

2 Größe, Masse und Kinetik der Moleküle

2.1 Methoden zur Größenbestimmung

2.1.1 Gasgleichungen, Dichte

Die ideale Gasgleichung ist zur Bestimmung der Molekülgröße nur wenig geeignet:

$$p V_m = R T \quad (2.01)$$

Das Volumen V_m ist auf ein Mol der Substanz bezogen. Für n Mole gilt $V_m = V n^{-1}$.

Die Gaskonstante hat den Wert $R = 8,314472 (15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Setzen wir in G (2.01) den Druck 0,1 MPa, die Temperatur 273,15 K und R ein, erhalten wir das Molvolumen des idealen Gases, das mit $22,710981(40) \text{ L mol}^{-1}$ ($10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) als fundamentale physikalische Konstante angegeben wird. Man beachte den Unterschied dieser Werte von Druck und Temperatur zur Konvention über den Standardzustand eines Stoffes in der physikalischen Chemie:

- Zustand des reinen Stoffes bei Normaldruck von 1 atm (101,325 kPa) und der Temperatur von 25 °C (298,15 K), wobei Gase sich ideal verhalten sollen.

Teilen wir das Molvolumen des idealen Gases durch die Avogadro-Zahl ($N_A = 6,0221415(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), erhalten wir als das von einem Molekül eingenommene Volumen etwa $3,77 \times 10^{-26} \text{ m}^3$. Die Kantenlänge dieses Volumens ist etwa 3,35 nm für alle idealen Gase bei 0 °C und 1 bar.

Benutzen wir stattdessen das Volumen von einem Mol Wasser mit etwa 18 cm^3 unter Normalbedingungen, teilen dieses durch die Avogadro-Zahl und ziehen die dritte Wurzel, erhalten wir als „Durchmesser“ 3,1 Å, also einen viel realeren Wert. In diesem Vorlesungsscript findet man oft den parallelen Gebrauch von $10 \text{ Å} = 1 \text{ nm}$.

Günstiger gestaltet sich die Berechnung der Molekülgröße aus dem sogenannten Kovolumen b der realen Gasgleichung (a/V_m^2 ist Binnendruck)

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = R T. \quad (2.02)$$

Man verwendet die anderweitig gewonnene Erkenntnis, dass für kugelförmige Moleküle (Atome) das Kovolumen b gleich dem vierfachen Eigenvolumen von N_A Teilchen ist:

$$4 N_A V^{\text{Teilchen}} = 4 V_m^{\text{Teilchen}} = b. \quad (2.02a)$$

Durch Messung des pV -Diagramms und Bestimmung des Parameters b durch Anpassung an die reale Gasgleichung erhält man z. B. für Wasser $b = 30,49 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ bzw. $12,66 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ pro Molekül. Das ergibt einen Kugeldurchmesser von 2,89 Å. Weitere Beispiele:

Molekül	Kovolumen $b/\text{L mol}^{-1}$	Kovol.-Durchmesser $d/\text{Å}$
H ₂	0,0266	2,76
CO ₂	0,0427	3,24
C ₆ H ₆	0,155	4,50

2.1.2 Transportphänomene (Diffusion, Wärmeleitung, Viskosität)

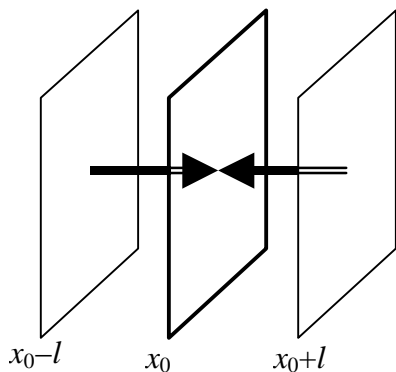
Die drei genannten Phänomene können durch einen mathematischen Apparat beschrieben werden. Es gilt

$$\mathbf{j} = -C \text{ grad } \varphi \quad \text{und} \quad \dot{\varphi} = C \Delta \varphi, \quad (2.03)$$

[Nabla-Operator ($\text{grad} = \nabla$) und Laplace-Operator $\nabla^2 = \Delta$ erklären.]

	Diffusion	Wärmeleitung	Viskosität
j	Teilchenstrom	Wärmestrom	Schubspannung
C	Diffusionskoeffizient D	Temperaturleitfähigkeit $\lambda/c_v\rho$	Viskosität η/ρ
φ	Konzentration n	Temperatur T	Strömungsgeschw.

Für die Diffusion stellen die Gleichungen (2.03) das erste und zweite Fick'sche Gesetz dar.



Aussagen über die mittlere freie Weglänge lassen sich aus Diffusion, Wärmeleitfähigkeit und Viskosität machen:

Wir betrachten den Strom von molekularen Spezies durch eine Fläche. Ein solcher Strom stammt im Wesentlichen von Teilchen, die sich in Abständen einer freien Weglänge l von beiden Seiten dieser Fläche befinden.

Auf die mittlere Fläche treffen also pro Zeiteinheit (und pro m^2) Moleküle auf, die von der linken und von der rechten Fläche kommen. Das sind

$$\text{von rechts} \quad \frac{1}{6} n_{x_0+l} \langle v \rangle \approx \frac{1}{6} \left(n_{x_0} + l \frac{dn}{dx} \right) \langle v \rangle \quad (2.04)$$

$$\text{und von links} \quad \frac{1}{6} n_{x_0-l} \langle v \rangle \approx \frac{1}{6} \left(n_{x_0} - l \frac{dn}{dx} \right) \langle v \rangle, \quad (2.05)$$

wobei $\langle v \rangle$ der Mittelwert des Betrags der Geschwindigkeit der Teilchen ist, der im Gegensatz zur Konzentration nicht von x abhängen soll. Die Differenz dieser beiden Ströme ist

$$\frac{1}{3} l \langle v \rangle \frac{dn}{dx}. \quad (2.06)$$

Ein Vergleich von G (2.06) mit G (2.03) (dort C durch D und φ durch n ersetzen) gibt

$$D = \langle v \rangle l / 3. \quad (2.07)$$

D kann man messen, $\langle v \rangle$ lässt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie abschätzen. Dabei wird das Quadrat des Mittelwerts des Betrags der Geschwindigkeit durch die mittlere quadratische Geschwindigkeit ersetzt. Die Maxwell-Verteilungsfunktion für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat ist eine Funktion der Dichte ρ und des Druckes p :

$$\langle v \rangle^2 \approx \overline{v^2} = \frac{3p}{\rho}. \quad (2.08)$$

Ähnliche Betrachtungen wie beim Stofftransport führen bei der Wärmeleitfähigkeit λ zu

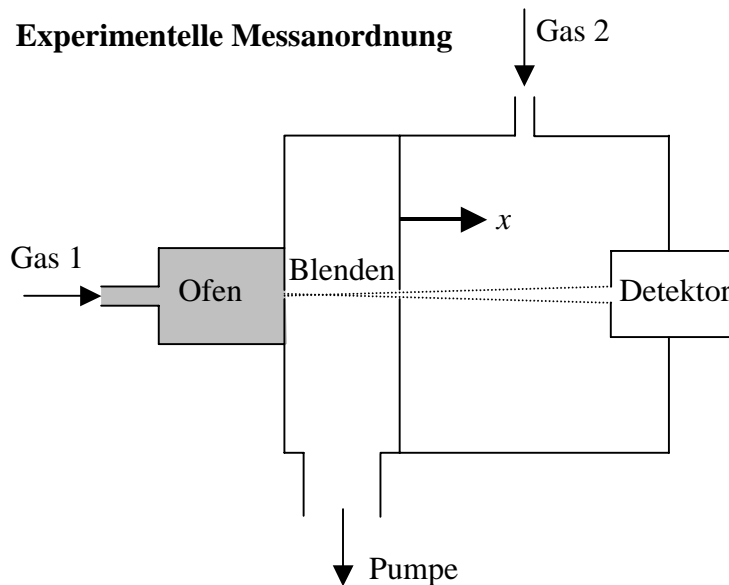
$$\lambda = \frac{1}{3} N \frac{C_V}{N_A} \sqrt{v^2} l, \quad (2.09)$$

wobei N die Zahl der Moleküle pro m^3 , N_A die Avogadro-Zahl und C_V die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bezeichnen. Für die innere Viskosität η der Moleküle steht die Beziehung

$$\eta = l \sqrt{\frac{p\rho}{3}}. \quad (2.10)$$

Man kann also aus gemessenen Parametern von Transportphänomen Aussagen über mittlere freie Weglängen machen. Bei der Gleichsetzung dieses Wertes mit Größe der Moleküle gibt es ähnliche Probleme wie bei der Verwendung der idealen Gasgleichung. Eine befriedigende Korrelation wird erst im folgenden Kapitel hergeleitet.

2.1.3 Wirkungsquerschnitt



Der Einfachheit halber betrachten wir gleiche Teilchen (Atome oder Moleküle) in Ofen und Streukammer und betrachten nur so geringe Konzentrationen in der Streukammer, dass keine Teilchen in Stoßrichtung hintereinander liegen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Stoß erfolgt, ist

$$W = \frac{\text{Fläche aller Wirkungsquerschnitte im durchschossenen Volumen}}{\text{Gesamtfläche } A} \quad (2.10a)$$

Der Wirkungsquerschnitt σ beim Stoß von Teilchensorte 1 mit Sorte 2 wäre $(r_1 + r_2)^2 \pi$, bei gleichen Teilchen ist er also $\sigma = 4r^2 \pi$. Die Fläche aller Wirkungsquerschnitte im durchschossenen Volumen ergibt sich als Produkt von Wirkungsquerschnitt σ mal Teilchenzahldichte n (pro Volumen) mal Fläche A mal Streukammerlänge Δx .

Treten an der Stelle x im einfallenden Strahl N Teilchen in die Streukammer ein, scheiden WN Teilchen aus dem Strahl durch Streuprozesse aus. Es gilt

$$\Delta N = -\frac{\sigma n A \Delta x}{A} N. \quad (2.11)$$

Nun stellen wir uns statt einer Streukammer der Länge Δx viele hintereinander angeordnete Streukammern der infinitesimalen Länge dx mit der Gesamtlänge L vor. Aus G (2.11) wird

$$\frac{dN}{N} = -n \sigma dx \quad (2.12)$$

und durch Integration erhalten wir

$$\ln N = -n \sigma x + \ln N_0 \quad (2.13)$$

mit N_0 als Anzahl der für $x = 0$ eingeschossenen Teilchen. Die Messung der Teilchenkonzentration im Detektor (Auffänger) ergibt

$$N = N_0 e^{-n\sigma L}. \quad (2.14)$$

$n\sigma \equiv \alpha$ wird oft als makroskopischer Streukoeffizient und σ als der mikroskopische totale Wirkungsquerschnitt bezeichnet.

Diese direkte Bestimmung des Wirkungsquerschnitts wird in Gasen oft durch die Messung der mittleren freien Weglänge l ersetzt, die man über G (2.14) als den Weg L definiert, bei dem N von N_0 auf N_0/e abgefallen ist. Aus G (2.14) ist ersichtlich, dass l der reziproke makroskopische Streukoeffizient ist:

$$l = \frac{1}{\sigma n} = \frac{1}{4\pi r^2 n}. \quad (2.15)$$

Ohne Beweis ergänzen wir, dass sich bei Berücksichtigung der Bewegung der gestoßenen Moleküle im Nenner von G (2.15) ein zusätzlicher Faktor $\sqrt{2}$ ergibt.

Damit können also Molekülgrößen nicht nur aus Messungen des Streuquerschnitts an einem Strahl von Gasatomen bestimmt werden, sondern auch die im vorigen Kapitel 2.1.2 genannten Verfahren zur Messung von l zur Bestimmung der Molekülgrößen herangezogen werden. Wir kennen den Wert n und berechnen die Größe d des Moleküls mittels G (2.15).

Gas-kinetische Durchmesser, die aus der mittleren freien Weglänge bestimmt wurden, sind unten angegeben und mit aus dem Kovolumen bestimmten Werten verglichen, vgl. Kapitel 2.1.1:

Molekül	Kinetischer Durchmesser $d / \text{Å}$	Kovol.-Durchm. $d / \text{Å}$
H ₂	2,3	2,76
O ₂	3,0	2,93
CO ₂	3,4	3,24

2.1.4 Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung bzw. -streuung

Abstände von Atomen oder Molekülen in Festkörpern können mit Interferenzmethoden bestimmt werden. Einkristalle eignen sich dafür vorzüglich, an Pulverproben mikrokristalliner Substanzen sind die Verfahren ebenfalls gut einsetzbar. Wellenlängen der gebeugten Strahlung sollten in der Größenordnung der Abstände der Atome liegen, also 1 Å. Das gilt für Röntgenstrahlen, langsame (4 km s^{-1}) Neutronen und für solche Elektronen, die mit 50 kV beschleunigt worden sind. Untersuchungen an Molekulkristallen tragen zur Aufklärung biologischer Strukturen bei. Im "Röntgen-amorphen" Festkörper, z. B. Gläsern oder in Flüssigkeiten ist manchmal eine ausgeprägte Nahordnung nachweisbar. Strukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen und langsamen Neutronen haben breite Anwendungen gefunden, die Techniken werden aber hier nicht erklärt.

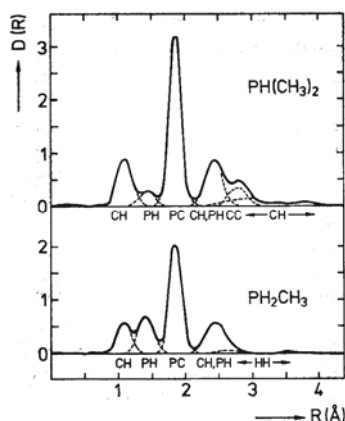


Abb. 2.1. Aus Elektronenbeugungs-Aufnahmen gewonnene radiale Verteilungsfunktion D der Elektronendichte als Funktion des Abstandes vom Kern R in den Molekülen $\text{PH}(\text{CH}_3)_2$ und PH_2CH_3 . Die Maxima in der Verteilungsfunktion können den angegebenen Kernkonfigurationen zugeordnet werden. (Nach Bartell, J., Chem. Phys. 32, 832 (1960))

Abstände der Atome eines Moleküls können durch Auswertung der Verteilung der Streu-Intensitäten im Elektronenbeugungsdiagramm erhalten werden, vergleiche Abbildung aus Haken, Wolf: Molekülphysik, links.

Eine vollständige Strukturanalyse einschließlich der Angaben über X-H-Abstände ($X = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{P}$, usw.) ergibt sich aus Neutronenbeugung. Röntgenstrahlen liefern die beste Strukturanalyse für die Anordnung der X-Kerne und außerdem durch Auswertung der Reflexintensitäten mittels einer Fourier-Synthese die Elektronendichtekarten von Molekülen, vergleiche Abbildung aus Haken, Wolf: Molekülphysik, rechts

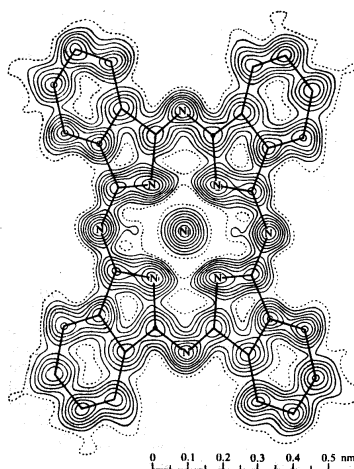


Abb. 2.9. Elektronendichte-Diagramm des Moleküls Nickel-Phthalocyanin. Ebenso wie in Abb. 2.2 sind die H-Atome nicht zu erkennen, weil sie durch Röntgen-Beugungs-Methoden neben Atomen mit größerer Elektronendichte schwer meßbar sind. Die Höhen-Konturlinien stellen die Elektronendichte dar. Sie verlaufen im Abstand von jeweils einem Elektron je Å^2 , wobei die gestrichelten Linien der Dichte von 1 Elektron je Å^2 entsprechen. Um das zentrale Ni-Atom herum beträgt der Linienabstand 5 Elektronen je Å^2 . Nach Robertson

2.1.5 Mikroskope

Da die Wellenlänge der Strahlung das Auflösungsvermögen begrenzt, können optische Mikroskope molekulare Strukturen nicht auflösen. Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope (*transmission electron microscope*) haben ein Auflösungsvermögen bis zu 1-2 Å erreicht.

Raster-Elektronenmikroskope (*scanning electron microscope*) fokussieren einen Elektronenstrahl mit einer Elektronenoptik auf einen möglichst kleinen Fleck der Probenfläche und erzeugen dort durch Anregung der Atome entweder Lichtemission oder Sekundärelektronen, deren Intensität als Funktion zweier Ortskoordinaten gemessen wird.

Beim Raster-Tunnelmikroskop (*scanning-tunneling microscope*) wird eine extrem dünne Spitze einer leitfähigen Oberfläche so stark genähert, dass bei einer Betriebsspannung im Bereich mV bis V ohne direkten Kontakt ein auf Tunneleffekt beruhender Strom gemessen werden kann. Dieser Strom wird über eine Regelung mit Abstandsvariation auf einem konstanten Wert gehalten. Die Abbildung entsteht durch Auftragung der Koordinaten der Spitze.

Abb. 2.4. Schematische Darstellung eines Raster-Tunnelmikroskops. Der Tunnelstrom I_T zwischen der abzubildenden Oberfläche und der als Spitze ausgebildeten Gegenelektrode wird als Funktion der 3 Raumkoordinaten x, y und dem Abstand z dargestellt

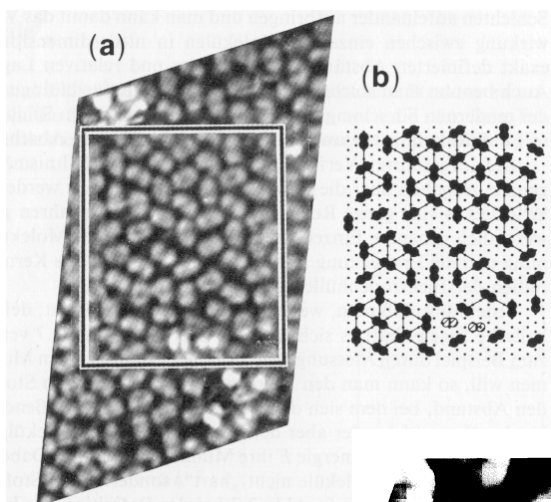
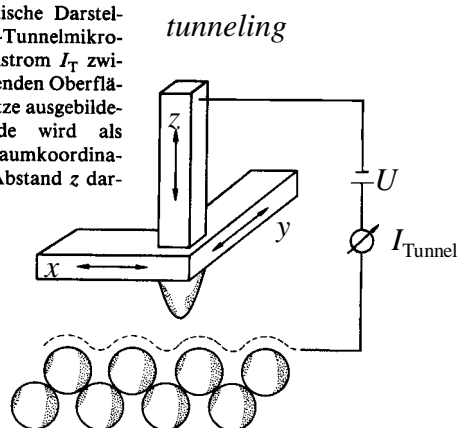


Abb. 2.5. (a) Rastertunnelmikroskopische Abbildung von Naphthalin-Molekülen auf einer Pt (111)-Unterlage. (b) Schematische Darstellung der Orientierung der Naphthalin-Moleküle auf der Pt (111)-Unterlage. Aus V.M. Hallmark, S. Chiang, J.K. Brown, Ch. Wöll, Phys. Rev. Lett. **66**, 48 (1991). Für eine Übersicht sei verwiesen auf J. Frommer, Angew. Chem. **104**, 1325 (1992)

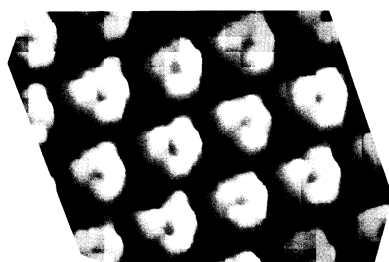
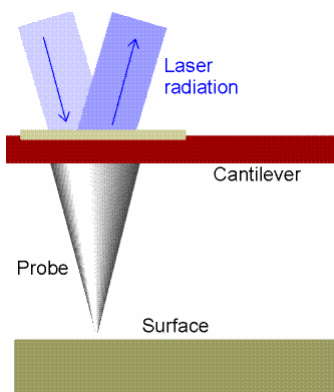


Abb. 1.5. Abbildung von Benzol-Molekülen mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop. Die Benzol-Moleküle sind auf einer Rhenium (111)-Oberfläche aufgedampft, gemeinsam mit CO-Molekülen, die der Fixierung dienen und fast unsichtbar sind. Als Folge der Substrat-Molekül-Wechselwirkung erscheinen im Bild partiell lokalisierte Zustände, durch die sich die Benzolmoleküle mit reduzierter (dreizähliger) Symmetrie darstellen. Es werden also nicht die einzelnen C-Atome, sondern Molekülorbitale dargestellt. (Aus H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang, C.M. Mate, Phys. Rev. Lett. **60**, 2398 (1988) – Von R. J. Wilson zur Verfügung gestellt)



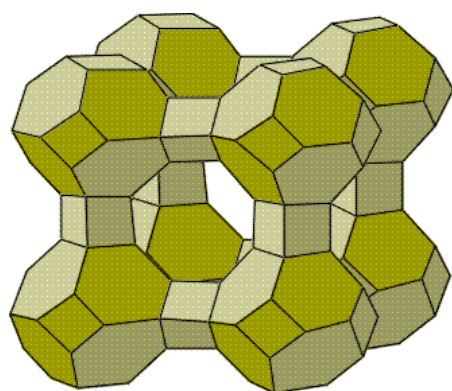
Left: Fig. 28.22 taken from P. Atkins: Physikal Chemistry, 6th ed.: A representation of the probe of an atomic force microscope. The probe tapers to a single atom; the deflection of the cantilever beam is monitored by using laser radiation reflected from a small mirror.

Ein Raster-Kraft-Mikroskop (*atomic force microscope*, AFM) ist ein Gerät, bei dem die örtlich veränderliche Kraft zwischen Spitze und Unterlage gemessen wird, wobei die Unterlage (ebenfalls wie im vorigen Beispiel) aus Molekülen an Festkörperoberflächen bestehen kann, letztere müssen nun aber nicht leitend sein. Die Auslenkung in x - und y -Richtung wird gesteuert, die in z -Richtung mit einem am Hebel reflektierten Laserstrahl gemessen.

2.1.6 Weiteres zu Größe und Form von Molekülen

Monomolekulare Schichten von Molekülen auf Trägeroberflächen, sogenannte Langmuir-Blodgett-Schichten (Irving Langmuir and Katherin Blodgett) werden als Modell für Biomembranen und Grundlage für molekulare Funktionseinheiten untersucht. Da das Molekulargewicht bekannt ist, kann aus der Dichte einer Schicht die Zahl der Moleküle pro Fläche und damit die Molekülgrößen bestimmt werden. Analog dazu erlaubt die Messung des Gewichts von Molekülen, die an Festkörper-Oberflächen (z.B. Metalle, Graphit oder poröse Festkörper) adsorbiert werden die Bestimmung des Gewichts einer Monoschicht. Daraus kann bei bekannter Oberfläche ebenfalls die von einem Molekül besetzte Fläche bestimmt werden.

Die Größe eines speziellen Moleküls kann jedoch nicht allgemeingültig definiert werden. Auch Elektronendichte-Darstellungen geben schon wegen der fehlenden Definition, bei welcher Elektronendichte das Molekül beginnt, keine exakte Größe des Moleküls.



Aus dem Kovolumen bestimmte Molekülvolumen gehen von einer Kugelgestalt der Moleküle aus. Andere Verfahren messen nur eine Molekülfläche. Schon das einfache Wassermolekül lässt sich aber weder durch eine Kugel noch durch eine Fläche beschreiben.

Wenn nach der Größe gefragt wird, müssen weitere Parameter wie Temperatur und Umgebung festgelegt werden. Zum Beispiel hängt die Zahl der Wassermoleküle, die in einen Zeolith-Hohlraum einer bestimmten Größe passen, stark von der Temperatur und der Wechselwirkung mit der Wand (Ionen) ab. Das linke Bild eines Käfigs vom Zeolith A ist aus Atkins entnommen.

Im Gegensatz zur Molekülgröße sind Kernabstände und Verbindungswinkel, die die Größe von Molekülen wesentlich beeinflussen, mit Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01 \text{ \AA}$ bzw. $\pm 1^\circ$ bestimmbar.

Einige Bindungsabstände zweiatomiger Moleküle sind:

H_2 : 0,74 Å, O_2 : 1,21 Å, CH: 1,12 Å, HF: 0,92 Å, HI: 1,61 Å.

Aus den bekannten (kovalenten) Bindungsabständen kann man eine Tabelle mittlerer Bindungslängen herstellen. Es ergeben sich folgende Werte in pm:

H	37			
C	77	N	74	O
	67**		65**	66
	60***			57**
Si	118	P	110	S
				104
				95**
Ge	122	As	121	Se
				104
		Sb	141	Te
				137
				I
				133

** und *** bezeichnen Mehrfachbindungen. Die Länge einer Bindung entspricht der Summe zweier Werte.

2.2 Massenspektrometrie

Für ein ideales Gas erhält man die Molekülmasse, indem man bei 273,15 K und 0,1 MPa die Masse des molaren Volumens von 22,711 L bestimmt und diesen Wert durch die Avogadro-Zahl teilt. Damit würde über ein möglicherweise vorhandenes Isotopengemisch bzw. ein Gemisch chemisch unterschiedlicher Komponenten gemittelt. Kennt man die chemische Zusammensetzung und die Isotopenzahlen, ist die Bestimmung der Masse eines Moleküls aus Molmasse und Avogadro-Zahl eine leichte Rechnung.

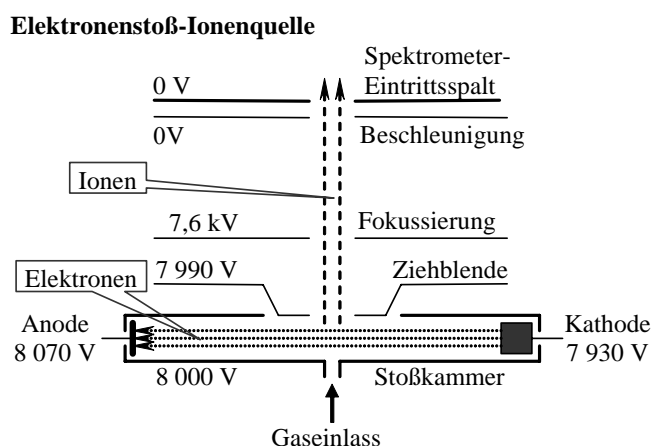
Man bedient sich jedoch sehr oft der Massenspektrometrie, um Aussagen über die chemische Zusammensetzung von Molekülen und das Vorkommen von Isotopen zu erhalten. Dieses Verfahren lässt sich nur schwer in die Palette der Methoden der Spektroskopie einordnen, da es ein Verfahren ist, das Ionen aufgrund unterschiedlicher Masse bzw. Geschwindigkeit trennt. Man kann drei hintereinander ablaufende Schritte unterscheiden:

- Erzeugung von Ionen aus neutralen Atomen Molekülen oder ionischen Strukturen ausgehend von einem Gas oder einem Festkörper,
- Trennung mittels elektrischer und magnetischer Felder nach Masse-Ladungs-Verhältnis,
- Quantitativer Nachweis getrennter Ionen auf elektronischem Wege.

Wegen der Forderung, dass zur Vermeidung von Stößen die mittlere freie Weglänge größer als die Geräteabmessung sein muss, wird im Hochvakuum gearbeitet.

2.2.1 Ionisierungsverfahren

Die Ablenkung in statischen Trennsystemen hängt nicht nur von der Masse des Ions (bzw. vom Ladungs/ Masse-Verhältnis e/m mit der Elementarladung $e = 1,60217733(49) \times 10^{-19}$ C) sondern auch von deren Geschwindigkeit v ab. Deshalb wird eine möglichst homogene Geschwindigkeit der Ionen bei Eintritt ins Ablenkungssystem angestrebt. Auch eine Geschwindigkeitsfokussierung im Ablenkungssystem ist möglich. Die relative Häufigkeit der Bildung von Ionen (einfach positiv geladen, seltener zweifach positiv geladen usw.) muss für quantitative Aussagen durch so kalibrierte *response*-Faktoren berücksichtigt werden.



Die Auswahl der Ionisierungsmethoden erfolgt einerseits nach Art der zu untersuchenden Substanz (gasförmig, fest), und andererseits nach Spektrometertyp (einfach- oder doppelfokussierendes statisches oder dynamisches Trennverfahren). Zur Ionisierung von Festkörpern können thermische Oberflächenionisation, Vakuumentladung, Ionenbeschuss, Elektronenbeschuss und Photonenbeschuss verwendet werden. Viele zu untersuchende Stoffe können, wenn sie

thermisch stabil sind, verdampft werden. Zur Ionisierung kann die **Elektronenstoß-Ionenquelle** (engl. *electron impact source*, *electron ionization*, EI) eingesetzt werden. Die Energiebreite der austretenden Ionen ist 0,1-1 eV.

Ionen werden dann erzeugt, wenn das Elektronenpotential im Stoßraum der Quelle (in obiger Abbildung 70 eV) gleich oder größer als das Ionisierungspotential ist. Das Auftrittspotential (*appearance potential*) im Massenspektrum entspricht also der (halben) Kathoden-Anoden-Spannung bei der mit zeitlich zunehmender Spannung erstmals entsprechende Ionen angezeigt werden.

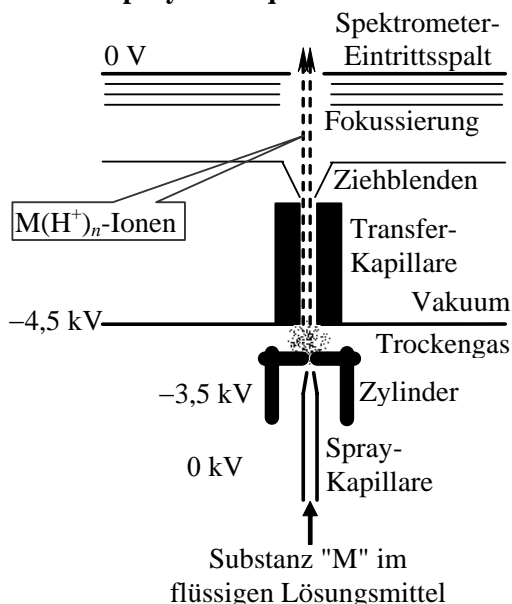
Für die Ionisierung eines zweiatomigen Moleküls AB gibt es viele Möglichkeiten. Die wichtigste und zwei der möglichen Folgereaktionen sind:



Zur Fragmentierung ist außer der Ionisierungsenergie die Dissoziationsenergie aufzubringen. Aus dem Auftrittspotential der Fragmentierung lassen sich demnach Aussagen über die Dissoziationsenergie der gesprengten Bindung machen.

Die **chemische Ionisationsquelle** (*chemical ionization*, CI) basiert auf der Elektronenstoßquelle, die ein primäres Ion erzeugt. Dieses reagiert mit einem neutralen Molekül und erzeugt (meist durch Protonentransfer) ein geladenes Molekül. **Atombeschuss** (*fast atom bombardment*, FAB) oder Ionenbeschuss werden zur Erzeugung von Sekundärionen aus Festkörperoberflächen oder aus in einer Matrix gelösten Substanz eingesetzt, wobei der Festkörper in einer flüssigen aber hoch siedenden Matrix eingebaut sein kann.

Elektrospray-Ionenquelle

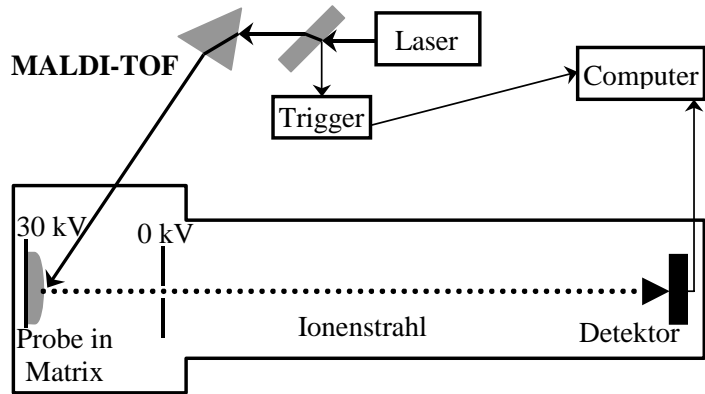


Die Elektrospray-Ionenquelle (*electrospray ionization*, ESI) ionisiert auch thermisch instabile Substanzen aus einer flüssigen Lösung heraus. Sie ist zur Erzeugung positiver und negativer Ionen einsetzbar. Hier ist der erste Fall beschrieben. Der Spray-Vorgang wird durch eine hohe Spannung zwischen Spraydüse und Zylinderelektrode ausgelöst, sobald die auf Ionen in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte stärker als die Oberflächenspannung werden. Es bilden sich zuerst relativ große Tröpfchen mit Durchmessern 1–10 μm . Diese positive Ladungen (H^+) enthaltenden Tröpfchen verringern ihren Durchmesser infolge zweier Effekte: Eine Coulomb-Explosion findet wegen starker positiver Ladung solange statt, bis bei ausreichend kleinen Partikeln (100 nm) die anziehenden Kohäsionskräfte größer werden als die abstoßenden Coulomb-

Kräfte. Außerdem verdampft das flüssige Lösungsmittel in der Atmosphäre unter Einfluss eines strömenden geheizten Trockengases. Es bleibt ein Strom n -fach geladener $M(H^+)_n$ -Ionen übrig, der nach Fokussierung der Ionen in das Massenspektrometer eintritt. ESI wird meist mit Trennsystemen gekoppelt, in die langsame Ionen eingespeist werden.

Die bisher genannten Ionenquellen arbeiten kontinuierlich und können deshalb langfristig Ionen in die Massenfilter einspeisen, soweit nicht durch gepulste Blenden Ionenpakete erzeugt werden.

Die **Matrix-Laser-Ionenquelle** (*matrix-assisted laser desorption/ionization, MALDI*) arbeitet mit Laser-Impulsen und wird bevorzugt an Flugzeitspektrometern (*time-of-flight, TOF*) eingesetzt. Die zu untersuchenden Moleküle werden mit einem Massenanteil in der Größenordnung 1:1 000 in eine möglichst kristalline Matrix eingebaut. Laserimpulse mit einer Dauer von weniger als einer Nanosekunde übertragen Energie auf die Matrix, die Laserlicht gut absorbieren und Protonen an die zu untersuchenden Moleküle übertragen soll. Die erzeugten Ionen werden mit 30 kV beschleunigt. Für die Geschwindigkeit v von einfach geladenen Ionen mit der Masse m gilt



$$eU = \frac{1}{2} mv^2, \tag{2.17}$$

wobei U die angelegte Beschleunigungsspannung und e den Betrag der Elementarladung darstellen. Eine Vervierfachung der Masse ergibt also ein Halbierung der Geschwindigkeit oder eine Verdopplung der Zeit für das Durchlaufen der freien Wegstrecke (ca. 2 m). Ankommende Teilchen werden ca. 1 ms lang mit einer Zeitauflösung im Bereich von Nanosekunden gemessen.

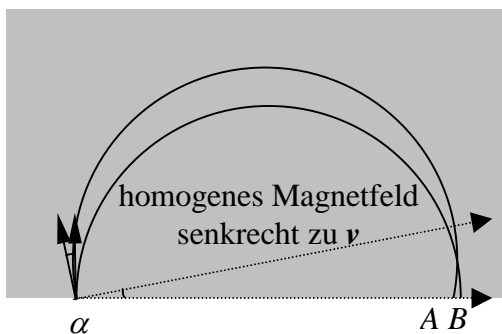
2.2.2 Statische Trennsysteme

Elektrische und magnetische Ablensysteme wirken auf Ionen wie Prismen in Analogie zu optischen Prismen oder Elektronenprismen: Sie bewirken eine Dispersion, aber unter bestimmten Bedingungen auch die Fokussierung eines divergenten Bündels in einer Richtung. Linsen bewirken Gleiches in zwei Richtungen.

Ablenkung im Magnetfeld

Für ein einfach geladenes sich senkrecht zu einem homogenen Magnetfeld bewegendes Teilchen gilt wegen Lorentz-Kraft = Zentrifugalkraft:

$$e \mathbf{v} \times \mathbf{B} \xrightarrow{\text{für } v \text{ senkrecht zu } B} e v B = \frac{m v^2}{r} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{e B}{m v}. \tag{2.17a}$$

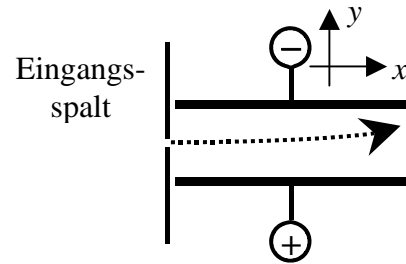


Nach einem vollen Umlauf senkrecht zu einem homogenen Magnetfeld ergibt sich eine vollständige Fokussierung der Divergenz, aber auch der Massen. Eine gute Fokussierung wird auch bei einem 180°-Durchlauf erreicht: Der der Strahlgeschwindigkeit entsprechende Bahnradius sei r . Damit ergibt sich ein Abstand $\overline{AB} = 2r (1 - \cos \alpha) \approx \alpha^2 r$ für $\alpha \ll 1$. Ohne Durchlaufen der Kreisbahn wäre die Divergenzstrecke nach Durchlaufen der gleichen Wegstrecke $r\pi\alpha$.

Ablenkung im elektrischen Feld

Wir betrachten positive Ionen mit der Masse m , die durch eine vorgeschaltete Anordnung (z. B. Elektronenstoß-Ionenquelle) beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz U_B auf eine Geschwindigkeit v_x mit $eU_B = mv_x^2/2$ in x -Richtung gebracht worden sind.

Diese Geschwindigkeit bleibt bei Ablenkung in einem **Plattenkondensator** konstant, wenn die Platten senkrecht zur y -Richtung angeordnet sind. Der Plattenabstand sei d und die Kondensatorspannung U_K . Die Kondensatorspannung erzeugt eine Feldstärke E und damit eine Beschleunigung in y -Richtung mit $m\ddot{y} = eE = eU_K/d$. Es gilt

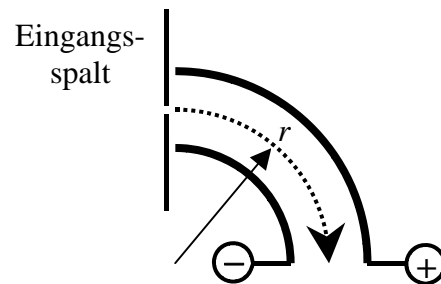


$$\frac{eE}{m} = \ddot{y} = \frac{d}{dt} \frac{dy}{dt} = \frac{d}{dx} \frac{dx}{dt} \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dt} = v_x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (2.18)$$

Durch Integration mit den Integrationskonstanten $y_0 = v_{y0} = 0$ ergibt sich die Parabelbahn

$$y = x^2 \frac{eE}{2mv_x^2} = x^2 \frac{U_K}{4dU_B} \quad (2.19)$$

Betrachten wir anstelle eines Plattenkondensators einen **Hohlzylinderkondensator** mit dem mittleren Radius r , muss für ein in der Mitte zwischen beiden Zylinderplatten auf einer Kreisbahn mit konstanter Geschwindigkeit (gleich Anfangsgeschwindigkeit) umlaufendes Teilchen die Radialbeschleunigung durch die Beschleunigung aufgrund der Feldstärke aufgehoben werden. Es gilt

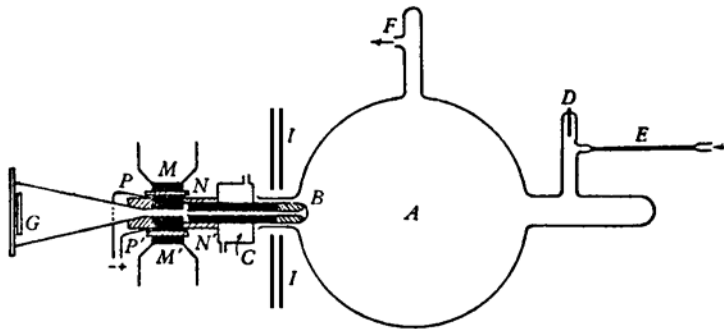


$$\frac{mv^2}{r} = eE \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{e}{m} \frac{E}{v^2} = \frac{U_K}{2dU_B} \quad (2.20)$$

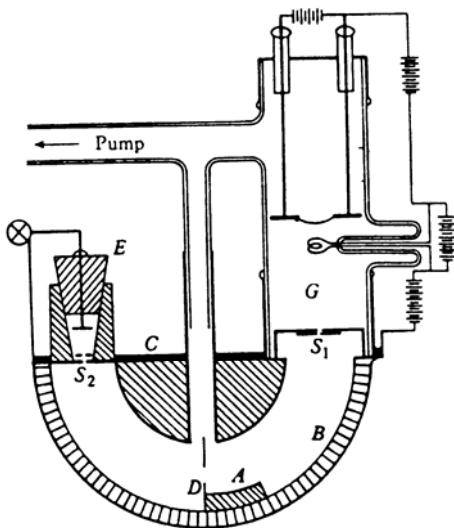
Das elektrische Feld im Plattenkondensator und Zylinderkondensator erreicht eine Fokussierung divergenter Strahlenbündel ähnlich wie das Magnetfeld. Beim Zylinderkondensator wächst der Radius einer stabilen Kreisbahn jedoch mit v^2 , während beim Magnetfeld der Bahnradius linear mit der Geschwindigkeit wächst. Dadurch kann durch Kombination beider Ablensysteme eine Geschwindigkeitsfokussierung erreicht werden.

Da das in das Trennsystem eintretende Ionenbündel erstens divergent ist und zweitens Ionen unterschiedlicher Geschwindigkeit enthält, haben wir zwei Fokussierungsprobleme. Wie auch in der Photographie oder anderen spektroskopischen Verfahren, kann man die Schärfe (Auflösung) auf Kosten der Lichtstärke (Nachweisempfindlichkeit) erhöhen. Durch die Kombination von Ablensystemen lässt sich jedoch dieses Problem besser lösen.

Der Thomson-Parabelapparat (Joseph John Thomson 1912: Existenz der beiden Neonisotope 20 und 22, erster Nachweis von Isotopen) verwendet ein fast paralleles Bündel von Kanalstrahlen, die zwischen zwei Polschuhen eines Magneten durchlaufen, auf die Kondensatorplatten montiert wurden. Die Ionen werden im parallelen elektrischen und magnetischen Feld proportional zu e/m , dabei proportional zu $1/v^2$ in Feldrichtung und proportional zu $1/v$ senkrecht dazu abgelenkt. Eine Fokussierung findet nicht statt, unterschiedliche Geschwindigkeiten erzeugen eine Parabel.



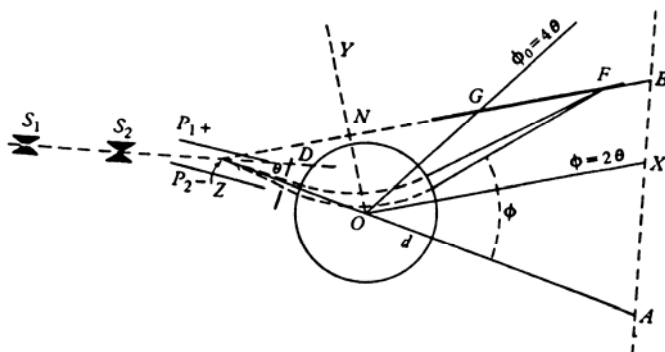
Duckworth u.a. Mass Spectroscopy, Fig. 1.1 Thomson's positive-ray parabola apparatus. The letters indicate the following: A, discharge tube; B, cathode; C, water jacket for cooling cathode; D, anode; E, gas inlet; F, pump lead; G, photographic plate; I, magnetic shield; M, M', magnetic poles; N, N', mica for electrical insulation of P, P', which are pieces of soft iron to serve both as condenser plates and to define the magnetic field. (From Aston, 1942.)



Das Dempster-Massenspektrometer (1918) nutzt die richtungsfokussierenden Eigenschaften eines 180° -Magnetfeldes. Arthur Jeffrey Dempster bestimmte damit 1920-22 die Isotopenwahrscheinlichkeiten für N, Li, K, Ca und Zn.

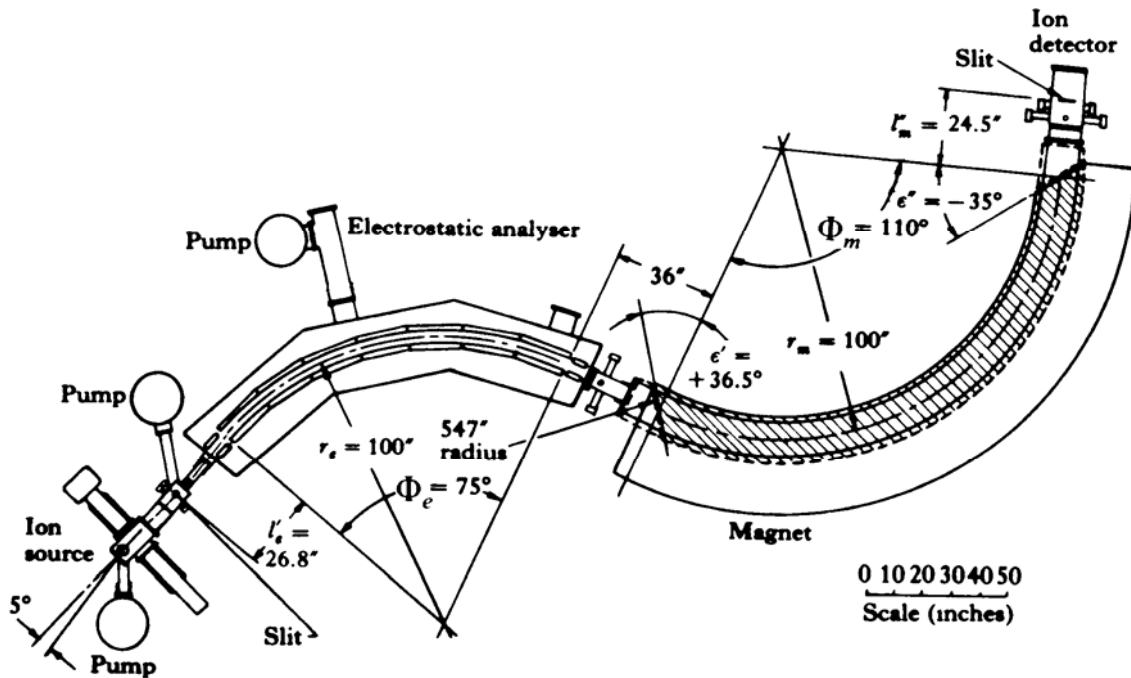
Duckworth u.a. Mass Spectroscopy, Fig. 1.3.. Dempster's first mass spectrograph. A indicates the analysing chamber, B and C are brass walls of the vacuum chamber, D is a diaphragm to prevent transmission of reflected rays, E is the ion collector unit, G is the ion source region, S1 and S2 are slits. (From Dempster, 1918.)

Der Aston-Massenspektrograph, erste Version von Francis William Aston 1919, endgültiger Beweis der beiden Neonisotope und der etwa ganzzahligen Massen anderer Isotope, Cl, Hg, N, Edelgase, aber 1923 erste Beobachtungen der Abweichung von Ganzzahligkeit der Isotopenmassen. Es wird ein paralleles Ionenbündel ausgeblendet und mit E \perp H eine Geschwindigkeitsfokussierung erreicht.



Duckworth u.a. Mass Spectroscopy, Fig. 1.2. The scheme of Aston's mass spectrograph. S1 and S2 are collimating slits, P1 and P2 are condenser plates, D is a diaphragm for selecting a portion of the beam emerging from the condenser, Z is the virtual source for the rays emerging from the condenser, O is the centre of the uniform magnetic field, GF is the photographic plate, θ and ϕ are the deflections in the electric and magnetic fields, respectively. (From Aston, 1942.)

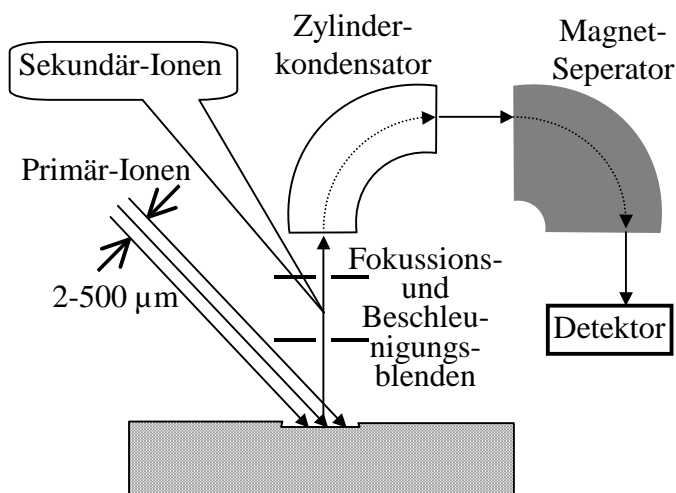
Einfach-fokussierende Spektrometer erreichen entweder eine Geschwindigkeits- oder eine Richtungskompensation. **Doppel-fokussierende Spektrometer** nach Mattauch-Herzog bzw. Nier-Johnson erreichen mit Toroid-Kondensator und Magnet sowohl eine Geschwindigkeits- als auch eine Richtungsfokussierung, siehe untenstehende Abbildung.



Duckworth u.a. Mass Spectroscopy, Fig. 5.9. Stevens double focusing mass spectrometer. (After Stevens et al., 1960.)

Die Auflösung ist $m/\Delta m$ für eine Masse von etwa m und einem gerade noch auflösbaren Massenunterschied Δm . Der Wert ist (für einfach geladene Teilchen) etwa 10 für den Thomson-Parabelapparat, 130 für den ersten Aston-Massenspektrograph, etwa 1000 für einfach-fokussierende Geräte 1000 bis 30 000 für TOF, 100 000 für doppel-fokussierende Geräte und erreicht bei Fourier-Geräten 1 000 000 bei niedrigen Massenzahlen (nur 20 000 für Massenzahl 300 bzw. 10 000 für Massenzahl 600).

2.2.3 Ortsauflösendes Verfahren SIMS



Bei der Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (*secondary ion mass spectrometry, SIMS*) wird die Festkörperoberfläche mit energiereichen Ionen beschossen, die herausgeschlagenen Ionen werden massenspektrometrisch analysiert. Der Primärstrahl (O_2^+ , O^- , Ar^+ oder Cs^+) kann fokussiert und gezielt auf die Probe gelenkt werden. Ein Strahldurchmesser von minimal $2 \mu m$ ermöglicht eine Mikroanalyse der Oberfläche. Das Abtragen der Oberflächenschicht durch den Primärionenstrahl ergibt ein Tiefenprofil.

2.2.4 Dynamische Trennsysteme

Die bisher behandelten mit statischen Trennprinzipien arbeitenden Spektrometer haben fast nur noch für Bestimmung der Isotopenverhältnisse (IMRS, *isotop ratio mass spectrometry*) eine praktische Bedeutung. Für organische Chemie und Biologie werden fast ausschließlich dynamische Trennsysteme eingesetzt, in denen der Ioneneinlass und/oder elektrische bzw. elektromagnetische Felder zeitabhängig sind. Entsprechende Spektrometer unterteilt man oft in Flugzeit- und HF-Spektrometer mit oder ohne statisches Magnetfeld. Das Flugzeitspektrometer ohne Magnetfeld (TOF) wurde schon in Kapitel 2.1.1 behandelt.

Quadrupol-Massenfilter sind billige sowie schnell scannende und deshalb häufig anzutreffende Trennsysteme. Vier Stäbe (oder ein Stab mit zwei Spiegelungsebenen als Monopolfilter) erlauben die Erzeugung eines elektrischen Potentials, das eine quadratische Abhängigkeit von den Koordinaten x, y (Stäbe in z -Richtung) in folgender Form hat:

$$U = U_0 \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2}. \quad (2.21)$$

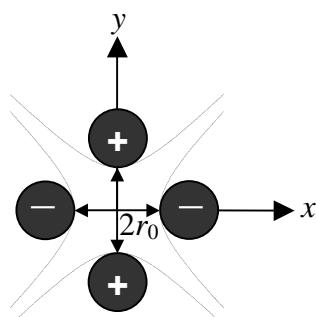


Abbildung: Geometrie des Quadrupol-Massenfilters. Die z -Richtung ist senkrecht zur Zeichenebene. Die Elektroden liegen auf den Potentialen $\pm U_0/2$, d. h. zwischen benachbarten Elektroden liegt die Spannung U_0 an. Der Abstand zwischen gegenüberliegenden Elektroden ist $2r_0$. Gestrichelte Linien bezeichnen die äußeren Konturen der Elektroden, falls hyperbolische an Stelle von kreisförmigen Querschnitten verwendet würden.

Das Quadrupol-Massenspektrometer ist 1953 von Wolfgang Paul und H. Steinwedel entwickelt worden. Da es Ionen auf einer Bahn in der z -Achse einfängt, wird die Anordnung auch als Paul-Ionenfalle bezeichnet. (In einer solchen Ionenfalle können einzelne Ionen eingefangen und untersucht werden, indem man ein Massenspektrometer vorschaltet, MS-MS-Kopplung.) Beim Quadrupol-Massenspektrometer wird ein Ionenstrom in z -Richtung ($x_0 = y_0 = 0$) eingeschossen. Es wird an den Elektroden das aus einer Gleichspannung einer Hochfrequenz bestehende Potential U_0 mit positivem oder negativem Vorzeichen angelegt

$$U_0 = U_{\text{statisch}} + U_{\text{HF}} \cos \omega t, \quad (2.22)$$

das ein zur z -Richtung symmetrisches hyperbolisches Feld erzeugt. (Das ist keine axiale Symmetrie, die z -Achse ist eine vierzählige Symmetrieachse für eine Drehspiegelung.) Die Bewegungsgleichungen werden durch die Mathieu-Differentialgleichungen beschrieben. Die Gleichungen gelten bezüglich x (und y mit Vorzeichenwechsel der Klammer in G (2.23)) exakt für hyperbolische Elektroden und mit guter Näherung in der Nähe von $x = y = 0$ auch für kreisförmige Elektroden:

$$\frac{d^2 x}{d\tau^2} + (a + 2b \cos 2\tau)x = 0 \quad \text{mit} \quad a = \frac{4eU_{\text{statisch}}}{m\omega^2 r_0^2}; \quad b = \frac{2eU_{\text{HF}}}{m\omega^2 r_0^2}; \quad \tau = \frac{\omega t}{2}. \quad (2.23)$$

G (2.23) weist aus, dass $a/2$ das Verhältnis von potentieller Energie im statischen Feld zur kinetischen Energie der Schwingung mit dem Radius r_0 und b das Verhältnis der potentiellen Energie im HF-Feld zur kinetischen Energie ist. Ein genaues Verständnis der Vorgänge erfordert die Betrachtung der Lösungen dieser Gleichungen. Für $U_{\text{statisch}} = 0$ liefern die Lösungen die Bedingung $b < 0,46$ für eine stabile Bahn des schwingenden Ions. Physikalisch

heißt das, die kinetische Energie der Schwingung muss größer als die potentielle Energie im HF-Feld sein, vgl. G (2.23). Legt man zusätzlich den statischen Gradienten U_{statisch} an, werden die Bedingungen für stabile Bahnen weiter eingengt, so dass z. B. für $U_{\text{statisch}}/U_{\text{HF}} = 0,166$ nur Massen mit

$$\frac{1}{b} = \frac{m r_0^2 \omega^2}{e 2U_{\text{HF}}} = 2,83 \quad (2.24)$$

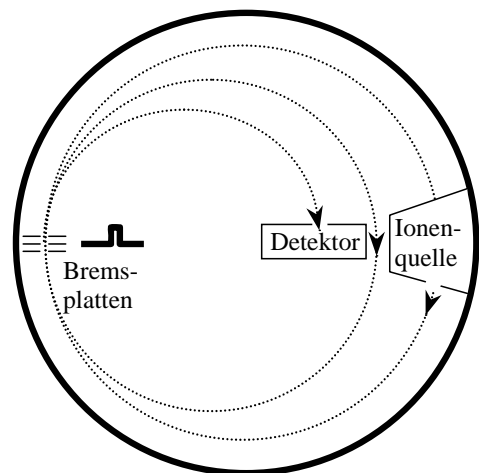
das Filter durchlaufen. (Auf den Beweis dafür wird hier verzichtet.) Andere Ionen werden abgelenkt und treffen auf die Elektroden (Länge ca. 10–50 cm) auf.

Das als nächstes beschriebene Massensynchronometer und das Omegatron haben in der Massenspektrometrie kaum noch Bedeutung. Sie führen aber anschaulich zum Fourier-Transform-Massenspektrometer und werden deshalb hier beschrieben.

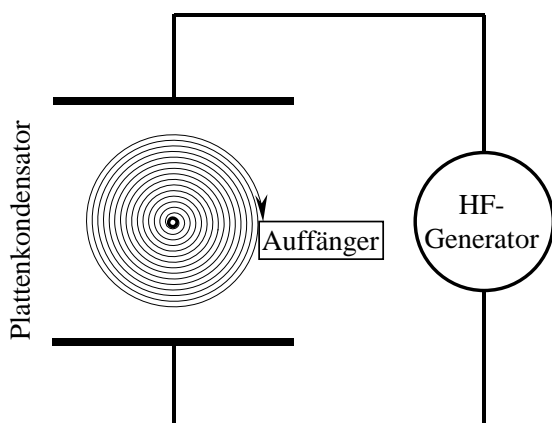
Massensynchronometer sind Flugzeitspektrometer mit Magnetfeld. Bei einem vollen Umlauf im Magnetfeld ergibt sich in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld eine perfekte Doppelfokussierung für alle Richtungen, Geschwindigkeiten, aber auch Massen. Als neues Trennprinzip wird die Umlaufzeit verwendet.

$$t = \frac{2\pi r}{v} \quad \text{und} \quad r = \frac{mv}{eB} \Rightarrow t = \frac{2\pi m}{eB} \Rightarrow \omega = \frac{eB}{m} \quad (2.25)$$

Der Ioneneinlass erfolgt kontinuierlich aus der Ionisationskammer. Der austretende Ionenstrahl trifft ebenso kontinuierlich auf der Rückwand auf. Mit Hilfe eines Rechteckimpulses am Spalt-Abbremsystem wird aus dem kontinuierlichen Strahl ein Ionenbündel ausgeblendet, das auf einer Umlaufbahn mit einem geringeren Durchmesser mehrfach umläuft. Dann wird ein Abfrageimpuls angelegt, der während des Abfrageimpulses den Spalt passierende Ionen auf eine noch kleinere Kreisbahn bringt, die in den Detektor mündet.



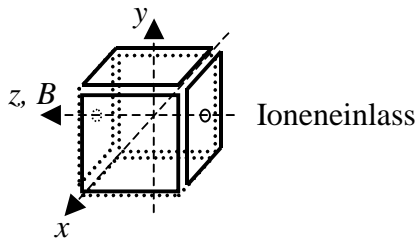
Abbildung, rechts: Das Massensynchronometer im homogenen Magnetfeld senkrecht zur Zeichenebene. Bremsimpulse werden an den Bremsplatten angelegt.



Abbildung, links: Das Omegatron. Die Feldlinien des homogenen Magnetfeldes verlaufen senkrecht zur Zeichenebene. Die elektrischen Feldlinien liegen in der Zeichenebene senkrecht zwischen den beiden Kondensatorplatten. Die Kathoden-Anodenstrecke ist senkrecht zur Zeichenebene in der Mitte des Kondensators angeordnet. Die in Resonanz befindlichen Ionen bewegen sich auf Spiralbahnen in der Zeichenebene und treffen auf den Auffänger auf.

Das **Omegatron** ist ein Hochfrequenzspektrometer mit Magnetfeld. Die Kathoden-Anoden-Strecke für die Elektronen-Stoßionisation ist parallel zum Magnetfeld und senkrecht zum elektrischen Feld. Die Umlaufkreisfrequenz der Ionen ist wie beim Massensynchronometer, vgl. G (2.21), $\omega = Be/m$. Die linear polarisierte HF kann in zwei zirkular polarisierte Felder zerlegt werden, von denen eins Energie an die rotierenden Ionen abgibt. Bei langsamen Sweep des Magnetfeldes oder der Frequenz entsteht ein Signal im Auffänger, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist, da dann die Ionen Energie aufnehmen und v bzw. r vergrößert werden.

Fourier-Massenspektrometer benutzen wie das Omegatron die Ionen-Zyklotron-Resonanz (*ion cyclotron resonance*, ICR). Ein Kryo-Magnet (4–20 T) mit ausreichender Bohrung ist erforderlich. Der Unterschied zum Omegatron besteht im Nachweis: Kein Auffänger, aber



außer den beiden "Sender"-Platten senkrecht zur x -Richtung sind zwei "Empfänger"-Platten senkrecht zur y -Richtung angeordnet, die von den auf Kreisbahnen senkrecht zum Magnetfeld rotierenden Ionen ein Signal empfangen. Ionen werden in z -Richtung eingeleitet. An den Platten senkrecht zur z -Richtung liegt nur Gleichspannung an. Die Frequenzen entsprechen der Zyklotronresonanz $B e m^{-1}$, d.h. für die relative Massen-

szahl M_r (Vielfaches der Massenkonzstante $1 u = 1$ Dalton) des einfach geladenen Ions und $B = 10$ T ist $\nu/\text{MHz} = 153,567 / M_r$. Man kann sich leicht vorstellen, dass eine an den Platten angelegte Hochfrequenz linear polarisiert ist und in zwei gegenläufig drehende zirkular polarisierte Wellen gleicher Frequenz und halber Amplitude zerlegt werden kann. Eine dieser beiden Wellen dreht sich gegenläufig zu den Ionen und hat deshalb kaum eine Wirkung. Die andere ist in Resonanz mit den Ionen und erzeugt einen zur z -Richtung transversalen Kreisstrom von Ionen. Dieser Kreisstrom induziert eine Spannung in den Empfänger-Platten. Das Fourier-Experiment (FT-ICR oder FT-MS) benutzt einen kurzen (ms-Bereich) starken HF-Impuls und beobachtet das Signal im Zeitbereich nach Abschalten des Impulses bei phasempfindlicher Gleichrichtung. Eine Fourier-Transformation ergibt das Massenspektrum. Ein großer Massenbereich von 10–4 000 u ($1 u \equiv m_u = m_a(^{12}\text{C})/12 = \text{unified atomic mass unit} = 1 \text{ dalton} = 1 \text{ Da} \approx 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$, das Reziproke der Avogadro'schen Zahl) und extrem hohe Auflösung sind erreichbar (ca. 300 000 für 150 u, einige Millionen für kleine Massen)

Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer in Verbindung mit der Penningfalle erreichen das derzeit höchste Auflösungsvermögen von 10^8 . Eine Penning-Falle besteht aus einer axialsymmetrischen Anordnung hyperbolischer Kathoden, wobei in Richtung der Symmetrieachse ein homogenes Magnetfeld überlagert wird. Der Unterschied zur Quadrupolfilter-Anordnung besteht in der Axialsymmetrie und unterschiedlichen Abständen von Ring und Kappen zum Mittelpunkt. Die Falle hält die Ionen auf auch in z -Richtung stabilen Bahnen, solange sie nicht durch HF-Impulse Energie aufnehmen.

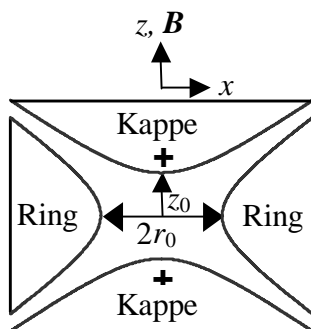


Abbildung: Die Penning-Falle. Das homogene Magnetfeld liegt in z -Richtung an, das statische elektrische Feld wird an beide Kappen angelegt. Die induzierte Signalspannung wird zwischen den Kappen und dem auf Massepotential gelegten Ring gemessen.

Das homogene Magnetfeld B erzeugt stabile Kreisbahnen in der x - y -Ebene. Um die z -Richtung der positiv geladenen Ionen zu stabilisieren, wird eine Spannung U_0 an die beiden Kappen angelegt, während der Ring geerdet ist. Dadurch entsteht das um die z -Richtung axialsymmetrische Potential

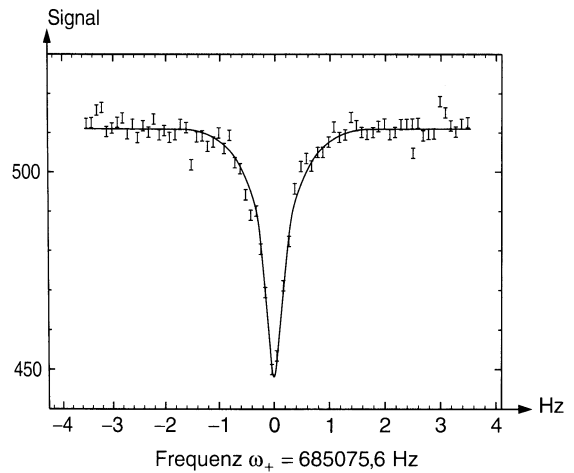
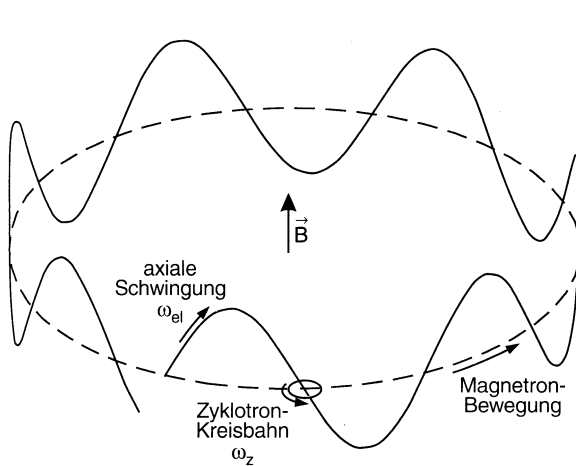
$$U(r, z) = U_0 \frac{r^2 - z^2}{2r_0^2}. \quad (2.26)$$

Das Magnetfeld verursacht eine Kreisbewegung der Ionen in einer x - y -Ebene mit der Zyklotron-Kreisfrequenz $\omega_{\text{Zyklotron}} = eB/m$. Dem überlagert ist eine durch das statische elektrische Feld (rücktreibende Kraft bei Auslenkung der Ionen in z - oder $-z$ -Richtung) verursachte Oszillation in z -Richtung, die die Frequenz $\omega_{\text{elektrisch}}$ hat. Eine dritte langsame Rotation in der x - y -Ebene ergibt sich analog wie im Magnetron (Mikrowellengenerator mit ringförmiger Verzögerungsleitung, bei dem sich ein radiales elektrisches Feld mit einem axialen Magnetfeld kreuzt und eine Kreisfrequenz $\omega_{\text{Magnetron}} = E/B r$ erzeugt).

Die Magnetron-Frequenz der Penning-Falle besteht aus einem Dublett mit den Frequenzen

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_{\text{Magnetron}}}{2} \pm \sqrt{\frac{\omega_{\text{Zyklotron}}^2}{4} - \frac{\omega_{\text{elektrisch}}^2}{2}}. \quad (2.27)$$

Die Frequenzanalyse des induzierten Signale gibt sehr scharfe Linienprofile (<1 Hz) für die Zyklotronfrequenz (Größenordnung MHz)



Demtröder Experimentalphysik 3 Abb. 2.74. Zerlegung der Bahnbewegung des Ions in Zyklotronbewegungen, die axiale

Schwingung und die Drift des Kreismittelpunktes um die Magnetfeldrichtung

Demtröder Experimentalphysik 3, Abb. 2.75. Beispiel für das Massenaufklärungsvermögen des Zyklotron-Massenfilters. Gezeigt ist die Breite der Resonanzfrequenz + für das $^{133}\text{Cs}^+$ -Ion

2.2.5 Massenspektrometer-Kopplungen

Zur Erhöhung der Auflösung werden den Massenspektrometern chromatographische Trennsäulen oder ein anderes Massenspektrometer vorgeschaltet. Letztere Anordnung wird Tandem-Massenspektrometer oder MS-MS-Kopplung genannt. Am gebräuchlichsten ist die Kopplung mit Gaschromatographen (*gas chromatography-mass spectroscopy*, GC-MS) und mit Flüssigkeitschromatographen (*liquid chromatography-mass spectroscopy*, LC-MS). Mit

Einem Fourier-Massenspektrometer mit Penning-Falle kann ein $(MS)^n$ -Verfahren angewendet werden. ((Evtl. Chromatographie erläutern))

2.2.6 Anwendungen

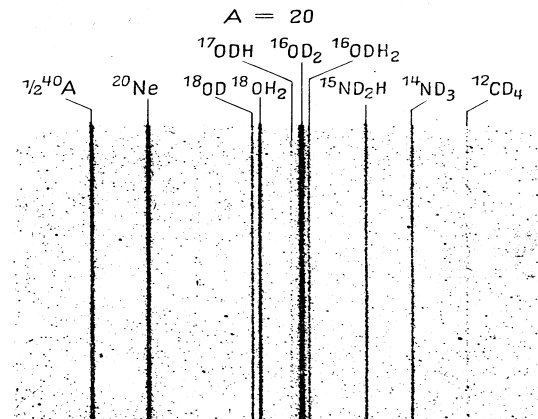
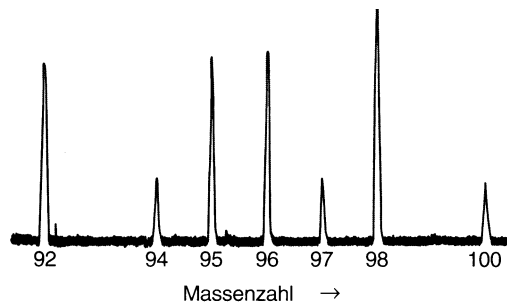
Hauptanwendung ist die Bestimmung der Ionenmassen oder Fragmentmassen in atomaren Massen m_a , ihre relative Häufigkeit und ihr Auftrittspotential, wobei Hochauflösung die Unterscheidung verschiedener Molekül- oder Fragmentionen mit ähnlichem m_a erlaubt.

Die atomaren Massen m_a werden in Vielfachen der atomaren Masseinheit m_u ausgedrückt:
 $m_u = m_a(^{12}C)/12 = 1 \text{ u} = 1 \text{ dalton} = 1 \text{ Da} \approx 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

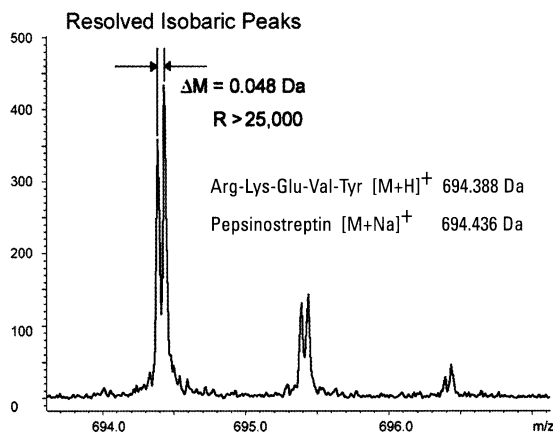
Häufigstes Anwendungsgebiet ist die analytische organische Chemie, zunehmend die Biochemie. Zahlreiche andere Anwendungen überdecken ein weites Feld:

- Ionisierung und Dissoziation von anorganischen Molekülen,
- Untersuchung von Ion-Molekül-Wechselwirkungen,
- Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten in der Natur und bei Kernreaktionen,
- Bestimmung atomarer Massen von stabilen und radioaktiven Isotopen,
- Oberflächenuntersuchungen und Oberflächenmodifizierungen, Ionenimplantation,
- Geologie und Kosmologie, vor allem Altersbestimmungen
- Untersuchungen der oberen Atmosphäre und Raumforschung.

Beispiele:



Demtröder Experimentalphysik 3, Abb. 2.76. Isotopenhäufigkeiten von Molybdän, gemessen mit dem doppelfokussierenden Massenspektrometer von Mattauch [2.42]



Finkelburg Atomphysik, Abb. 19. Feinstruktur-Massenspektrogramm von Bieri, Everling und Mattauch zum Nachweis der ausgezeichneten Auflösung kleinster Massendifferenzen (Trennung von 10 verschiedenen Ionen der Massenzahl 20, deren Atom- bzw. Molekulargewichte zwischen 19,9878 und 20,0628 liegen).

Abbildung von Bruker Daltonics 2001,

BioTOF II mit COMPASS (coaxial multipass)

2.3. Spezifische Wärme, kinetische Energie

Aus der Mechanik folgt für die mittlere kinetische Energie von Molekülen der Masse m in Gasen als Funktion der des Mittelwerts der Geschwindigkeitsquadrate bei Vernachlässigung der Rotations- und Schwingungsenergie

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{m}{2} \bar{v}^2. \quad (2.28)$$

Aus der Wärmelehre folgt für den Druck p von N Teilchen pro m^3

$$p = \frac{2}{3} N \bar{E}_{\text{kin}}. \quad (2.29)$$

Aus der idealen Gasgleichung, vgl. G (2.01), folgt für ein Mol bzw. für ein einzelnes Molekül

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} RT \quad \text{bzw.} \quad \bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} kT \quad (2.30)$$

mit der Boltzmann-Konstante $R/N_A = k = 1,380658(12) \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. Beim Ansatz von G (2.28) wurde von nur 3 Freiheitsgraden der Translation ausgegangen, was für Atome korrekt ist. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist definitionsgemäß (E steht hier für die innere Energie, die sonst als U bezeichnet wird)

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R. \quad (2.31)$$

Für die spezifische Wärme bei konstantem Druck ergibt sich definitionsgemäß mit der Enthalpie $H = U + pV$ und der idealen Gasgleichung (2.01) $p V_m = R T$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_V + R = \frac{5}{2} R. \quad (2.32)$$

Diese Werte werden bei atomaren Gasen gemessen und bei Molekülen wegen der in Ansatz von G (2.28) vernachlässigten Rotations- und Schwingungsenergie überschritten. Deutlich sieht man das bei der temperaturabhängigen Wärmekapazität $C_V(T)$ des Wasserstoffmoleküls: bei tiefen Temperaturen sind nur die Translationsfreiheitsgrade angeregt. Bei höheren Temperaturen kommen die zwei Freiheitsgrade der Rotation dazu und bei sehr hohen Temperaturen wird eine Schwingung angeregt, vgl. Abb. 2.12 von Haken, Wolf: Molekülphysik, für das H_2 -Molekül rechts. Jeder Schwingung werden zwei Freiheitsgrade zugeordnet, wobei einer der potentiellen und der andere der kinetischen Energie der Schwingung entsprechen.

