

Untersuchung der Fragmentierungsprozesse
biomolekularer Substanzen nach der Wechselwirkung mit
ionisierender Strahlung mittels eigens entwickelter
Messapparatur und COLTRIMS

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe Universität
in Frankfurt am Main

von
Alexander Arndt
aus Zwickau

Frankfurt am Main 2016

(D30)

vom Fachbereich Physik der

Johann Wolfgang Goethe - Universität als Dissertation angenommen

Dekan: Prof. Dr. René Reifarth

1. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Dörner
Goethe Universität Frankfurt am Main

2. Gutachter: Dr. Hans Rabus
Physikalisch Technische Bundesanstalt

Datum der Disputation: 20.01.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	9
1.1	Interaktion ionisierender Strahlung mit Molekülen	11
1.2	Biomolekulare Systeme: Bausteine der DNS	16
2	Aufbau PTB-Apparatur	21
2.1	Datenaufnahme	23
2.2	Aufbau des Flugzeitspektrometers	25
2.3	Massenanalyse durch Flugzeitmessungen	28
3	Aufbau COLTRIMS - Apparatur	33
3.1	Datenaufnahme bei COLTRIMS	35
3.2	Aufbau und Funktion des COLTRIMS - Spektrometers	36
3.3	Impulsrekonstruktion	40
4	DNS - Bausteine als Gastarget	45
4.1	Grundlagen zur Erzeugung eines Überschallgasstrahls	45
4.1.1	Gemischte Gasstrahlen	49
4.1.2	Dichte der Zielregion und Einzelstoßbedingungen	50
4.2	Präparation der Biomoleküle	51
4.2.1	Proben- und Trägerversorgung	51
4.2.2	Präparationslanze	53
4.2.3	Funktionsweise	55

5	Charakterisierung der PTB - Apparatur	57
5.1	Wechselwirkungsvolumen	58
5.2	Eigenschaften des Elektronenstrahls	65
5.3	Flugzeitnullpunkt	76
5.4	Kalibrierung der Massenskala	81
6	Vergleich mit Literaturdaten	85
6.1	Propan	86
6.2	Methanol	92
6.3	Methanol mit COLTRIMS	97
7	Ergebnisse der DNS-Bausteine	107
7.1	Tetrahydrofuran	108
7.2	Pyrimidin	118
8	Zusammenfassung	131
9	Ausblick	133
	Symbolverzeichnis	138
	Literaturverzeichnis	139
	Danksagung	148

Abbildungsverzeichnis

1.1	Molekül AB im Potential des elektronischen Grundzustands \mathcal{V}_{AB} wird in nach \mathcal{V}_{AB^*} angeregt.	15
2.1	Schematische Darstellung der Anlage zur Messung der Fragmentierungsquerschnitte.	21
2.2	Flussdiagramm zur Veranschaulichung des Messablaufes und der verwendeten Komponenten.	24
2.3	Aufbau des KORE Flugzeitspektrometers.	26
3.1	Schematische Darstellung des verwendeten COLTRIMS-Aufbaus mit einzelnen Baugruppen.	34
3.2	Flussdiagramm der eingesetzten Datenakquisition bei COLTRIMS. . .	36
3.3	Schematische Darstellung der COLTRIMS Methode.	38
4.1	Schema der Erzeugung eines Überschallgasstrahls.	48
4.2	Schematische Darstellung des Proben- und Trägerversorgungssystems.	52
4.3	Probenpräparationslanze.	54
5.1	Foto und Schema der Abzugszone.	59
5.2	Simulation der Flugzeiten ruhender, einfach geladener Teilchen der Masse $m = 1$ u in Abhängigkeit von der Koordinate des Startpunktes.	61
5.3	Darstellung der simulierten winkel- und energieabhängigen Flugzeiten.	64
5.4	Die Versatz der Flugzeiten von Fragmentionen der Massen 1 eV, 12 eV und 72 eV in Abhängigkeit ihrer Emissionsenergie $E_{kin, init}$	65

5.5	Korrekturfaktor der Zählraten in Abhängigkeit der Emissionsenergie der Fragmentionen.	65
5.6	Elektrische Verschaltungen der Elektronenkanone	66
5.7	Darstellung des prinzipiellen Aufbaus des Faraday-Bechers und elektronische Schaltung.	67
5.8	Exemplarische Messung des relativen Strahlstroms eines 100 eV Elektronenstrahls in Abhängigkeit der angelegten Fokussierspannung.	69
5.9	Messung des Strahlprofils eines 100 eV Elektronenstrahl bei 69,7 V Fokussierspannung.	70
5.10	Beispiel der I - U -Kurve des Gegenfeldversuchs.	71
5.11	Arbeitsweise der Software zur Kontrolle und Justierung der Elektronenstrahlflecksposition.	74
5.12	Das Zusammenwirken von Strahlpositionierung sowie den Geometrien der mechanischen und elektronischen Gegebenheiten.	75
5.13	Die zeitliche Abfolge der Signale ist Trigger, Kanonenpuls und Abzugspuls.	77
5.14	Motivation der ortsfesten, räumlichen Detektionsgrenze.	79
5.15	Zeitverhalten von Ionen innerhalb der Abzugszone.	81
5.16	Flugzeitspektrum von Varigon [®] V10 nach dem Beschuss mit 100 eV Elektronen.	83
6.1	Flugzeitspektren von Propan zum Vergleich der mechanischen Ausrichtung.	87
6.2	Flugzeitspektren von Propan zu verschiedenen Zeitdifferenzen zwischen Ionisation durch 100 eV Elektronen und deren Detektion.	88
6.3	Literaturvergleich der gemessenen Propanfragmenthäufigkeiten.	90
6.4	Korrigierte Wertebereiche der Fragmentierungsquerschnitte.	90
6.5	Präparation von Methanol.	95
6.6	Bereinigtes Methanolspektrum bei 100 eV Elektronen.	95
6.7	Bereiche der FQS von Methanol.	96
6.8	Flugzeitspektrum der COLTRIMS-Messung von Methanol unter 300 keV-Protonenbeschuss.	100

6.9	Zwei-Teilchen Koinzidenzspektrum von Methanol.	102
6.10	Verteilung der kinetischen Energien des $H_3^+ + COH^+$ -Aufbruchs.	104
7.1	Ausgewählten Fragmente von THF bei verschiedenen Elektronenenergien.	109
7.2	Fragmenthäufigkeiten ausgewählter THF Fragmente über eingestrahelter Elektronenenergie.	110
7.3	Literaturvergleich von THF.	111
7.4	Flugzeitspektrum von THF, Vergrößerte Bereiche um 30 u und 40 u, in Flugzeitdarstellung.	114
7.5	Mehrfachstruktur des THF-Fragmentes $m = 30$ u über der verstrichenen Wartezeit für 50 eV-Elektronen.	114
7.6	Mehrfachstruktur des THF-Fragmentes $m = 30$ u über der verstrichenen Wartezeit für 100 eV und 300 eV-Elektronen.	115
7.7	Fragmentierungsquerschnitte von Pyrimidin.	119
7.8	Flugzeitspektrum der Messung von Pyrimidin unter Bestrahlung mit 100 eV-Elektronen und deren vergrößerte Darstellung.	120
7.9	Vergleich der Strukturen im Pyrimidin Flugzeitspektrum.	121
7.10	COLTRIMS Flugzeitspektren von Pyrimidin unter Verwendung eines 300 keV-Protonenstrahls.	123
7.11	Koinzidenzspektrum der Fragmente von Pyrimidin.	125
7.12	KER-Diagramme des Kanals 28 u + 52 u.	125
7.13	Vergrößerung eines Ausschnitts des Flugzeitspektrums von Pyrimidin für die Fragmente der Massen 28 u und 52 u.	126

Tabellenverzeichnis

1.1	Schmelz- und Siedetemperaturen der Probensubstanzen.	18
1.2	Die Werte der Indizes j und k für die Fragmente C_jH_k von Propan. . .	19
4.1	Ventilstellungen für Präparationseinrichtung.	56
5.1	Vergleich der gemessenen relativen Häufigkeiten der Argon-Isotope mit Literaturwerten.	83
5.2	Vergleich der gemessenen relativen Häufigkeiten der ξ -fachen Ionisationsquerschnitte von Argon mit Literaturwerten.	84
6.1	Die Werte der Indizes für die Fragmente C_jH_k von Propan.	91
6.2	Anpassungsparameter zur Bestimmung der Zählrate von Propan in Abhängigkeit von Δt	91
6.3	Literaturvergleich der Methanoldaten.	96
6.4	Die Werte von j , k und l für die Fragmente $C_jH_kO_l$ von Methanol. . .	97
6.5	Kalibrierparameter des COLTRIMS-Spektrometers [46].	105
7.1	Fragmentierungsquerschnitte von THF für verschiedene Elektronenenergien.	115
7.2	Die Werte der j , k und l für die Fragmente $C_jH_kO_l$ von THF.	117
7.3	Freigesetzte kinetische Energien einiger THF-Fragmentierungskanäle.	127
7.4	Die relativen Fragmentierungsquerschnitte von THF für verschiedene Elektronenenergien.	127
7.5	Die Werte der j , k und l für die Fragmente $C_jH_kN_l$ von Pyrimidin. . .	129

1 Einleitung und Motivation

Radiobiologische Untersuchungen belegen, dass die DNS das strahlensensitive Target auf zellulärer Ebene ist. Schäden in biologischen Systemen sind eng mit der Anzahl der Doppelstrangbrüche der DNS korreliert [8, 30].

Strahleninduzierte Schäden bzw. die Strahlenwirkung innerhalb dieser kleinen Volumina wird bislang durch mikro- und nanodosimetrische Ansätze quantifiziert. Bei nanodosimetrischen Ansätzen erfolgt diese Quantifizierung anhand der Spurstruktur [6, 19, 50] die sowohl von den Wechselwirkungen der Primärteilchen als auch von deren Sekundärelektronen gebildet wird. Auf Grund fehlender Daten für die Fragmentierungsquerschnitte von DNS-Bausteinen wird bei diesen Ansätzen stets angenommen, dass ein Ionisierungsereignis zu einem Doppelstrangbruch führt. Jedoch hängt das Fragmentierungsverhalten eines Biomoleküls nach der Wechselwirkung mit ionisierender Strahlung sowohl von der Art der Primärstrahlung als auch von seiner geometrischen und elektronischen Struktur ab. Für eine genauere Modellierung der Strahlenschäden sind deshalb Kenntnisse über die Fragmentierungsquerschnitte von Biomolekülen in Abhängigkeit von der Strahlenqualität und deren Struktur von großem Interesse.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer mobilen Apparatur, welche die Messung der Fragmentierungsquerschnitte von DNS-Bausteinen an verschiedenen Strahlenquellen ermöglicht. Des Weiteren wird eine wichtige Komponente dieser Apparatur, die Präparationseinrichtung zur Erzeugung eines Überschallgasstrahls, in einem COLTRIMS Reaktionsmikroskop erprobt und damit einige durch Ionenstoß induzierte Fragmentierungskanäle untersucht.

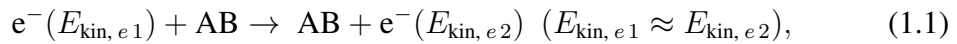
Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt im Aufbau und der Inbetriebnahme des Experimentes zur Messung von Fragmentierungsquerschnitten (PTB-Apparatur), mit dem Ziel, die Messungen der Fragmentierungsquerschnitte (FQS) an biomolekularen Sub-

stanzen durchzuführen. Die aufkommenden Problemstellungen und Effekte sind aufgrund des Neubaus daher zumeist experimenteller Natur und werden in den anschließenden Kapiteln detailliert beschrieben.

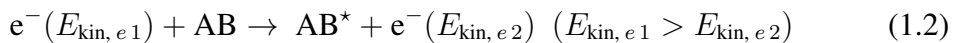
In diesem Kapitel wird zunächst eine Zusammenfassung über die theoretischen Konzepte der Fragmentierungsprozesse gegeben, um später apparative Einflüsse auf die zu untersuchenden physikalischen Prozesse charakterisieren zu können. Die gängigen Modelle zur Beschreibung der Ionisations- und Fragmentierungsprozesse beziehen sich oft auf einfache Systeme, wie z. B. Edelgasatome und zweiatomige Moleküle. Da innerhalb dieser Arbeit mehrheitlich komplexere Moleküle verwendet werden, sind die zugrunde liegenden Effekte lediglich skizziert. Die verwendeten Moleküle werden anschließend vorgestellt. Dabei wird auf physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Substanzen eingegangen, da diese die spätere technische Realisierung ihrer Präparation maßgeblich beeinflussen.

1.1 Interaktion ionisierender Strahlung mit Molekülen

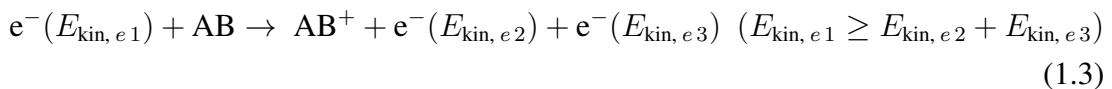
In dieser Arbeit werden die Fragmentierungsprozesse von Molekülen nach der Interaktion bzw. der Wechselwirkung mit ionisierender Strahlung, im wesentlichen mit Elektronen oder Ionen, untersucht. Diese werden durch verschiedene Strahlenquellen erzeugt. Die Experimente an der PTB-Apparatur werden ausschließlich mit Elektronen durchgeführt. Bereitgestellt werden die Elektronenstrahlen durch eine Elektronenkanone vom Typ KPI [48], welche Elektronen mit einer Energie von 0,1 eV bis zu 2000 eV liefert. Die COLTRIMS-Experimente werden an einem 2,5 MeV van-de-Graaf Linearbeschleuniger an der Universität Frankfurt durchgeführt. Für die Experimente werden 300 keV-Protonen und Deuteronen verwendet. Für die Fragmentierungsprozesse sind die Wechselwirkungen mit den Valenzelektronen von Targetmolekülen von Interesse, da sie zum einen für die interatomaren Bindungen verantwortlich sind und zum anderen die Wechselwirkungsquerschnitte mit Innerschalenelektronen vergleichsweise klein sind [25]. Lediglich die Produktion hoher Ladungszustände, die hier nicht weiter untersucht ist, wird durch Innerschalenprozesse mit darauffolgenden Augerzerfällen dominiert. Die für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungen werden in elastische Streuung



inelastische Streuung



und Ionisation



unterteilt, wobei AB ein beliebiges Molekül und e^{-} ein einfallendes Elektron darstellen. Die Elektronen besitzen die kinetischen Energien $E_{\text{kin}, e1}$ vor und $E_{\text{kin}, e2}$ bzw. $E_{\text{kin}, e3}$ nach der Wechselwirkung.

Zur Beschreibung der Wechselwirkungsdynamik wird die Kenntnis über die elektronische Struktur des Moleküls benötigt. Ein solches quantenmechanisches System lässt

sich mittels der stationären Schrödinger Gleichung beschreiben:

$$\mathcal{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1.4)$$

Der Hamiltonoperator für ein Molekül mit K Atomen der Masse m_k und N Elektronen ist gegeben durch:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 + \mathcal{V}. \quad (1.5)$$

Werden nur die Coulomb-Wechselwirkungen berücksichtigt, kann das Wechselwirkungspotential als Summe von drei Beiträgen als

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{KK} + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{Ke} \quad (1.6)$$

dargestellt werden. Die drei Potentiale beschreiben jeweils die Coulombabstoßung zwischen Kernen (\mathcal{V}_{KK}), die Wechselwirkung zwischen den Elektronen (\mathcal{V}_{ee}) und die Anziehung von Kernen und Elektronen (\mathcal{V}_{Ke}). Sie hängen von den Ladungen der Kerne Z_k und den Abständen

$$R_{k,k'} = \left| \vec{R}_k - \vec{R}_{k'} \right| \quad (1.7)$$

$$r_{i,k} = \left| \vec{r}_i - \vec{R}_k \right| \quad (1.8)$$

$$r_{i,i'} = \left| \vec{r}_i - \vec{r}_{i'} \right| \quad (1.9)$$

zwischen den wechselwirkenden Teilchen ab. Für das Wechselwirkungspotential folgt somit

$$\mathcal{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{k>k'}^K \sum_{k=1}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i>i'}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right), \quad (1.10)$$

wobei e die Elementarladung und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante darstellen. Die stationäre Schrödinger-Gleichung mit diesem Wechselwirkungspotential ist bereits für zweiatomige Moleküle nicht mehr analytisch lösbar [43, 44, 51]. Deshalb werden Näherungsverfahren angewendet. Die erste grundlegende Näherung wird Born-Oppenheimer-Näherung genannt. Diese nutzt den Umstand, dass Bewegungen der Kerne viel langsamer sind als die der gebundenen Elektronen. In dieser Näherung findet die Elektronenbewegung bei quasi eingefrorenen Kernabständen statt, sodass die Kern- und

Elektronenbewegung entkoppelt werden können. In diesem Fall lässt sich die gesamte Wellenfunktion des Moleküls als Produkt von Elektronen- und Kernwellenfunktion darstellen. Die zweite Näherung besteht in der Anwendung des Hartree-Fock-Operators, bei dem das Potential \mathcal{V}_{ee} unter Vernachlässigung von Elektronenkorrelation durch ein Ein-Elektronenpotential im mittleren Coulombfeld der restlichen Elektronen und Kerne approximiert wird. Die Lösungen von Hartree-Fock-Gleichungen können mittels Molekülorbitalen dargestellt werden. Die Molekülorbitale können bindender oder anti-bindender Natur sein. Sie werden unter Berücksichtigung des Pauliprinzipis mit Elektronen gefüllt. Werden mehrheitlich bindende Orbitale besetzt, ist das Molekül stabil, während die mehrheitliche Besetzung von anti-bindenden Orbitalen zur Instabilität führt.

Die Anregung durch Wechselwirkung mit Elektronen oder Ionen kann vertikal oder adiabatisch erfolgen. Die adiabatische Wechselwirkung tritt vornehmlich bei Teilchen mit im Vergleich zu typischen Geschwindigkeiten der Valenzelektronen sehr kleinen Geschwindigkeiten auf. Im Falle von Elektronen werden diese in einem äußeren Molekülorbital schwach gebunden. Ionen bilden mit dem Stoßpartner ein metastabiles Molekül. In beiden Fällen ist das Molekül in der Lage, sich auf die Störung durch das einfallende Teilchen einzustellen. Die resultierende Änderung der elektronischen Struktur kann, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, zur Fragmentierung des Moleküls führen. Für den in dieser Arbeit verwendeten Geschwindigkeitsbereich der Projektile werden keine adiabatischen Anregungen erwartet und die vertikalen Prozesse als dominierend angenommen. Auf Grund der kurzen Wechselwirkungszeit findet die Anregung bzw. Ionisation des Moleküls analog zu einem Franck-Condon-Prozess ([59]) bei gleichbleibenden Kernabständen statt.

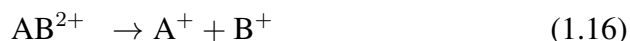
Die Potentialkurven von polyatomigen Molekülen bilden eine mehrdimensionale Hyperfläche, welche nicht anschaulich dargestellt werden kann. Zum besseren Verständnis wird der vertikale Anregungsprozess anhand von zweiatomigen Molekülen schematisch wiedergegeben. Die Potentialkurve für zweiatomige Moleküle kann auch zur Beschreibung des Reaktionsweges bei mehratomigen Molekülen herangezogen werden. Bei der Anregung werden Elektronen in energetisch höher gelegene Orbitale gebracht. Nach der Anregung stehen dem Molekül verschiedene Mechanismen zur Relaxation zur Verfügung. Im einfachsten Fall erfolgt die Wiederherstellung des Grundzustandes durch Abgabe von mindestens einem Photon.

Eine reine Photoemission führt nicht zur Fragmentation und wird daher nicht nä-

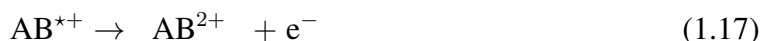
her beschrieben. Wird die Anregungsenergie nicht in Form von Strahlung sondern an ein drittes Elektron in einem andern Orbital übertragen, so kann es die Ionisationsschwelle überwinden und folglich freigesetzt werden. In diesem Fall spricht man von einem „Auger-Prozess“. Tritt der Auger-Prozess in Verbindung mit einer Ionisation einer inneren Valenzschale auf, wird das Molekül zweifach ionisiert, was zu einer Coulomb-Explosion führen kann. Die elektronische Anregungsenergie kann auch durch die Kreuzung zweier Potentialkurven für unterschiedliche elektronische Zustände auf energetisch höhere Vibrationsniveaus übertragen werden, was unter Umständen zur Dissoziation des Moleküls führt [70, 69]. Wird das Molekül in einen Rydberg-Zustand angeregt, dessen Energie höher als das Ionisierungspotential ist, kann es durch die sogenannte vibronische Autoionisation ionisiert werden. Die verschiedenen Zerfallskanäle sind im Folgenden zusammengefasst.



Das vorliegende Experiment erfolgt ausschließlich mit Projektilenergien, welche oberhalb der Ionisationsschwelle liegen. Daher ist es möglich, mehr als die zur Ionisation benötigte Energie an das Molekül zu übertragen. Infolgedessen kann nach der Wechselwirkung ein angeregtes Molekülion vorliegen. Die Abbildung 1.1 zeigt einige Reaktionswege, die zur Entstehung von Fragmenten eines elektronisch angeregten Moleküls führen können. Wird genug Energie vom Projektil an das Targetmolekül übertragen, so kann dies zu einer Mehrfachionisation führen.



Wie oben beschrieben, ist auch eine Doppelionisation infolge eines Auger-Prozesses



möglich [23, 38, 45]. Die Entstehung zweier gleichnamiger Ladungszentren führt in der Regel zu einer Coulomb-Explosion, die mit hoher kinetischer Energie der Fragmente (E_{KER}) verbunden ist. Diese kinetische Energie kann mit einem einfachen Ansatz abgeschätzt werden. Demnach tragen 2 Teilchen jeweils die Ladung $q = Z \cdot e$, mit $Z \in \mathbb{Z}$. Bei einem Abstand R zueinander wirkt zwischen beiden die Coulomb-Kraft

$$F_{\text{Coulomb}} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^2}. \quad (1.19)$$

Die kinetische Energie, die bei der Coulomb-Explosion freigesetzt wird, entspricht der Energie, die benötigt wird, um beide Teilchen zum Bindungsabstand R zusammenzubringen [18].

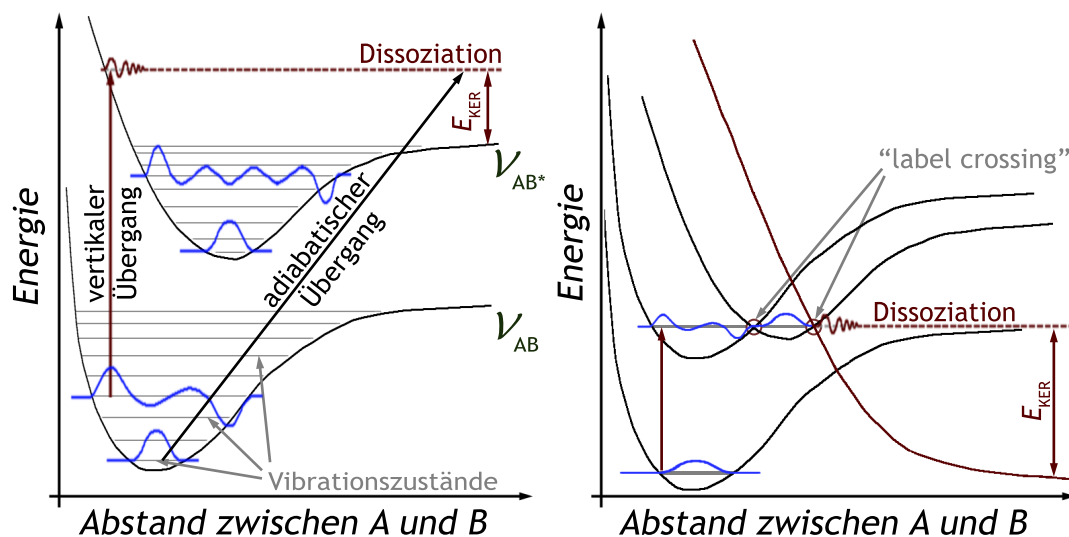


Abbildung 1.1: Im linken Diagramm wird das Molekül AB aus dem Potential des elektronischen Grundzustands \mathcal{V}_{AB} nach $\mathcal{V}_{\text{AB}^*}$ angeregt. Innerhalb dieser Zustände können verschiedene Vibrationsniveaus eingenommen werden. Ändert das Molekül seinen elektronischen Zustand, so finden u. a. senkrechte (vertikale) Übergänge bei der Wechselwirkung mit schnellen Elektronen oder Ionen statt. Durch den vertikalen Übergang können höhere Vibrationsniveaus oder die Fragmentierung (Dissoziation) des Moleküls erreicht werden. Im rechten Diagramm ist der schematische Verlauf des sog. „label-crossings“ dargestellt [69]. Hierbei können Zustände an den Kreuzungspunkten der verschiedenen Potentialebenen eines Moleküls ineinander übergehen. Dies kann ebenfalls zur Dissoziation des Moleküls führen, wobei die Fragmente mit vergleichsweise hoher E_{KER} freigesetzt werden [70].

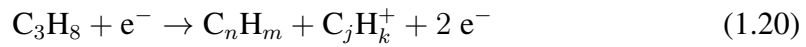
1.2 Biomolekulare Systeme: Bausteine der DNS

Als Biomoleküle werden im Allgemeinen Moleküle organischer Substanzen verstanden, welche in Lebewesen vorkommen. Wie für organische Verbindungen üblich, bestehen Biomoleküle hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff, die mit Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel chemische Verbindungen eingehen. Die Desoxyribonukleinsäure (DNS) ist ein in jedem lebenden System vorkommendes, sich selbst reproduzierendes Makromolekül. Aufgebaut ist dieses Molekül aus einer Verkettung von Nukleotiden. In Folge der Verkettung bildet sich die doppelhelikale Struktur des DNS-Moleküls aus [65]. Als Nukleotid wird hier die Verbindung von Desoxyribose, einer Phosphatgruppe und einer der organischen Basen Guanin, Cytosin, Adenin oder Thymin bezeichnet.

Die Überführung des DNS-Makromoleküls in die zur Gasstrahlpräparation nötigen Gasphase ist thermisch nicht möglich. Aus Schmelz- und Siedepunkten in Tabelle 1.1 geht hervor, dass auch die meisten DNS-Konstituenten durch thermische Belastung sich vor ihrem Eintritt in die Flüssig- bzw. Gasphase zersetzen. Zusätzlich sind die Strukturformeln der DNS-Konstituenten und ihrer Modellsubstanzen in dieser Tabelle 1.1 verzeichnet. In dieser Arbeit werden die Moleküle Tetrahydrofuran (THF) und Pyrimidin (Pyr) untersucht. THF dient als Modellmolekül für die Desoxyribose. Pyrimidin ist der Grundbaustein für die Basen Thymin und Cytosin. Somit sind THF und Pyr Modellmoleküle für die DNS. Zusätzlich zu diesen Molekülen werden zum Vergleich mit Literaturdaten die Substanzen Propan und Methanol untersucht. Weitere Motivation für die Messung dieser Stoffe wird in den Abschnitten 6.1 und 6.2 gegeben.

Die untersuchten Substanzen haben gemeinsam, dass diese nicht aus identischen Atomen aufgebaut sind. Vielmehr erlaubten die verschiedenen Atome Formationen unterschiedlicher Fragmentationen. Um den gemessenen Massenzahlen die entsprechenden Fragmente zuordnen zu können, ist eine Vorüberlegung über die möglichen Atomkonfigurationen notwendig. Diese werden auf der Grundlage der Wertigkeiten der einzelnen molekülbildenden Atome ermittelt. Die Wertigkeit eines Elementes ist definiert als „die maximale Anzahl von einwertigen Atomen (ursprünglich Wasserstoff und Chlor), die mit einem Atom eines chemischen Elementes gebunden werden kann“ [28] und ist in den meisten Periodensystemen der Elemente für die nicht-radioaktiven Hauptgruppenelemente angegeben. Die erwarteten Fragmente der Testsubstanz Propan werden im Folgenden exemplarisch ermittelt. Für Propan lautet die Reaktionsgleichung im

Falle einer einfachen Ionisation durch ein Elektron:



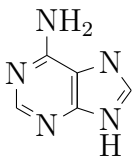
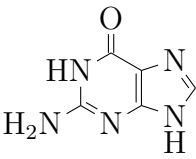
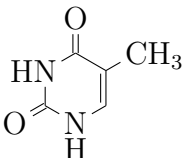
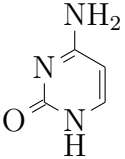

Vorausgesetzt, dass die kinetische Energie der Elektronen zur Erzeugung von allen Fragmenten ausreicht, sind nun die möglichen Werte von j und k zu ermitteln. Propan besteht aus zwei Elementen: Kohlenstoff mit Wertigkeit 4 und Wasserstoff mit Wertigkeit 1. Der Kohlenstoff kann sich somit maximal nur an vier weitere Atome binden während Wasserstoff nur an ein anderes Atom gebunden wird. Die Fragmente des Propan werden je nach der Anzahl j der C-Atome wie folgt gruppiert: $\text{C}_3 \text{H}_k$ mit $k = 0; \dots; 8$, $\text{C}_2 \text{H}_k$ mit $n = 0; \dots; 6$, $\text{C}_1 \text{H}_k$ mit $k = 0; \dots; 4$ und $\text{C}_0 \text{H}_k$ mit $n = 1; 2$, wobei j die Werte von 0 bis 3 annimmt.

Prinzipiell lässt sich die Entstehung möglicher Fragmente durch quantenmechanische Rechnungen erklären. Diese stützen sich auf moleküldynamische Simulationen [21]. Es treten jedoch Abweichungen zwischen experimentellen Daten und den theoretischen Vorhersagen auf. Beispielsweise wird bei den in Abschnitt 6.1 beschriebenen Messungen von Propan das Fragmentation H_3^+ beobachtet. Die Entstehung dieses Fragments ist über die chemische Wertigkeit von Wasserstoff nicht zu erklären. Wird dieses Fragment mit in die Liste aufgenommen, so ergibt sich Tabelle 1.2. Die möglichen Massenzahlen der Fragmentationen für die Moleküle Methanol, Tetrahydrofuran und Pyrimidin werden lediglich aus den chemischen Wertigkeiten der molekülbildenden Atome bestimmt, in den Tabellen 6.4, 7.2 sowie 7.5 angegeben und ggf. um das Fragmentation H_3^+ ergänzt.

Neben den oben erwähnten Substanzen werden nicht-radioaktive Edelgase und molekularer Wasserstoff zur Überprüfung des Zusammenhangs zwischen Flugzeit und der zugeordneten Masse gemessen. Von diesen „Kalibriersubstanzen“ weist lediglich der molekulare Wasserstoff zwei Fragmentationen H_2^+ und H^+ auf. Bei den Edelgasen werden auf Grund ihres atomaren Charakters keine Fragmente sondern Isotope zu unterschiedlichen Flugzeiten erwartet. Dies ist in Abschnitt 5.4 näher untersucht.

Tabellen

Tabelle 1.1: Schmelz- und Siedepunkte der relevanten Substanzen. Die thermische Zersetzung ist mit einem „z“ markiert und verwendete Substanzen sind farblich gekennzeichnet. Die Werte der Schmelz- und Siedepunkte sind den Datenblättern von Sigma-Aldrich® entnommen [58].

Gruppe	Name	Struktur	Schmelzpunkt/ °C	Siedepunkt/ °C
Purine				
	Adenin		–	220
	Guanin		365 z	–
Pyrimidine				
	Thymin		317	336 z
	Cytosin		325 z	–
	Pyrimidin		25	125
Furane				

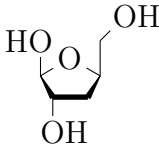

Desoxyribose		85	–
THF		-108,4	65,81

Tabelle 1.2: Die Werte der Indizes j und k für die Fragmente C_jH_k von Propan.

m/u	1	2	3	12	13	14	15	16	24	25	26	27
j	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2
k	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3
m/u	28	29	30	36	37	38	39	40	41	42	43	44
j	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
k	4	5	6	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Der atmosphärische Bereich dient der Versorgung des Experimentes mit Proben-substanzen. Er ist auch im evakuierten Zustand der restlichen Komponenten zugänglich. Dies ermöglicht den Tausch bzw. das Befüllen des Präparationssystems mit Probenflüssigkeiten und/oder Gasen. Diese Baugruppe ist während des Messbetriebes nicht evakuiert.

Die Baugruppen Expansion und Hauptkammer sowie das Flugzeitspektrometer stehen unter Hochvakuum¹. Jede der drei Vakuumkammern verfügt über einen eigenen Pumpstand, bestehend aus je einer Turbomolekularpumpe zur Hochvakuumherzeugung nebst Drehschieberpumpe zur Grobvakuumherzeugung. Die Überwachung der Hochvakuumbereiche wird mit sogenannten „full-range“ Messröhren vom Typ „PBR 260“ durchgeführt. Diese full-range Messröhren enthalten sowohl ein Ionisations- als auch ein Wärmeleitungs-Vakuummeter (Pirani-Sensor), während der Druck im Grobvakuumbereich ausschließlich mit Hilfe von Pirani-Sensoren des Typs „TPR 280“ beobachtet wird. Die verwendeten Pumpen und Drucksensoren sind Produkte der Firma Pfeiffer. Die Vakuumkammern sind durch Öffnungen miteinander verbunden, deren Durchmesser unter 4 mm liegt. Der Aufbau des Vakuumsystems ist daher dreifach differentiell.

Innerhalb der Baugruppe Expansion befindet sich der zweite Teil der Präparationseinrichtung, bestehend aus beheizbarer Mischkammer, Düse und Skimmer. Im evakuierten Zustand wird ein Druckbereich von 10^{-4} hPa bis 10^{-2} hPa erreicht. Es sind somit die mechanischen und gasdynamischen Grundvoraussetzungen für die Präparation eines Überschallgasstrahls erfüllt. Die Baugruppe Präparation ist ein Bestandteil der Gasstrahlerzeugung. Die theoretischen Konzepte zur Erzeugung eines Überschallgasstrahls werden in Abschnitt 4.1 erläutert. Im Abschnitt 4.2 sind die technischen Details der Präparationseinrichtung beschrieben und die zu präparierenden Stoffe auf ihre physikalische Eignung hin untersucht.

Der Druck in der Baugruppe Hauptkammer reicht von 10^{-7} hPa bis 10^{-5} hPa im evakuierten Zustand. Innerhalb der Hauptkammer kreuzen Molekularstrahl und ionisierende Strahlung einander und definieren die Wechselwirkungszone. Auf die Beschaffenheit der Wechselwirkungszone, in ihr stattfindenden Stoßprozesse und apparative Effekte sowie deren Einfluss auf die Messergebnisse wird in Kapitel 5 eingegangen.

Zur Massenanalyse der Molekülonen und deren Fragmente wird das Flugzeitspek-

¹Druck unterhalb von 10^{-3} hPa

trometer verwendet. Da hier der Basisdruck zwischen 10^{-8} hPa und 10^{-6} hPa liegt, eignet sich das Flugzeitspektrometer zusätzlich als Auffangbereich des Überschallgasstrahls. Die Funktionsweise des Spektrometers wird in Abschnitt 2.2 beschrieben. Die Messungen der verwendeten Probensubstanzen sowie die Auswertung der Messdaten sind dem Abschnitt 5.4, sowie den Kapiteln 6 und 7 zu entnehmen. Im englischen Sprachraum wird die Flugzeit als „time-of-flight“ bezeichnet und wird daher im weiteren Verlauf der Arbeit ggf. durch „TOF“ abgekürzt.

2.1 Datenaufnahme

Das Flussdiagramm in Abbildung 2.2 zeigt skizzenhaft die eingesetzten Gerätekomponten und welche operative Abhängigkeit diese untereinander besitzen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf das Einzeichnen der Vakuummeter verzichtet. Die Vakuummeter sind über ihre Steuerungs- und Versorgungseinheit mit dem Messrechner verbunden und übermitteln dem Rechner Druckmesswerte zur Aufzeichnung.

Der Messrechner übernimmt die Steuerung der peripheren Geräte und die Aufzeichnung der Ausgangsdaten angeschlossener Messgeräte. Er beherbergt einen Time-to-Digital Converter (TDC) vom Typ „PicoTOF 400“. Dieser zeichnet die in Abbildung 2.2 mit „Start“ und „Stopp“ bezeichneten Zeitsignale auf. Die Flugzeit wird aus der Differenz dieser beiden Werte berechnet. Die Start/Stop-Puffer der PicoTOF 400 TDC werden vom Messrechner über das zur TDC PicoTOF 400 gehörende Programm „HistoControll“ ausgelesen. Die Zeitsignale können in zwei verschiedenen Modi aufgezeichnet werden, im Listmodus oder direkt als Histogramm. Bei Verwendung des Listmodus werden die auftretenden Flugzeitereignisse einzeln aufgezeichnet. Dieser Modus eignet sich, um zeitliche Korrelationen für das Auftreten von Fragmentionen zu untersuchen. Wegen der geometrischen Eigenschaften der Wechselwirkungszone, siehe Kapitel 5, werden zeitlich korrelierte Ereignisse kaum detektiert. An der PTB-Apparatur werden daher vorzugsweise die auftretenden Ereignisse in einem Histogramm aufsummiert.

Das Flugzeitspektrometer, in Abbildung 2.2 mit „TOF-MS“ bezeichnet, übernimmt die Detektion der erzeugten Ionen in Abhängigkeit von ihrer Masse. Zur Aufnahme des Flugzeitspektrums ist eine Schnittstelle mit dem Messrechner erforderlich, welche die Zeitdauer der Messzyklen steuert und die Startsignale für die einzelnen Messzyklen

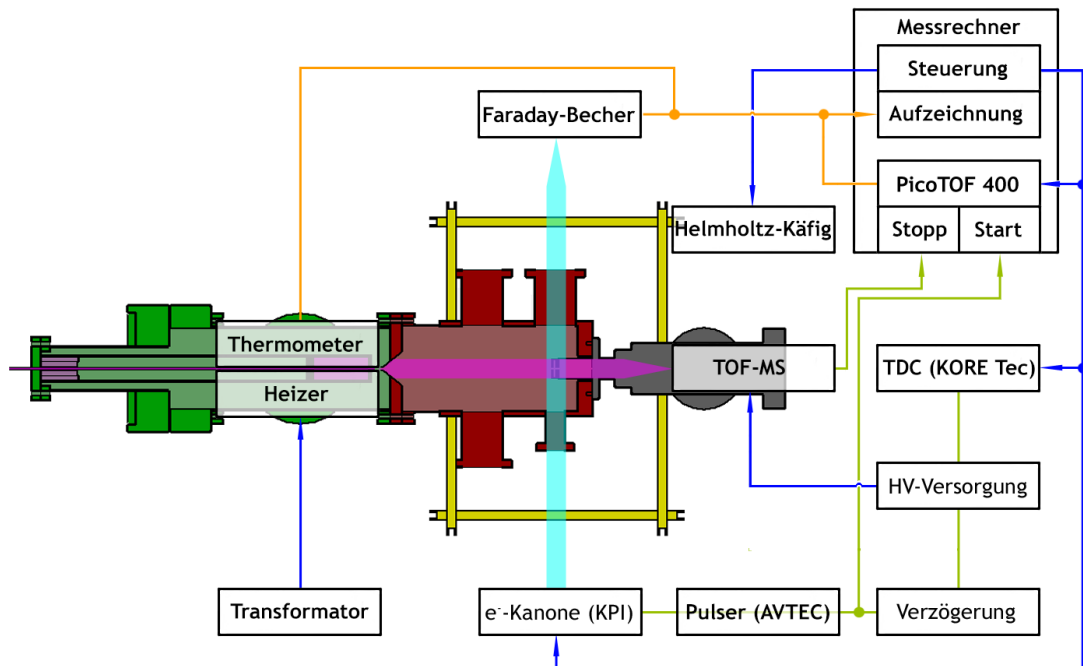


Abbildung 2.2: Flussdiagramm zur Veranschaulichung des Messablaufes und der verwendeten Komponenten. Die blauen Linien symbolisieren, welche Komponente die Betriebsparameter des jeweilig angeschlossenen Gerätes vorgibt bzw. regelt. Die orangenen Linien stellen die Übertragungswege der Messdaten Strahlstromstärke, Düsentemperatur und Flugzeiten dar. Auf die Darstellung der Übertragungswege der Druckmesswerte ist aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die grünen Linien zeigen den Pfad von Start- und Stoppsignalen (Pulsen), die einen Messzyklus definieren.

generiert. Diese Schnittstelle bildet ein TDC der Firma KORE Tec². Die von diesem TDC erzeugten Zyklusstartsignale gelangen zunächst in die Hochspannungsquelle „HV-Versorgung“ des Flugzeitspektrometers. Neben der Bereitstellung der zum Betrieb des Flugzeitspektrometers nötigen statischen Spannungen wird durch die Zyklusstartsignale die Erzeugung der gepulsten Abzugsspannung von 350 V gesteuert [40], welche die in der Wechselwirkungszone erzeugten Fragmentionen in Richtung des Flugzeitspektrometers beschleunigt.

In dieser Arbeit wird als Quelle von ionisierender Strahlung eine Elektronenkanone eingesetzt. Die Erzeugung eines gepulsten Elektronenstrahls erfolgt durch die Verknüpfung einer Elektronenquelle, symbolisiert durch „e⁻-Kanone“, und eines Pulsengenerators [2], „Pulser (AVTEC)“. Die Elektronenquelle ist in der Lage, kontinuier-

²Diese Firma ist der Hersteller des Flugzeitspektrometers.

lich einen fokussierten Elektronenstrahl mit fester Energie im Bereich von 10 eV bis 2000 eV mit Strahlstromstärken von bis zu 10 μA bereitzustellen. Die Ausgangsspannung des Pulsgenerators wird an eine Extraktionsblende der Kathode angelegt, um Elektronenstrahlpulse variabler zeitlicher Ausdehnung von 20 ns bis 200 ns zu erzeugen. Dieser wird ebenfalls durch die Zyklenstartsignale ausgelöst. Der zeitliche Abstand von Elektronenstrahl- und Abzugspuls wird durch den Einbau einer Verzögerung von bis zu 10 μs geregelt. Genauere Beschreibungen der zeitlichen Abfolge von Start- und Abzugspuls befinden sich in Abschnitt 5.3.

Die Messung der Strahlstromstärke erfolgt mit Hilfe eines Faraday-Behers, welcher am Elektrometer vom Typ 617 der Firma „Keithley“ angeschlossen ist. In Kombination mit der Gegenfeldmethode wird der Faraday-Becher auch zur Bestimmung der Energiebreite des Elektronenstrahls benutzt. Der Aufbau der Elektronenkanone, des Faraday-Behers und die Informationen über die Energiebreite des Elektronenstrahls sind im Abschnitt 5.2 einzusehen. Um die Ablenkung von Elektronen durch äußere Magnetfelder zu minimieren, wird ein „Helmholtz-Käfig“ mit aktiver Kompensation verwendet. Maße und technische Details sind Abschnitt „5.2 Position und Form des Elektronenstrahls“ zu entnehmen. Die Einstellung des Stromes der Helmholtz-Spulenpaare erfolgt mit Hilfe des Messrechners.

Die Präparationseinrichtung ist mit einer Heizvorrichtung und einem „Thermometer“ ausgestattet. Durch die Verwendung eines Drehtransformators können an die Heizelemente Wechselspannungen bis zu 250 V stufenlos angelegt werden. Die Temperatur des Präparationssystems wird mittels eines Pt-100-Widerstandsthermometers in vier-Punkt Konfiguration [26] mit einem Multimeter vom Typ Keithley 2000 gemessen.

2.2 Aufbau des Flugzeitspektrometers

Der mechanische Aufbau sowie die zugehörigen elektrischen Verschaltungen sind dem Handbuch des Herstellers KORE-Tec [41] entnommen und in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Der Aufbau wird entlang des Pfades erläutert, den Ionen nach ihrer Erzeugung in der Abzugszone zurücklegen. Die Beschaffenheit der Abzugszone wird im Abschnitt 5.1 eingehend untersucht. Die erzeugten Ionen werden durch Anlegen einer Abzugsspannung von $U_{\text{Abzug}} = -350 \text{ V}$ gegenüber dem Erdpotential ab dem Zeitpunkt t_{Start} aus der Wechselwirkungszone extrahiert und mit einer ionenoptischen Linse auf die Ebene des Ionendetektors fokussiert. Im Bereich dieser Linse durchlau-

fen die Ionen zwei Potentialschwellen. Die erste beträgt -750 V gegenüber dem Erdpotential und führt daher zur weiteren Beschleunigung der Ionen. Die Fokussierung der Ionen auf die Fläche des Ionendetektors wird durch das Anlegen einer mit „ U_{Lens} “ bezeichneten Spannung realisiert. Die Fokussierspannung ist via Potentiometer über einen Bereich von 0 V bis -1374 V veränderbar. Um die daraus resultierende Änderung der Sammeleffizienz zu unterbinden, wird eine optimale Fokusserspannung von -1300 V experimentell unter Zuhilfenahme von SimIon-Simulationen ermittelt [57]. Nach der Fokussierung werden die Ionen mit einer Spannung von bis zu -1250 V weiter beschleunigt. Anschließend werden sie mittels eines Transfersystems durch zwei Ablenkplatten, die senkrecht zueinander stehen, geführt. Die Spannungen an den Ablenkplatten werden so eingestellt, dass die Trajektorien der Fragmentationen ihren Endpunkt auf der aktiven Detektoroberfläche haben. Dazu können an die Ablenkplatten jeweils Spannungen zwischen -1926 V und -2138 V angelegt werden.

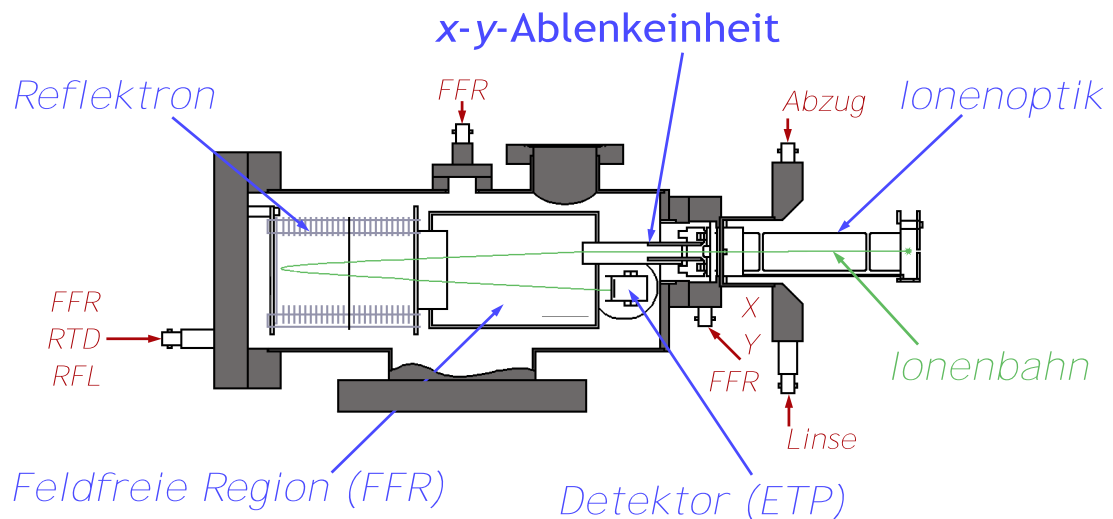


Abbildung 2.3: Der Aufbau des KORE Flugzeitspektrometers wurde dem Handbuch entnommen. In der Abbildung ist die Bahn eines Ions bei angelegter Abzugsspannung eingezeichnet (grün). Das Ion verlässt die Abzugszone und gelangt durch die Beschleunigungs- und Transferoptik in den feldfreien Bereich (FFR). Im FFR ist eine Spannung von -2000 V gegenüber Erdpotential fest eingestellt. An den FFR schließt sich das Reflektron an. Es besteht aus einer Verzögerungs- (RTD) und Reflexionsstrecke (RFL). Es dient sowohl der Erweiterung der Driftstrecke unter Beibehaltung einer kompakten Bauform als auch der Verbesserung der Massenauflösung. Bei einem geeignet eingestellten, zweistufigen Reflektron kann die Flugzeitunschärfe infolge unterschiedlicher kinetischer Energien der Fragmente reduziert werden.

Die Spannungen an der ionenoptischen Linse und dem Transfersystem sind vom Hersteller weitgehend fest vorgegeben. Sie können jedoch bei Bedarf durch Änderung der als Spannungsteiler arbeitenden Widerstandskaskade im inneren der KORE-HV-Versorgung modifiziert werden. Der sich anschließende feldfreie Bereich (FFR) besitzt eine Potentialdifferenz von -2000 V gegenüber dem Erdungspunkt. Am Ende des FFR befindet sich eine Verzögerungsstrecke (RTD) mit einem elektrostatischen Spiegel (RFL). Diese Baugruppe wird als ein zweistufiges Reflektron bezeichnet und dient der Erweiterung der Flugstrecke unter Beibehaltung einer kompakten Bauform und der Reduzierung der Flugzeitunschärfe, die durch unterschiedliche Anfangsenergien und Startpositionen der Ionen verursacht werden [42]. Durch die Wahl geeigneter elektrischer Feldstärken innerhalb des Reflektrons kann diese Raumfokussierung auf die Detektionsebene gelenkt werden. Die Spannungswerte U_{RTD} und U_{RFL} sind über Potentiometer in den Bereichen $-750\text{ V} \leq U_{\text{RTD}} \leq -995\text{ V}$ und $0\text{ V} \leq U_{\text{RFL}} \leq -152\text{ V}$ einstellbar.

Nach der Reflexion bewegen sich die Ionen in Richtung des Detektors. Für den Nachweis von Fragmentationen wird ein diskreter Dynoden-Elektronenvervielfacher eingesetzt. Beim Auftreffen auf der ersten Dynode des Detektors lösen die Ionen Sekundärelektronen aus, die an nachfolgenden Dynoden wiederum mehrere Sekundärelektronen auslösen und somit deren Anzahl von Dynode zu Dynode erhöht wird. Auf Grund dieser Elektronenlawine wird das System als Sekundärelektronenvervielfacher bezeichnet. Der Verstärkungsfaktor hängt von der Spannung U_{Gain} ab, die an der Anode des Detektors mit den Dynoden als Spannungsteiler angelegt wird. Zur Erzeugung von Detektorsignalen, die oberhalb des elektronischen Rauschniveaus liegen, ist eine Mindestspannung erforderlich. Diese liegt bei neuwertigen Detektoren des Typs ETP AF824 bei $U_{\text{Gain}} \geq 2000\text{ V}$. Durch das ständige Bombardement mit Ionen unterliegt der Detektor einem Alterungsprozess. Dieser Prozess ist abhängig von der Anzahl und der Art der Ionen, welche den Detektor treffen und äußert sich in einer generellen Verminderung der Zählrate unter gleichen Messbedingungen. Dieser Alterungsprozess kann durch die Erhöhung der Anodenspannung des Detektors kompensiert werden, welche über einen Bereich von 0 V bis 3000 V variabel gewählt werden kann.

Die durch Auftreffen eines Fragmentations ausgelöste Sekundärelektronenlawine wird an den letzten beiden Dynoden abgegriffen und über eine Komparatorschaltung in ein analoges Spannungssignal umgewandelt. Diese wird über einen Diskriminator mit angeschlossenen Verstärker in ein logisches Signal umgewandelt. Das logische Signal

gelangt anschließend als Stopp-Signal in den TDC³ und legt den Zeitpunkt t_{Stopp} fest. Der Messwert der Flugzeit $t_{\text{of}, i}$ des betreffenden Ions ist somit

$$t_{\text{of}, i} = t_{\text{Stopp}} - t_{\text{Start}}. \quad (2.1)$$

2.3 Massenanalyse durch Flugzeitmessungen

Zunächst wird die Massenbestimmung durch Flugzeitmessungen erläutert. Im Falle eines linearen Flugzeitspektrometers, bestehend aus einem Beschleunigungsbereich und einem Driftbereich, ist die gemessene Flugzeit $t_{\text{of}, i}$ der Fragmentionen als die Summe aus der Beschleunigungszeit t_{b} und der Driftzeit $t_{\text{ww-f}}$ gegeben. Für das Durchschreiten der beiden Bereiche ergibt sich die Gesamtzeit von

$$t_{\text{of}, i} = t_{\text{b}} + t_{\text{ww-f}}. \quad (2.2)$$

Dabei folgt die Beschleunigungszeit aus der Bewegungsgleichung für die gleichmäßig beschleunigte Bewegung mit der Beschleunigung a entlang der Strecke s mit

$$t_{\text{b}} = -\frac{v_0}{a} + \sqrt{\frac{2as + v_0^2}{a^2}}, \quad (2.3)$$

wobei v_0 die Anfangsgeschwindigkeit des Ions ist. Die Driftzeit resultiert aus der Bewegungsgleichung für die geradlinige und gleichförmige Bewegung über die Driftstrecke $s_{\text{ww-f}}$ mit

$$t_{\text{ww-f}} = \frac{s_{\text{ww-f}}}{v_{\text{b}}}. \quad (2.4)$$

Diese Beschreibung gilt für die Flugzeitmessungen bei COLTRIMS und wird im Abschnitt 3.3 auf die vorgefundene Situation angepasst. Wegen der Verwendung eines Reflektrons in der PTB-Apparatur wird Gleichung (2.2) entsprechend erweitert. Nach dem Verlassen des Beschleunigungsbereiches durchschreitet das Teilchen den Driftbereich um anschließend in das Reflektron einzutreten. Im Reflektron wird die Teilchengeschwindigkeit nicht im Betrag, wohl aber in ihrer Richtung geändert. Das reflektierte Teilchen verlässt auf seinem Weg zum Detektor das Reflektron und passiert erneut den Driftbereich. Deshalb müssen zu Gleichung (2.2) die Verweilzeit des Teilchens innerhalb des Reflektrons t_{RFL} und eine weitere Driftzeit $t'_{\text{ww-f}}$ hinzugefügt

³Vergl. Abbildung 2.2.

werden. Die Zeitbilanz für das Spektrometer der PTB-Apparatur ist somit:

$$t_{\text{of}, i} = t_{\text{b}} + t_{\text{ww-f}} + t_{\text{RFL}} + t'_{\text{ww-f}}. \quad (2.5)$$

Um die Verweilzeit der Teilchen innerhalb des Reflektrons abzuschätzen, wird ein homogenes elektrisches Feld im Inneren des Reflektrons angenommen, welches der Bewegung der eindringenden Ionen entgegenwirkt. Tritt ein positiv geladenes Ion aus dem Driftbereich in das Reflektron ein, so schließen die Feldlinien des elektrischen Feldes und die Bewegungsrichtung des Ions einen Winkel $\alpha \approx 90$ ein, welcher als Wurfwinkel im Erdfeld interpretiert werden kann. Bei einem schrägen Wurf hängt die Steigzeit t_{h} vom Wurfwinkel ab. Die Steigzeit gibt die Zeit an, welche vom Abwurf bis zum Erreichen der maximalen Steighöhe vergeht. Die Verweilzeit im Reflektron entspricht der doppelten Steigzeit und es gilt:

$$t_{\text{RFL}} = 2t_{\text{h}} = 2 \frac{v_{\text{b}} \sin \alpha}{a_{\text{RFL}}(U_{\text{RTD}}, U_{\text{RFL}})}, \quad (2.6)$$

wobei $a_{\text{RFL}}(U_{\text{RTD}}, U_{\text{RFL}})$ die von den Spannungswerten U_{RTD} und U_{RFL} abhängige Beschleunigung des Teilchens innerhalb des Reflektrons und v_{b} die Eintrittsgeschwindigkeit des Teilchens ins Reflektron sind. Werden die Gleichungen 2.3, 2.4 und 2.6 in die Zeitbilanz in Gleichung 2.5 eingesetzt, so lassen sich die Anteile der Driftzeiten und der Verweilzeit innerhalb des Reflektrons vereinfachen. Es folgt, dass das Reflektron vereinfacht als Einrichtung zur Erweiterung der Driftstrecke verstanden werden kann. Durch Änderung der Spannungswerte U_{RTD} und U_{RFL} kann das Verhältnis aus Beschleunigungs- und Driftstrecke verändert werden.

Durch die unvermeidliche räumliche Ausdehnung der Erzeugungsorte der Fragmentationen entstehen diese mit unterschiedlichen potentiellen Energien, welche nach dem Verlassen der Beschleunigungsstrecke in kinetische Energien umgewandelt werden. Folglich bewegen sich die Fragmentationen mit verschiedenen Geschwindigkeiten in der Driftstrecke, was zur Verbreiterung der Flugzeiten führt. Es existiert jedoch ein Punkt an dem die schnelleren Ionen, welche von Detektor aus betrachtet an einem fernen Ort erzeugt werden und daher eine längere Flugstrecke zurücklegen müssen, jene mit geringerer kinetischer Energie einholen. Dieser zeitfokussierende Punkt liegt in erster Näherung dort, wo das Längenverhältnis aus Beschleunigungs- und Driftstrecke $s : s_{\text{ww-f}} = 1 : 2$ beträgt. Dieses Verhältnis wird als „McLaren-Geometrie“ bezeichnet. Durch Verwendung der McLaren-Geometrie wird das Ausmaß der systematischen Un-

sicherheit verringert. Auf Grund dieser Eigenschaft werden die Begriffe „zeitfokussierende Geometrie“ und „McLaren-Geometrie“ generell synonym verwendet. Die einzustellenden Spannungswerte am Reflekttron hängen somit vom Ziel der Messung ab. Ist eine optimale Massenauflösung angestrebt, so müssen die Spannungen, wie in der Arbeit von Poroshenko und Cotter [12] beschrieben, derart gewählt werden, dass die Eindringtiefen der Fragmentationen in das Reflekttron die unterschiedlichen Anfangsenergien der Fragmente kompensieren. Diese Zeitfokussierung geht jedoch im Allgemeinen mit der Verschlechterung der Transmission einher. Die Spannungseinstellung am Reflekttron hängt zusätzlich von der Ablenk- und Fokussierspannung ab, da diese die Trajektorien im Reflekttron und damit die Umkehrzeit dort beeinflussen. Somit geht mit geänderten Spannungen am Reflekttron eine Veränderung der Peakformen des resultierenden Spektrums und der Massenauflösung des gesamten Spektrometers einher. Dieser Einfluss wird in seiner optimalen Ausgestaltung im Folgenden diskutiert. In den diskutierten Messungen dieser Arbeit wird von den optimalen Einstellungen zur Zeitfokussierung Abstand genommen, da bei deren Verwendung mit diesem Spektrometer insbesondere Wasserstoffionen nicht zu detektieren waren⁴. Im Extremfall können Teilchen hoher Geschwindigkeiten bei unzureichender Bremsung innerhalb des Reflektrons die Rückwand des Spektrometers erreichen und werden nach Wandkontakt neutralisiert. Sie stehen somit der Detektion nicht weiter zur Verfügung. Dieser Effekt wird in der in 5.1 eingeführten Korrektur der Abzugszone berücksichtigt.

Im Handbuch des Herstellers wird lediglich die Gleichung

$$\frac{m_i}{q_i} = \left(\frac{\Delta t_{\text{of}, i}}{Cb} \right)^2, \quad (2.7)$$

zur Bestimmung des Massenspektrums aus den Flugzeiten empfohlen, wobei

$$Cb = \left(\sqrt{\frac{2s^2}{U_b}} - \sqrt{\frac{s_{\text{ww-f}}^2}{2U_b}} \right). \quad (2.8)$$

Dieser Ausdruck lässt sich nur nachvollziehen, wenn man alle bisher getroffenen Vereinfachungen berücksichtigt, in anderen Worten, die Flugzeit wird durch Gleichung

⁴Kommentar: Die verfügbaren Prüfprotokolle des Herstellers beinhalten u. a. eine Restgasanalyse, durchgeführt mit den optimalen Einstellungen des Spektrometers. In diesem Prüfspektrum können keine Wasserstoffionen erkannt werden, obwohl diese aus dem im Restgas enthaltenen Wasser freigesetzt werden müssten.

2.2, unter völliger Vernachlässigung der Startpositionen und -geschwindigkeiten bestimmt. Demnach erreichen die Fragmentionen nach dem Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke ihre Endgeschwindigkeit

$$v_b = \sqrt{\frac{2q_i U_b}{m}}, \quad (2.9)$$

die aus dem Energieerhaltungssatz resultiert. Die Beschleunigungszeit aus Gleichung 2.3 kann durch Vernachlässigung der Startpositionen und -geschwindigkeiten zu

$$t_b = \sqrt{\frac{2 \cdot m_i}{q_i \cdot U_b}} \cdot s \quad (2.10)$$

vereinfacht werden. Die Flugzeit $t_{\text{ww-f}}$ in der gesamten freien Driftstrecke erhält man über Gleichung (2.9)

$$t_{\text{ww-f}} = \sqrt{\frac{m_i}{2 \cdot q_i \cdot U_b}} \cdot s_{\text{ww-f}}. \quad (2.11)$$

Setzt man nun Gleichungen (2.10) und (2.11) in Gleichung (2.2) ein, so erhält man den Ausdruck in Gleichung (2.7). Mit dieser Gleichung werden die Massen aus den gemessenen Flugzeiten ermittelt. Zusätzlich kann diesem Ausdruck der bestehende lineare Zusammenhang zwischen $\sqrt{m_i}$ und t_i entnommen werden, dessen Schnittpunkt mit der Abszisse den Flugzeitnullpunkt repräsentiert. Die bis hier vernachlässigten Parameter Winkel, Anfangsgeschwindigkeit und Eindringtiefe werden im Kapitel 5 detaillierter untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung resultieren in Korrekturen der gemessenen Zählraten und in Abschätzung der Anfangsenergie der nachgewiesenen Fragmentionen.

3 Aufbau COLTRIMS - Apparatur

Die COLTRIMS-Methode ist ein bildgebendes Verfahren [13]. Sie erlaubt die koinzidente Messung der Impulsvektoren und Massen aller bei einer Fragmentation entstehenden geladenen Teilchen. In dieser Arbeit wurde nur die Ionenseite eines COLTRIMS Reaktionsmikroskops verwendet. Die detektierten Elektronen finden als Startsignal für die Flugzeitmessung Verwendung. Zunächst werden, wie bei der Beschreibung der PTB-Apparatur, die in unterschiedliche Druckbereiche unterteilten Baugruppen des verwendeten COLTRIMS-Aufbaus skizziert. Die vorgenommene Einteilung ist in Abbildung 3.1 einzusehen.

Um die Druckbedingungen für die Expansion auf 10^{-3} hPa an COLTRIMS zu erreichen, wird eine Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung 1600 l/s derart montiert, dass die aktive Pumpenfläche parallel zur Auflagefläche des Skimmers steht. Die Flächennormale des Anschlussflansches der Manipulationseinrichtung zur Düsenanbringung steht somit lotrecht zur angestrebten Gasstrahlachse. Zwischen der Expansionsstufe und Hauptkammer wird eine zusätzliche differentielle Pumpstufe betrieben. Diese ist in Abbildung 3.1 als „2. Stufe“ bezeichnet. Innerhalb der 2. Stufe wird der zuvor präparierte Überschallgasstrahl mittels einer Blende vom Durchmesser $d_{2\text{-Blende}} = 0,5$ mm zusätzlich kollimiert. Der Druck innerhalb dieser Stufe liegt im Bereich von 10^{-5} hPa bis 10^{-3} hPa. Der verminderte Durchmesser des Gasstrahls trägt zur Erhöhung der Impulsauflösung des Instruments bei. Nähere Informationen hierzu finden sich in [46]. Analog zur PTB-Apparatur werden bei COLTRIMS die ionisierende Strahlung und der Überschallgasstrahl innerhalb der Hauptkammer gekreuzt. Bei der COLTRIMS-Methode liegt dieser Kreuzungspunkt inmitten des Spektrometers. Infolgedessen befindet sich auch das Spektrometer innerhalb der Hauptkammer. Dies erfordert einen Hauptkammerdruckbereich von 10^{-8} hPa bis 10^{-7} hPa. Im Unterschied zur PTB-Apparatur steht das Spektrometer nicht als Auffangbereich des Gasstrahls (Beam-Dump) zur Verfügung. Der Beam-Dump ist folglich eine separate

Baugruppe. Im Spektrometer wird eine Kombination aus Mehrkanalplatten, „MCP“, und Drahtanode „HEX-Anode“ als ortsauflösende Detektionseinheit verwendet. Der detaillierte Aufbau des Spektrometers und seiner Komponenten ist in Abschnitt „3.2 Aufbau und Funktion des COLTRIMS-Spektrometers“ dargestellt. Zur Überwachung der Zusammensetzung des Gasstrahls wird im Bereich der Molekularstrahlpräparation ein Quadrupolmassenfilter eingesetzt. Während dieser Überwachung werden keine Flugzeitmessungen in der Hauptkammer betrieben, da die Elektronen aus dem Ionisationsbereich des Quadrupolmassenfilters in die Hauptkammer eingestreut werden und sich mit echten Ereignissen überlagern. Der Druck während der Messungen liegt im Bereich zwischen 10^{-9} hPa und 10^{-8} hPa. Weitere technische Details können der Arbeit [32] entnommen werden.

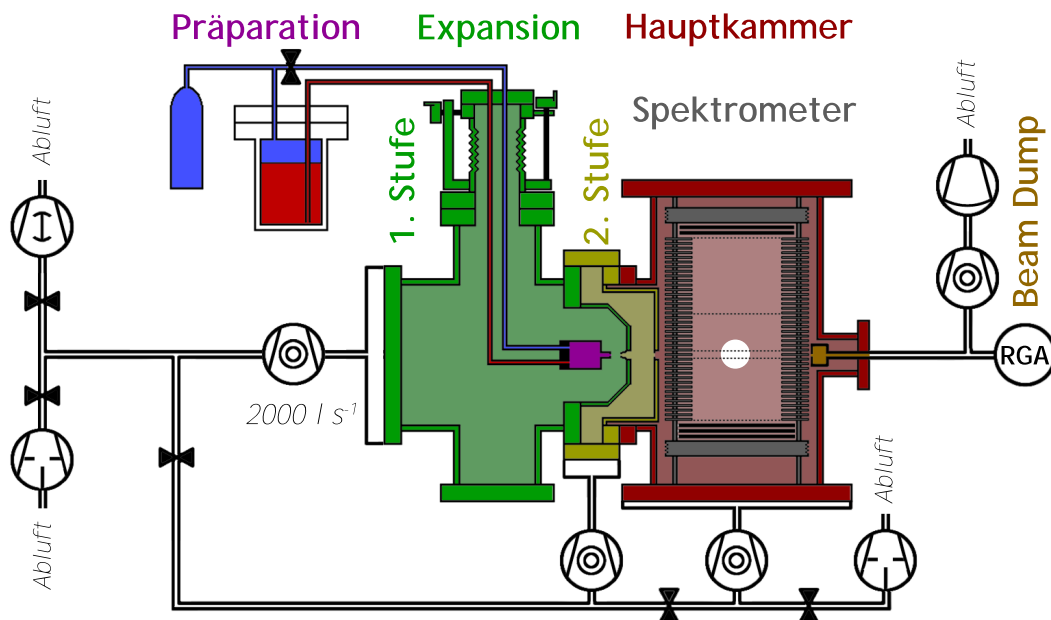


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten COLTRIMS-Aufbaus mit einzelnen Baugruppen. Das vierfach differentielle Vakuumsystem zur Umsetzung eines zweistufigen Überschallgasstrahls ist zu erkennen. Die Pumpensymbole repräsentieren hier lediglich das Funktionsprinzip, da während des Experimentes bis zu 8 Turbomolekularpumpen und eine Kryopumpe zum Erreichen der angestrebten Vakua eingesetzt werden. Die Bypassleitungen dienen der gleichmäßigen Be- und Entlüftung des Aufbaus via einer Roots-Pumpe. Der farbig ausgesparte Bereich innerhalb der Hauptkammer symbolisiert die einander gegenüberliegenden Anschlüsse von Strahlrohr des Beschleunigers und dem Strahlstromdetektor.

3.1 Datenaufnahme bei COLTRIMS

Dieser Abschnitt ist an die Arbeit von Nadine Neumann [46] angelehnt, da die Datenaufnahme ihrer Experimente hier analoge Verwendung findet. Während des Messbetriebes werden an die Detektionseinheiten Spannungen von einigen kV angelegt. Die Ausgangssignale des Detektors werden kapazitiv von dieser Hochspannung entkoppelt. Die Signale der Anodenenden, welche in Abbildung 3.2 mit (u, v, w) bezeichnet werden, sind in „Signal“ und „Referenz“ unterteilt. Via Pulstransformatoren werden diese voneinander subtrahiert. Die Differenzsignale und die Signale der Multikanalplatten werden im weiteren Verlauf unter Aufrechterhaltung von Signalform mit einem schnellen Spannungsverstärker (fast amplifier) verstärkt. Nach der Verstärkung findet die Umwandlung in NIM-Standard-Pulse statt. Diese Aufgabe wird von mehr als einem „CFD“ (Constant Fraction Discriminator) übernommen. Zur weiteren Verarbeitung werden die resultierenden NIM-Pulse in „Logical Fan in/Fan out“ (LF i/o)-Modulen geleitet. Die Zeitinformationen der NIM-Pulse werden von einem TDC mit einer Zeitauflösung von 25 ps erfasst und digitalisiert. Eine nachgeschaltete Koinzidenzlogik, bestehend aus „Gate and Delay Generatoren“ (GD) und "Quad Coincidence“ (QC)-Modulen, reduziert die Anzahl zufälliger Koinzidenzen. Die GD und QC sorgen für eine zeitliche Verzögerung der Signale, halten Gatter mit zeitlicher Beschränkung offen und kombinieren die Signale über logische UND- bzw. ODER-Verknüpfungen (AND/OR).

Bei der verwendeten Rückstoßion-Elektron-Koinzidenz wird aus dem Zeitsignal der Rückstoßionen ein elektronischer Erfassungszeitraum von $t_{\text{open}} = 10 \mu\text{s}$ geöffnet. Das Zeitsignal des früher eintreffenden Elektrons wird um etwa $t_{\text{delay}} = 2 \mu\text{s}$ verzögert. Die logische UND-Verknüpfung beider Signale liefert das Startsignal „Trigger“ zur Datenaufzeichnung. Diese erfolgt im List-Modus, wobei nur jene Ereignisse gespeichert werden, welche die Koinzidenzbedingung erfüllen. Die Verarbeitung der Daten seitens des Messrechners wird von der Software „COBOLD“ übernommen. Die Peripheriedaten Druck, Strahlstromstärke und Düsentemperatur dienen der Überwachung der Messbedingungen. Diese werden nicht vom Messrechner erfasst, sondern von den jeweiligen Messgeräten abgelesen und notiert. Eine schematische Zusammenfassung der vom Messrechner erfassten Detektorsignale ist im Flussdiagramm von Abbildung 3.2 gegeben.

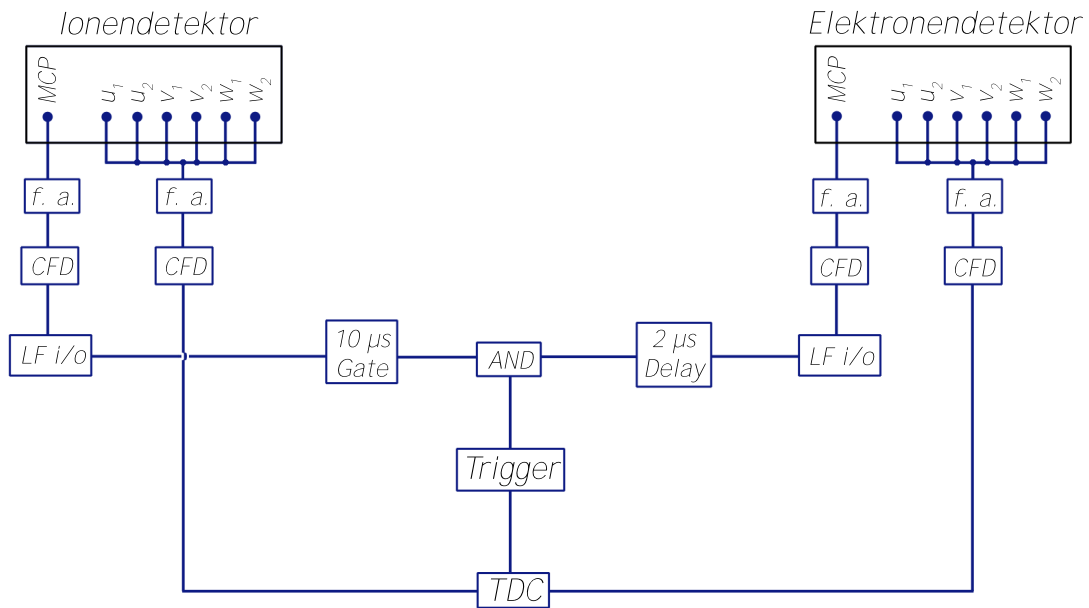


Abbildung 3.2: Flussdiagramm der eingesetzten Datenakquisition. f. a. = „fast amplifier“, CFD = „constant fraction discriminator“, LF = „logical fan in / fan out“. Entnommen aus [46] und entsprechend angepasst.

3.2 Aufbau und Funktion des COLTRIMS - Spektrometers

Vereinfacht besteht ein COLTRIMS-Spektrometer aus zwei gegenläufigen, blendenlosen Flugzeitspektrometern. In einem Flugzeitspektrometer werden die Flugzeiten der Elektronen gemessen, während im anderen die der Rückstoßionen ermittelt werden. Die jeweiligen Ausführungen der Impulsspektrometer unterscheiden sich innerhalb der COLTRIMS-Aufbauten je nach deren Einsatzgebiet. Molekülspektrometer grenzen sich beispielsweise von Atomspektrometern vor allem durch ihre Länge und die Stärke der eingesetzten elektrischen Felder voneinander ab. Die folgende Beschreibung des Impulsspektrometers konzentriert sich auf den Messaufbau für den Nachweis von molekularen Fragmentionen, den Rückstoßionen. Im Gegensatz zum Flugzeitspektrometer der PTB-Apparatur wurde das COLTRIMS-Spektrometer mit konstanten Feldern ohne Pulsung betrieben.

Ionische Fragmente von Molekülen weisen in der Regel wesentlich höhere Startimpulse auf als solche aus atomaren Reaktionen. Um diese Ionen vollständig auf den De-

tektor zu lenken, sind elektrische Felder mit Feldstärken von mehreren Volt pro Zentimeter nötig. Die Arbeitshypothese ist, dass bei den untersuchten Molekülen Fragmentationen mit einer Energie von bis zu 10 eV erzeugt werden und nachgewiesen werden müssen [1, 36].

Bei der individuellen Konstruktion des Spektrometers ist zu beachten, dass mit der Stärke des elektrischen Feldes die Länge der benötigten Beschleunigungsstrecke zur Beibehaltung der Flugzeit zunimmt. Geringere Flugzeit ist mit einer Verschlechterung der Impulsauflösung unter gleichen geometrischen Bedingungen verbunden. Somit ist ein Kompromiss aus der Länge der Beschleunigungsstrecke, der Impulsauflösung und der Stärke des elektrischen Feldes erforderlich. Um die optimale Konfiguration zu finden, werden die Trajektorien ionischer Fragmente unterschiedlicher Impulse, mit Hilfe der Software SimIon für verschiedene Spektrometer simuliert.

Anhand der Ergebnisse von SIMION Simulationen [56] wird das Spektrometer für die Ionendetektion mit einer Beschleunigungsstrecke der Länge $s = 40$ mm und einer Driftstrecke der Länge $s_{\text{ww-f}} = 80$ mm gefertigt, was der in Abschnitt 2.3 diskutierten McLaren-Geometrie entspricht. Wie dort bereits erwähnt, wird in der PTB-Apparatur hingegen ein Reflektron zur Zeitfokussierung eingesetzt. Aus Gründen besserer Ionentransmission weicht bei der PTB-Apparatur das eingestellte Verhältnis aus Beschleunigungs- und Driftstrecke von der McLaren-Geometrie ab.

Der Impuls der Sekundärelektronen ist der Gegenstand zahlreicher physikalischer Untersuchungen. Diese sind auch für Strahlenbiologische Anwendungen von großem Interesse, da die Sekundärelektronen selbst benachbarte Teilchen ionisieren oder sich an diese anlagern können und somit ebenfalls zu Doppelstrangbrüchen führen können. Dies ist jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die Elektronen werden lediglich zur Erzeugung eines Startsignals zur Flugzeitmessung der Ionen eingesetzt. Um eine Raumwinkelakzeptanz von 4π auch für Elektronen zu gewährleisten, wird das elektrische Feld mit einem Magnetfeld überlagert. Dies zwingt alle geladenen Teilchen auf Helixbahnen um die Spektrometerachse. Die Bahnradien der im Vergleich zu den Rückstoßionen viel leichteren Elektronen bleiben bei geeigneten magnetischen Flussdichten innerhalb der Abmessungen des Spektrometers, wodurch die volle Raumwinkelakzeptanz gewährleistet ist. Dieser Teil des Spektrometers besteht nur aus einer Beschleunigungsstrecke der Länge $s_e = 70$ mm.

Die mechanische Verwirklichung der Simulationsergebnisse ist in Abbildung 3.3 skizziert. Zunächst wird eine Stützkonstruktion, bestehend aus Keramikstangen mit

einem Durchmesser von 3 mm und einer aus den Simulationen bestimmten Mindestlänge, auf einem Montageunterbau verankert. Diese ist an vier zusätzlichen Stangen aus Edelstahl befestigt, welche in einen CF-Flansch der Größe DN-250 münden. Die Halterungen des HEX-Anoden-Detektionssystems nebst mechanischen Einrichtungen zur Vergrößerung der Steifigkeit sind ebenfalls daran befestigt.

In Abständen von je 5 mm sind Blenden auf die Keramikstangen aufgereiht. Diese bestehen aus Kupferblech der Stärke 0,5 mm mit quadratischer Grundfläche der Größe (115 mm × 115 mm), in welche mittig eine Öffnung von $d_{Cu} = 83$ mm eingebracht ist. Über die gesamte Beschleunigungsstrecke sind die einzelnen Blenden mittels einer 100 k Ω -Widerstandskaskade elektrisch miteinander verbunden. Das Anlegen einer elektrischen Spannung an den Enden des Spektrometers bewirkt somit die Ausbildung eines homogenen elektrischen Feldes. Für die Messungen wird dieses

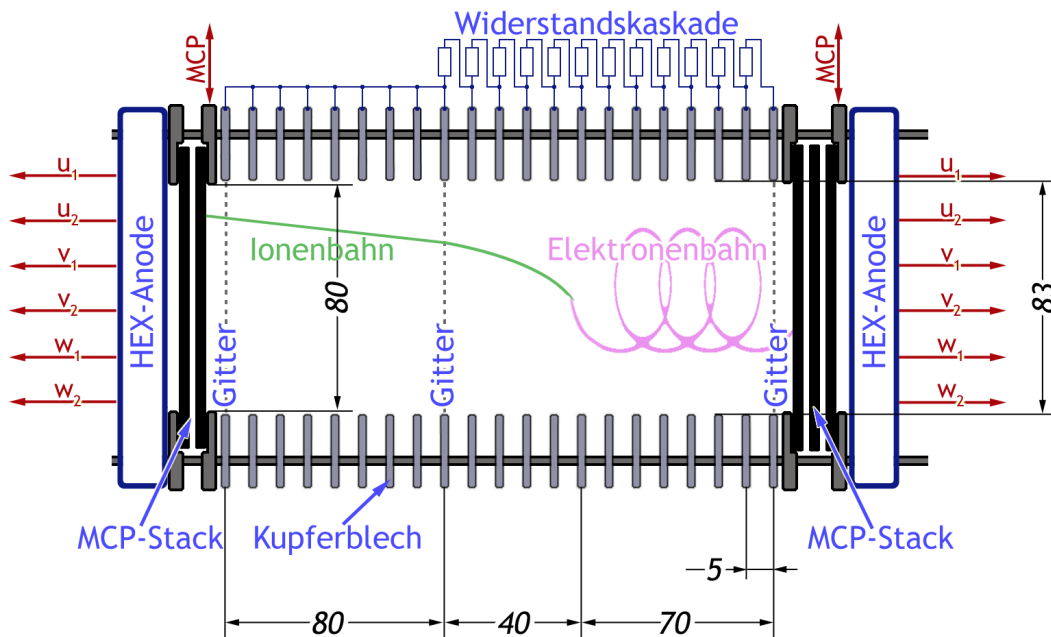


Abbildung 3.3: Die in mm bemaßte, nicht maßstabsgerechte, schematische Darstellung der COLTRIMS Methode. Die Strahlachse der ionisierenden Strahlung verläuft senkrecht durch die Abbildungsebene. Moleküle, welche die ionisierende Strahlung kreuzen, werden ionisiert und ggf. fragmentiert. Durch die angelegten elektrischen Felder werden die Reaktionsprodukte (Ionen und Sekundärelektronen) in Richtung der jeweiligen Detektoren gelenkt. Das Anlegen eines Magnetfeldes hindert niederenergetische Elektronen das Spektrometer zu verlassen. Somit erlangt der Detektor eine Winkelakzeptanz von 4π für Elektronen.

auf einen Wert von $|\vec{E}| = 6740 \text{ V/m}$ eingestellt. Um hohe Feldeingriffe von der Beschleunigungsstrecke in den Driftbereich des Spektrometers zu vermeiden, werden einzelne Abschnitte durch ein feinmaschiges Metallgitter der Maschengröße $250 \mu\text{m}$ mit einer optischen Transmission von 80% voneinander getrennt. Die einzelnen Maschen des Gitters fungieren als kleine elektrostatische Linsen und wirken sich nachteilig auf die Ortsauflösung für Rückstoßionen aus. Die Auflösung ist somit auf die Größe der Gittermaschen beschränkt.

Das HEX-Anoden-Detektionssystem besteht aus gestapelten Mehrkanalplatten, dem „MCP-Stack“, und einer Verzögerungsdrahtanode, auch „Delayline-Anode“ genannt [29]. Eine Mehrkanalplatte „MCP“ ist ein Zylinder aus porösem Glas. Im verwendeten Spektrometer hat dieser die geometrischen Abmessungen $d_{\text{MCP}} = 80 \text{ mm}$ und $h_{\text{MCP}} = 3 \text{ mm}$. Die Poren bzw. Kanäle durchziehen den Glaszylinder in seiner gesamten Höhe und haben einen Durchmesser d_{Kanal} zwischen typischerweise $10 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$ sowie eine Höhe von $h_{\text{Kanal}} = 3 \text{ mm}$. Sie bilden zu der Oberflächennormale der Deckfläche typischerweise einen Winkel von 0° bis 19° .

Das Verhältnis aus Summe aller Kanalöffnungen und Deckfläche des Glaszylinders wird als „open area ratio“ bezeichnet. Dieses nimmt üblicherweise Werte zwischen 50% und 70% an. Das Verhältnis von Kanallänge und -öffnung wird mit „L/D - Seitenverhältnis“ bezeichnet und liegt zumeist zwischen 40:1 und 60:1. Diese beiden Größen bilden ein Maß für die Nachweiseffizienz der Mehrkanalplatten.

Auf die Kanalwände ist Material mit geringer Austrittsarbeit für Elektronen aufgebracht. Die verbleibenden Deckflächen der MCP sind metallisch beschichtet. Um den Effekt der Ladungsverstärkung zu bewirken wird eine elektrische Spannung von 800 V bis 1400 V zwischen den beiden Deckflächen angelegt. Unterhalb dieses Spannungsbereichs werden keine Sekundärelektronen ausgelöst, oberhalb kann es zu Durch- bzw. Überschlägen der Spannung kommen.

Im verwendeten Spektrometer wird das MCP-Stack des Rückstoßionendetektors mit zwei Platten und das Stack des Elektronendetektors mit drei Platten bestückt. Am MCP-Stack des Rückstoßdetektors wird eine negative Spannung von 2200 V gegenüber Erdpotential angelegt. Das Ende des Spektrometers selbst weist eine Spannung von einigen 100 Volt gegenüber Erdpotential auf. Auf Grund der resultierenden Potentialdifferenz erfahren die Rückstoßionen eine Nachbeschleunigung. Die erlangte kinetische Energie der Ionen verrichtet die Austrittsarbeit von Elektronen aus den Kanalwänden. Die auftreffende Ladung wird um einen Faktor von etwa 10^3 verstärkt.

Durch die Stapelung mehrerer MCPs wird eine Verstärkung von bis zu 10^7 erzielt.

Nach dem Austritt aus der Rückseite des MCP-Stacks wird die Elektronenlawine mittels einer Spannung auf die Verzögerungsdrahtanode gelenkt. Diese besteht aus drei, in einem Winkel von 60° zueinander angeordneten Drahtebenen. Eine Drahtebene besteht aus zwei zueinander parallel verlaufenden Drähten gleicher Länge, dem Signal- und dem Referenzdraht. Zwischen beiden wird eine Spannung von 40 V bis 50 V angelegt. Die negative Ladungswolke induziert bevorzugt auf dem elektrisch positiven Signaldraht einen Spannungspuls. Dieser breitet sich vom Entstehungsort über der Drahtstrecke aus. Signalbreiten der Spannungspulse von 10 ns bis 15 ns werden auf Grund der räumlichen Ausdehnung der Ladungswolke erwartet. Daraus und aus der räumlichen Anordnung der Drahtebenen zueinander resultiert u. a. die Totzeit des Detektors. Die beiden Drähte werden in gleichem Maße durch äußeres Rauschen beeinflusst. Somit wird mittels Subtraktion der Signale von beiden Drähten die Laufzeiten der Spannungspulse extrahiert. Aus der Differenz beider Laufzeiten in je einer Drahtebene wird der Entstehungsort in der Ebene rekonstruiert.

3.3 Impulsrekonstruktion

Im Folgenden wird die Bestimmung der Anfangsimpulse aus den gemessenen elektrischen Signalen erläutert. Zunächst erfolgt durch Subtraktion der Laufzeiten $t_{i,j}$ die Berechnung der Detektionsorte (x_u, x_v, x_w) in der jeweiligen Drahtlage (u, v, w) nach

$$x_u = (t_{u;1} - t_{u;2}) \cdot u_{\text{scale}} \quad (3.1)$$

$$x_v = (t_{v;1} - t_{v;2}) \cdot v_{\text{scale}} \quad (3.2)$$

$$x_w = (t_{w;1} - t_{w;2}) \cdot w_{\text{scale}} + w_{\text{Offset}}, \quad (3.3)$$

wobei u_{scale} , v_{scale} und w_{scale} die jeweiligen Umrechnungsfaktoren zwischen den Signallaufzeiten in ns und den Positionen auf dem Detektor in mm repräsentieren. Wegen der dritten Drahtlage der verwendeten HEX-Anode ist der Detektionsort überbestimmt. Stimmen die Orte von zwei Drahtlagen nicht mit dem Ort auf der dritten Drahtlage überein, so wird dieser durch Addition eines Offsets w_{Offset} bis zur Übereinstimmung aller Detektionsorte verschoben.

Die Umrechnungsfaktoren u_{scale} , v_{scale} und w_{scale} besitzen infolge der Geometrie des Detektors und den daraus resultierenden unterschiedlichen Drahtlagen individuelle

Werte. Eine Möglichkeit zur Kalibrierung der Faktoren besteht in der Verwendung einer Lochblende mit bekannter Öffnung. Diese wird vor den Detektor montiert und mit einer radioaktiven Quelle, z. B. einem Alphastrahler, beleuchtet. Diese Art der Kalibrierung wurde an baugleichen Detektionssystemen mehrfach durchgeführt. Für die Kalibrierung des hier eingesetzten Spektrometers wird auf diese Erfahrungswerte zurückgegriffen. Die Verfahrensweise ist in Abschnitt „6.3 Methanol mit COLTRIMS“ erläutert.

Während der Messung werden in kurzen zeitlichen Abständen nacheinander auftretende Teilchen erwartet. Die von derartigen Ereignisfolgen an den Drahtenden ausgelösten Signale sind keinem der Detektionsorte eindeutig zuordenbar. Für die indirekte Zuordnung wird die Zeitsumme t_{sum} einer Drahtebene genutzt. Diese Konstante wird durch die Länge des Anodendrahtes und der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Signals auf diesem festgelegt. Aus den detektierten Signallaufzeiten werden die Summen der möglichen Pulscombinationen gebildet und mit der Zeitsumme verglichen. Weichen die Zeiten der Pulscombinationen weniger als 2 ns von der erwarteten Zeitsumme ab, so gelten Ort und Flugzeit als zugeordnet. Unsicherheiten hinsichtlich des Zeitpunktes des Auftretens des Pulses auf dem MCP t_{MCP} werden bei der Berechnung der Zeitsumme

$$t_{\text{sum}} = t_{i;1} + t_{i;2} - 2t_{\text{MCP}} \quad (3.4)$$

berücksichtigt.

Aus der Geometrie des HEX-Anoden-Detektionssystems folgt ein Versatz vom Koordinatensystem des Detektors zu den wirklichen, laborfesten Koordinaten. Da die Drahtlagen um einen fixen Winkel von 60° zueinander gedreht sind, lassen sich mittels einfacher geometrischer Überlegungen die Messdaten durch

$$X_{uv} = x_u \quad (3.5)$$

$$Y_{uv} = \frac{1}{\sqrt{3}}(x_u - 2x_v) \quad (3.6)$$

$$X_{uw} = x_u \quad (3.7)$$

$$Y_{uw} = \frac{1}{\sqrt{3}}(2x_w - x_u) \quad (3.8)$$

$$X_{vw} = x_v + x_w \quad (3.9)$$

$$Y_{vw} = \frac{1}{\sqrt{3}}(x_w - x_v) \quad (3.10)$$

in die Koordinaten X und Y des Laborsystems überführen. Die Redundanz der Mess-

signale wird genutzt, um die elektronischen Verluste der Zuleitungen auszugleichen. Dazu rekonstruiert ein Algorithmus aus den ankommenden Signalen die fehlenden Pulse. Die Detektionsorte jedes Ereignisses sind somit vollständig bestimmt.

Die Flugzeiten werden anhand der MCP-Signale bestimmt und müssen zunächst nicht weiter behandelt werden. In Abschnitt 2.3 ist die Gesamtflugzeit eines Ions gleich der Summe der Verweildauern innerhalb von Beschleunigungs- (t_b) und Driftstrecke ($t_{\text{ww-f}}$) gesetzt.

Die Gesamtflugzeit ist somit:

$$t_{\text{ges}} = -\frac{v_0}{a} + \sqrt{\frac{2as + v_0^2}{a^2}} + \frac{s_{\text{ww-f}}}{\sqrt{2as + v_0^2}}. \quad (3.11)$$

Für die Berechnung von p_z aus Gleichung (3.11) folgt eine Nebenrechnung, um t_{ges} in Abhängigkeit von p_z darzustellen. Gegeben ist die gleichmäßig beschleunigte Bewegung der Ionen entlang der z -Achse, welche mit

$$s = \frac{at_b^2}{2} + v_0 t_b + s_0 \quad (3.12)$$

beschreibbar ist. Ein eventueller Anfangsweg s_0 und somit die räumliche Ausdehnung der Entstehungsorte wird hier gleich Null gesetzt. Für den Startimpuls der Teilchen gilt:

$$p_0 = mv_0 = p_z. \quad (3.13)$$

Da die Beschleunigung in einem homogenen elektrischen Feld erfolgt, ist die Beschleunigungskraft gegeben durch

$$F = ma = \frac{qU}{d} = q|\vec{E}|, \quad (3.14)$$

wobei z in Richtung des homogenen elektrischen Beschleunigungsfeldes \vec{E} weist. Des Weiteren wird die verwendete McLaren-Geometrie des Spektrometers durch die Beziehung $s_{\text{ww-f}} = 2s$ berücksichtigt. Die Gleichung (3.12) kann unter Verwendung der Gleichungen (3.13) und (3.14) zu

$$ms = q|\vec{E}|\frac{t_b^2}{2} + p_0 t_b \quad (3.15)$$

umgeformt werden. Auflösen der Gleichung nach t_b liefert den Ausdruck

$$t_b = -\frac{p_0}{q|\vec{E}|} \pm \sqrt{\frac{p_0^2}{q^2|\vec{E}|^2} + \frac{s_{\text{ww-f}}m}{q|\vec{E}|}}. \quad (3.16)$$

Die Verweilzeit innerhalb des Driftbereiches wird, unter der Voraussetzung

$$p_0 \ll mv_{\text{End}}, \quad (3.17)$$

mittels

$$t_{\text{ww-f}} = \frac{s_{\text{ww-f}}}{v} = \frac{s_{\text{ww-f}}m}{q|\vec{E}|t_b} = \sqrt{\frac{s_{\text{ww-f}}m}{q|\vec{E}|}} \quad (3.18)$$

ausgedrückt. Das Aufsummieren der beiden Zeitbeiträge unter Anwendung der Bedingungen (3.17) und (3.13) ergibt für die Gesamtzeit

$$t_{\text{ges}} = \frac{-p_z}{q|\vec{E}|} + 2\sqrt{\frac{s_{\text{ww-f}}m}{q|\vec{E}|}}. \quad (3.19)$$

Die Auflösung der Gleichung (3.19) nach p_z liefert die gefragte Impulskomponente. Unter der Annahme, dass senkrecht dazu keine Kräfte auf die Ionen wirken und der Einfluss des anliegenden Magnetfeldes zu vernachlässigen ist, sind die Komponenten p_x und p_y des Anfangsimpulses der ionischen Fragmente aus der Bewegungsgleichung für die geradlinig gleichförmige Bewegung zu ermitteln. Infolge der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Molekularstrahls in x -Richtung entsteht ein Offset an der x -Komponente des Impulsvektors. Die Endgleichungen für die Bestimmung der Impulskomponenten lauten somit

$$p_x = \frac{m \cdot x}{t_{\text{ges}}} - v_{\text{jet}}m \quad (3.20)$$

$$p_y = \frac{m \cdot y}{t_{\text{ges}}} \quad (3.21)$$

$$p_z = 2\sqrt{q|\vec{E}|s_{\text{ww-f}}m} - q|\vec{E}|t_{\text{ges}}. \quad (3.22)$$

4 DNS - Bausteine als Gastarget

Eine der Herausforderungen dieser Arbeit ist die Präparation der in Abschnitt 1.2 vorgestellten Substanzen. Unter Präparation wird dabei das Überführen dieser Substanzen in die Gasphase mit anschließender Einbringung in ein Vakuum verstanden, mit dem Ziel, einen gerichteten Gasstrahl zu erzeugen. In diesem Kapitel wird auf die Grundlagen zur Erzeugung von Edelgas- und gemischten Überschallgasstrahlen eingegangen. Abschließend wird die experimentelle Umsetzung eines eigenen Präparationssystems vorgestellt.

Zur Erzeugung von Gasstrahlen sind verschiedene Verfahren wie aerodynamische Linse [64], Elektrospray [66], Effusivquelle [5] und der Überschallgasstrahl bekannt. In dieser Arbeit werden die Gase hauptsächlich in Form eines Überschallgasstrahls verwendet. Während Überschallgasstrahlen aus Edelgasen seit langem in verschiedenen Experimenten eingesetzt werden, gestaltet sich deren Erzeugung aus Mischsubstanzen ungleich schwieriger.

4.1 Grundlagen zur Erzeugung eines Überschallgasstrahls

Ausgangslage der Überschallgasstrahlpräparation sind zwei durch eine Öffnung vom Durchmesser $d_{\text{Düse}}$ miteinander verbundene Bereiche. Die Bereiche sind durch ihren Druck p_0 in Bereich 1 und p_R in Bereich 2 charakterisiert, wobei

$$p_0 \gg p_R. \quad (4.1)$$

Dem Medium innerhalb des Bereichs 1 wird eine Temperatur T_0 zugeordnet. Für die Temperatur T_R des Bereichs 2 soll $T_R \leq T_0$ gelten. Unter der Voraussetzung, dass

es sich um Druckbereiche unendlicher Ausdehnung handelt, bildet sich ein zeitlich konstanter Volumenstrom durch die Düse aus.

Ein Maß für die Beschaffenheit einer Gasströmung ist die Knudsen-Zahl Kn . Die Knudsen-Zahl ist definiert als der Quotient aus mittlerer freier Weglänge λ und geometrischer Dimension, die für die Strömung relevant ist [24]. Für Dünnwanddüsen ist die relevante geometrische Dimension der Durchmesser der Öffnung der Düse $d_{\text{Düse}}$ und die für kanalförmige Düsen ist die Länge des Kanals. Da in dieser Arbeit ausschließlich Dünnwanddüsen zum Einsatz kommen, ist Kn für diese Arbeit durch

$$Kn = \frac{\lambda}{d_{\text{Düse}}} = \frac{k_B T_0}{\sqrt{2} \sigma p_0 d_{\text{Düse}}}. \quad (4.2)$$

gegeben. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und σ der intermolekulare Streuquerschnitt der Teilchen des strömenden Mediums. Die Gasströmung wird je nach Größe von Kn in folgende Bereiche unterteilt:

$$Kn \geq 2 \rightarrow \text{freie Molekularströmung}, \quad (4.3)$$

$$Kn \approx 1 \rightarrow \text{Übergangsströmung und} \quad (4.4)$$

$$Kn \ll 1 \rightarrow \text{Kontinuumsströmung} \quad (4.5)$$

In einem ersten Ansatz sei $p_R = 0$ Pa gewählt. Genügen nun Bereich 1 und die Düsengeometrie der Knudsen-Bedingung für die Kontinuumsströmung, so expandiert das ausströmende Gas nach Verlassen der Düse adiabatisch. Auf Grund der adiabatischen Expansion kommt es zur Abkühlung des ausströmenden Gases. Die Abhängigkeit der Gastemperatur T_{Gas} vom Abstand l_{SSJ} von der Düse wird beschrieben durch

$$T_{\text{Gas}}(l_{\text{SSJ}}) = T_0 \cdot \left(\frac{l_{\text{ref}}}{l_{\text{SSJ}}} \right)^{2(\gamma-1)}. \quad (4.6)$$

Dabei ist

$$l_{\text{ref}} = a(\gamma) \cdot R_n \quad (4.7)$$

und wird als eine gasartabhängige Bezugslänge interpretiert [7]. Die Gasartabhängigkeit wird durch das Verhältnis γ der Wärmekapazitäten für konstanten Druck bzw. konstantes Volumen, den effektiven Radius der Düse $R_n \leq d_{\text{Düse}}/2$ und einen Formfaktor $a(\gamma)$ gegeben. Die Werte für $a(\gamma)$ sind in [3] für einige Größen von γ aufgelistet. Während der Expansion verrichtet die innere Energie Beschleunigungsarbeit an

4.1. GRUNDLAGEN ZUR ERZEUGUNG EINES ÜBERSCHALLGASSTRAHLS47

den Gasteilchen. Dabei nimmt die Teilchenanzahldichte mit zunehmendem Abstand zur Düse ab. Die Teilchenanzahldichte verhält sich gemäß

$$n(l_{\text{SSJ}}) = n_0 \left(\frac{l_{\text{ref}}}{l_{\text{SSJ}}} \right)^2. \quad (4.8)$$

Die sinkende Gasdichte bedingt die Absenkung der lokalen Schallgeschwindigkeit. Infolgedessen überschreitet die Geschwindigkeit der Gasteilchen die lokale Schallgeschwindigkeit in einem festen Abstand l_{DM} von der Düse. Das Verhältnis aus Geschwindigkeit eines Körpers und lokaler Schallgeschwindigkeit wird Mach-Zahl M genannt. Von einem Überschallgasstrahl wird gesprochen, wenn für die strahlbildenden Teilchen $M > 1$ gilt.

Die vorgenommene Idealisierung $p_{\text{R}} = 0$ Pa ist in den Experimenten nicht zu erreichen. In der Praxis ist p_{R} von Null verschiedenen. Je nach der Höhe von p_{R} wird der Überschallgasstrahl in den Fenn-Typ ($p_{\text{R}} < 1,33 \cdot 10^{-2}$ hPa) oder den Campergue-Typ ($1,33 \cdot 10^{-2}$ hPa $\leq p_{\text{R}} < 1,33$ hPa) unterschieden. In beiden Fällen verrichtet das expandierende Gas Arbeit gegen den Druck p_{R} des Restgases. Wird die Schallgeschwindigkeit des Restgases lokal überwunden, kommt es zur Ausbildung von sogenannten Schockwellenfronten. Diese Wellenfronten unterteilen sich in die „Mach-Scheibe“ und die seitlichen Schockwellenfront (eng. „Barrel Shock“). Die Mach-Scheibe wird durch die Teilchen gebildet, welche an der seitlichen Schockwellenfront reflektiert werden. Innerhalb der Schockwellenfronten bildet sich ein Bereich wechselwirkungsfreier Gasteilchen aus [7]. Diesen Raumbereich nennt man „Zone der Stille“¹. Ein Teil dieser wechselwirkungsfreien Teilchen werden durch Verwendung einer speziell geformten Blende [31], genannt Skimmer, aus der Zone der Stille extrahiert. Unterschreitet der Abstand des Skimmers von der Düse den Wert

$$l_{\text{DM}} = 0,67 \cdot d_{\text{Düse}} \cdot \sqrt{\frac{p_0}{p_{\text{R}}}}, \quad (4.9)$$

und durchstößt die Mach-Scheibe, so formen die geradlinig gleichförmig propagierenden Teilchen den Überschallgasstrahl. Dieser Vorgang ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

¹engl. zone of silence

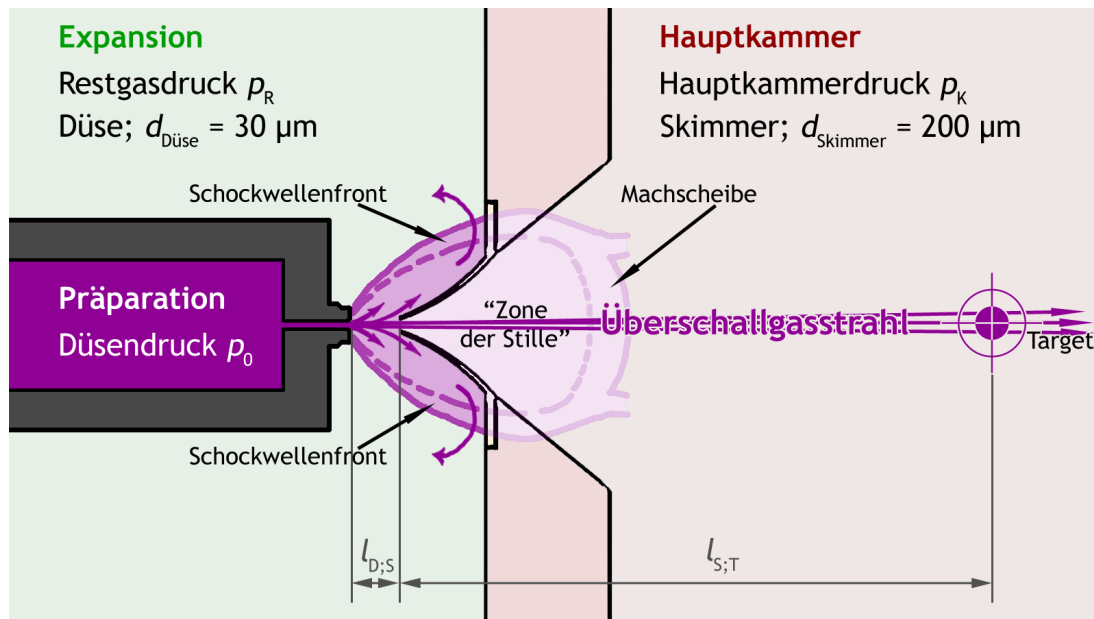


Abbildung 4.1: Schema der Erzeugung eines Überschallgasstrahls. Es findet eine adiabatische Expansion eines Gases mit Überdruck p_0 in einem Bereich mit niedrigerem Druck p_R statt. Dabei kommt es zur Ausbildung von Bereichen wechselwirkungsfreier Teilchen. Diese „Zone der Stille“ ist von Schockwellenfronten und der „Mach-Scheibe“ eingeschlossen. Wird die Mach-Scheibe durch einen Skimmer penetriert, so propagieren die Gasteilchen aus der Zone der Stille nahezu wechselwirkungsfrei und geradlinig gleichförmig heraus. Dies bildet den Überschallgasstrahl aus.

Wird die Quellregion des Gasstrahls als Punktquelle angenommen, siehe Gleichungen (4.6) und (4.8), so ist die Gasstrahlgeometrie nach dem Strahlensatz beschreibbar. Da die Position der Mach-Scheibe nach Gleichung (4.9) stoffunabhängig ist, ist auch der Abstand zwischen Düse und Skimmer als eine Konstante für alle zu verwendenden Stoffe gleich. Die Temperatur innerhalb des Gasstrahls sinkt auf Grund der adiabatischen Expansion. Dies hat zur Folge, dass Temperaturen im Bereich weniger Kelvin in der Zielregion² erreicht werden [62].

Im Vergleich zur effusiven Gasquelle zeigt die Geschwindigkeitsverteilung der strahlbildenden Teilchen der Überschallgasstrahlen nennenswerte Unterschiede. Die Gasteilchen effusiver Quellen sind mittels Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung beschreibbar, während bei einem Überschallgasstrahl der obere Teil der Geschwindigkeitskomponenten abgeschnitten wird, sodass die Breite der Geschwindigkeitsverteilung kleiner als die der Maxwell-Boltzmann-Verteilung ist. Diese Eigenschaft ist

²engl. „target“

wichtig für die COLTRIMS-Experimente, da die Geschwindigkeitsverteilung in die Unsicherheit des Impulses von Reaktionsprodukten eingeht. Die Information über die Unsicherheit wird aus der geometrischen Beschaffenheit von Düse, Skimmer und des sich einstellenden Restdrucks gewonnen.

4.1.1 Gemischte Gasstrahlen

Bisher wurden die theoretischen Grundlagen über die Präparation von Überschallgasstrahlen aus Edelgasen betrachtet. Diese Edelgasstrahlen werden mit Probensubstanzen gemischt. Zur Präparation gemischter Überschallgasstrahlen bieten sich „seeded“ und „entrained“ genannte Optionen.

Bei „entrained“ wird die Probensubstanz in einen bereits präparierten Trägergasstrahl aus Edelgasatomen eingebracht. Der Trägergasstrahl kreuzt beispielsweise den Gasstrahl einer zusätzlichen effusiven Quelle aus der Probensubstanz. Beim Kreuzen nimmt der Trägergasstrahl die Probensubstanz auf und transportiert diese. Effusivquellen haben den Nachteil, dass die Gasflussrate durch die Verdampfungsrate der Probensubstanz begrenzt ist [22]. Der Dampfdruck legt neben den geometrischen Abmessungen der Effusivdüse die Flussdichte der Probensubstanz fest. Darüber hinaus sind Trägergasquelle und Probenquelle so zueinander auszurichten, dass ein Überlapp der beiden Gasquellen entsteht.

Bei der Option „seeded“ wird die Probensubstanz vor dem Verlassen der Gasstrahldüse mit dem Trägergas vermischt. Es wird ein vorpräpariertes Stoffgemisch unter Hochdruck hergestellt und durch die Düse expandiert. Diese Methode erfordert eine Mischkammer innerhalb des Präparationssystems. Häufig wird dazu das Trägergas durch ein Flüssigkeitsreservoir durchflutet. Dabei löst sich die Probensubstanz in geringen Mengen im Trägergas. Aus dem so entstandenen Gasmisch wird ein Überschallgasstrahl präpariert. Die resultierende Probendichte ist vom Vermögen des Trägermaterials abhängig, die jeweilige Probensubstanz zu lösen.

In dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz gewählt. Das Flüssigkeitsreservoir und das Trägergas befinden sich in einem Druckgleichgewicht. Kurz vor Eintritt in die Mischkammer wird das Probenmaterial über ihren aktuellen³ Siedepunkt erhitzt. Die Mischkammer ist direkt mit der Düse verbunden, sodass das entstandene Stoffgemisch direkt als Überschallgasstrahl präpariert werden kann. Diese Methode wurde bereits

³Der Siedepunkt ist vom Druck abhängig.

von Campergue vorgeschlagen [7]. Die technische Umsetzung wird in Abschnitt 4.2 beschrieben. Diese Methode ist wegen der Verwendung eines Stoffgemischs vor der Erzeugung des Gasstrahls als „seeded“ einzuordnen. Die theoretischen Konzepte der „seeded“-Überschallgasstrahlen sind in [11], detailliert beschrieben.

Ein wesentliches Merkmal eines gemischten Gasstrahls ist, dass die Temperaturen der Bestandteile Trägergas und Probensubstanz sich während der Ausbreitung separat entwickeln. Unter der Voraussetzung $M_{\text{Träger}} < M_{\text{Probe}}$, wobei M_i die molare Masse der Komponente i symbolisiert, kommt es zu einer räumlichen Entmischung von Trägergas und Probensubstanz. Das schwerere Material bleibt nahe an der Ausbreitungsachse des resultierenden Gasstrahls. Die leichtere Komponente ummantelt den innen liegenden Strahl.

4.1.2 Dichte der Zielregion und Einzelstoßbedingungen

Die Wechselwirkungsquerschnitte von Elektronen mit Molekülen sind in der Größenordnung von 10^{-20} m^2 . Um in endlicher Zeit Messdaten mit statistischer Signifikanz erhalten zu können ist eine hohe Dichte der Zielregion nötig. Gleichzeitig muss diese Dichte klein genug sein, um Mehrfachstreuungen der Projektilteilchen mit den Gas-molekülen ausschließen zu können. Dies wird Einzelstoßbedingung genannt.

Streng genommen ist die Einzelstoßbedingung erfüllt, wenn das Projektil höchstens einen Streuprozess mit den Zielmolekülen eingeht und entstehende Reaktionsprodukte keine weiteren Wechselwirkungen erfahren. In der Praxis ergibt sich das notwendige Kriterium zur Erfüllung dieser Bedingung aus der Unsicherheit, mit welcher man Kollisionen der Teilchen untereinander erwartet. Mittels der mittleren freien Weglänge λ für die Stöße mit den Zielmolekülen wird die Einzelstoßbedingung formuliert.

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma_{\text{tot}}} \geq d_{\text{SSJ}} \quad (4.10)$$

Die Größe n ist die Teilchenanzahldichte im Gasstrahl, σ_{tot} der totale Streuquerschnitt und d_{SSJ} die Ausdehnung des Gasstrahls in der Bewegungsrichtung der Projektilteilchen. Aus Gleichung (4.10) ergibt sich

$$n \leq \frac{1}{d\sigma_{\text{tot}}(E_{\text{kin}})}. \quad (4.11)$$

Die Teilchenanzahldichte n kann aus dem Druckanstieg innerhalb des Beam-Dumps

und aus der Saugleistung der angeschlossenen Turbomolekularpumpe abgeschätzt werden. Ist λ viel größer als die Abmessungen des Wechselwirkungsbereiches, so ist die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstöße vernachlässigbar klein.

4.2 Präparation der Biomoleküle

Die Probensubstanzen liegen bei Zimmertemperatur in unterschiedlichen Aggregatzuständen vor. Zudem werden stabile Druckbedingungen benötigt, um eine möglichst konstante Flussdichte im Gasstrahl realisieren zu können. Um maximale Flexibilität bezüglich der Wahl und Verwendung der Probensubstanzen zu ermöglichen ist eine eigene Präparatoinseinrichtung entwickelt und konstruiert worden. Die Präparationseinrichtung wird in zwei Teilstrukturen unterteilt und in den Abschnitten „4.2.1 Proben- und Trägerversorgung“ sowie „4.2.2 Präparationslanze“ beschrieben.

4.2.1 Proben- und Trägerversorgung

Die Eigenentwicklung eines Proben- und Trägerversorgungssystems (PT-System) ist dadurch motiviert, Probensubstanzen unterschiedlicher Aggregatzustände einsetzen zu können. Das PT-System befindet sich unter atmosphärischen Bedingungen und ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Zur Vermeidung von chemischen Reaktionen zwischen Kunststoffen⁴ und den Probensubstanzen sind die Verbindungsrohre aus Edelstahl E-316L gefertigt und weisen einheitlich einen Innendurchmesser von $d_{\text{Rohr}} = 6$ mm auf. Die Ventile des PT-Systems sind ausnahmslos mit Metall gedichtet. Sowohl die Rohrleitungen als auch der Großteil der Ventile sind von der Firma Swagelok[®] bezogen. Zur Überwachung der Druckverhältnisse innerhalb des PT-Systems ist am gasführenden Rohr ein elektronischer Drucksensor der Maschinen Vertriebs GmbH ESSKA vom Typ „MagTrans“ angebracht [15]. Dieser ist in der Lage, Drücke von bis zu 1 MPa über dem Umgebungsdruck zu messen. Das „Reservoir“ besteht aus Quick-CF-100 (QCF) Vakuumkomponenten. In einen QCF-Blindflansch ist je eine Zuleitung zu einer Gasquelle und einem Flüssigkeitsreservoir eingebracht. Die Gaszuleitung hat ein offenes Ende, während die Flüssigkeitsleitung in ein Becherglas mit einem maximalen Fassungsvermögen von $V_{\text{Bgl}} = 250$ ml eintaucht.

⁴Experimente mit Gummidichtungen und Polyurethanschläuchen in Verbindung mit Pyrimidin führten zur Auflösung der Kunststoffe und einer schwarzen Verfärbung des Pyrimidins.

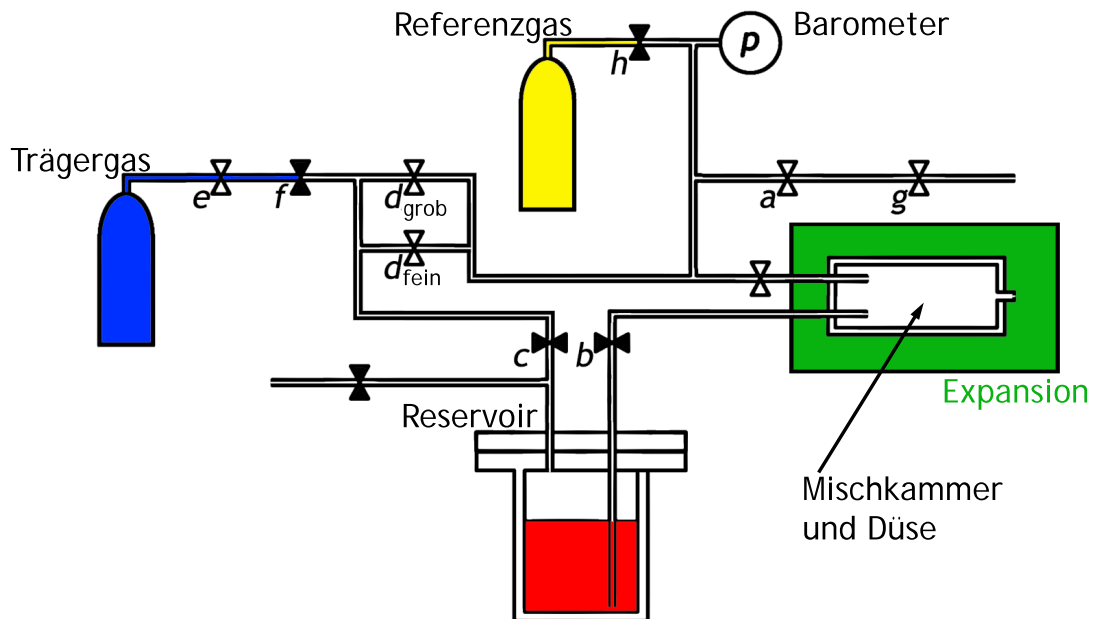


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des PT-Systems. Die in der Abbildung dargestellten Ventilstellungen entsprechen dem evakuierten Zustand. Zur Inbetriebnahme sind die für den jeweiligen Betriebsmodus zuständigen Ventile zu öffnen bzw. zu schließen. Detaillierte Angaben für die jeweils zu verwendenden Ventilstellungen sind in Abschnitt „4.2.3 Funktionsweise“ angegeben.

Durch Verwendung von Bechergläsern ist gewährleistet, dass zum Austausch von flüssigen Proben lediglich ein Tausch der Gläser durchzuführen ist. Verschluss wird das „Reservoir“ durch einen als Überwurf verwendeten, per Schweißnaht verschlossenen, QCF-Vorschweißflansch. Zur Halterung der Rohrleitungen, Ventile und des Reservoirs steht ein Gestell, bestehend aus 20×20 -item Profilen, zur Verfügung. Dadurch ist das PT-System baulich vom Experiment trennbar. Es besteht somit die Möglichkeit, das PT-System separat zu reinigen oder an anderen Experimenten mit Swagelok® kompatiblen Anschlüssen zu verwenden.

Das PT-System erlaubt verschiedene Betriebsmodi. Die Betriebsmodi werden je nach Verwendungszweck in Referenzgas, Trägergasstrahl und Molekularstrahl unterteilt. Gasförmige Substanzen können über die Anschlüsse „Trägergas“ und „Referenzgas“ in das System eingebracht werden. Dabei symbolisieren die Ventile „e“ und „h“ die Druckminderer für die jeweils verwendeten Gasquellen. Die Wahl eines von beiden Anschlüssen legt die gewünschte Methode zur Präparation fest. Gase, welche als „Trägergas“ angeschlossen sind, können sowohl in Form eines Überschallgasstrahls als

auch diffus in die Wechselwirkungszone eingelassen werden⁵, während Referenzgase ausschließlich in diffuser Form zugeführt werden. Die diffuse Zuführung wird als Referenzgasmodus bezeichnet und vorzugsweise für Edelgase in Kleinstmengen oder für den Direktvergleich in der Massenauflösung⁶ zwischen diffuser Verteilung und Überschallgasstrahl genutzt. Die Mischung von Trägergasstrahl und Molekularstrahl ist durch geeignete Ventilstellung von d_{fein} einstellbar. Detailliertere Informationen bezüglich Betriebsmodus und Ventilstellung sind in Abschnitt „4.2.3 Funktionsweise“ gegeben.

4.2.2 Präparationslanze

Der Übergang des PT-Systems hin zur Präparationslanze, siehe Abbildung 4.3, ist durch je einen Swagelok[®] Adapter für die Gas- und Flüssigkeitsleitung realisiert. Der Adapter wird benötigt, da die Edelstahlrohre innerhalb der Präparationslanze nur einen Außendurchmesser von $d_{\text{Rohr}} = 4$ mm aufweisen. Die Rohrdurchführungen sind in einen CF-63 Flansch eingeschweißt. Vakuumseitig ist ein Sockel aus Aluminium mit dem Flansch verschraubt. Der Sockel dient als Halterung für ein Aluminiumrohr der Länge $l = 630$ mm⁷ und mit Durchmesser $d_{\text{Al-Rohr}} = 50$ mm. Zur Verwendung innerhalb der COLTRIMS Apparatur wurde das Aluminiumrohr durch ein L-förmiges Gestell aus 20×20 -item Profilen ersetzt. Diese Modifikation ist notwendig, da die gegebene Anordnung eine Montage der Zuleitung im 90° Winkel zur resultierenden Richtung des Gasstrahls erfordert. Unabhängig von der Form der Halteeinrichtung befindet sich an deren Ende die zur Erzeugung des seeded-Überschallgasstrahls benötigte Mischkammer mit angeschlossener Düse. Die theoretischen Grundlagen sind in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels beschrieben. Eine geeignete Düse ist von der Goethe Universität-Frankfurt erhältlich und hat einen Durchmesser von $d_{\text{Düse}} \approx 30$ μm . Die Mischkammer dient gleichzeitig als Düsenhalterung. Gefertigt wurde die Mischkammer aus Kupfer. Dadurch ist erreicht, dass die Schraubverbindung zwischen Düse und Mischkammer vollständig dichtet und ein Innendruck von bis zu 0,8 MPa ausschließlich durch die Düsenöffnung abgebaut wird.

⁵Als diffuses Einlassen wird das Einstellen eines Drucks in der Wechselwirkungskammer ohne Zuhilfenahme von Düsen o. ä. bezeichnet, z. B. durch Verwendung eines Regelventils.

⁶Um zu gewährleisten, dass sich zwischen beiden Präparationsmodi kaum Unterschiede in den Flugzeitsignalen zeigen.

⁷Was zur Namensgebung „Lanze“ führt.

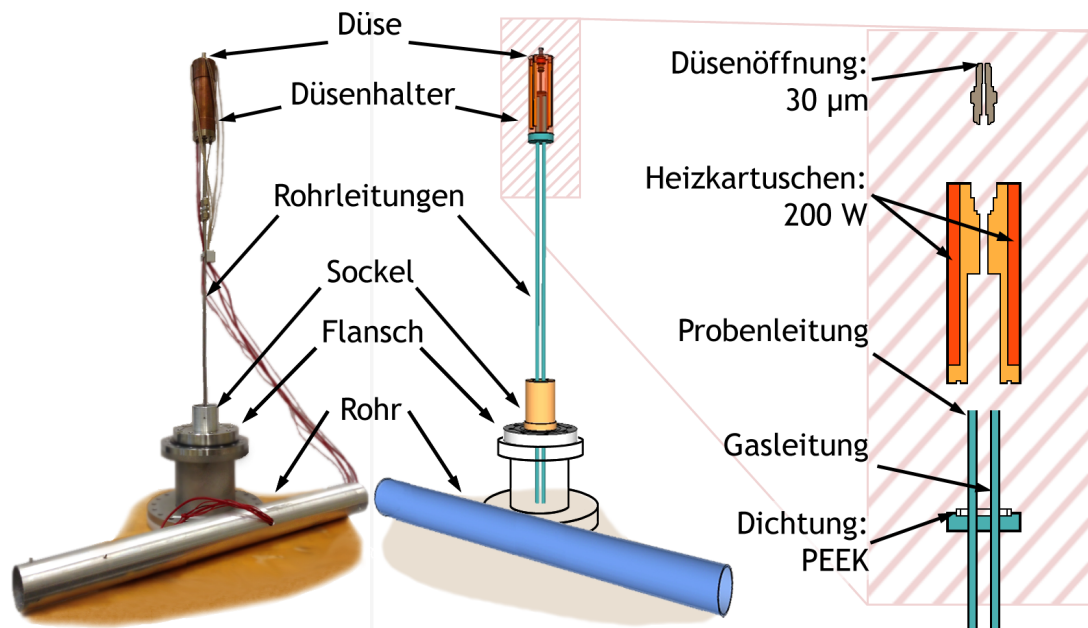


Abbildung 4.3: Die Probenpräparationslanze. Die linke Seite zeigt ein Foto mit der Lanze im ausgebauten Zustand. In der Mitte wurde eine schematische Darstellung eingezeichnet, um die einzelnen Baugruppen zu verdeutlichen. Am rechten Bildrand ist die „Düsenregion“ vergrößert schematisch dargestellt. Zusätzlich sind einige Eckdaten von Düse und deren Halterung eingetragen.

Um unter diesen Druckbedingungen die Probensubstanzen für den Einsatz als Überschallgasquelle in die Gasphase überführen zu können, werden diese über ihren momentanen Siedepunkt erhitzt. Zu diesem Zweck sind in die Wände der Mischkammer 3 Heizkartuschen der Firma RS-Elektronik eingebaut. Die Leistung der einzelnen Heizkartuschen beträgt 200 Watt. Um die Temperatur der Mischkammer überwachen zu können, wird ein Pt-100 Widerstandsthermometer in 4-Punkt Konfiguration eingesetzt. Die Versorgung der Heizkartuschen erfolgt durch einen Drehtransformator der Thalheimer Transformatorenwerke. Mit diesem Trafo ist es möglich, Wechselspannungen verschiedener Amplituden zu erzeugen, wodurch sich jede beliebige Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis zu $\vartheta_{\text{Düse}} = 250 \text{ °C}$ erreichen lässt. Die erreichte Endtemperatur schwankt um $\Delta T = \pm 1,5 \text{ K}$. Diese Temperaturschwankungen sind durch die Spannungsschwankungen des Netzanschlusses verursacht und könnten durch Nutzung einer unterbrechungsfreien Steckdose fast vollständig unterbunden werden. Die gesamte Einrichtung der Präparationslanze ist zur Feinjustierung an einem *xyz*-Manipulator der Firma Vacom montiert und kann um $\pm 5 \text{ mm}$ entlang der Achsen in der Flanschebene und bis zu 50 mm entlang der Strahlrichtung bewegt werden.

4.2.3 Funktionsweise

Die Funktionsweise wird anhand der Präparation eines Molekularstrahls aus einer Flüssigkeit aufgezeigt, beschrieben und erklärt. Die im Folgenden auftretenden Bezeichnungen von Ventilen beziehen sich auf Abbildung 4.2.

In der Ausgangslage der Präparation ist die Mischkammer bereits auf die gewünschte Endtemperatur aufgeheizt. Das Ablassventil sowie die Ventile „b“, „c“, „e“ und „h“ sind geschlossen; alle anderen Ventile sind dagegen vollständig geöffnet. Das PT-System ist evakuiert und das „Reservoir“ ist geöffnet. Die Probenflüssigkeit wird in ein Becherglas gegeben, welches derart in das Reservoir eingebracht wird, dass die Öffnung der Flüssigkeitsleitung unter dem Flüssigkeitsspiegel des Becherglases liegt. Das Reservoir wird über ihre QCF-Verbindung fest verschlossen und das Ventil „c“ wird geöffnet, um die Probenflüssigkeit von atmosphärischen Einflüssen, wie z. B. Luft und Wasser, fernzuhalten. Nach kurzer Zeit wird das Ventil der Flüssigkeitsleitung „b“ zur Evakuierung geöffnet.

Nun wird zunächst ein Trägergasstrahl präpariert. Dazu werden die Ventile „a“ und „g“ geschlossen, um einen Überdruck in der Hauptkammer zu vermeiden. Am Druckminderer „e“ wird der Prozessdruck der Präparation eingestellt und anschließend wird das Absperrventil „f“ geöffnet. Über den Drucksensor „p“ kann nun das Anwachsen des Drucks innerhalb des PT-Systems beobachtet werden. Ist der Druck im Trägergas-system aufgebaut, wird zunächst Ventil „d_{grob}“ vollständig geschlossen. Anschließend erfolgt eine schrittweise Schließung des Dosierventils „d_{fein}“.

Unterschreitet die Öffnung des Ventils einen kritischen Punkt, wird der Druckabfall in der Düse über die Flüssigkeitsleitungen ausgeglichen. Über die Flüssigkeit des Reservoirs bildet sich eine Druckdifferenz aus. Infolge dieser Druckdifferenz bewegt sich das flüssige Probenmaterial in Richtung der Düse. Erreicht die Flüssigkeit die vorgeheizte Mischkammer, siedet sie, wodurch in der Mischkammer ein Mischgas aus Probensubstanz und Trägergas entsteht. Die Druckanzeige der Expansionskammer ändert sich mit dem Eintritt des Probenmaterials in die Expansionskammer schlagartig. Wird „d_{fein}“ weiter geschlossen, so gelangt immer mehr Probenmaterial in die Mischkammer und das Mischungsverhältnis von Trägergas zu Probensubstanz wird zu Gunsten der Probensubstanz verschoben. Durch vollständige Schließung des „d_{fein}“ wird ein Gasstrahl ohne Trägergasanteile erzeugt. Die Probenmaterialanteile werden durch die Öffnung des Dosierventils abgeschaltet. Durch Spülung mit Trägergas ist die Prä-

paratioinseinrichtung innerhalb weniger Minuten für den Einsatz anderer Substanzen verfügbar. Zum Tausch der Probensubstanz wird das System in den Ausgangszustand zurückversetzt.

Tabelle 4.1: Ventilstellungen für Präparationseinrichtung in den verschiedenen Betriebsmodi. Die Zahlen symbolisieren die Stellungen der Ventile, wobei 0 für geschlossen und 1 für vollständig geöffnet steht.

Modus	a	b	c	d _{grob}	d _{fein}	e	f	g	h
Ref.	1	0	0	0	0	0	0	1	1
Träger.	0	0	0	1	0	1	1	0	0
Mol.	0	1	1	0	<0,1	1	1	0	0
Vac.	1	1	1	1	1	0	1	1	0

5 Charakterisierung der PTB - Apparatur

Vor der Inbetriebnahme einer neuen Apparatur ist es sinnvoll, diese auf die möglichen systematischen Fehlerquellen hin zu untersuchen. Dazu werden die Flugzeitspektren bekannter Substanzen gemessen, bezüglich ihrer Konsistenz analysiert und mit existierenden Daten verglichen. Dieser Prozess wird Charakterisierung genannt und ist in diesem Kapitel beschrieben.

Der erste Abschnitt beschreibt die aus den geometrischen Gegebenheiten resultierenden Eigenschaften des als „Wechselwirkungsvolumen“ bezeichneten Raumbereiches. Da Form und Position des Elektronenstrahls maßgeblich diese Eigenschaften beeinflussen, wird in diesem Abschnitt auch darauf eingegangen. Neben dem geometrischen Profil des Elektronenstrahls ist auch dessen Energie ein wichtiger experimenteller Parameter. Daher wird die Messung dieser Größe in einem weiteren Abschnitt beschrieben.

An der PTB-Apparatur ist man in der Lage, die Zeitpunkte zwischen dem Auslösen eines Elektronenstrahlpulses und Starten der Analyse frei zu wählen. Die Wahl dieser Zeitpunkte beeinflusst ebenfalls die Messergebnisse. Diese Abhängigkeit wird im Abschnitt „5.3 Flugzeitnullpunkt“ untersucht.

Nach der Untersuchung der experimentellen Gegebenheiten wird im anschließenden Abschnitt die Kalibrierung der gesamten Apparatur anhand von Messungen mit Edelgasen und Wasserstoff durchgeführt. Aus diesen Messungen ergeben sich Schlussfolgerungen bezüglich der Nachweiseffizienz des verwendeten Ionendetektors. Diese werden im letzten Abschnitt des Kapitels dargestellt.

5.1 Wechselwirkungsvolumen

Das Schnittvolumen zwischen Elektronen- und Gasstrahl wird als die „Wechselwirkungszone“ bezeichnet. Innerhalb der Wechselwirkungszone finden Anregung, Ionisation und Fragmentation der in ihr befindlichen Moleküle statt.

Bei COLTRIMS wird die räumliche Position von Ionenstrahl und Gasstrahl an Hand des „Ortsbilds“ bestimmt. Bei einem Ortsbild handelt es sich um die orts aufgelöste Abbildung der Ionen nach Ionisation. Die verwendete Datenakquisition (Vergleiche Abschnitt „3.1 Datenaufnahme bei COLTRIMS“) und die Abwesenheit einer Blendengeometrie ermöglichen die Abbildung aller erzeugten Fragmentionen auf den Detektor. Somit verbleibt als systematische Fehlerquelle nur die Detektionseffizienz der verwendeten Mehrkanalplatten (MCPs). Diese ist für Edelgase in der Arbeit von [37] untersucht. Eine Literaturrecherche für die Werte der verwendeten Probensubstanzen verlief ergebnislos. Es wird daher angenommen, dass die Nachweiseffizienz im wesentlichen von der Energie, der Masse und der Ladung der Ionen abhängt. Ein atomares Ion wird demnach eine ähnliche Nachweiswahrscheinlichkeit haben wie ein Molekulation mit gleicher Ladung und Masse.

Bei dem verwendeten Flugzeitspektrometer der PTB-Apparatur besitzt ein bestimmter räumlicher Bereich besondere Relevanz. Nur die in diesem räumlichen Bereich befindlichen Ionen können in das Spektrometer gelangen. Dieser Bereich wird als „Abzugszone“ bezeichnet und ist in Abbildung 5.1 mit gelber Farbe markiert. Die räumliche Ausdehnung der Abzugszone ist durch die Maße in Abbildung 5.1 gegeben¹. Das Volumen der Abzugszone hat eine zylindrische Form und ergibt sich aus dem Durchmesser der Eintritts- und Austrittsöffnung von jeweils $d_{\text{Blende}} = 4 \text{ mm}$ sowie deren Abstand $h_{\text{Blenden}} = 8 \text{ mm}$:

$$V_{\text{Abzugszone}} = \left(\frac{\pi}{4} (4 \cdot 10^{-3})^2 \times 8 \cdot 10^{-3} \right) \text{ m}^3 = 1,005 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3. \quad (5.1)$$

Innerhalb dieses Volumens müssen sich Gasstrahl und Elektronenstrahl kreuzen. Der Eintritt des Überschallgasstrahls in die Abzugszone erfolgt durch die Öffnung einer ringförmigen Platte. Der Eintritt des Elektronenstrahls erfolgt senkrecht zu den Flächennormalen zwischen der Eintritts- und der Austrittsplatte. Die beiden Platten ar-

¹Anmerkung: Die Maße waren dem Handbuch nicht zu entnehmen. Diese sind vor Einbau des Spektrometers durch Messen mit einer Schieblehre aufgenommen worden.

beiten während des Messbetriebes als Plattenkondensator. An die Austrittsblende wird mit einer Rate von 20 kHz eine gepulste Rechteckspannung $U = -350 \text{ V}$ gegenüber Erdpotential angelegt. Die Dauer der Rechteckpulse beträgt $3 \mu\text{s}$. Ionen innerhalb der Abzugszone werden während dieser Zeitspanne in Richtung der Austrittsblende hin beschleunigt. Nur Teilchen, die sich innerhalb eines „sichtbaren Volumens“ befinden, gelangen zum Detektor. Der Elektronenstrahl ist mit gleicher Rate derart gepulst, dass die Elektronenpulse das sichtbare Volumen im feldfreien Zustand durchlaufen. Inwieweit Elektronenpuls und Abzugspuls synchron ausgelöst werden ist in Abschnitt 5.3 betrachtet.

Nicht alle Ionen, die in der Abzugszone produziert werden, können auf den Detektor abgebildet werden. Der detektierbare Bereich innerhalb der Abzugszone wird im weiteren Verlauf als „sichtbares Volumen“ bezeichnet. Die Auswirkungen der geometrischen Ausgestaltung des sichtbaren Volumens und die sich daraus ergebenden Konsequenzen auf die Nachweiswahrscheinlichkeit des gesamten Spektrometers werden im Folgenden beschrieben. Die Flugzeiten und Bahnen möglicher Fragmentionen werden mit Hilfe des Programms SimIon simuliert [55].

Neben der Geometrie der ionenoptischen Linse und Ablenkeinrichtung spielen die an ihnen angelegten Spannungswerte eine wichtige Rolle. Es handelt sich um die in

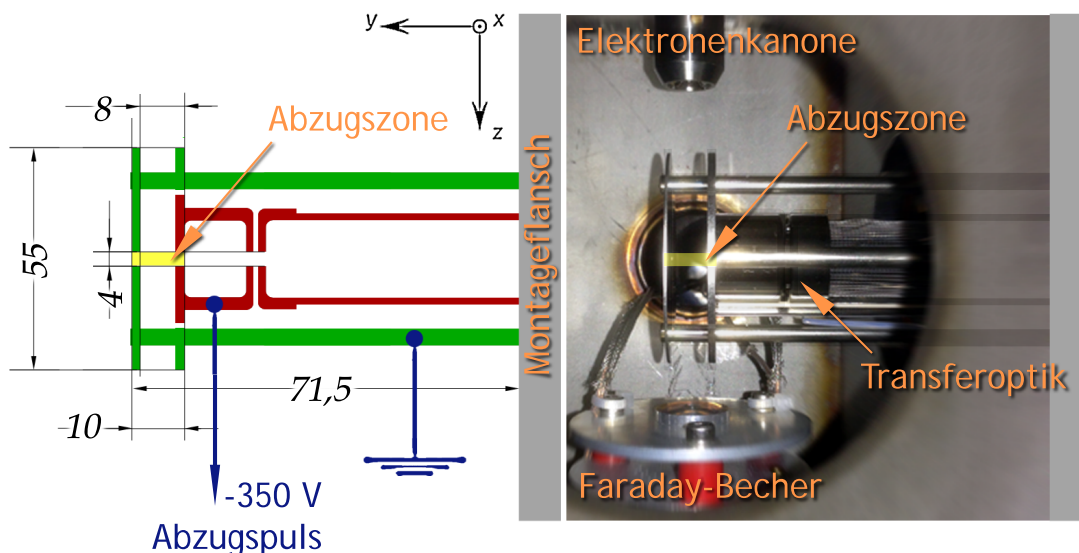


Abbildung 5.1: In der Zeichnung auf der linken Seite sind die Maße (in mm) und die elektrischen Verschaltungen der Komponenten eingetragen. Auf der rechten Seite der Abbildung befindet sich ein Foto der Abzugszone. Die Konturen des Querschnitts der Komponenten sind farblich unterlegt und beschriftet.

Abschnitt 2.2 eingeführten Spannungswerte, welche im Vorfeld auf die Werte $U_{\text{Lens}} = 1000 \text{ V}$, $U_{x\text{-Pos}} = -2050 \text{ V}$, $U_{y\text{-Pos}} = -1500 \text{ V}$, $U_{\text{RTD}} = -995 \text{ V}$ und $U_{\text{RFL}} = 0 \text{ V}$ für maximale Ionentransmission eingestellt wurden. Diese Spannungswerte werden als Parameter in der Simulation verwendet.

Des Weiteren wird in den folgenden Betrachtungen angenommen, dass der Elektronenstrahl das sichtbare Volumen vollständig ausleuchtet. Somit kann der Entstehungsort der Ionen in den Simulationen frei gewählt werden. Dies wird genutzt, um den Einfluss des Entstehungsortes der Ionen auf die Flugzeit und Nachweiswahrscheinlichkeit zu ermitteln. Es wird im ersten Ansatz von ruhenden Teilchen der Masse $m = 1 \text{ u}$ ausgegangen, welche zum Zeitpunkt $t = 0$ über die Abzugszone mit den Abmessungen

$$(x, y, z) = ([0 \text{ mm}; 5 \text{ mm}], [0 \text{ mm}; 10 \text{ mm}], [0 \text{ mm}; 5 \text{ mm}]) \quad (5.2)$$

verteilt sind, siehe Abbildung 5.2. Das Zentrum der Abzugszone liegt bei

$$(x, y, z) = (2,5 \text{ mm}; 2,5 \text{ mm}; 2,5 \text{ mm}). \quad (5.3)$$

Die Simulation erfolgt mit einem Rasterabstand von $0,1 \text{ mm}$ in den drei Koordinaten. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Entlang der x, z -Achse ist ein Rechteckprofil der Flugzeiten zu sehen. Die Basislinie des Rechteckprofils liegt bei $t = 345 \text{ ns}$. Diese Zeitspanne benötigen die Teilchen, die Wand der Austrittsblende des Kondensators zu erreichen. Die Teilchen, die auf die Wand der Austrittsblende treffen, stehen der Detektion somit nicht mehr zur Verfügung. Die Oberkante des Rechteckprofils liegt bei $t = 1361 \text{ ns}$. Diese Zeitspanne benötigen die Teilchen um den Teilchendetektor zu erreichen.

Entlang der y -Achse ergibt sich um den Mittelpunkt des Kondensators ein unsymmetrischer Verlauf der Flugzeiten. Abbildung 5.2 ist zu entnehmen, dass nur die vom Bereich $1,2 \text{ mm} \leq x, z \leq 3,8 \text{ mm}$ und $0 \text{ mm} \leq y \leq 8 \text{ mm}$ startenden Teilchen den Detektor erreichen. Die fehlenden 2 mm entsprechen der Verlängerung des Wegs in die Öffnungen Eintritts- und Austrittsblende hinein. Diese Bereiche sind vom Elektronenstrahl abgeschattet und stehen als Wechselwirkungszone nicht zur Verfügung. Für ruhende Teilchen ergibt die Größe des sichtbaren Volumens:

$$V_{\text{sichtbar}} = 0,425 \times 10^{-7} \text{ m}^3. \quad (5.4)$$

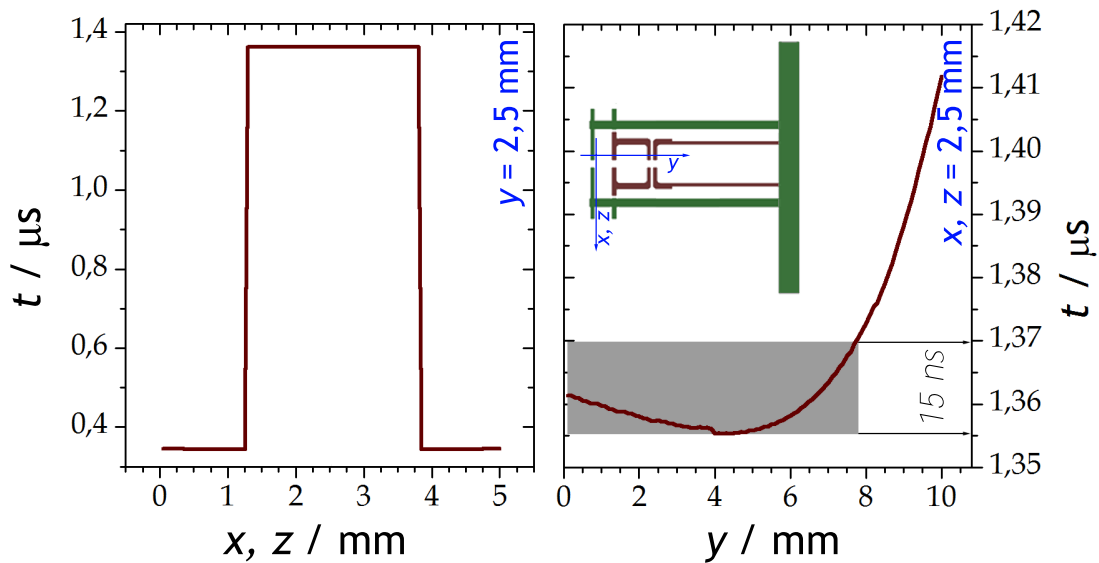


Abbildung 5.2: Simulation der Flugzeiten ruhender, einfach geladener Teilchen der Masse $m = 1$ u in Abhängigkeit von der Koordinate des Startpunktes. Für das linke Diagramm gilt $y = 2,5$ mm, für das rechte $x, z = 2,5$ mm. Im linken Diagramm sind keine Einflüsse des Entstehungsortes auf die Flugzeit detektierbarer Ionen zu erkennen. Dagegen zeigt das rechte Diagramm eine Änderung der Flugzeit von bis zu 15 ns. Der grau hinterlegte Bereich im rechten Diagramm symbolisiert den betreffenden Raumbereich innerhalb des sichtbaren Volumens, in dem diese Änderung bzgl. der Flugzeit auftritt.

Das Verhältnis der Volumina (5.4) und (5.1) ist

$$\frac{V_{\text{sichtbar}}}{V_{\text{Abzugszone}}} = 0,423. \quad (5.5)$$

Somit entspricht das sichtbare Volumen für ruhende Teilchen 42,3% des Volumens der Abzugszone. Des Weiteren folgt aus den in Abbildung 5.2 beschriebenen Simulationen, dass die Flugzeiten ruhender Teilchen je nach Entstehungsort um ca. 15 ns voneinander abweichen können.

In der Realität ruhen die Teilchen nicht. Sie haben eine je nach Art der Wechselwirkung eine von Null verschiedene kinetische Energie, die von der temperaturabhängigen thermischen Anfangsenergie überlagert wird. Bei Verwendung des Überschallgasstrahls wird nach den Vorüberlegungen in Abschnitt 4.1 eine Temperatur des Gasstrahls von $T \approx 10$ K erwartet, die der mittleren kinetischen Energie von etwa 1/1150 eV entspricht. Bei einem diffusen Gasstrahl liegt das Gas im thermi-

schen Gleichgewicht mit seiner Umgebung vor und besitzt eine mittlere kinetische Energie von etwa $1/40$ eV. Da diese thermischen Beiträge zur kinetischen Energie der Fragmentionen sehr klein sind, kann deren Einfluss auf die Peakformen vernachlässigt werden.

Aus den Vorüberlegungen zur Coulomb-Explosion in Abschnitt 1.1 werden bei einer Bindungslänge von 100 pm kinetische Energien der Fragmentionen von bis zu 10 eV erwartet. Um abzuschätzen, inwieweit ein solcher Energieübertrag die Nachweiswahrscheinlichkeit der Ionen beeinflusst, wird die Simulation von Ionen mit einer von Null verschiedenen kinetischen Energie am Ort $x, z = 2,7$ mm und $y = 2,5$ mm durchgeführt. Den Ionen werden zum Startzeitpunkt kinetische Energien zwischen 10 meV und 10 eV zugewiesen. Zusätzlich wird der Emissionswinkel zwischen 0° und 360° im Abstand von 1° variiert. Die Ergebnisse dieser Simulation für Ionen der Masse $m = 1$ u bilden die untere Grenze für die Nachweiswahrscheinlichkeiten aller Ionenmassen und sind in Abbildung 5.3 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Ausdehnung des sichtbaren Volumens abhängig von der kinetischen Energie der zu detektierenden Ionen ist.

Für verschiedene Massen werden Unterschiede in der Flugzeit zwischen Vorwärts- und Rückwärtsemission der Fragmente erwartet, da das verwendete Reflektron nicht auf maximalen Zeitfokus sondern auf maximale Transmission der Wasserstoffionen eingestellt ist (Siehe Abschnitt 2.2). Die zeitliche Differenz $\Delta\tau$ ist in Abbildung 5.4 gegen die kinetische Energie des jeweiligen Fragmentes eingetragen. Diese Abhängigkeit lässt sich durch eine Funktion der Form

$$\Delta\tau[\text{ns}] = Ca\sqrt{E_{\text{kin, init}}[\text{eV}]} \quad (5.6)$$

beschreiben. Dabei ist Ca eine Konstante, die vom Verhältnis m/q der Masse zur Ladung des Fragments abhängt. Die Simulationen ergeben, dass Ca in guter Näherung durch die folgende Funktion beschrieben werden kann:

$$Ca = 8,66\sqrt{m/q[\text{u/e}]} \quad (5.7)$$

Daraus folgt, dass für Fragmentionen mit hoher Anfangsenergie Strukturen in ihrer Häufigkeitsverteilung im Flugzeitspektrum erwartet werden. Diese Struktur bietet einen Ansatz zur Abschätzung der kinetischen Energie, welche ein Fragment nach dem Fragmentierungsprozess trägt.

Der aus den Simulationen in Abbildung 5.2 ermittelte Flugzeitunterschied von 15 ns ist in Abbildung 5.3 grau markiert. Er stellt eine Grenze für die Abschätzung der anfänglichen kinetischen Energie dar. Werden in den Peakformen der Flugzeitspektren keine Abweichungen von der erwarteten Glockenkurve erkannt, so kann über die Emissionsenergie dieser Teilchen nur die Aussage getroffen werden, dass diese zu einer Flugzeitverschiebung kleiner als 15 ns führen würde. Aus dieser Größe werden die Korrekturfaktoren der Abzugszone für die Häufigkeitsverteilung der Fragmente ermittelt. Bestimmt wird dabei zunächst für jeweilige Ionenmassen die aus dem Flugzeitversatz von 15 ns folgenden Energie. Dies geschieht durch Einsetzen von Gleichung (5.6) in (5.7), unter der Bedingung, dass $\Delta\tau \leq 15$ ns. Für die so gewonnenen Energien wird, analog zu den in Abbildung 5.3 dargestellten Simulationsergebnissen, das Verhältnis aus Akzeptanzwinkel und 360° ermittelt. Der reziproke Wert dieser Größe wird nun als Korrekturfaktor für die Anzahl der Ereignisse bei einer gegebenen kinetischen Energie verwendet. Er ist in der Abbildung 5.3 dargestellt. Die Punkte der Abbildung werden durch die Funktion

$$\eta(E_i) = 36,19 - (35,621)\exp\left[-(0,067 \cdot E_{\text{kin}}[\text{eV}])^{0,688}\right] \quad (5.8)$$

parametrisiert. Wird in Gleichung (5.8) die Bedingung $\Delta\tau \leq 15$ ns eingesetzt, so kann der Korrekturfaktor der Abzugszone mittels

$$\eta(m_i) = 36,19 - (35,621)\exp\left[-\left(\frac{0,201}{m[\text{u}]}\right)^{0,688}\right] \quad (5.9)$$

abgeschätzt werden.

Da diesem Korrekturfaktor ruhende Teilchen zu Grunde liegen, bildet er eine Abschätzung nach unten für alle Arten von Massenspektrometern, deren Abmessungen den oben beschriebenen Effekt ermöglichen und somit diesem systematischen Fehler unterliegen. Diese geometrischen Verluste sind gerätespezifisch und in ähnlicher Höhe bei [49] beobachtet.

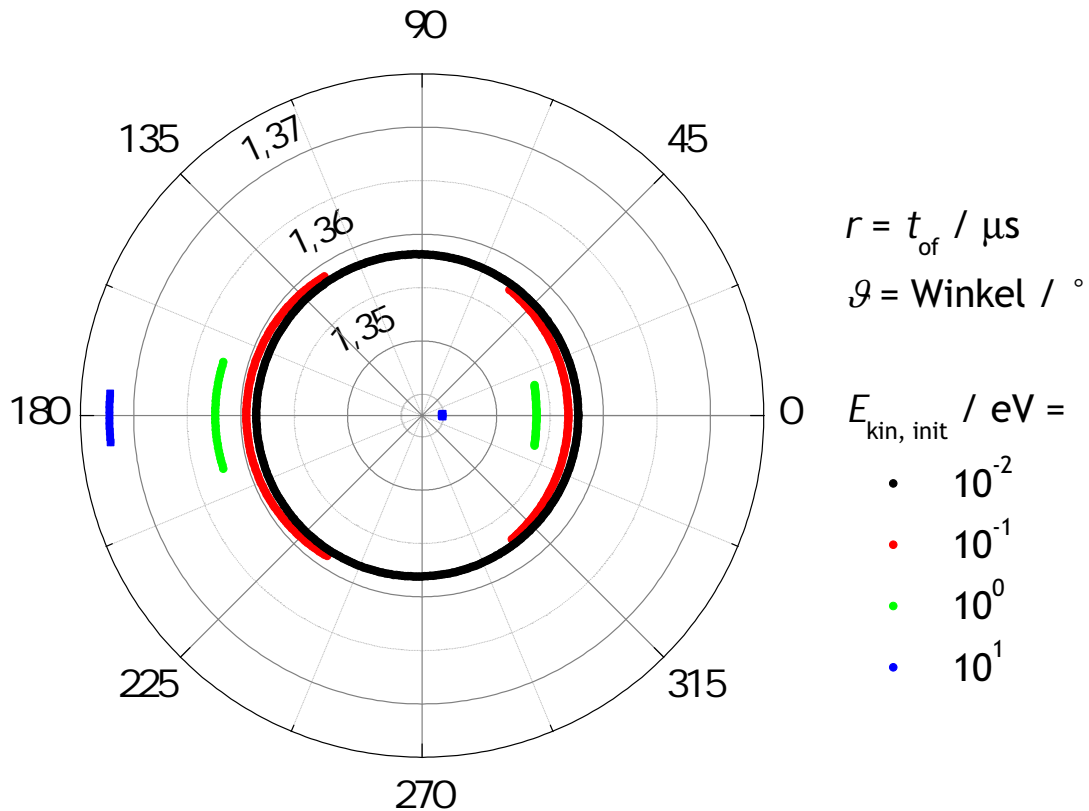


Abbildung 5.3: Dargestellt sind die Ergebnisse von SimIon Simulationen für die erwarteten Flugzeiten eines Ions der Masse $m = 1$ u. Die simulierten Flugzeiten t_{of} entsprechen den Radien des Diagramms. Ziel dieser Simulation ist das Auffinden von Emissionswinkeln, unter denen die emittierten Ionen unterschiedlicher kinetischer Energien $E_{\text{kin, init}}$ den Detektor erreichen. Die Energie der Teilchen wird dazu im Bereich von 10 meV bis 10 eV um je eine Größenordnung erhöht. Zur Verbesserung der Darstellung werden ausschließlich Flugzeiten für die Ionen eingetragen, welche den Detektor erreichen. D. h. Flugzeiten, die sich außerhalb einer Zeitspanne $1,33 \mu\text{s} \leq t_{\text{of}} \leq 1,42 \mu\text{s}$ befinden, resultieren aus einem Zusammenstoß mit Hindernissen innerhalb des Spektrometers. Die resultierenden Flugzeiten werden gegen die vorgegebenen Emissionswinkel aufgetragen, wobei der Winkel 0° eine Emission in Richtung der Austrittsblende und 180° in Richtung der Eintrittsblende des Massenspektrometers bedeutet. Für gegenläufige Emissionsrichtungen monochromatischer Teilchen sind die Akzeptanzwinkel in beiden Richtungen identisch. Mit zunehmender Teilchenenergie wird der Akzeptanzwinkel kleiner und das sichtbare Volumen schrumpft. Gleichzeitig nimmt die Aufspaltung der Flugzeiten zu.

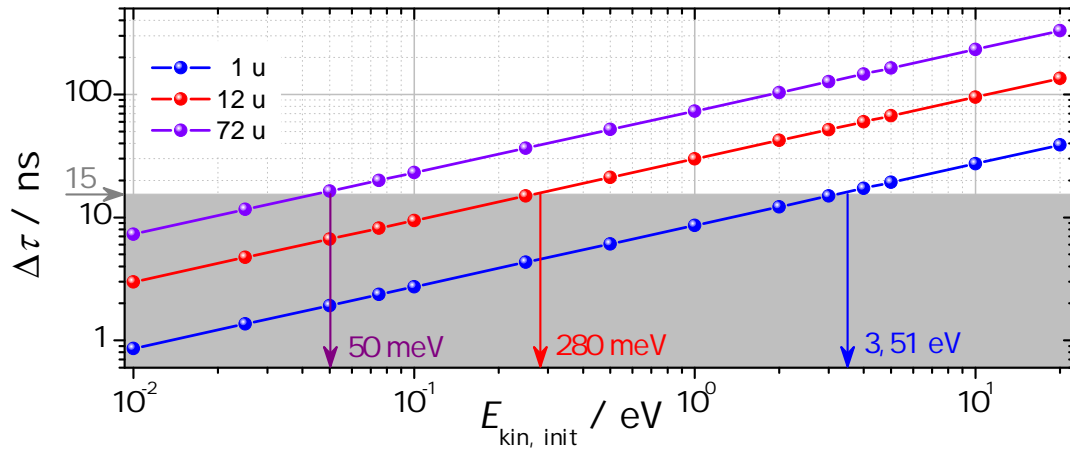


Abbildung 5.4: Der simulierte Versatz der Flugzeiten von Fragmentationen der Massen 1 u, 12 u und 72 u in Abhängigkeit ihrer Emissionsenergie $E_{\text{kin, init}}$. Der grau markierte Bereich symbolisiert den Flugzeitversatz, welcher sich durch unterschiedliche Emissionsorte bei ruhenden Teilchen einstellen würde.

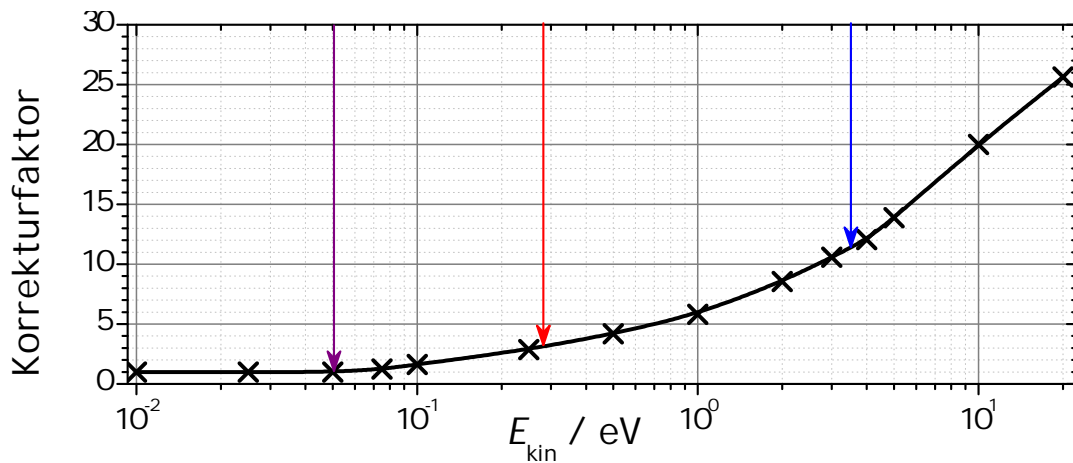


Abbildung 5.5: Die aus SimIon Simulationen ermittelten Korrekturfaktoren für die Zählraten sind in Abhängigkeit der anfänglichen Energie der Fragmentationen dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile markieren die pauschalen Korrekturfaktoren für die Ionenmassen 1 u, 12 u und 72 u.

5.2 Eigenschaften des Elektronenstrahls

In den bisherigen Betrachtungen ist die Form des Elektronenstrahls unbekannt. Seine Position wurde im vorangegangenen Abschnitt als fest angenommen, was nicht immer zutrifft. Somit ist die Ungenauigkeit der Strahlposition und -geometrie eine

systematische Fehlerquelle, die durch geeignete Maßnahmen minimiert werden muss. Eine ausführlichere Beschreibung des verwendeten Faraday-Bechers, der verwendeten Elektronenkanone, der Problemstellungen der Strahlpositionierung sowie der getroffenen Gegenmaßnahmen sind in diesem Abschnitt beschrieben.

Um ungenaue mechanische Ausrichtung von der Elektronenkanone und dem Faraday-Becher weitgehend auszuschließen sind die Elektronenkanone und der Faraday-Becher an einem Positionierungssystem, bestehend aus Wellflanschen mit Langlochbohrungen und Gewindestangen, befestigt. Durch diese Verstellmöglichkeiten werden im ersten Schritt die Elektronenkanone und der Faraday-Becher mit Hilfe von Fernrohr und/oder Laser auf eine Achse gebracht, welche durch die Mitte der Abzugszone verläuft. Die Elektronenkanone der Firma KPI ist in Abbildung 5.6 in ihrem prinzipiellen Aufbau mit den zugehörigen elektrischen Verschaltungen dargestellt. Die Ausdehnung der Kanone zwischen der Dichtfläche des CF-35 Montageflansches und der Austrittsöffnung beträgt 150 mm. Der für die Strahlerzeugung relevante Kathodenbereich nimmt dabei weniger als ein Drittel der Gesamtlänge ein.

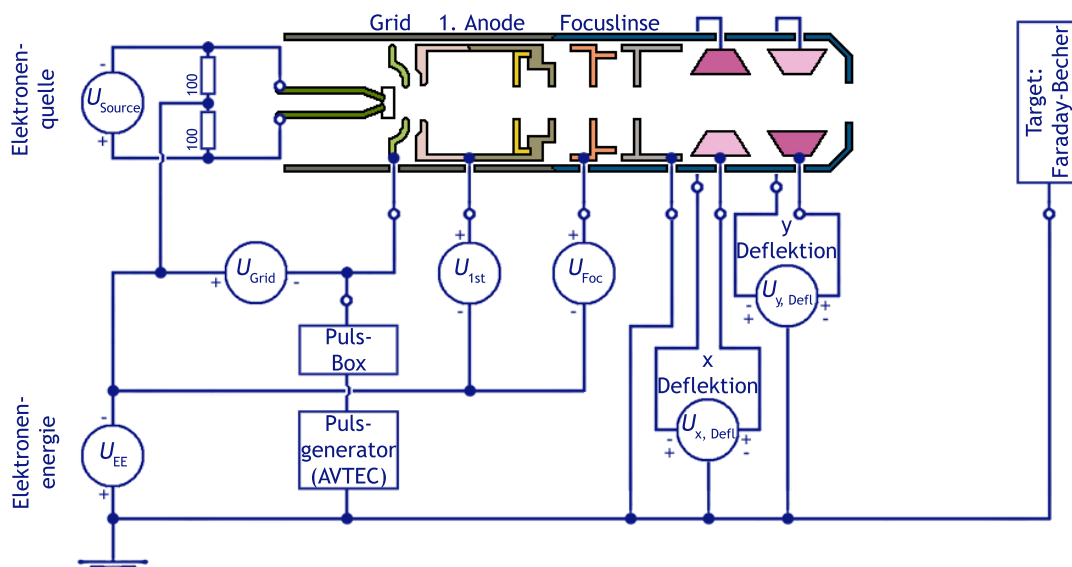


Abbildung 5.6: Zu erkennen sind die elektrischen Verschaltungen der Elektroden zur Strahlerzeugung, -fokussierung und -führung innerhalb der Elektronenkanone. Die Elektronenerzeugung findet in der Quellregion (Source) mittels Glühemission statt. Die Elektronen werden durch die Abzugsanode (1st Anode) beschleunigt und durch die elektrostatische Linse fokussiert. Bilder sind dem Handbuch entnommen und entsprechend der Verwendung angepasst.

Der Aufbau des Faraday-Bechers ist in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt. Vor dem Becher befinden sich drei Aluminium-Blenden der Dicke $d_{\text{Blende}} = 2 \text{ mm}$, welche in einem Abstand $s_{\text{Blenden}} = 10 \text{ mm}$ voneinander elektrisch isolierend befestigt sind. Die einzelnen Blenden haben je eine Öffnung von $d_{\text{FB}} = 10 \text{ mm}$. Der Strahlstrom wird sowohl an der Blende 1 (I_{Blende}) mit einem Keithley 2617- und am Becher (I_{Cup}) mit einem Keithley 617-Elektrometer gemessen. Auf der Gitterblende ist ein Drahtgitter mit 80% optischer Transmission angebracht. Diese Gitterblende ist mit einer Spannungsquelle vom Typ FUG MCN 35-2000 verbunden. Mit ihr können Spannungen von bis zu $U_{\text{Gitter}} = U_{\text{Gegen}} = \pm 2000 \text{ V}$ gegenüber dem Erdpotential angelegt werden. Der Faraday-Becher kann somit im Gegenfeldversuch zur Abschätzung der Elektronenstrahlenergie eingesetzt werden.

Die Elektronen werden bei diesem Typ Elektronenkanone durch Anlegen der Quellspannung U_{Source} an einer TaO-Scheibe, mit einem Durchmesser von 0,5 mm, mittels Glühemission in der Quellregion (Source) erzeugt. Die thermisch ausgelösten Elektronen werden zunächst einem elektrischen Feld (Grid) ausgesetzt, welches die Elektronen am Verlassen der Quellregion hindert. Dieses Grid, auch als Wehnelt-Zylinder bezeichnet, hat durch seine variable Spannung energiewahlenden und elektronenoptischen Einfluss auf den resultierenden Elektronenstrahl. Am Grid kann zur Erzeugung

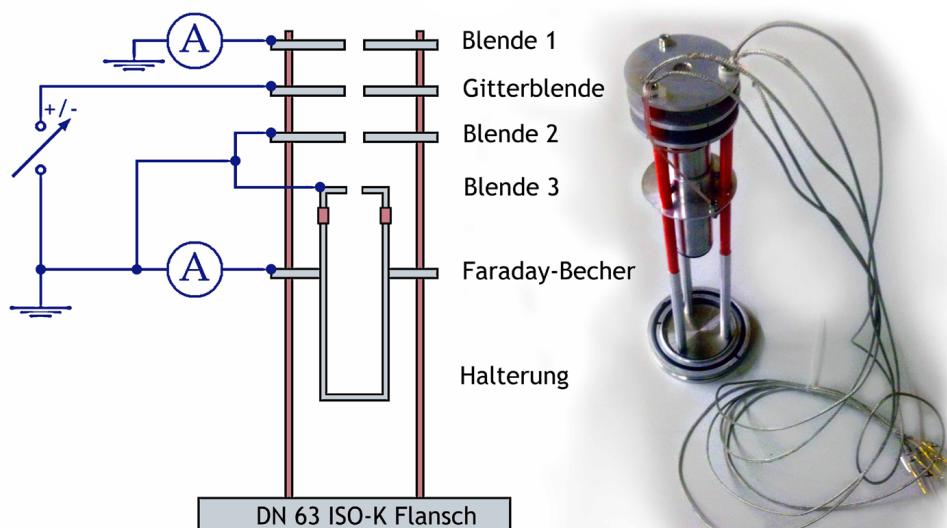


Abbildung 5.7: Darstellung des prinzipiellen Aufbaus des Faraday-Bechers und elektronische Schaltung zur Messung der Elektronenenergie mittels Gegenfeldversuches.

eines gepulsten Elektronenstrahls eine Rechteckspannung angelegt werden. Diese Rechteckspannung besitzt die gleiche Frequenz wie die Abzugsspannung des TOF und sorgt für eine zeitlich begrenzte Transmission von Elektronen in den sich anschließenden Beschleunigungsbereich. Zwischen beiden Spannungen ist ein in Abschnitt 5.3 beschriebener Zeitversatz vorhanden. Grundvoraussetzung für einen gepulsten Elektronenstrahl ist ein zeitlich und örtlich stabiler, kontinuierlicher Elektronenstrahl. Der Strahlstrom hängt auch vom Emissionsstrom und der Empfindlichkeit des Elektrometers ab. Dem Grid ist eine Abzugsanode (1st. Anode) nachgeschaltet. Diese extrahiert durch Anlegen der Abzugsspannung U_{1st} Elektronen aus der Quellregion. Somit erfahren Elektronen in diesem Bereich eine Beschleunigung und werden im anschließenden Raumbereich durch eine elektrostatische Linse (Fokuslinse) mit der Fokusspannung U_{Foc} fokussiert. Der so fokussierte Elektronenstrahl verlässt die Kanone durch weitere, senkrecht zur Bewegungsrichtung stehende elektrische Felder (x-Deflektion, y-Deflektion). Um die Position des Strahlflecks in der Arbeitsebene zu beeinflussen, können an den Ablenkplatten Spannungen U_{x-Defl} und U_{y-Defl} angelegt werden. Vor der Durchführung des Experimentes sind die in Abbildung 5.6 angeführten einzelnen Spannungen so einzustellen, dass die Werte des Strahlstromes, unabhängig von der eingestellten Energie, im kontinuierlichen Betrieb oberhalb 10 nA liegen. Dieser Wert resultiert daher, dass während des gepulsten Betriebs der gemessene Strahlstrom um bis zu zwei Größenordnungen unter die Messwerte für den kontinuierlichen Strahl absinken kann und dadurch ggf. die Nachweisgrenze der Elektrometer unterschreitet.

Bei der praktischen Ausführung legt man zunächst die Elektronenenergie fest. Danach wird durch geeignete Wahl von U_{Source} und U_{1st} ein im Faraday-Becher messbarer Strahlstrom eingestellt. Zu diesem Zweck kann auch eine Justierung des Elektronenstrahls durch U_{x-Defl} und U_{y-Defl} notwendig werden, da der Arbeitsabstand von Kanone und Öffnung des Faraday-Bechers mit 90 mm gegenüber der 20 mm Auslegung seitens des Herstellers ungünstig ist. Die im Handbuch angegebenen Werte zur Dimensionierung von U_{Foc} , U_{Source} und U_{1st} sind daher als Richtwerte zu verstehen. Sind die Parameter U_{Source} und U_{1st} derart eingestellt, dass ein Elektronenstrom messbar wird, muss dieser Elektronenstrahl fokussiert werden. Dazu wird der Strahlstrom über der angelegten Fokusspannung abgetragen. Das wird exemplarisch für einen 100 eV Elektronenstrahl in Abbildung 5.8 gezeigt. In diesem Diagramm ist ein Plateau des relativen Strahlstroms abgebildet. Ein solches Plateau im Verlauf der Messwerte wird erwartet, wenn sich der resultierende Strahlfleck vollständig innerhalb der Öffnung

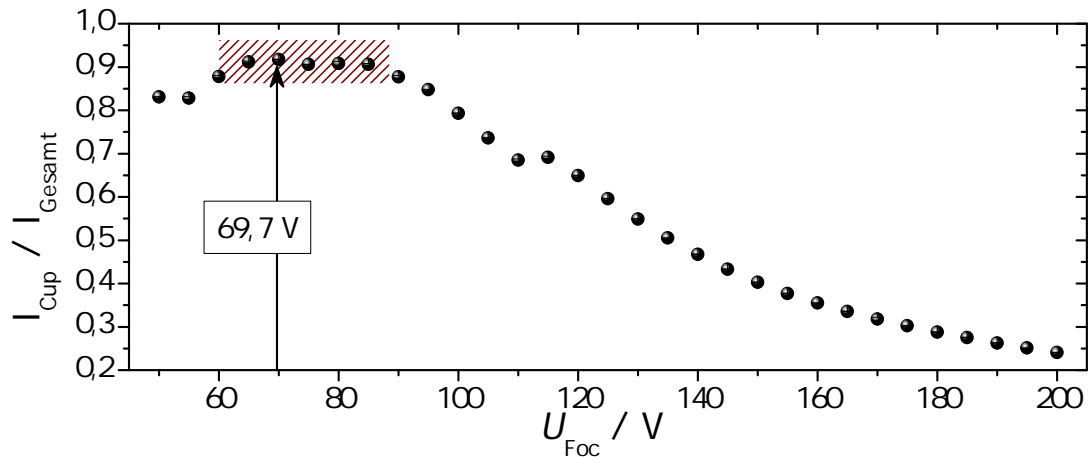


Abbildung 5.8: Zur Erzeugung eines hohen Strahlstromes mit geringem Strahldurchmesser wird die Fokussierspannung U_{Foc} der Elektronenkanone als Einstellparameter genutzt. Obiges Diagramm zeigt exemplarisch die Bestimmung der Fokussierspannung für einen 100 eV Elektronenstrahl. Dazu wird über der angelegten Fokussierspannung der resultierende relative Strahlstrom ($I_{\text{Cup}} / (I_{\text{Cup}} + I_{\text{Blende}})$) aufgetragen. Das Plateau des relativen Strahlstromes zwischen den Spannungswerten 60 V und 90 V, lässt auf einen Strahlfleck schließen, dessen Fläche kleiner ist als die Öffnungsfläche des Faraday-Bechers. Die Wahl von $U_{\text{Foc}} = 69,7 \text{ V}$ erfolgte unter Hinzunahme der absoluten Strahlstromwerte.

des Faraday-Bechers befindet. Für den hier exemplarisch präparierten Elektronenstrahl von 100 eV liegt dieses Plateau zwischen 60 V und 90 V. Zu Gunsten des maximalen Absolutwertes des Strahlstroms ist hier eine Fokussierspannung von 69,7 V eingestellt².

Um die Qualität des geometrischen Profils eines fokussierten Elektronenstrahls zu prüfen ist die Durchführung einer Strahldiagnose erforderlich. Dazu wird die gemessene Strahlstromstärke gegen die angelegten Ablenkspannungen aufgetragen. Die resultierenden Kurven sind im Idealfall Faltungen aus Rechteck-Funktion und Gauß-Kurve. Dabei entspricht die Breite des Rechtecks der Öffnung des Faraday-Bechers, im Experiment ist diese 10 mm, und die Gauß-Kurve beschreibt die räumliche Ausbreitung des Elektronenstrahls. In Abbildung 5.9 ist exemplarisch die Messung des Strahlprofils dargestellt.

Werden die Halbwertsbreiten der in Abb. 5.9 durchgeführten Gauß-Anpassungen verglichen, so fällt der Wert 3,7 V auf. Dieser kann durch Abschattung der Öffnung des Faraday-Bechers durch den Abzugsbereich des Massenspektrometers erklärt werden.

²Anmerkung: Während derartiger Messungen muss für jeden eingestellten Wert der Fokussierspannung auch die Ablenkspannung in beiden Richtungen erfahrungsgemäß neu justiert werden.

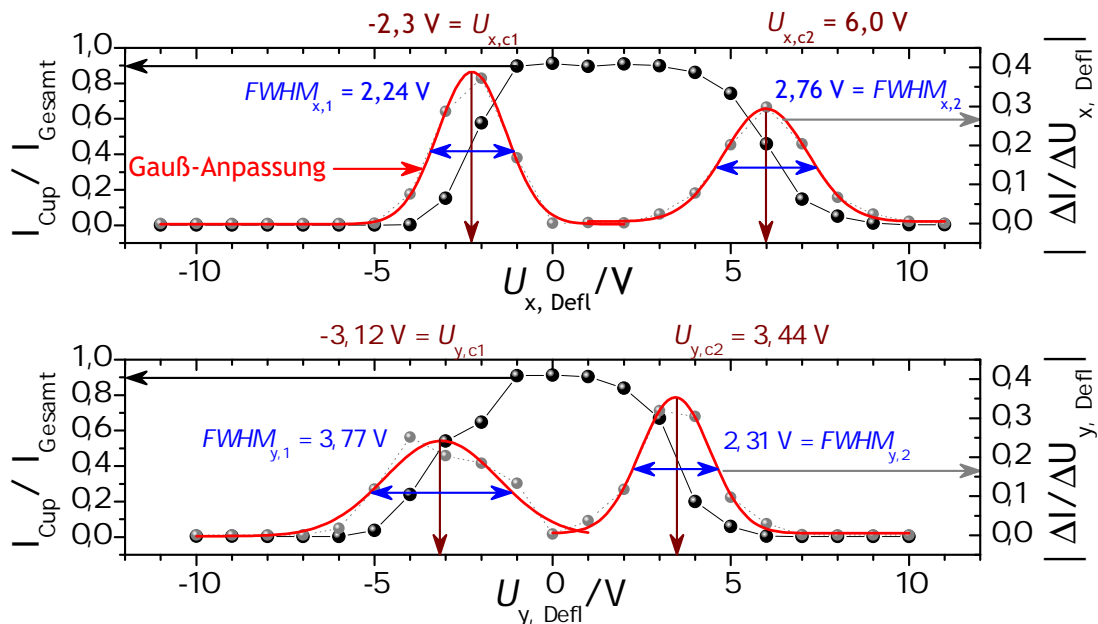


Abbildung 5.9: Die Diagramme zeigen die Messung des relativen Strahlstroms ($I_{\text{Cup}}/(I_{\text{Cup}} + I_{\text{Blende}})$) eines 100 eV Elektronenstrahls, fokussiert mit 69,7 V in Abhängigkeit der Ablenkspannungen $U_{x\text{-Defl}}$ und $U_{y\text{-Defl}}$ der Elektronenkanone (schwarz). Zusätzlich ist der Betrag der diskreten Änderung des Stromsignals gegenüber der angelegten Ablenkspannung eingezeichnet (grau). Trifft der Elektronenstrahl ins innere des Faradaybechers, so bildet das relative Stromsignal ein Plateau aus. Dieses ist in beiden Richtungen erkennbar. Die unterschiedlichen Ausprägungen der Plateaus ist durch Abschattung des Elektronenstrahls durch die Abzugszone zu verstehen. Die Beträge der Änderungen der Stromsignale bzgl. der Abzugsspannung kann durch Gauß-Kurven genähert werden (rot). Die Halbwertsbreite einer solchen Anpassung kann als Strahlbreite (blau), der Abstand der Maxima der Anpassungen (dunkel rot) als die Öffnung des Faraday-Bechers (10 mm \leftrightarrow 8,3 V) interpretiert werden. Mit Kenntnis der Strahlbreite (2,8(4) V \leftrightarrow 3,4(5) mm) ist die Strahldiagnose abgeschlossen.

Wird ein stark unsymmetrischer Kurvenverlauf aufgezeichnet, so deutet dies auf die Wahl ungünstiger Einstellparameter U_{Source} , U_{1st} und U_{Foc} hin und die Prozedur muss von neuem begonnen werden. Die Kontrolle des Strahlflecks mittels eines Phosphorschirms ist nur bedingt möglich, da der Arbeitsbereich derartiger Systeme oft oberhalb der verwendeten Elektronenenergien von einigen 100 eV liegt. Sind dagegen gute Einstellungen gefunden, kann ggf. die tatsächliche Energie des Elektronenstrahls durch einen Gegenfeldversuch ermittelt werden. Dies ist in Abbildung 5.10 für einen 100 eV exemplarisch dargestellt.

Beim Gegenfeldversuch bewegt sich ein Strahl geladener Teilchen der Strahlstrom-

stärke I gegen ein räumlich begrenztes, in seiner Stärke variables elektrisches Feld \vec{E} . Wird der Strahlstrom in Abhängigkeit von der Spannung U_{Gitter} gemessen, so entsteht der obere linke Graph in Abbildung 5.10. Die I - U -Kurve lässt sich im Idealfall durch eine Faltung aus Stufenfunktion und Gauss-Glockenkurve darstellen. Die Ableitung der I - U -Kurve liefert die Gauß-Glockenkurve.

Die Halbwertsbreite dieser Gaußkurve entspricht der Energiebreite des verwendeten Teilchenstrahls, da die Schwankung der angelegten Gegenspannung vernachlässigbar gering ist. Wird dies auf die in Abbildung 5.10 gezeigten Messdaten angewendet, folgt eine Halbwertsbreite von $\omega = 2,13(2)$ V bei einem Erwartungswert von

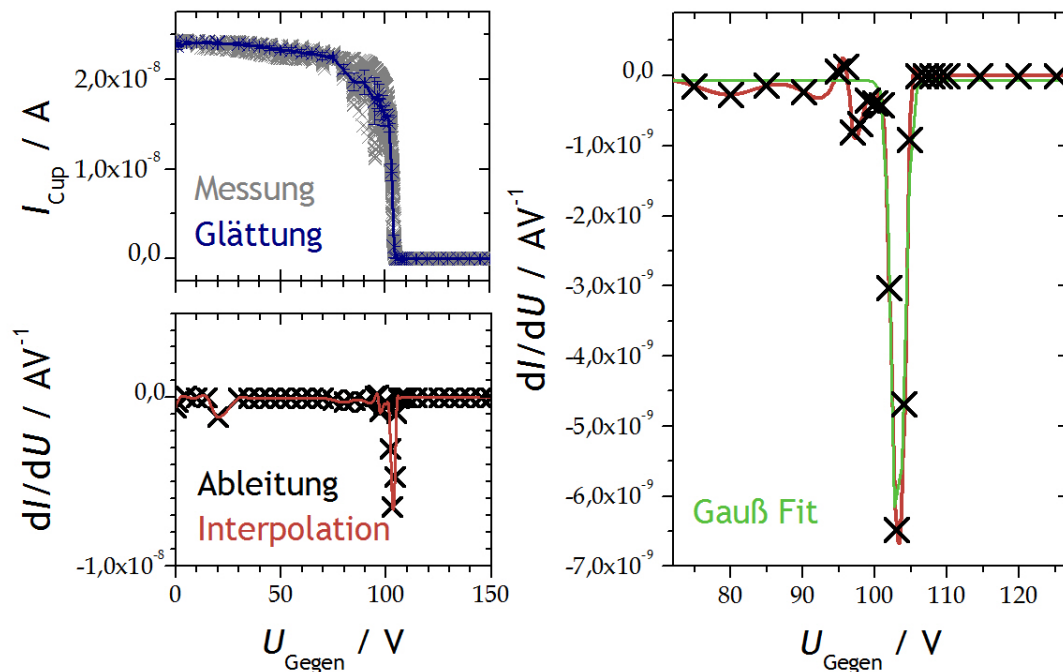


Abbildung 5.10: Beispiel der I - U -Kurve des Gegenfeldversuchs. Die Elektronenkanone ist über ihre Steuereinheit auf die Elektronenenergie von $E_{\text{kin}} \stackrel{!}{=} 100$ eV eingestellt. Oben links: Hier ist der Elektronenstrom am Faraday-Becher gegen die angelegte Gegenspannung aufgetragen (graue Kreuze). Der langsame Abfall im Bereich 90 V kann auf das verzögerte Ansprechverhalten des Elektrometers zurückgeführt werden. Weiterhin sind die Mittelwerte und deren Unsicherheit (blau) eingetragen. Die Ableitung der geglätteten Daten ist unten links eingezeichnet. Die Werte zwischen den Punkten der Ableitung wurden zur Veranschaulichung linear interpoliert. Die rechte Abbildung zeigt die Anpassung einer Gauss-Glockenkurve an die interpolierten Daten. Aus dieser Anpassung werden der Erwartungswert der Elektronenenergie und deren Halbwertsbreite bestimmt.

$\mu = 103,204(9)$ V. Die gemessene kinetische Energie des Elektronenstrahls beträgt demnach $E_{\text{kin}} = 103(2)$ eV. Aus Vorversuchen mit den für diese Arbeit relevanten Elektronenenergien kann der folgende Trend abgeleitet werden: Je kleiner die Elektronenenergie, desto größer die Ausdehnung des fokussierten Strahlflecks³.

Eine weitere Fehlerquelle entsteht infolge der Änderung der Emissionseigenschaften der Quellregion der Elektronenkanone durch thermochemische Reaktion mit den Probensubstanzen. Dies kann sich durch Schwankungen des Strahlstrom oder durch die Änderung der Position des Strahlflecks äußern. Eine zusätzliche Fehlerquelle für die Position des Strahlflecks entsteht durch die Magnetfelder, welche die Elektronenbahnen insbesondere in der Quellregion der Elektronenkanone beeinflussen. Zu nennen sind das Erdmagnetfeld und magnetische Störfelder von Kaltkathoden-Drucksensoren⁴. Hinzu kommen dynamische Störquellen, wie die von Krananlagen. Zur Minimierung der äußeren Magnetfelder in der Wechselwirkungszone wird eine aktive Magnetfeldkompensation eingesetzt. Sie besteht aus drei rechteckigen Spulenpaaren, wobei je eine Spule des Paares 1 eine Fläche von $(480 \text{ mm} \times 450 \text{ mm})$, je eine Spule des Paares 2 eine Fläche von $(430 \text{ mm} \times 590 \text{ mm})$ und je eine Spule des Paares 3 eine Fläche von $(410 \text{ mm} \times 570 \text{ mm})$ einschließen. Dabei verläuft die Verbindungsachse des Paares 1 auf der Verbindungsachse von Elektronenkanone und Faraday-Becher, die Verbindungsachse des Paares 2 in Richtung des Gasstrahls und die Verbindungsachse des Paares 3 in Richtung des Erdschwerefeldes.

Je eine Spule besteht aus 20 Windungen lackierten Kupferdrahtes vom Querschnitt $A = 2 \text{ mm}^2$. Angeordnet wurden die Spulenpaare in den Abständen $d_1 = 420 \text{ mm}$, $d_2 = 400 \text{ mm}$ und $d_3 = 390 \text{ mm}$ um die Hauptkammer, sodass sich die Abzugszone im Zentrum der Spulenordnung befindet. Zur Messung des resultierenden Magnetfeldes im Käfig werden 3 Förster-Sonden vom Typ GEO-AX der Firma Projekt Elektronik verwendet. Der nötige elektrische Strom zur Erzeugung des Kompensationsfeldes wird von der unipolaren Stromquelle HAMEG 4040 bereitgestellt. Durch diese Spulen fließen im Mittel⁵ Ströme der Stärke $I_1 = 60 \text{ mA}$, $I_2 = 150 \text{ mA}$ und

³Anmerkung: So ist beispielsweise die Detektion eines fokussierten 20 eV Elektronenstrahls nur noch an Blende 1 (Abb. 5.7) möglich, da die Ausdehnung des Strahlflecks und die Ausdehnung dieser Blende sich immer mehr annähern.

⁴Diese Kaltkathoden-Drucksensoren haben die Pfeiffer-Typenbezeichnung IKR 261 und wurden während der Messungen an Biomolekülen zu Testzwecken eingesetzt. Diese Tests sind durch einen möglichen Austausch mit den stark gasartabhängigen Heißkathoden-Drucksensoren (Abschnitt 2) motiviert. Dieser Typ Drucksensor (IKR 261) wird auch als inverses Magnetron bezeichnet. Solche benötigen für den Betrieb einen starken Dauermagneten.

⁵Je nach Standort und Orientierung der Anlage.

$I_3 = 460$ mA. Die Kompensationseinrichtung kann auch zur Erzeugung eines wohl definierten Magnetfeldes in der Abzugszone eingesetzt werden⁶.

Während erster Versuche, um die zeitliche Stabilität der Strahlposition zu überprüfen, wurden oft Änderungen der Position des Strahlflecks beobachtet. Daher wird während der Messungen mit Elektronen permanent die Position des Strahl kontrolliert und ggf. justiert. Diese Aufgaben zur Kontrolle und Justierung der Strahlfleckposition wird mittels einer Software durchgeführt. Diese Software wurde mit LabView2010 erstellt und zeichnet zusätzlich die Prozessgrößen des Experimentes wie z. B. Druck, Düsentemperatur und Strahlströme auf [27].

Das Verfahren zur Kontrolle und Justierung der Strahlfleckposition bedient sich der Annahme, dass ein fokussierter Strahlfleck die Form einer Kreisscheibe hat. Die Öffnung des Faraday-Bechers hat ebenfalls die Form einer Kreisscheibe. Um zu prüfen, ob beide Kreisscheiben maximal übereinander liegen, wird um den Mittelpunkt der Kreisscheibe des Strahlflecks ein gleichseitiges Dreiecks konstruiert, bei welchem sein Schwerpunkt und der Mittelpunkt der Kreisscheibe des Strahlflecks identisch sind. Die Kantenlänge dieses Dreiecks wird als „Rasterweite“ bezeichnet. Auf die Eckpunkte dieses Dreiecks wird nun in zufälliger Reihenfolge nacheinander der Strahlfleck gelenkt. Dabei ist der jeweilige Eckpunkt des Dreiecks und der Mittelpunkt der Kreisscheibe des nun abgelenkten Strahlflecks identisch. An den vier Punkten, dem Schwerpunkt und den Eckpunkten des konstruierten Dreiecks, werden die Strahlströme aufgezeichnet und in Abhängigkeit der jeweiligen Position untereinander verglichen. Bei diesem Vergleich werden die vier Punkte gemäß der jeweilig gemessenen Strahlströme gewichtet, wobei das größte Gewicht auf die Position mit der höchsten Amplitude des Strahlstroms gegeben wird. Mit dieser Gewichtung wird das gewichtete Mittel aus allen zuvor vermessenen Positionen gebildet. Auf diese Position wird nun der Mittelpunkt des Strahlflecks justiert. Die jeweils neue Position wird mit dem eben genannten Verfahren erneut kontrolliert. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 5.11 schematisch dargestellt. Mit dieser permanenten Regelung können über Stunden, ggf. auch Tage und Wochen, zeitlich stabile Werte des Strahlstroms realisiert werden. Dabei dauert ein Zyklus aus Messung, Justierung und Kontrolle ca. 6 s.

⁶Z. B. um die Strahlführung für Elektronen mit Energien $E_{EE} \leq 30$ eV zu ermöglichen.

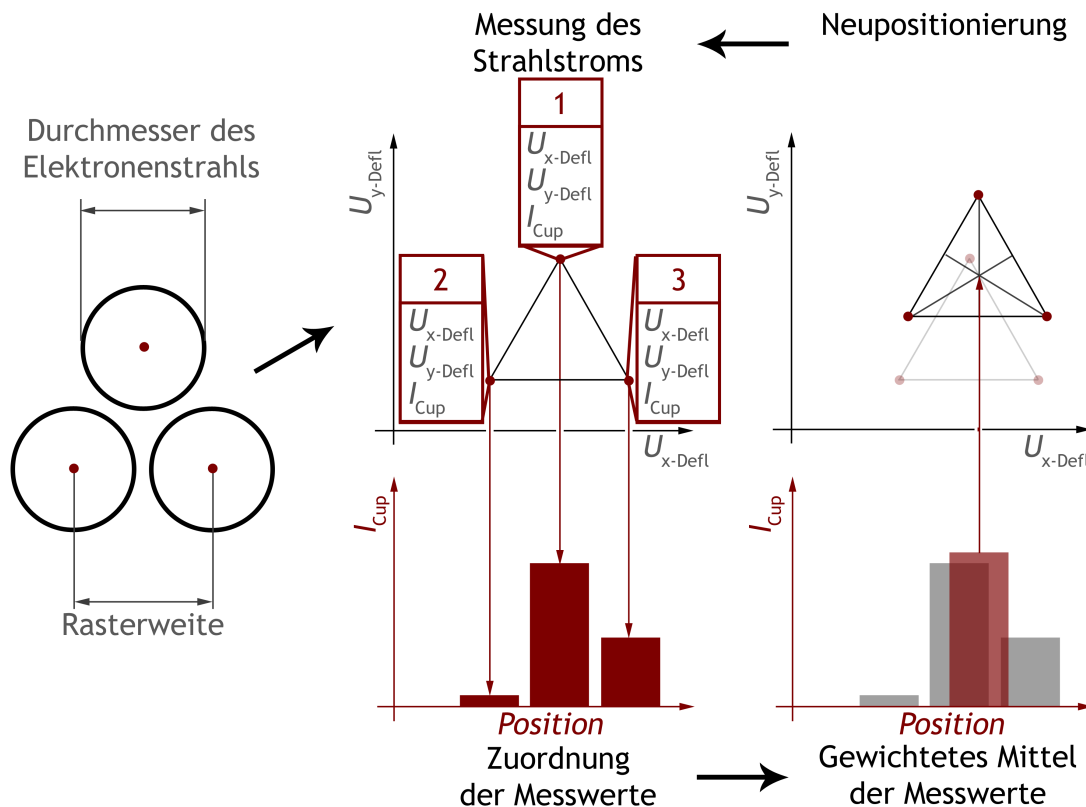


Abbildung 5.11: Diese permanente Strahlpositionierung arbeitet unter der Annahme eines kreisrunden Elektronenstrahlflecks und einer kreisrunden Öffnung des Faraday-Bechers wie folgt: Zunächst erfolgt die Messung der Strahlstromstärke in Abhängigkeit der angelegten Ablenkspannungen U_{x-Defl} und U_{y-Defl} . Das Muster, welches die Ablenkspannungen in einem U_{y-Defl} - U_{x-Defl} -Diagramm dabei einnehmen, entspricht dem eines gleichseitigen Dreiecks. Auf die Eckpunkte dieses gleichseitigen Dreiecks wird in zufälliger Reihenfolge der Strahlfleck gelenkt und die dabei messbaren Werte der Strahlstromstärke aufgezeichnet. Die Stromwerte und die Werte der Ablenkspannungen werden einander zugeordnet und aus diesen wird nun das gewichtete Mittel gebildet. Der Gewichtsparameter ist hierbei der lokale Maximalwert des Betrages der Strahlstromstärke. Das so errechnete Mittel stellt den Schwerpunkt eines neuen gleichseitigen Dreiecks dar. Die Aufzeichnung der Strahlstromstärke erfolgt jeweils an den Schwerpunktskoordinaten.

Die Rasterweite muss für jede eingestellte Energie individuell ermittelt werden. Um eine mittige Positionierung des Strahlflecks zu ermöglichen, müssen Kontrollpunkte in ihrer dreieckigen Anordnung mindestens die Öffnung des Faraday-Bechers überdecken. In der Realität kann es infolge der Zusammenwirkung aus permanenter Strahlpositionierung, der fixen Öffnungsgröße des Faraday-Bechers und dem energieabhän-

gigen Strahldurchmesser zu unterschiedlichen Überlappungszuständen kommen. Die Situation ist schematisch in Abbildung 5.12 dargestellt. Diese Überlappungszustände betreffen den Erzeugungsort der Ionen in und um die Abzugszone. Um diesen Einfluss abzuschätzen, wird der Strahlensatz genutzt. Es folgt, wird ein Strahldurchmesser von weniger als 2 mm eingestellt, so entstehen nur noch 40 % der erzeugten Ionen innerhalb der Abzugszone. Die Ionen entfernen sich mehrheitlich nach der Ionisation von ihrem Entstehungsort. In diesem Fall haben die erzeugten Ionen eine zeitabhängige Wahrscheinlichkeit sich nach der Ionisation in der Abzugszone zu befinden.

Die Auswirkungen eines stark fokussierten Elektronenstrahls mit einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} > 400$ eV auf Flugzeitspektren in Abhängigkeit von Ionisation und Detektion sind in Abbildung 7.1 des Abschnitts „7.1 Tetrahydrofuran“ zu erkennen.

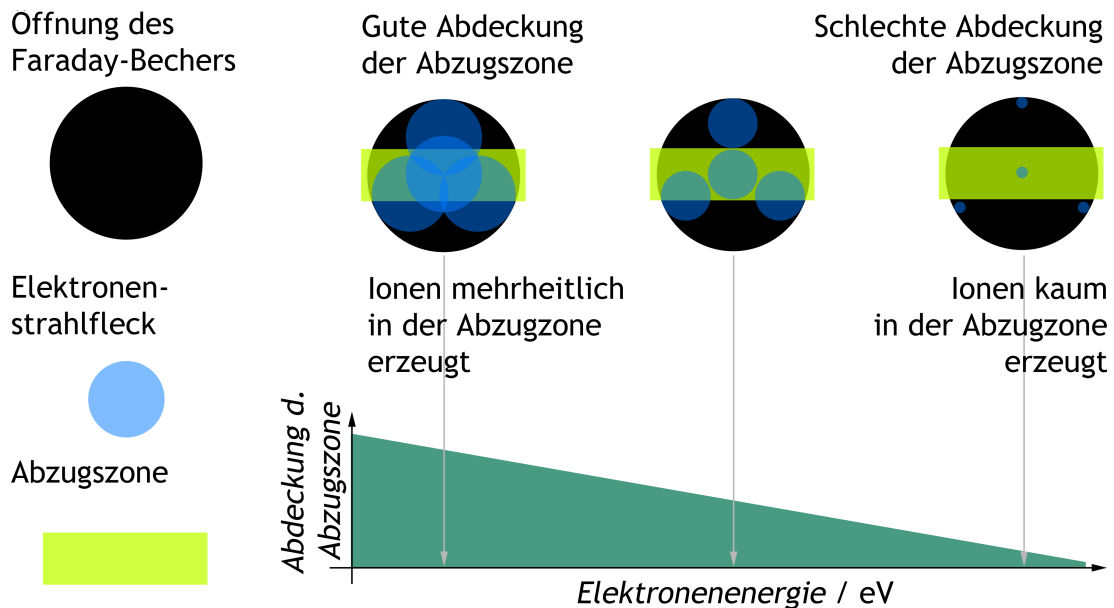


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung mit Blick aus Richtung der Elektronenkanone durch die Abzugszone auf die Öffnung des Faraday-Behlers zeigt verschiedene Überlappungszustände zwischen der Abzugszone, Elektronenstrahl und Öffnung des Faraday-Behlers. Ursächlich hierfür ist das Zusammenwirken von automatisierter Strahlpositionierung, Geometrie des Faraday-Behlers und Ausdehnung des Elektronenstrahlflecks.

5.3 Flugzeitnullpunkt

Unmittelbar nach der Wechselwirkung liegen die erzeugten Fragmentionen in der Wechselwirkungszone vor. Dieser Flugzeitnullpunkt ist innerhalb dieser Arbeit nur dem COLTRIMS Spektrometer direkt zugänglich, da bei diesem die Quelle der ionisierenden Strahlung kontinuierlich arbeitet. Durch den Einsatz der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Datenaufnahme, lässt sich dieser aus den Messwerten rekonstruieren. Im Gegensatz dazu kann der Flugzeitnullpunkt mit der PTB-Apparatur nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür ist die Verwendung von Elektronen als Primärteilchen. Im Falle eines kontinuierlichen Betriebes erreichen Elektronen wegen der Ablenkung durch die Ionenabzugsspannung das sensitive Volumen nicht. Elektronen werden daher nur in Form eines gepulsten Strahls eingesetzt. Auf die Erzeugung und die Konsequenzen, welche der Einsatz eines gepulsten Strahls nach sich zieht, wird in den nachfolgenden Abschnitten eingegangen.

Zunächst wird die Struktur der Zeitsignale des Flugzeitspektrometers untersucht. Die zeitliche Abfolge der Signale der zur Flugzeitmessung verwendeten Geräte ist in Abbildung 5.13 eingezeichnet. Der Puls zur Freigabe des Elektronenstrahls wird 110 ns nach dem empfangenen Triggersignal ausgelöst. Diese Zeitdifferenz entsteht aus der Signalverzögerung durch den verwendeten Pulsgenerator vom Typ AVTEC und durch die geometrischen Längen der signalführenden Kabel. Die am Pulsgenerator eingestellte Pulsbreite t_{Puls} des Elektronenstrahls beträgt 200 ns. Die Messung ergibt eine Pulslänge von $t_{\text{Puls}} = 216,2$ ns. Während dieser Zeitspanne wird mittels eines AVTEC Pulsgenerators eine Rechteckspannung, mit einer Amplitude von bis zu 50 V über eine „Puls-Box“ kapazitiv an das „Grid“ gekoppelt, siehe Abbildung 5.6. Die zuvor angelegte Gridspannung von bis zu -50 V wird bei anlegen der Puls-Spannung soweit reduziert, dass Elektronen während dieser Phase die Quellregion verlassen können und einen Elektronenstrahlpuls ausformen. Der gepulste Strahl besitzt tendenziell eine breitere Energieverteilung als ein kontinuierlicher Strahl. Ursächlich dafür sind das Zusammenspiel der Grid- und Puls-Spannung sowie den Anstiegs- und Abstiegszeiten der Puls-Spannung. Auf systematische Untersuchungen der exakten Zusammenhänge wird verzichtet, da dies nicht zum Erkenntnisgewinn beiträgt.

Die Beschleunigungsregion lässt sich näherungsweise durch einen Plattenkondensator mit Plattenabstand d darstellen. Die Beschleunigungszeit der Elektronen t_a beträgt

in diesem Fall

$$t_a = \sqrt{\frac{2m}{qU}} d = \sqrt{\frac{2m_e}{e100 \text{ V}}} 28 \text{ mm} \approx 10 \text{ ns.} \quad (5.10)$$

Nach dem Durchlaufen der Fokussierungsoptik bewegen sich die Elektronen geradlinig und gleichförmig weiter. Sie legen die Strecke $s \approx 60 \text{ mm}$ vom Kanonenaustritt bis zum Verlassen des Abzugskondensators in einer Zeit von $t \approx 10 \text{ ns}$ zurück. Die Mindestdauer für die Ankunft von Elektronen an der Wechselwirkungszone nach Freigabe der Anodenspannung beträgt $t_{S \rightarrow A} \geq 20 \text{ ns}$. Der zeitliche Abstand zwischen dem „Kanonenpuls“ und dem „Abzugspuls“ schwankt um 5 ns .

Wie in Abbildung 5.13 dargestellt, wird gemäß der oben angestellten Überlegungen eine Zeitdifferenz von $\Delta t_{S \rightarrow A} = 51 \text{ ns}$ zwischen dem Ende des Kanonenpulses und dem Start des Abzugspulses gemessen. Während der Flugzeitmessung kann der Ka-

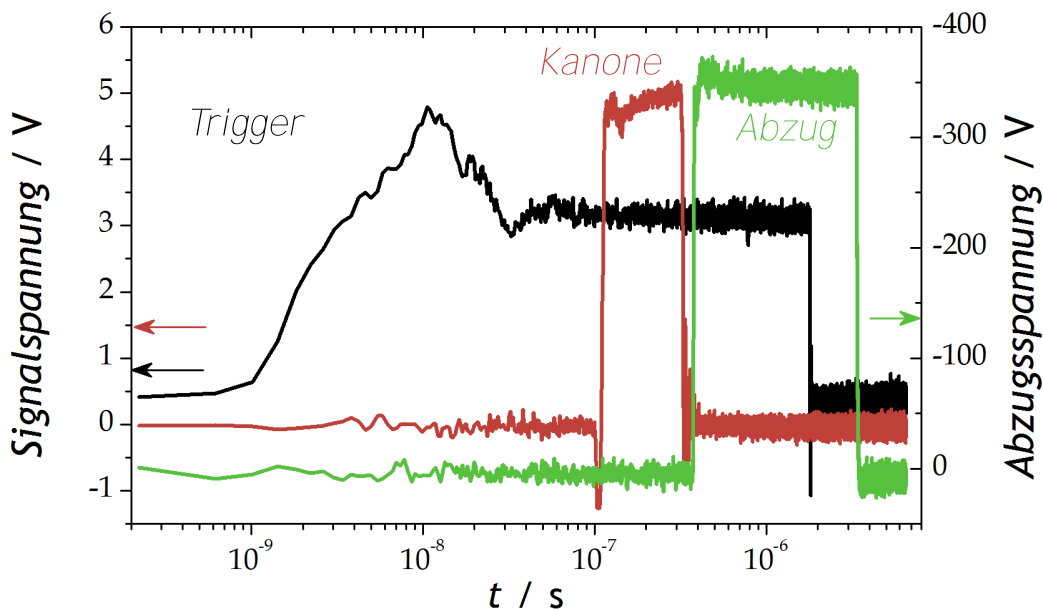


Abbildung 5.13: Mit Hilfe des Oszilloskops vom Typ „LeCroy Wafesurfer“ werden die Auslösesignale für die Pulsung eines 100 eV Elektronenstrahls derart aufeinander abgestimmt, dass der Strom am Faraday-Becher noch maximal ist. Die zeitliche Abfolge der Signale ist Trigger, Kanonenpuls und Abzugspuls. Deren Zeitbasis ist in der Darstellung um $2,8 \text{ ns}$ in positive Richtung verschoben, um in der logarithmischen Darstellung die Anstiegsflanke des Triggersignals besser veranschaulichen zu können. Die Zeitpunkte der Pulse, abgelesen an der Hälfte der maximalen Signalspannung, liegen bei $t_{\text{Trigger, Start}} = 2,8 \text{ ns}$, $t_{\text{Kanone, Start}} = 112,4 \text{ ns}$, $t_{\text{Kanone, Stopp}} = 328,6 \text{ ns}$ und bei $t_{\text{Abzug, Start}} = 379,6 \text{ ns}$.

nonenpuls nicht aufgezeichnet werden, da die Signalspannung (Grid-Puls) von 50 V nur über einen hochohmigen Tastkopf in das verwendete Oszilloskop eingespeist werden kann. An diesem hochohmigen Eingang werden Reflexionen des Grid-Pulses beobachtet, welche zur Falschauslösung der Flugzeitmesszyklen führen können. Aus den Vorbetrachtungen und Messungen folgt, dass bei einer Elektronenpulsbreite von 200 ns die Bewegung der Fragmentationen etwa in den ersten 150 ns nach der Wechselwirkung nicht beobachtbar sind. Diese Zeit wird als „minimale Wartezeit“ bezeichnet. Durch die Verringerung der Kanonenpulsweite auf $t_{\text{Puls}} = 20$ ns kann die minimale Wartezeit auf 60 ns reduziert werden, was zu einer Erhöhung der Messzeit um das 10-fache führt. Des Weiteren ist es technisch möglich, die Wartezeit auf Werte $\Delta t < 60$ ns einzustellen. Bei einer solchen Konfiguration ist jedoch die Messung der Strahlstromstärke am Faraday-Becher bei niedrigen Elektronenenergien nicht möglich, da der Elektronenstrahlpuls dem elektrischen Feld des Abzugspulses ausgesetzt ist und durch diesen abgelenkt wird. Zur Abschätzung der Größe des sichtbaren Volumens wird angenommen, dass die Fragmentationen an einer Punktquelle im Zentrum der Abzugszone mit einer von Null verschiedenen kinetischen Energie isotrop erzeugt werden. Ein Teil dieser Fragmentationen verlassen während der Wartezeit ihr spezifisches sichtbares Volumen (Abschnitt 5.1), welches der „räumlichen Detektionsgrenze“ entspricht.

Um den Betrag der verminderten Zählereignisse abzuschätzen, wird in einem ersten Ansatz den Fragmentationen eine Geschwindigkeitsverteilung zugewiesen. Dabei wird analog zu [16], hier wurde dieser Effekt an Messungen mit Stickstoff untersucht, die Maxwell-Boltzmann-Verteilung $g(v)$ als Geschwindigkeitsverteilung der Fragmentationen angenommen. Durch

$$g(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (5.11)$$

wird aber lediglich die statistische Verteilung der Geschwindigkeitsbeträge bei gegebener Temperatur innerhalb eines idealen Gases beschrieben. Dies ist eine starke Vereinfachung der Realität und soll nur zur Abschätzung des prinzipiellen Verhaltens dienen. Um festzustellen, welcher Anteil eines idealen Gases das sichtbare Volumen verlässt, wird die v -Achse der Geschwindigkeitsverteilung mit der Wartezeit Δt multipliziert.

Die Geschwindigkeitsverteilung wird nun als

$$g(v) \mapsto g(x)|_{\Delta t} \quad (5.12)$$

interpretiert. Zum Zeitpunkt $t = 0$ haben die Teilchen noch keinen Weg aus ihrer Quellregion zurückgelegt und der Anteil der Teilchen innerhalb des sichtbaren Volumens ist 1. Mit fortschreitender Zeit verlassen zunehmend mehr Teilchen das sichtbare Volumen, wodurch ihr Anteil innerhalb des sichtbaren Volumens auf einen Wert kleiner als 1 sinkt. Bei $\Delta t \rightarrow \infty$ wird sich das sichtbare Volumen leeren. Die Situation ist in Abbildung 5.14 skizziert.

Die Berechnung des messbaren Anteils erfolgt durch numerische Berechnung des Integrals

$$A(\Delta t) = \int_0^{x_{\text{Dg}}} g(x)|_{\Delta t} dx \quad (5.13)$$

für verschiedene Massen, Temperaturen und Detektionsgrenzen. Abbildung 5.15 zeigt Beispiele für Ionen der Massen 1 u, 5 u, 10 u, 50 u und 100 u, mit einer Tempera-

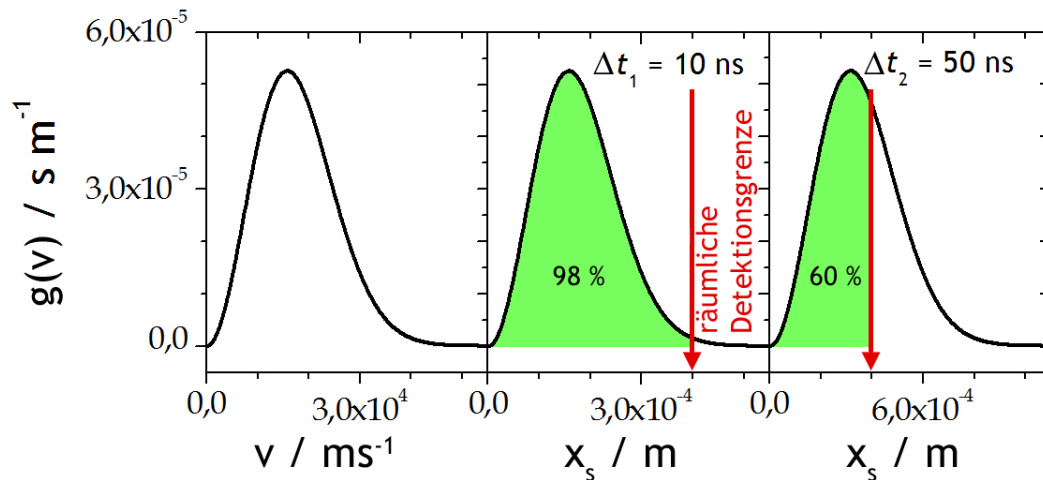


Abbildung 5.14: links: Maxwell-Boltzmann-Verteilung für ein Gasteilchen mit Masse 1 u und mit einer Temperatur von $T = 30000$ K. In der mittleren und rechten Abbildung wird die v -Achse durch die Multiplikation der Wartezeiten $\Delta t_1 = 10$ ns und $\Delta t_2 = 50$ ns in einen Weg x_s umgewandelt. Die räumliche Detektionsgrenze liegt bei $x_{\text{Dg}} = 4$ mm. Die Fläche, welche von der Kurve $g(x(v))$ und der räumlichen Detektionsgrenze eingenommen wird, ist der messbare Anteil der erzeugten Fragmentationen. Die Prozentangaben innerhalb der Abbildungen dienen der Veranschaulichung und spiegeln nicht den tatsächlichen relativen Flächeninhalt wieder.

tur von $T = 30000 \text{ K} \approx 2,6 \text{ eV}$ und einer räumlichen Detektionsgrenze von $x_{Dg} = 2 \text{ mm}$. Die Berechnung für verschiedene Massen, Temperaturen und Detektionsgrenzen ergibt einen zu Abbildung 5.15 analogen Verlauf. Teilchen höherer Masse weisen bei gleicher Temperatur und konstanter Detektionsgrenze eine höhere Verweilzeit innerhalb des sichtbaren Volumens auf. Ideale Gasteilchen verlassen das sichtbare Volumen um so schneller, je kleiner ihre Masse oder je höher ihre Temperatur ist.

Gesucht wird nun ein analytischer Zusammenhang $f(\Delta t)$, mit welchem die Ergebnisse aus den Betrachtungen des idealen Gases in Abhängigkeit von der Wartezeit dargestellt werden können. Die Funktion muss der Anfangsbedingung

$$\Delta t = 0 \Rightarrow f(0) = 1 \quad (5.14)$$

genügen. Ferner gilt

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} f(\Delta t) = 0, \quad (5.15)$$

da das sichtbare Volumen nach unendlicher Zeit völlig geleert vorliegen soll.

Das Integral $A(\Delta t)$ wurde mit verschiedenen Funktionen angepasst. Die beste Anpassung mit möglichst kleiner Zahl von Anpassungsparametern wird mit der analytischen Funktion

$$f(\Delta t) = f_{\text{Start}} + (f_{\text{End}} - f_{\text{Start}}) \frac{\Delta t^\kappa}{Cc^\kappa + \Delta t^\kappa}. \quad (5.16)$$

erzielt. Hierbei repräsentiert f_{Start} den Anteil idealer Gasteilchen zum Zeitpunkt $\Delta t = 0$, f_{End} die hier auf Null festgelegte Endkonzentration, κ berücksichtigt die Form der verwendeten Geschwindigkeitsverteilungsfunktion und Cc symbolisiert die räumliche Detektionsgrenze. Wie gut die gewählten Vereinfachungen die Realität wiedergeben, wird durch zeitabhängige Messungen an der PTB-Apparatur in Abschnitten „6.1 Propan“ und „7.1 Tetrahydrofuran“ untersucht.

Werden die Ionen außerhalb des sichtbaren Volumens erzeugt, z. B. wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, so legen sie noch eine Wegstrecke zum Abzugsvolumen zurück. Es ergibt sich ein Verlauf, der in [61] beschrieben ist. Bei diesem Verlauf wird mit zunehmender Wartezeit ein Anwachsen der Zählraten erwartet. Nach Erreichen eines fragmentabhängigen Maximums folgt die bereits beschriebene Abnahme der Zählraten. Experimentell wird dies bei zeitabhängigen Messungen bei Elektronenenergien von 500 eV für Tetrahydrofuran in Abschnitt 7.1 beschrieben.

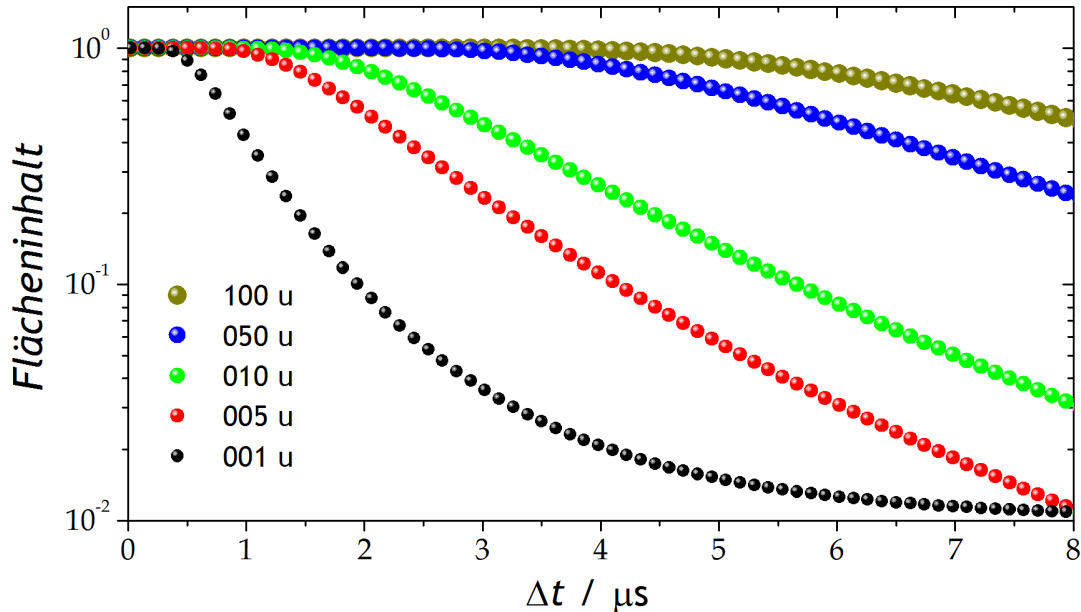


Abbildung 5.15: Der aus Gleichung (5.13) für die Ionenmassen 1 u, 5 u, 10 u, 50 u und 100 u berechnete Flächeninhalt ist gegen die verstrichene Wartezeit Δt aufgetragen. Für die berechneten Massen ist ein Plateau der f -Werte zu beobachten. Je größer die Masse der Teilchen, desto größer die zeitliche Ausdehnung des Plateaus.

5.4 Kalibrierung der Massenskala

Edelgase bieten sich als monoatomare Substanzen zum Testen und Kalibrieren des gesamten Aufbaus an. Außerdem wird Helium und Argon als Trägergas der Überschallgasstrahlpräparation verwendet, sodass die Einflüsse dieser Gase in den Flugzeitspektren quantifiziert werden müssen. Die folgenden Messungen werden mit 100 eV Elektronen durchgeführt. Bei dieser Energie sind die Ionisierungsquerschnitte der Edelgase Ar, Kr und Xe maximal, bei He befindet sich das Maximum bei 120(25) eV und bei Ne befindet sich das Maximum bei 170(25) eV [35, 33, 52, 34]. Die verwendeten Edelgase Neon, Krypton, und Xenon standen nur in Kleinmengen von 1 dm³ bei 1,2 MPa zur Verfügung. Somit war die Präparation als Überschallgasstrahl auf Grund des hohen Massendurchsatzes für diese Gase nicht durchführbar. Daher wurden alle Edelgase diffus in die Hauptkammer eingelassen. Von der Firma Linde werden Edelgas-Wasserstoff-Gemische als Kalibriergase für Massenspektrometer angeboten. In dieser Arbeit wird das Gemisch Varigon[®] H10 verwendet. Nach der Angabe des Herstellers setzt sich Varigon[®] H10 aus 90% Argon und 10% Wasserstoff zusammen. Vor der

Durchführung der Kalibrierung wird zunächst ein Spektrum ohne Varigon[®] H10 aufgenommen, um die unvermeidliche Verunreinigung der Wechselwirkungskammer mit Wasser und Luft zu quantifizieren. Anschließend wird mit dem Gemisch VH-10 ein weiteres Flugzeitspektrum aufgezeichnet. In Abbildung 5.16 ist zu beobachten, dass die Anzahl der Zählereignisse zu 5 unterschiedlichen Flugzeiten deutlich zunehmen.

Bei Verwendung von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 100 eV kommt es sowohl zur Ionisation und Fragmentation der Wasserstoffmoleküle [60] als auch zur Mehrfachionisation der Argonatome. Somit werden die Zeiten der häufigsten Zählereignisse den m/q -Verhältnissen $1 \rightarrow {}^1_1\text{H}^+$, $2 \rightarrow {}^1_1\text{H}_2^+$, $13,3 \rightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}^{3+}$, $20 \rightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}^{2+}$ und $40 \rightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}^+$ zugeordnet. In Gleichung 2.7 ist der quadratische Zusammenhang zwischen der Flugzeit t_{of} und dem Verhältnis aus Masse und Ladung sichtbar. Mit diesem werden die Massen der verbliebenen Peaks ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Es sind die Bestandteile von Varigon[®] H10 sowie die unvermeidlichen Restgaskomponenten Luft und Wasser erkennbar.

Zunächst werden die in Abbildung 5.16 präsentierten Daten auf die Häufigkeit der Isotope hin untersucht. Dazu werden die Peakhöhen der jeweilig identifizierten Isotope aufaddiert und anschließend auf ihre Summe normiert. Das Ergebnis wird in Tabelle 5.1 dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Literaturwerten und den experimentellen Daten. Die Unsicherheit aus der Dunkelzählrate von 10 /s wird vernachlässigt.

In Tabelle 5.2 ist eine Abweichung zwischen Literaturwerten und Messdaten zu erkennen, welche mit dem Ladungszustand des Ions ansteigt. Da die Ionen die Abzugszone mit einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = \xi eU$ verlassen, kommen Ionen mit der Ladung ξ mit der ξ -fachen kinetischen Energie eines vergleichbaren einfach geladenen Ions auf dem Detektor an. Die Nachweiswahrscheinlichkeit der Ionen wird dadurch erhöht. Da dieser Effekt Ionen höherer Ladungszustände betrifft, in dieser Arbeit ausschließlich einfach geladene Ionen betrachtet werden, wird er vernachlässigt.

Schließlich wird nun das Häufigkeitsverhältnis von Wasserstoff und Argon verglichen. Dazu werden die Peakhöhen von Argon und von molekularem Wasserstoff bestimmt und mit ihrem Ionisierungsquerschnitt gewichtet. Demnach ist ein Mischungsverhältnis von 94% Ar und 6% H₂ zu erwarten. Diese Angaben stimmen in etwa mit den Angaben des Herstellers überein. Begründbar ist die geringe Abweichung damit, dass das Spektrum ca. 1 μs nach dem Flugzeitnullpunkt aufgenommen wurde und Wasserstoffionen aufgrund ihrer höheren Geschwindigkeit das sichtbare Volumen

schneller verlassen. Unter der Annahme, dass das Stoffgemisch im Falle eines diffusen Einlasses mit seiner Umgebung im thermodynamischem Gleichgewicht ist, folgt, dass Wasserstoff und Argon jeweils einer anderen Geschwindigkeitsverteilung unterliegen.

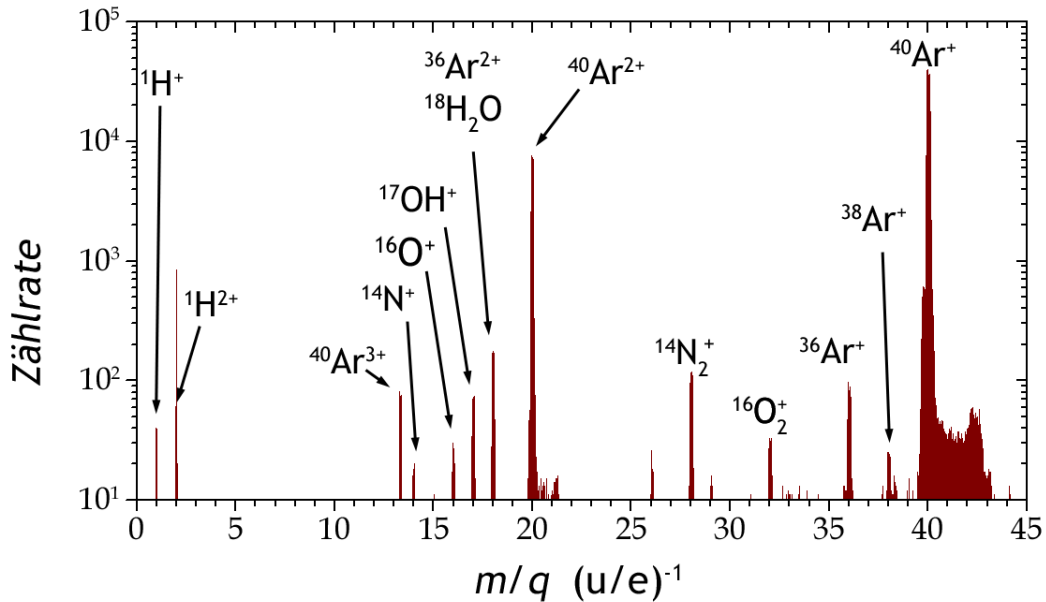


Abbildung 5.16: Flugzeitspektrum des Argon/Wasserstoffgemisches Varigon[®] H10 nach dem Beschuss mit 100 eV Elektronen. Der Peak am linken Rand des Spektrums rührt von Wasserstoff her und der am rechten Rand des Spektrums entsteht durch Argon. Die Peaks dazwischen entsprechen den Linien von Wasser, Luft und Ionen höherer Ladungsstufen.

Tabellen

Tabelle 5.1: Vergleich der gemessenen relativen Häufigkeiten der Argon-Isotope mit Literaturwerten. Dazu wird die aus Abbildung 5.16 entnommene Anzahl der Ereignisse mit angegeben.

Quelle	$^{36}_{18}\text{Ar}^+$	$^{38}_{18}\text{Ar}^+$	$^{40}_{18}\text{Ar}^+$
Zählereignisse	96(3)	25(3)	41610(3)
Messung	0,23 %	0,06 %	99,71 %
Jefferson Lab. [47]	0,334 %	0,063 %	99,604 %

Tabelle 5.2: Vergleich der gemessenen relativen Häufigkeiten ξ -facher Ladungszustände von Argon mit Literaturwerten [4] der Ionisationsquerschnitte. Zum Vergleich werden die aus Abbildung 5.16 entnommenen Ergebnisse angegeben. Eine Abweichung zu den Literaturwerten ist zu erkennen. Diese ist dem zugehörigen Ladungszustand proportional.

Quelle	${}^{40}_{18}\text{Ar}^{3+}$	${}^{40}_{18}\text{Ar}^{2+}$	${}^{40}_{18}\text{Ar}^{+}$
Zählereignisse	80(3)	7539(3)	41610(3)
Messung	0,16 %	15,31 %	84,52 %
Rejoub, et al. [52] $\sigma_{\text{Ion}}/10^{-20} \text{ m}^2$	0,00095(6)	0,180(1)	2,51(12)
	0,035 %	6,69 %	93,28 %

6 Vergleich mit Literaturdaten

Nach den vorbereitenden Messungen an Edelgasen und Wasserstoff werden nun Untersuchungen an mehratomigen Molekülsubstanzen durchgeführt. Die Messungen solcher Substanzen werden in diesem Abschnitt beschrieben.

Um die prinzipielle Eignung des Aufbaus für die Messung mehratomiger Molekülsubstanzen zu untersuchen, werden zunächst chemisch gut verstandene Verbindungen gemessen, deren Fragmentmassenspektren bekannt sind, und auf das Zustandekommen verschiedener Reaktionswege hin untersucht worden. Im Folgenden wird die Linie mit der höchsten Ereigniswahrscheinlichkeit als „Basispeak“ bezeichnet. Die Linie, welche der Molekülmasse der verwendeten Substanz entspricht, wird als „Mut-terion“ bezeichnet. Der Begriff des „charakteristischen Peaks“ wird verwendet, wenn ein Atom des Moleküls durch ein natürlich vorkommendes Isotop ersetzt wird. Diese Ersetzung äußert sich zumeist in einer Änderung der Molekülmasse um wenige Atommassen. Da in dieser Arbeit mehrheitlich organische Substanzen gemessen werden kommt der charakteristische Peak hauptsächlich durch das Kohlenstoffisotop ^{13}C zustande, das mit einer relativen Häufigkeit von ca. 1 % vorkommt.

Im Folgenden werden zunächst einfache Kohlenwasserstoffe wie das gasförmige Propan und das flüssige Methanol gemessen, um die in Abschnitt 4.2 beschriebene Präparationseinrichtung auf ihre Verträglichkeit mit organischen Substanzen zu testen. Anhand der gemessenen Datensätze der einfachen Moleküle werden die unterschiedlichen Ansätze zur Auswertung exemplarisch dargestellt. Die daraus gewonnenen Fragmentierungsquerschnitte werden mit verfügbaren Literaturdaten verglichen.

6.1 Propan

Propan ist ein Alkan mit Summenformel C_3H_8 . Somit befindet sich der Peak des Mutterions (engl. parent ion) bei $m_{PI} = 44$ u. Die relative Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des charakteristischen Peaks p_{cp} ist aus in [47] gegebenen natürlichen Isotopenverteilungen $p({}_1^1H) = 0,999885$ und $p({}_1^2H) = 0,0107$ für die Wasserstoffisotope sowie $p({}_6^{12}C) = 0,9893$ und $p({}_6^{13}C) = 0,0107$ für die stabilen Kohlenstoffisotope nach

$$p_{cp} = 3 \cdot p({}_1^1H)^8 \cdot p({}_6^{12}C)^2 \cdot p({}_6^{13}C) + 7 \cdot p({}_1^1H)^7 \cdot p({}_1^2H) \cdot p({}_6^{12}C)^3 \quad (6.1)$$

berechnet und beträgt 3,229 %. Der Basispeak wird gemäß [20] für die verwendete Elektronenenergie von 100 eV bei $m_{BP} = 29$ u erwartet. Des Weiteren ist Propan im verfügbaren Temperatur- und Druckbereich der Präparationslanze¹ gasförmig und stellt somit keine besonderen Anforderungen an die Temperatur der Präparationseinrichtung. Daher kann Propan sowohl diffus und auch als Überschallgasstrahl eingebracht werden.

Im Falle des diffusen Einlasses wird der Druck in der Hauptkammer auf einen Wert von $p_K = 2 \cdot 10^{-5}$ hPa eingestellt. Dieser Wert wird im Falle der Überschallgasstrahlpräparation beim Anlegen eines Betriebsdrucks von 0,25 MPa und bei einem Abstand von Düse zu Skimmer von $l_{D,S} \approx 10$ mm ebenfalls erreicht. Der Vergleich der Flugzeitspektren beider Einlassformen zeigt keine Unterschiede in den relativen Peakhöhen. Die Flugzeitspektren von Propan werden in Abhängigkeit von der Wartezeit zwischen Elektronenpuls und Abzugspuls aufgenommen, welche in einem Bereich von 250 ns bis 6000 ns variiert wird.

Im Vorfeld dieser Messungen wird die Auswirkung der mechanischen Justierung von Abzugszone und Elektronenstrahlachse auf die Flugzeitspektren experimentell überprüft. Dazu werden die Betriebsparameter des Massenspektrometers konstant gehalten und das Propan diffus eingelassen. Die elektronenoptische Achse von Kanone und Faraday-Becher wird zunächst 3 mm außerhalb und anschließend im Zentrum der Abzugszone positioniert. Die Positionen werden mittels eines Fernrohrs überprüft. Für beide Fälle werden zunächst Flugzeitspektren zur gleichen, festen Wartezeit von ≈ 500 ns aufgenommen. Aus den in Abbildung 6.1 gezeigten und bezüglich ihrer Basispeakhöhe normierten Spektren werden die Peaks an Hand der in Tabelle 1.2 auf-

¹Raumtemperatur bis 250 °C, Vergl. Abschnitt 4.2.2

gelisteten Fragmente identifiziert. Das linke und rechte Diagramm in Abbildung 6.1 zeigt jeweils die Verteilung vor und nach der mechanischen Ausrichtung.

In beiden Spektren können die in Abschnitt 1.2 vorhergesagten Molekülfragmente identifiziert werden. Beim Vergleich der Spektren, aufgenommen bei Fehlpositionierung und bei genauer Ausrichtung des Elektronenstrahls, fallen die breiten Peaks im Falle genauer Ausrichtung auf. Diese Peakformen sind auf die Einstellungen der Ionoptik zurückzuführen. Bei Fehlpositionierungen muss das sichtbare Volumen durch Anlegen einer hohen U_{Lens} erweitert werden um genügend hohe Zählraten zu erhalten. Andernfalls würden nur noch Ionen mit geringer kinetischer Energie den Detektor erreichen. Die Zahl der Ereignisse im sichtbaren Volumen hängt somit nicht nur von der eingestellten Wartezeit und von der kinetischen Energie der Primärelektronen ab. Die Breite der Peaks in den mit einer genauen Ausrichtung aufgenommenen Spektren hängt in erster Linie von der kinetischen Energie der Ionen und der tatsächlichen Größe des sichtbaren Volumens ab. Es gilt: Je geringer E_{kin} bzw. je größer das sichtbare Volumen, desto breiter der Peak.

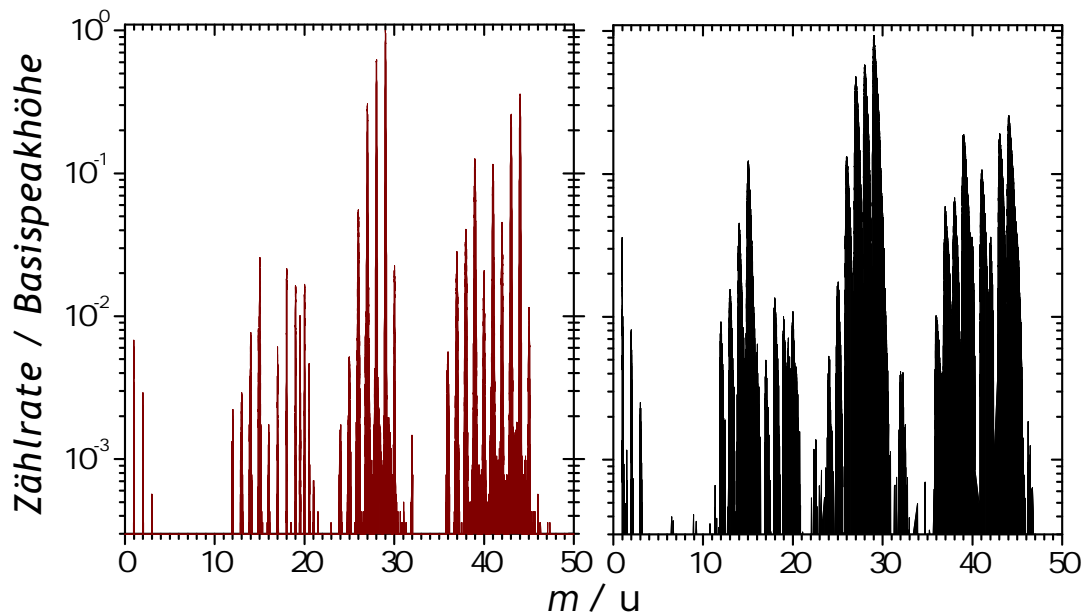


Abbildung 6.1: Flugzeitspektren von Propan. Links: vor mechanischer Ausrichtung von Kanone und Cup, rechts: nach Ausrichtung. Die Einstellungen des Linsensystems des Flugzeitspektrometers blieben bis hier hin unverändert. Zu erkennen ist eine deutliche Peakverbreiterung nach Ausrichtung. Dies ist auf die Erweiterung des sichtbaren Volumens durch extreme Linseneinstellung zurückzuführen, die im unausgerichteten Fall nötig waren, um sichtbare Zählraten zu erhalten.

Nach der Optimierung der ionenoptischen Einstellparameter werden Flugzeitspektren zu 56 verschiedenen Wartezeiten Δt aufgenommen. Pro Wartezeit Δt wird über eine Zeitspanne von 3200(20) s ein Flugzeitspektrum aufgenommen. Der zeitliche Abstand zweier Startpulse wird via Oszilloskop gemessen und beträgt im Mittel 55 μs . Die gemessenen Häufigkeitsverteilungen werden auf die gleichen Messbedingungen, Hauptkammerdruck und Elektronenstrahlstromstärke, normiert. Werden die Peakhöhen gegen die eingestellte Wartezeit aufgetragen, so ergeben sich die in Abbildung 6.2 dargestellten Diagramme, die gemäß der Anzahl der C-Atome in den Fragmenten gruppiert wurden.

Der Verlauf der Peakhöhen mit Δt wird an Gleichung (5.16) angepasst². Die gefundenen Anpassungsparameter sind in Tabelle 6.2 eingetragen. Die extrapolierten Werte werden gemäß Gleichung 6.2 normiert. Sie können als relative Fragmentierungsquer-

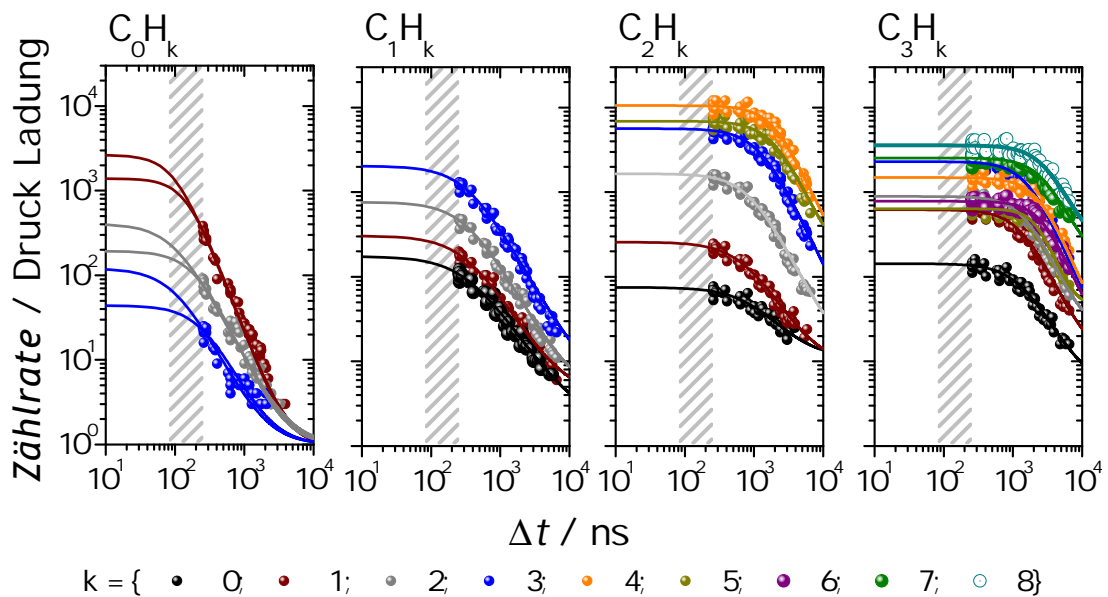


Abbildung 6.2: Die Abhängigkeit der auf Druck und Strom normierten Peakhöhen in den Flugzeitspektren von Propan von der Zeitdifferenz Δt zwischen Ionisation und Detektion, erzeugt von Elektronen mit $E_{\text{kin}} = 100(3)$ eV. Zusätzlich werden die Kurvenverläufe der Extrapolation auf den Flugzeitnullpunkt gemäß Abschnitt 5.3 gezeigt. Die mittels der Extrapolation gewonnenen Werte sind in Tabelle 6.2 eingetragen.

²Gleichung (5.16): $f(\Delta t) = f_{\text{Start}} + (f_{\text{End}} - f_{\text{Start}}) \frac{\Delta t^{\kappa}}{c^{\kappa} + \Delta t^{\kappa}}$

schnitte (FQS) interpretiert werden.

$$FQS = \frac{\sigma_{\text{Frag}}}{\sigma_{\text{Ion}}} = \frac{f_{i, \text{Start}}}{\sum_{i=1}^N f_{i, \text{Start}}} \quad (6.2)$$

Das Ergebnis sowie der Vergleich der ausgewerteten Daten mit den Literaturdaten [63, 20] ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Ergebnisse dieser Arbeit liegen innerhalb der Streubreite der Literaturwerte.

Die hier vorliegenden Daten berücksichtigen nicht die Nachweiswahrscheinlichkeit der Abzugszone³ $\eta(m_i)$. Um deren Einfluss auf die Ergebnisse abzuschätzen wird zunächst Gleichung (6.2) zu

$$FQS = \frac{f_{\text{Start},i} \cdot \eta(m_i)}{\sum_{i=1}^N (f_{\text{Start},i} \cdot \eta(m_i))} \quad (6.3)$$

erweitert, wobei $\eta(m_i)$ durch Gleichung (5.9) beschrieben wird. Da die anfängliche kinetische Energie der Fragmente aus den Messungen nicht bestimmbar ist, werden die FQS in Wertebereichen mit und ohne Berücksichtigung von $\eta(m_i)$ in Abbildung 6.4 dargestellt. Wird die maximale Wahrscheinlichkeit für Mehrfachzählungen von Fragmentationen auf Grund unterschiedlicher Ladungszustände nach [63] zu 5 % abgeschätzt und die Wahrscheinlichkeit, innerhalb eines Fragments ein natürliches Isotop vorzufinden, durch das Verhältnis der relativen Häufigkeit des charakteristischen Peaks zu der des Mutterions angenähert, so sind die Grenzen der in Abbildung 6.4 dargestellten Bereiche der FQS um ca. 10 % auszuweiten.

³Vergleiche Abschnitt 5.1

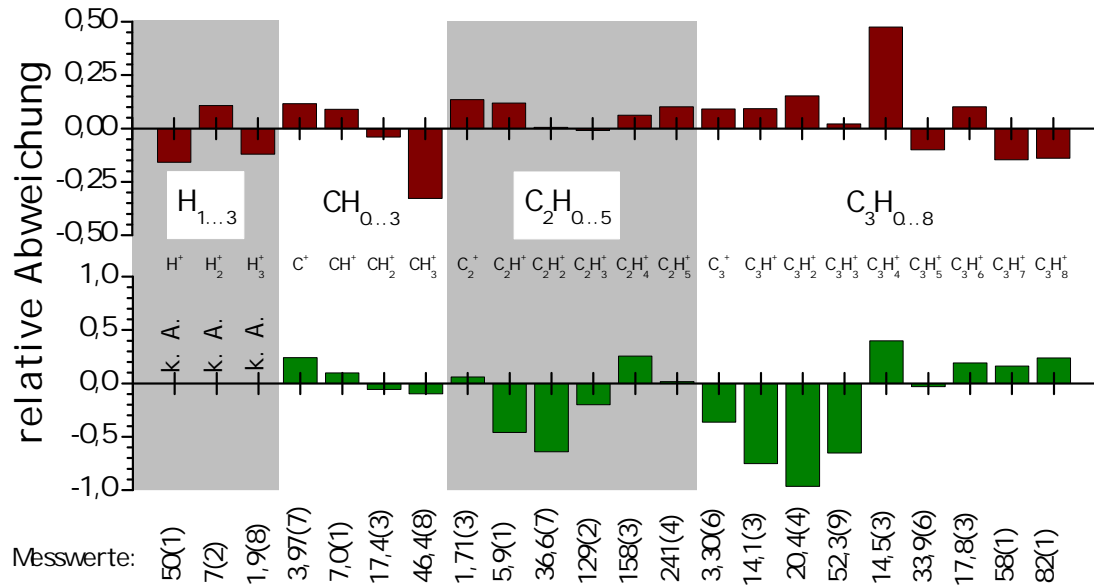


Abbildung 6.3: Der Vergleich der Fragmentierungsquerschnitte. Im oberen Diagramm werden die Resultate mit [63] und im unteren mit [20] verglichen.

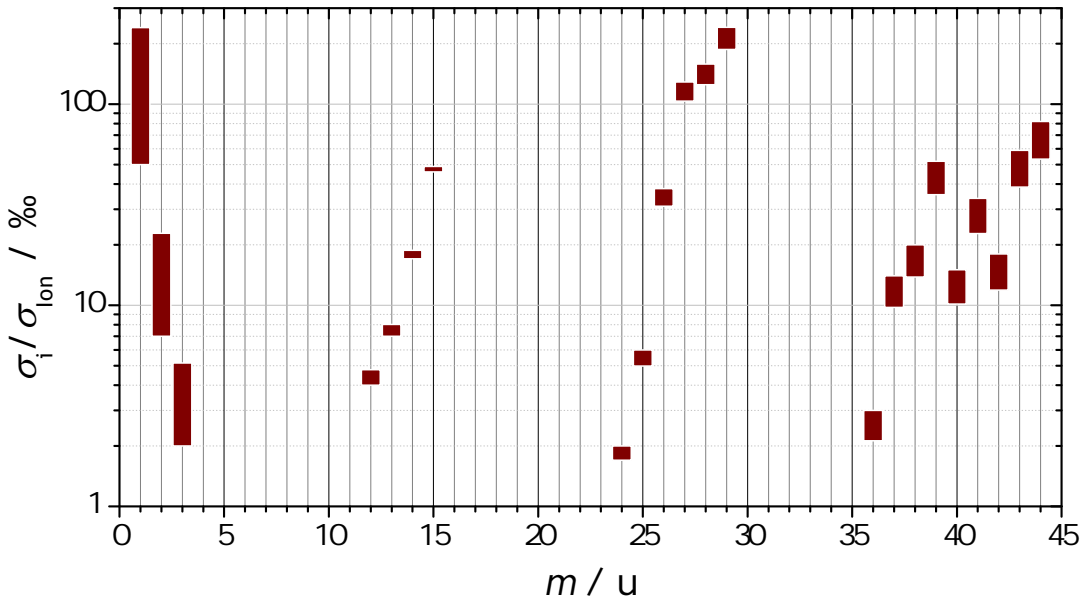


Abbildung 6.4: Gemäß Gleichung (5.16) auf $\Delta t = 0$ extrapolierte FQS-werte. Sie sind bezüglich des Korrekturfaktors $\eta(m_i)$ der Abzugszone für das i-te Fragment korrigiert. Dieser Korrekturfaktor ist ein Maß für den Driftverlust der Fragmente aus dem sichtbaren Volumen und hängt daher von der kinetischen Energie der Fragmente ab. Die Werte der FQS liegen für jedes Fragment innerhalb der farblich markierten Bereiche. Für die FQS muss $\sum_i(FQS_i) = 1000 \%$ gelten.

Tabellen

Tabelle 6.1: Die Werte der Indizes für die Fragmente C_jH_k von Propan.

m/u	1	2	3	12	13	14	15	16	24	25	26	27
j	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2
k	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3
m/u	28	29	30	36	37	38	39	40	41	42	43	44
j	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
k	4	5	6	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Tabelle 6.2: Die Werte der Anpassungsparameter, die in Gleichung (5.16) die Abhängigkeit der Zählereignisse von Δt beschreiben. Ausgewertet wurden lediglich einfach geladene Fragmente. Zahlen in eckigen Klammern sind bei der Anpassung als unveränderliche Werte vorgegeben.

Fragmentation	m/u	f_{Start}	f_{End}	c	κ
H^+	1	2648(202)	[1]	[100]	2,1(1)
		1392(65)	[1]	[150]	2,2(1)
H_2^+	2	407(27)	[1]	[100]	1,6(1)
		193(6)	[1]	[200]	1,8(1)
H_3^+	3	120(12)	[1]	[100]	1,6(1)
		45(2)	[1]	[250]	2,0(1)
C^+	12	173(56)	2,3(6)	356(170)	1,3(4)
CH^+	13	305(77)	4(6)	333(121)	1,4(3)
CH_2^+	14	765(166)	4(11)	336(98)	1,5(2)
CH_3^+	15	2035(286)	[5]	347(70)	1,5(1)
C_2	24	75(10)	11(14)	1045(223)	1,4(7)
C_2H^+	25	257(25)	9(13)	757(94)	1,5(3)
$C_2H_2^+$	26	1650(73)	[10]	911(70)	1,7(1)
$C_2H_3^+$	27	5641(216)	[10]	1258(85)	1,8(2)
$C_2H_4^+$	28	6929(225)	[10]	2045(119)	1,9(2)
$C_2H_5^+$	29	10574(330)	[10]	2106(117)	2,0(2)
C_3^+	36	145(8)	2(11)	1390(141)	1,6(3)

C_3H^+	37	620(21)	[10]	1406(81)	1,9(2)
$C_3H_2^+$	38	894(27)	[10]	1581(83)	2,0(2)
$C_3H_3^+$	39	2295(71)	[10]	1702(90)	2,0(2)
$C_3H_4^+$	40	636(15)	42(53)	2497(212)	2,8(5)
$C_3H_5^+$	41	1489(45)	[10]	2479(137)	2,1(2)
$C_3H_6^+$	42	781(22)	15(115)	2903(467)	2,2(5)
$C_3H_7^+$	43	2542(97)	116(520)	2896(690)	2,0(6)
$C_3H_8^+$	44	3576(130)	184(771)	3016(774)	2,0(6)

6.2 Methanol

Methanol gehört zur Stoffgruppe der einwertigen Alkohole. Es ist ein flüssiges, organisches Lösungsmittel und wird mit der Summenformel CH_4O beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit des charakteristischen Peaks, berechnet analog zu Gleichung (6.1), beträgt 1,12 %. Der Siedepunkt des Methanols liegt auch bei Verwendung höherer Prozessdrücke in dem Temperaturbereich, welcher von der Präparationseinrichtung erreicht wird⁴. Des Weiteren werden keine chemischen Reaktionen zwischen Kupfer und Methanol über den gesamten Druck- und Temperaturbereich erwartet.

Die Messungen werden mit den folgenden Zielsetzungen durchgeführt. Zuerst wird die Funktion der Präparationseinrichtung getestet und anschließend wird die Eignung des Methanols als Reinigungsmittel für die Rohrleitungen der Präparationseinrichtung während des Messbetriebs untersucht. Dazu wird ein Flugzeitspektrum von Methanol gemessen und bezüglich eventueller Verunreinigungen untersucht. Präpariert wird an der PTB-Apparatur ein Methanol-Wasser-Gemisch, welches als Reinigungs- bzw. Entfettungsmittel von Labor 3.31/PTB bereitgestellt wurde. Die Wassermenge ist unbekannt und wird im Laufe des Funktionstests ermittelt. Eine Vergleichsgrundlage bilden hier die Fragmentierungsquerschnitte von [53].

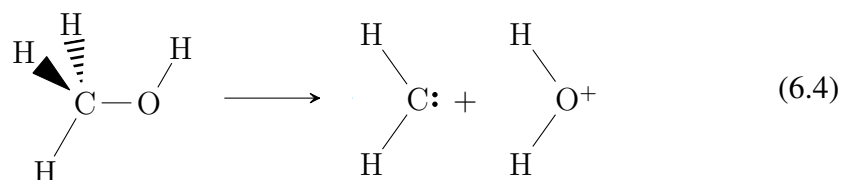
Zur Erzeugung des mit Methanol versetzten Gasstrahls werden die in Abschnitt „4.2 Präparationseinrichtung“ beschriebenen Schritte zur Präparation eines Molekularstrahls durchgeführt. Die Düsentemperatur ist im evakuierten Zustand auf einen Wert von $\vartheta_{\text{Düse}} = 140 \text{ °C}$ eingestellt. Das Trägergas Argon wird mit einem Prozessdruck von $p_0 = 0,25 \text{ MPa}$ in die Präparationseinrichtung eingebracht. Die Aufzeichnungsdauer

⁴Technische Details im Abschnitt „4.2.2 Präparationslanze“.

der Flugzeitspektren beträgt 3200(20) s. Die Messungen an der PTB-Apparatur werden mit $E_{\text{kin}} = 100$ eV Elektronen bei einer Pulsweite von 200 ns durchgeführt. Die Zeitdifferenz zum Flugzeitnullpunkt beträgt $\Delta t = 483$ ns. Ein Vergleich der Häufigkeitsverteilung der Fragmente vor und nach der Präparation ist in Abbildung 6.5 gegeben.

Das linke Diagramm in Abbildung 6.5 zeigt das Flugzeitspektrum des Restgases. Die Komponenten von Luft (N_2^+ , N^+ , O_2^+ , O^+), Wasser (H_2O^+ , OH^+ , O^+ , H_2^+ , H^+) und dem verwendeten Trägergas (Ar) treten bei den bekannten⁵ m/q -Verhältnissen auf. Im Vergleich zu dem Restgasspektrum zeigt das rechte Diagramm in Abbildung 6.5 eine Zunahme der Zählereignisse bei den nach Tabelle 6.4 erwarteten m/q -Verhältnissen. Zur quantitativen Auswertung des Methanol-Wasser Gemisches wird zunächst ein Differenzspektrum aus Restgas- und Probenspektrum erstellt. Zur besseren Veranschaulichung wird das Differenzspektrum über 30 Messpunkte gemittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.6 einzusehen.

Die Peakhöhen bei den erwarteten Flugzeiten werden bezüglich der Nachweiswahrscheinlichkeit der Abzugszone korrigiert. In erster Näherung wird der Korrekturfaktor des Mutterions auf 1 gesetzt. Auf Grund des Testcharakters wird bei den Messungen mit Methanol an der PTB-Apparatur auf die Variation des zeitlichen Abstands von Abzugspuls und Elektronenpuls verzichtet. Daher können die Messwerte nicht hinsichtlich des Driftverlustes aus dem sichtbaren Volumen korrigiert werden. Da es sich bei der verwendeten Probe um ein Methanol-Wasser-Gemisch handelt, ist eine weitere Korrektur nötig. Nach Tabelle 6.4 wird für Methanol ein Fragment der Masse $m = 18$ u erwartet. Dies entspricht dem Mutterion des beigemengten Wassers. Beide Zählereignisse gehen ununterscheidbar in die Flugzeitspektren ein. Es muss daher zunächst das Mischverhältnis von Wasser und Methanol abgeschätzt werden, denn nach dem Reaktionsweg



kann H_2O^+ nicht aus einem Bindungsbruch von Methanol hervorgehen. Der Übergang eines H-Atoms aus der Methylgruppe hin zur Hydroxylgruppe ist zur Erzeugung von

⁵Vergl. Abschnitt „5.4 Kalibrierung“

H₂O notwendig. Die Bildung von H₂O⁺ ist somit kein direkter Prozess.

Unter den Methanolfragmenten befindet sich das Fragment CH₄⁺, welches ausschließlich als Folge eines indirekten Prozesses erzeugt werden kann. Zur Bildung von CH₄⁺ ist der Übergang eines H-Atoms aus der Hydroxylgruppe hin zur Methylgruppe nötig. Dieser Kanal ist mit dem Kanal zur direkten Bildung des Fragments O⁺ überlagert. Im Differenzspektrum, Abbildung 6.6, sind bei $m = 16$ u wenige Zählereignisse zu sehen. Obwohl im Extremfall alle diese Zählereignisse CH₄⁺-Ionen zugeordnet werden können, werden die indirekten Prozesse als unwahrscheinlich angenommen.

Wird der Wasseranteil des Methanol-Wasser-Gemischs als ca. 40 % angenommen⁶, so reduziert sich der relative Anteil von H₂O⁺ auf ca. 1 ‰. Mit dieser Annahme wird die Übereinstimmung der Fragmentierungsquerschnitte mit Literaturwerten zufriedenstellend. Die Vergleiche sind in Tabelle 6.3 zu finden.

Die Häufigkeiten der Wasserstoffionen der Massen $m = 1$ u und $m = 2$ u werden mit $\eta(1 \text{ u}) = 6,7$ und $\eta(2 \text{ u}) = 4,4$ korrigiert. Anschließend werden von ihnen die Anteile der zuvor quantifizierten Wasserbeimengung unter der Nutzung der Daten von [68] subtrahiert. Die Fragmente der Massen $m = 12$ u bis $m = 15$ u entsprechen Kohlenstoffionen mit bis zu drei gebundenen Wasserstoffatomen. Im Restgasspektrum sind bei diesen m/q -Werten keine Zählereignisse zu erkennen. Diese Fragmente entstammen folglich der Probensubstanz. Die Korrekturen der Abzugszone liegen im Bereich von $\eta(12 \text{ u}) = 1,6$ bis $\eta(15 \text{ u}) = 1,4$.

Die Fragmente der Massen $m = 16$ u und $m = 17$ u sind bezüglich der Wasserkomponenten korrigiert. Die verbleibenden Zählereignisse werden durch die Fragmentierung des Methanols erzeugt. Die Korrekturen der Abzugszone betragen $\eta(16 \text{ u}) = 1,4$ und $\eta(17 \text{ u}) = 1,4$.

Abschließend verbleiben Fragmente der Massen $m = 28$ u bis $m = 32$ u. Diese Fragmente repräsentieren die Gruppe CH_kO, wobei $m = 32$ u der Masse des Mutterions von Methanol entspricht. Der charakteristische Peak bei $m = 33$ u ist im rechten Diagramm von Abbildung 6.5 schwach zu erkennen. Er wird nicht ausgewertet, da die Zählereignisse statistisch nicht signifikant sind. Die Korrektur der Abzugszone für Massen größer als 28 u ist auf $\eta(> 28 \text{ u}) = 1$ festgelegt.

⁶Der Wasseranteil der Probe muss unter 50% liegen, da die Probe noch brennbar ist.

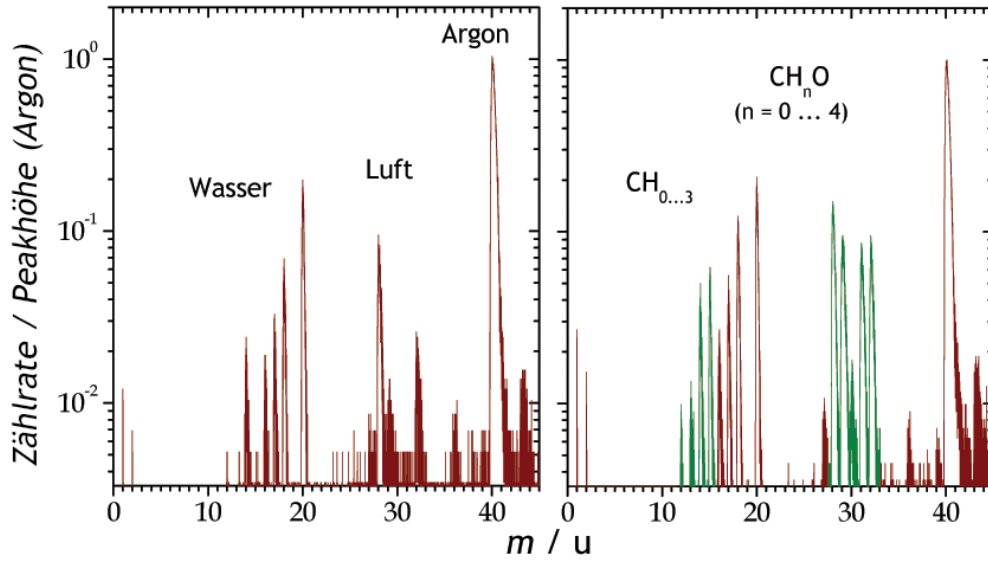


Abbildung 6.5: Im linken Diagramm ist das Flugzeitspektrum vor Einsatz der Testsubstanz abgebildet. Es zeigt Anteile von Wasser, Sauerstoff, Stickstoff und Argon. Sie entsprechen den Mischungsverhältnissen vom Rest- und Trägergas. Im rechten Bild ist das Flugzeitspektrum des Methanol enthaltenden Überschallgasstrahls dargestellt. Gegenüber dem Restgasspektrum sind vermehrt Zählereignisse bei den in Tabelle 6.4 vorhergesagten m/q -Verhältnissen zu erkennen.

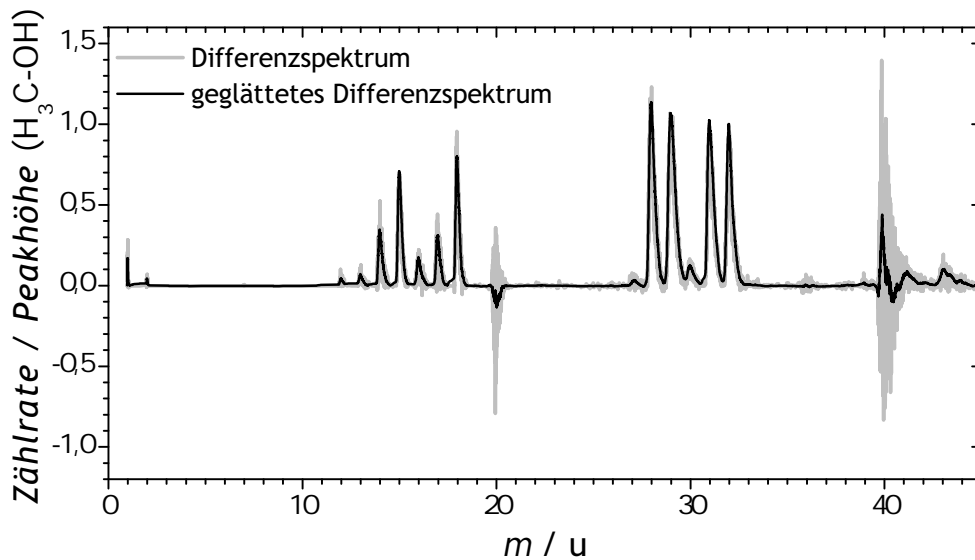


Abbildung 6.6: Resultierende Anteile von Methanol nach der Subtraktion von Restgas und Mischwasser. Anhand einer Peakhöhenanalyse dieser Abbildung nach der Korrektur der Detektionseffizienz der Abzugszone können die Fragmentierungsquerschnitte für Methanol abgeschätzt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

Korrekturen bezüglich der Luftbestandteile mit den Massen $m(\text{N}_2) = 28 \text{ u}$, $m(\text{O}_2) = 32 \text{ u}$, $m(\text{N}) = 14 \text{ u}$ und $m(\text{O}) = 16 \text{ u}$ werden nicht durchgeführt. Die Löslichkeit dieser Stoffe für Methanol bzw. Wasser ist zu gering und wird daher vernachlässigt. Die Wertebereiche der relativen Fragmentierungsquerschnitte sind in Abbildung 6.7 zusammengefasst.

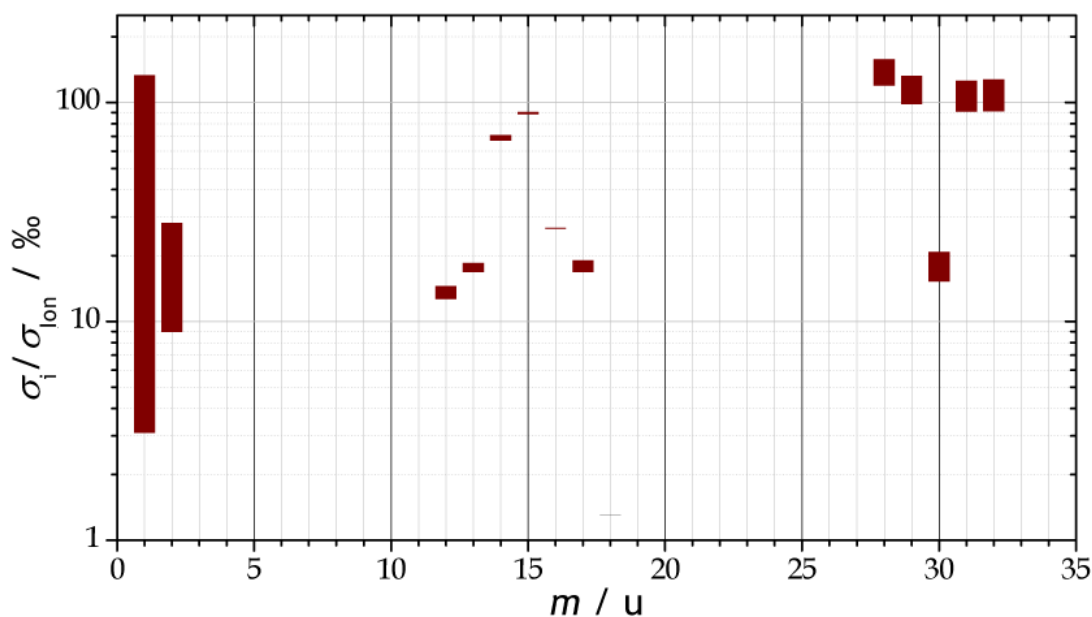


Abbildung 6.7: FQS von Methanol. Innerhalb der farbigen Bereiche liegen die jeweiligen relativen FQS.

Tabellen

Tabelle 6.3: Gemessene relative Fragmentierungsquerschnitte von Methanol mit [53]. Die FQS der Fragmentgruppen CH_kO , $\text{CH}_k + \text{H}_k\text{O}$, H_2 und H werden miteinander verglichen.

Quelle	$\sigma(\text{CH}_k\text{O})/\%$	$\sigma(\text{CH}_k + \text{H}_k\text{O})/\%$	$\sigma(\text{H}_2)/\%$	$\sigma(\text{H})/\%$
Rejoub et al.[53]	677,5	203	13	106,5
Methanol + Wasser	489,5	385	24,5	101
Methanol	649	231	22	98

Tabelle 6.4: Die Werte von j , k und l für die Fragmente $C_jH_kO_l$ von Methanol.

m / u	1	2	12	13	14	15	16^i	16^{ii}	17	18	28	29
j	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1
k	1	2	0	1	2	3	4	0	1	2	0	1
l	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1
m / u	30	31	32									
j	1	1	1									
k	2	3	4									
l	1	1	1									

6.3 Methanol mit COLTRIMS

Der Funktionstest der Präparationseinrichtung der PTB-Apparatur wird nun auf COLTRIMS ausgeweitet. Zusätzlich wird anhand dieser Messungen die Kalibrierung des COLTRIMS-Spektrometers exemplarisch vorgenommen. In diesem Experiment stammt das verwendete Methanol von Sigma Aldrich[®]. Nach der Herstellerangabe weist es eine Reinheit von mehr als 99,75 vol. % auf. Der Prozessdruck von $p_0 = 0,4$ MPa entsteht im wesentlichen durch das Trägergas Helium und die Düse ist auf $\vartheta_{\text{Düse}} = 160$ °C erwärmt.

Ein Unterschied zur PTB-Apparatur ist die geometrischen Beschaffenheit der Expansionsstufe bei COLTRIMS. Diese erfordert ein L-förmiges Profil von Präparationslanze und Zuleitungen. Probenmaterial und Trägergas werden von oben in die Expansionsstufe eingebracht und erfahren eine Biegung um 90° zur Erzielung einer waagerechten Gasstrahlachse. Die Komponenten des Düsenhalters sind baugleich zu denen der PTB-Apparatur. Er ist jedoch in seiner Abmaung kompakter. Eine konstruktive Neuerung wurde anhand der Erfahrungen an der PTB-Apparatur durchgeführt. In unregelmäßigen Abständen wird hier eine Blockade des Skimmers beobachtet. Diese äußert sich durch das Absenken des Druckniveaus in der Hauptkammer und im TOF bei sonst gleichbleibenden Druckbedingungen in der Expansionskammer und der Präparationseinrichtung. Die Blockade lässt sich bei der PTB-Apparatur über äußere Wärmezufuhr mittels Heizbändern an der Schnittstelle zwischen der Expansions- und Hauptkammer beseitigen. Da bei COLTRIMS diese Option nicht besteht, ist die Beheizung über die Implementierung einer Heizkartusche in die Skimmerhalterung realisiert. Diese konstruktiven Modifikationen zeigen keinen nennenswerten Einfluss auf das Präparationsverfahren. Somit können die Schritte zur Molekularstrahlpräpara-

tion als identisch zu den vorangegangenen in Abschnitt „6.2 Methanol“-Messung beschriebenen Maßnahmen betrachtet werden. Dieses Experiment wird mit Protonen der kinetischen Energie von $E_{\text{kin,p}} = 300 \text{ keV}$ durchgeführt. Die Rohdatensätze werden hintereinander aufgezeichnet, wobei die einzelnen Datensätze eine zuvor festgelegte Anzahl an Ereignissen enthalten.

Zunächst wird das Spektrometer kalibriert. Für diese Aufgabe steht das Programm „lmf2root“ [9] zur Verfügung. Dieses Werkzeug beinhaltet „Auto-Kalibration“ und „Resort“ genannte Routinen, welche einen Großteil dieser Aufgaben bei richtiger Wahl von Eingangsparametern übernehmen. In Tabelle 6.5 sind die Kalibrierparameter eingetragen, welche innerhalb der Auswertungssoftware die Rohdaten in absolute Maßstäbe überführen. Hierfür werden zunächst Zeitsumme und die geometrische Ausdehnung des Ortsbildes an die tatsächliche Detektorgröße von $d_{\text{MCP}} = 80 \text{ mm}$ angepasst. Der Begriff der Zeitsumme ist in Abschnitt „3.3 Impulsrekonstruktion“ erläutert und bei einem Ortsbild handelt es sich um die Identifikation von Ereignis und den Kollisionsorten der Teilchen am Detektor. Um die Zeitsummen als Nullpunkt festzulegen sind die Werte

$$t_{\text{sum},u} = 97,3 \text{ ns} \quad (6.5)$$

$$t_{\text{sum},v} = 99,4 \text{ ns} \quad (6.6)$$

$$t_{\text{sum},w} = 97,9 \text{ ns} \quad (6.7)$$

von den gemessenen Zeitsummen zu subtrahieren.

Im nächsten Schritt werden die in Gleichungen (3.1), (3.2) und (3.3) definierten Skalenfaktoren bestimmt. Dies kann mittels der Verwendung einer Lochblende, der Daten aus Referenzmessungen bekannter Substanzen oder unter Verwendung eines Erfahrungswertes durch die selbstkonsistente Optimierung mit Hilfe der Software erreicht werden. Da die Eigenschaften bereits charakterisiert wurden, wird zunächst für alle Skalenfaktoren der Erfahrungswert 0,4 verwendet. Aus der Optimierung resultieren die Werte

$$u_{\text{scale}} = 0,455 \quad (6.8)$$

$$v_{\text{scale}} = 0,443 \quad (6.9)$$

$$w_{\text{scale}} = 0,4415. \quad (6.10)$$

Gleichung (3.3) ist nun mit $w_{\text{Offset}} = -0,25$ ns vollständig bestimmt, wobei w_{Offset} den Versatz der dritten Drahtlage der Drahtanode repräsentiert.

Nach räumlicher Anpassung der Daten wird nun der Flugzeitnullpunkt bestimmt. Nach Gleichung (3.19) hängt er von den geometrischen und elektrischen Gegebenheiten des Spektrometers ab, wie in Abschnitt „3.2 Aufbau und Funktion des COLTRIMS-Spektrometers“ vermerkt⁷.

Zur Identifikation der Flugzeit von Fragmentionen mit einem bestimmten Wert von m/q werden Restgas-, Trägergas- und Probengasspektren verglichen. Aus dem Vergleich von Restgas- mit Trägergasspektrum wird der Peak bei Flugzeit 1387 ns dem He-Ion mit Masse $m = 4$ u zugeordnet. Der direkte Vergleich von Trägergas- und Probengasspektrum liefert, mit Kenntnis des Fragmentierungsmusters aus Abbildung 6.7, die Zuordnung von Flugzeit 3950 ns zu dem Mutterion mit $m = 32$ u.

Sowohl das Mutterion des Wassers als auch das OH^+ -Ion ist in allen Spektren eindeutig zu identifizieren. Demnach wird die Flugzeit 2960 ns dem H_2O^+ -Ion und 2876 ns dem OH^+ -Ion zugeordnet. Der Flugzeitnullpunkt t_0 beträgt unter Verwendung der in Abbildung 6.8 identifizierten Fragmentionen 14(1) ns.

Gegenüber dem Flugzeitspektrum ist das sogenannte Fish-Spektrum abgebildet. Hierbei wird die Flugzeit der Ionen gegenüber dem Ort des Auftreffens in einer Falschfarbenabbildung aufgetragen. Fragmente höherer kinetischer Energie treffen demzufolge in größerer Entfernung vom Emissionszentrum auf, als solche mit geringer Energie. Zu beobachten ist dies besonders intensiv bei Wasserstoff. Der Vergleich zwischen dem zeitfokussierenden Flugzeitspektrometer der PTB-Apparatur und dem COLTRIMS-Spektrometer ergibt, dass letztgenanntes eine geringere Massenauflösung aufweist. Der Grund hierfür ist, dass bei diesem blendenlosen System die Spektren unabhängig von der anfänglichen kinetischen Energie der Fragmentionen mit einer Winkelakzeptanz von 4π aufgenommen werden. Zusätzlich liegen die verwendeten elektrischen Feldstärken zur Beschleunigung der Ionen bei nur ca. 20% derer des PTB-TOF. Dies führt zu einer größeren Abhängigkeit der Peakformen von der anfänglichen kinetischen Energie der Fragmente. Untersucht wurde dieser Effekt durch [17].

⁷ $s = 40$ mm, $s_D = 80$ mm, $|\vec{E}| = 6740$ V/m

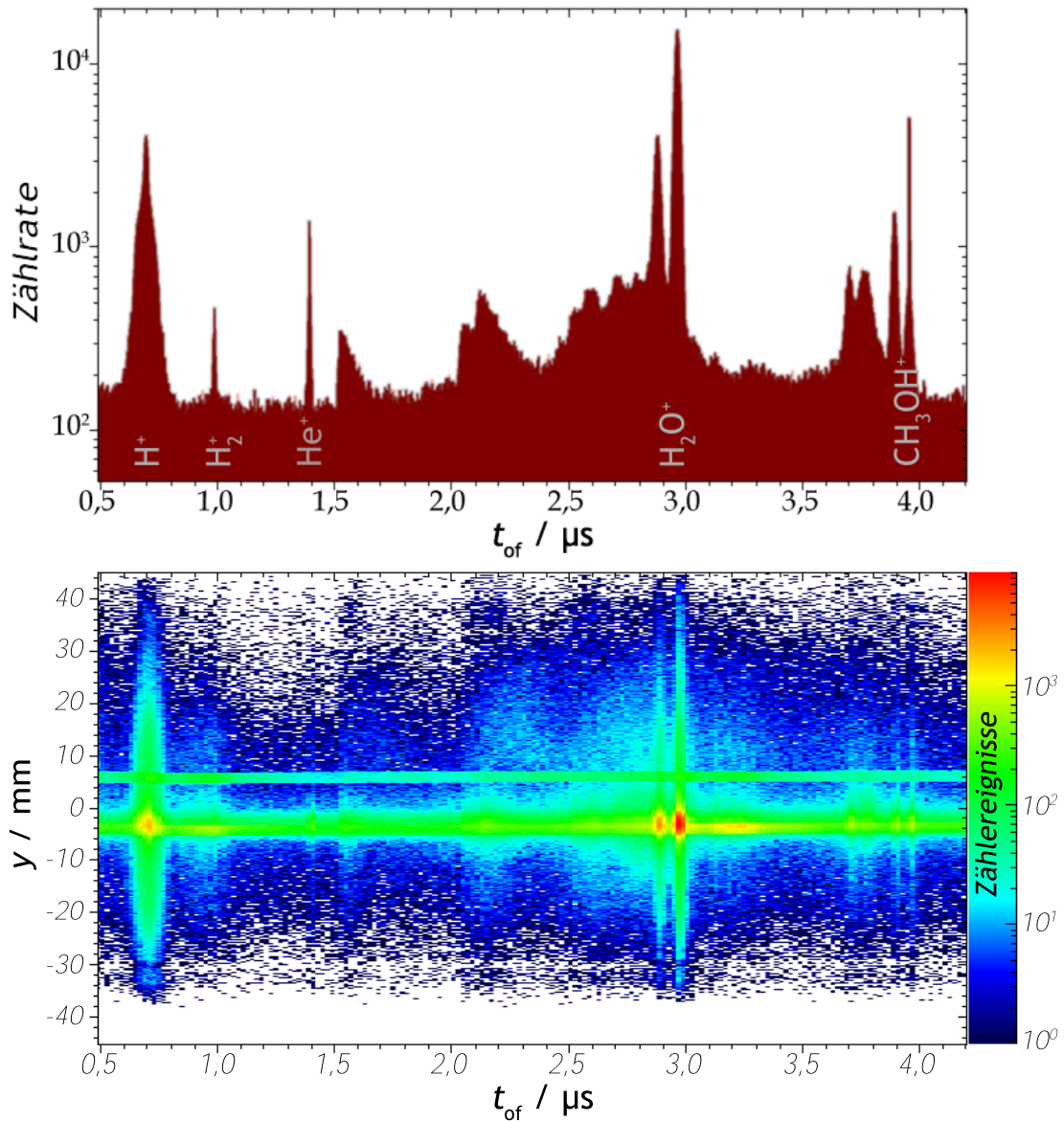


Abbildung 6.8: Oben: Flugzeitspektrum von Methanol, aufgenommen mit COLTRIMS. Die bei der Festlegung des Flugzeitnullpunktes berücksichtigten Fragmente sind beschriftet. Unten: Die Flugzeit der Fragmente und der Ort des Auftreffens auf der y -Achse in Falschfarbendarstellung. In dieser Abbildung werden ausschließlich Ionen aufgetragen, welche im x -Achsenbereich von $2 \text{ mm} < x < 4 \text{ mm}$ auftreffen. Die ausgeprägten Strukturen um die Flugzeiten einzelner Fragmentionen weisen auf höhere Fragmentierungsenergien hin.

Aus der Peakform des Wasserstoffions lässt sich eine Überschussenergie E_{KER} von einigen eV ableiten. Diese liegt in einem Energiebereich, der im Falle der PTB-Apparatur die Korrektur bezüglich der Detektionseffizienz des sichtbaren Volumens erforderlich macht. Tritt diese Flugzeitverbreiterung innerhalb der Fragmentgruppen CH_kO und $\text{CH}_k+\text{H}_k\text{O}$ auf, so überlagern sich die Peaks benachbarter Fragmente ununterscheidbar. Die Bestimmung der Fragmentierungsquerschnitte ist in diesem Fall nur bedingt möglich. Hingegen sind Aussagen über die Art der Fragmentierungskanäle nur bei COLTRIMS unter Einsatz der Koinzidenzmethode möglich. Lediglich die Bedingung, dass die Flugzeiten komplementärer Fragmente zur Unterscheidung weit genug auseinander liegen müssen, muss erfüllt werden. Mit Hilfe der in „3.1 Datenaufnahme bei COLTRIMS“ beschriebenen Methode wird bei der Digitalisierung der Daten die Anzahl zufälliger Koinzidenzen verringert. Zur Identifizierung der Reaktionskanäle werden die verbleibenden Daten in einem sogenannten PIPICO-Diagramm dargestellt [14]. In einem solchen Diagramm werden die Flugzeiten zweier aufeinanderfolgender Ionen gemäß

$$t_{\text{of},1} \rightarrow x \quad (6.11)$$

$$t_{\text{of},2} \rightarrow y \quad (6.12)$$

zugeordnet, wobei $t_{\text{of},1} < t_{\text{of},2}$ gilt. Für Mehrteilchenaufbrüche mit N -Fragmentionen können die Gleichungen (6.11) und (6.12) zu

$$\sum_{i=1}^{N-1} t_{\text{of},i} \rightarrow x \quad (6.13)$$

$$t_{\text{of},N} \rightarrow y \quad (6.14)$$

verallgemeinert werden. Infolge der geringen Anzahl von relevanten Zählereignissen, bedingt durch den Testcharakter der Messungen, beschränkt sich die Auswertung auf Teilchenaufbrüche mit $N = 2$. Im oberen linken Diagramm von Abbildung 6.9 sind die Messdaten in einem PIPICO-Diagramm eingetragen. Die verbliebenen zufälligen Koinzidenzen bilden gleichmäßig verteilten Untergrund, während die echten Koinzidenzen als Häufungen an Koordinaten möglicher Flugzeitkombinationen zu beobachten sind.

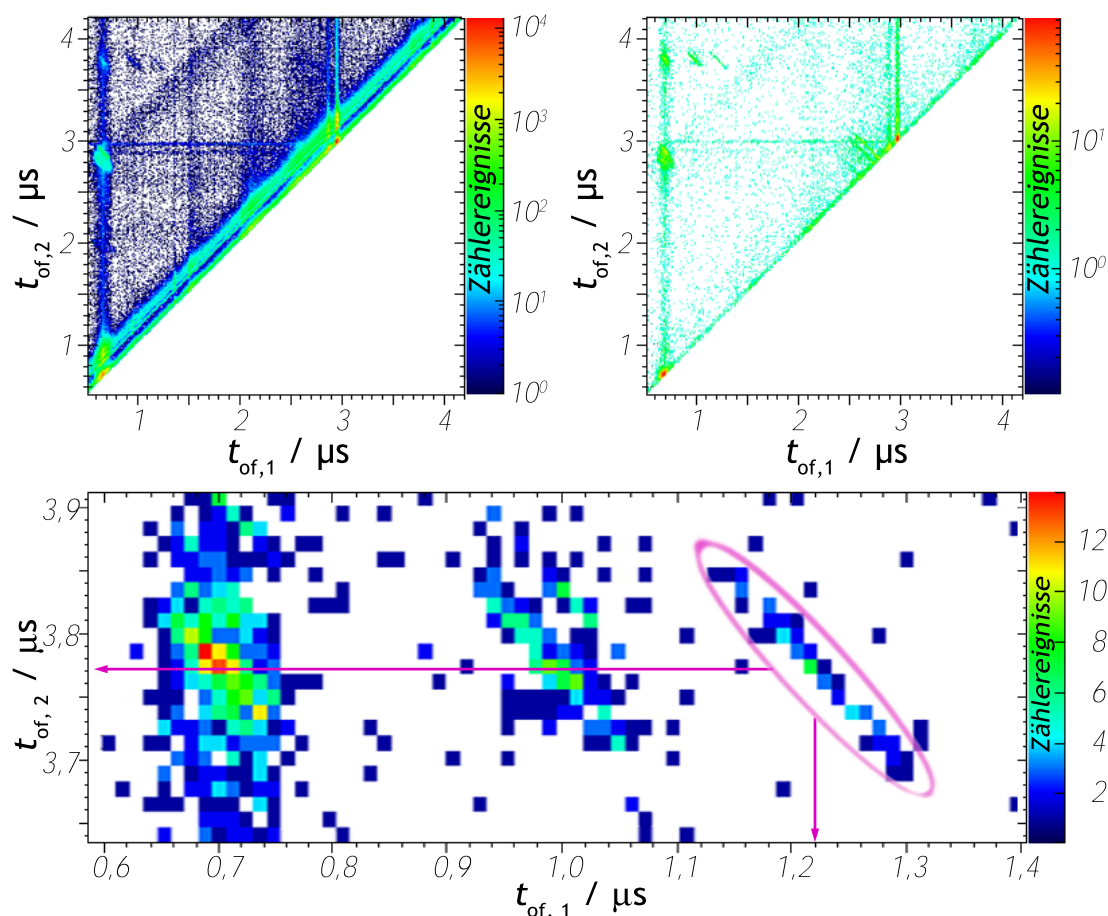


Abbildung 6.9: Das Zwei-Teilchen Koinzidenzspektrum von Methanol ist im oberen linken Diagramm für den für Methanol relevanten Flugzeitbereich von $0 \leq t_{\text{of}, \dots} \leq 6 \mu\text{s}$ auf beiden Achsen aufgetragen. Die Zählereignisse sind in dieser Abbildung ungefiltert in das Diagramm eingezeichnet. Im oberen rechten Diagramm sind nur Teilchen aufgetragen, welche auf dem Detektor einen Emissionswinkel von $180^\circ \pm 10^\circ$ relativ zueinander aufweisen. Insbesondere in dem linken Diagramm ist im Zeitbereich $1,1 \mu\text{s} \leq t_{\text{of}, 1} \leq 1,3 \mu\text{s}$ und $3,7 \mu\text{s} \leq t_{\text{of}, 2} \leq 3,9 \mu\text{s}$ ein Zwei-Teilchen Aufbruch sichtbar. In der unteren Abbildung ist der als $\text{H}_3^+ + \text{COH}^+$ identifizierte Aufbruch farblich markiert.

Um diese zufälligen Koinzidenzen zu reduzieren, werden die Ereignisse während ihrer Auswertung gefiltert. Dieser Filter setzt den Winkel, den beide Fragmente relativ zueinander auf dem Detektor einnehmen dürfen, auf den Wert $180^\circ \pm 10^\circ$. Dieser Winkel folgt unmittelbar aus der Impulserhaltung. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist im oberen linken Diagramm von Abbildung 6.9 zu sehen.

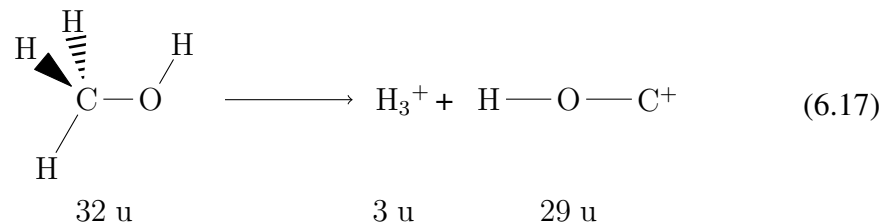
Mögliche Flugzeitkombinationen setzen voraus, dass die Summe der den Flugzeiten entsprechenden Massen stets kleiner oder gleich der Masse des Mutterions sein

muss. Zusätzlich gibt die Linienform innerhalb eines PIPICO-Diagramms Anhaltspunkte über die Anzahl der gebildeten Fragmentteilchen. Ausbildung schmaler Linien weist auf einen vollständig erfassten Aufbruchskanal, wogegen Inseln auf unbeobachtete Teilchen hindeuten. Der in Abbildung 6.9 markierte Flugzeitbereich

$$0,6 \mu\text{s} \leq t_{\text{of},1} \leq 1,3 \mu\text{s} \quad (6.15)$$

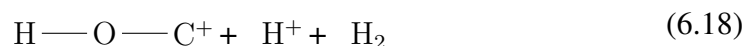
$$3,6 \mu\text{s} \leq t_{\text{of},2} \leq 4,0 \mu\text{s} \quad (6.16)$$

beinhaltet Flugzeitkombinationen, welche auf Mehrteilchenaufbrüche des Methanol-Ions schließen lassen. Die Flugzeiten der Reaktionsprodukte des Kanals



liegen im oben genannten Flugzeitbereich und weisen eine Impulsbilanz von Null auf. Dies ermöglicht eine Rekonstruktion von Impuls und kinetischer Energie der Reaktionsprodukte. Da hier zwei Ionen in Koinzidenz detektiert werden, kann dieser Kanal als eine Coulomb-Explosion identifiziert werden.

Bei einem Zweiteilchen-Aufbruch werden die Fragmente in entgegengesetzte Richtung emittiert. Das rechte Koinzidenzspektrum in Abbildung 6.9 wurde mit dieser Bedingung erstellt. Nach dem Durchlauf des Auswertalgorithmus wurde die Verteilung der kinetischen Energie dieses Kanals in Abbildung 6.10 eingetragen. Von dieser Abbildung kann ein Wert von $E_{\text{KER},3} = 3,9 \text{ eV}$ für H_3^+ und $E_{\text{KER},29} = 0,4 \text{ eV}$ für COH^+ abgelesen werden. Mit der PTB-Apparatur ist dieser Aufbruch nicht zu erkennen, da die Nachweiswahrscheinlichkeit für den gemessenen Energiebereich des Wasserstoffs zu gering ist. Bindungsaufbrüche mit einer Anzahl von Fragmentationen $N > 2$ sind bei diesem Experiment nicht beobachtbar⁸. In Abbildung 6.9 sind die Bindungsbrüche für



⁸Zum Zeitpunkt der Messung wurde für das Ventil d_{fein} ein mit einem Vitonring gedichtetes Nadelventil eingesetzt. Die Dichtigkeit verschlechterte sich im Laufe dieser Messungen, was zu einem schwindenden Anteil der Probensubstanz im Molekularstrahl führte. Dieses Problem ist mittlerweile beseitigt.

und



beobachtbar. Diese Brüche erzeugen Neutralteilchen, welche einen Teil des Gesamtimpulses mitnehmen. Die vollständige Erfassung solcher Kanäle erfordert Modifikationen des Auswertalgorithmus. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse von COLTRIMS und PTB-Apparatur lässt erkennen, dass in beiden Experimenten erwartungsgemäß die gleichen Fragmente auftreten.

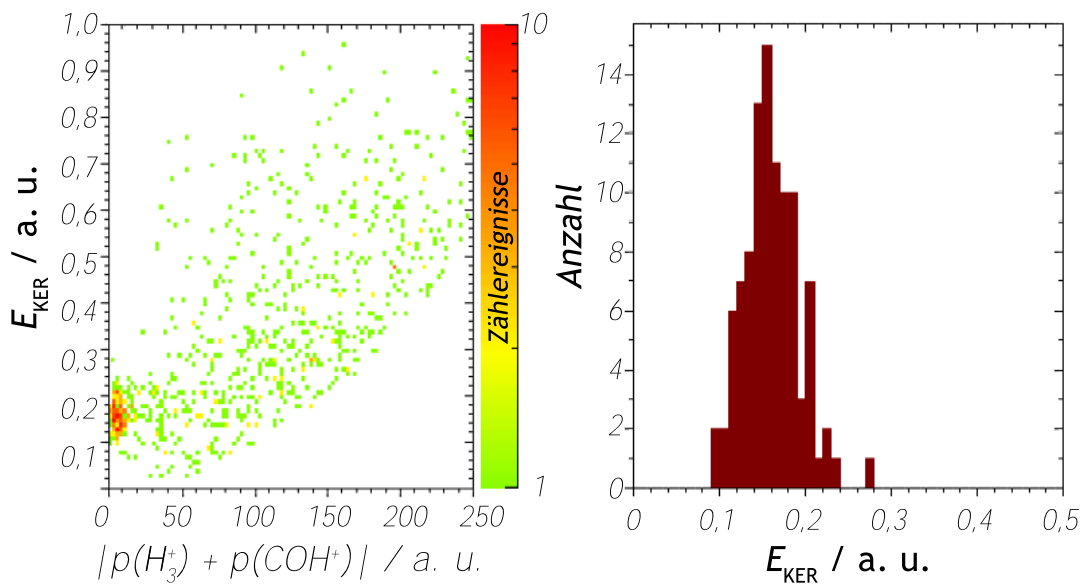


Abbildung 6.10: Im linken Diagramm ist die aus den Impulsen aller Ereignisse berechnete kinetische Energie gegen die Impulssumme in atomaren Einheiten (a. u.) aufgetragen. Dabei entspricht die atomare Einheit des Impulses 1 a.u. einem Wert von $\hbar/a_0 \approx 1,993 \cdot 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{ms}^{-1}$. Nach der Impulserhaltung sollte die Impulssumme für echte Zweiteilchen-Aufbrüche nahe bei Null liegen. Starke Abweichungen vom Sollwert rühren von zufälligen Koinzidenzen her. Im rechten Diagramm werden die Werte des E_{KER} in atomaren Einheiten als Histogramm aufgetragen, die eine Impulssumme von weniger als 10 a. u. aufweisen. Die Abschätzung für die kinetische Energie dieser Coulomb-Explosion einen Wert von 4 eV, wobei eine atomare Einheit der Energie einem Wert von $\approx 27,211 \text{ eV}$ entspricht.

Tabellen

Tabelle 6.5: Funktionen der Kalibrierparameter des COLTRIMS-Spektrometers. Entnommen aus [46].

Parameter	Funktion
$u_{\text{scale}}, v_{\text{scale}}, w_{\text{scale}}$	Umrechnungsfaktor zwischen Signallaufzeiten in ns und der Detektionsposition in mm
w_{Offset}	Offset der dritten Drahtlage einer HEX-Anode
$ \vec{E} $	elektrische Feldstärke am Detektor in V/m
s_{D}, s	Drift- und Beschleunigungsstrecke in mm
t_0	Flugzeitnullpunkt in ns
x_0, y_0	Reaktionsnullpunkt in mm

7 Ergebnisse der DNS-Bausteine

Die Messung der Fragmente von Modellmolekülen für die Bausteine der DNS ist das Ziel dieser Arbeit. Die strukturellen Ähnlichkeiten dieser Modellmoleküle mit den DNS-Komponenten sind in Abschnitt „1.2 Modellsystem und Fragmente“ dargelegt. Dabei zeigt sich, dass Tetrahydrofuran (THF) und Pyrimidin für die Präparation als Überschallgasstrahl geeignet sind, da diese bei Raumtemperatur flüssig vorliegen und bei hohen Temperaturen sieden und sich nicht zersetzen.

Zunächst werden die Flugzeitspektren von THF für einige kinetische Energien der Elektronen in Abhängigkeit von der Wartezeit Δt vermessen. Diese Messungen werden ausschließlich an der PTB-Apparatur durchgeführt. Die Flugzeitspektren werden unter Berücksichtigung der in Kapitel 5 beschriebenen Gegebenheiten interpretiert. Schließlich wird das Fragmentierungsmuster von Pyrimidin für verschiedene Elektronenenergien an der PTB-Apparatur untersucht. Diese werden durch Koinzidenzmessungen an COLTRIMS ergänzt. Die Daten von beiden Experimenten werden zur Erklärung der beobachteten Mehrfachstrukturen in den Flugzeitspektren der PTB-Apparatur herangezogen.

7.1 Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran (THF) gehört zur Stoffklasse der zyklischen Ether und dient als Modellsubstanz für Desoxyribose. Aus der Summenformel C_4H_8O folgt gemäß Gleichung (6.1) für die Entstehung des charakteristischen Peaks eine Wahrscheinlichkeit von 4,836%. THF wird analog zu Methanol als Überschallgasstrahl in die Hauptkammer eingelassen. Die Düsentemperatur wurde im evakuierten Zustand auf einen Wert von $\vartheta_{\text{Düse}} = 160 \text{ °C}$ eingestellt, um die druckbedingte Siedepunktserhöhung des THFs zu berücksichtigen. Als Trägergas wird Argon mit einem Druck von $p_0 = 0,25 \text{ MPa}$ eingesetzt. Die Dauer der Aufzeichnung einzelner Flugzeitspektren variiert je nach der beobachteten Zählrate zwischen 3200(20) s und 7200(20) s.

Analog zu Abschnitt 6.1 werden Flugzeitspektren für unterschiedliche Wartezeiten Δt aufgezeichnet. Die Normierung der Spektren auf Druck und Ladung ist hier ungeeignet, da eine Messung über 12 Stunden dauert und der Überschallgasstrahl deshalb täglich neu präpariert wird. Dies führt zu Schwankungen in den Anteilen der verwendeten Trägergase. Der Wert der Druckanzeige repräsentiert hier lediglich die Größenordnung des vorherrschenden Drucks und kann auf Grund des unbekanntes Mischverhältnisses bezüglich des von der Gasart abhängigen Ansprechvermögens des Druckmessgerätes nicht korrigiert werden. Dieser Druckwert wird jedoch zusammen mit dem Strom am Faraday-Becher zur Überprüfung der Stabilität der Messbedingungen genutzt.

Die Normierung wird anhand der Peakhöhe des Mutterions durchgeführt. Da auch das Mutterion das sichtbare Volumen verlassen kann, wird der Bereich der auszuwertenden Wartezeit verkleinert. Als Orientierung hierzu dient der Verlauf der Häufigkeit des Propan-Mutterions ($C_3H_8^+$) in Abhängigkeit von Δt . Aus den in Tabelle 6.2 angegebenen Anpassungsparametern von Gleichung (5.16) wird für $C_3H_8^+$ die Wartezeit abgeschätzt, innerhalb derer noch 90% der ursprünglichen Häufigkeit nachgewiesen wird. Es ergibt sich eine Wartezeit von $\Delta t_{90\%-\text{Propan}} \approx 1050 \text{ ns}$. Berücksichtigt man die Ionenmasse, so folgt

$$\frac{m_{\text{PI, THF}}}{m_{\text{PI, Propan}}} \cdot \Delta t_{90\%-\text{Propan}} \leq \Delta t_{90\%-\text{THF}}. \quad (7.1)$$

Die Messungen werden für Wartezeiten bis $\Delta t = 4000 \text{ ns}$ bei den kinetischen Energien 50 eV, 100 eV, 300 eV und 500 eV der Elektronen durchgeführt. Die auszuwerten-

de Wartezeit wird nach Gleichung (7.1) auf $\Delta t = 1750$ ns festgelegt. Die Peakhöhenauswertung ergibt die in Abbildung 7.1 gezeigten Diagramme.

Die bei verschiedenen Wartezeiten aufgenommenen Messdaten werden für die Elektronenenergien von 50 eV, 100 eV und 300 eV mit Gleichung 5.16 angepasst, um die Häufigkeit bei $\Delta t = 0$ zu bestimmen. Diese Häufigkeit stellt die untere Grenze für die Anzahl der tatsächlich entstandenen Fragmentationen dar. In Abbildung 7.1 weicht die Abhängigkeit der Peakhöhen von Δt für Elektronenenergien oberhalb von 500 eV von dem erwarteten monoton abfallendem Verlauf ab. Die Position des Maximums der Zählraten ist von der Masse des Fragments abhängig. Diese werden von Ionen hervorgerufen, welche eine von Null verschiedene Strecke zwischen Wechselwirkungszone und Detektionszone zurücklegen. Bei 500 eV unterschreitet der Durchmesser des Elektronenstrahls den in Abschnitt 5.2 angegebenen Wert $d_v = 2$ mm. Wie auf der rechten Seite in Abbildung 5.12 zu erkennen ist, führt dies bei der Anwendung der Positionierungsroutine¹ dazu, dass Fragmentationen mehrheitlich außerhalb des sichtbaren

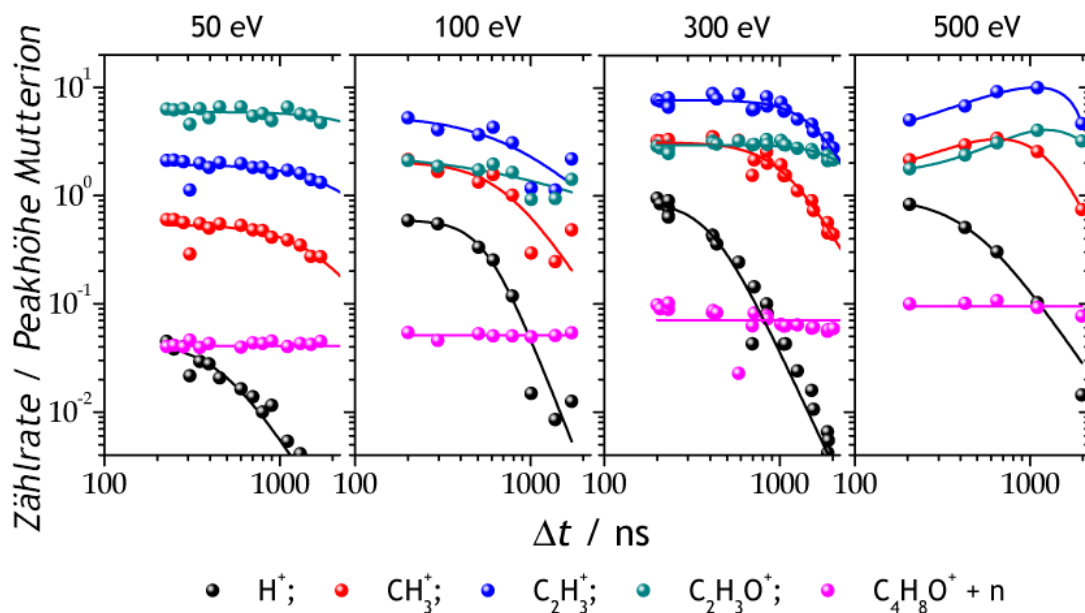


Abbildung 7.1: Peakhöhen der ausgewählten Fragmente mit den Massen 1 u, 15 u, 27 u und 43 u sowie die Peakhöhen des charakteristischen Peaks der Masse 73 u in Abhängigkeit von der Wartezeit $200 \text{ ns} \leq \Delta t \leq 2000 \text{ ns}$. Bis zu einer kinetischen Energie der Elektronen von 300 eV ist der erwartete Verlauf erkennbar. Bei 500 eV liegen für die Massen 15 u, 27 u und 43 u die Maxima der Peakhöhen nicht bei $\Delta t = 0$.

¹Abschnitt 5.2

Volumens erzeugt werden. Da in diesem Falle die Ionen seitlich in das sichtbare Volumen eindringen, können die Messpunkte für 500 eV-Elektronenenergie nicht mehr durch die in Abschnitt 5.1 beschriebene analytische Funktion (5.16) angepasst werden.

Es werden bei dieser Messung lediglich die Maximalwerte der Zählereignisse als Fragmentierungsquerschnitte genutzt. Mit Hilfe der Daten von [10] und von Tabelle 7.2 werden die Fragmentierungsquerschnitte am Ionisierungspotential der Fragmenthäufigkeiten abgeschätzt und zu den aus der Messung bestimmten FQS hinzugefügt. Diese Werte werden in Abbildung 7.2 gegen die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen.

In Abbildung 7.2 wird die Häufigkeit des THF-Mutterions ($C_4H_8O^+$) bei der Ionisierungsenergie von THF auf den Wert 1000 % festgesetzt. Mit wachsender Energie der Elektronen sinkt die Häufigkeit von $C_4H_8O^+$. Dieser generelle Trend ist durch die Öffnung neuer Reaktionskanäle mit zunehmender Projektilenergie erklärbar. Aus Abbildung 7.2 ist ersichtlich, dass die Häufigkeiten des THF-Mutterions bei 100 eV und bei 140 eV im vergleichbaren Bereich liegen. Abbildung 7.3 zeigt den Vergleich der Daten dieser Arbeit mit denen von [10].

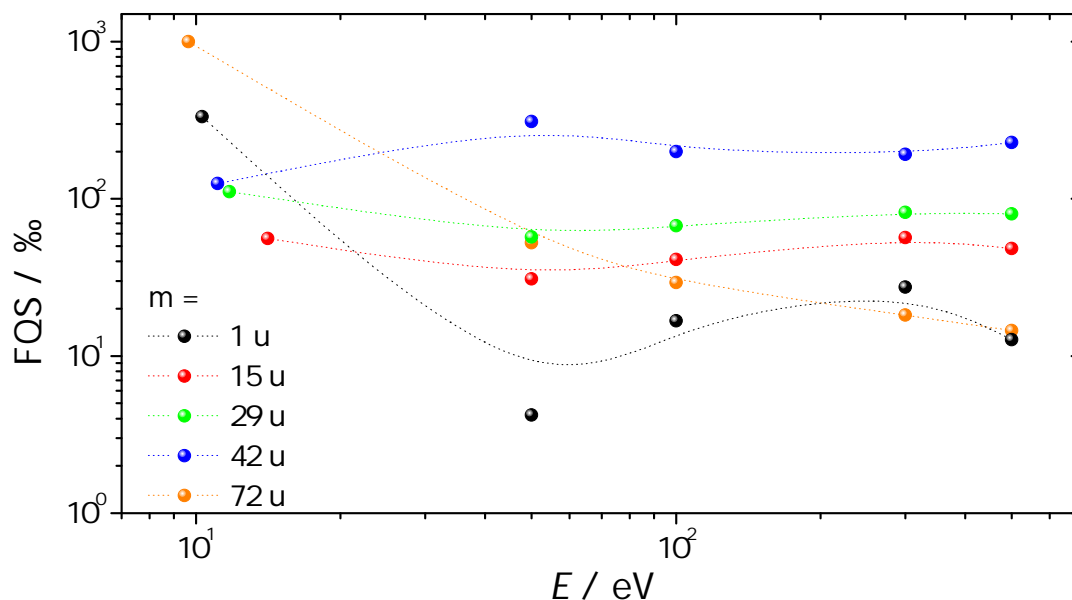


Abbildung 7.2: Dargestellt sind die Häufigkeiten f_{start} zu $\Delta t = 0$ ausgewählter Fragmente der Massen 1 u, 15 u, 29 u, 42 u und 72 u in Abhängigkeit der Energie der Elektronen. Die eingezeichneten Verbindungslinien dienen lediglich zur besseren Veranschaulichung des Trends und repräsentieren keine analytische Anpassung.

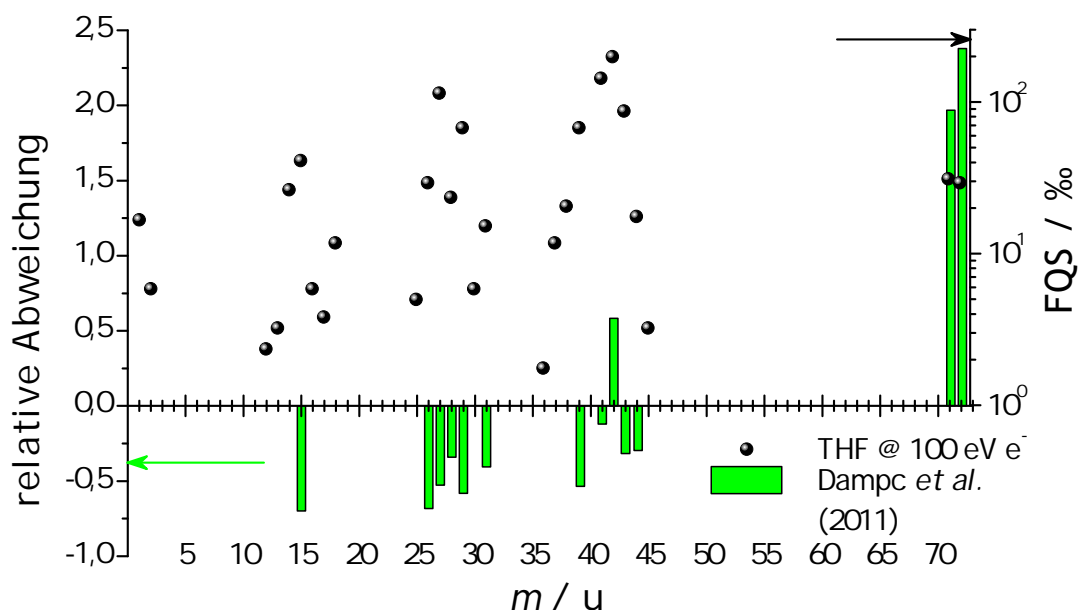


Abbildung 7.3: Vergleich der Messergebnisse (gefüllter Kreis) für THF mit Literaturdaten. Die Ergebnisse für 100 eV-Elektronen werden denen von [10] für 140 eV gegenübergestellt. Die Differenz zu den Literaturdaten sind als Balkendiagramm wiedergegeben. Es ist eine deutliche Abweichung beim Mutterion zu erkennen. Bei den Werten von Dampc, et al. [10] fehlt die Angabe zur Häufigkeit von Wasserstoffionen. Bei der Vernachlässigung der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Korrekturen ist die Übereinstimmung beider Datensätze besser.

Es sind Diskrepanzen in den Häufigkeiten des Mutterions erkennbar. Ferner fehlen bei den Daten von Dampc, et al. [10] die Angaben zur Häufigkeit von der Wasserstoff-Gruppe vollständig. Eine Korrektur bezüglich der Detektionseffizienz der Abzugszone, analog zu Abschnitt 6.1, hat eine Vergrößerung der Abweichungen zwischen den beiden Datensätzen zur Folge.

Die in Tabelle 7.1 als OH^+ und H_2O^+ identifizierten Fragmente sind nicht eindeutig THF zuzuweisen, da diese auch aus dem Wasser des Restgases entstammen können. Im Extremfall kann der gemessene Anteil vollständig vom Restgas herrühren. Der maximale H^+ -Anteil, welcher in diesem Fall entstehen kann, ist aus [68] bekannt und liegt in der Größenordnung der Anpassungsunsicherheit für die Häufigkeit der Wasserstoffionen. Die eingetragenen Werte sind als Obergrenzen für die Häufigkeit der Wasserfragmente zu $\Delta t = 0$ ns zu verstehen.

Das Fragment C_2O^+ und das Kation des verwendeten Trägergases Argon weisen das gleiche m/q -Verhältnis auf. Aufgrund täglicher Präparation werden die Messun-

gen mit unterschiedlichen Konzentrationen des Trägergases durchgeführt. Bei einigen Messungen übersteigen die Zählereignisse bei dieser Massenzahl die Werte des zuvor als $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ bzw. C_3H_6^+ identifizierten Basispeaks um bis zu 100 %. Die Peakhöhen dieses Fragments weisen auch nach der Normierung auf die Häufigkeit bezüglich des Mutterions keine reproduzierbare Abhängigkeit von der eingestellten Wartezeit auf.

In Tabelle 7.1 sind die Häufigkeiten derjenigen Fragmente angegeben, die messbare Anteile in den Flugzeitspektren aufweisen. Aus dem Vergleich von Tabelle 7.1 mit Tabelle 7.2 ist das Fehlen der FQS für die Massenzahlen 32, 46, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 64, 65, 66, 67, 68, 69 und 70 ersichtlich. Die Summe der Häufigkeiten ist kleiner als 1 % und wird somit als „nicht messbarer Anteil“ gewertet und vernachlässigt.

Für einige m/q -Verhältnisse existiert mehr als eine Summenformel. In den Flugzeitspektren mit kleinen Wartezeiten ist zu erkennen, dass Mehrfachstrukturen an den Stellen auftreten, die unterschiedlichen Fragmentationen zugewiesen werden können. In Abbildung 7.4 wird das Flugzeitspektrum für 100 eV-Elektronen bei einer Wartezeit $\Delta t = 500$ ns als ein Beispiel dargestellt. Die Bereiche mit Mehrfachstrukturen sind vergrößert abgebildet. Eine Mehrfachstruktur ist beim m/q -Verhältnis 30 bei einer Wartezeit von $\Delta t = 2000$ ns beobachtbar und wird im folgenden exemplarisch ausgewertet. Zunächst werden die Peakhöhen dieser Struktur auf die Höhe des Mutterionenpeaks normiert und gegen die Wartezeit aufgetragen. Das rechte Diagramm in Abbildung 7.5 und die Diagramme in Abbildung 7.6 zeigen diese Auftragung für Elektronenenergien 50 eV, 100 eV und 300 eV.

Den Diagrammen der Zeitstrukturen ist zu entnehmen, dass die Häufigkeiten der Randstrukturen im Vergleich zu der des Zentralpeaks mit zunehmender Elektronenenergie steigt. Im linken Diagramm von Abbildung 7.4 ist die Struktur der Zählerereignisse des Fragments CH_2O^+ bzw. C_2H_6^+ der Masse $m = 30$ u vergrößert dargestellt. Der Bildausschnitt ist ein Flugzeitspektrum, das mit 50 eV-Elektronen bei einer Wartezeit von $\Delta t = 256$ ns gemessen ist. In diesem Diagramm ist ein Flugzeitunterschied von $\Delta t_{\text{of}} \approx 75$ ns zwischen dem linken und rechten Peakmaximum der Mehrfachstruktur feststellbar. Aus dieser Zeitdifferenz folgt nach Gleichungen (5.6) und (5.7) eine mittlere kinetische Energie der Fragmentationen E_{kin} von

$$E_{\text{kin}}(30 \text{ u, Rand}) = 2,5 \text{ eV.} \quad (7.2)$$

Die maximale kinetische Energie der Ionen, welche den Zentralpeak bilden, beträgt gemäß den Überlegungen in Abschnitt 5.1

$$E_{\text{kin}}(30 \text{ u, Mitte}) = 0,1 \text{ eV.} \quad (7.3)$$

Die Mehrfachstruktur resultiert aus der Überlagerung von Fragmenten, die über zwei Reaktionskanäle mit unterschiedlichem KER (kinetic energy release) entstehen. Fragmente mit verschiedener kinetischer Energie erfordern unterschiedliche Korrektur der Zählereignisse bezüglich der Wartezeit. Der Korrekturfaktor des energieärmeren Kanals (7.3), bestimmt mit Gleichung (5.9), beträgt

$$\eta(30 \text{ u, Mitte}) = 1,69. \quad (7.4)$$

Für den energiereichen Kanal (7.2) ergibt sich aus Gleichung (5.8) ein Korrekturfaktor von

$$\eta(30 \text{ u, Rand}) = 9,6. \quad (7.5)$$

Es müssen auch Korrekturen für die Häufigkeiten bei m/q -Werten, die nicht eindeutig einer Fragmentation zugewiesen werden können, durchgeführt werden. Hierzu sind jedoch weitere Messungen zur Verbesserung der Statistik nötig². Generell sind die Häufigkeiten des Zentralpeaks bei $\Delta t = 0$ zusätzlich, bezüglich der Randstrukturen mit den jeweiligen Korrekturfaktoren der Abzugszone, zu korrigieren. Dies betrifft die Fragmente mit den m/q -Verhältnissen 16, 28, 29, 30, 40, 41, 42, 43, 44, 52, 53, 54, 55 und 56. Diese können in Richtung größerer Häufigkeit korrigiert werden. Dadurch vergrößern sich die Diskrepanzen zu den verglichenen Literaturwerten.

²Ausblick

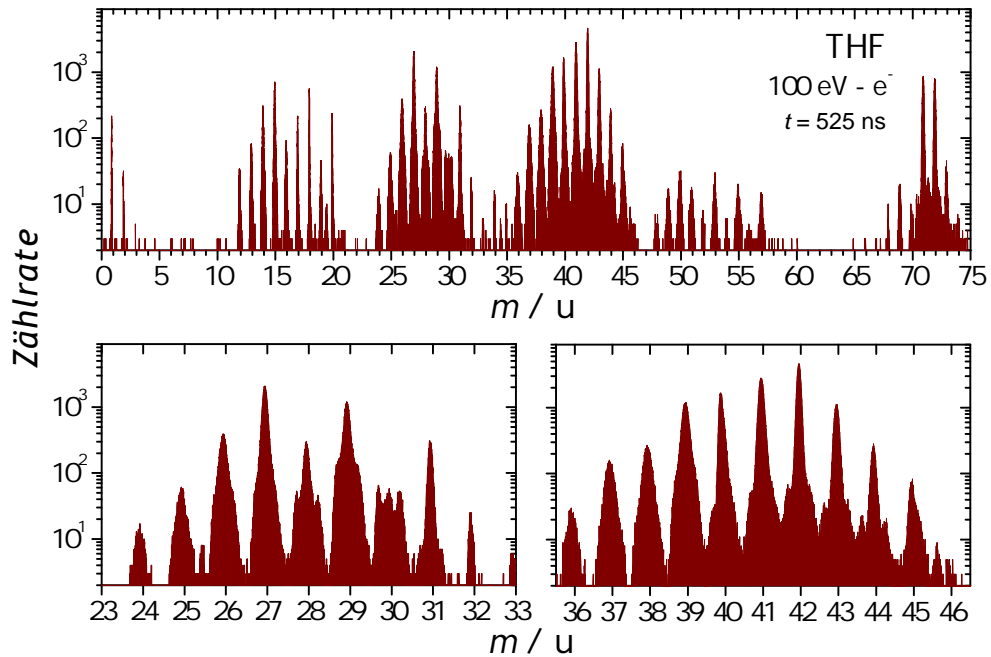


Abbildung 7.4: Flugzeitspektrum von THF. Bei den vergrößerten Bereichen um 30 u und 40 u kommt es zur Ausbildung von Schultern. Siehe hierzu Abschnitt 5.1.

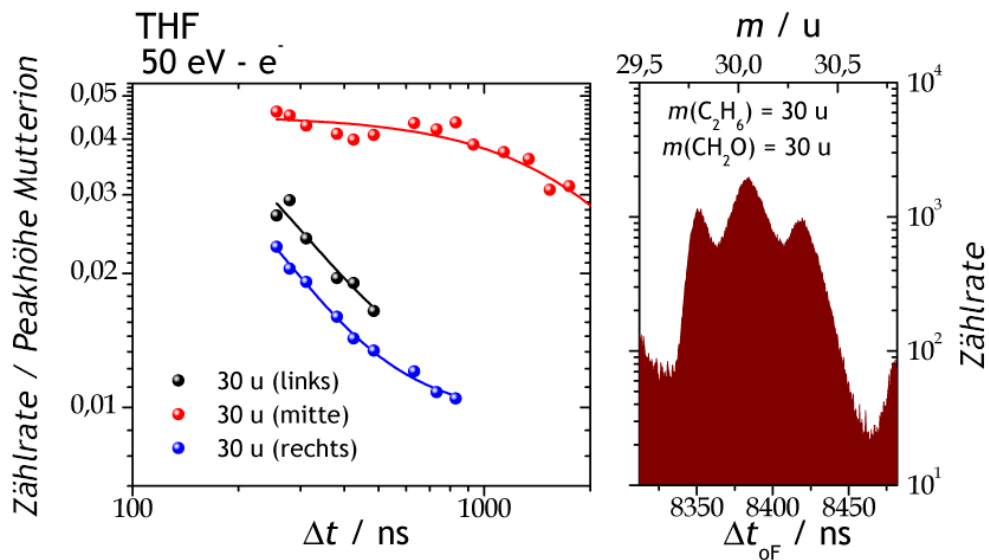


Abbildung 7.5: rechts: Ausschnitt eines Flugzeitspektrums von THF für $m/q = 30$, aufgenommen 256 ns nach der Wechselwirkung mit 50 eV-Elektronen. links: Die Peakhöhen des linken, mittleren und rechten Peaks der rechts gezeigten Mehrfachstruktur in Abhängigkeit von der Wartezeit.

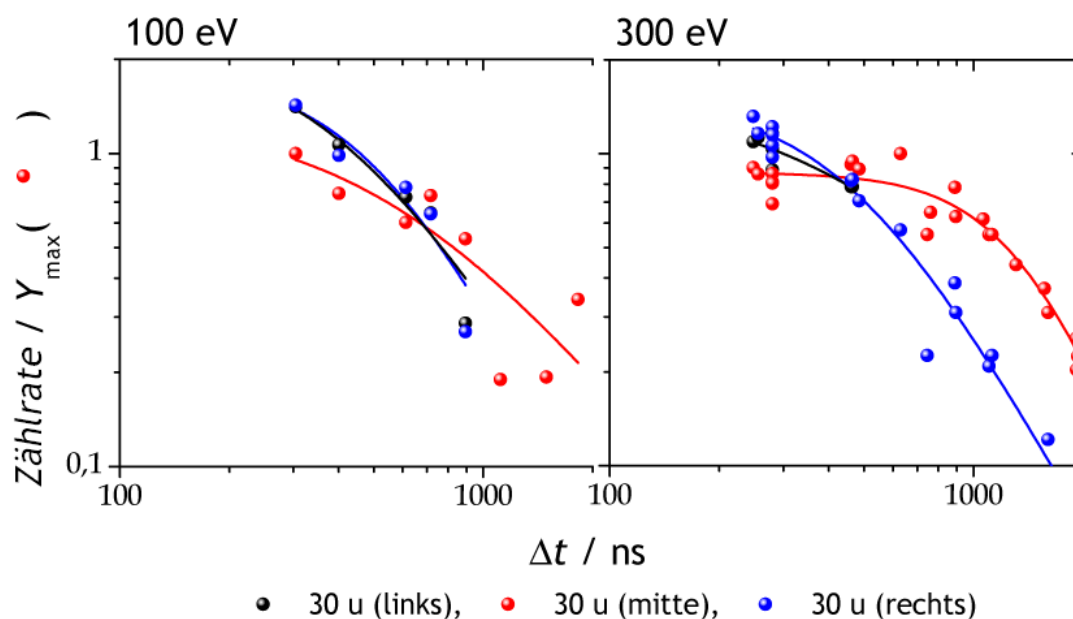


Abbildung 7.6: Vergleich der Peakhöhen der in Abbildung 7.5 gezeigten Mehrfachstruktur für die Elektronenenergien 50 eV, 100 eV und 300 eV. Zwischen 50 eV und 100 eV ist eine starke Zunahme der Randpeaks relativ zum Zentralpeak zu erkennen. Diese Zunahme setzt sich zwischen 100 eV und 300 eV nicht fort.

Tabellen

Tabelle 7.1: Fragmentierungsquerschnitte von THF für verschiedene Elektronenenergien, gemessen an der PTB-Apparatur und korrigiert bezüglich der Wartezeit. Unsicherheiten beziehen sich auf die durchgeführte Kurvenanpassung.

Ion	m / u	(50 eV) / ‰	(100 eV) / ‰	(300 eV) / ‰	(500 eV) / ‰
H ⁺	1	4,2(3)	17(2)	27(15)	13,0(9)
H ₂ ⁺	2		6(3)	2,4(4)	1,9(5)
C ⁺	12		2,3(9)	4,5(1)	3,0(2)
CH ⁺	13		3,2(6)	7,2(2)	5,0(1)
CH ₂ ⁺	14	9,8(2)	26(6)	24,0(7)	19,0(7)
CH ₃ ⁺	15	31(1)	41(3)	57(2)	48,0(9)

O^+	16	2,3(1)	7(3)	5,5(2)	4,9(3)
CH_4^+	16				
OH^+	17		<3,8(9)	<3,7(1)	<5,2(3)
H_2O^+	18	<6,1(2)	<12(9)	<7,3(2)	<12(1)
C_2^+	24			2,0(1)	1,2(1)
C_2H^+	25		5,0(2)	4,9(2)	3,2(3)
$C_2H_2^+$	26	13,0(3)	29(9)	26(5)	20,0(9)
$C_2H_3^+$	27	110(3)	110(60)	142(4)	145(6)
CO^+	28	12,0(3)	23(10)	19,0(5)	18,0(9)
$C_2H_4^+$	28				
C_2HO^+	29	57(1)	67(6)	82(4)	80(4)
$C_2H_5^+$	29				
CH_2O^+	30		5,9(6)	4,7(1)	4,6(6)
$C_2H_6^+$	30				
CH_3O^+	31	15,0(2)	15(1)	17,0(5)	19,0(7)
C_3^+	36	2,4(1)	1,8(3)	2,6(1)	1,5(1)
C_3H^+	37	3,4(1)	12(6)	9,5(2)	6,9(3)
$C_3H_2^+$	38	9,1(3)	21(9)	15,0(3)	12,0(7)
$C_3H_3^+$	39	63(1)	67(6)	71(1)	64(2)
C_2O^+	40	?	?	?	?
$C_3H_4^+$	40				
$C_3H_5^+$	41	158(3)	142(9)	153(4)	168(5)
C_2HO^+	41				
$C_2H_2O^+$	42	310(16)	200(12)	192(7)	230(10)
$C_3H_6^+$	42				
$C_2H_3O^+$	43	59,0(5)	87(2)	54(1)	58(2)
$C_3H_7^+$	43				
$C_2H_4O^+$	44	13,0(2)	18(3)	10,9(2)	15(1)
$C_3H_8^+$	44				
$C_2H_5O^+$	45	3,5(1)	3,2(3)	4,7(3)	3,5(3)
$C_4H_2^+$	50			1,5(1)	1,1(1)
$C_4H_7O^+$	71	56,0(1)	31(2)	20,0(2)	16,0(6)
$C_4H_8O^+$	72	53	29	18	14

Tabelle 7.2: Die Werte der j , k und l für die Fragmente $C_jH_kO_l$ von THF.

m/u	1	2	3	12	13	14	15	16^i	16^{ii}	17	18	24
j	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	2
k	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	0
l	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0
m/u	25	26	27	28^i	28^{ii}	29^i	29^{ii}	30^i	30^{ii}	31	32	36
j	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	3
k	1	2	3	4	0	1	5	6	2	3	4	0
l	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	0
m/u	37	38	39	40^i	40^{ii}	41^i	41^{ii}	42^i	42^{ii}	43^i	43^{ii}	44^i
j	3	3	3	3	2	2	3	3	2	2	3	3
k	1	2	3	4	0	1	5	6	3	4	7	8
l	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0
m/u	44^{ii}	45	46	48	49	50	51	52^i	52^{ii}	53^i	53^{ii}	54^i
j	2	2	2	4	4	4	4	4	3	3	4	4
k	4	5	6	0	1	2	3	4	0	1	5	6
l	1	1	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0
m/u	54^{ii}	55^i	55^{ii}	56^i	56^{ii}	57	58	59	64	65	66	67
j	3	3	4	4	3	4	3	3	4	4	4	4
k	2	3	6	7	4	8	5	6	0	1	2	3
l	1	1	0	0	1	0	1	1	1	1	1	1
m/u	68	69	70	71	72							
j	4	4	4	4	4							
k	4	5	6	7	8							
l	1	1	1	1	1							

7.2 Pyrimidin

Pyrimidin ist eine heterocyclische Verbindung und bildet einen 6-er Ring mit substituierten Stickstoffatomen an den Stellen 1 und 3. Die verbleibenden Positionen des Rings werden mit einer CH-Gruppe aufgefüllt. Es ist der Grundbaustein der organischen Basen Cytosin und Thymin. Pyrimidin weist einen charakteristischen Peak mit einer Wahrscheinlichkeit von 4,8503 % auf.

Pyrimidin wird sowohl an der PTB-Apparatur als auch bei COLTRIMS als Überschallmolekularstrahl in die Wechselwirkungszone eingelassen. Die Düsentemperatur ist im evakuierten Zustand auf einen Wert von $\vartheta = 190$ °C eingestellt, um die druckbedingte Siedepunkterhöhung zu berücksichtigen. Als Trägergas wird an der PTB-Apparatur Helium oder Argon mit einem Druck von $p_0 = 0,25$ MPa und bei COLTRIMS ausschließlich Helium mit einem Druck von $p_0 = 0,35$ MPa eingesetzt. Die Messdauer einzelner Flugzeitspektren an der PTB-Apparatur ist 3200(20) s. Die Messdauer bei den COLTRIMS-Experimenten beträgt insgesamt 15 Stunden. An der PTB-Apparatur werden die Messungen für die Elektronenenergien 65 eV, 100 eV und 300 eV durchgeführt. Auf Grund der Verwendung einer Pulsbreite von 20 ns des Elektronenstrahls findet die Aufnahme des Spektrums bereits nach einer minimalen Wartezeit von $\Delta t = 65$ ns statt. Flugzeitmessungen für verschiedene Wartezeiten wurden wegen eines großen Zeitaufwandes nur für 100 eV durchgeführt. Die Auswertung der Messdaten erfolgt nach den in Abschnitten 6.1 und 7.1 beschriebenen Methoden. Die aus der Peakhöhenanalyse resultierenden Fragmentierungsquerschnitte sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Die verwendeten Werte sind am Ende des Abschnittes in Tabelle 7.4 zusammengefasst.

In den Massenspektren des Pyrimidins werden ähnlich wie bei THF bei Massenzahlen, denen verschiedene Fragmentationen zugeordnet werden können, Mehrfachstrukturen beobachtet. Im Folgenden werden die Flugzeitspektren von Pyrimidin für 100 eV-Elektronen exemplarisch ausgewertet. Sie können mit den COLTRIMS-Messungen verglichen werden, die mit Protonen mit einer kinetischen Energie von 300 keV durchgeführt wurden. Bei dieser Energie besitzen Protonen die Geschwindigkeit, die der von Elektronen mit einer Energie von 163 eV entspricht.

Das in Massenskala umgewandelte Flugzeitspektrum der PTB-Apparatur ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Des Weiteren wird eine Unterteilung in einzelne Bereiche vorgenommen, wobei als Unterteilungskriterium die im Fragmentation auffindbare Anzahl

von Ringatomen gilt. Bei Pyrimidin sind diese C und N. Die Fragmente mit den Massen 1 u und 2 u enthalten ausschließlich Wasserstoff und keine Ringatome. Auf Grund des geringen Auflösungsvermögens des Spektrometers für diese Massenzahlen werden keine Unterstrukturen des Peaks erkannt.

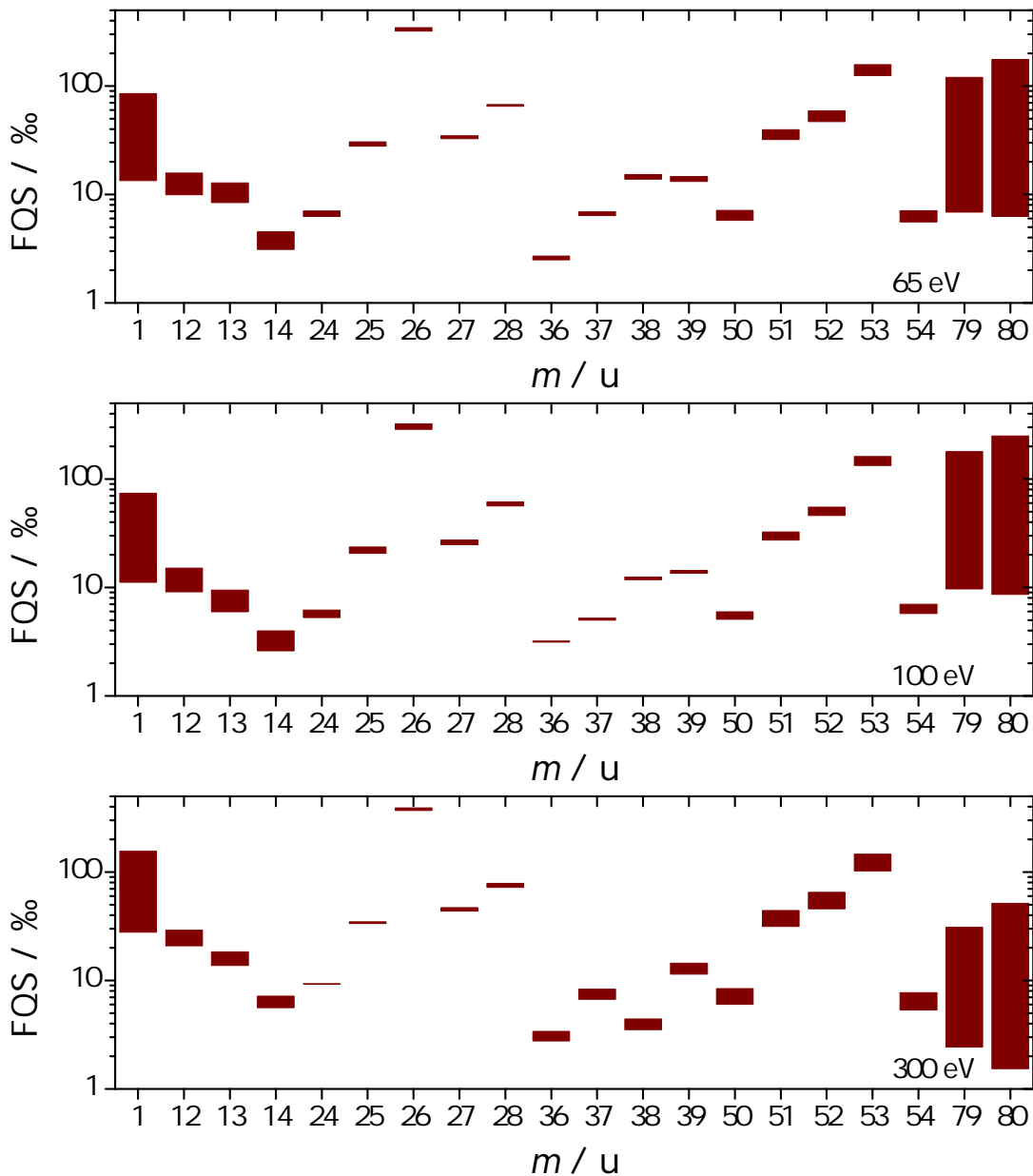


Abbildung 7.7: Die relativen FQS von Pyrimidin für die Elektronenenergien 65 eV, 100 eV und 300 eV (von oben nach unten) nach der Korrektur bzgl. des sichtbaren Volumens.

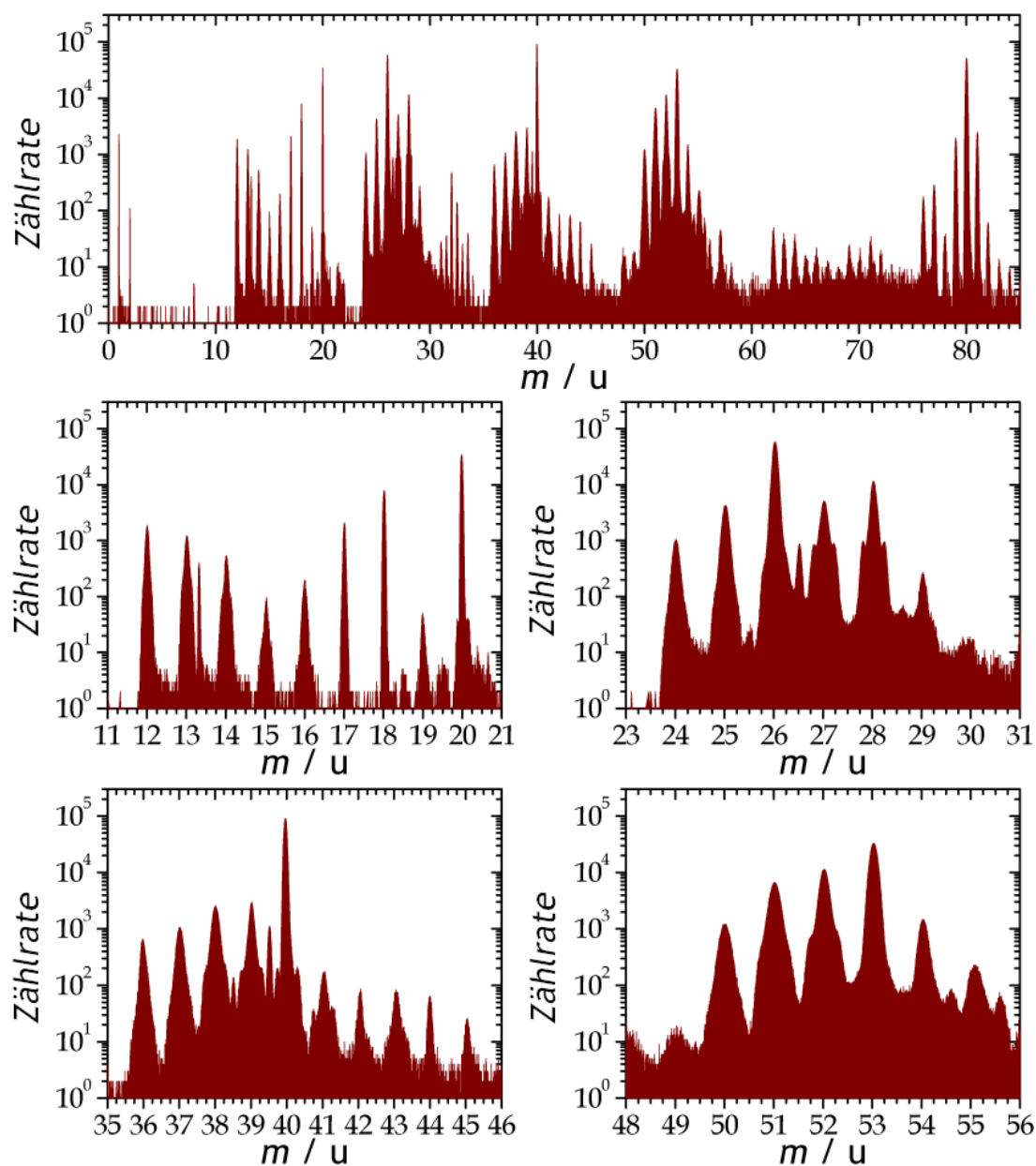


Abbildung 7.8: Oben: Vollständiges Flugzeitspektrum von Pyrimidin für 100 eV-Elektronen. Die Flugzeiten sind bereits in Massen konvertiert. Mitte links: Vergrößerte Darstellung des Massenbereiches von 11 u bis 21 u. Mehrfachstrukturen sind nicht aufgelöst. Mitte rechts: Hier werden die Zählereignisse im Massenbereich von 23 u bis 31 u gezeigt. Bei den Massen 27 u und 28 u sind die Mehrfachstrukturen deutlich zu erkennen. Unten links: An den Stellen 38 u, 39 u, 40 u und 41 u treten Mehrfachstrukturen auf. Unten rechts: Lediglich an Stelle 52 u ist eine schwach ausgeprägte Mehrfachstruktur zu erkennen. Die jeweiligen zuzuordnenden Molekülkonfigurationen sind in Tabelle 7.5 eingetragen.

Die Fragmentionen, welche ein Ringatom enthalten, decken den Massenbereich von 12 u für C^+ bis $m = 17$ u für NH_3^+ ab. Die Struktur bei den Massen 16 u, 17 u und 18 u wird im wesentlichen durch Wasserrestgas erzeugt. Die Massenzahl 13,3 u bei den Elektronenenergien 100 eV und 300 eV werden dem dreifachen Ladungszustand des Trägergases Argon zugeordnet. An der Stelle 20 u kommt es zur Überlagerung von doppelt geladenen Fragmenten der Massenzahl 40 u. Bei genauer Betrachtung ist eine Mehrfachstruktur bei $m = 20$ u festzustellen. Diese ist in Abbildung 7.9 sowohl für $m = 20$ u als auch für $m = 40$ u dargestellt.

Wäre die Schulter der Mehrfachstruktur durch eine Coulomb-Explosion verursacht, so setzte dies eine vierfache Ionisation voraus, welche gemäß dem Coulomb-Gesetz zu einer vierfach höheren kinetischen Energie der Fragmentionen führen würde. Der Flugzeitabstand der Schultern müsste in diesem Falle $\Delta t = 95$ ns betragen. Der tatsächlich beobachtete Flugzeitunterschied beträgt jedoch nur $\Delta t = 45$ ns. Darüber hinaus weisen der geringe Wirkungsquerschnitt eines solchen Prozesses, insbesondere bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 100 eV, und die verhältnismäßig hohe Anzahl an Zählereignissen auf einen anderen zugrunde liegenden Reaktionskanal hin. Vermutet wird ein repulsiver Reaktionskanal, welcher zu einem einfach bzw. doppelt geladenem Fragment auf der einen Seite und einem neutralen Fragment auf der anderen Seite mit hohem KER führt. In diesem Fall sollten die beobachteten zeitlichen Abstände der Schultern zu ähnlichem KER bei beiden Ladungszuständen führen. Diese Vermutung wird durch die Umrechnung der in Abbildung 7.9 dargestellten

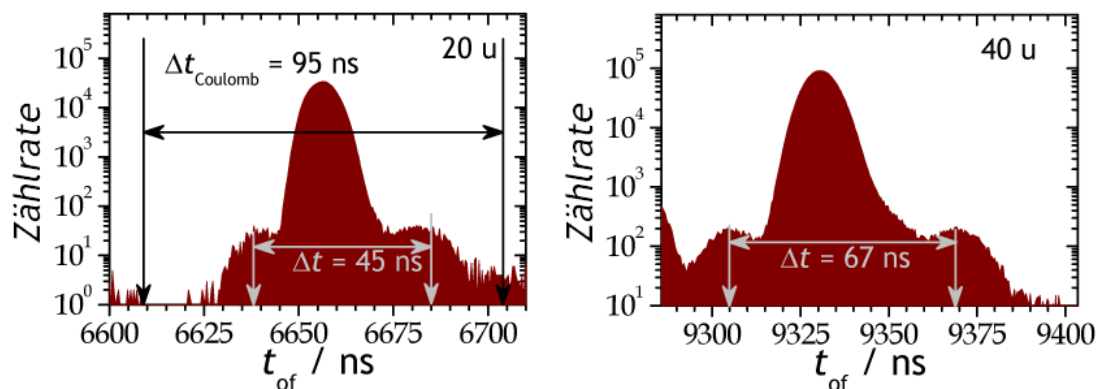


Abbildung 7.9: Vergleich der Strukturen im Flugzeitspektrum an den Massen 20 u und 40 u. Eine Coulomb-Explosion mit je 2-fach geladenen Fragmentteilchen sollte nach Gleichungen (5.7) und (5.6) einer Flugzeitdifferenz von $t = 95$ ns hervorrufen. Dies kann nicht beobachtet werden.

Flugzeitunterschiede in kinetische Energien mit Hilfe von Gleichungen (5.7) und (5.6) unterstützt, da sich für das Fragment der Masse 40 u eine Energie von $E_{\text{KER}}(40 \text{ u}) = 1,5 \text{ eV}$ und das Fragment für Masse 20 u die Energie $E_{\text{KER}}(20 \text{ u}) = 1,2 \text{ eV}$ ergibt. Eine genaue Zuordnung, der Fragmente aus Tabelle 7.5 zu einem bestimmten Reaktionskanal ist hier nicht möglich.

Ab der Massenzahl 24 u (C_2^+) beinhalten die Fragmentionen zwei Ringatome. Diese können durch gebundene Wasserstoffatome eine maximale Massenzahl von 29 u (CH_3N^+) annehmen. Nach den existierenden Literaturdaten ist das Fragment der Masse 26 u (CN^+ bzw. C_2H_2^+) das zweithäufigste nach dem Basispeak [39, 67]. Des Weiteren sind die in Abbildung 7.8 an den Stellen $m = 27 \text{ u}$ und $m = 28 \text{ u}$ auftretenden Mehrfachstrukturen deutlich zu erkennen. Bei der Auswertung dieser Strukturen werden die COLTRIMS-Messungen zum Vergleich herangezogen. Die Werte für E_{kin} sind in Tabelle 7.3 eingetragen.

Drei Ringatome lassen sich in den Fragmenten der Massenzahlen 36 u bis 43 u finden. Peaks bei 44 u und 45 u kommen durch Verunreinigungen zustande³. Die Mehrfachstruktur bei 40 u ist erwartet und bereits erklärt. Zusätzlich sind an den Stellen 39 u und 41 u weitere Mehrfachstrukturen deutlich zu erkennen. An der Stelle 38 u ist eine schwach ausgeprägte Mehrfachstruktur zu erkennen. Die ermittelten Werte für E_{kin} sind in Tabelle 7.3 zu finden.

Die Fragmente der Massenzahlen 50 u (C_3N^+) bis 56 u ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2^+$) sind mit vier ringbildenden Atomen versehen. Innerhalb dieses Massenbereiches ist nur an der Stelle 52 u eine Mehrfachstruktur zu beobachten. Die Fragmente dieser Massenzahl bilden zusammen mit den Fragmenten der Massenzahl 28 u die Masse des Mutterions. Eine separate Betrachtung des Prozesses erfolgt unter Hinzunahme der COLTRIMS-Daten. Die Fragmente der Massenzahl 53 u werden in Übereinstimmung mit [39] und [67] am dritt häufigsten gezählt.

Fragmentationen, welche fünf und mehr Ringatome enthalten, werden nicht vergrößert dargestellt. Bis auf wenige Ausnahmen ist dieser Massenbereich, von 62 u bis 79 u, durch geringe Zählereignisse gekennzeichnet. Der Basispeak und der des Mutterions

³Kommentar: Diese Verunreinigungen sind bei den Messungen bei 65 eV und 300 eV nicht zu erkennen. Die 100 eV-Messungen mit Pyrimidin wurden auf Grund technischer Probleme mehrheitlich nach Abschluss der THF-Messungen durchgeführt. Die aus der Verunreinigung resultierende Unsicherheit wird mit wenigen % angenommen. Da es sich bei diesen Strukturen um Peaks nah des Basispeaks von THF handelt, kann nach der Peakhöhenanalyse THF als Verursacher fast vollständig ausgeschlossen werden. Das Verhältnis Y_{45}/Y_{42} zwischen Abbildung 7.8 und Abbildung 7.4 weicht um zwei Größenordnungen voneinander ab.

sind identisch und an Stelle 80 u zu finden. Bei der Massenzahl 81 u ist der charakteristische Peak zu erkennen. Die höheren Massenzahlen können nur durch zwei oder mehr natürliche Isotope innerhalb der Verbindung entstehen. Verunreinigungen durch die Präparationseinrichtung sind ausgeschlossen, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Substanz mit einer höheren Molekülmasse als 80 u präpariert wurde und in den zuvor aufgezeichneten Restgasspektren bei diesen Massen keine Ereignisse erfasst wurden.

Die aus den Mehrfachstrukturen abgeleiteten Energien legen für einige Fragmente eine Coulomb-Explosion nahe. Prozesse dieser Art sind mit der COLTRIMS-Methode nachweisbar. Zunächst sind in Abbildung 7.10 die im Rahmen dieser Arbeit mit COLTRIMS gemessenen Flugzeitspektren dargestellt. Die geringere Massenauflösung von COLTRIMS wird beim direkten Vergleich von Abbildungen 7.10 und 7.8 deutlich. Der in Abschnitt 6.3 gefundene Zusammenhang zwischen Flugzeit und Masse wurde anhand von wenigen eindeutig identifizierbaren Peaks überprüft. Zur weiteren Aus-

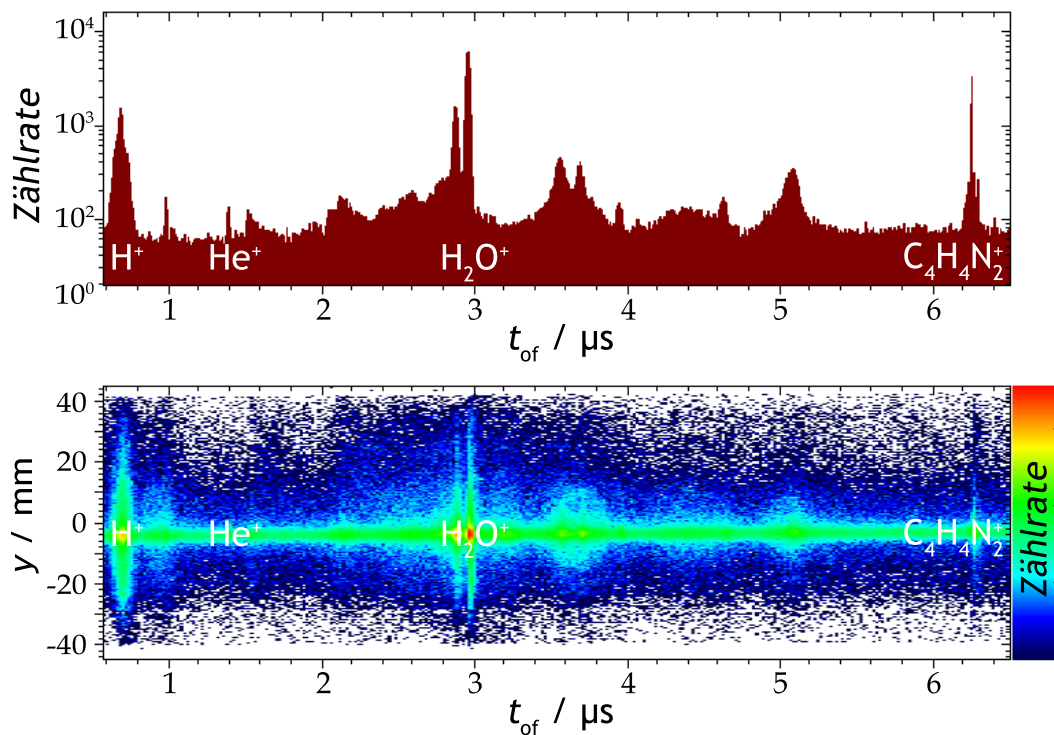
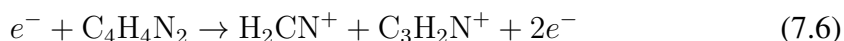


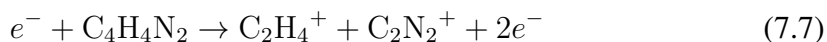
Abbildung 7.10: Das an COLTRIMS mit 300 keV-Protonen aufgenommene Flugzeitspektrum ist im oberen Diagramm zu sehen. Es dient der Identifikation von Fragmenten. Im unteren Graphen ist das Fish-Spektrum im selben Flugzeitbereich dargestellt. Häufungen entlang der Ortskomponente (y -Achse) deutet, analog zu Methanol, auf Energien der Fragmenten von einigen eV hin.

wertung werden die Zweiteilchen-Koinzidenzspektren hinzugezogen. Eine Übersicht über den gesamten Messbereich ist in Abbildung 7.11 gegeben. Werden nur die in Tabelle 7.3 angegebenen Massenzahlen und Fragmentionen als möglich angenommen, so ist lediglich die Kombination 28 u + 52 u aufzufinden, welche für einen Zweiteilchen-Aufbruch mit jeweils geladenen Fragmenten in Frage kommt.

Eine vergrößerte Betrachtung der Flugzeitregion 3400 ns bis 3950 ns auf der $t_{\text{of},1}$ -Achse und 4800 ns bis 5300 ns auf der $t_{\text{of},2}$ -Achse ist in Abbildung 7.11 gezeigt. In der vergrößerten Darstellung sind zwei Zerfallskanäle zu erkennen. Diese Kanäle resultieren jeweils aus einer Coulomb-Explosion. Lediglich beim Kanal 28 u + 52 u besitzen alle gemessenen Komponenten eine Impulsbilanz von Null. Diese Kanäle lassen sich als die Reaktionen



bzw.



darstellen. Aussagen über die Struktur der resultierenden Ionen können aus diesen Messungen nicht abgeleitet werden.

Mit Hilfe der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Impulsrekonstruktion für diesen Kanal wird eine Verteilung von E_{KER} ermittelt, welche in Abbildung 7.12 dargestellt ist. Somit ergibt sich ein KER von $E_{\text{KER}} = 0,1 \text{ a.u.} = 2,7 \text{ eV}$. Davon entfallen $E_{\text{kin}}(28 \text{ u}) = 1,72 \text{ eV}$ auf das Fragment der Masse 28 u und $E_{\text{kin}}(52 \text{ u}) = 0,93 \text{ eV}$ auf das Fragment der Masse 52 u. Mit der PTB-Apparatur wurde dieser Kanal ebenfalls gemessen und zum Vergleich in Abbildung 7.13 dargestellt. Aus der Strukturanalyse der Peaks des Flugzeitspektrums folgen für die Fragmentionen die in Tabelle 7.3 eingetragenen Werte der Energie. Die aus beiden Experimenten bestimmten Werte des KER zeigen eine gute Übereinstimmung. Zwischen den Zählereignissen der Messungen mit der PTB-Apparatur und mit COLTRIMS für die beobachtete Reaktion sind aber Diskrepanzen zu erkennen. Diese werden nicht auf die unterschiedlichen Projektile zurückgeführt, da diese ähnliche Geschwindigkeiten besitzen und somit nach den Betrachtungen in Abschnitt 1.1 keinen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Während bei COLTRIMS 350 von 28,5 Millionen Treffern eindeutig der Coulomb-Explosion zuzuschreiben sind, wird an der PTB-Apparatur eine 10-fach höhere Anzahl, gemessen an der Gesamtanzahl der Treffer, registriert. Dies lässt den

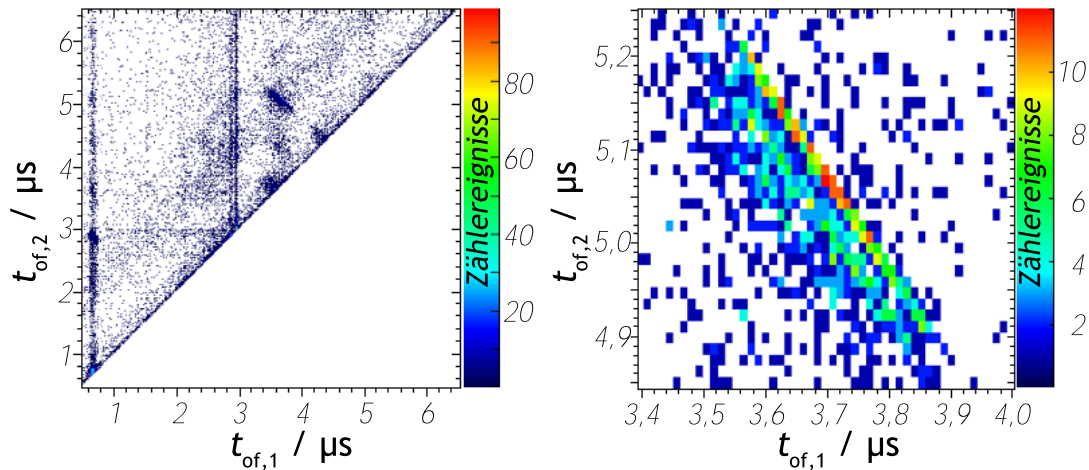


Abbildung 7.11: Koinzidenzspektrum der Fragmente von Pyrimidin, erzeugt durch Stoß mit 300 keV-Protonen. Die nach Tabelle 7.3 erwarteten Fragmentkombinationen sind im linken Diagramm bis auf wenige Ausnahmen nicht zu erkennen. In der vergrößerten Darstellung auf der rechten Seite sind die Linien von zwei Zerfallskanälen zu erkennen: der Kanal $28\text{ u} + 52\text{ u}$ mit vollständiger Impulsinformation beider Fragmente und der diesbezüglich unvollständige Kanal $27\text{ u} + 52\text{ u}$.

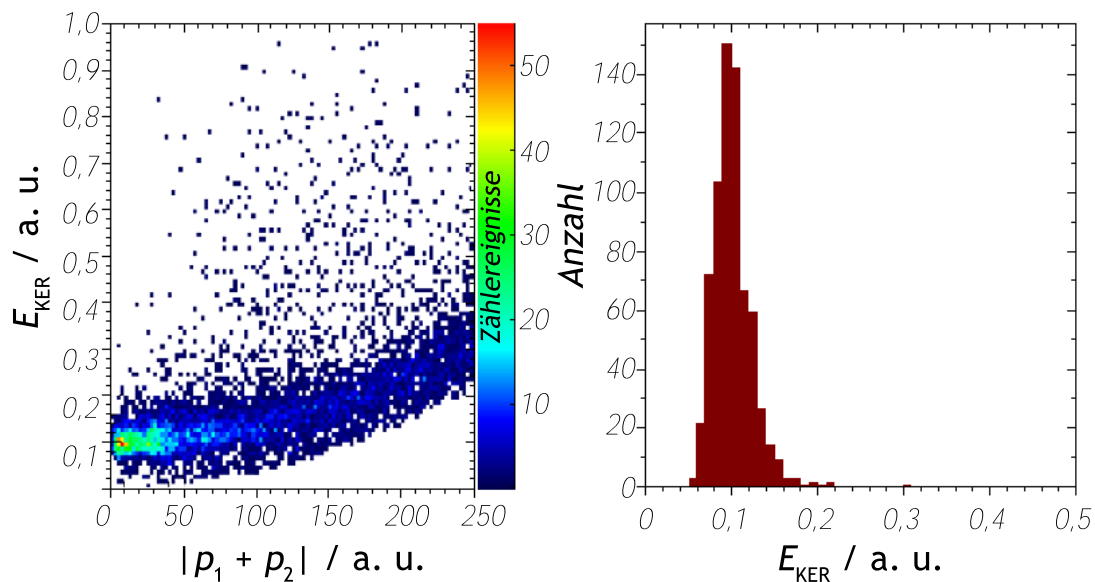


Abbildung 7.12: Im linken Diagramm ist die Verteilung von E_{KER} für alle Ereignisse des Kanals $28\text{ u} + 52\text{ u}$ gezeigt. Werden nur Ereignisse gewertet, deren Gesamtimpuls unter 10 a u liegt, so entsteht das rechte Diagramm. Daraus kann eine freigesetzte Energie für diese Reaktion von $E_{\text{KER}} = (0,1 \pm 0,025)\text{ a u} = (2,7 \pm 0,7)\text{ eV}$ abgeleitet werden.

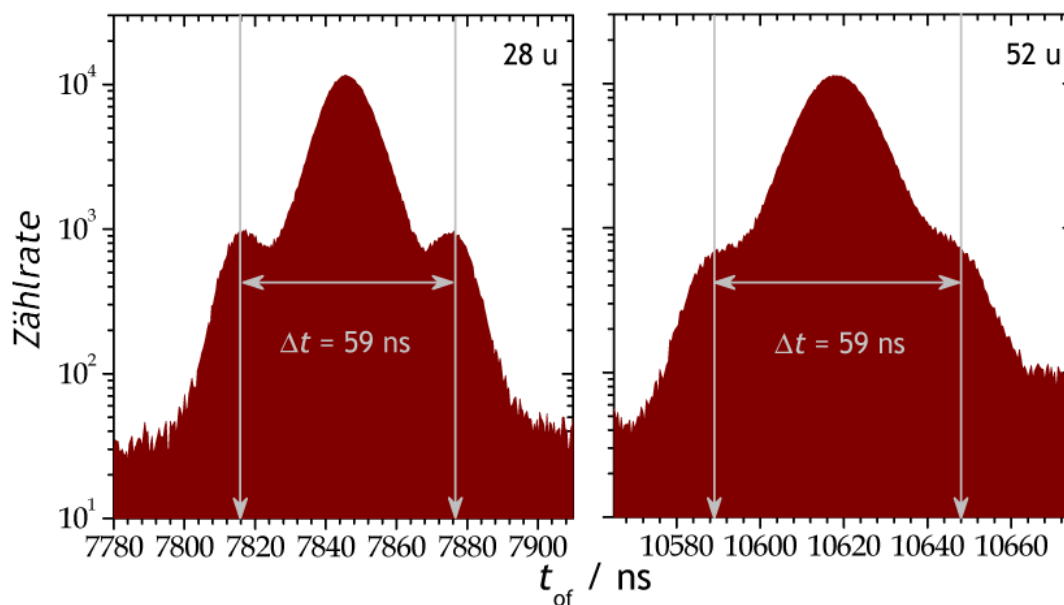


Abbildung 7.13: Die Vergrößerung eines Ausschnitts des Flugzeitspektrums der Fragmente von Pyrimidin. links: Fragment der Masse 28 u. Mehrfachstrukturen sind deutlich zu erkennen. rechts: Fragment der Masse 52. Mehrfachstrukturen sind stark verwischt. Die gemessene Flugzeitdifferenz der Schultern beträgt bei beiden Fragmenten 59 ns.

Schluss zu, dass offenbar mehrere Mechanismen zu dem Reaktionskanal $28 u + 52 u$ führen, bei dem es mehrheitlich zur Erzeugung von angeregten Fragmenten kommt. Solche Fragmente sind in der Lage, weiter zu zerfallen oder unter der Emission von Photonen in ihren Grundzustand überzugehen. Der zweithäufigste Prozess sind vermutlich Kanäle, welche zu einem repulsiven Zustand mit höheren kinetischen Energien der Reaktionsprodukte führen. Diese Zustände können direkt oder via „label crossing“ erreicht werden. Die Coulomb-Explosion ist wegen dem sehr kleinen Querschnitt für Mehrfachionisation als der Prozess geringster Wahrscheinlichkeit einzustufen.

Tabellen

Tabelle 7.3: Freigesetzte Energien, abgeleitet aus dem mit der PTB-Apparatur aufgenommenen Flugzeitspektrum. Die Flugzeiten der linken und rechten Schulter der Mehrfachstrukturen werden jeweils mit $t_{\text{of-l}}$ und $t_{\text{of-r}}$ bezeichnet. Die Energien werden nach Gleichungen (5.7) und (5.6) berechnet.

m/u	$t_{\text{of-l}}/\text{ns}$	$t_{\text{of-r}}/\text{ns}$	$\Delta t_{\text{of}}/\text{ns}$	E_{kin}/eV
27	7678	7737	59	1,72
28	7816	7876	60	1,71
38	9070	9139	69	1,67
39	9188	9256	68	1,58
40	9304	9371	67	1,5
41	9420	9482	62	1,25
52	10589	10648	59	0,89

Tabelle 7.4: Relative Fragmentierungsquerschnitte von THF für verschiedene Elektronenenergien, gemessen an der PTB-Apparatur und korrigiert bezüglich der Wartezeit. Unsicherheiten beziehen sich auf die durchgeführte Kurvenanpassung.

Ion	m/u	rel. Häufigkeit / % (50 eV)	rel. Häufigkeit / % (100 eV)	rel. Häufigkeit / % (300 eV)
H ⁺	1	13,4	11,2	27,9
C ⁺	12	10	9,1	21
CH ⁺	13	8,5	6	13,8
CH ₂ ⁺	14	3,2	2,6	5,6
N ₂ ⁺	14			
C ₂ ⁺	24	6,3	5,3	9,4

C_2H^+	25	27,8	20,7	34,9
$C_2H_2^+$	26	321,7	287	391
CN^+	26			
$C_2H_3^+$	27	32,8	24,8	46,9
CNH^+	27			
$C_2H_4^+$	28	65	56,6	78,8
CH_2N^+	28			
<hr/>				
C_3^+	36	6,9	3,2	3,4
C_3H^+	37		5,2	8,3
$C_3H_2^+$	38	15,2	12,5	4,4
C_2N^+	38			
$C_3H_3^+$	39	14,7	14,4	14,5
C_2HN^+	39			
C_2O^+	50	7,1	6	8,4
$C_3H_4^+$	51	39,7	32,6	44,3
$C_3H_2N^+$	52	58,8	55,1	65,2
$C_2N_2^+$	52			
$C_3H_3N^+$	53	157,3	161,2	146,6
$C_2HN_2^+$	53			
$C_3H_4N^+$	54	7,1	7	7,7
$C_2H_2N_2^+$	54			
<hr/>				
$C_4H_3N_2^+$	79	6,9	9,7	2,4
$C_4H_4N_2^+$	80	176,2	250,6	51,6
<hr/>				

Tabelle 7.5: Die Werte der j , k und l für die Fragmente $C_jH_kN_l$ von Pyrimidin.

m/u	1	2	12	13	14^i	14^{ii}	15^i	15^{ii}	16	24	25	26^i
j	0	0	1	1	1	0	0	1	0	2	2	2
k	1	2	0	1	2	0	1	3	2	0	1	2
l	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0
m/u	26^{ii}	27^i	27^{ii}	28^i	28^{ii}	29	36	37	38^i	38^{ii}	39^i	39^{ii}
j	1	1	2	1	2	1	3	3	2	3	2	3
k	0	1	3	2	4	3	0	1	0	2	1	3
l	1	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0
m/u	40^i	40^{ii}	41^i	41^{ii}	42^i	42^{ii}	43	50	51	52^i	52^{ii}	53^i
j	1	2	1	2	1	2	1	3	3	2	3	2
k	0	2	1	3	2	4	3	0	1	0	2	1
l	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
m/u	53^{ii}	54^i	54^{ii}	55	56	62	63	64^i	64^{ii}	65^i	65^{ii}	66^i
j	3	2	3	2	2	4	4	3	4	3	4	3
k	3	2	4	3	4	0	1	0	2	1	3	2
l	1	2	1	2	2	1	1	2	1	2	1	2
m/u	66^{ii}	67	68	76	77	78	79	80				
j	4	3	3	4	4	4	4	4				
k	4	3	4	0	1	2	3	4				
l	1	2	2	2	2	2	2	2				

8 Zusammenfassung

Eine möglichst realistische Abschätzung von Strahlenschäden ist von entscheidender Bedeutung im Strahlenschutz und für die Strahlentherapie. Die primären Strahlenschäden an der DNS werden heute mit Monte-Carlo-Codes berechnet. Diese Codes benötigen möglichst genaue Fragmentierungsquerschnitte verschiedenster biomolekularer Systeme als Eingangsparameter. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Experiment aufgebaut, welches die Bestimmung der Fragmentierungsquerschnitte von Biomolekülen ermöglicht. Die einzelnen Baugruppen des Aufbaus wurden vor dem Beginn des Experimentes bezüglich ihrer Eigenschaften, die die Genauigkeit der Messergebnisse beeinflussen können, charakterisiert. Die Resultate dieser Experimente werden als Eingangsdaten für die Berechnung von primären strahleninduzierten Schäden in der DNS mit Hilfe von Monte-Carlo-Codes eingesetzt.

Eine besondere Herausforderungen stellte die Präparation eines Überschallgasstrahls für biomolekulare Substanzen dar. Für die Präparation müssen die Targetsubstanzen zunächst in die Gasphase überführt werden. Im Falle von Biomolekülen ist diese Überführung auf Grund ihrer niedrigen Dampfdrücke bei Raumtemperatur und chemischen Reaktivität mit technischen Problemen verbunden. Die Probleme wurden mittels einer speziellen Konstruktion der Präparationseinrichtung, welche eine direkte Einleitung der Probensubstanzen in die vom Trägergas durchströmte Mischkammer ermöglicht, gelöst.

Für die Genauigkeit der gemessenen Fragmentierungsquerschnitte spielen mehrere Faktoren eine Rolle. Neben dem Bewegungsprofil des Überschallgasstrahls, den kinetischen Energien der Fragmentationen und den ionenoptischen Eigenschaften des Flugzeitspektrometers beeinflusst die geometrische Beschaffenheit der Detektionszone maßgeblich die Genauigkeit des Experimentes. Die Position und Ausdehnung des sichtbaren Volumens sind nicht nur durch den Überlappungsbereich zwischen dem

Elektronen- und dem Überschallgasstrahl bestimmt, sondern hängen auch von der kinetischen Energie der Fragmente ab. Für dessen Ermittlung wurden daher auch die Trajektorien der Fragmente simuliert.

Bei den Experimenten an der PTB-Apparatur ist die frei wählbare Zeitdifferenz zwischen dem Auslösen eines Elektronenpulses und dem Absaugen der Fragmentionen ein wichtiger Messparameter. Ihr Einfluss auf die Messergebnisse wurde ebenfalls neben der Nachweiswahrscheinlichkeit des verwendeten Ionendetektors untersucht. Die Kalibrierung der Flugzeitspektren, d. h. die Umwandlung der Flugzeitspektren in Massenspektren erfolgte anhand der bekannten Flugzeitspektren von Edelgasen und Wasserstoff.

Nach der Charakterisierung der Einflussfaktoren und Kalibrierung der Flugzeitspektren wurden die energieabhängigen Fragmentierungsquerschnitte für Elektronenstoß von mehreren organischen Molekülen, darunter die von Modellmolekülen für die DNS-Bausteine gemessen. Die Flugzeitspektren von THF wurden mit der PTB-Apparatur für einige kinetische Energien der Elektronen in Abhängigkeit von der Zeitdifferenz Δt zwischen dem Auslösen des Elektronenpulses und dem Starten der Analyse durchgeführt. Messungen von Pyrimidin wurden sowohl an der PTB-Apparatur als auch mit COLTRIMS durchgeführt. Die mit COLTRIMS gewonnenen Ergebnisse liefern wichtige Zusatzinformationen über die Fragmentierungsprozesse. COLTRIMS ermöglicht die Messung der zeitlichen Korrelationen zwischen den auftretenden Fragmentionen und damit tiefere Einblicke in die bei der Entstehung der Fragmente beteiligten Reaktionskanäle. Der Vorteil der PTB-Apparatur besteht darin, dass die relativen Auftretenswahrscheinlichkeiten aller Fragmentionen genauer bestimmt werden können.

9 Ausblick

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Präparation eines Überschallgasstrahls erweist sich als geeignet für die Messung der Fragmentierungsquerschnitte von Biomolekülen. Es können sowohl gasförmige als auch flüssige Substanzen als Molekularstrahl präpariert werden. Bisherige Untersuchungen deuten darauf hin, dass die die Biomoleküle umgebende Hydrathülle einen deutlichen Einfluss auf das Fragmentationsverhalten hat. Deshalb wird die bestehende Präparationsmethode im Hinblick auf die Erzeugung eines Überschallgasstrahls von hydratisierten Biomolekülen weiterentwickelt. Dies ist ein wichtiger Schritt zur Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens unter realistischen physiologischen Bedingungen.

Die PTB-Apparatur ist imstande, hinreichend genaue Informationen über die beim Fragmentationsprozess frei werdende Energie zu liefern, während dies für die leichten Elemente, z. B. Wasserstoff bei der momentanen experimentellen Anordnung wie beispielsweise der fixen Abzugsspannung kaum möglich ist. Hier kann durch den Einbau einer regelbaren Abzugsspannung eine grundlegende Verbesserung erreicht werden.

Es können durch die Verknüpfung der mit dieser Apparatur gewonnenen Daten mit denen von COLTRIMS bzw. dem Reaktionsmikroskop [54] Aussagen darüber getroffen werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit bestimmte Reaktionskanäle an der Entstehung eines Fragments beteiligt sind. Schließlich ist es bekannt, dass ein großer Teil der Doppelstrangbrüche der DNS durch die sogenannte dissoziative Elektronenanlagerung entsteht. Obwohl bis jetzt zahlreiche Untersuchungen diesbezüglich angestellt wurden, sind die Wirkungsquerschnitte für die Fragmentierung infolge der dissoziativen Elektronenanlagerung nur mit großer Unsicherheit bekannt. Für eine genauere Quantifizierung dieses Effekts ist es sinnvoll, die PTB-Apparatur dahingehend weiter zu entwickeln, dass auch negativ geladene Fragmentionen nachgewiesen werden.

Symbolverzeichnis

Symbol	Entsprechung
a_i	Beschleunigung des i-ten Fragmentions
$a(\gamma)$	Formfaktor der Düsengeometrie
AB	aus den Komponenten A und B bestehendes Molekül
$A(\Delta t)$	Flächeninhalt zwischen $g(v)$ und x_{Dg}
Ca	Koeffizient zur Abschätzung der räumlichen Nachweiswahrscheinlichkeit
Cb	Koeffizient zur Massenanalyse bei Flugzeitmessungen
Cc	Koeffizient der temperaturabhängigen räumlichen Detektionsgrenze in $f(\Delta t)$
d_{Blende}	Durchmesser einer Blende des Faraday-Bechers
$d_{\text{Düse}}$	Düsendurchmesser
d_{FB}	Durchmesser der Öffnung des Faraday-Bechers
d_{Kanal}	Durchmesser der Mikrokanäle einer Mikrokanalplatte (MCP)
d_{MCP}	Durchmesser einer MCP
d_{Rohr}	Innendurchmesser der Rohre der Präparationseinrichtung
d_{Skimmer}	Durchmesser der durchfluteten Öffnung des Skimmers
d_{SSJ}	Ausdehnung des Gasstrahls am Ort l_{SSJ}
Δt	Zeitversatz zwischen Auslösen der Elektronenkanone und dem Start der Flugzeitmessung; „Wartezeit“
$\Delta \tau$	Flugzeitschwankungen
e^-	Elektron
e	Elementarladung
E_{KER}	engl. Kinetic Energy Release, bezeichnet die summierte kinetische Energie, welche die Fragmentionen insgesamt nach der Fragmentation tragen
E_{kin}	Kinetische Energie eines Fragmentions
$E_{\text{kin}, e}$	Kinetische Energie der Projektilelektronen

$E_{\text{kin, p}}$	Kinetische Energie der Projektilprotonen
$E_{\text{kin, init}}$	Startenergie der simulierten Fragmentteilchen
ε_0	elektrische Feldkonstante
$f(\Delta t)$	Inhalt des sichtbaren Volumens zu gegebener Wartezeit
f_{End}	Anzahl der Ionen für $\Delta t \rightarrow \infty$
f_{Start}	Anzahl der Ionen $\Delta t = 0$
F_{Coulomb}	Coulomb-Kraft
$g(v)$	Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung
γ	Verhältnis der Wärmekapazitäten
γ^*	Photon
h_{Kanal}	Länge der Mikrokanäle einer MCP
\mathcal{H}	Hamilton-Operator
$\eta(m_i)$	Korrekturfaktor zur Sammeleffizienz des sichtbaren Volumens
$\eta(E_{\text{KER}})$	Korrekturfaktor zur Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors für geladene Teilchen
\hbar	$2\pi h$, wobei h die Planck-Konstante darstellt
i, i	Name bzw. Laufindex
k_{B}	Boltzmann-Konstante
Kn	Knudsen-Zahl
κ	Formfaktor der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion in $f(\Delta t)$
$l_{\text{D, S}}$	Abstand von Düse und Skimmer
l_{DM}	Abstand von Düsenöffnung und Mach-Scheibe
l_{ref}	Referenzlänge zur Beschreibung des Gasstrahls
l_{SSJ}	Abstand von der Düse, vom Gasstrahl zurückgelegter Weg
λ	Mittlere freie Weglänge
m_{BP}	Masse des häufigsten Ions
m_{e}	Elektronenmasse
m_{K}	Kernmasse
m_{PI}	Masse des Mutterions
M	Mach-Zahl
M_i	Molare Masse der gasstrahlbildenden i -ten Substanz
μ	Statistischer Erwartungswert der Elektronenenergie
n	Teilchenanzahldichte
p_0	Düsendruck

p_K	Hauptkammerdruck
p_R	Realer Druck in der Expansionsstufe
$p(A)$	Wahrscheinlichkeit für das Auffinden des Isotops A
$ \psi\rangle$	Zustandswellenfunktion
q	Elektrische Ladung
r	Intramolekulare Elektronenabstände
R	Intramolekulare Kernabstände
R_n	Effektiver Düsenradius
s	Beschleunigungsweg der Fragmentionen
s_{Blende}	Abstand zweier Blenden des Faraday-Bechers
s_e	Beschleunigungsweg der Elektronen
$s_{\text{ww-f}}$	Driftstrecke
S_{dp}	Siedepunkt
S_{mp}	Schmelzpunkt
σ	Intermolekularer Streuquerschnitt
σ_{tot}	Totaler Streuquerschnitt
σ_{Ion}	Ionisierungsquerschnitt
t_{\dots}	Zeitpunkt
t_0	Flugzeitnullpunkt des COLTRIMS-Spektrometers
t_a	Beschleunigungszeit von Elektronen
t_b	Beschleunigungszeit von Ionen
t_{delay}	Verzögerungszeit der Elektronendetektion
$t_{\text{of, i}}$	Flugzeit des i-ten Fragmentions
t_{open}	Elektronischer Erfassungszeitraum der Rückstoßionen
t_{Start}	Zeitpunkt des Startereignisses der Flugzeitmessung
t_{Stopp}	Zeitpunkt der Teilchendetektion bei der Flugzeitmessung
$t_{\text{sum, i}}$	Zeitsumme der i-ten Lage der Verzögerungsdrahtanode
T	Temperatur in Kelvin-Skala
\mathcal{T}	Operator der kinetischen Energie
T_0	Temperatur der Mischkammer
T_{Gas}	Temperatur des Gasstrahls am Ort l_{SSJ}
ϑ	Emissionswinkel der Fragmentionen
$\vartheta_{\text{Düse}}$	Düsentemperatur in Celsius-Skala
u, v, w	Bezeichnungen der Drahtlagen der Verzögerungsdrahtanode

u_{scale}	Umrechnungsfaktor zwischen den Signallaufzeiten in ns und den Positionen auf dem Detektor in mm der Drahtlage u
U_{\dots}	Elektrische Spannung
U_{1st}	Abzugsspannung der Elektronenkanone
U_{Abzug}	Abzugsspannung des Flugzeitspektrometers der PTB-Apparatur
U_{b}	Beschleunigungsspannung
U_{Foc}	Fokusspannung der Elektronenkanone
U_{Gain}	Schwellspannung des Ionendetektors der PTB-Apparatur
U_{Lens}	Fokusspannung des Flugzeitspektrometers der PTB-Apparatur
U_{RFL}	Reflexionsspannung am Reflektoren des Flugzeitspektrometers der PTB-Apparatur
U_{RTD}	Bremsspannung am Reflektoren des Flugzeitspektrometers der PTB-Apparatur
v	Geschwindigkeit
v_{scale}	Umrechnungsfaktor zwischen den Signallaufzeiten in ns und den Positionen auf dem Detektor in mm der Drahtlage v
\mathcal{V}	Operator des Potentials
w_{scale}	Umrechnungsfaktor zwischen den Signallaufzeiten in ns und den Positionen auf dem Detektor in mm der Drahtlage w
w_{Offset}	Offset der dritten Drahtlage
ω	Halbwertsbreite der Elektronenenergieverteilung
x_0	x -Komponente des Reaktionsnullpunkts bei COLTRIMS
x_{Dg}	Räumliche Detektionsgrenze der Fragmentionen
x_s	Weg der Fragmentionen während der Wartezeit
x_u	Gemessener Detektionsort in der Drahtlage u
x_v	Gemessener Detektionsort in der Drahtlage v
x_w	Gemessener Detektionsort in der Drahtlage w
y_0	y -Komponente des Reaktionsnullpunkts bei COLTRIMS
ξ	Ionenladungsanzahl
Z	Kernladungszahl

Literaturverzeichnis

- [1] Z. Amitay, A. Bear, M. Dahan, J. Levin, Z. Vager, D. Zajfman, L. Knoll, M. Lange, D. Schwalm, R. Weste, A. Wolf, I. F. Schneider, and A. Suzor-Weiner. Dissociative recombination of vibrationally excited HD^+ : State-selective experimental investigation. *Rhys. Rev. A*, 60:3769–3785, 1999.
- [2] AVTEC. *INSTRUCTIONS - Modell AVR-E2-C - 0 to 50 Volts, 100 kHz, 20 - 200 ns - High Speed Pulse Generator - with 0.5 ns rise and fall times*. AVTEC ElectroSystems Ltd., Box 5120, Lcd Merivale Ottawa, Ontario, Canada K2C, 1. edition, 2009.
- [3] H. C. W. Beijerinck, R. J. F. van Gerwen, E. R. T Kerstel, J. F. M. Martens, E. J. W. van Vliembergen, M. R. Th. Smits, and G. H. Kaashoek. Campergue-Type Supersonic Beam Sources: Absolute Intensities, Skimmer Transmission and Scaling Laws for Mono-Atomic Gases He, Ne and Ar. *Chem. Phys.*, 96:153–173, 1985.
- [4] D. S. Belic, J. Lecointre, and P. Defrance. Electron impact multiple ionization of argon ions. *Phys. Rev. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 43:185203–10pp, 2010.
- [5] S. J. Buckman, M. Moghbelalhossein, and S. J. Bennett. Spatial profiles of effusive molecular beams and their dependence on gas species. *Meas. Sci. Technol.*, 4:1143–1153, 1993.
- [6] M. U. Bug, E. Surdutovich, H. Rabus, A. B. Rosenfeld, and A. V. Solov'yov. Nanoscale characterization of ion tracks: MC simulations versus analytical approach. *Eur. Phys. D*, 66:291, 2012.
- [7] R. Campergue. Progress in Overexpanded Supersonic Jets and Skimmed Molecular Beams in Free-Jet Zones of Silence. *J. Phys. Chem.*, 88:4466–4474, 1984.

- [8] D. A. Carson, S. Seto, D. B. Wasson, and C. Carrera. DNA Strand Breaks, NAD Metabolism, and Programmed Cell Death. *Exp. Cell Res.*, 164:273–281, 1986.
- [9] A. Czasch. Resort64, <http://www.roentdek.com/>, 2014.
- [10] M. Dampc, E. Szymanska, B. Mielewska, and M. Zubek. Ionization and ionic fragmentation of tetrahydrofuran molecules by electron collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 44:4023–4029, 2011.
- [11] S. DePaul, D. Pullman, and B. Friedrich. A Pocket Model of Seeded Supersonic Beams. *J. Phys. Chem.*, 97:2167–2171, 1992.
- [12] V. M. Doroshenko and R. J. Cotter. Ideal Velocity Focusing in a Reflektron Time-of-Flight Mass Spectrometer. *J. Am. Mass Spectrom.*, 10:992–999, 1999.
- [13] R. Dörner, V. Mergel, R. Ali, U. Buck, C. L. Cocke, K. Froschauer, O. Jagutzki, S. Lencinas, W. E. Meyerhof, S. Nüttgens, R. E. Olsen, H. Schmidt-Böcking, L. Spielberg, K. Tökesi, J. Ullrich, M. Unverzagt, and W. Wu. Electron-Electron Interaction in Projectile Ionization Investigated by High Resolution Recoil Ion Momentum Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3166–3169, 1994.
- [14] G. Dujardin, S. Leach, O. Dutuit, P.-M. Guyon, and M. Richard-Viard. DOUBLE PHOTOIONIZATION OF SO₂ AND FRAGMENTATION SPECTROSCOPY OF SO₂⁺⁺ STUDIED BY A PHOTON-PHOTON COINCIDENCE METHOD. *Chem. Phys.*, 88:339–353, 1984.
- [15] Maschinen Vertriebs GmbH ESSKA. <http://www.esska.de>, 2005.
- [16] N. Ferreira, L. Sigaud, V. L. B. de Jesus, A. B. Rocha, L. H. Coutinho, and E. C. Montenegro. Fragmentation of ^{14,15}N₂ by electron impact investigated using a time-delayed spectroscopic technique. *Phys. Rev. A*, 86:012702–1–012702–5, 2012.
- [17] J. L. Franklin, P. M. Hierl, and D. A. Whan. Measurement of the Translational Energy of Ions with a Time-of-Flight Mass Spectrometer. *J. Chem. Phys.*, 47:3148–3153, 1967.
- [18] L. J. Frasinski, K. Codling, P. Hatherly, J. Barr, N. Ross, and W. T. Toner. Femto-second Dynamics of Multielectron Dissociative Ionization by Use of Picosecond Laser. *Phys. Rev. Lett.*, 58:2424–2427, 1987.

- [19] G. Garty, R. Schulte, S. Shchemelinin, C. Leloup, G. Assaf, A. Breskin, R. Chchik, V. Bashkirov, J. Milligan, and B. Grosswendt. A nanodosimetric model of radiation-induced clustered DNA damage yields. *Phys. Med. Biol.*, 55:761–781, 2010.
- [20] V Grill, G. Walder, D. Margreiter, T. Rauth, H. U. Poll, P. Scheier, and T. D. Märk. Absolute partial and total electron impact ionization cross sections for C₃H₈ from threshold up to 950 eV. *Z. Phys. D*, 25:217–226, 1993.
- [21] Grimme. Zu „First-Principles“-Berechnungen von Elektronenstoß-induzierten Massenspektren von Molekülen. *Angew. Chem.*, 125:6426–6433, 2013.
- [22] J. M. Guevremunt, S. Sheldon, and F. Zaera. Design and characterization of collimated effusive gas beam sources: Effect of source dimensions and backing pressure on total flow and beam profile. *Rev. Sci. Instr.*, 71:3869–3881, 2000.
- [23] Y. Hahn. Dominant Auger Process in Electron-Impact Ionization of Mo Ions. *Phys. Rev. Lett.*, 39:82–84, 1977.
- [24] Dieter Hänel. *Molekulare Gasdynamik*. Springer, 2004.
- [25] W. Hwang, Y.-K. Kim, and M. E. Rudd. New Model for Electron-Impact Ionization Cross Sections of Molecules. *J. Chem. Phys.*, 104:2956–2966, 1996.
- [26] Keithley Instruments. *Low Level Measurements*. Keithley Instruments, Inc., München, 5. edition, 1998.
- [27] National Instruments. <http://www.ni.com/labview/release-archive/d/>, 2015.
- [28] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2. edition, 1997.
- [29] O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, R. Dörner, M. Hattañ, M. Huang, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfleger, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, and G. D. W. Smith. Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode. *IEEE Transact. on Nucl. Science*, 49, 2002.
- [30] B. Kaina. DNA damage-triggered apoptosis: critical role of DNA repair, double strand breaks, cell proliferation and signaling. *Biochem. Pharma.*, 66:1547–1554, 2003.

- [31] A. Kantrowitz and J. Grey. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical. *Rev. Sci. Instr.*, 22:328–332, 1950.
- [32] G. Kastirke. Konstruktion und Aufbau einer UHV-tauglichen COLTRIMS-Kammer. Master's thesis, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2014.
- [33] W. E. Kauppila, T. S. Stein, J. H. Smart, M. S. Dababneh, Y. K. Ho, Downing J. P., and V. Pol. Measurements of total scattering cross sections for intermediate-energy positrons and electrons colliding with helium, neon, and argon. *Phys. Rev. A*, 24:725–742, 1981.
- [34] L. J. Kieffer and G. H. Dunn. Electron Impact Ionization Cross-Section Data for Atoms, Atomic Ions, and Diatomic Molecules: I. Experimental Data. *Rev. Mod. Phys.*, 38:1–35, 1966.
- [35] Y-K Kim, W. R. Johnson, and M. E. Rudd. Cross sections for singly differential and total ionization of helium by electron impact. *Phys. Rev. A*, 61:034702–1–034702–4, 2000.
- [36] L. Knoll. *Dissoziationsdynamik in der Coulomb Explosion zweiatomiger Molekülen*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [37] M. Krems, J. Zirbel, M. Thomason, and R. D. DuBois. Channel electron multiplier and channelplate efficiencies for detecting positive ions. *Rev. Sci. Instrum.*, 76:093305–1–093305–7, 2005.
- [38] K. J. LaGattuta and Y. Hahn. Electron impact ionization of Fe^{15+} by resonant excitation double Auger ionization. *Phys. Rev. A*, 24:2273–2276, 1981.
- [39] I. Linert, M. Dampc, B. Mielewska, and M. Zubek. Cross section for ionization and ionic fragmentation of pyrimidine molecules by electron collisions. *Eur. Phys. J. D.*, 66:20:9, 2012.
- [40] KORE Tec. Ltd. *Time-of-Flight Mass Spectrometer for Pulsed Electron Dissociation Studies*. KORE Technology Ltd, Cambridgeshire Business Park, Ely, Cambridgeshire CB7 4EA, UK, 1. edition, 2009.
- [41] KORE Tec. Ltd. *Time-of-Flight Mass Spectrometer for Pulsed Electron Dissociation Studies*. KORE Technology Ltd, Cambridgeshire Business Park, Ely, Cambridgeshire CB7 4EA, UK, 1. edition, 2009.

- [42] B. A. Mamyryn, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin. The mass-reflektrom, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Sov. Phys.-JETP*, 37:45–48, 1973.
- [43] A. Messiah. *Quantenmechanik-Band 2*. Walter de Gruyter, Berlin, 3. edition, 1990.
- [44] A. Messiah. *Quantenmechanik-Band 1*. Walter de Gruyter, Berlin, 2. edition, 1991.
- [45] A. Müller and R. Frodl. L-Shell Contributions to Multiple Ionization of Ar^+ Ions ($i = 1, 2, 3$) by Electron Impact. *Phys. Rev. Lett.*, 44:29–32, 1980.
- [46] N. Neumann. *Fragmentationsdynamik von CO_2* . PhD thesis, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2010.
- [47] Thomas Jefferson National Accelerator Facility - Office of Science Education. <http://education.jlab.org/itselemental>, 2014.
- [48] Kimball Physics. *ELG-2/EGPS-1022 Electron Gun and Power Supply System*. Kimball Physics Inc., 311 Kimball Hill Road, Wilton NH 03086-9742 USA, 1. edition, 2009.
- [49] H. U. Poll, C. Winkler, D. Margreiter, V. Grill, and T. D. Märk. Discrimination effects for ions with high initial kinetic energy in a Nier-type ion source and partial and total electron ionization cross-sections of CF_4 . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 112:1–17, 1992.
- [50] S. Pszona, J. Kula, and S. Marjanska. A new method for measuring ion clusters produced by charged particles in nanostructure track sections of DNA size. *Nucl. Instrum. methods phys. res. a*, 447:601–607, 2000.
- [51] Joachim Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle - Eine Einführung*. Teubner, B. G. Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 3. edition, 2006.
- [52] R. Rejoub, B. G. Lindsay, and R. F. Stebbings. Determination of the absolute partial and total cross sections for electron-impact ionization of rare gases. *Phys. Rev. A*, 65:042713–1–042713–8, 2002.

- [53] R. Rejoub, C. D. Morton, B. G. Lindsay, and R. F. Stebbings. Electron-impact ionization of the simple alcohols. *J. Chem. Phys.*, 118:1756–1760, 2003.
- [54] X. Ren, T. Pflüger, M. Weyland, W. Y. Baek, H. Rabus, J. Ullrich, and A. Dorn. An (e, 2e + ion) study of low-energy electron-impact ionization and fragmentation of tetrahydrofuran with high mass and energy resolutions. *J. Chem. Phys.*, 141:134314–1–134314–8, 2014.
- [55] B. Rudek. Private Mitteilung. *Physikalisch Technische Bundesanstalt*, 2012.
- [56] M Schöffler. Private Mitteilung. *Goethe Universität Frankfurt*, 2013.
- [57] Scientific Instrument Services, Inc. <http://simion.com>, 2015.
- [58] SIGMA-ALDRICH. <http://www.sigmaaldrich.com/>, 2014.
- [59] A. Sprague Coolidge, H. M. James, and R. D. Present. A Study of the Franck-Condon Principle. *J. Chem. Phys.*, 4:193–211, 1936.
- [60] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith, and R. F. Stebbings. Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H₂, N₂, and O₂ from threshold to 1000 eV. *Phys. Rev. A*, 54:2146–2153, 1995.
- [61] C. A. Taatjes. How Does the Molecular Velocity Distribution Affect Kinetics Measurements by Time-Resolved Mass Spectrometry. *Int. J. Chem. Kinetics*, 39:565–570, 2007.
- [62] G. Tejada, B. Maté, J. M. Fernández-Sánchez, and S. Montero. Temperature and Density Mapping of Supersonic Jet Expansions Using Linear Raman Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 76:34–37, 1996.
- [63] P. Wang and C. R. Vidal. Single to treiple ionization of propane due to electron impact: Cross sections for the different dissociation channels. *J. Phys. Chem.*, 116:4023, 2002.
- [64] X. Wang and P. H. McMurray. A Design tool for Aerodynamic Lens Systems. *Aero. Sci. Tech.*, 40:320–334, 2006.
- [65] J. D. Watson and F. H. C. Crick. MOLECULAR STRUCTURE OF NUCLEIC ACIDS: A Structure for Desoxyribose Nucleic Acid. *Nature*, 171:737–738, 1953.

- [66] H. Wiggers and P. Walzel. Elektrostatische Zerstäuben von Flüssigkeiten. *Chem. Ing. Tech.*, 69:1066–1073, 1997.
- [67] W. Wolff, H. Luna, L. Sigaud, A. C. Tavares, and E. C. Montenegro. Absolute total and partial dissociative cross sections of pyrimidine at electron and proton intermediate impact velocities. *J. Chem. Phys.*, 140:064309–1–064309–14, 2014.
- [68] I. Yukikazu and N. Mason. Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34:1–22, 2005.
- [69] C. Zener. Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels. *Proc. Roy. Soc.*, A 137:696–702, 1932.
- [70] C. Zener. Dissociation of Excited Diatomic Molecules by External Perturbation. *Proc. Roy. Soc.*, A 140:660–668, 1933.

Danksagung

Das Beste kommt bekanntlich immer zum Schluss. Und um diese Phrase mit Inhalt zu füllen möchte ich das letzte Kapitel dieser meiner Arbeit nutzen, um mich bei all jenen Personen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dabei richte ich meinen Dank zunächst an die Administratoren Dr. Hans Rabus, Dr. Woon Yong Baek und Prof. Dr. Reinhard Dörner, welche mir über die Dauer meiner Arbeit Vertrauen, Unterstützung und Zuspruch haben zu teil werden lassen. Insbesondere Dr. Baek gebührt großer Dank für die intensiven und zeitweilig kontroversen Diskussionen, die insgesamt immer angenehm, lehrreich und erhellend waren (und bis heute auch noch sind).

Der nächste Dankesempfänger ist Dr. Benedikt Rudek. Hier möchte ich besonders seine Unterstützung im Bereich der Durchführung von Computersimulation hervorheben. Auch seine Bereitschaft mir an der PTB mit Rat und Tat bzgl. COLTRIMS und der offline Datenauswertung die Hilfestellung nie zu verweigern ist des Lobes wert.

Ähnliche Dankesbekundungen bzgl. der Unterstützung in Frankfurt am Main bei COLTRIMS gehen an Dr. Markus Schöffler, Markus Waitz und Martin Pitzer. Trotz der großen räumlichen Entfernung zwischen Braunschweig und Frankfurt bzw. den großen zeitlichen Perioden der Funkstille, war die Zusammenarbeit aus meiner Sicht stets von größter Kollegialität geprägt und hat so in hohem Maße zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Da ein großer Teil der Arbeit aus Fertigung und Aufbau komplexer Maschinen bestand geht ein großer Dank an die Mechaniker, Techniker und Ingenieure des Fachbereiches 6.6 der PTB. Namentlich sind dies Vincent Hahn, Andreas Pausewang und Hartmut Lucius als von mir vereinnahmte Techniker und Mechaniker sowie Daniel Dinse und Wolfgang Helms als die beteiligten Ingenieure. Ich möchte die Gelegenheit nutzen um Hartmut Lucius gesondert einen riesigen Dank auszusprechen, da das

geballte Wissen in den Bereichen Metallver- und bearbeitung, Elektronik und Vakuumtechnik aus 49 Jahren technischem Dienst sowie die Bereitschaft mich an diesem Wissensschatz teilhaben zu lassen einen großen Beitrag zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Ein nicht zu vernachlässigenden Anteil bildet die Unterstützung seitens des Fachbereichssekretariats. Insbesondere zur Einarbeitung in die Strukturen der PTB; für die geleistete Hilfe bei Anträgen, Formularen, bei Dienstreisen, Abrechnungen und Beschaffungen geht der Dank an Karoline Friderike van Doorn und Sandra Otto.

In puncto geleisteter Hilfe ist ein besonderer Dank an Heike Nittmann gerichtet. In ihrer Pflichterfüllung als physikalische Laborassistentin konnte ich nur zu oft auf ihre Unterstützung u. a. bei längeren Messzeiten, Erstellen von Datensätzen sowie auf die exzellente Ausführung von Auswertungsalgorithmen zählen. Da wir uns bis zum aktuellen Zeitpunkt das Büro teilen, und die Zusammenarbeit bis zum heutigen Zeitpunkt noch immer von größtem gegenseitigen Respekt und Vertrauen geprägt ist, ist dieser Dank auch mit dem Wunsch verknüpft, bis zum Ende der gemeinsamen Dienstzeit diese produktive Zusammenarbeit beibehalten zu können.

Das höchste Maß an moralischer Unterstützung habe ich von meiner Familie und meinen Freunden erhalten. Sowohl ich als auch Ihr habt in den letzten Jahren auf Grund der räumlichen Trennung von Lebensmittelpunkt (Leipzig) und Arbeitsstätte (Braunschweig) oft genug in den wenigen gemeinsamen Momenten mir mit Mut und Zuspruch beigestanden. Hierbei bildet Dr. Niklas Liebing die einzige Ausnahme, da er sich oft genug in der gemeinsamen Fahrt von Leipzig nach Braunschweig bzw. entgegengesetzt mit kruden Diskussionen unterhalten lassen musste.

Insbesondere möchte ich meiner Claudia, Lebensgefährtin, und meinem Konstantin, Sohn, den Dank schenken, mich auch in den schwierigsten und schwächsten Momenten mit Freude, guter Laune und viel Liebe immer wieder auf Linie zurück gebracht zu haben.

Einen letzten Dank richte ich an all jene hier nicht namentlich erwähnten Mitarbeiter des Fachbereichs 6.6 der PTB sowie der Mitarbeiter der COLTRIMS-Truppe der an der Uni Frankfurt.

Auch auf die Gefahr mich zu wiederholen, bedanke ich mich bei allen Beteiligten, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Alex