

MS 9 Posterbeiträge

Zeit: Donnerstag 16:30–18:30

Raum: Labsaal

MS 9.1 Do 16:30 Labsaal

Zeitaufgelöste Lasermassenspektrometrie: Simultaner Spurennachweis von NO und NO₂ in Emissionen von Verbrennungsmotoren — ●MICHAELA ENTFELLNER, ALEXANDER BORNCHLEGL, RARES VINTAN und ULRICH BOESL — TU München; Department Chemie; Physikalische Chemie 1; Lichtenbergstraße 4; 85474 Garching

Hiermit wird eine neue Methode vorgestellt, mit der simultan NO- und NO₂-Konzentrationen in Gasgemischen mit komplexer Zusammensetzung bestimmt werden können. Diese Methode, deren Vorteil auf ihrer Schnelligkeit und hohen Flexibilität beruht, basiert auf Resonanter Multiphotonen-Ionisation (REMPI), auf dem Nachweis durch Flugzeit-Massenspektrometrie und auf der Auswertung der kinetischen Energie, die bei der Dissoziation von NO₂ freigesetzt wird. Zusätzlich lässt sich bei Verwendung dieser Messmethode NO/NO₂ in Verbindung mit anderen Gasarten, wie z. B. NH₃ simultan nachweisen. Gerade NH₃ ist besonders relevant bei Abgasuntersuchungen von Automotoren, da es durch Umsetzung von NO_x im Katalysator entsteht. Die spektroskopischen Anregungsschemata, die diesem neuen Nachweisverfahren zugrunde liegen, werden eingehend diskutiert. Desweiteren wurde diese Methode an einem industriellen Motorprüfstand getestet und lieferte Ergebnisse, die hervorragend mit den Werten der konventionellen NO_x-Analytik, die auf Chemolumineszenz-Detektion (CLD) basiert, übereinstimmen.

MS 9.2 Do 16:30 Labsaal

Enantioselektive Lasermassenspektrometrie (CD-LAMS) — ●ALEXANDER BORNCHLEGL und ULRICH BOESL — Department Chemie der Technischen Universität München, Physikalische Chemie 1, 85747 Garching

Enantiomere spielen in der Natur eine sehr bedeutende Rolle. Da sie sich aber weder in der Masse noch in der chemischen Zusammensetzung unterscheiden, ist eine lasermassenspektrometrische Differenzierung mit normalem Licht nicht möglich. Verwendet man aber zirkular-polarisiertes Licht, so zeigen sich bei chiralen Molekülen Unterschiede in den Absorptionsquerschnitten für links- und rechtszirkular-polarisiertes Licht. Damit wird eine enantioselektive Lasermassenspektrometrie (CD-LAMS) möglich. Da hierfür die Ionisation aber ebenfalls durch Laserlicht durchgeführt wird, muss auf gepulste Laserquellen zurückgegriffen werden. Da gepulste Laser immer bestimmten Puls-zu-Puls-Schwankungen unterworfen sind - die durch nichtlineare Effekte wie Frequenzverdopplung etc. noch verstärkt werden - und die zu messenden Effekte außerdem sehr klein sind, bereitet eine solche Messung technische Probleme. Die Ausnutzung einiger intrinsischer Eigenschaften von Flugzeitmassenspektrometern (TOF) ermöglicht es diesen Problemen teilweise zu begegnen. In dieser Arbeit werden die untersuchten apparativen Methoden vorgestellt.

MS 9.3 Do 16:30 Labsaal

Qualitativer und Quantitativer Spurennachweis von Ammoniak: Lasermassenspektrometrie am Wasserstoffmotor — ●ION RAREŞ VINTAN und ULRICH BOESL — Department Chemie der TU München, Physikalische Chemie 1

In einem Wasserstoffmotor entsteht Wasser als Haupt-Verbrennungsprodukt. Kohlenwasserstoffe, Schwefeloxide und Kohlenmonoxid spielen keine Rolle, sowie in konventionellen Verbrennungsmotoren. Leider werden aber auch Stickoxide gebildet, die zum Einsatz eines Katalysators selbst bei Wasserstoffmotoren zwingen. Diese Katalysatoren können eine Quelle für Ammoniak sein. Eine dynamische hochselektive Analyse von Ammoniak ist daher Voraussetzung für dessen Minimierung. Hier hat sich gegenüber anderen analytischen Versuchen Lasermassenspektrometrie (LAMS) bewährt. LAMS ist eine Kombination von zwei analytischen Methoden: Hochauflösender UV-Spektroskopie und Flugzeit-Massenspektrometrie. Ein großer Vorteil der LAMS ist seine große Schnelligkeit, mit der es auf Veränderungen von Motorbetriebszuständen reagieren kann. Die NH₃ Konzentration wurde nach dem Hauptkatalysator bei verschiedener Drehzahl und Last gemessen. Sie hängt schwach von der Drehzahl und stark von der Last ab. Auffällig ist, dass die Entstehung von NH₃ bevorzugt bei Lambda Werten nahe 1 stattfindet. Generell kann eine NH₃ Entstehung immer beobachtet werden, wenn sich die Motorbetriebszustände plötzlich ändern.

MS 9.4 Do 16:30 Labsaal

Anionen Massenspektrometrie und Laserspektroskopie von Nitrobenzol — ●MARTIN TSCHURL, CHRISTOPH UEBERFLUSS und ULRICH BOESL — Department Chemie der TU München, Physikalische Chemie 1

Nitrobenzol und dessen Derivate stellen wegen ihrer hohen Neigung zur Fragmentation noch immer ein Problem in der Massenspektrometrie dar. Mit Hilfe der Anionen-Massenspektrometrie ist es aber möglich, die Muttermasse im Spektrum fragmentfrei darzustellen. Es wird weiters gezeigt, dass ab einer gewissen Energie der an das neutrale Molekül anlagernden Elektronen NO₂-Fragmente auftreten. Die von uns verwendete Methode (Photoelektronenattachment) ermöglicht hierbei eine Variation der Elektronenenergie in sehr kleinen Schritten und auch die Bildung von langsamen Elektronen ohne Elektronenmonochromator.

In einem zweiten Experiment wird dann das Nitrobenzolanion mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) untersucht. Es zeigte sich, dass das PD-PES-Spektrum von Desfrancois et al. [1] gut reproduziert werden und darüber hinaus neue Erkenntnisse gewonnen werden konnten. Durch die Wahl unterschiedlicher Detachmentwellenlängen konnten Informationen sowohl über das neutrale Molekül als auch über das Anion erhalten werden.

[1] C. Desfrancois, V. Periquet, S.A. Lyapustina, D.W. Robinson, K.H. Bowen, H. Nonaka, R.N. Compton, J. Chem. Phys. 111 (1999) 4569.

MS 9.5 Do 16:30 Labsaal

Ultrapurennachweis von ²⁶Al mit resonanter Laserionisations-Massen-Spektrometrie (RIMS) — ●CHRISTOPH MATTOLAT¹, HIDEKI TOMITA², KLAUS WENDT¹, THOMAS KESSLER³, KENICHI WATANABE² und TETSUO IGUCHI² — ¹Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz — ²Dept. of Quantum Eng., Nagoya University, Nagoya, 464-8603, Japan — ³Department of Physics, University of Jyväskylä, Jyväskylä, Finland

In Fusionsreaktoren entsteht bei Neutronenenergien > 13 MeV das seltene Spurenisotop ²⁶Al über die Reaktion ²⁷Al(n, 2n)²⁶Al. Die Bestimmung des Neutronenflusses über den ²⁶Al-Nachweis lässt Rückschlüsse auf die Temperatur des Plasmas im Fusionsreaktor zu. Zu dieser integralen Neutronendosimetrie müssen Isotopenverhältnisse ²⁶Al/²⁷Al von ~ 10⁻⁹ bestimmt werden, was aktuell nur durch Beschleuniger-Massenspektrometrie bei hohem experimentellen Aufwand erreicht wird. Ein alternatives kompaktes Messverfahren stellt die hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie mit kontinuierlichen Lasern dar. Dabei muss zur Isotopenselektion die Isotoperverschiebung von nur 379,9 MHz im ersten optischen Anregungsschritt aufgelöst werden. Zum Einsatz soll hier ein hochrepetierend gepumptes, gepulstes Ti:Sa Lasersystem kommen, wobei die spektrale Breite mittels Injection Seeding durch einen kontinuierlichen Diodenlaser entsprechend reduziert werden. Der Status des Projekts wird vorgestellt.

MS 9.6 Do 16:30 Labsaal

Laser Desorption and Resonance Enhanced Photoionization of Uranium for the Determination of Isotopic Ratios of Solid Samples at Trace Levels — ●I. STRACHNOV¹, J. MAUL¹, K. EBERHARDT², G. HUBER¹, S. KARPUK¹, G. PASSLER¹, N. TRAUTMANN², and K. WENDT¹ — ¹Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, D-55099 Mainz; — ²Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55099 Mainz;

At present time moderately enriched uranium is used in nuclear power plants but highly enriched material is needed for nuclear weapons. The determination of uranium isotopic composition is important task that helps to obtain the information concerning the sources, history, nature and intensity of migration processes of uranium in environment.

We present a highly sensitive and selective method with spatial resolution for determination of uranium isotopic compositions. It is based on combination of laser desorption of a sample (337 nm or 1064 nm, pulsed lasers) with resonant photoionization of atoms by dye lasers. Selectively produced ions are analysed by a TOF MS (BRUKER).

Isotopic ratios of depleted as well as natural and moderately enriched uranium samples can be measured for concentrations down to several femto-grams.

1. J.Maul, T.Berg, K.Eberhardt, I.Hoog, G.Huber, S.Karpuk, G.Passler, I.Strachnov, N.Trautmann, K.Wendt A laser desorp-

tion/resonance enhanced photoionisation TOF-system for the spatially resolved trace analysis of elements, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226 (2004) 644-650

MS 9.7 Do 16:30 Labsaal

Flugzeitmassenspektrometer mit elektronenstrahlangelegter VUV-Lichtquelle für die Einphotonenionisation gekoppelt mit einem Gaschromatographen — ●F. MÜHLBERGER¹, M. SARAJI-BOZORGZAD¹, W. WELTHAGEN¹, K. FUHRER², M. GONIN², J. WIESER³, A. ULRICH⁴ und R. ZIMMERMANN^{1,5,6} — ¹GSF-Forschungszentrum, Neuherberg — ²TOFWERK AG, Thun, CH — ³Tuilsaser, Germering — ⁴TU-München, Physik E12, Garching — ⁵BIFA, Augsburg — ⁶Universität Augsburg

Die Verbindung eines Gaschromatographen (GC) mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) mit weicher Ionisation erlaubt eine zweidimensionale Analyse von komplexen Proben. Voraussetzung für solch eine Kopplung ist, dass das TOF-MS mit ausreichend hoher Geschwindigkeit den GC-Gasstrom analysiert und dass die Ionisation nahezu fragmentfrei geschieht. Eine kontinuierlich betriebene elektronenstrahlangelegte Lichtquelle zur Erzeugung von VUV-Photonen für die Einphotonenionisation und ein TOF-MS mit orthogonaler Ionenextraktion (O-TOF) können diese Anforderungen erfüllen.

Gefördert durch die Bayerische Forschungstiftung.

MS 9.8 Do 16:30 Labsaal

Zum Einsatz von Fluoreszenzfallen zur Untersuchung des MALDI-Prozesses — ●THORSTEN JASKOLLA und MICHAEL KARAS — Institut für Pharmazeutische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, Marie-Curie-Str. 9-11, 60439 Frankfurt

Trotz vielfacher Anstrengungen ist es bisher nicht gelungen, ein allgemein akzeptiertes Modell für den Desorptions- und Ionisationsprozess bei MALDI aufzustellen. Die bei der Ionisation auftretenden Prozesse des energy poolings wurden durch den Einsatz von Laserfarbstoffen, die im Matrixkristall als Fluoreszenzfallen wirken, untersucht. Dabei wurde eine deutlich abnehmende Matrixionisation festgestellt [1]. Dieser Ansatz wurde genutzt, um zu untersuchen, ob das trapping Einfluss auf die Analytisation nimmt. Bei der Dotierung der Matrix-Analyt-Kristalle mit verschiedenen Laserfarbstoffen traten zu unserer Überraschung deutliche Effekte schon bei extrem geringen Farbstoffkonzentrationen auf. Bereits bei molaren Matrix-Farbstoff-Verhältnissen von M : F = 10E11 - 10E10 wurde eine Abnahme der Matrixionen (MH⁺ und M^{*+}) beobachtet. Starke Effekte auf die Analytioneinbildung treten bei höheren, aber immer noch extrem niedrigen Dotierungen (M : F = 10E8) auf. Hier kommt es zur deutlichen Intensitätserhöhung für kleine Verbindungen (Zucker, Lipide, Peptide) und zur Signalabschwächung von großen Peptiden und Proteinen. Daraus lässt sich schließen, dass die Trappingprozesse zu einer Aufheizung der Matrix mit effektiverer Verdampfung und Ionisation kleiner Analyten führen, dies jedoch auch eine Absenkung der Effektivität des MALDI-Cluster-Ablationsprozesses bewirkt. I. P. Setz und R. Knochenmuss (2005) J. Phys. Chem. A 109:4030-4037

MS 9.9 Do 16:30 Labsaal

Great Fervor of Biomolecular Stereospecific Research - with Extremely Diluted Solution in nM — ●VICTOR WEI-KEH WU — Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, P.O.Box 23-166, 10617 Taipei, Taiwan — Department of Chemical Engineering, National Kaohsiung University of Applied Sciences, 80782 Kaohsiung, Taiwan — Victor Basic Research Laboratory e. V., Gadderbaumerstr. 22, 33602 Bielefeld, Germany, Email:victorbres3tw@yahoo.com.tw, http://www.che.kuas.edu.tw

Manipulation of a chem. reaction along a certain route, via certain barrier(s), turning into product(s), is the pursuit of alchemy of the mankind for long years. Development of understanding chem. reactions, containing only several atoms originated in ca. 1930 with the exchange reaction betw. a H atom and a H₂ molecule by M. Polanyi in Berlin. The gold rush of bio-related researches started in ca. 1990. FT-ICR mass spectrometer has been a wonderful machine, not only to do biomolecular sequencing, but also reaction kinetics. The resolution can be achieved down to ca.10 pM. Nanodiamond (ND) has been found to be a very efficient substrate for protein in extremely diluted solution lower than 10 nM, and don't influence the mass spectrometric resolution¹. To investigate the interfacial and stereospecific reaction of protein, e.g. lysozyme on the surface of nanosilica or ND, fluorescence method becomes ca.(5-10)x10³ times as efficient as the usual UV. The adsorption or equilibrium constants(2,3) have been measured for 5 x 10⁷ and 2 x 10⁸ [M]⁽⁻¹⁾, respectively. Ref.

1. X.-L. Kong, et al. *Anal. Chem.* **77**, 259, (2005). 2. V. W.-K. Wu, et al., *Verh. DPG.*, MO (2006). 3. V. W.-K. Wu, *J. KUAS*, **35**, (2006).

MS 9.10 Do 16:30 Labsaal

Mass Gate for Reactive Cluster-Surface Studies — ●WOLFGANG CHRISTEN, MUHAMMAD BULAT, ULF BERGMANN, and KLAUS RADEMANN — Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Brook-Taylor-Str. 2, 12489 Berlin

We present a detailed description (simulation, set-up, performance) of a pulsed mass gate for studies of reactive cluster-surface collisions under ultrahigh vacuum conditions. The design is based on the ion deflection by a grid of fine parallel wires with alternate wires connected to opposite potentials of equal amplitude¹. This set-up provides a significant improvement compared to our previous design of a pulsed ion mirror².

[1] Austin M. Cravath, *Phys. Rev.* **33**, 605, 1929.

[2] Wolfgang Christen, Uzi Even: *J. Phys. Chem. A* **102**, 9420, 1998.

MS 9.11 Do 16:30 Labsaal

Size effects and reactive behaviour of small mass-selected silver clusters in the presence of NO and CO — ●DENISIA M. POPOLAN¹, SANDRA M. LANG^{2,1}, JAN HAGEN², LIANA D. SOCACIU-SIEBERT², LUDGER WÖSTE², and THORSTEN M. BERNHARDT¹ — ¹Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm, 89069 Ulm — ²Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin

Although a large number of experiments were performed in the past, the catalytic reaction mechanisms at atomic level remain largely elusive. In this context, the investigation of small charged clusters in the gas phase might help to decipher the details of the catalytic reaction mechanisms. Nitric oxide plays an important role in many biological and chemical processes, it is however also liberated as toxic gas during combustion processes and responsible for the ozone production in urbanities due to their high reactive behavior in atmospheric environment. Silver particles have been proposed as catalyst for the reduction of NO to N₂ by carbon monoxide. In this contribution the reactivity of small silver cluster anions in the presence of NO and a mixture of NO with CO will be presented. The experimental procedure consists in storing the mass-selected cluster ions in an rf-octopole ion trap filled with buffer gas and small partial pressures of reactant gases. Product ion concentrations as a function of storage time enable the determination of reaction kinetics on free clusters. The decisive role of charge transfer in the NO bond breakage, NO oxidation, and the formation of free NO₂⁻ and N₂O₄⁻ ions, as well as N_xO_(y>x) ligands on the Ag_n⁻ clusters will be demonstrated.

MS 9.12 Do 16:30 Labsaal

Laser induced desorption of organometallic molecules from metallic and insulating surfaces monitored via time-of-flight mass spectrometry — ●MIHAI VAIDA^{1,2}, TOBIAS GLEITSMANN^{1,2}, LUDGER WÖSTE¹, and THORSTEN M. BERNHARDT² — ¹Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin — ²Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm, 89069 Ulm

Time-of-flight mass spectrometry is employed to monitor the laser induced desorption of organic molecules and organometallic complexes from solid surfaces in a UHV setup. The molecules, in particular cyclopentadienyl manganese tricarbonyl (cymantrene) CpMn(CO)₃, are deposited by means of a pulsed valve either to a metallic Mo(100) surface or to an insulating surface that consists of Mo(100) covered by a few monolayers of magnesium oxide. Surface characterization prior to the laser desorption experiments is performed by thermal desorption spectroscopy (TDS), Auger electron spectroscopy (AES), and low energy electron diffraction (LEED). First results on photo-dissociation of CpMn(CO)₃ molecules and fragment desorption will be presented in conjunction with a comparison between the light induced dissociation of free and supported CpMn(CO)₃ molecules.

MS 9.13 Do 16:30 Labsaal

Mass measurements of rare-earth radionuclides at SHIPTRAP — ●CHRISTIAN RAUTH¹, MICHAEL BLOCK¹, ANKUR CHAUDHURI^{1,2}, SERGEY ELISEEV^{1,3}, FRANK HERFURTH¹, HANS-JÜRGEN KLUGE¹, ANA MARTIN¹, GLEB VOROBEV^{1,3}, and THE SHIPTRAP COLLABORATION¹ — ¹GSI, Planckstr. 1, 64291 Darmstadt, Germany — ²Institut für Physik, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, 17489 Greifswald, Germany — ³St. Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina 188300, Russia

The SHIPTRAP experiment at GSI Darmstadt was set up to study different properties of heavy elements produced in fusion-evaporation reactions at SHIP. The physics program ranges from laser spectroscopy to in-trap decay spectroscopy. First experiments focus on precision mass measurements with a Penning trap mass spectrometer. The accurate knowledge of mass values of exotic nuclei is an important basis for different fields in nuclear physics, such as test of nuclear models, investigations on shell structure effects and the determination of the proton dripline.

During on-line runs in autumn 2005 a primary beam of ^{58}Ni with a beam energy of 4.35 MeV/u and a intensity of up to 4 eμA was used to produce radionuclides around ^{147}Ho in the reaction $^{92}\text{Mo}(^{58}\text{Ni},\text{xpnn})$. The masses of eight isotopes were measured, four of them for the first time. From the mass values the proton separation energy can be determined for investigations of the proton dripline, while the two neutron separation energy along an isotopic chain allows for studies of the N=82 shell closure.

The talk will give an overview of the SHIPTRAP set-up and the present status. The second part will focus on the on-line measurements, their analysis procedure and the final results.

MS 9.14 Do 16:30 Labsaal

Cooling and electron impact neutralization of small ionic clusters — ●MARKUS ERITT^{1,2}, ADI DINER¹, YONI TOKER¹, OFER AVIV¹, ODED HEBER¹, MICHAEL RAPPAPORT¹, and DANIEL ZAJFMAN^{1,3} — ¹Department of Particle Physics, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel — ²Institut f. Physik, Ernst-Moritz-Arndt Universitaet, D-17489 Greifswald, Germany — ³Max-Planck Institut f. Kernphysik, D-69117 Heidelberg, Germany

Electrostatic ion beam traps allow to store and observe ionic atomic clusters over period of times which are longer than their natural internal cooling times. Contrary to Paul- or Penning traps it is possible to detect neutral fragments and reaction products likewise in storage rings. Using an electrostatic ion beam trap, we have performed experiments where the electron impact neutralization cross section of small (1 to ~10 atoms) negatively charged aluminum and silver clusters is measured. Additionally, we have measured the cooling times of these species, and found signatures of thermionic, evaporative and radiative cooling for several species.

MS 9.15 Do 16:30 Labsaal

Aufbau einer linearen Paulfalle zur Akkumulation und Kühlung von Ionen — ●MARTIN ARNDT, FRANKLIN MARTINEZ, GERRIT MARX und LUTZ SCHWEIKHARD — Institut für Physik, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 17489 Greifswald

Die Ionenfallenapparatur ClusterTrap [1] dient der Untersuchung von Clusterionen. Diese werden in gepulst oder kontinuierlich betriebenen Quellen erzeugt und in eine Penningfalle transferiert. Für eine Messung werden Clusterionen periodisch in die Falle geladen, manipuliert und schließlich wird der Falleninhalt durch Flugzeitmassenspektrometrie analysiert. Eine Messung läuft also in einem gepulsten Modus ab. Um die Transfereffizienz der Ionen von der Quelle in die Falle zu erhöhen, wurde eine lineare Paulfalle zur Akkumulation, Selektion und Kühlung von Ionen aus einer Ionenquelle aufgebaut und getestet. Die Eigenschaften dieser linearen Falle werden anhand erster Messungen an Restgas- und Fullerenionen demonstriert.

[1] L. Schweikhard, K. Hansen, A. Herlert, G. Marx, M. Vogel, Eur. Phys. J. D 24 (2003) 137-143.