektronenkühlern kann auf diesen Schritt verzichtet werden.

Dies wird so lange wiederholt bis ein komplettes Spektrum aufgenommen ist.

Die Molekülfragmente, die bei der Dissoziativen Rekombination entstehen, werden mit einem Si-Halbleiterdetektor (*surface barrier detector*) nachgewiesen, der sich in der Verlängerung der Achse des als Target verwendeten Elektronenstrahls befindet. Während die positiv geladenen Molekülonen von den Dipolmagneten abgelenkt werden und im Speicherring verbleiben, passieren die neutralen Fragmente den Dipolmagneten ungestört und fliegen geradeaus auf den Detektor. Dort werden sie mit einer Nachweiswahrscheinlichkeit, die bei den verwendeten Strahlenergien im MeV-Bereich nahe 1 liegt, detektiert. Bei „älteren“ DR-Experimenten am TSR wurde der Elektronenstrahl im Elektronenkühler auch als Elektronentarget für die Rekombinationsexperimente verwendet. Auch bei einer ersten Strahlzeit mit der kalten Molekülonenquelle wurde das Experiment nur mit dem Elektronenkühler durchgeführt, da dies die Einstellung des TSR enorm vereinfacht⁸.

Inzwischen wurde am TSR allerdings ein neues Elektronentarget, ausgestattet mit einer von flüssigem Stickstoff gekühlten GaAs-Photokathode [Or04], aufgebaut und in Betrieb genommen. Dies erhöht zum einen die mögliche Energieauflösung, die im wesentlichen von der Temperatur des Elektronenstrahls bestimmt wird. Zum anderen ergeben sich durch die Verwendung zweier Elektronenstrahlen im Speicherring neue Meßmöglichkeiten⁹. Im weiteren Verlauf der ersten Strahlzeit sowie bei einer zweiten wurde das neue Elektronentarget mit der kalten Photokathode eingesetzt. Der Elektronenkühler wurde verwendet um den Molekülonenstrahl (permanent) zu kühlen.

Vorteile der Speicherringtechnik

Anhand der Beschreibung des verwendeten Experimentablaufs sind die wesentlichen Vorteile der Speicherringtechnik zu erkennen.

- *Erhöhung des effektiven Ionenstroms:* Die mögliche lange Speicherzeit des Ionenstrahls im Speicherring erlaubt die optimale Nutzung einer gegebenen Anzahl von Molekülonen. Gerade bei einer Ionenquelle, die nur einen geringen Strom liefern kann wie die hier eingesetzte kalte 22-Pol Hochfrequenzfalle und einem Prozeß mit kleiner Reaktionsrate, möchte man die Ionen optimal ausnutzen. Dies wird möglich mit einem *multipass experiment*, bei dem die Ionen das Target mehrmals passieren¹⁰.

8 Bei Verwendung des Elektronenkühlers und des neuen Elektronentargets muß der gespeicherte Ionenstrahl mit zwei Elektronenstrahlen zum Überlapp gebracht werden. Außerdem ist der Raumwinkel, unter dem der Detektor in der Beamline des Elektronentargets erscheint, kleiner.

9 Z. B. die Aufheizung oder permanente Kühlung der gespeicherten Molekülonen durch Elektronen im Elektronenkühler

10 Im TSR passieren die H_3^+ -Molekülonen bei der verwendeten Energie von 5.1 MeV/Nukleon das Elek-

- *Untersuchung von Zeitabhängigkeiten:* In einem Speicherring läßt sich die zeitliche Entwicklung der Rotations- und Vibrationszustände beobachten [Kr02]. Somit ist es möglich, die DR-Rate in Abhängigkeit von internen Anregungen der Molekülionen zu bestimmen.
- *Hohe Energieauflösung:* Um bei niedrigen Relativenergien zwischen den Molekülionen und Elektronen zu messen, sind deren Geschwindigkeiten aufeinander abzustimmen. Bei einer Ionenenergie im MeV-Bereich bedeutet dies aufgrund des hohen Massenverhältnisses zwischen Moleküliion und Elektron eine Elektronenenergie von ca. 1 keV. In diesem Energiebereich läßt sich die Beschleunigungsspannung der Elektronen sehr genau einstellen. Die mögliche Energieauflösung wird dann von der Temperatur des Elektronenstrahls, der als Target verwendet wird, bestimmt.
- *Hohe Nachweiswahrscheinlichkeit:* Die Fragmente der Dissoziativen Rekombination haben Energien im MeV-Bereich. Durch die hohe Energie des Ionenstrahls ist es einfach den kompletten Raumwinkel abzudecken, denn die Fragmente des Rekombinationsprozesses bewegen sich mit der Schwerpunktsenergie im MeV-Bereich weiter. Die Strahlenergie kann nun abhängig von der freiwerdenden kinetischen Energie so eingestellt werden, daß alle Fragmente auf den Detektor treffen (s. Abschn. 4.2.2). Desweiteren liegt für Teilchen dieser Energie die Nachweiswahrscheinlichkeit von Halbleiterdetektoren bei 1.

4.2.2 Aufbau der Ionenquelle am Hochstrominjektor

Um Ionen in den Speicherring TSR einzuschießen und mit allen Molekülfragmenten der Dissoziativen Rekombination den Halbleiterdetektor zu treffen, müssen diese zunächst auf eine geeignete Energie beschleunigt werden. Die Beschleunigung erfolgt im Hochstrominjektor (HSI), der aus zwei Radiofrequenz-Quadrupolmodulen und den 7-Spaltresonatoren besteht. Der zusätzlich zur Verfügung stehende Nachbeschleuniger wird nicht benötigt.

Bei den Vorbereitungen des Aufbaus der Ionenquelle am HSI spielte die Optimierung der Transmissionseigenschaften durch die Beschleuniger zum Speicherring eine entscheidende Rolle. Während klassische Entladungsquellen Molekülionenströme von mehreren hundert μA bis hin zu einigen mA liefern können, ist es mit der 22-Pol Hochfrequenzfalle nur möglich, einen Ionenpuls von ca. $2 \cdot 10^6$ Ionen zu erzeugen (s. Abschn. 4.2.6). Um die Extraktion der Ionen aus der Hochfrequenzfalle und die erste Beschleunigung in die

tronentarget mit einer Frequenz von ca. 320 kHz.

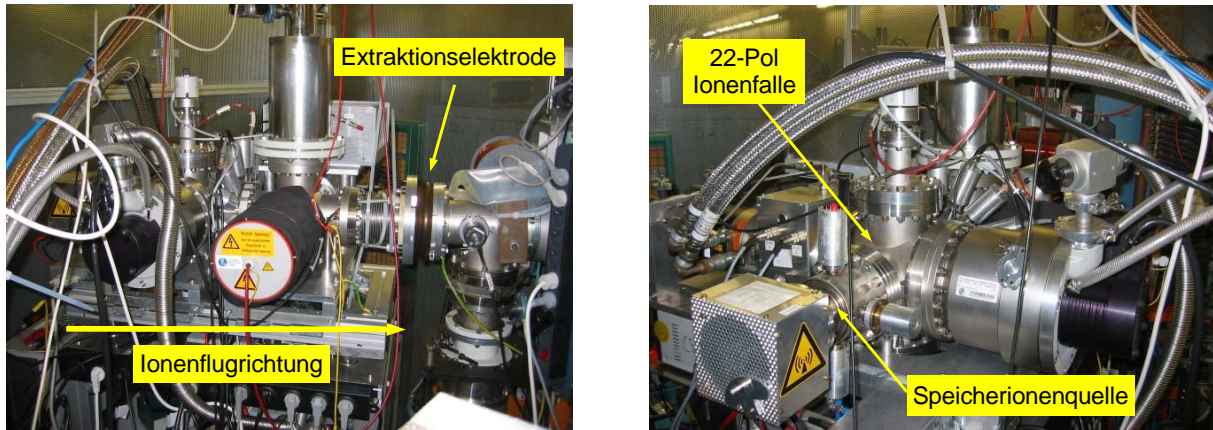


Abbildung 4.6: Aufbau der kalten Molekülionenquelle im Quellenkäfig des Hochstrominjektors HSI vor dem 60° Analysiermagnet.

Die Ionenbewegung erfolgt im linken Bild von links nach rechts. Die H_3^+ -Molekülionen werden in der Speicherionenquelle erzeugt, in der 22-Pol Hochfrequenzfalle gespeichert und gekühlt, extrahiert und beschleunigt. Eine Vorbeschleunigung auf 12 keV findet in der Extraktionselektrode statt.

RFQ-Resonatoren zu optimieren, wurde in die Apparatur eine zusätzliche Driftröhre eingebaut. Durch Simulationen mit SIMION [Da00] wurde versucht, optimale Einstellungen der Extraktionsspannungen für eine hohe Effizienz zu finden (s. Abschn. 4.2.3).

Berechnung der minimalen Strahlenergie

Die Energie des Ionenstrahls wird so gewählt, daß alle Fragmente der Dissoziativen Rekombination den Detektor treffen. Aus dem Abstand L des Detektors vom Ort des Aufbruchs des Moleküls und der dabei freiwerdenden Energie kann der maximale Abstand der Auftreffpunkte der Molekülfragmente auf dem Detektor von der Strahlachse d_{\max} berechnet werden (s. Abb. 4.7).

Die Fragmentation findet im Elektronenkühler oder Elektronentarget statt. Die bis zu den jeweiligen Detektoren zurückzulegenden Entfernungen betragen 6.0 bzw. 11.8 m (siehe Abb. 4.5). Die maximale Energie von 9.23 eV wird im Zweikörper-Reaktionskanal $H_3^+ + e^- \rightarrow H_2 + H$ frei. Die Impulserhaltung fordert $p_H = p_{H_2}$, zusammen mit der Energieerhaltung erhält man

$$9.23 \text{ eV} = \frac{p_H^2}{2m_H} + \frac{p_{H_2}^2}{2m_{H_2}} = \frac{p_H^2}{2m_H} + \frac{p_H^2}{4m_H} = \frac{3}{4} \frac{p_H^2}{m_H}. \quad (4.4)$$

Die auf das einzelne Wasserstoffatom übertragene Energie beträgt damit

$$E_H = \frac{p_H^2}{2m_H} = 9.23 \text{ eV} \cdot \frac{2}{3} = 6.16 \text{ eV}. \quad (4.5)$$

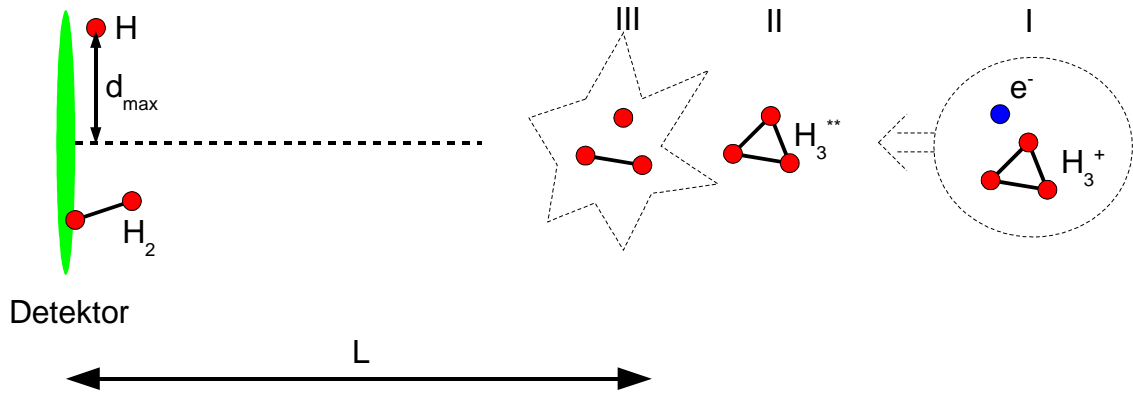


Abbildung 4.7: Die Fragmente der Dissoziativen Rekombination bewegen sich mit der Schwerpunktschwindigkeit des Systems aus H_3^+ -Molekülion und Elektron weiter. Die beim Aufbruch frei werdende Energie und der Abstand L zum Detektor bestimmen den maximalen Abstand d_{\max} der Auftreffpunkte auf dem Detektor von der Strahlachse.

Die von dem einzelnen Wasserstoffatom maximal zurückgelegte transversale Entfernung zur Strahlachse d_{\max} beträgt dann

$$d_{\max} = L \cdot \frac{v_{H_{\perp}}}{v_{H_{\parallel}}} = L \cdot \sqrt{\frac{\frac{2E_H}{m_H}}{\frac{2E_{H_3^+}}{m_{H_3^+}}}} = L \cdot \sqrt{\frac{\frac{E_H}{m_H}}{\frac{E_{H_3^+}}{3m_H}}} = L \cdot \sqrt{3 \frac{E_H}{E_{H_3^+}}}. \quad (4.6)$$

Bei gegebener Detektorgröße und damit maximaler transversaler Entfernung $d_{\max} = 0.025$ m berechnet sich die minimale Strahlenergie für Messungen mit dem Elektronentarget ($L = 11.8$ m) zu

$$E_{H_3^+} = \frac{3L^2 E_H}{d_{\max}^2} = 4.12 \text{ MeV} \quad (4.7)$$

Die Experimente wurden dann bei einer Strahlenergie von 5.1 MeV durchgeführt.

Transmissionseigenschaften

Als erster Quellentest wurden die Transmissionseigenschaften mit dem DC-Strahl direkt aus der Speicherionenquelle untersucht. Bereits zwischen dem in der Apparatur hinter dem zweiten Quadrupol auf den Elektroden des Linsensystems gemessenen Ionenstrom (typischerweise ca. 20 nA) und dem hinter dem Ablenkmagneten auf dem ersten Cup FC0 (s. Abb. 4.8) gemessenen Strom (ca. 10 nA) ergab sich ein Verlust von ca. 50%. Die Transmission konnte auch durch aufwendiges Optimieren und eine Simulation der Extraktion aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle (s. Abschn. 4.2.3) nicht weiter erhöht werden. Durch den RFQ alleine, der allerdings nur eine Energie von 0.5 MeV/Nukleon liefert, ließ sich mit dem DC-Strahl eine Transmission von ca. 95% erreichen. Um die gewünschte

Minimalenergie (s. Gl. 4.7) zu erreichen, wurden allerdings zusätzlich zu den RFQs noch die 7-Spaltresonatoren benötigt. In diesen wurden die H_3^+ -Molekülionen auf eine Energie von 1.7 MeV/Nukleon, d. h. eine Strahlenergie von 5.1 MeV, beschleunigt. Allerdings sank die Transmission des Ionenstrahls in den zusätzlich verwendeten Resonatoren auf ca. 60%. Bis zum Speicherring gab es weitere Verluste, so daß schließlich ein Strom von ca. 3 nA auf dem letzten Cup vor der Injektion gemessen werden konnte. Dies bedeutete eine Gesamttransmission von ca. 15%. Mit dem kalten Moleklionenstrahl aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle konnten von den auf dem Dalydetektor nachgewiesenen $2.2 \cdot 10^6$ Ionen (s. Abschn. 4.2.6) ca. $1 \cdot 10^6$ Ionen¹¹ in den Speicherring gebracht werden. Somit ergab sich mit den kalten H_3^+ -Molekülionen eine Transmission von ca. 50%. Diese Verbesserung ist auf den kleineren Phasenraum der gekühlten Ionen im Vergleich zu den „heißen“ Ionen im DC-Strahl direkt aus der Speicherionenquelle zurückzuführen.

Quellensteuerung

Da sich die Resonatoren des RFQ-Beschleunigers auf Erdpotential befinden und man die Ionen bereits mit einer Energie von 4 keV/Nukleon, bei H_3^+ also 12 keV, einschießen muß, befindet sich die gesamte Apparatur der Tieftemperatur-Ionenfalle samt Steuerelektronik und dem Kompressor für den Kaltkopf auf einem Hochspannungspotential (s. Abb. 4.8). Die Steuerung der Falle wird von der auf einem Linux-PC laufenden Software LabVIEW übernommen. Die Kommunikation mit externen Geräten erfolgt über die Schnittstellen RS232 und GPIB. Somit mußte auch der Steuer-PC auf der Hochspannungsplattform installiert werden. Dieser ist über ein Glasfaserkabel mit dem Institutsnetzwerk verbunden. Die unter Linux laufende Steuersoftware kann problemlos von einem beliebigen PC im Netzwerk bedient werden, indem die Grafikausgabe des X-Servers¹² exportiert wird.

¹¹ Diese Zahl läßt sich aus der Rate auf dem Detektor direkt nach der Injektion in den Speicherring unter Verwendung der bekannten Elektronendichte im Elektronenkühler, der Länge des Elektronenkühlers und der DR-Rate bestimmen.

¹² Der X-Server ist u. a. für die Grafikausgabe zuständig. Wie der Name bereits andeutet ist diese netzwerkfähig ausgelegt und kann auf einen beliebigen Rechner im Netzwerk umgeleitet werden.

4.2 Speicherringexperimente zur Messung von DR-Ratenkoeffizienten

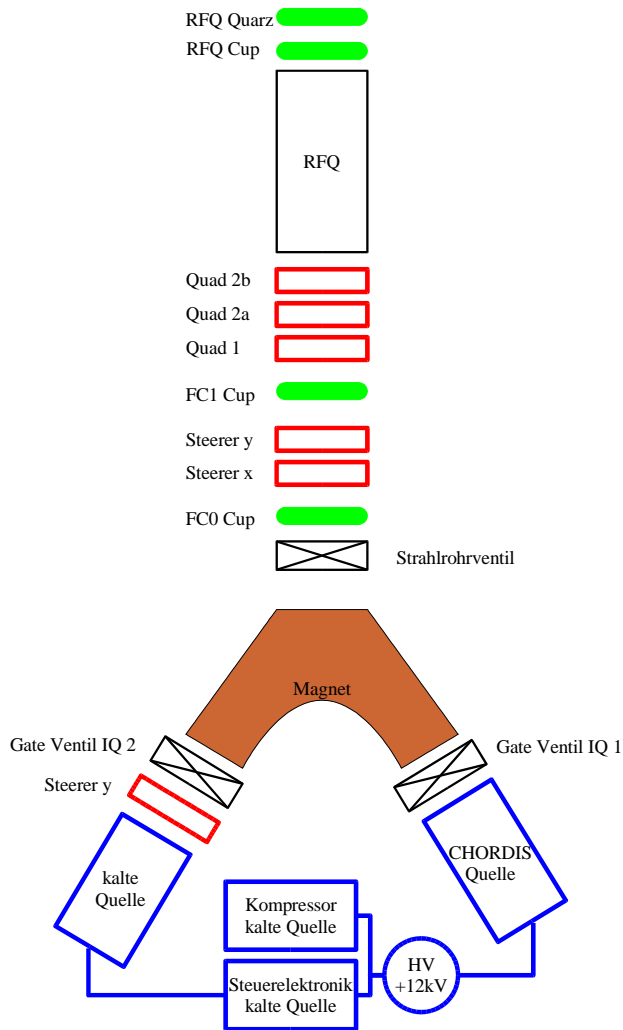


Abbildung 4.8: Schema des Quellenaufbaus mit Diagnose- und Steuerelementen.

Die kalte Molekülionenquelle sowie die dazugehörige Steuerelektronik und der Kompressor für den Betrieb des Kaltkopfes befinden sich, genauso wie die nach Umpolung des Magneten zur Erzeugung eines Pilotstrahls nutzbare CHORDIS-Quelle, auf +12 kV gegenüber dem auf Erdpotential gelegenen Beschleuniger RFQ. Steuerelemente sind in rot, Strahldiagnosen in grün dargestellt. Auf die Darstellung von Vakuumpumpen und Vakuummessungen wurde verzichtet.

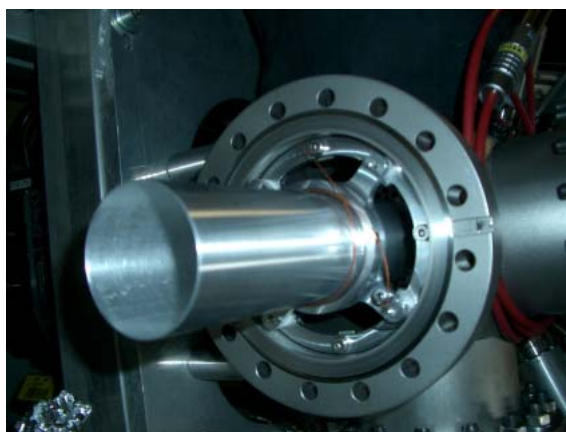


Abbildung 4.9: Die neu installierte Driftröhre (−3 kV in Abb. 4.10) zur Fokussierung der Ionen.

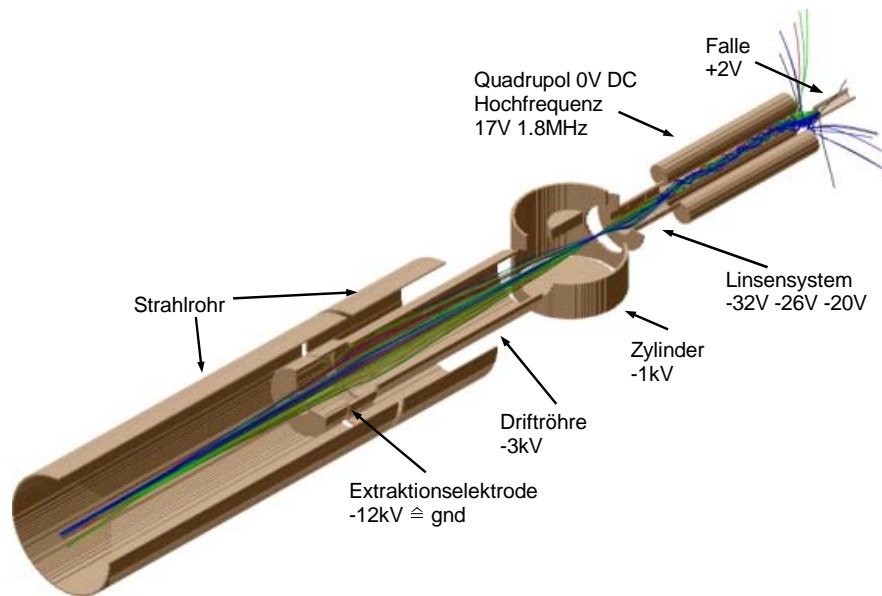


Abbildung 4.10: Simulation der Extraktion aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle mit SIMION. Die Ionen kommen aus der Falle (rechts oben) und werden im zweiten Quadrupol massenselektiert. Anschließend erfolgt eine Fokussierung durch das Linsensystem sowie geeignet gewählte Spannungen an Zylinder und Driftröhre. In der Extraktionselektrode werden die H_3^+ -Molekülionen zum Einschub in den RFQ auf 12 kV vorbeschleunigt.

4.2.3 Simulation der Ionenoptik

Zur Verbesserung der Extraktion der H_3^+ -Molekülionen aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle und Vorbeschleunigung in den HSI wurde mit SIMION [Da00] eine Simulation der Ionenoptik durchgeführt. Das Ziel war die Optimierung der an dem Linsensystem, einem den Dalydetektor umgebenden Zylinder sowie einer neu installierten Driftröhre (s. Abb. 4.9) anzulegenden Spannungen.

Aus Abbildung 4.10 sind die sich dabei ergebenden Elektrodenpotenziale ersichtlich. In der Simulation konnten diese über einen weiten Bereich (mehrere 100 V an Driftröhre und Zylinder) geändert werden, ohne daß sich die Transmissionseigenschaften des Systems wesentlich veränderten. Bei ersten Quellentests mit dem DC-Strahl erwiesen sich die so gewonnenen Werte als guter Ausgangspunkt für eine Optimierung des Ionenstroms. Unterschiede zwischen den simulierten Werten und den tatsächlichen optimalen Einstellungen sind darauf zurückzuführen, daß die genaue Lage des Fokuspunktes für die Simulationen nicht bekannt war.

4.2.4 Strahlprofilmessung

Nachdem ein DC-Strahl aus der Speicherionenquelle auf den Quarzen und Cups des Beschleunigers nachgewiesen werden konnte, sollten Informationen über das Strahlprofil gesammelt werden. Zu diesem Zweck wurde die Weite der Schlitze vor dem RFQ in x- und y-Richtung unabhängig voneinander variiert und die Intensität des transmittierten Strahls auf dem RFQ-Cup¹³ gemessen (s. Abb. 4.11, 4.12).

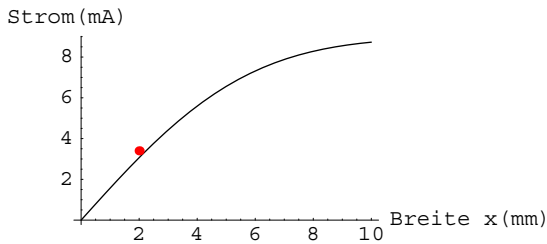


Abbildung 4.11: Strom in Abhängigkeit von der Öffnung der Schlitze in x-Richtung, Breite $r_x = 3.2\text{ mm}$. Schlitze in y-Richtung ganz offen.

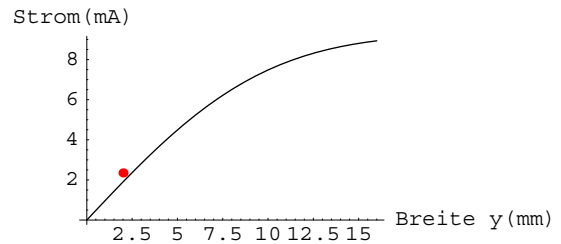


Abbildung 4.12: Strom in Abhängigkeit von der Öffnung der Schlitze in y-Richtung, Breite $r_y = 5.5\text{ mm}$. Schlitze in x-Richtung ganz offen.

Um aus den gemessenen Intensitäten eine Strahlgröße abschätzen zu können wurde ein zweidimensionales gaußförmiges Strahlprofil

$$I(x, y) = I_0 \frac{1}{\pi r_x r_y} e^{-x^2/r_x^2} e^{-y^2/r_y^2} \quad (4.8)$$

angenommen. Wurde die Breite der Schlitze symmetrisch um Null auf w_x , bzw. w_y eingestellt, so ergibt sich für die Intensität, die man auf dem dahinter befindlichen Cup nachweisen kann

$$I_{\text{Cup}} = \int_{-w_x/2}^{+w_x/2} \int_{-w_y/2}^{+w_y/2} I(x, y) dx dy . \quad (4.9)$$

Bei jeweils maximaler Öffnung der Schlitze in einer Richtung kann man die gemessenen Werte der Strahlintensität als Funktion der Schlitzbreite in der anderen Richtung auftragen (s. Abb. 4.11, 4.12). Man erhält daraus durch einen Fit die Breite des Strahlprofils

$$r_x = 3.2\text{ mm} , r_y = 5.5\text{ mm} . \quad (4.10)$$

¹³ Die Schlitze befinden sich zwischen den x-y-Steerern und dem FC1-Cup (s. Abb. 4.8). Der Ionenstrom wurde allerdings auf dem RFQ-Cup gemessen, da dieses Signal weniger Untergrund aufwies.

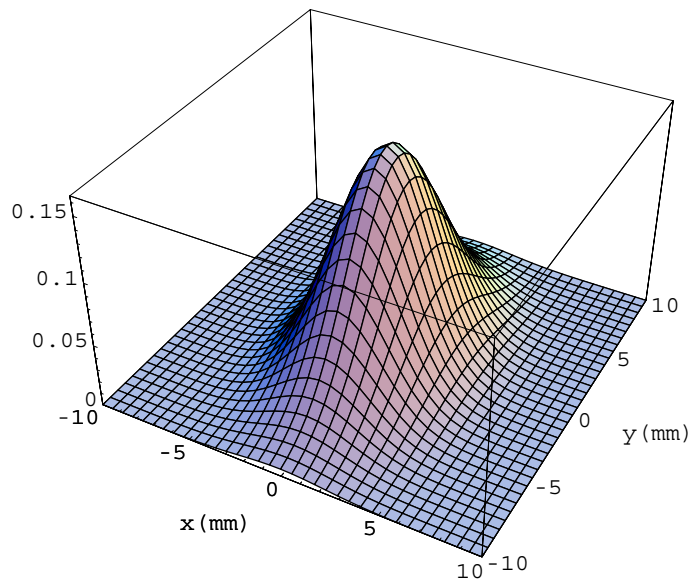


Abbildung 4.13: Strahlprofil 3D.

Gleichzeitig kann man damit den maximalen Ionenstrom I_0

$$I_0 = 9.1 \text{ nA} \quad (4.11)$$

bestimmen. Die Schlitze sitzen allerdings nicht im Fokuspunkt der Ionenoptik, so daß man dies eher als eine obere Grenze der Strahlgröße ansehen sollte.

4.2.5 Quellentiming

Eine wichtige Rolle bei dem Speicherringexperiment mit der 22-Pol Hochfrequenzfalle spielt die Synchronisation zwischen der Extraktion aus der Falle und der Injektion in den Speicherring. Die Injektion der Molekülionen in den TSR wird von Schaltmagneten, den sogenannten Bumpen, durchgeführt. Diese füllen den stabilen Orbit im TSR kontinuierlich mit Ionen auf (multiturn injection). Der Ionenstrahl wird dabei auf einen Orbit mit immer größer werdendem Radius injiziert. Typischerweise beträgt die Länge des sich so ergebenden Injektionsfensters 40 Umläufe der gespeicherten Ionen im TSR. Bei einer Energie von 1.7 MeV/Nukleon ergibt dies ein Zeitfenster von ca. $120 \mu\text{s}$. Vergleicht man dies mit der typischen Breite des Ionenpulses aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle von ca. $100 \mu\text{s}$ (s. Abschn. 2.2.3) sieht man, daß ein korrektes Timing wichtig ist, um abgesehen von Verlusten in den Beschleunigern möglichst alle Molekülionen aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle in den Speicherring einschließen zu können.

Auf welche Weise findet die Synchronisation zwischen der Experimentsteuerung und der mit einem festen Quellentastsignal getriggerten Injektion in den Speicherring statt? Dazu fordert die Experimentsteuerung MiLeDAQ eine Injektion an, die dann im nächsten verfügbaren Injektionsfenster durch das Bumpersignal erfolgt (s. Abb. 4.14). Allerdings wird das Bumpersignal gegen das Quellentastsignal um die Flugzeit der Ionen von der Ionenquelle bis zum Speicherring verschoben (ca. $20 \mu\text{s}$).

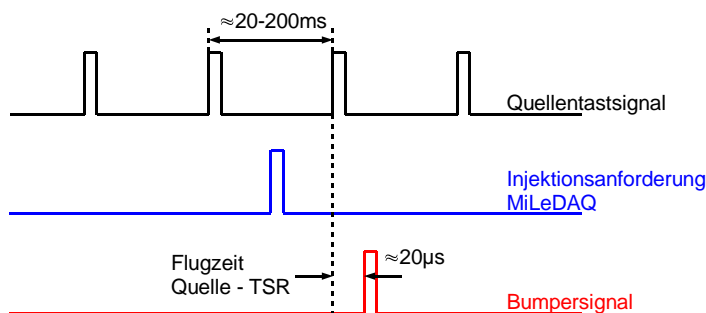


Abbildung 4.14: Timing der Injektion in den TSR. Die Experimentsteuerung MileDAQ fordert eine Injektion in den Speicherring an. Diese erfolgt im nächsten verfügbaren Injektionsfenster durch das Bumpersignal, das gegenüber dem Quellentastsignal um die Flugzeit der Ionen von der Quelle zum Speicherring (typischerweise $20 \mu\text{s}$) verschoben ist.

Das Problem bei der Integration der 22-Pol Hochfrequenzfalle in das Speicherringtiming besteht darin, daß eine Vorbereitungszeit für das Puffergaskühlen der Ionen in der Falle benötigt wird. Daher wird die 22-Pol Hochfrequenzfalle mit 6 Hz extern getriggert und stellt somit alle 166 ms ein Paket von kalten Molekülonen für die Injektion in den Speicherring zur Verfügung, unabhängig davon ob eine Injektion angefordert wurde. Das Quellentriggerpulssignal muß allerdings gegenüber dem TSR-Tastsignal verschoben werden, damit ein Digital Delay Generator (Berkeley Nucleonics 555) das komplette Schaltschema der Elektroden zur Präparation der Molekülonen in der Falle durchlaufen kann. Dies geschieht durch Einfügen eines zusätzlichen Delays von ca. 10 ms, damit das Schalten der Fallenausgangselektrode abgeschlossen ist, wenn der nächste Triggerpuls ankommt. Somit wird der Schaltzyklus der 22-Pol Hochfrequenzfalle mit dem vorherigen Triggerpuls gestartet, was eine gute Stabilität des 6 Hz Signals voraussetzt. Tatsächlich konnte ein Schwanken der Ionenzahl im Speicherring um ca. 50% beobachtet werden, das sich auf Schwankungen der Periodendauer des Triggersignals in der Größenordnung $\pm 10 \mu\text{s}$ zurückführen ließ. Um das Injektionsfenster zu treffen wird ein zusätzlicher variabler Delay zwischen dem Quellentriggerpuls und dem Laden der Falle verwendet, der mit dem Digital Delay Generator erzeugt wird¹⁴. Dieser wird bei konstanter Speicherzeit so eingestellt, daß die maximale Ionenzahl in den Speicherring injiziert wird.

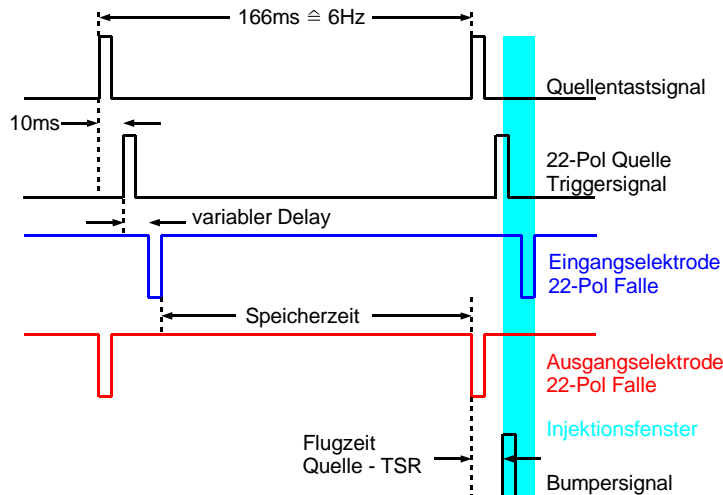


Abbildung 4.15: Synchronisation der 22-Pol Hochfrequenzfalle mit der Injektion in den TSR. Das Triggersignal des Digital Delay Generators ist gegenüber dem Quellentastsignal um 10 ms verzögert, damit das komplette Schaltschema abgeschlossen ist, wenn der nächste Triggerpuls ankommt. Die Molekülionen aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle müssen innerhalb des Injektionsfensters am Speicherring ankommen. Um dies zu erreichen wird ein variabler Delay zwischen dem Quellentriggerpuls und dem Laden der 22-Pol Falle so eingestellt, daß die Ionenzahl im Speicherring maximal wird. Die Speicherzeit in der 22-Pol Falle bleibt dabei konstant.

4.2.6 Bestimmung der maximalen Ionenzahl in der 22-Pol Hochfrequenzfalle

Um die Transmission des kalten Moleklionenstrahls durch den Beschleuniger zum Speicherring abschätzen zu können, benötigt man die Information wie viele Ionen in der Falle gespeichert waren. Beim Einsatz als kalte Molekülionenquelle am Speicherring wird versucht, eine möglichst große Zahl ($\approx 10^6$) an H_3^+ -Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle zu speichern und zu kühlen. Diese kann nicht unter Verwendung der üblichen Nachweiselektronik bestimmt werden, da sich damit maximal ca. 5000 Ionen zählen lassen (s. Abschn. 2.2.3). Daher muß ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Ionenzahl eingesetzt werden.

14 Eigentlich wird in der Quellensteuerungssoftware die Verzögerung des Öffnens der Ausgangselektrode gegenüber dem Quellentriggerpuls eingestellt. Die Software berechnet dann aus der Lade- und Speicherzeit der Falle die nötige Verzögerung des Ladevorgangs gegenüber dem Quellentriggerpuls. Dies bietet den Vorteil, daß man die Speicherzeit in der 22-Pol Falle variieren kann und keinen neuen Wert für den Delay berechnen muß.

Messung der maximalen Ionenzahl

Die Zahl der aus der Falle extrahierten Molekülionen kann unter Verwendung eines Spectroscopy Amplifiers (Ortec), der das Photomultipliersignal integriert, bestimmt werden. Dazu wird zunächst bei einer kleinen Ionenzahl in der Falle das Signal des Spectroscopy Amplifiers gegen die Zählrate kalibriert. Für diese Kalibrierung wird der Stempel des Dalydetektor fest auf -20 kV gelegt und das Photomultipliersignal (bei einer Photomultiplierspannung von 1000 V) unter Verwendung der üblichen Nachweiselektronik (s. Abschn. 2.2.3) auf den Zähler gegeben, um die Ionen direkt zu zählen, was bis zu einer Ionenzahl von ca. 1000 möglich ist. Danach wird die Photomultiplierspannung auf ca. 400 V abgesenkt und das Photomultipliersignal mit dem Spectroscopy Amplifier integriert. Wiederholt man dies für mehrere Ionenzahlen in der Falle, so erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen der Zählrate und dem Spannungssignal des Spectroscopy Amplifiers [Kr03].

Zur Kalibrierung wurden ca. 100 Teilchen gezählt. Bei einer Photomultiplierspannung von 380 V und einer Verstärkung des Spectroscopy Amplifiers von $500\times$ ergab sich ein Spannungssignal von 3.8 mV. Bei optimaler Einstellung der Fallenelektroden konnte bei einer zehnfachen Verstärkung ein Spannungspuls von 1.66 V gemessen werden. Die maximal nachgewiesene Ionenzahl N_{\max} ergibt sich damit zu

$$N_{\max} \approx 100 \cdot \frac{1.66 \text{ V}}{3.8 \text{ mV}} \cdot \frac{500}{10} = 2.2 \cdot 10^6 . \quad (4.12)$$

Es ist durchaus möglich, dass sich noch mehr Ionen in der Falle befunden haben, diese allerdings nicht „vollständig“ aus der Falle extrahiert wurden. Diese Ionen, die nicht auf den Stempel des Dalydetektors treffen, werden allerdings auch nicht in den Beschleuniger gelangen.

Abschätzung von Raumladungseffekten

Das durch die Raumladung der Molekülionen in der Falle erzeugte Potential läßt sich recht einfach abschätzen, wenn man zunächst annimmt, daß die N Molekülionen einen um die Mittelachse der Falle symmetrischen, homogen geladenen Zylinder mit Radius R und der Länge L bilden. Die Linienladungsdichte λ der Molekülionen beträgt

$$\lambda = \frac{N \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{L} = \frac{2.2 \cdot 10^6 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{40 \text{ mm}} = 8.8 \cdot 10^{-12} \text{ Cm}^{-1} , \quad (4.13)$$

wobei der Zusammenhang

$$\lambda = \pi R^2 \rho \quad (4.14)$$

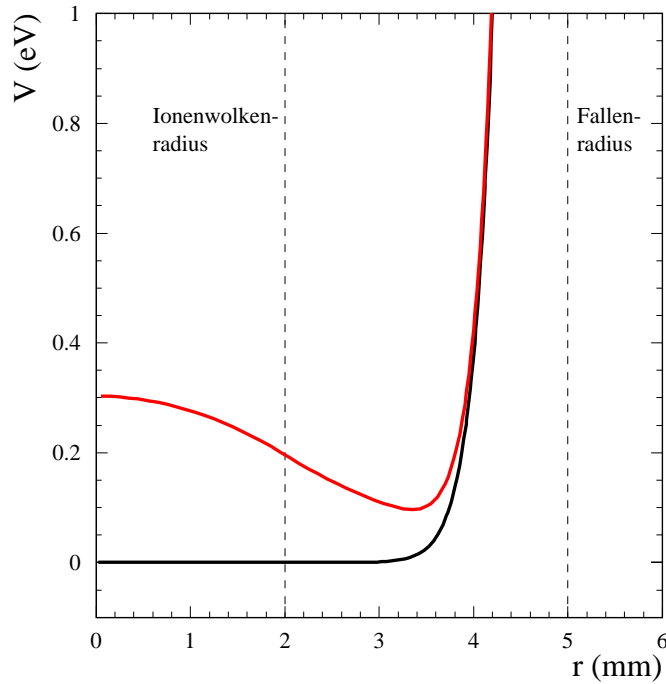


Abbildung 4.16: Potential in der 22-Pol Hochfrequenzfalle unter Berücksichtigung der Raumladung, die sich bei den $2.2 \cdot 10^6$ H_3^+ -Molekülionen in einem Zylinder mit 3 cm Länge und 2 mm Radius ergibt. Zum Vergleich ist das sich ergebende effektive Potential ohne (schwarz) und mit der Raumladung (rot) aufgetragen. Fallenparameter: $V=100$ V, $\omega/2\pi = 18.8$ MHz

zwischen Linienladungsdichte λ und Raumladungsdichte ρ gilt. Für eine einfachere Berechnung gehen wir von einem unendlich langen Zylinder aus und vernachlässigen sämtliche Randeffekte. Das Feld ist aus Symmetriegründen radialsymmetrisch. Nach dem Gauß'schen Satz gilt für den elektrischen Fluß durch eine geschlossene Fläche $\Phi_{\text{el}} = \frac{Q}{\epsilon_0}$. Anwendung auf einen Zylinder mit der gleichen Symmetrieachse, mit Länge l und Radius r ergibt für $r > R$

$$\Phi_{\text{el}} = \int \vec{E} \cdot d\vec{s} = E \cdot 2\pi r l = \frac{Q}{\epsilon_0} = \frac{\lambda l}{\epsilon_0}, \quad (4.15)$$

wobei $Q = \lambda l$ benutzt wurde. Es folgt

$$\vec{E} = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0 r} \vec{e}_r, \quad (4.16)$$

wobei \vec{e}_r den Einheitsvektor in radialer Richtung bezeichnet.

Für $r < R$ ergibt sich entsprechend

$$\Phi_{\text{el}} = \int \vec{E} \cdot d\vec{s} = E \cdot 2\pi r l = \frac{Q}{\epsilon_0} = \frac{\rho \pi r^2 l}{\epsilon_0} = \frac{\lambda \pi r^2 l}{\pi R^2 \epsilon_0} = \frac{\lambda}{\epsilon_0} \frac{r^2}{R^2} \quad (4.17)$$

und damit

$$\vec{E} = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \frac{r}{R^2} \vec{e}_r. \quad (4.18)$$

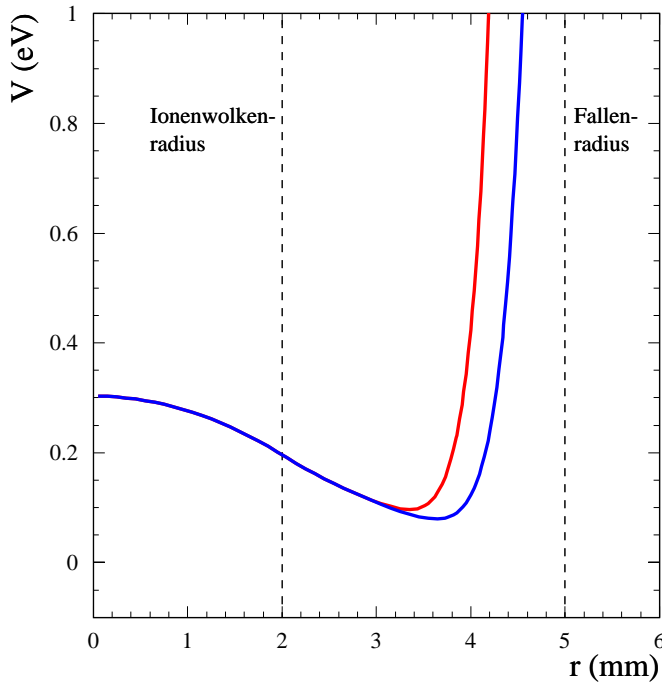


Abbildung 4.17: Potential in der 22-Pol Hochfrequenzfalle unter Berücksichtigung der Raumladung für Ionen der Masse 3 (rot) und 15 (blau). Die schwereren Ionen werden durch das Raumladungspotential weiter nach außen gedrängt als die leichteren. Fallenparameter $V=100\text{ V}$, $\omega/2\pi = 18.8\text{ MHz}$.

Durch Integration erhält man das Potential $\Phi(r)$

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} + 2 \ln \frac{R}{R_{\text{trap}}}\right) & , \quad r \leq R \\ -\frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln \frac{r}{R_{\text{trap}}} & , \quad r > R \end{cases}, \quad (4.19)$$

wobei die Randbedingung $\Phi(R_{\text{trap}}) = 0$ gewählt wird.

Überlagert man dieses Raumladungspotential dem effektiven Potential der Moleküli-onen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle so sieht man, daß dieses dadurch um ca. 0.3 eV erhöht wird (s. Abb. 4.16). Die Ionen werden sich daher in dem Potential so arrangieren, daß die gesamte potentielle Energie minimal wird. Dies führt dazu, daß die Moleküli-onen sich weiter außen in der Falle aufhalten. Dabei sitzen schwerere Moleküli-onen aufgrund des geringeren effektiven Potentials ($\propto 1/m$) weiter außen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle (s. Abb. 4.17).

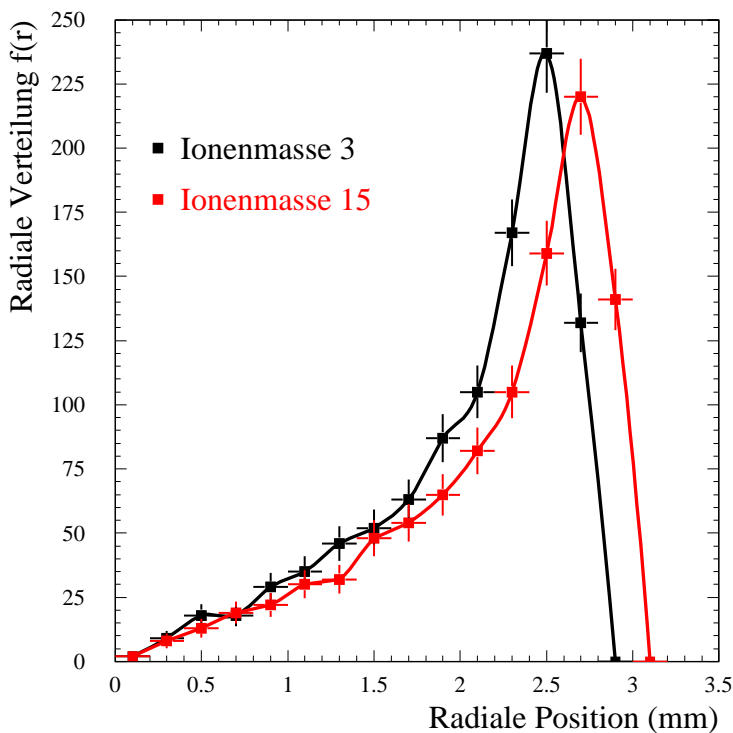


Abbildung 4.18: Simulierte radiale Verteilung $f(r)$ der Ionen mit Masse 3 (schwarz) und Masse 15 (rot) in der 22-Pol Hochfrequenzfalle. Die schwereren Ionen befinden sich weiter außen in der Falle, da sie das Hochfrequenzfeld nur schwächer spüren.

Simulation der Ionenverteilung in der 22-Pol Hochfrequenzfalle

Zum genaueren Verständnis des Verhaltens der Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle wurde eine einfache Simulation der radialen Ionenverteilung, die durch eine Verteilungsfunktion $f(r)$ beschrieben wird, durchgeführt. Für die Simulation in zwei Dimensionen¹⁵ werden iterativ Ionen in das Potentialminimum in der Hochfrequenzfalle gesetzt. Anschließend wird das neue Potential unter Berücksichtigung der Ladung der Ionen berechnet.

Die Simulation bestätigt, daß sich die Ionen bevorzugt bei größeren Radien aufhalten, wohin sie durch die Raumladung der sich innen befindlichen Ionen gedrängt werden. Weiterhin zeigt sich, daß schwerere Ionen weiter außen in der Hochfrequenzfalle sitzen als leichtere (s. Abb. 4.18), was sich bereits bei der einfachen Betrachtung des effektiven Potentials bei homogener Ladungsverteilung zeigte (s. Abb. 4.17).

Um diese Verteilung mit einer Ionenverteilung homogener Dichte in der 22-Pol Hochfrequenzfalle zu vergleichen, berechnet man aus der radialen Verteilungsfunktion $f(r)$ die

¹⁵ Es wird nur der radiale Einschluß betrachtet, die axiale Verteilung wird nicht bestimmt. Die Feldverteilung und die Position der Ionen wird auf einem zweidimensionalen Gitter hinreichender Größe bestimmt.

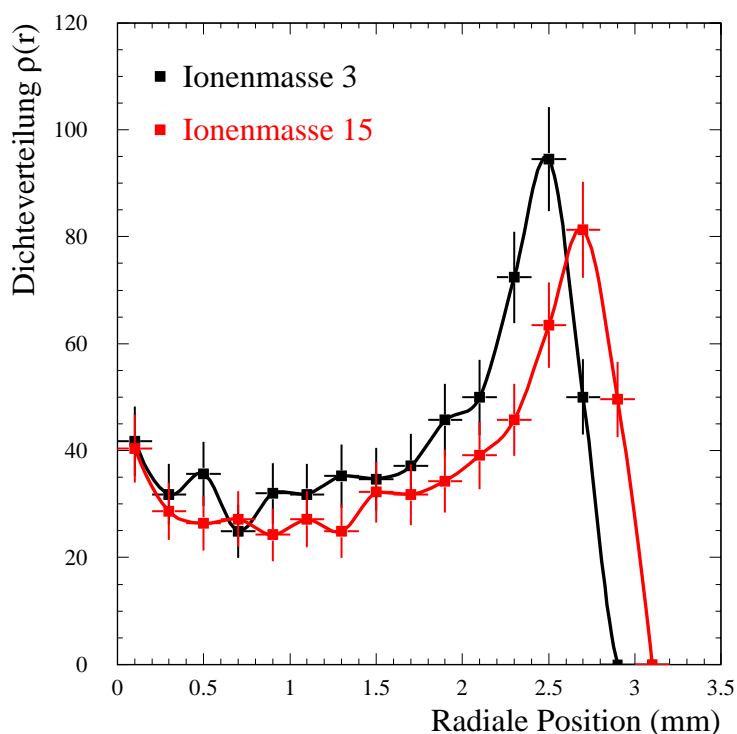


Abbildung 4.19: Simulierte Dichteverteilung $\rho(r)$ der Ionen mit Masse 3 (schwarz) und Masse 15 (rot) in der 22-Pol Hochfrequenzfalle. Die Abweichungen von einer konstanten Dichteverteilung sind deutlich sichtbar, die Ionen sitzen bevorzugt weiter außen.

Ionendichte $\rho(r)$. Es gilt

$$\rho(r) = \frac{1}{2\pi} \frac{f(r)}{r}. \quad (4.20)$$

Trägt man die sich aus der Simulation ergebende Ionendichte $\rho(r)$ auf, so sind deutlich die Abweichungen von einer konstanten Verteilung zu erkennen (s. Abb. 4.19). Die Ionendichte ist im Zentrum kleiner und im äußeren Bereich größer als bei einer gleichmäßigen Verteilung. Dabei befinden sich ca. die Hälfte der Ionen über $2/3$ des eingenommen Radius verteilt und die andere Hälfte im äußeren Drittel. Die Ionen nehmen insgesamt einen Radius von ca. 3 mm ein, verglichen mit einem Fallenradius von 5 mm.

Diese Simulation bestätigt die aus der Abschätzung mittels einer homogenen Ladungsverteilung gewonnene Vorstellung, daß die Molekülionen bevorzugt weiter außen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle sitzen werden. Außerdem zeigt sich auch hier, daß sich schwerere Molekülionen im Mittel bei größeren Radien aufhalten als leichtere. Die Ergebnisse dieser einfachen Simulation stehen in Einklang mit Modellen, die die Bewegung von Ionen in Hochfrequenzfallen und ion guides beschreiben [To03].

4.3 Resultate

In diesem Abschnitt sollen einige erste Ergebnisse der Speicherringmessungen vorgestellt werden. So zeigt das mit den in Heliumpuffergas gekühlten H_3^+ -Molekülonen aufgenommene Spektrum deutliche Unterschiede gegenüber einem mit „heißen“ Molekülonen direkt aus der Speicherionenquelle gemessenen. Des Weiteren wurde festgestellt, daß wichtige Betriebsparameter wie die Extraktionsspannung aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle oder Variationen der Speicherzeit im Heliumpuffergas bei 13 K keinen Einfluß auf das gemessene Spektrum zeigten. Daraus kann man folgern, daß die H_3^+ -Molekülonen auch bei der kürzesten verwendeten Speicherzeit von 1 ms im Puffergas bereits rotationskalt sind und durch die Extraktion aus der Hochfrequenzfalle nicht aufgeheizt werden.

Die Normierung der Spektren erfolgt über den Peak bei ca. 3–30 eV (s. z. B. Abb. 4.20), der von Beiträgen des direkten Prozesses stammt (s. Abschn. 4.1.1). Bei einer Energie von 1.7 eV über dem Grundzustand von H_3^+ findet eine Kreuzung zwischen der Potentialkurve des Molekülonen und des neutralen Systems statt. Hat das „eingefangene“ Elektron eine größere Energie so wird der direkte Prozeß möglich. Der nicht-resonante Charakter des direkten Prozesses verursacht daher einen sehr breiten Peak, so daß die Elektronentemperatur (\approx meV) praktisch vernachlässigbar ist. Das gemessene Spektrum wird mit einem konstanten Faktor multipliziert, so daß die DR-Rate bei diesem Referenzpeak mit dem an CRYRING gemessenen übereinstimmt, wo eine absolute Messung des Ratenkoeffizienten durchgeführt wurde.

4.3.1 Vergleich kaltes und warmes Spektrum

Ein erster Test, ob die kalten H_3^+ -Molekülonen aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle auch kalt im Speicherring ankommen, stellt der Vergleich zwischen dem mit dem DC-Strahl¹⁶ und den gekühlten Molekülonen gemessenen Spektrum dar (s. Abb. 4.20). Das mit den in der 22-Pol Hochfrequenzfalle puffergasgekühlten H_3^+ -Molekülonen aufgenommene DR-Spektrum zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das mit dem DC-Strahl direkt aus der Speicherionenquelle gemessene. Allerdings ist die DR-Rate generell etwas niedriger, und Strukturen bei ca. 100–200 meV, die sich mit einer Elektronentemperatur von ca. 12 meV des Elektronenkühlers noch auflösen lassen, erscheinen etwas deutlicher ausgeprägt.

¹⁶ Dazu werden die Molekülonen aus der Speicherionenquelle direkt, ohne Puffergas mit kleinen Steuerspannungen durch die Falle gezogen und anschließend in den Beschleuniger weitergeleitet.

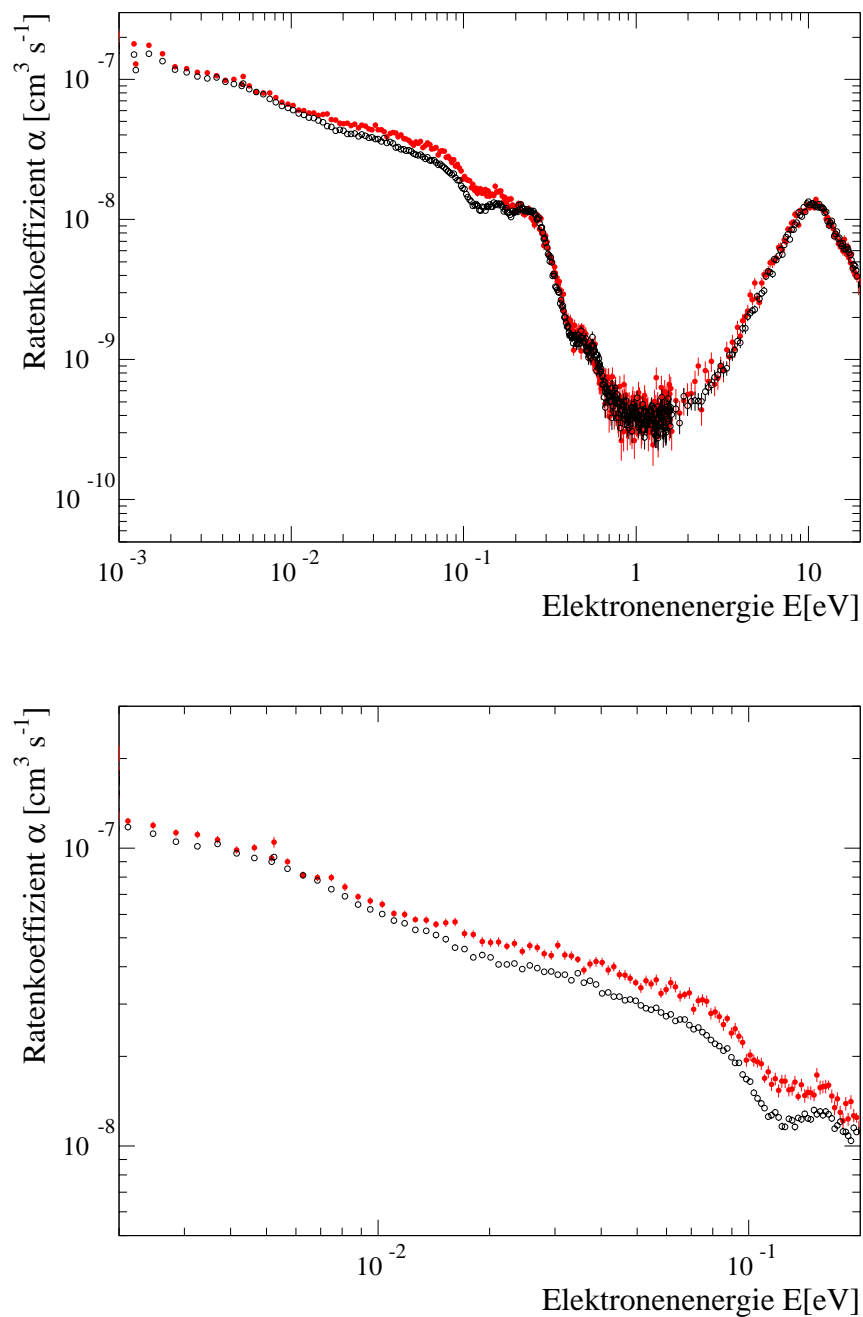


Abbildung 4.20: Vergleich zwischen dem DR-Spektrum mit kalten Molekülionen aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle (schwarz) und dem DC-Strahl direkt aus der Speicherionenquelle (rot). Beide Messungen wurden mit dem Elektronenkühler bei gleichen Einstellungen aufgenommen. Das untere Bild zeigt einen Ausschnitt aus dem oberen, gesamten Spektrum bei niedrigen Relativenergien.

4.3.2 Einfluß von Fallenparametern auf das gemessene Spektrum

Bei der Beschreibung des Betriebs der 22-Pol Hochfrequenzfalle wurde bereits angedeutet welche Parameter beim Betrieb als kalte Ionenquelle veränderbar sind. In erster Linie sind dies die Extraktionsspannung aus der Ionenfalle, welche die Geschwindigkeit der Molekülionen im zweiten Quadrupol bestimmt, und die Speicherzeit in der Hochfrequenzfalle. Haben diese einen Einfluß auf das Spektrum und damit die Temperatur der Ionen oder lassen sie diese unverändert?

Einfluß der Extraktionsspannungen aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle

Um zu zeigen, daß die Molekülionen bei der Extraktion aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle nicht aufgeheizt werden, wurden die Extraktionsspannungen variiert. Dazu wurde das Potential des zweiten Quadrupols gegenüber der Falle verändert, welches zum einen die Transmissionseigenschaften wesentlich beeinflusst, andererseits die Geschwindigkeit der Ionen im Bereich der hohen Teilchenzahldichte bestimmt. Wenn es zu einer Aufheizung der Ionen durch Stöße mit dem Puffergas in unser Apparatur kommt, sollte eine Abhängigkeit

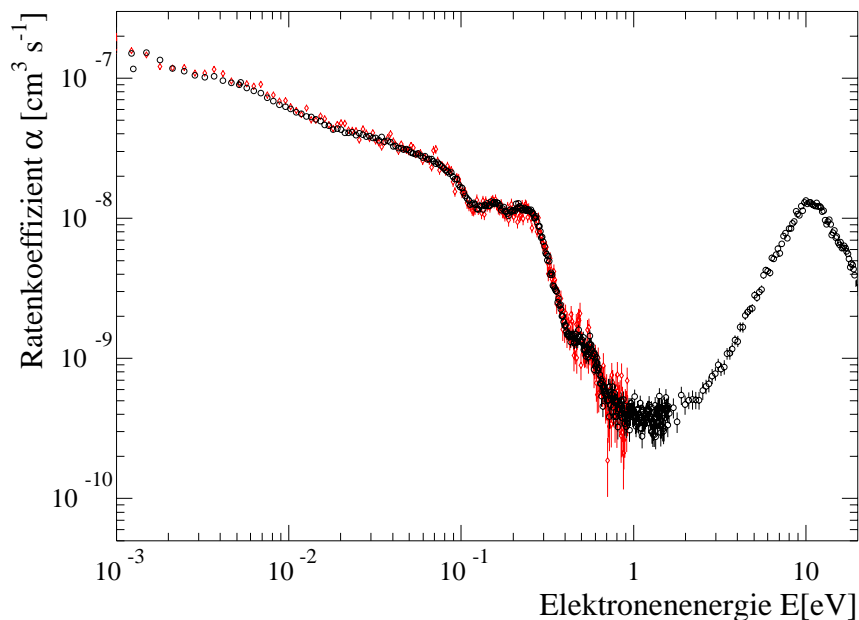


Abbildung 4.21: Vergleich zwischen mit dem Elektronenkühler gemessenen DR-Spektren bei verschiedenen Extraktionsspannungen und damit verschiedenen Energien der Molekülionen im zweiten Quadrupol (rot 0.4 eV, schwarz 14.4 eV).

von dieser Spannung beobachtbar sein. Da keine Unterschiede zwischen den Spektren bei unterschiedlichen Spannungen am zweiten Quadrupol auftraten (s. Abb. 4.21), wurde diese Spannung bei den weiteren Messungen so eingestellt (-14.4 V), daß die maximale Anzahl an H_3^+ -Molekülonen aus der Falle in den Speicherring injiziert werden konnte.

Einfluß der Speicherzeit

Bei den verwendeten Puffergasdichten von 10^{14} cm^{-3} sollten die H_3^+ -Molekülonen innerhalb von ca. 1 ms auf 13 K Umgebungstemperatur thermalisiert sein (s. Abschn. 2.2.1). Bei den Speicherringexperimenten wurde eine maximale Speicherzeit von 130 ms, die noch mit dem 6 Hz Betrieb der Falle verträglich war, verwendet. Zusätzlich wurde das Spektrum bei 1 ms und 10 ms Speicherzeit gemessen. Dabei zeigten diese Variationen der Speicherzeit in der 22-Pol Hochfrequenzfalle keinen Einfluß auf das gemessene DR-Spektrum, was nahelegt, daß die H_3^+ -Molekülonen bereits nach 1 ms thermalisiert sind.

4.3.3 Vergleich des Spektrums mit der kalten CRYRING-Messung

Eine weitere Bestätigung, daß die H_3^+ -Molekülonen aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle kalt im TSR ankommen, ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen unserem Spektrum und dem am CRYRING mit einer Expansionsquelle gemessenen [Mc03]. Würden die Molekülonen im Beschleuniger aufgeheizt, wäre es sehr unwahrscheinlich, daß man bei unterschiedlichen Beschleunigungsmethoden¹⁷ die gleichen Zustände besetzt und somit ein ähnliches Spektrum mißt. Des weiteren wurden die Messungen am CRYRING bei einer höheren Ionenenergie (12.1 MeV) sowie einer größeren Elektronendichte durchgeführt. Daher liegt es nahe, daß es mit beiden Ansätzen gelingt, kalte H_3^+ -Molekülonen zu produzieren und ein DR-Spektrum an rotationskalten H_3^+ -Molekülonen zu messen.

Vergleicht man die beiden Spektren genauer, stellt man dennoch einige Unterschiede fest. So werden zum einen Strukturen im Energiebereich unterhalb $5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ am TSR deutlich besser aufgelöst, zum anderen ist die Rate bei den kleinsten Relativenergien ($\approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$) höher. Beides ist auf die niedrigere transversale Elektronentemperatur von ca. 0.5 meV– verglichen mit ca. 2 meV am CRYRING– zurückzuführen. Erreicht wurde diese Verbesserung der Auflösung durch die Verwendung einer mit Flüssigstickstoff gekühlten Photokathode im Elektronentarget des TSR [Or04].

¹⁷ Am MPI-K werden die Ionen in einem Linearbeschleuniger in ca. $20 \mu\text{s}$ auf die Endenergie gebracht, im CRYRING werden sie bei ca. 100 keV in den Speicherring injiziert und dann über ca. 15 s mit Radiofrequenzresonatoren beschleunigt.

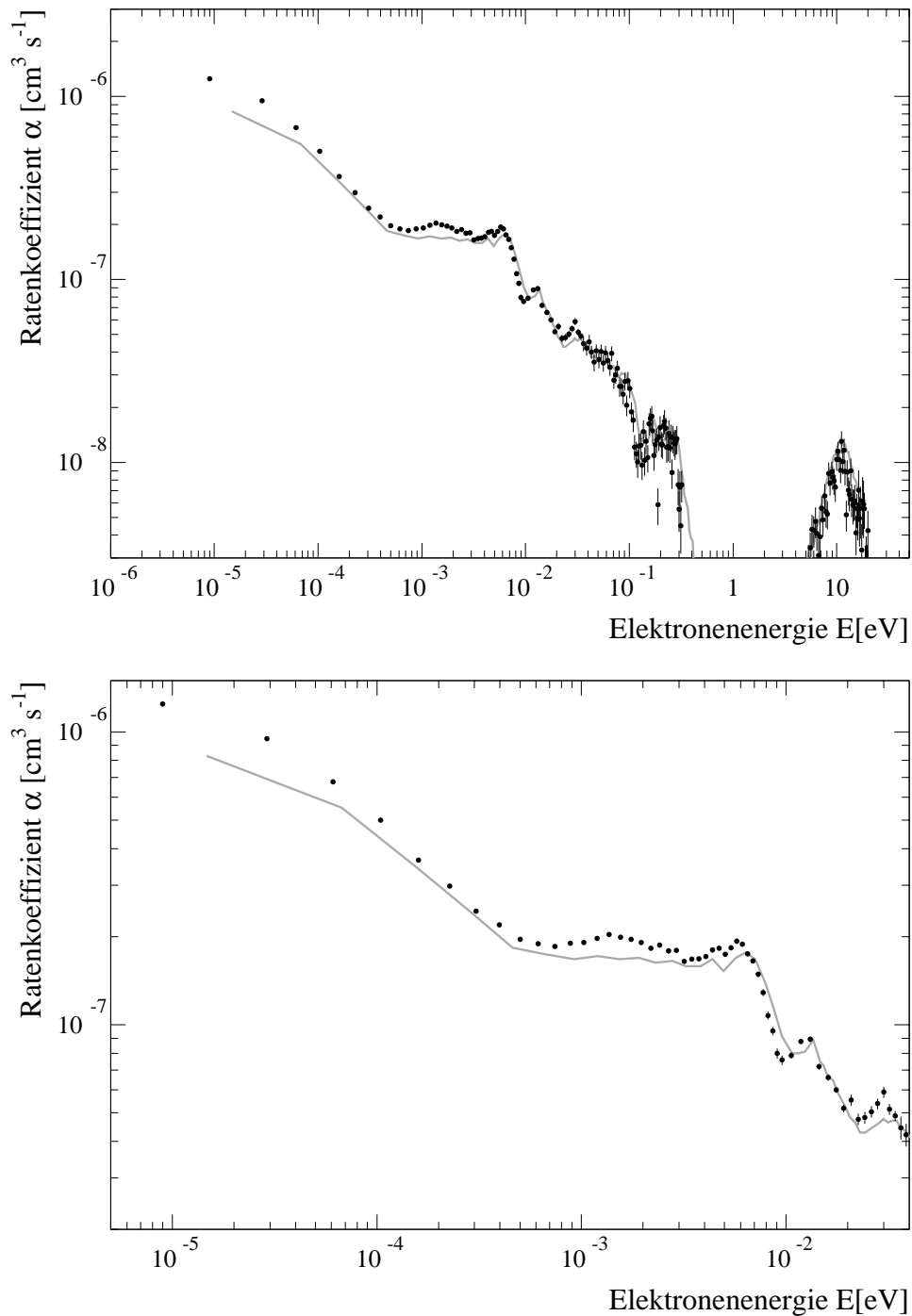


Abbildung 4.22: Vergleich zwischen dem mit kalten H_3^+ -Molekülonen aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle mit dem Elektronentarget am TSR gemessenen DR-Spektrum (schwarze Punkte) und dem am CRYRING gemessenem DR-Spektrum (durchgezogene graue Linie). Das untere Bild zeigt einen Ausschnitt aus dem oberen, gesamten Spektrum bei niedrigen Relativenergien.

4.4 Folgerungen und Ausblick

4.4.1 Folgerungen

Mit der Installation der 22-Pol Hochfrequenzfalle am TSR konnte erstmals gezeigt werden, daß es möglich ist eine Ionenfalle als kalte Molekülionenquelle für Speicherringexperimente zu nutzen. Dank aufwendigen Optimierens gelang die Durchführung eines Speicherringexperimentes mit einer Ionenfalle, die einen Puls von $2 \cdot 10^6$ Ionen liefern kann.

Das DR-Spektrum zeigt im Vergleich zu dem mit dem „heißen“ DC-Strahl der H_3^+ -Molekülionen direkt aus der Speicherionenquelle gemessenen eine niedrigere DR-Rate sowie etwas deutlicher ausgeprägte Strukturen (s. Abschn. 4.3.1). Parameter wie die Spannung am zweiten Quadrupol, die die Geschwindigkeit der Ionen in diesem Bereich hoher Teilchenzahldichte bestimmen, und die Speicherzeit der Molekülionen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle zeigten keinen Einfluß auf das gemessene Spektrum (s. Abschn. 4.3.2). Es liegt somit nahe, daß die H_3^+ -Molekülionen in der Hochfrequenzfalle innerhalb von ca. 1 ms rotationskalt sind und während der Extraktion nicht maßgeblich aufgeheizt werden. Weiterhin zeigt sich eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit dem DR-Spektrum, das kürzlich mit einer anderen kalten Molekülionenquelle am Ionenspeicherring CRY-RING gemessen wurde (s. Abschn. 4.3.3). Dies ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur Lösung des langjährigen Rätsels um die Dissoziative Rekombination von H_3^+ . Durch die höhere Auflösung des Elektronentargets am TSR konnten Strukturen im DR-Spektrum bei niedrigen (1–300 meV) Relativenergien schärfer aufgelöst werden.

4.4.2 Ausblick

Eine Quelle für kalte H_3^+ -Molekülionen bietet viele Möglichkeiten für zukünftige Speicherringexperimente. Hier sollen nur einige davon aufgezeigt werden.

Messung von zustandsspezifischen DR-Raten I

Mit der 22-Pol Hochfrequenzfalle war es möglich, ein Spektrum der Rate der Dissoziativen Rekombination von H_3^+ -Molekülionen für Bedingungen zu messen, die wahrscheinlich einer thermischen Zustandsbesetzung von ≈ 13 K entsprechen. Da man weder durch spontane Strahlungsemission noch durch Kollisionen mit Heliumatomen eine Änderung des Kernspins erwartet, bleibt das ortho-para-Verhältnis (ca. 1:1 bei hohen Temperaturen) durch die Kühlung unbeeinflusst. Somit mißt man einen Mittelwert der DR-Raten dieser beiden Zustände.

Um nun die DR-Rate für einen einzigen Rotationszustand zu bestimmen, bietet sich der para-Rotationsgrundzustand ($J=1, K=1$) an. In der Speicherionenquelle wird mit normalem Wasserstoff eine thermische Verteilung von ortho- und para- H_3^+ -Molekülonen erzeugt. Diese können in der 22-Pol Hochfrequenzfalle in einem Gemisch aus Helium und para-Wasserstoffgas gespeichert werden. Durch Stöße mit para-Wasserstoff, die zu Protonenaustausch- oder H_2 -Übertragungsreaktionen führen können, kann eine Umwandlung von ortho- H_3^+ in para- H_3^+ erfolgen [Co00]. Aufgrund der niedrigen Temperatur der H_3^+ -Molekülonen in der 22-Pol Hochfrequenzfalle von ca. 13 K, die deutlich kleiner als die ortho-para-Aufspaltung des Rotationsgrundzustandes von ca. 30 K ist, erwartet man aus energetischen Gründen eine Anreicherung an para- H_3^+ . Somit sollte sich eine bevorzugte Besetzung des para-Rotationsgrundzustandes ($J=1, K=1$) erreichen lassen.

Fragmentationsdynamik

In dieser Arbeit wurde die Rate der Dissoziativen Rekombination von H_3^+ diskutiert. Ein weiteres mögliches Speicherringexperiment zur Dissoziativen Rekombination von H_3^+ zielt auf die Untersuchung der Fragmentationsdynamik. Dazu werden die Molekülfragmente mit einem ortsauflösenden Detektor nachgewiesen. Mit einem am TSR neu installierten stereoskopischen Kamerasystem ist es sogar möglich diese dreidimensional zu beobachten [No04]. Aus dem Verzweigungsverhältnis des Zwei- und Dreikörperkanals, sowie der räumlichen Verteilung der Fragmente lassen sich Informationen über die an dem Prozeß beteiligten Zustände gewinnen. Die Verwendung von kalten H_3^+ -Molekülonen bietet auch hier neue Möglichkeiten, da der Anfangszustand im Gegensatz zu einer thermischen Verteilung genau bestimmt ist.

Messung von zustandsspezifischen DR-Raten II

Zur Bestimmung zustandsspezifischer Raten der Dissoziativen Rekombination von Molekülonen wird die Installation eines Infrarotlasersystems am TSR erwogen. Für H_3^+ gibt es einige Rotations-Vibrations-Übergänge, die aufgrund der Auswahlregeln und damit sehr schwacher weiterer Übergänge in guter Näherung Zweiniveausysteme darstellen. Hier ist es mit dem Infrarotlaser möglich, maximal die Hälfte der Molekülonen im gespeicherten Ionenstrahl in den angeregten Zustand zu bringen und die Änderung der DR-Rate zu messen. Wiederholt man dies für verschiedene Übergänge lassen sich daraus zustandsspezifische DR-Raten bestimmen.

5. Zusammenfassung

Die Dissoziative Rekombination von H_3^+ ist ein wichtiger Prozeß in Wasserstoffplasmen und interstellaren Wolken. Die Dichte von H_3^+ in diffusen interstellaren Wolken wird wesentlich von der Rate der Dissoziativen Rekombination bei niedrigen Temperaturen bestimmt. Hauptziel dieser Arbeit war daher die Messung des Ratenkoeffizienten der Dissoziativen Rekombination von H_3^+ unter ähnlichen Bedingungen, wie sie in interstellaren Wolken herrschen.

Molekülonen, die aus heißen Entladungsquellen stammen, tragen hohe Vibrations- und Rotationsanregungen. Aufgrund des nicht vorhandenen Dipolmoments regen sich H_3^+ -Molekülonen im Speicherring nicht durch spontane Strahlungsemission in ihren Rotationsgrundzustand ab, in dem sie sich unter typischen interstellaren Bedingungen befinden. Somit müssen bereits rotationskalte Molekülonen in den Speicherring injiziert werden. Am Max-Planck-Institut für Kernphysik wurde daher eine kalte Molekülonenquelle basierend auf einer kryogenen 22-Pol Hochfrequenzfalle, in der H_3^+ -Molekülonen durch Puffergaskühlung in ihren Rotationsgrundzustand gebracht werden können, konstruiert und aufgebaut.

Bildung von Deuteriumclustern

Mit den Messungen zur Bildung von Deuteriumclustern in der 22-Pol Hochfrequenzfalle gelang es, darin chemische Reaktionen bei niedrigen Temperaturen zu beobachten. Insbesondere kann durch Variation der Speicherzeit der Molekülonen in der Hochfrequenzfalle der Zeitverlauf chemischer Reaktion und die Einstellung von Gleichgewichtszuständen untersucht werden. Diese Zeitverläufe lassen sich unter Verwendung der bekannten Assoziations- und Dissoziationsprozesse modellieren. Der Vergleich dieser Simulationen mit den gemessenen Zeitverläufen ermöglicht es, Ratenkoeffizienten der entsprechenden Bildungs- und Fragmentationsreaktionen zu extrahieren. Allerdings wurde festgestellt, daß die Zeitverläufe und damit auch die Ratenkoeffizienten großen Schwankungen zwischen einzelnen Messungen unterworfen sind. Diese waren mit hoher Wahr-

scheinlichkeit auf Änderungen der Deuteriumteilchendichte in der Hochfrequenzfalle zurückzuführen. Somit ist es für zukünftige Experimente, welche die Dynamik chemischer Reaktionen untersuchen sollen, entscheidend, die effektive Puffergasdichte in der Falle und die Temperatur der 22-Pol Hochfrequenzfalle besser zu kontrollieren. Diese Parameter bestimmen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtsverteilung der Deuteriumcluster. Ergebnisse früherer Messungen, die eine besonders hohe Stabilität und damit bevorzugte Bildung von D_9^+ zeigten, konnten bestätigt werden. Messungen bei besser kontrollierten Bedingungen sollten es ermöglichen, weitere Informationen über die Struktur und Bindungsenergien der Deuteriumcluster zu gewinnen.

Dissoziative Rekombination von H_3^+ -Molekülonen

Beim erstmaligen Einsatz einer Ionenfalle als Ionenquelle für Speicherringexperimente mußten aufgrund der geringen Zahl von Ionen, die in der Hochfrequenzfalle gespeichert werden können, viele Vorbereitungen getroffen werden. Um eine Messung mit ausreichenden Zählraten zu ermöglichen, waren die Verluste an Ionen auf dem Weg von der 22-Pol Hochfrequenzfalle zum Speicherring zu minimieren. Durch Simulationen und Verbesserungen der Ionenoptik konnte die Extraktion der Molekülonen aus der Hochfrequenzfalle optimiert und gute Transmissionseigenschaften durch die Beschleuniger zum Speicherring erreicht werden.

In der 22-Pol Hochfrequenzfalle ließen sich durch Puffergaskühlung bei 13 K kalte H_3^+ -Molekülonen präparieren. Diese wurden aus der Hochfrequenzfalle extrahiert, beschleunigt und in den Speicherring injiziert, wo Rekombinationsexperimente durchgeführt werden konnten. Das DR-Spektrum der kalten H_3^+ -Molekülonen zeigt gegenüber dem mit „heißen“ Molekülonen direkt aus der Speicherionenquelle gemessenen etwas schärfere Strukturen sowie eine niedrigere Rate bei kleinen Relativenergien. Parameter wie die Extraktionsspannung aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle oder die Speicherzeit über 1 ms hinaus, welche die Temperatur der H_3^+ -Molekülonen noch weiter erniedrigen könnten, zeigen keinen Einfluß auf das Spektrum.

Das gemessene DR-Spektrum stimmt gut mit dem am Ionenspeicherring CRYRING unter Verwendung einer kalten Überschallexpansionsquelle gemessenen überein. Dies läßt den vorläufigen Schluß zu, daß es in beiden Experimenten gelang, kalte Molekülonen in den Speicherring zu transferieren, und diese während der Beschleunigung nicht aufgeheizt wurden. Der Verlauf des an CRYRING gemessenen Spektrums wird bestätigt. Einzelne Strukturen im Spektrum konnten besser aufgelöst werden, und die am TSR gemessene DR-Rate bei niedrigen Relativenergien ist höher. Beides ist auf die niedrige-

re Elektronentemperatur des Elektronentargets am TSR zurückzuführen. Die wesentlich kleineren DR-Raten, die sich aus stationary afterglow Messungen in Prag ergeben, sind bis heute unverstanden. Insbesondere ist unklar, weswegen die dort gemessenen Ratenkoeffizienten eine starke Abhängigkeit von der Wasserstoffdichte zeigen. Die bemerkenswerte Übereinstimmung der beiden Speicherringexperimente, die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden, legt den Schluß nahe, daß das gemessene DR-Spektrum als Referenzspektrum für Speicherringmessungen der Dissoziativen Rekombination von kalten H_3^+ -Molekülonen betrachtet werden kann.

Ausblick

Die nun am Max-Planck-Institut für Kernphysik installierte kalte Molekülonenquelle bietet viele Möglichkeiten für weitere Untersuchungen der Dissoziativen Rekombination von H_3^+ -Molekülonen. Mit der 22-Pol Hochfrequenzfalle wird es erstmals möglich sein, ein zustandsspezifisches DR-Experiment mit H_3^+ -Molekülonen durchzuführen. Dazu sollen die H_3^+ -Molekülonen unter Verwendung eines Gemisches aus para-Wasserstoff und Helium-puffergas in der Hochfrequenzfalle in den para-Rotationsgrundzustand gekühlt werden. Weiterhin ist der Aufbau eines Infrarotlasersystems im Speicherring geplant. Dadurch können einzelne Rotations-Vibrationsübergänge der H_3^+ -Molekülonen angeregt und damit bestimmte Rotationszustände besetzt werden. Durch geeignete Wahl dieser Zustände lassen sich zustandsspezifische Raten der Dissoziativen Rekombination von H_3^+ bestimmen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematischer Aufbau der Tieftemperatur-Ionenspeicherung	8
1.2	Bild der Speicherionenquelle	8
1.3	Bild der 22-Pol Hochfrequenzfalle	10
1.4	Schematischer Aufbau der 22-Pol Hochfrequenzfalle	10
1.5	Funktionsweise des Dalydetektors	12
2.1	Geladenes Teilchen im homogenen Feld	14
2.2	Geladenes Teilchen im inhomogenen Feld	14
2.3	Schematische Darstellung eines Quadrupols	16
2.4	Dreidimensionale Darstellung des Potentials eines Quadrupols	17
2.5	Stabilitätsbereich des Quadrupols	18
2.6	Als Massenspektrometer betriebener Quadrupol	19
2.7	Potential der 22-Pol Hochfrequenzfalle	21
2.8	Simulation der H_3^+ -Molekülionen in der 22-Pol Falle	22
2.9	Simulation der H_3^+ -Molekülionen in der Nähe der Fallenelektroden	22
2.10	Simulation der H_3^+ -Molekülionen in der 22-Pol Falle	22
2.11	Rotationsniveaus von H_3^+	23
2.12	Schaltung der Fallenelektroden	25
2.13	Aufbau der Nachweiselektronik	26
2.14	Typisches Ionensignal	27
3.1	Struktur von H_9^+	31
3.2	Reaktionsenthalpie der Dissoziation von Wasserstoffclustern	32
3.3	Einstellung des chemischen Gleichgewichts	35
3.4	Lösung der Differentialgleichungen für die Bildung und Fragmentation von Deuteriumclustern	37
3.5	Programmablauf Massenscan	38
3.6	Speicherlebensdauer von D_3^+ in der 22-Pol Hochfrequenzfalle	40
3.7	Typisches Massenspektrum der Deuteriumcluster	42

3.8	Massenspektrum nach 10ms Speicherzeit in der Falle	43
3.9	Zeitliche Entwicklung des Massenspektrums	45
3.10	Programmablauf TimeEvolution	46
3.11	Gemessene Ereignisse mit Summe Run 79	47
3.12	Gemessene Ereignisse mit Summe Run 86	48
3.13	Gemessene Ereignisse mit Summe Run 101	49
3.14	Gemessene relative Anteile der Deuteriumcluster Run 79	50
3.15	Gemessene relative Anteile der Deuteriumcluster Run 86	51
3.16	Gemessene relative Anteile der Deuteriumcluster Run 101	52
3.17	Vernichtung von D_3^+	53
3.18	Entstehung von D_{13}^+	54
3.19	Euler-Verfahren zur numerischen Lösung von DGL	55
3.20	Runge-Kutta-Verfahren zur numerischen Lösung von DGL	56
3.21	Datenstruktur der simulierten Deuteriumcluster-Population	59
3.22	Datenstruktur der simulierten Deuteriumcluster-Population	59
3.23	Beispiel für die schematische Darstellung des Programmablaufs	61
3.24	Übersichtsdiagramm des Programms simulate.f	62
3.25	Gasströmungsgleichgewicht zwischen zwei Behältern	64
3.26	Ternärer Ratenkoeffizient k_3	68
3.27	Binärer Ratenkoeffizient k_f	70
3.28	Gleichgewichtsverteilung der Deuteriumcluster	72
3.29	Ternärer Ratenkoeffizient k_3 mit variabler Deuteriumteilchenzahldichte	73
3.30	Binärer Ratenkoeffizient k_f mit variabler Deuteriumteilchenzahldichte	74
3.31	Vergleich von Gleichgewichtskonstanten	75
4.1	Vibrationsmoden von H_3^+	82
4.2	Der direkte Prozeß der Dissoziative Rekombination	85
4.3	Der indirekte Prozeß der Dissoziative Rekombination	86
4.4	Der Tunnelprozeß der Dissoziative Rekombination	87
4.5	Aufbau zur Messung der Dissoziativen Rekombination von H_3^+ am TSR	89
4.6	Aufbau der kalten Molekülionenquelle im Quellenkäfig des HSI	92
4.7	Berechnung der minimalen Strahlenergie	93
4.8	Schema des Quellenaufbaus mit Diagnose- und Steuerelementen	95
4.9	Driftröhre zur Fokussierung der Ionen	95
4.10	Simulation der Extraktion aus der 22-Pol Hochfrequenzfalle	96
4.11	Strahlprofil x-Richtung	97

4.12 Strahlprofil y-Richtung	97
4.13 Strahlprofil 3D	98
4.14 Timing der Injektion in den TSR	99
4.15 Synchronisation der 22-Pol Hochfrequenzfalle mit der Injektion	100
4.16 Potential in der Falle mit Raumladung	102
4.17 Potential in der Falle mit Raumladung für verschiedene Massen	103
4.18 Simulierte radiale Ionenverteilung	104
4.19 Simulierte Dichteverteilung der Ionen	105
4.20 Vergleich zwischen DR-Spektrum mit DC-Strahl und kalten Molekülionen .	107
4.21 DR-Spektren bei verschiedenen Extraktionsspannungen	108
4.22 Vergleich kaltes DR-Spektrum mit CRYRING	110

Literaturverzeichnis

- [Ad83] N.G. Adams, D. Smith
Ion-Molecule Reactions at Low Temperatures
Reactions of Small Transient Species– Kinetics and Energetics, ed. by A. Fontijn,
Academic Press London (2003)
- [Al03] A. Al-Khalili, So. Rosén, H. Danared, A.M. Derkatch, A. Kälberg, M. Larsson,
A. Le Padellec, A. Neau, J. Semaniak, R. Thomas, M. af Ugglas, L. Viktor, W.
Zong, W.J. van der Zande, X. Urbain, M.J. Jensen, R.C. Bilodeau, O. Heber,
H.B. Pedersen, C. P. Safvan, L.H. Andersen, M. Lange, J. Levin, G. Gwinner, L.
Knoll, M. Scheffel, D. Schwalm, R. Wester, D. Zajfman, A. Wolf
*Absolute high-resolution rate coefficients for dissociative recombination of elec-
trons with HD⁺: Comparison of results from three heavy-ion storage rings*
Phys. Rev. A 68 042702 (2003)
- [At87] P.W. Atkins
Physikalische Chemie
VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1987)
- [Ba70] J.N. Bardsley, M.A. Biondi
Dissociative Recombination
Adv. At. Mol. Phys. 6 (1970) 1
- [Ba50a] D.R. Bates
Electron recombination in helium
Phys. Rev. 77 (1950) 718
- [Ba50b] D.R. Bates
Dissociative Recombination
Phys. Rev. 78 (1950) 492

- [Ba94] D.R. Bates
Dissociative Recombination: Crossing and Tunneling Modes
Adv. At. Mol. Opt. Phys. 34 (1994) 427
- [Be82] R.J. Beuhler, L. Friedman
Hydrogen Cluster Ions
Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1097
- [Bi49] M.A. Biondi, C. Brown
Measurement of electron-ion recombination
Phys. Rev. 76 (1949) 1967
- [Bl00] J.H. Black
The abundance and excitation of interstellar H_3^+
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 358 (2000) 2515-2521
- [Bo69] M.T. Bowers, D.D. Elleman, D.D. & J.Jr. King
Analysis of the ion-molecule reactions in gaseous H_2 , D_2 and HD by ion cyclotron resonance techniques
J. Chem. Phys. 50 (1969) 4787-4804
- [Bu68] K. Buchheit, W. Henkes
Untersuchung der Massenverteilung von Wasserstoff-Aglomerat-Ionen in einem Massenspektrometer mit Energiezerlegung
Z. Angew. Physik 24 (1968) 191-196
- [Cl69] R. Clampitt, L. Gowland
Clustering of cold hydrogen gas on protons
Nature 223 (1969) 815
- [Co00] M. Cordonnier, D. Uy, R.M. Dickson, K.E. Kerr, Y. Zhang, T. Oka
Selection rules for nuclear spin modifications in ion-neutral reactions involving H_3^+
J. Chem. Phys. 113 (1000) 3181
- [Da62] P.H. Dawson, A.W. Tickner
Detection of D_5^+ in the Hydrogen Glow Discharge
J. Chem. Phys. 37 (1962) 672

-
- [De16] A.J. Dempster
The ionization and dissociation of hydrogen molecules and the formation of H_3
Phil. Mag. 31 (1916) 438-443
- [Da60] N.R. Daly
Scintillation type mass spectrometer ion detector
Rev. Sci. Instr. 31 (1960) 264
- [Da00] D.A. Dahl
Simion 3D version 7.0 user's manual
Idaho national engineering and environmental laboratory, Idaho Falls, 2000
- [De98] W. Demtröder
Experimentalphysik 1, Mechanik und Wärme
Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1998)
- [Fa91] M. Farizon, B. Farizon-Mazuy, N.V. de Castro Faria, H. Chermette
Ab initio structure calculations of hydrogen ionic clusters
Chem. Phys. Lett. 177 (1991) 451-457
- [Fa92] M. Farizon, H. Chermette, B. Farizon-Mazuy
Structure and energetics of hydrogen clusters. Structures of H_{11}^+ and H_{13}^+ . Vibrational frequencies and infrared intensities of the H_{2n+1}^+ clusters ($n=2-6$)
J. Chem. Phys. 96 (1992) 1325
- [Fa96] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, R. Genre, S. Louc, N.V. de Castro Faria, G. Jalbert
Direct observation of multi-ionization and multi-fragmentation in a high-velocity cluster-atom collision
Chem. Phys. Lett. 252 (1996) 147-152
- [Fa97] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, R. Genre, S. Louc, J. Martin, J.P. Buchet, M. Carré, G. Senn, P. Scheier, T.D. Märk
Mass distribution and multiple fragmentation events in high energy cluster-cluster collisions: evidence for a predicted phase transition
Int. J. Mass. Spectr. Ion Proc. 164 (1997) 225-130
- [Fa98] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, F. Gobet, M. Carré, J.P. Buchet, P. Scheier, T.D. Märk
Experimental evidence of Critical Behaviour in Cluster Fragmentation Using an

- Event-by-Event Data Analysis*
Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 4108
- [Fa99] B. Farizon, M. Farizon, H. Razafinjanahary, H. Chermette
Structure and energetics of H_{15}^+ hydrogen clusters
Phys. Rev. B 60 (1999) 3821
- [Ga04] U. Galster, U. Müller, H. Helm
Maps of Nonadiabatic Coupling in Triatomic Hydrogen
Phys. Rev. Lett. 92 073002 (2004)
- [Ge96] T.R. Geballe, T. Oka
Detection of H_3^+ in interstellar space
Nature 384 (1996) 334-335
- [Ge00] T.R. Geballe
 H_3^+ between the stars
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 358 (2000) 2503-2513
- [Ge92] D. Gerlich
Inhomogeneous RF fields: A versatile tool for the study of processes with slow ions
State-Selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics, Part 1: Experiment
Advances in Chemical Physics LXXXII (1992)
- [Ge03] D. Gerlich
Molecular Ions and Nanoparticles in RF and AC Traps
Hyperfine Interactions 146/147 (2003) 293-306
- [Gh95] P.K. Ghosh
Ion traps
Oxford University Press (1995)
- [Go01] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, J.P. Buchet, M. Carré, T.D. Märk
Probing the Liquid-to-Gas Phase Transition in a Cluster via a Caloric Curve
Phys. Rev. Lett. 87 203401 (2001)
- [Go02] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, J.P. Buchet, M. Carré, P. Scheier, T.D. Märk

-
- Direct Experimental Evidence for a Negative Heat Capacity in Liquid-to-Gas Phase Transition in Hydrogen Cluster Ions: Backbending of the Caloric Curve*
Phys. Rev. Lett. 89 183403 (2002)
- [He00] E. Herbst
The astrochemistry of H_3^+
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 358 (2000) 2523-2534
- [Hi87] K. Hiraoka
A determination of the stabilities of $H_3^+(H_2)_n$ with $n = 1 - 9$ from measurements of the gas-phase ion equilibria $H_3^+(H_2)_{n-1} + H_2 = H_3^+(H_2)_n$
J. Chem. Phys. 87 (1987) 4048
- [Hi89] K. Hiraoka, T. Mori
Thermochemical stabilities of $D_3^+(D_2)_n$ with $n = 1 - 10$
Chem. Phys. Lett. 157 (1989) 467
- [Ho25] T.R. Hognes, E.G. Lunn
The ionisation of hydrogen by electron impact as interpreted by positive ray analysis
Phys. Rev. 26 (1925) 44-55
- [Jo00] R.M. Jones, S.L. Anderson
Simplified radio-frequency generator for driving ion-guides, traps and other capacitive loads
Rev. Sci. Instr. 71 (2000) 4335
- [Ke72] P. Kebarle
Higher-Order Reactions - Ion clusters and Ion Solvation
Ion Molecule reactions Vol 1, ed. by J.L. Franklin, London Butterworths (1972)
- [Ko03a] V. Kokoouline, C.H. Greene
Theory of Dissociative Recombination of D_{3h} Triatomic Ions Applied to H_3^+
Phys. Rev. Lett. 90 133201 (2003)
- [Ko03b] V. Kokoouline, C.H. Greene
Unified theoretical treatment of dissociative recombination of D_{3h} triatomic ions: Applications to H_3^+ and D_3^+
Phys. Rev. A 68 012703 (2003)

- [Kr02] H. Kreckel, S. Krohn, L. Lammich, M. Lange, J. Levin, M. Scheffel, D. Schwalm, J. Tennyson, Z. Vager, R. Wester, A. Wolf, D. Zajfman
Vibrational and rotational cooling of H_3^+
Physical Review A 66 052509 (2002)
- [Kr03] H. Kreckel
Internal Excitations of Stored Triatomic Hydrogen Molecular Ions
Dissertation Universität Heidelberg, 2003
- [Kr04] H. Kreckel, J. Tennyson, D. Schwalm, D. Zajfman, A. Wolf
A Rovibrational relaxation model for H_3^+
New Journal of Physics 6 (2004) 151
- [La95] M. Larsson
Atomic and molecular physics with ion storage rings
Rep. Prog. Phys. 58 (1995) 1267-1319
- [Ma61] D.W. Martin, E.W. McDaniel, M.L. Meeks
On the possible occurrence of H_3^+ in interstellar space
Astrophysical Journal 134 (1961) 1012-1013
- [Mc98] B.J. McCall, T.R. Geballe, K.H. Hinkle, T. Oka
Detection of H_3^+ in the diffuse interstellar medium toward Cygnus OB2 No. 12
Science 279 (1998) 1910-1913
- [Mc99] B.J. McCall, T.R. Geballe, K.H. Hinkle, T. Oka
Observations of H_3^+ in dense molecular clouds
Astrophysical Journal 522 (1999) 338-348
- [Mc02] B.J. McCall, K.H. Hinkle, T.R. Geballe, G.H. Moriarty-Schieven, N.J. Evans II, K. Kawaguchi, S. Takano, V.V. Smith, T. Oka
Observations of H_3^+ in the diffuse interstellar medium
Astrophysical Journal 567 (2002) 391-406
- [Mc03] B.J. McCall, A.J. Huneycutt, R.J. Saykally, T.R. Geballe, N. Djuric, G.H. Dunn, J. Semaniak, O. Novotny, A. Al-Khalili, A. Ehlerding, F. Hellberg, S. Kalhori, A. Neau, R. Thomas, F. Österdahl, M. Larsson
An enhanced cosmic-ray flux towards ζ Persei inferred from a laboratory study of the $H_3^+ - e^-$ recombination rate
Nature 422 (2003) 500

-
- [Mi04] J. Mikosch, H. Kreckel, R. Wester, R. Plasil, J. Glosik, D. Gerlich, D. Schwalm, A. Wolf
Action spectroscopy and temperature diagnostics of H_3^+ by chemical probing
J. Chem. Phys. 121 (2004) 11030
- [Mo67] H. Motz, C.F. Watson
The radio-frequency confinement and acceleration of plasmas
Advan. Electron. Physics 23 (1967) 153
- [Mü99] U. Müller, Th. Eckert, M. Braun, H. Helm
Fragment Correlation in the Three-Body Breakup of Triatomic Hydrogen
Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 2718
- [Na04] Numerical Algorithms Group
The NAG Fortran Library Manual
<http://www.nag.co.uk>
- [No04] S. Novotny
Fast-beam molecular fragmentation imaging using a high-speed gated camera system
Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Heidelberg (2004)
- [Ok99] T. Oka
 H_3^+ in the diffuse interstellar medium: the enigma related to dissociative recombination
Dissociative Recombination, theory, experiment and applications (Stockholm), Vol. 4 (1999) 13
- [Or04] D.A. Orlov, U. Weigel, D. Schwalm, A.S. Terekhov, A. Wolf
Ultra-cold electron source with a GaAs-Photocathodes
Nucl. Instr. Methods A 532 (2004) 418
- [Pa89] W. Paul
Electromagnetic Traps for charged and neutral particles
Nobel Lecture, Dec 8 1989
- [Pa95] W. Paul, B. Lücke, S. Schlemmer, D. Gerlich
On the dynamics of the reaction of positive hydrogen cluster ions (H_5^+ to H_{23}^+) with para and normal hydrogen at 10 K
Int. J. Mass Spect. Ion Proc. 149/150 (1995) 373-387

- [Pa96] W. Paul, S. Schlemmer, B. Lücke, D. Gerlich
Deuteration of positive hydrogen cluster ions H_5^+ to H_{17}^+ at 10 K
Chem. Phys. 209 (1996) 265-274
- [Pl02] R. Plašil, J. Glosík, V. Poterya, P. Kudrna, J. Ruzs, M. Tichý, A. Pysanenko
Advanced integrated stationary afterglow method for experimental study of recombination processes of H_3^+ and D_3^+ ions with electrons
Int. J. Mass. Spectr. 218 (2002) 105-130
- [Po90] H. Poth
Electron cooling: theory, experiment, application
Phys. Rep. 196 (1990) 135
- [Pr92] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flanery
Numerical Recipes in Fortran 77, The Art of Scientific Computing
Cambridge University Press (1992) 704
- [Št97a] I. Štich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura
Proton-Induced Plasticity in Hydrogen Clusters
Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 3669
- [Št97b] I. Štich, D. Marx, M. Parrinello, K. Terakura
Protonated hydrogen clusters
J. Chem. Phys. 107 (1997) 9482
- [St01] D. Strasser, L. Lammich, S. Krohn, M. Lange, H. Kreckel, J. Levin, D. Schwalm, Z. Vager, R. Wester, A. Wolf, D. Zajfman
Two- and Three-Body Kinematical Correlations in the Dissociative Recombination of H_3^+
Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 779
- [St02] D. Strasser, L. Lammich, H. Kreckel, S. Krohn, M. Lange, A. Naaman, D. Schwalm, A. Wolf, D. Zajfman
Breakup dynamics and the isotope effect in H_3^+ and D_3^+ dissociative recombination
Phys. Rev. A 66 032719 (2001)
- [Te74] E. Teloy, D. Gerlich
Integral Cross Sections for Ion Molecule Reactions: The Guided Beam Technique
Chem. Phys. 4 (1974) 417

-
- [Th11] J.J. Thomson
Rays of positive electricity
Phil. Mag. 21 (1911) 225
- [To03] A.V. Tolmachev, H.R. Udseth, R.D. Smith
Modeling the ion density distribution in collisional cooling RF multipole ion guides
Int. J. Mass. Spectr. 222 (2003) 155-174
- [vD73] A. van Deursen, J. Reuss
Measurement of intensity and velocity distribution of clusters from a H₂ supersonic nozzle beam
Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 11 (1973) 483-489
- [vL78] A. van Lumig, J. Reuss
Collisions of hydrogen cluster ions with a gas target at 200-850 eV energy
Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 27 (1978) 197-208
- [We96] G. Werth
Ion Traps and their application in spectroscopy
Hyperfine Interactions 99 (1996) 3-30
- [We98] R. Wester, F. Albrecht, M. Griesser, L. Knoll, R. Repnow, D. Schwalm, A. Wolf, A. Baer, J. Levin, Z. Vager, D. Zajfman
Coulomb explosion imaging at the heavy ion storage ring TSR
Nucl. Instr. Methods A, 413 (1998) 379
- [Wo04] A. Wolf, S. Krohn, H. Kreckel, L. Lammich, M. Lange, D. Strasser, M. Grieser, D. Schwalm, D. Zajfman
Cooling of molecular ion beams
Nucl. Instr. Methods A 532 (2004) 68-78
- [Wu00] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, K. Jousten
Handbuch Vakuumtechnik, Theorie und Praxis
Vieweg, Braunschweig (2000)
- [Ya83] Y. Yamaguchi, J.F. Gaw, H.F. Schaefer III
Molecular clustering about a positive ion. Structures, energetics, and vibrational frequencies of the protonated hydrogen clusters H₃⁺, H₅⁺, H₇⁺ and H₉⁺.
J. Chem. Phys. 78 (1983) 4074

- [Yo89] F.B. Yousif, J.B.A. Mitchell
Recombination and excitation of HeH⁺
Phys. Rev. A 40 (1989) 4318

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder Johannes und Sarah, die mich während meines kompletten Studiums und der abschließenden Diplomarbeit stets unterstützt haben. Insbesondere in der Phase der Prüfungsvorbereitung oder bei anstrengenden Strahlzeiten half ein solcher Rückhalt durch die Familie, sich zu motivieren. Danke an meinen Vater für das Korrekturlesen und die Ratschläge zum Erstellen einer wissenschaftlichen Arbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Holger Kreckel, der als Betreuer des Experimentes großen Einsatz zeigte und mir nicht nur die Grundlagen der Fallenbedienung beibrachte. Auch für Diskussionen und die Beantwortung meiner Fragen war er stets greifbar und erläuterte mir viele physikalische Probleme. Ohne ihn hätte ich in diesem Jahr mit Sicherheit nicht so viel gelernt und erreicht.

Andreas Wolf nahm sich stets viel Zeit für den Ideenaustausch und die Diskussion neuer Ergebnisse. Insbesondere in der Phase des Zusammenschreibens konnte er viele nützliche Ratschläge geben, die auch in diese Arbeit einfließen.

Dirk Schwalm gelang es dank seiner angenehmen Art auch anstrengende Strahlzeiten aufzulockern. Es ist besonders motivierend, wenn bei einer Strahlzeit am Wochenende morgens die drei zuständigen Professoren hoch ans Institut kommen um sich persönlich über den Status der Messungen zu informieren, auch wenn wir zu diesem Zeitpunkt teils mehr Probleme als Ergebnisse hatten.

Auch von den übrigen Mitglieder der Molekülgruppe Henrik B., Henrik P., Lutz, Simon, Steffen und Vola, sowie den Mitgliedern der Gruppe des Weizmann Instituts um Daniel Zajfman, Daniel S., Yoni und Iftach konnte ich nicht nur während der Strahlzeiten eine Menge lernen. Für gute Stimmung in unserem Büro war dank Sascha und Henrik B. auch immer gesorgt... denn sie wissen was ich meine. Für den während der Strahlzeiten geleisteten Einsatz möchte ich mich an dieser Stelle auch bei den für das Elektronentarget Verantwortlichen, Frank S. und Michael L., sowie bei Dmitry und Udo bedanken, die enorm viel Zeit investierten, damit praktisch rund um die Uhr eine Photokathode zur

Verfügung stand.

Auch Jochen Mikosch sei an dieser Stelle erwähnt, der von der Universität Freiburg für die zweite Strahlzeit zur Unterstützung ans MPI-K kam, zusammen mit mir viele technische Probleme löste und somit die Strahlzeit rettete.

Doris und Helga wirkten im Hintergrund, ohne sie würde der Betrieb in unserer Gruppe aber sicher zusammenbrechen. Oliver Koschorrek war bei Elektronikproblemen stets greifbar und half mit schnellen Lösungen.

Auch die übrigen Gruppenmitglieder sorgten dafür, daß ich die Entscheidung für die Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Schwalm nicht bereute und hier eine schöne Zeit verbrachte, in der ich viel lernen konnte, aber auch viel Spaß hatte.

Zu einem Speicherringexperiment gehören natürlich viele weitere Mitarbeiter. Zunächst möchte ich mich bei den Operateuren am Beschleuniger, insbesondere Elmar Scheurich und Manfred König, die sich viel Mühe mit der Installation der Ionenquelle im Hochspannungskäfig gaben, sowie Robert von Hahn als Verantwortlichem bedanken. Manfred Griesser und Kurt Horn sorgten dafür, daß unser schwacher Ionenstrahl gut gespeichert werden konnte. Auch die gute Unterstützung durch die Werkstätten sei erwähnt. Hr. Schlicksup half uns kurz vor der Strahlzeit die 22-Pol Falle auszubauen, zu reinigen und fertigte neue Endkappen an, in den Werkstätten von Hr. Hahn und Hr. Mallinger wurden stets schnelle Lösungen für auftretende Probleme gefunden.