

# Influence of Internal States on Ion-Molecule Reactions in a Temperature Variable 22-Pole Ion Trap

## Spectroscopy and Reaction Kinetics

Sabrina Gärtner

### Kurzzusammenfassung

Im interstellaren Medium sind chemische Reaktionen zwischen Ionen und neutralem Gas von großer Bedeutung. Da sie üblicherweise deutlich geringere Barrieren besitzen als Reaktionen zwischen zwei neutralen Partnern, sind sie bei niedrigen Temperaturen bevorzugt.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen an den endothermen Reaktionen von  $\text{CH}_2\text{D}^+$ ,  $\text{H}_2\text{D}^+$  und  $\text{N}^+$  mit  $\text{H}_2$ . Sie werden bei tiefen Temperaturen stark von der Translationsenergie und von der internen Anregung der Reaktionspartner beeinflusst. Diese empfindliche Abhängigkeit kann beispielsweise dazu verwendet werden, Informationen über Lage oder Besetzung der Energieniveaus der Reaktanden zu erhalten.

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden mit Hilfe eines 22-Pol Ionen-speichers durchgeführt, der bei Temperaturen zwischen 10 und 300 K betrieben werden kann. Im Speicher können Drücke eingestellt werden, die niedrig genug sind, um chemische Prozesse unter typischen astrophysikalischen Bedingungen zu untersuchen. Der Aufbau dieser Apparatur, sowie drei verschiedene Arten von Messungen, die mit ihr durchgeführt werden können (Massenspektroskopie, Reaktionskinetik, Spektroskopie an Ionen), werden in Kapitel 4 erläutert. Außerdem enthält dieses Kapitel eine kurze Beschreibung der Konstruktion von neuen Daly Detektoren für die beiden neuen Ionenspeicher-Experimente in Köln.

Alle endothermen Reaktionen mit Wasserstoff werden bei tiefen Temperaturen unter anderem von der Kernspinkonfiguration von  $\text{H}_2$  beeinflusst. Daher ist es für solche Untersuchungen von großer Bedeutung, die Zusammensetzung der Wasserstoffprobe aus den beiden möglichen Konfigurationssymmetrien *ortho* und *para* zu kennen und diese gezielt beeinflussen zu können.

Kapitel 5 beschreibt die durchgeführten Untersuchungen des *ortho*-zu-*para* Verhältnisses und Verbesserungen am Kölner Para-Wasserstoff-Generator, die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden. Um das *ortho*-zu-*para* Verhält-

nis zu bestimmen, wurden zwei verschiedene Methoden angewandt, zum Einen Raman Spektroskopie, zum Anderen der Einfluss der Rotationsenergie von ortho-Wasserstoff auf chemische Gleichgewichte bei tiefen Temperaturen ( $\text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}_2$ ,  $\text{N}^+ + \text{H}_2$ ). Die Ergebnisse der Raman Spektroskopie und des Gleichgewichts der Reaktion von  $\text{H}_2\text{D}^+$  mit  $\text{H}_2$  werden ebenfalls in Kapitel 5 vorgestellt. Die Ergebnisse der Reaktion von  $\text{N}^+$  mit  $\text{H}_2$  sind in Kapitel 6 beschrieben, da dieses Reaktionssystem detaillierter untersucht wurde.

Die Reaktion von  $\text{N}^+$  mit  $\text{H}_2$  ist der erste Schritt zur Bildung von interstellarem Ammoniak. Sie wird seit drei Jahrzehnten mit verschiedenen Methoden von einer Reihe von Gruppen untersucht. Dennoch sind nach wie vor viele Fragen offen. So ist beispielsweise ungeklärt, ob die Reaktion tatsächlich endotherm ist, oder ob sie lediglich von einer Barriere behindert wird. Auch ist nicht eindeutig geklärt, in welchem Maße die Feinstruktur-Energie von  $\text{N}^+$  zur Unterstützung der Reaktion verfügbar ist. Messungen zu diesem Reaktionssystem finden sich in Kapitel 6.

Zu Beginn dieser Arbeit stand die mutmaßliche Entdeckung von  $\text{CH}_2\text{D}^+$  im All. Die bisher verfügbaren Vorhersagen für seine Rotationsübergänge waren nicht präzise genug, um die Entdeckung zu bestätigen. Da die Methode der Laserinduzierten Reaktionen (LIR) hochaufgelöste Spektren von Ionen liefern kann, wurde  $\text{CH}_2\text{D}^+$  im Ionenspeicherexperiment LIRTrap spektroskopisch untersucht. In Kapitel 7 werden die durchgeführten Infrarot-Messungen an zwei Vibrationsbanden von  $\text{CH}_2\text{D}^+$  und die resultierenden Vorhersagen für reine Rotationsübergänge vorgestellt.

Häufig beobachtet man bei LIR-Linien Abweichungen von der Gauss'schen Linienform. Solche Abweichungen behindern glücklicherweise nicht die Frequenzbestimmung, da die mathematische Beschreibung der beobachteten Linienformen qualitativ bekannt ist. Der Zusammenhang zwischen den Parametern der Funktion, die solche gesättigten Linien beschreibt, und denen des Experiments ist jedoch unbekannt. Daher ist es noch nicht möglich, weitere Informationen wie Translations- oder Rotationstemperatur der Ionen aus den gesättigten Linien zu bestimmen. Kapitel 8 befasst sich mit der quantitativen Beschreibung des LIR Prozesses und stellt numerische Simulationen sowie Messungen an  $\text{CH}_5^+$  vor, die zu diesem Thema durchgeführt wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die erwähnte Empfindlichkeit endothermer Reaktionen gegenüber internen Anregungen der Reaktionspartner für zwei verschiedene Untersuchungstypen genutzt. Sie ermöglichte hochauflösende Infrarotspektroskopie an  $\text{CH}_2\text{D}^+$  und damit verbesserte Vorhersagen für reine Rotationsübergänge dieses Ions. Erste Schritte zum detaillierten Verständnis der Prozesse bei laserinduzierten Reaktionen wurden gemacht. Außerdem ermöglichte diese Empfindlichkeit, die Bestimmung der Qualität von selbst hergestellten para-Wasserstoff-Proben und Einblicke in die Reaktionskinetik des Systems  $\text{N}^+ + \text{H}_2$ .