



**IPI**

Bachelorarbeit

# **Weiterentwicklung und ionenoptische Simulation eines Stoßionisations- Flugzeitmassenspektrometers**

**Development and Ion-Optical Simulation of an  
Electron-Impact Ionization Time-of-Flight Mass  
Spectrometer**

Lorenz Saalmann

WS 24/25



# **BACHELORARBEIT**

Titel der Bachelorarbeit

## **Weiterentwicklung und ionenoptische Simulation eines Stoßionisations-TOF-Massenspektrometers**

**Development and Ion-Optical Simulation of an Electron-Impact  
Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer**

vorgelegt von

Lorenz Saalmann

zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B. Sc.)

Datum: 23. Februar 2025

Studiengang: PTRA - Physik und Technologie für Raumfahrtanwendungen

Matrikelnummer: 8104072

Erstgutachter: Dr. Kristof Holste

Zweitgutachter: Prof. Stefan Schippers



# Zusammenfassung

Der Trend zu großen Satellitenkonstellationen im niedrigen Erdorbit und deren Kommerzialisierung verändert die wirtschaftlichen Anforderungen an elektrische Antriebssysteme. Während Xenon für Ionentriebwerke lange als Standardtreibstoff galt, machen seine hohen Kosten und begrenzte Verfügbarkeit Alternativen zunehmend attraktiver. Deswegen rückt die Erforschung kostengünstigerer und nachhaltigerer Treibstoffe weiter in den Fokus. Um mögliche Alternativen zu untersuchen, wird in dieser Arbeit ein Stoßionisations-Flugzeit-Massenspektrometer mit Extraktionsverzögerung, genannt ZERO-B, optimiert.

Dazu wird ein neuer Mikrokanalplatten-Detektor mit größerem Durchmesser und höherer Ortsauflösung in die bestehende Zero-B-Anlage integriert und validiert. Zur Kalibration erfolgt die Aufnahme von Flugzeitspektren von Argon bei unterschiedlichen Elektronenenergien und ihre Transformation zu Masse-zu-Ladungsspektren. Die ermittelten relativen Häufigkeiten werden mit Werten von Straub et al. [2] verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung. Zusätzlich erfolgt eine Überprüfung der Positionsdaten, um die Entstehungsorte der Ionen abzubilden und das Elektronenstrahlprofil zu ermitteln. Die Auswertung ergibt einen starken Zusammenhang der Entstehungsorte mit dem Strahl. Durch die Variation der Extraktionsverzögerung wird ein optimaler Wert von 600 ns bestimmt, der die Auflösung der Anlage bei kleinen Elektronenenergien deutlich verbessert.

Für eine weitere Optimierung der Anlage wird eine Simulation in SIMION implementiert, die die Ionenoptik der Anlage abbildet. Die experimentellen Daten werden anhand der Simulation überprüft und zeigen, dass das physikalische Verständnis ausreichend ist, um diese zu replizieren. Eine experimentell ermittelte Aufweitung des Strahlabbilds auf dem Detektor sowie dessen Überhöhung an den Rändern werden zudem dokumentiert und mithilfe der Simulation untersucht, können jedoch nicht vollständig erklärt werden. Bei Untersuchung und Simulation der Ionenoptik der Anlage wird festgestellt, dass eine kleinere Detektor-distanz von 210 mm und die damit einhergehende kürzere Flugzeit sich sehr positiv auf das Auflösungsvermögen der Anlage auswirken würde. Dieses wird quantifiziert und der Zusammenhang zwischen Auflösung und Masse der Ionen dargestellt und mit dem Experiment verglichen. Die Simulation erweist sich als nützliches Werkzeug zur Optimierung der Anlage und einige Vorschläge zur weiteren Verbesserung werden diskutiert.

# Abstract

With the rise and commercialization of satellites operating in low earth orbit, the demand for cost-effective and sustainable alternatives to xenon as a propellant for gridded ion thrusters is increasing. To investigate alternative propellants, an electron-impact ionization time-of-flight mass spectrometer with extraction delay, called ZERO-B, is optimized in this thesis. A larger microchannel plate detector with higher spatial resolution is installed and validated.

For calibration, time-of-flight spectra of argon are recorded at different electron energies and transformed into mass-to-charge spectra. The relative frequencies of ions are compared with values from Straub et al. [2] and show good agreement. Additionally, the position data is analyzed to map the origin of ions and determine the electron beam profile. The evaluation reveals a strong correlation between the ion origin and the beam. By varying the extraction delay, an optimal value of 600 ns is determined, which significantly enhances the system's resolution at low electron energies.

For further improvement, a simulation in SIMION is implemented to model the ion optics of the system. The experimental data are compared with the simulation and confirm that the physical understanding of the system is sufficient to replicate it. An experimentally determined broadening of the beam image on the detector and an increased intensity at its edges are documented and investigated using the simulation. However, these effects cannot yet be fully explained. By examining and simulating the ion optics of the system, it is shown that a smaller detector distance of 210 mm and the resulting shorter flight time would significantly improve the system's resolution. The resolution is quantified, and the relationship between resolution and ion mass is analyzed and compared with the experiment. The simulation proves to be a useful tool for optimizing the system. Suggestions for further improvement of experiments are discussed.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einführung</b>	<b>13</b>
1.1 Zielsetzung . . . . .	15
1.2 Wissenschaftlicher Kontext . . . . .	16
<b>2 Grundlagen der Elektronenstoßionisation</b>	<b>19</b>
2.1 Ionisationsprozesse . . . . .	19
2.1.1 Mehrstufige Ionisationsprozesse . . . . .	20
2.1.2 Resonante Prozesse . . . . .	22
2.2 Ionisierungsquerschnitt . . . . .	22
2.3 Ansätze theoretischer Beschreibungen . . . . .	23
2.3.1 Lotz-Formel . . . . .	24
2.3.2 Störungstheorie . . . . .	24
2.4 Einzelstoßbedingung . . . . .	26
2.4.1 Einzelstoßbedingung aus der Perspektive des Atoms . . . . .	26
2.4.2 Einzelstoßbedingung aus der Perspektive des Elektrons . . . . .	27
<b>3 Experimenteller Aufbau</b>	<b>29</b>
3.1 Methodik . . . . .	29
3.1.1 Ionisation . . . . .	29
3.1.2 Flugzeitmessung . . . . .	30
3.1.3 Verzögerung der Extraktion . . . . .	31
3.2 Vakuumkammer und Druckmessung . . . . .	32
3.3 Elektronenstrahl und Ablenkplatte . . . . .	34
3.4 Detektorsystem . . . . .	37
3.4.1 Mikrokanalplatten . . . . .	37
3.4.2 Positionsbestimmung . . . . .	39
3.5 Konditionierung des Detektors . . . . .	40
3.6 Signalverarbeitung . . . . .	41
3.6.1 Flugzeitmessung . . . . .	41
3.6.2 Positionssensitive Auflösung . . . . .	44
<b>4 Auswertung</b>	<b>47</b>
4.1 Kalibrationsmessung mit Argon . . . . .	47
4.1.1 Zusammenhang von Flugzeit und Elektronenenergie . . . . .	48

4.1.2	Transformation in ein Massenspektrum . . . . .	49
4.1.3	Extraktionsverzögerung . . . . .	50
4.1.4	Analyse und Vergleich der Ergebnisse . . . . .	51
4.2	Restgasspektrum . . . . .	56
4.3	Auswertung der Positionsdaten . . . . .	57
4.3.1	Anomalien . . . . .	57
4.3.2	Ermittlung des Elektronenstrahlprofils . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Simulation der Ionenoptik</b>	<b>61</b>
5.1	Methodik und Limitation . . . . .	61
5.2	Modellierung und Konfiguration . . . . .	62
5.2.1	Initialisierung der Ionen . . . . .	63
5.2.2	Extraktion der Ionen . . . . .	64
5.3	Vergleich der Simulation mit dem Experiment . . . . .	64
5.4	Untersuchung der Ionenoptik . . . . .	67
5.4.1	Einfluss der Flugstrecke . . . . .	68
5.4.2	Untersuchung der Anomalien . . . . .	70
5.4.3	Auflösungsvermögen . . . . .	70
5.5	Diskussion und Ausblick . . . . .	74
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>79</b>
A.1	Ergänzendes zum Experiment . . . . .	81
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>81</b>
A.2	Quellcode und Ergebnisse . . . . .	84
A.3	Ergänzendes zur Simulation . . . . .	84

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Anlage zur Messung von Ionisationsquerschnitten von Straub et al. . . . .	18
2.1	Schematische Darstellung der Anregungs-Autoionisation für ein Atom. . . . .	21
3.1	Schematischer Aufbau des Experiments . . . . .	33
3.2	Querschnitt der FIRING UNIT der Elektronenkanone . . . . .	35
3.3	3D-Modell der Vakuumkammer mit Plattenkondensator . . . . .	36
3.4	Schnitt und Funktionsprinzip einer MCP . . . . .	38
3.5	Detektionsrate in Abhängigkeit der Frontplattenspannung . . . . .	39
3.6	Funktionsprinzip der Laufzeitmessung des Detektors . . . . .	40
3.7	Schematisch dargestellter Signalfluss der ToF-Messung . . . . .	42
3.8	Prinzip des Constant Fraction Discriminators . . . . .	43
3.9	Aufgenommener Verlauf der relevanten Signale der ToF-Messung . . . . .	44
3.10	Signalfluss für die positionssensitive Messung . . . . .	45
4.1	Flugzeitspektrum von Argon bei Elektronenenergien von 50 bis 1000 eV .	48
4.2	Zusammenhang zwischen TOF und Elektronenenergie . . . . .	49
4.3	Einfluss der Extraktionsverzögerung auf Flugzeitspektren . . . . .	52
4.4	Skaliertes Massenspektrum von Argon bei verschiedenen Elektronenenergien	53
4.5	Integration eines gewichteten Argonspektrums bei 1000 eV . . . . .	54
4.6	Masse-zu-Ladungsspektrum der Restgase . . . . .	57
4.7	Logarithmisches Abbild des Strahls auf dem Detektor . . . . .	58
4.8	Dreidimensionales Abbild des Strahls auf dem Detektor . . . . .	59
4.9	Gemitteltes Strahlprofil . . . . .	60
5.1	Modell des Massenspektrometers in SIMION . . . . .	63
5.2	Simuliertes Restgasspektrum . . . . .	65
5.3	Streudiagramm der simulierten Ionenposition auf dem Detektor . . . . .	65
5.4	Simuliertes Abbild des Strahls auf dem Detektor bei verschiedenen Energien	66
5.5	Simulation mit verkürzter Flugstrecke . . . . .	67
5.6	Vergleich der Masse-zu-Ladungsspektren bei unterschiedlichen Flugstrecken	69
5.7	Simuliertes Massenspektrum (1–60 u, 410 mm) zur Auflösungsbestimmung	71
5.8	Auswertung des Auflösungsvermögens abhängig von der Masse (410 mm)	72
5.9	Simuliertes Massenspektrum (1–60 u, 210 mm) zur Auflösungsbestimmung	73
5.10	Auswertung des Auflösungsvermögens abhängig von der Masse (210 mm)	74

A.1	Gauß-Fit und Integrationsgrenzen bei Bestimmung der Auflösung . . . . .	83
A.2	Positionsplot des konvergenten Strahls . . . . .	84
A.3	Positionsplot mit Vorzugsrichtung der thermischen Bewegung . . . . .	85
A.4	Ionenverteilung .fly2-File . . . . .	86

# Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht alternativer Treibstoffe . . . . .	17
3.1	Von Roentdek angegebene typische Parameter für den MCP-Detektor . . . . .	37
4.1	Auszug der Ionisierungsquerschnitte von Argon aus Straub et al. . . . .	55
4.2	Normierte Anzahl von Ionen und Abweichung zu Werten von Straub et al.	55
A.1	Spannungswerte bei der Konditionierung . . . . .	81

## Abkürzungsverzeichnis

<b>ADC</b>	.....	Analog to Digital Converter
<b>CFD</b>	.....	Constant Fraction Discriminator
<b>DETOF</b>	.....	Delayed Extraction Time of Flight
<b>DI</b>	.....	Direct Ionisation
<b>EA</b>	.....	Excitation Ionisation
<b>FWHM</b>	.....	Full Width at Half Maximum
<b>HET</b>	.....	Hall-Effekt-Thruster
<b>JLU</b>	.....	Justus-Liebig-Universität Gießen
<b>LEO</b>	.....	Low Earth Orbit
<b>MCA</b>	.....	Multi Channel Analyzer
<b>MCP</b>	.....	Micro Channel Plate
<b>RIT</b>	.....	Radiofrequenzionentriebwerk
<b>TOF</b>	.....	Time-of-Flight
<b>TPHC</b>	.....	Time-to-Pulse-Height-Converter

# 1 | Einführung

In unserer vernetzten Welt haben erdnahe Satelliten eine immer größere Bedeutung in der globalen Infrastruktur. Sie finden vor allem Anwendung in der Kommunikation und Erdbeobachtung. Satelliten im nahen Erdorbit (LEO) haben den Vorteil, dass sie deutlich geringere Signallaufzeiten gegenüber geostationären Satelliten aufweisen. Das ermöglicht schnellere Kommunikation. Auch die Aufnahme hochauflösender Messungen der Erdoberfläche wird durch die Flughöhe begünstigt und ist in einer höheren Wiederholrate aufgrund der kürzeren Umlaufdauer möglich. Außerdem ist die Strahlenbelastung im LEO geringer als in höheren Orbits, sodass dort weniger strahlungsresistente Elektronik erforderlich ist. Das liegt daran, dass die Magnetfelder der Erde einen Teil der hochenergetischen Teilchen ablenken. Für den Einsatz im LEO werden immer mehr kleine, kostengünstige Satelliten produziert. Vor allem durch die Kommerzialisierung der Raumfahrtbranche, die im letzten Jahrzehnt durch Unternehmen wie SpaceX und Blue Origin vorangetrieben wurde, sind die Kosten für den Start von Satelliten gesunken und die Zahl der Starts enorm gestiegen. Jeder dieser Satelliten benötigt eine Lageregelung und damit ein Antriebssystem, welches kostengünstig im LEO über lange Zeiten dem atmosphärischen Widerstand entgegenwirken kann.

Damit sind elektrische Antriebssysteme in den Vordergrund gerückt, da sie eine einzigartige und momentan einzige realisierbare Lösung für die lange Betriebsdauer kleiner Satelliten im LEO darstellen. Das liegt an ihrem hohen spezifischem Impuls, der nicht durch die Verwendung chemischer Antriebe erreicht werden kann. Der spezifische Impuls  $I_{sp}$  beschreibt, wie viel Impulsänderung  $F$  pro ausgestoßenem Gewicht  $\dot{m}g$  des Treibstoffes erreicht werden kann. Er ist von der Austrittsgeschwindigkeit  $v_e$  des Treibstoffes bestimmt und wird häufig auf die Erdbeschleunigung  $g$  normiert, wobei das Gewicht des Treibstoffes auf Meereshöhe als Referenz dient.

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m}g} = \frac{v_e}{g} \quad (1.1)$$

Der hohe spezifische Impuls elektrischer Triebwerke ist im Wesentlichen darauf zurückzu-

führen, dass die für die Beschleunigung eingesetzte Energie nicht aus dem Treibstoff selbst kommt, wie es bei chemischen Triebwerken der Fall ist, sondern über ein elektromagnetisches Feld von außen eingespeist wird. So können viel höhere Austrittsgeschwindigkeiten erreicht werden. Damit sind elektrische Antriebe effizienter und können mit weniger Treibstoff mehr Impulsänderung erreichen, indem sie elektrische Energie aus, zum Beispiel, Solarzellen verwenden. Ein Blick auf die von William Moore und Konstantin Ziolkowski formulierte Raketengleichung veranschaulicht die Relevanz der Austrittsgeschwindigkeit. Die Gleichung beschreibt die Änderung der Geschwindigkeit eines Raumschiffs durch den Ausstoß von Masse. Sie lautet:

$$\Delta v = v_e \cdot \ln \left( \frac{m_0}{m_f} \right), \quad (1.2)$$

wobei  $\Delta v$  die gesamte erreichbare Änderung der Geschwindigkeit beschreibt,  $v_e$  die Austrittsgeschwindigkeit und  $m_0/m_f$  das Verhältnis aus der Raketenmasse mit und ohne Treibstoff. Wie zu sehen ist, geht die Austrittsgeschwindigkeit proportional ein, während das Verhältnis der Massen logarithmisch eingeht.

Ein solches elektrisches Antriebssystem ist das Radiofrequenzionentriebwerk (RIT). Es wurde von Prof. Löb an der Justus Liebig Universität (JLU) Gießen in den 60er Jahren entwickelt und steht auch heute noch im Fokus der Forschung an der JLU. Das RIT ist, neben dem Hall-Effekt-Thruster (HET), eines der effizientesten elektrischen Triebwerke und wurde bereits auf mehreren erfolgreichen Missionen eingesetzt [9, S. 6]. Die ARTEMIS-Mission 2001 ist ein bekanntes Beispiel und stellte den ersten elektrischen Orbittransfer dar.

Das RIT gehört zur Klasse der Gitterionentriebwerke, welche auf der Ionisierung von Gasen basiert, die dann elektrostatisch auf sehr hohe Austrittsgeschwindigkeiten beschleunigt werden. Dafür wird im Triebwerk ein Plasma geziündet, in dem über magnetische Wechselfelder Energie auf freie Elektronen übertragen wird, die dann, Stoßionisationen durchführen können. Der historisch am häufigsten verwendete Treibstoff für das RIT ist Xenon. Xenon hat eine hohe Masse und ist ein reaktionsträges Edelgas. Es hat sich bereits bei einer Vielzahl von Missionen bewährt. Nachteilhaft ist allerdings, dass die Gewinnung von Xenon äußerst aufwendig ist. Sie basiert ausschließlich auf der Destillation von verflüssigter Luft, wobei die Bestandteile der Atmosphäre anhand ihrer Siedepunkte getrennt werden. Der Anteil von Xenon liegt dabei bei etwa 400 ppb [19]. Aus 100 t Luft würde man also etwa 40 g Xenon extrahieren können. Das macht Xenon zu einem sehr teuren Treibstoff, dessen Produktion nicht dem steigenden Bedarf nachkommen kann. Auch zu beachten ist sein enormer Energiebedarf und damit verbundener hoher CO<sub>2</sub>-Faktor von etwa 500 [18].

Deswegen hat in den letzten Jahren die Forschung zu alternativen Treibstoffen für elektrische Antriebe stark an Relevanz gewonnen. Alternative Treibstoffe sind vor allem für den Einsatz auf kleinen, kommerziellen Satelliten interessant.

Es ist nicht trivial herauszufinden, ob ein Treibstoff für die Nutzung auf einem elektrischen Raumfahrtantrieb geeignet ist. Es müssen viele Faktoren berücksichtigt werden, die sowohl mit den Eigenschaften des Treibstoffs selbst, mit den Prozessen bei der Ionisation als auch der Interaktion des Treibstoffs und Triebwerks zusammenhängen. Bevor direkt extensive Tests mit dem Triebwerk durchgeführt werden, kann die Untersuchung der Ionisationseigenschaften und Querschnitte bereits viele wichtige Informationen gewinnen und so Treibstoffkandidaten früh ausschließen und Vorhersagen über die Effizienz treffen. Sehr wichtige Größen sind dabei die Ionisationsenergie, der Ionisationswirkungsquerschnitt, die Ionisationsrate und die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Ionen, die bei der Ionisation entstehen [9]. Diese Größen sind besonders für die Beschreibung des Plasmas und somit auch für die Optimierung des Antriebs entscheidend. Ein idealer Treibstoff sollte eine niedrige Ionisationsschwelle und einen hohen Ionisationsgrad haben, da so minimale Energie benötigt wird, um ein dichtes Plasma zu erzeugen [8]. Die Häufigkeitsverteilung der Ionen sollte sich auf möglichst wenige Spezies konzentrieren, da die Extraktion der Ionen für ein Masse-zu-Ladungsverhältnis optimiert wird.

Die experimentelle Untersuchung der Ionisationseigenschaften eines Gases ist anspruchsvoll, da zahlreiche Parameter wie Druck, Temperatur und Elektronenenergie berücksichtigt werden müssen. Damit Ionisationsprozesse genau untersucht werden können, muss die Ionisation in einem sehr kontrollierten Umfeld stattfinden. Das bedeutet vor allem, dass die Interaktionspartner und ihre Eigenschaften genau bekannt sein müssen. Die dabei erzeugten Ionen müssen einzeln nachgewiesen werden, damit ihre Häufigkeit akkurat bestimmt werden kann.

## 1.1. Zielsetzung

Basierend auf früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe für Ionentriebwerke an der JLU wird in dieser Arbeit die bestehende Anlage ZERO-B weiterentwickelt, um die zuvor genannten relevanten Parameter verschiedener Gase zu bestimmen. Durch den Einbau eines neuen Detektors soll die Aussagekraft der Messungen verbessert werden. Ergänzend wird eine ionenoptische Simulation etabliert, um zu überprüfen, ob die Funktionsweise der Anla-

ge hinreichend gut verstanden ist. Die Simulation dient dazu, experimentelle Messungen zu validieren und mögliche Optimierungspotenziale aufzuzeigen. Zudem wird damit die theoretisch erreichbare Auflösung der Anlage ermittelt. Abschließend werden die Simulationsergebnisse mit den experimentellen Messwerten verglichen.

## 1.2. Wissenschaftlicher Kontext

Forschung zu Gitterionentriebwerken gewinnt zunehmend an Bedeutung, insbesondere im Hinblick auf die Verwendung alternativer Treibstoffe. Um diese Arbeit in den wissenschaftlichen Kontext einzuordnen, wird im Folgenden ein Überblick über relevante Arbeiten gegeben. Ein guter Überblick über die derzeitige Forschung an Gitterionentriebwerken ist [9] gegeben. Im Vordergrund der Herausforderungen steht auch die Verwendung alternativer Treibstoffe, vor allem im Blick auf die Kommerzialisierung von LEO-Missionen. Welche Substanzen das kostenintensive Xenon ersetzen können, ist Mittelpunkt aktueller Forschungsprojekte.

Im Rahmen des GIESEPP (Gridded Ion Engine Standardised Electric Propulsion Platform) Projekts wurden in [8] verschiedene Treibstoffe für die Verwendung mit Gitterionentriebwerken vorgeschlagen. Diese sind in Tabelle 1.1 mit ihren Eigenschaften aufgelistet. Während Iod bereits in Gitterionentriebwerken in-orbit getestet wurde [15], sind einige der anderen vorgeschlagenen Treibstoffe noch nicht in der Raumfahrt allgemein oder in RITs erprobt. Die Untersuchung der Ionisationseigenschaften von Treibstoffen dieser Art ist daher von großer Bedeutung. Es fällt auf, dass die meisten alternativen Treibstoffe unter Standardbedingungen (STP) gasförmig sind, weshalb eine Untersuchung mit einer Anlage wie ZERO-B sinnvoll ist. Besonders interessant ist auch die Untersuchung von Molekülen, wie Diamantoiden (zum Beispiel Adamantan), die eine hohe Dichte und damit ein hohes Masse-zu-Ladungsverhältnis haben. Aufgrund ihrer geometrischen Größe haben sie auch einen hohen Ionisationsquerschnitt [9]. Diamantoide werden ebenfalls an der JLU untersucht [14] und sollen in Zukunft auch in ZERO-B weiter getestet werden. Bisherige Untersuchungen zeigen, dass bei der Verwendung von Diamantoiden die Moleküle in viele kleinere Ionen fragmentieren. Die Ionisationsenergie ist nur geringfügig kleiner als die Energie, die benötigt wird, um das Molekül zu fragmentieren. Durch die Modifikation dieser Moleküle erhofft man sich eine Verbesserung der Ionisationsqualität.

Eine weitere Gruppe von Molekülen, die untersucht wird, sind aromatische Hydrokarbone

Tabelle 1.1.: Übersicht alternativer Treibstoffe aus [8]. Die meisten Treibstoffe sind unter Standardbedingungen (STP) gasförmig. Aufgelistet sind: Xenon (Xe), Krypton (Kr), Argon (Ar), Neon (Ne), Helium (He), Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Iod (I<sub>2</sub>), Buckminster-Fulleren (C<sub>60</sub>), Adamantan (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), Quecksilber (Hg)

Treibstoff	Masse [u]	Aggregatzustand (STP)	1. / 2. Ionisationsenergie [eV]	Siedepunkt [K]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] (STP)	Kosten [\$/100 g]
Xe	131.3	gasförmig	12.13 / 20.97	165.1	0.0059	120
Kr	83.8	gasförmig	14 / 24.36	119.7	0.0037	33
Ar	39.9	gasförmig	15.76 / 27.63	87.3	0.0018	0.5
Ne	20.2	gasförmig	21.56 / 40.96	27.1	0.0009	33
He	4.0	gasförmig	24.59 / 54.41	4.2	0.0002	5.2
H <sub>2</sub>	2.0	gasförmig	15.43 / -	20.3	0.00009	12
I <sub>2</sub>	253.8	fest	9.3 / -	457.6	4.933	8.3
C <sub>60</sub>	720.6	fest	7.5 / 12	823	1.65	1125
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	fest	9.23 / -	543.18	1.07	100
Hg	200.6	flüssig	10.44 / 18.76	629.8	13.534	48

wie Naphthalin. Diese haben ähnliche Massen und Ionisationsenergien wie Diamantoide, weisen aber eine geringe Fragmentation auf. Borrfors et. al zeigen, dass Moleküle wie Naphthalin einen alternativen Treibstoff darstellen könnten [1].

Eine massenspektrometrische Anlage wie ZERO-B wird in einigen dieser Arbeiten bereits verwendet. Sie eignet sich besonders gut für die Untersuchung von Molekülen, da die unterschiedlichen Massen der Fragmente ihre Identifikation mittels Massenspektroskopie erlaubt. Die Darstellung der Fragmentationsquerschnitte gegenüber der gewollten Ionisationsquerschnitte ist hilfreich, um die Art der Fragmentation zu verstehen und die Moleküle entsprechend anzupassen, wenn möglich. Eine Optimierung der Anlage, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wird, ist daher von Bedeutung für die Forschung an alternativen Treibstoffen.

Wie bereits erwähnt, erfordert die Untersuchung und Messung der Ionisationseigenschaften von Gasen einen Aufbau mit genau kontrollierten Bedingungen und die Detektion und Identifikation von den erzeugten Ionen. Straub et al. [2, 3] haben dennoch bereits 1995 viele Ionisationsquerschnitte verschiedener Gase und Moleküle experimentell



Abbildung 1.1.: Anlage zur Messung von Ionisationsquerschnitten aus [3]. Der Aufbau ähnelt stark dem der in Kapitel 3 beschriebenen ZERO-B-Anlage, mit dem Unterschied, dass die Anlage von Straub et al. eine geringere Flugstrecke zum Detektor hat und auf Linsen verzichtet.

bestimmt. Die Messungen wurden mit einer Anlage (Abb. 1.1) durchgeführt, die der in dieser Arbeit verwendeten stark ähnelt. Bei der, in Kapitel 3 beschriebenen, Umsetzung und bei der Validierung der ZERO-B-Anlage wurde auf die Ergebnisse dieser Arbeiten zurückgegriffen. Die Anlagen arbeiten unter Einzelstoßbedingungen, in Kapitel 2.4 wird dies genauer erläutert. Eine alternative Methode für die Bestimmung der Querschnitte wird in [4] beschrieben. Hierbei wird die Ionisation nicht unter Einzelstoßbedingungen untersucht, sondern ein Neutralteilchenstrahl wird mit einem Elektronenstrahl gekreuzt. Die Vorteile, die die kontrollierten Rahmenbedingungen der Einzelstoßionisation bieten, überwiegen jedoch für die Untersuchung von Treibstoffen, da so mehr Informationen über die einzelnen Ionisationsprozesse gewonnen werden können. Stoßionisationsmassenspektrometrie ist seit den 60er Jahren eine etablierte Methode zur Bestimmung von Ionisationsquerschnitten [13]. Die Methodik, die von Straub et al. und in dieser Arbeit verwendet, wurde basiert auf dem Delayed Extraction Time-of-Flight (DETOF)-Prinzip. Diese wurde bereits 1955 von Wiley und McLaren zur Verbesserung der Auflösung von Massenspektrometern vorgeschlagen [17] und wird heute noch in optimierter Ausführung in vielen Anlagen verwendet. Die Methode basiert auf der Verzögerung der Ionenextraktion aus der Ionenquelle, um die zeitliche Verteilung der Ionen zu verkleinern. Die Ionen werden dann in einem elektrischen Feld beschleunigt. Auch die Untersuchung der Elektronenstoßionisation selbst ist seit vielen Jahren ein zentrales Thema in der Atom- und Plasmaphysik. Für die Analyse der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sollen in Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen der Elektronenstoßionisation und die Ansätze für theoretische Beschreibungen der verschiedenen Ionisationsprozesse erläutert werden.

## 2

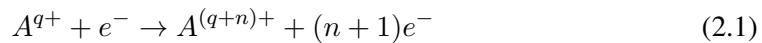
# Grundlagen der Elektronenstoßionisation

Das grundlegende Prinzip, auf dem die Ionisation in einem RIT und die massenspektrometrische Messung dieser Arbeit basieren, ist die Elektronenstoßionisation von Atomen, Molekülen und Ionen. Elektronenstoßionisation war bereits in den 1920er Jahren eine der ersten Methoden zur gezielten Ionisation von Teilchen für Massenspektrometrie und ist ein allgemein sehr relevanter Prozess, der Teil vieler Phänomene und Messmethoden in der Plasmaphysik ist. Beschrieben wird die Kollision eines extern beschleunigten Elektrons mit einem Atom, Molekül oder Ion in fester oder gasförmiger Phase. Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen dieses Prozesses erläutert.

Bei der Kollision eines Elektrons mit einem Atom, Molekül oder Ion können bei niedriger Energie (<2 keV) im Wesentlichen die folgenden Mechanismen ausgelöst werden: elastische Streuung, Anregung und Ionisation. Welche dieser Mechanismen stattfinden, hängt stark von der Energie des Elektrons ab. Sie unterscheiden sich darin, wie viel Energie das Elektron an das Target überträgt. Der für diese Arbeit relevante Mechanismus ist die Ionisation. Folgende Abschnitte orientieren sich strukturell an der Arbeit von [6] und beinhalten Beschreibungen aus [20].

## 2.1. Ionisationsprozesse

Kommt es zur Ionisation, können bei der Kollision  $n$  gebundene Elektronen aus dem Target  $A$  herausgelöst werden.  $A$  trägt die Ladung  $q$  (0 für neutrale Atome oder Moleküle) und es entsteht ein  $(q + n)$ -fach geladenes Ion. Folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Stoßionisation eines Atoms im Allgemeinen.



Von der Energie des stoßenden Elektrons hängt dabei ab, welche Prozesse auftreten können und wie viele Elektronen herausgelöst werden, dabei muss die Gleichung teilweise um Zwischenschritte erweitert werden. Das Elektron wird inelastisch im Coulombpotential des Atoms gestreut und gibt dabei Energie an ein im Atom gebundenes Elektron ab. Zum Herauslösen des gebundenen Elektrons muss die Energie des stoßenden Elektrons ausreichend groß sein und es ergibt sich eine charakteristische Ionisationsschwelle des Targets, bei der Ionisation überhaupt erst stattfinden kann. Die Ionisationsenergie  $E_i$  ist dabei die Differenz aus den kinetischen Energien der freien Elektronen vor und nach dem Stoß:

$$E_i = E_{1,\text{Kin},\text{vor}} - (E_{1,\text{Kin},\text{nach}} + E_{2,\text{Kin},\text{nach}}). \quad (2.2)$$

Wird ein gebundenes Elektron durch den Energieübertrag direkt herausgelöst, wird der Prozess als direkte Ionisation (DI) bezeichnet. Direkte Ionisation ist fast immer der dominierende Vorgang bei Stoßionisation. Bei höheren Energien können allerdings auch indirekte, mehrstufige Prozesse auftreten, die auch zur Ionisation des Targets führen. Die erzeugten Ionen können allerdings im Nachhinein nicht unterschieden werden, tragen aber trotzdem einen Anteil am gesamten Ionisationsquerschnitt.

### 2.1.1. Mehrstufige Ionisationsprozesse

Der dominanteste mehrstufige Prozess ist die Anregungs-Autoionisation (EA). Dabei wird ein auf einer niedrigen Schale gebundenes Elektron zunächst durch den Energieübertrag in einen höheren energetischen Zustand angeregt. Der daraus resultierende Zustand des Targets ist instabil und das Elektron fällt nach kurzer Zeit in den Grundzustand zurück. Dabei kann die Energie auch, anstelle einer Photon-Emission, an ein weiteres gebundenes Elektron in einer äußeren Schale weitergegeben werden, was für dessen Ausstoß aus dem Atom sorgt. Dieser Mechanismus ist als Auger-Prozess bekannt und stößt Elektronen nur mit einer für die Bindungszustände des Atoms charakteristischen Energie aus. Er ist in Abb. 2.1 veranschaulicht. Dieser Prozess tritt erst bei höheren Energien auf, weil bei der Anregungs-Autoionisation sowohl das Coulomb-Potential des Targets als auch die nötige Energie für die Anregung eines Elektrons überwunden werden müssen. Bei Atomen mit gefüllten Schalen und wenigen Valenzelektronen (z.B. Alkaliatomen) können indirekte

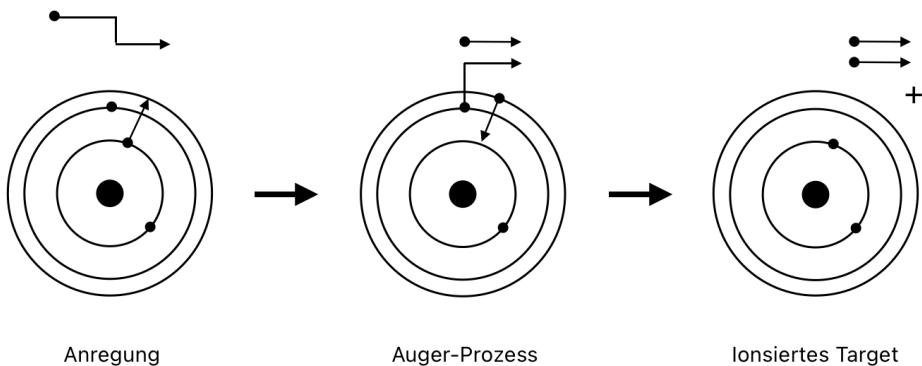
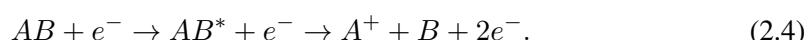


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Anregungs-Autoionisation für ein Atom.

Prozesse eine große Rolle spielen, die auch der DI deutlich überlegen sein können [20]. Bei Argon ist der Anteil der EA allerdings gegenüber der DI fast vernachlässigbar klein.

Es ist auch möglich eine Kombination aus DI und EA zu beobachten, bei der durch den Energieübertrag direkt ein Elektron aus einer inneren Schale herausgelöst wird und so das Target eine instabile Elektronenkonfiguration bekommt. Bei der folgenden Abregung kann es dann auch zum Auger-Prozess kommen. Mit steigender Energie des stoßenden Elektrons steigt die Wahrscheinlichkeit für mehrstufige Prozesse und es sind noch höhere Anregungen, die zu Mehrfachionisationen über Auger-Kaskaden führen, möglich.

Bei Molekülen kann es dazu kommen, dass das aus der Wechselwirkung resultierende ionisierte Molekül nicht stabil ist und es zur Dissoziation kommt oder das Molekül vom Stoß eines Elektrons mit hoher Energie direkt dissoziiert wird. Dabei werden häufig Ionen oder Radikale gebildet, es können aber auch neutrale Fragmente entstehen. Dieser Vorgang wird als Dissoziationsionisation (DIS) bezeichnet, wenn der Zerfall aufgrund von Ionisation stattfindet. Ein solcher Prozess kann durch eine der folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



Hierbei ist  $AB$  das Molekül und  $AB^*$  das angeregte Molekül.

Über eine Reihe von Stoßionisationen können komplexe Moleküle so in viele verschiedene, kleinere Fragmente zerfallen. Aufgrund dieser hohen Fragmentierung wird die Elektronenstoßionisation als eine harte Ionisationsmethode bezeichnet.

### 2.1.2. Resonante Prozesse

Bei der Ionisation von Atomen und Molekülen kann auch ein resonanter Prozess einen Zwischenschritt darstellen. Dabei wird das Elektron vom Target EINGEFANGEN und verbleibt nicht im Kontinuum (freier Zustand). Man spricht von Resonanz, da die Energie des Elektrons genau einem quantisierten Energieniveau im Atom entsprechen muss, um temporär gebunden zu werden. Mit derselben Argumentation könnten auch die EA-Prozesse als resonant bezeichnet werden, da sie den gleichen diskreten Energieniveaus unterliegen. Als resonante Prozesse werden dennoch üblicherweise nur diejenigen bezeichnet, die mit dem einfallenden Elektron verbunden sind.

Der bei einem solchen resonanten Prozess entstehende Energiezustand kann allerdings nicht wirklich als Energieniveau bezeichnet werden, da er über der Ionisationsenergie liegt [20]. Der Zustand ist instabil und endet häufig in Autoionisation. Da Moleküle aufgrund ihrer zusätzlichen Freiheitsgrade (Rotation, Schwingung) und überlappenden Orbitalen mehr diskrete Energieniveaus haben, sind resonante Prozesse beim Stoß von Elektronen mit Molekülen häufiger. Das sorgt auch für zusätzliche Dissoziation und wird als dissoziative Elektronenanzahlung (DEA) bezeichnet, wenn dieses beim Einfang des Elektrons zerfällt. Resonante Ionisationsprozesse treten zudem besonders beim Stoß von Elektronen und Ionen auf, weil das positive Potential anziehend auf das Elektron wirkt, und haben somit weniger Relevanz bei der Ionisation von Atomen.

## 2.2. Ionisierungsquerschnitt

Der Ionisierungsquerschnitt beschreibt wie effektiv das Analytgas ionisiert werden kann. Der Querschnitt setzt sich dabei aus den einzelnen Querschnitten der verschiedenen, beschriebenen Ionisationsprozesse zusammen, kann aber in dem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment nur integral aufgenommen werden. Er kann allerdings für jede der verschiedenen Ionenarten aufgenommen und der relative Anteil ermittelt werden. Aus der Summe aller ionischen Produkte ergibt sich ein Gesamtionisierungsquerschnitt. Unter der Bedingung, dass nur sehr wenige der Elektronen eine Kollision mit einem Targetatom haben, kann der Stoßionisierungsquerschnitt wie folgt beschrieben werden:

$$\sigma_i(A^{q+}) = \frac{N_i(A^{q+})}{N_e \cdot nl}. \quad (2.5)$$

$N_i(A^{q+})$  ist dabei die Anzahl der erzeugten Ionen  $A^{q+}$  und  $N_e$  die Anzahl der Elektronen.  $n$  ist die Teilchendichte des Gases und  $l$  die Länge der Strecke, die die Elektronen im Gas zurücklegen. Einfach hergeleitet werden kann diese Formel über die Wahrscheinlichkeit  $P(A^{q+})$ , mit welcher ein Elektron die gesuchte Ionisation durchführen könnte. Diese ist gleich dem Verhältnis der Anzahl der Stoßionisationen, die zum gesuchten Ion führen, zur Anzahl der Elektronen, wie auch dem Produkt aus der Teilchendichte, der zurückgelegten Strecke und dem Stoßionisierungsquerschnitt:

$$P(A^{q+}) = \frac{N_i(A^{q+})}{N_e} = n \cdot l \cdot \sigma_i(A^{q+}). \quad (2.6)$$

Da später nur ein Teil der erzeugten Ionen von einem Detektor nachgewiesen werden kann, wird für  $l$  nur der auf der aktiven Fläche des Detektors sichtbare Teil des Elektronenstrahls verwendet. Aus diesem kann die für das Experiment effektive Länge  $l$  abgeleitet werden.

Wie leicht zu erkennen ist, ist die genaue Messung der Elektronen- und Ionenzahlen für eine akkurate Aufnahme der Ionisierungsquerschnitte zentral. Außerdem wird angenommen, dass die Einzelstoßbedingung erfüllt ist. Diese wird in 2.4 erläutert. Um eine absolute Aussage treffen zu können, muss auch die Teilchendichte des Gases absolut bestimmt werden.

## 2.3. Ansätze theoretischer Beschreibungen

Die theoretische Beschreibung der Elektronenstoßionisation ist aufgrund der Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und den damit verbundenen quantenmechanischen Effekten sehr komplex. Selbst bei der einfachen DI gibt es im finalen Zustand drei freie Teilchen, die über die Coulombkraft miteinander wechselwirken. Dabei handelt es sich um das bekannte Drei-Körper-Problem, für das es keine analytische Lösung gibt. Für die Wechselwirkung mit den gebundenen Zuständen im Atom wird eine quantenmechanische Beschreibung des Atoms gefordert. Während mit der Schrödinger-Gleichung und numerischen Methoden inzwischen Atome mit vielen gebundenen Zuständen gut approximiert werden können, wird die Beschreibung des Problems mit gebundenen und mehreren freien Elektronen sehr schnell schwierig. Trotzdem sind einige Ansätze entwickelt worden, die die Stoßionisierungsquerschnitte für Atome gut nähern können.

### 2.3.1. Lotz-Formel

Eine empirische Formel zur Berechnung des Ionisationsquerschnitts entwickelte Wolfgang Lotz Ende der 1960er Jahre [12]. Mit dieser kann eine praktische Abschätzung des Ionisierungsquerschnitts gemacht werden. Die Formel basiert auf experimentellen Daten und berücksichtigt nur die direkte Ionisation. Trotzdem liefert sie gute Näherungen für die Ionisation von Atomen bei geringeren Elektronenenergien und ist auch für die Bestimmung der Ionisationsschwelle geeignet. Die Lotz-Formel ist gegeben durch den Ausdruck:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N a_i n_i \frac{\ln(E_e/P_i)}{E_e P_i} \left(1 - b_i e^{-c_i(E_e/P_i - 1)}\right). \quad (2.7)$$

Dabei sind  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c_i$  Konstanten, die für jedes Target spezifisch sind.  $E_e$  ist die Energie des einfallenden Elektrons. Die Lotz-Formel nimmt an, dass alle  $n_i$  Elektronen jeder Schale einen Beitrag zum Gesamtionisationsquerschnitt machen können, solange ihre Bindungsenergie  $P_i$  kleiner als  $E_e$  ist. Daher wird über die  $N$  Schalen des Targets eine Summe gebildet. Die Formel kann auch für Moleküle verwendet werden, wenn die Ionisationsenergien bekannt sind.

### 2.3.2. Störungstheorie

Die Idee der Störungstheorie ist es, ein komplexes quantenmechanisches Problem, das analytisch nicht lösbar ist, aber einem lösbareren Problem ähnelt, als das lösbare Problem plus eine Störung zu betrachten. Hierbei wird der Hamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}$  in einen Teil für das ungestörte Atom und einen Störterm  $\hat{\mathcal{V}}$  aufgeteilt:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{Atom}} + \hat{\mathcal{V}}. \quad (2.8)$$

Dieser wird dann zur Lösung der Schrödinger-Gleichung verwendet, wobei  $\Psi$  die Wellenfunktion des Systems ist:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (2.9)$$

Wie der Störterm gewählt wird, hängt vom gewählten Ansatz ab und ist entscheidend für die Komplexität und Genauigkeit der Rechnung. Um die Stoßionisation zu beschreiben, muss der Störterm so gewählt werden, dass er die Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Elektron und dem Atom beschreibt. Dafür werden verschiedene vereinfachte Modelle

verwendet, die je nur unter bestimmten Bedingungen gute Näherungen der Ionisationsquerschnitte liefern. Eine unnachgiebige Lösung wurde noch nicht gefunden, besonders wenn versucht wird die Ionisation von Molekülen oder indirekte Prozesse zu beschreiben. Die meisten Ansätze haben gemeinsam, dass  $\hat{\mathcal{V}} = \hat{\mathcal{V}}_{e^-} + \hat{\mathcal{V}}_{WW}$  wählen, wobei  $\hat{\mathcal{V}}_{e^-}$  das Elektron und  $\hat{\mathcal{V}}_{WW}$  die Wechselwirkung beschreibt.

Die folgende Beschreibung orientiert sich an der von Younger [20]. Einige Methoden basieren auf der Partialwellen-Approximation (PWA), bei der die Wellenfunktion  $\Psi$  jedes Elektrons als eine Kugelwelle beschrieben wird. Die Gesamtwellenfunktion ist dann die Summe der einzelnen Kugelwellen:

$$\Psi(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_{lm} a_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) F_l(K, r). \quad (2.10)$$

Dabei sind  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  die winkelabhängigen Kugelflächenfunktionen und  $F_l(K, r)$  die Radialfunktionen, die vom Abstand  $r$  abhängen und bei der  $K$  den Impuls des Elektrons beschreibt.  $a_{lm}$  ist die Amplitude der Kugelwelle.  $F_l(K, r)$  muss die radiale Schrödinger-Gleichung erfüllen. Bei einem kugelsymmetrischen Potential ist die radiale Schrödinger-Gleichung

$$Eu = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2}}_{E_{\text{Kin}}\text{-Term}} + \left[ \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}}_{\text{Zentrifugalterm}} + \underbrace{V(r)}_{\text{Potential}} \right] u. \quad (2.11)$$

Dabei wird  $u(K, r) = r F_l(K, r)$  verwendet, um die Rechnung zu vereinfachen. Wenn die Interaktion in der Nähe des Atomkerns beschrieben werden soll ( $Kr \ll 1$ ), kann keiner der Terme vernachlässigt werden. Verschiedene Ansätze unterscheiden sich in der Wahl des Potentials  $V(r)$ .

Bei der Plane-Wave Born Approximation wird das Potential als  $V(r) = 0$  angenommen, was nur für sehr hohe Elektronenenergien gute Näherungen liefert und der Beschreibung reiner Elektronenstreuung ähnelt.

Eine andere Wahl ist  $V(r) = -\frac{Z}{r}$ , was dem Coulombpotential des Atomkerns entspricht. Dieser Ansatz wird als Coulomb-Approximation bezeichnet und eignet sich zur Beschreibung der Ionisation von Ionen.

Die Distorted-Wave Born Approximation fügt dem Potential noch einen Störterm hinzu, der die gebundenen Elektronen beschreiben soll. Dieser Ansatz ist für die Beschreibung der Ionisation von Atomen besser geeignet, da er die Wechselwirkung zwischen dem ein-

fallenden Elektron und den gebundenen Elektronen besser beschreibt. Der Rechenaufwand ist allerdings schnell sehr hoch.

Neben störungstheoretischen Ansätzen gibt es auch andere Methoden, die mit größerem Aufwand bessere Näherungen liefern. Dazu gehören rein numerische Methoden und hybride Ansätze, die störungstheoretische und numerische Methoden kombinieren. Da in dieser Arbeit keine theoretische Beschreibung der Ionisation durchgeführt wird, wird hier nicht weiter auf die Methoden eingegangen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die theoretische Beschreibung der Elektronenstoßionisation noch Teil aktueller Forschung ist und in der Realität häufig auf empirische Daten zurückgegriffen werden muss, um Ergebnisse zu vergleichen. Im Rahmen dieser Arbeit wird Straubs Arbeit [2] mehrfach als Referenz verwendet.

## 2.4. Einzelstoßbedingung

Unter dem Begriff Einzelstoßbedingung werden zwei unterschiedliche, für diese Arbeit relevante Aspekte beschrieben: die Anzahl der Wechselwirkungspartner aus der Perspektive eines Atoms und die Anzahl der Stöße beim Durchqueren des Gases aus der Perspektive eines Elektrons. Sie werden im Folgenden getrennt betrachtet und erläutert.

### 2.4.1. Einzelstoßbedingung aus der Perspektive des Atoms

Alle genannten Prozesse sowie Beschreibungen wurden unter der Annahme erläutert, dass nur ein einzelnes Elektron gleichzeitig mit einem Target im einfallenden Zustand wechselwirkt. Diese Annahme dient dazu, die Ionisationsprozesse in ihrer einfachsten Form betrachten und analysieren zu können, ohne noch komplexere Mehrteilchenprozesse berücksichtigen zu müssen. Die Interaktion findet dann unter der Einzelstoßbedingung statt. Auch wenn die Einzelstoßbedingung in einem RIT in der Regel nicht erfüllt ist, ist sie für die Messung des Ionisierungsquerschnitts in dieser Arbeit essenziell. Denn nur so kann die Anzahl der erzeugten Ionen mit der Anzahl der Elektronen sinnvoll in Beziehung gesetzt werden und mit dem Lotz-Plot verglichen werden. Ob diese Einzelstoßbedingung erfüllt ist, hängt im Wesentlichen von der Elektronendichte ab. Diese kann über den Extraktionsstrom der Elektronenkanone und die Strahlzeit eingestellt werden.

Außerdem ist zu beachten, dass mehrere Wechselwirkungen, die nacheinander jeweils nur mit einem Elektron stattfinden, auch zur Verfälschung der Messung führen können. Ein Atom kann über mehrere einfache DI-Prozesse mehrfach ionisiert werden und das Ion kann im Nachhinein nicht von einem mehrfach geladenen Ion unterschieden werden, das durch einen einzelnen Prozess entstanden ist. Insofern kann auch hier die Einzelstoßbedingung verletzt sein. In dieser Arbeit kann dieser Effekt vermieden werden, indem die Strahlzeiten der Elektronenkanone so kurz gewählt werden, dass die Wahrscheinlichkeit für mehrere Ionisationen sehr gering ist.

#### 2.4.2. Einzelstoßbedingung aus der Perspektive des Elektrons

Betrachtet man ein Elektron, das ein Gas durchquert, so hängt die Anzahl der Stöße mit Atomen aus diesem Gas von der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  und der durch das Gas zurückgelegten Entfernung  $d$  ab. Die mittlere freie Weglänge ist dabei die durchschnittliche Entfernung, die ein Elektron zurücklegt, bevor es mit einem Atom wechselwirkt und ist gegeben durch:

$$\lambda = \frac{1}{n \cdot \sigma}, \quad (2.12)$$

wobei  $n$  die Teilchendichte und  $\sigma$  der Stoßquerschnitt ist. Folgende Beziehung beschreibt die mittlere Anzahl der Stöße  $N$ :

$$N = \frac{d}{\lambda}. \quad (2.13)$$

Wenn man eine rein klassische Abschätzung macht und die Atome als harte Kugeln annimmt, kann der Wirkungsquerschnitt als eine Fläche mit dem Radius des Atoms beschrieben werden. Wichtig ist, dass  $N$  deutlich kleiner als 1 ist, um die Einzelstoßbedingung für jedes Elektron zu erfüllen.



# 3

# Experimenteller Aufbau

Im Folgenden wird zunächst die Methodik und anschließend der Aufbau des Experiments und das Zusammenwirken der verschiedenen Komponenten erläutert. Die meisten Elemente wurden nicht im Rahmen dieser Arbeit verbaut, sondern sind bereits von vorherigen Arbeiten der Arbeitsgruppe vorhanden. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Vakuumkammer und des Experiments.

## 3.1. Methodik

Im Folgenden wird das Grundprinzip der Anlage erläutert und erklärt, wie diese für die Charakterisierung von Treibstoffen in einem RIT verwendet werden kann. Dabei werden die Prozesse Ionisation, Flugzeitmessung und Extraktion der Ionen voneinander getrennt betrachtet. Die Ionisation des Treibstoffs und dessen Beschleunigung können auch in einem RIT in der Regel als voneinander getrennte Prozesse betrachtet werden [9].

### 3.1.1. Ionisation

Um das Verhalten eines Gases und somit auch seine Effizienz als Treibgas in einem RIT zu bewerten, ist es wichtig das im Entladungsgefäß gezündete Plasma möglichst gut zu verstehen. Deswegen wird die Ionisation nicht wie in einem RIT über elektromagnetische Felder eingeleitet, sondern über Stoßionisation mit einer Elektronenkanone. So kann der Prozess kontrolliert und vereinzelt herbeigeführt werden. Da primär die Wirkungsquerschnitte und die Zusammensetzung der Menge von erzeugten Ionen von Relevanz sind, kann die Testanlage so auch deutlich simpler gestaltet werden und es wird kein Radiofrequenzgenerator benötigt. Basierend auf früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe für Ionentriebwerke an der JLU, wird in dieser Arbeit die bestehende Anlage ZERO-B ausgebaut. Für das Messen der

relevanten Größen müssen die Ionen nachgewiesen und identifiziert werden können. Dafür soll zunächst ein neuer Detektor installiert werden, der eine höhere Auflösung und einen größeren Durchmesser aufweist. Mithilfe des Detektors kann der Zeitpunkt des Auf treffens und der Ort einzelner Ionen bestimmt werden. Damit die Ionen konsistent auf den Detektor treffen, werden sie mit einem elektrischen Feld beschleunigt und ihre Flugzeit gemessen. Der Aufbau der Anlage ähnelt dem von Straub et al. aus [2], der bereits in den 90er-Jahren viele Flugzeitspektren und Wirkungsquerschnitte mittels Elektronenstoßionisationen aufgenommen hat. Eine genaue Beschreibung des experimentellen Aufbaus ist in Kapitel 3 zu finden.

Um alle Mehrteilchen- und Mehrfachstoßeffekte in der Praxis vernachlässigen zu können, werden die Parameter, also der Gasdruck, die Pulslänge und Frequenz sowie der Extraktionsstrom der Elektronenkanone so gewählt, dass pro Puls im Mittel nur ein Stoß stattfindet. Das wird durch eine kurze Strahlzeit erreicht und über die Rate der Signale am Detektor überprüft. Diese wird bei allen Messungen auf unter 300 Hz gehalten, da ein Anteil von etwa 1/10 der Ionen detektiert werden können und die Kanone mit einer Rate von etwa 3 kHz gepulst wird. Der Anteil von 1/10 leitet sich aus der Geometrie des Aufbaus, genauer dem Verhältnis von auf dem Detektor sichtbarer Flugstrecke der Elektronen zu ihrer Gesamtstrecke, ab.

### 3.1.2. Flugzeitmessung

Eine Flugzeitmessung ist eine der zentralen Methoden in der Massenspektroskopie. Sie basiert darauf, die Flugzeit einzelner, zuvor beschleunigter Teilchen für eine bestimmte Strecke im Vakuum zu messen. In dieser Arbeit wird über eine Flugzeitmessung das Masse-zu-Ladungsverhältnis einzelner Ionen bestimmt. Im Folgenden wird gezeigt, wie die Geschwindigkeit und Flugzeit von Ionen einen Rückschluss auf ihre Masse und Ladung geben.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes können elektrisch geladene Teilchen über die Coulombkraft beschleunigt werden. Die Beschleunigung  $a$ , welche Ionen mit der Ladung  $q_i$  und Masse  $m_i$  erfahren, wenn sie sich in einem elektrischen Feld mit der Feldstärke  $E$  befinden, wird in Formel 3.1 beschrieben:

$$a = \frac{q_i}{m_i} \cdot E. \quad (3.1)$$

Die Flugzeit  $t_f$  der Ionen über einer festen Strecke  $d_1$  im Feld kann dann wie folgt beschrieben werden:

$$t_f = \sqrt{\frac{m_i}{q_i}} \cdot \sqrt{\frac{2d}{E}} = \sqrt{\frac{m_i}{q_i}} \cdot \sqrt{\frac{2}{U}} \cdot d_1. \quad (3.2)$$

Hieraus ist offensichtlich, dass eine Variation der Flugzeit allein von ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis  $m_i/q_i$  abhängt, wenn die Spannung  $U$  und der Abstand  $d_1$  konstant bleiben. Treten die Ionen aus dem Feld aus, fliegen sie weiter mit konstanter Geschwindigkeit, unabhängig ihrer Eigenschaften. Ein Flugzeitspektrum zeigt dann höher geladene Ionen desselben Elements mit einer geringeren Flugzeit. Die gesamte Flugzeit zum Detektor in der Entfernung  $d_2$  ist gegeben durch folgenden Zusammenhang:

$$t_{\text{tot}} = \sqrt{\frac{m_i}{q_i U}} \left( \sqrt{2} d_1 + d_2 \right). \quad (3.3)$$

In der Theorie ist dieses Spektrum diskret für verschiedene Masse zu Ladungsverhältnisse, im Labor sind die Peaks jedoch etwas ausgedehnt. Das liegt daran, dass der Ort der Entstehung der Teilchen nicht genau gemessen werden kann, sondern von der Breite des Elektronenstrahls abhängt.

Um die Flugzeit experimentell zu bestimmen, wird ein Start- und Stoppsignal benötigt. Der Startzeitpunkt muss den Eintritt in das elektrische Feld markieren und der Stopzeitpunkt das Auftreffen auf einen Detektor. Kritisch ist dabei, die Flugzeit mit hinreichender Genauigkeit, unabhängig vom Ion, zu bestimmen. Typische Flugzeiten sind in diesem Aufbau in der Größenordnung von Mikrosekunden. Wie auch in der Arbeit von Straub et al. [2] wird ein Pulsgenerator verwendet, der einen Hochspannungspuls auf einer Ablenkplatte, und damit das elektrische Feld zur Beschleunigung der Ionen, erzeugt. Der Puls, der diese Spannung triggert, wird auch als Startsignal verwendet.

### 3.1.3. Verzögerung der Extraktion

Wie bereits in der Einführung erwähnt, arbeitet die ZERO-B-Anlage mit der DETOF-Methode, bei der die Extraktion der Ionen nach der Ionisation verzögert wird. Dadurch kann der Unterschied in der Flugzeit der Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen thermischen Bewegungsrichtung weitestgehend kompensiert werden. Durch die Verzögerung der Extraktion entfernen sich Ionen, die einen Anteil ihrer Geschwindigkeit in Richtung des Detektors haben, von der Extraktionsplatte. Ionen mit entgegengesetzter Flugrichtung kommen näher. Bei anschließender Beschleunigung werden die Ionen stärker beschleunigt, die

sich näher zur Platte bewegt haben und ohne Verzögerung eine kleinere Geschwindigkeit beim Verlassen des Beschleunigungskondensators gehabt hätten. Das liegt daran, dass sie sich länger im Feld befinden. Die Flugzeit hängt dann stärker von der Masse und Ladung der Teilchen ab, was in einer besseren Auflösung des Massenspektrometers resultiert.

## 3.2. Vakuumkammer und Druckmessung

Die Experimente finden in einer Vakuumanlage mit einer kubischen Hauptkammer statt, von der alle anderen Komponenten abzweigen. Die Kammer hat eine Seitenlänge von 30 cm. Sie besteht auch  $\mu$ -Metall, damit das Magnetfeld im Inneren der Kammer minimal ist. Das ist wichtig, damit die Elektronen nicht von äußeren Magnetfeldern abgelenkt werden. Die Abschirmung reduziert das Magnetfeld auf unter  $1.5 \mu\text{T}$ . Die Kammer ist mit einer Turbomolekularpumpe und einer Vorpumpe ausgestattet. Diese können ein Vakuum in der Größenordnung von  $10^{-8}$  mbar nach Ausheizen der Kammer erreichen. Am überliegenden Flansch ist ein kapazitiver Drucksensor angebracht, der MKS Barathron 690A.1TRB. Dieser misst den Druck bis zu  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar mit einer Genauigkeit von .08 %. Dafür wird das Restgas auf 45 °C aufgeheizt. Die Temperaturdifferenz zum restlichen Aufbau muss bei einer absoluten Messung berücksichtigt werden. Ein zweiter Druckmesser ist ein Bayard-Alpert-Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter, welches Drücke bis unter  $10^{-10}$  mbar messen kann. Dieses dient als Referenz, damit das genauere kapazitive Messsystem genutzt werden kann und erweist sich als ausgesprochen praktisch bei der Arbeit mit dem Hochvakuum. Zum Einlassen der zu untersuchenden Gase ist ein temperaturgesteuertes Regelventil verbaut. Dieses kann sehr empfindlich eingestellt werden, sodass der Gasdruck im Betrieb genau bestimmt werden kann. An das Ventil ist dann eine Gasflasche über einen Druckminderer angeschlossen. Das Gas kann so direkt in die Hauptkammer eingelassen werden, wo dann die Ionisation stattfindet.

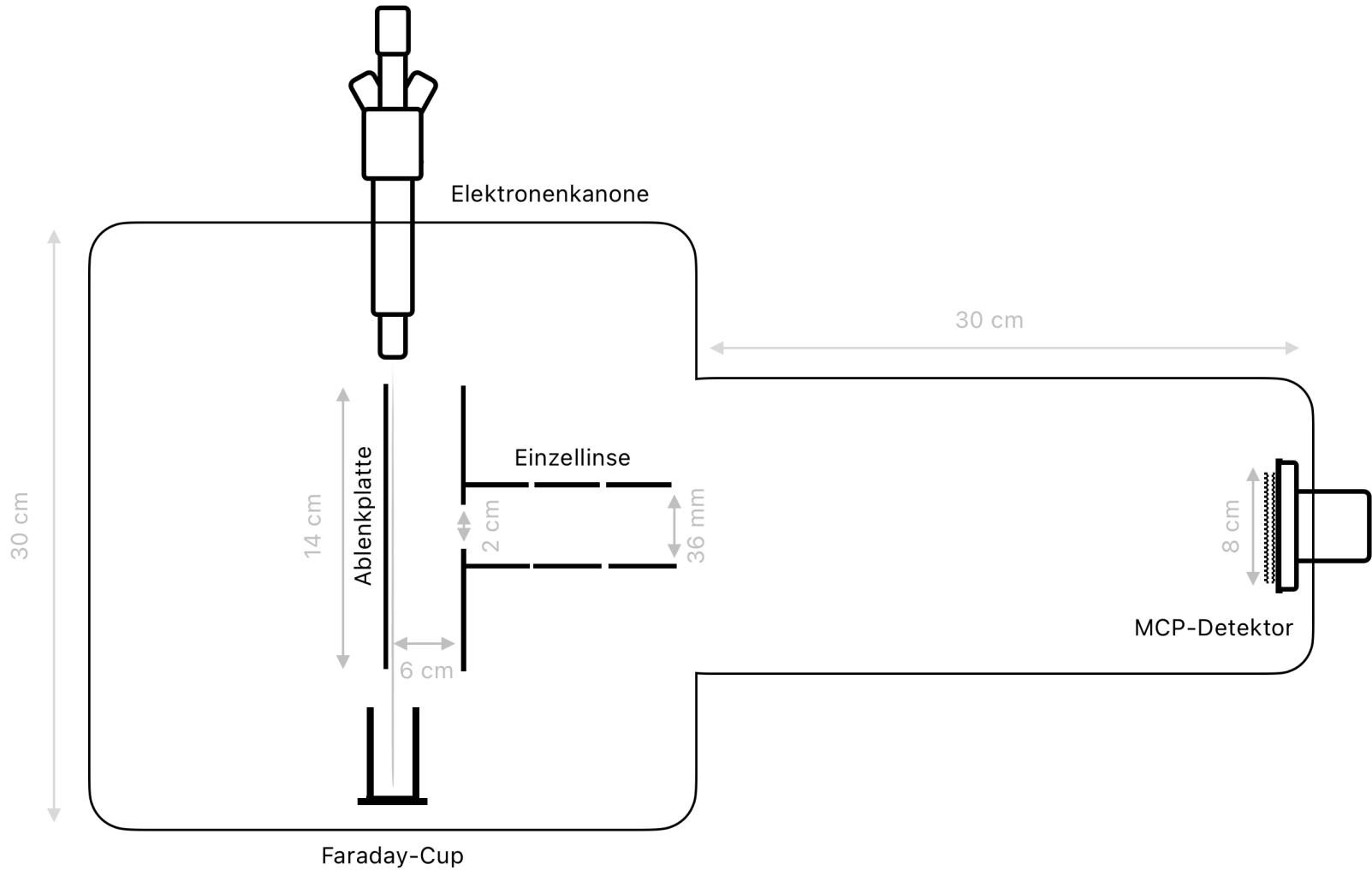


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des Elektronenstoß-Experiments in der Vakuumkammer ZERO-B. Die Elektronen werden von der Elektronenkanone erzeugt. Sie stoßen mit den Neutralgasteilchen und ionisieren diese durch Stoßionisation. Die entstehenden Ionen werden über ein elektrisches Feld von einem Plattenkondensator in Richtung der Detektorplatten beschleunigt und passieren dabei eine Einzellinse.

### 3.3. Elektronenstrahl und Ablenkplatte

Für die Elektronenstoßionisation ist eine Heizkathoden-Elektronenkanone an einer der seitlichen Flansch verbaut. Dabei handelt es sich um ein energieverstellbares Gerät von Kimball Physics, die ELG-2/EGPS-1022. Es kann einen Energiebereich zwischen 1 eV bis 2 keV abdecken. Der Strahl ist in der Ebene ablenkbar und kann variabel fokussiert werden. Die thermische Energieschärfe der verschossenen Elektronen beträgt 0.5 eV bei der Verwendung einer Tantal-Heizkathode. Außerdem ist es möglich, die Kanone in einem gepulsten Betrieb zu benutzen, was für dieses Experiment benötigt wird. Dabei werden die Elektronen von einer Gitterspannung abgebremst und nur über Spannungspulse für kurze Strahldauern durchgelassen. Die Frequenz darf 5 kHz nicht überschreiten. Die Fleckgröße wird vom Hersteller als 0.5–5 mm im Fokuspunkt angegeben. Einen Querschnitt der Elektronenkanone zeigt Abbildung 3.2. Eingestellt werden kann die Kanone über eine mitgelieferte Steuerungseinheit. Um eine optimale Fokussierung zu finden, muss für jede Energie die Anoden- und Fokusspannung angepasst werden. Während dieser Arbeit stellte sich heraus, dass die Elektronenkanone eine Reparatur braucht, da die Heizkathode nicht mehr ordnungsgemäß funktioniert.

Der Kanone gegenüber ist ein Faraday-Cup angebracht. Mit diesem kann die tatsächliche, momentane Elektronenstromstärke gemessen werden. Eine genaue Messung des Elektronenstroms ist für eine Messung des Wirkungsquerschnittes und für das Finden eines guten Arbeitspunktes für die Elektronenkanone essenziell. Der Faraday-Cup ist ein Metallzylinder, der von einem Isolator umgeben ist und dient als einfaches Ladungsgefäß. Er ist mit einem Elektrometer, dem DDPCA-300 von FEMTO, verbunden, welches den Strom und die Ladung auf dem Cup im Femto-Ampere und Pico-Coulomb Bereich messen kann. Für die Messung der Ladung ist es wichtig, dass die von der Elektronenkanone im gepulsten Betrieb akkumulierte Ladung dem Rauschen deutlich überwiegt. Deshalb ist es besonders für geringe Elektronenenergien lohnenswert den Elektronenstrom bestmöglich einzustellen und ein rauscharmes Kabel zu verwenden. Für diese Messung wurde ein besonders großer Faraday-Cup mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Tiefe von ca. 80 mm verwendet. Das hat zwei Gründe: Zum einen ist die Fläche des Cups groß genug, um den gesamten Elektronenstrom aufzufangen - auch wenn er nicht perfekt fokussiert ist oder vom magnetischen Restfeld abgelenkt wurde, was essenziell für die Messung ist. Zum anderen ist die Tiefe des Cups möglichst groß gewählt, damit es unwahrscheinlicher ist, dass aus dem Cup durch Stoßionisation entstandene Ionen und Sekundärelektronen in die Kammer gelangen. Von dem sonst aus diesem Grund verwendeten Repeller-Ring wurde abgesehen, da das

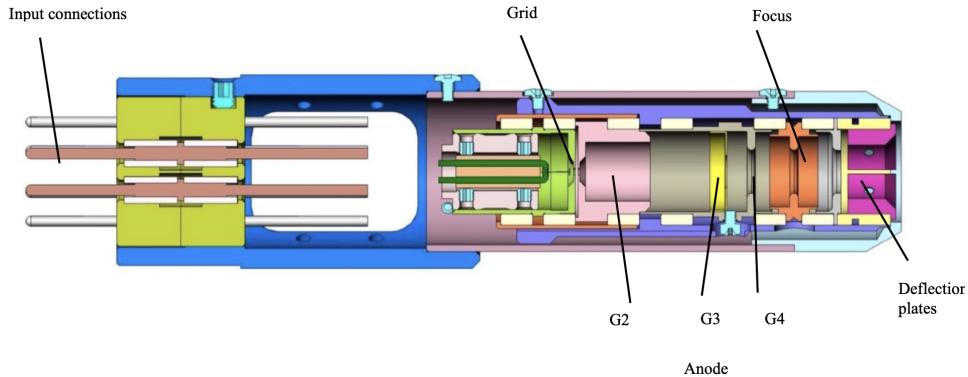


Abbildung 3.2.: Querschnitt der FIRING UNIT der Elektronenkanone von Kimball Physics. Die Elektronen werden durch eine Heizkathode (Cathode) erzeugt und durch eine Spannung (Anode) beschleunigt. Das Gitter (Grid) kann genutzt werden, um den Extraktionsstrom der Kanone zu pulsen. Die Elektronen können fokussiert und abgelenkt werden.

elektrische Feld Einfluss auf die Messung nehmen könnte.

In der Mitte der Kammer durchquert der Strahl einen zylindrischen Plattenkondensator, wobei er die Bodenplatte mit einem Abstand von etwa 1.5 cm parallel passiert. Auf der Bodenplatte wird über einen Hochspannungspulsgenerator (PVX-4130) ein elektrisches Feld angelegt, um die Ionisationsprodukte auf die Detektorplatten zu beschleunigen. Dieser kann hochfrequente Pulse von bis zu 6 kV mit einer Flankenanstiegszeit von wenigen Nanosekunden erzeugen. Der Spannungspuls wird leicht verzögert ausgelöst. Die Deckenplatte hat in der Mitte ein kreisförmiges Loch mit 2 cm Durchmesser, durch das die Ionen in Richtung Detektor gelangen. Auf diesem befindet sich ein Goldnetz (88 % Transparenz), das Restfelder hinter dem Plattenkondensator reduzieren soll. Die Frontplatte des Detektors liegt, wie im nächsten Abschnitt genauer beschrieben, auf einem negativen Potential von -2.5 kV, sodass sich bei einem Spannungspuls von 4 kV und einem einfach geladenen Ion in etwa eine kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = e \cdot (U_{\text{Detektor}} - U_{\text{Kondensator}}) = 6.5 \text{ keV}$  ergibt. Ein 3D-Modell der Kammer mit dem Plattenkondensator ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

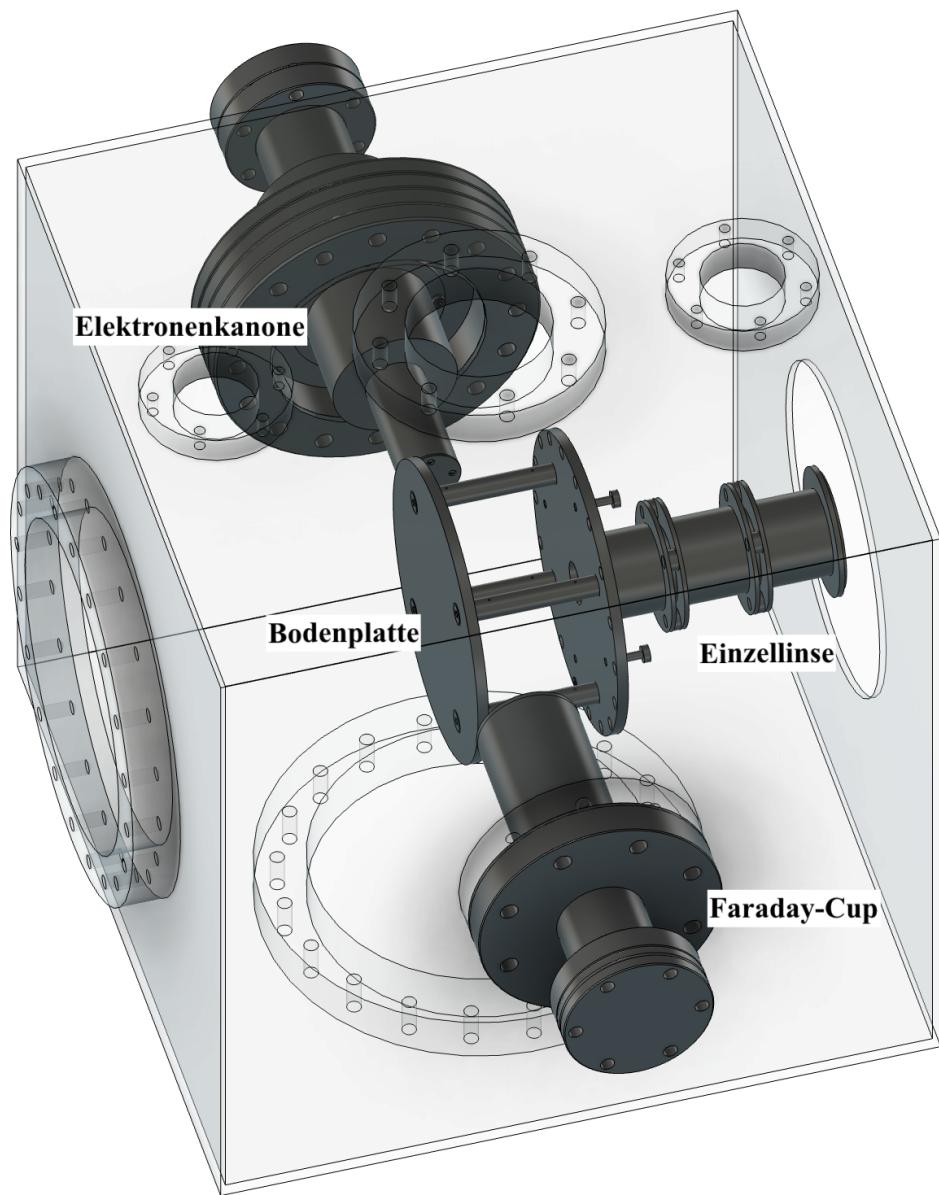


Abbildung 3.3.: 3D-Modell der Vakuumkammer mit Plattenkondensator. Der Strahl durchquert den zylindrischen Plattenkondensator in der Nähe der Bodenplatte (links) und die Ionen werden durch eine elektrische Einzellinse (drei Zylinder) hindurch auf die Detektorplatten (nicht abgebildet) extrahiert. Durchsichtig abgebildet sind die Seitenwände der Kammer.

## 3.4. Detektorsystem

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Detektor handelt es sich um einen positionssensitiven Mikrokanalplattendetektor (MCP-Detektor) der Firma Roentdek. MCP-Detektoren sind eine verbreitete Detektortechnologie, die es ermöglicht den Auftreffzeitpunkt von einzelnen Ionen, Elektronen oder Photonen zu bestimmen. Mit einer Widerstandsanode kann die Position der durch die Platten verstärkten Signale anschließend bestimmt werden. So kann ein Bild der detektierten Teilchen erzeugt werden. Im Versuchsaufbau schirmt das in Kapitel 3.3 erwähnte Goldnetz den Detektor von elektromagnetischen Störungen und Restfeldern ab. Die für den Detektor typischen Leistungsparameter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der für das Experiment verwendete Detektor ist ein delay-line Detektor, genauer der DLD80.

Tabelle 3.1.: Von Roentdek angegebene typische Parameter für den MCP-Detektor

Parameter	typ. Wert
Aktive Fläche	80 mm
Effizienz	> 50 %
räumliche Auflösung	< 0.1 mm
Zeitauflösung	< 0.2 ns
maximale Rate	1 MHz
Totzeit	10-20 ns
Kanaldurchmesser	25 $\mu$ m
Plattendicke	1.5 mm
Vorzugswinkel	8° $\pm$ 1°

### 3.4.1. Mikrokanalplatten

Die Mikrokanalplatten des Detektors dienen der Verstärkung von eintreffenden Signalen über die Erzeugung von Sekundärelektronen. Sie bestehen aus Glas, welches mit einer sehr hohen Dichte von kleinen, geraden Kanälen durchzogen ist, welche die gegenüberliegenden Seiten verbinden. Dafür wird das Glas bei der Herstellung, ähnlich wie bei Glasfasern, gezogen und in millimeterdicke Scheiben geschnitten. Der Durchmesser der Kanäle liegt bei einigen Mikrometern. Die Innenwände der Kanäle bestehen aus einem halbleitenden Material, an welches eine Spannung entlang der Kanäle angelegt wird. Diese beschleunigt die Elektronen entlang des Kanals. Trifft ein Teilchen auf die Wand eines Kanals der Detektorplatten, löst es durch Stoßionisation Sekundärelektronen aus. Diese werden durch das elektrische Feld beschleunigt und ionisieren weitere Atome oder Moleküle beim

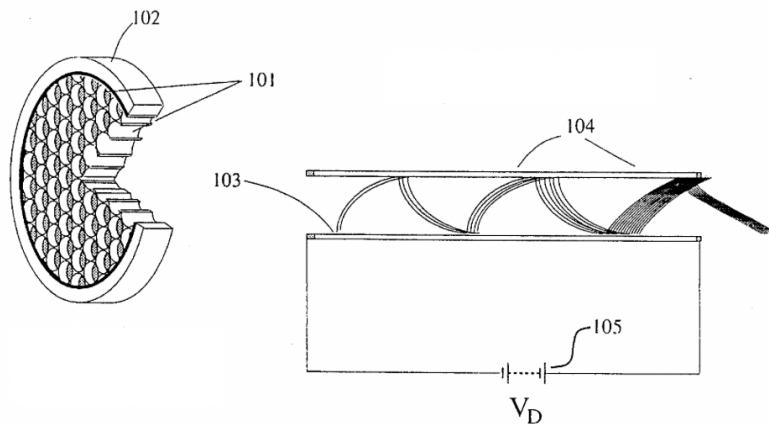


Abbildung 3.4.: Schnitt und Funktionsprinzip einer MCP aus [7], hier dargestellt mit einem eintretenden Elektron. (102) Haltungsflansch, (101) Mikrokanäle aus Glas, (103) Elektron, welches in den Kanal eintritt, (104) erzeugte Sekundärelektronen, (105) Spannungsversorgung der Platten

Aufprall auf die Kanalwand. Dieser Prozess setzt sich fort und führt zu einer Elektronenlawine, die als Townsend-Lawine bekannt ist. Das Prinzip ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Dieser verstärkende Effekt wird sich zunutze gemacht, um aus einzelnen Teilchen eine messbare Ladungswolke zu erzeugen. Um die Wahrscheinlichkeit einer Kollision einfallender Teilchen mit den Kanalwänden zu steigern, sind die Kanäle um etwa  $8^\circ$  gegenüber der Flächennormalen geneigt.

Typischerweise werden zwei MCPs hintereinander verwendet, wobei sie um  $180^\circ$  zueinander gedreht sind. Sie befinden sich in einer sogenannten CHEVRON-Konfiguration. Die zweite Platte wird verwendet, um die Verstärkung weiter zu erhöhen und Ionen-Feedback zu minimieren. Ionen-Feedback beschreibt das Zurückfließen von Ionen in die Kammer. Die hohe Anzahl an Elektronen in den Kanälen der MCPs können Restgas ionisieren, welches dann aufgrund der Beschleunigungsspannung, rückwärts durch die Kanäle in die Kammer gelangen könnte.

Die auf die Frontplatte angelegte Spannung bestimmt, mit welcher Energie die Ionen auf die Platte treffen. Im Optimalfall sollte sie so hoch eingestellt werden, dass die Detektionsrate unabhängig von der Spannung wird. Ziel ist, dass alle auf den Detektor treffenden Ionen genügend Energie haben, um Elektronen auszulösen und somit detektiert zu werden. Abbildung 3.5 zeigt den Zusammenhang von Frontplattenspannung und Detektionsrate. Sie bildet das Ergebnis einer Messreihe der Counts bei konstantem Gasdruck und Elektronen-

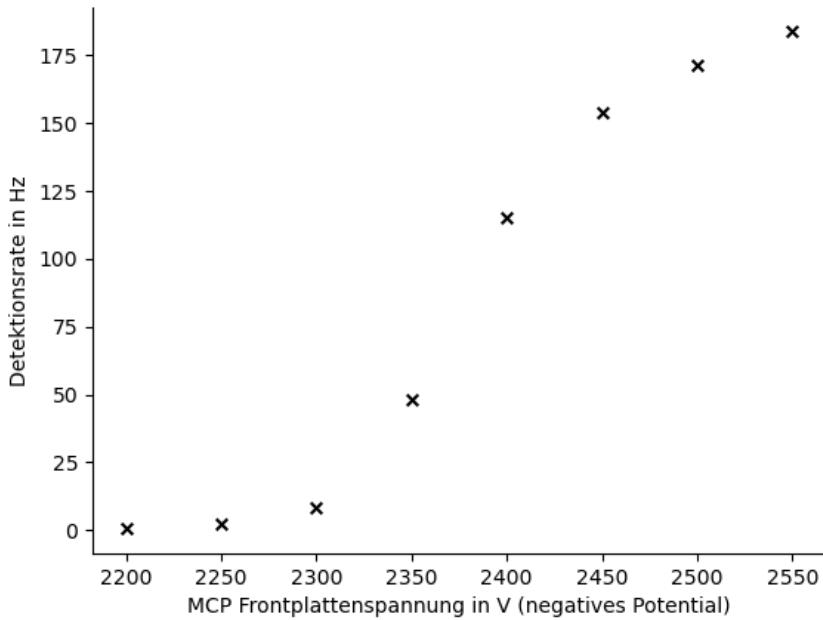


Abbildung 3.5.: Detektionsrate in Abhängigkeit der Frontplattenspannung. Die Rate steigt ab einem negativem Potential von 2300 V stark an und erreicht erst bei einer Spannung größer 2550 V ein Plateau

strahlparametern bei verschiedenen MCP-Spannungen ab. Um die Rate zu erhalten, werden die Counts durch die Zeit der Messung geteilt. Anhand der Werte ist zu erkennen, dass es nicht möglich ist, mit diesem MCP-Detektor vollständig in der Sättigung zu arbeiten, wenn der empfohlene Spannungsbereich eingehalten wird, da auch bei maximaler Spannung eine Erhöhung der Spannung zu einer Erhöhung in der Rate führt. Trotzdem nimmt diese Zunahme bei einer Spannung größer als 2400 V ab. Bei der Aufnahme sämtlicher Daten werden im Folgenden deshalb Spannungen größer 2400 V gewählt, um möglichst viele Ionen nachweisen zu können.

### 3.4.2. Positionsbestimmung

Wie in [10] dargestellt, gibt es unterschiedliche Ansätze die zweidimensionale Positionsinformation der durch die Platten erzeugten Ladungswolke zu ermitteln. Das hier verwendete Konzept macht sich zu Nutzen, dass eine auf ein Drahtgitter treffende Ladungswolke ein elektrisches Signal in den Leitern erzeugt. Dieses hat eine Laufzeit in der Größenordnung einiger Nanosekunden, bis es an den Enden des Leiters ankommt. Anhand dieser Lauf-

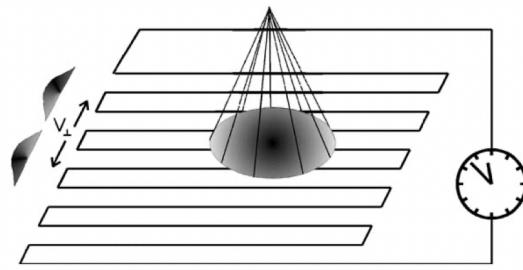


Abbildung 3.6.: Funktionsprinzip der Laufzeitmessung in einer Dimension aus [10]. Der Leiter ist mäanderförmig aufgebaut, um die Laufzeit zu verlängern und die Positionsgenauigkeit zu erhöhen. Das Signal propagiert in beide Richtungen mit der effektiven Geschwindigkeit  $v_{\perp}$ .

zeitdifferenz kann die Position auf dem Detektor in einer Dimension bestimmt werden. Mithilfe eines zweiten, um  $90^{\circ}$  gedrehten, Leiters kann die Position zweidimensional dargestellt werden. In Abbildung 3.6 ist die Drahtstruktur für die Messung einer Dimension gezeigt. Der Detektor hat eine aktive Fläche mit einem Durchmesser von 80 mm. In dieser Arbeit ist die Bestimmung der Auftreffpositionen zweitrangig und wird in erster Linie dafür verwendet zu validieren, dass die Ionen tatsächlich primär aus der Elektronenstoßionisation stammen und nicht zufällig verteilt sind. Der Ursprung der Ionen wird auf dem Bild des Detektors indirekt abgebildet und zeigt deutlich den Strahl der Elektronenkanone. Die Auswertung der Positionsbestimmung erfolgt in Kapitel 4 zur Auswertung.

### 3.5. Konditionierung des Detektors

Nachdem der Detektor eingebaut ist, muss er einer Konditionierung unterzogen werden, damit er verwendet werden kann, ohne das Risiko beschädigt zu werden. Zur Konditionierung soll die Spannung zwischen den MCPs in 100 V Schritten erhöht werden und je für einige Minuten konstant gelassen werden. Das hat den Hintergrund, dass Partikel, wie zum Beispiel Staubteilchen, sich von den MCPs oder Teilen des Detektors lösen können und bei schnellem Ansteigen der Spannung Schäden an den Platten hinterlassen können. Beim Konditionieren können diese Partikel sich nach und nach lösen und bekommen nur minimale kinetische Energie zugeführt. Außerdem können Überschläge bei möglichst geringer Potenzialdifferenz festgestellt werden, welche ebenfalls von Partikeln begünstigt werden können. Für die Spannungsversorgung der Detektorplatten wird eine Hochspannungsquelle verwendet, die mit einem Überstromschutz bei sprunghaft ansteigendem Strom abschaltet.

Die Konditionierung wird im Vakuum über mehrere Stunden bis zu einer Potenzialdifferenz von 2.7 kV durchgeführt. Nach jedem Erhöhen der Spannung wird der sich eingestellte Strom notiert und der Widerstand berechnet, welcher in etwa konstant bleiben oder sich mit steigender Spannung etwas verkleinern sollte. Tabelle A.1 im Anhang zeigt die notierten Werte für die Konditionierung ab 880 V, welche ohne Probleme durchgeführt werden konnte. Nach einmaliger Konditionierung kann der Detektor mit einer Geschwindigkeit von etwa 40 V/s ohne weiteres hochgefahren werden.

## 3.6. Signalverarbeitung

Die auf der Anode des Detektors entstehenden Signale müssen weiterverarbeitet werden, um sie für die Auswertung zu nutzen. Ein Großteil der Signalverarbeitung wird in dieser Arbeit analog umgesetzt. Viele der verwendeten Geräte sind ältere, aber verlässliche Nuclear Instrumentation Module (NIM). Diese können sehr modular in einem Rack verbaut und über BNC-Kabel verbunden werden. Im Folgenden wird die Signalverarbeitung zur Flugzeitmessung und die zur positionssensitiven Auflösung der Ionen unterschieden.

### 3.6.1. Flugzeitmessung

Eine schematische Übersicht der Verarbeitung ist in Abbildung 3.7 zu finden. Der Signalfluss, angefangen mit dem Startsignal, wird nun beschrieben. Um das Startsignal zu erzeugen und die Flugzeitmessung überhaupt in Gang zu setzen, wird ein Pulsgenerator verwendet. Dabei handelt es sich um den AVR-E2-C von AVTECH. Die erzeugten Pulse werden direkt zum Triggern der Elektronenkanone verwendet und über einen Delay-Generator (DG) verzögert. Der DG kann sehr genau auf eine Verzögerung einiger Nanosekunden eingestellt werden. Damit ein DG Verzögerungen realisieren kann, wird eine stabile Frequenz benötigt. Diese wird meist durch einen Quarzoszillator erzeugt, ein Kristall über den AC-Pulse angelegt werden. Dieser vibriert mit seiner Resonanzfrequenz aufgrund des Piezo-Effekts und ermöglicht eine genaue Messung der Zeit. Der TTL-Output des DG wird dann verwendet, um die Ablenkspannung für die Ionen zu erzeugen. Gleichzeitig wird ein Marker (scharfer Puls) ausgegeben, der als Startsignal für die Flugzeitmessung verwendet wird.

Für die Bestimmung des Auf treffzeitpunkts wird vom Detektor ein Spannungssignal ausge-

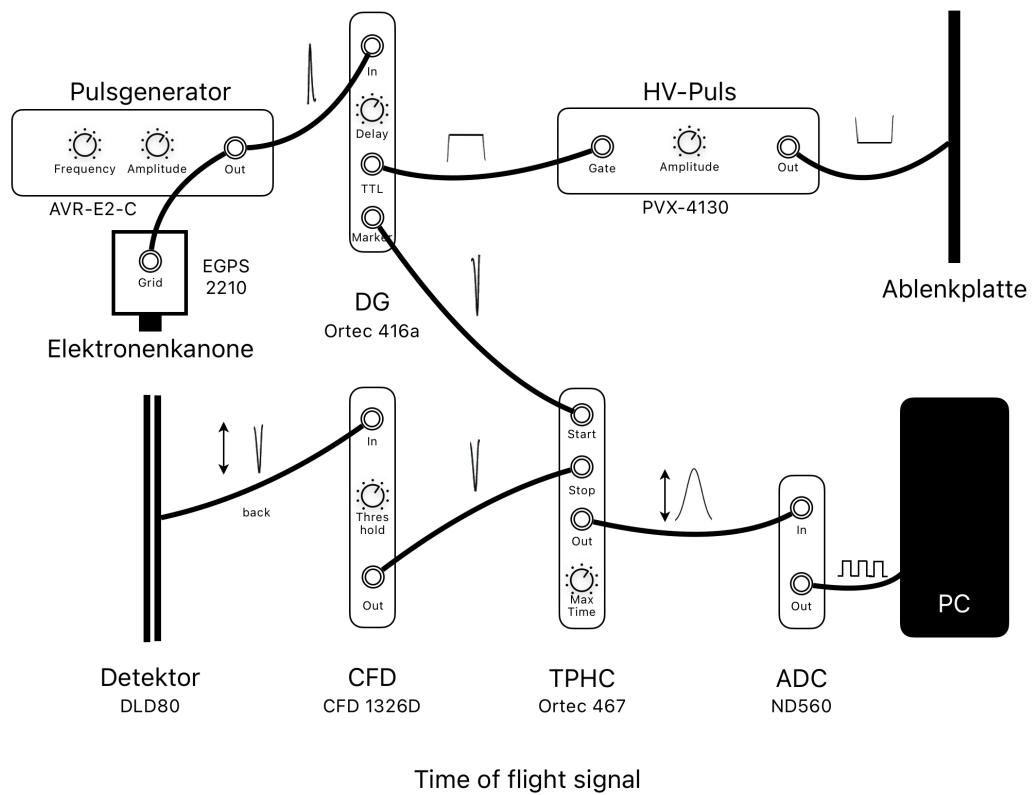


Abbildung 3.7.: Schematisch dargestellter Signalfluss der ToF-Messung. Der Signalfluss erfolgt, mit Ausnahme der Elektronenkanone, von links nach rechts. Die verwendeten Geräte sind stark vereinfacht abgebildet, wobei die wichtigsten Einstellungen inkludiert wurden. Die jeweilige Form der Signale ist über den Verbindungen gezeigt und ist rein qualitativ. Power Supplies sowie Anzeigegeräte sind nicht abgebildet.

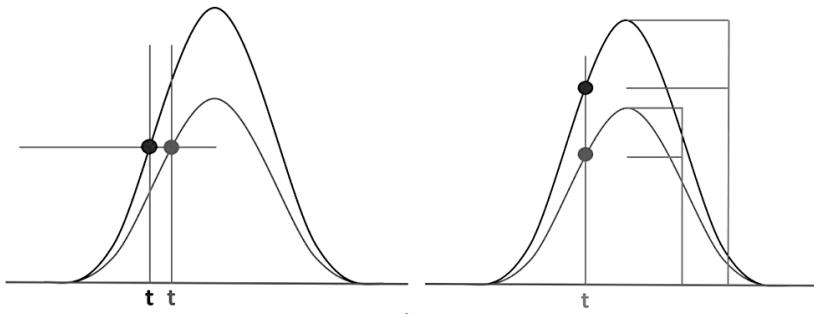


Abbildung 3.8.: Prinzip des Constant Fraction Discriminators [5]. Links: Zeitpunkte beim Überschreiten eines Schwellwertes sind unterschiedlich. Rechts: Der Zeitpunkt beim Überschreiten eines Bruchteils des Signals ist unabhängig vom Pegel.

geben, das von einem Ion beim Auftreffen auf die Anode erzeugt wird. Der Pegel hängt von der kinetischen Energie des Ions ab und hat eine gewisse Varianz. Der Zeitpunkt soll möglichst unabhängig vom Pegel bestimmt werden können. Wird also lediglich ein Schwellwert festgelegt, variiert der Zeitpunkt mit der Steilheit der Flanke. Um den Zeitpunkt unabhängig vom Pegel zu bestimmen, wird ein Constant Fraction Discriminator (CFD) verwendet. Dieser erzeugt ein Ausgangssignal, sobald ein bestimmter Bruchteil des Signals erreicht wird. Abbildung 3.8 zeigt das Prinzip des CFD. Dafür wird im CFD das einlaufende Signal verzögert und mit dem Originalsignal über einen Differenzverstärker verrechnet [11]. So ergibt sich ein Nulldurchlauf der Spannung, der von der Verzögerung abhängt, nicht aber von der Amplitude.

Der über den CFD ermittelte Auftreffzeitpunkt kann dann als Stoppsignal für die Flugzeitmessung dienen. Um die Information über die Zeitdifferenz zwischen dem Start- und Stoppsignal zu erhalten, wird ein Time-to-Pulse-Height-Converter (TPHC) Modul verwendet. Dieses erzeugt ein Signal, dessen Höhe proportional zur zeitlichen Differenz eines Start- und Stoppsignals ist. Um diese Funktionalität umzusetzen, wird im TPHC ein Kondensator aufgeladen, wobei die Spannung über den Kondensator proportional zur Ladezeit steigt. Kommt kein Stoppsignal, wird der Kondensator nach einer eingestellten Maximaldauer über einen Widerstand wieder entladen. Schließlich kann der Spannungspuls über einen Analog-Digital-Converter (ADC) digitalisiert und am Computer ausgelesen werden. Abbildung 3.9 zeigt qualitativ den zeitlichen Verlauf der relevanten Signale der Flugzeitmessung. Anhand vieler Messungen kann ein Spektrum der Flugzeiten erstellt werden.

Mit dem Pulsgenerator kann die Messung mehrere tausendmal in jeder Sekunde durch-

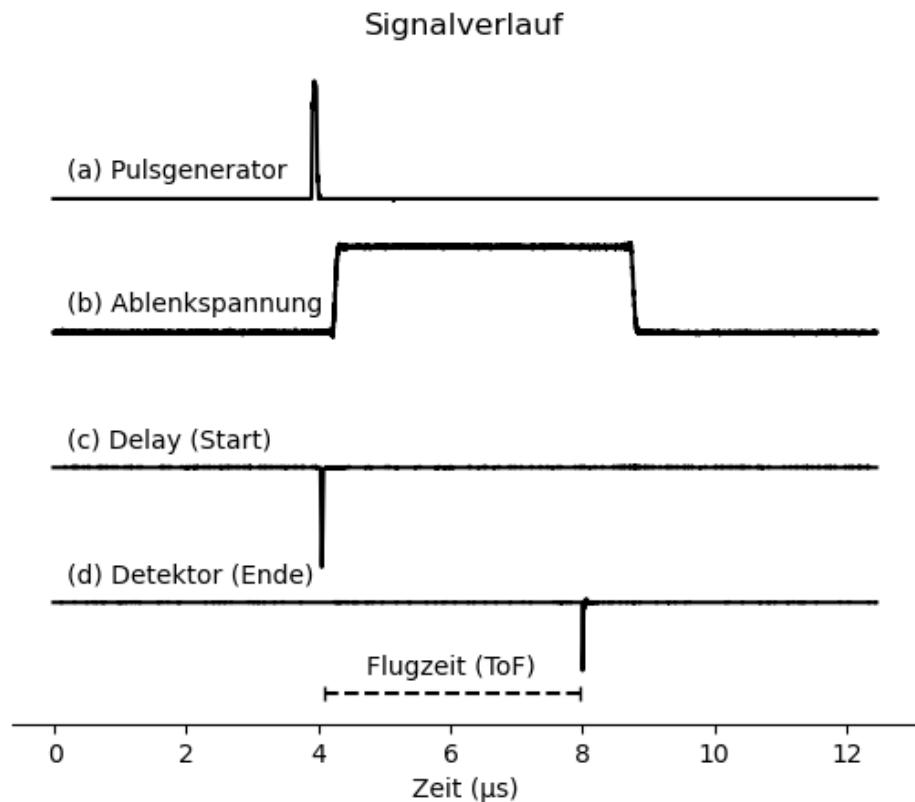


Abbildung 3.9.: Aufgenommener Verlauf der relevanten Signale. (a) zeigt den initialen Spannungspuls aus dem Pulsgenerator, mit dem auch die Elektronenkanone getriggert wird. Über einen Delay-Generator wird das verspätete Signal (c) erzeugt, um die Ablenkspannung (b) anzusteuern. (d) zeigt das Signal, welches auf der Anode des Detektors entsteht, nachdem es durch den CFD gelaufen ist. Die zeitliche Differenz aus (c) und (d) entspricht der Flugzeit

geführt werden. Begrenzend ist dabei die Elektronenkanone, die, wie bereits erwähnt, mit maximal 5 kHz gepulst werden kann. Für die meisten Messungen wurde eine Frequenz von etwa 3 kHz verwendet.

### 3.6.2. Positionssensitive Auflösung

In Abbildung 3.10 ist der Signalfluss der positionssensitiven Messung schematisch abgebildet und wird nun beschrieben. Die auf dem Drahtgitter entstandenen Signale werden mittels eines Verstärkers von Roentdek verstärkt, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Pulse nicht den Verstärker sättigen. Haben die Ionen eine zu große Energie, verliert die

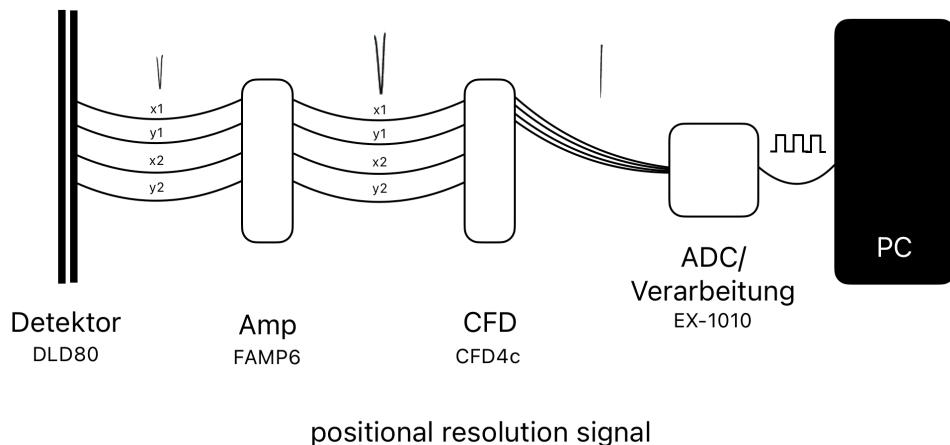


Abbildung 3.10.: Schematisch dargestellter Signalfluss für die positionssensitive Messung. Die Positionsdaten werden über die Drahtgitter am Detektor erzeugt und über einen Verstärker, CFD und ADC digitalisiert. Die Daten werden dann am Computer ausgewertet.

Messung der Position an Genauigkeit. Wie auch bei der Verarbeitung der Signale für die Flugzeitmessung wird ein CFD verwendet, um den Zeitpunkt der Signale zu bestimmen. Die analoge Ausgabe des CFD wird dann einem ADC übergeben, der ausgestattet mit der Elektronik die Signale digitalisiert und für die Auswertung am Computer präpariert. Am Computer kann dann das Programm COBOLD verwendet werden, um die von der Hardware ausgelesenen Daten zu visualisieren und zu analysieren. Da die Positionsinformationen nur für die Validierung der Messung verwendet werden, wird auf eine detaillierte Beschreibung der Verarbeitung verzichtet.



# 4 | Auswertung

In diesem Kapitel sollen die im Experiment ermittelten Messdaten ausgewertet werden. Bereits bei einer Kalibrationsmessreihe mit Argon konnten aufgrund einer Fehlfunktion der Elektronenkanone keine vollständigen Wirkungsquerschnitte aufgenommen werden. Die Zahl der Elektronen, die für die Berechnung des Wirkungsquerschnittes benötigt werden, kann nicht ausreichend genau eingestellt werden, sodass gerade bei geringeren Energien keine Messung möglich ist. Nach einer Reparatur sollte dies wieder möglich sein.

Aus diesem Grund kann nur eine qualitative Auswertung einer Kalibrationsmessung mit Argon sowie eines Restgasspektrums durchgeführt werden. Anschließend folgt eine Simulation der Ionenoptik des Massenspektrometers, mit der alternativ die Genauigkeit des Massenspektrometers überprüft werden kann.

## 4.1. Kalibrationsmessung mit Argon

Um die Anlage mit einem bereits gut untersuchten Gas zu testen, wurde eine Testreihe mit Argon durchgeführt. Da es bereits Probleme mit der Bestimmung der Elektronenzahl aufgrund einer Fehlfunktion der Kanone gab, können nur qualitative Aussagen getroffen werden. Ein besonders kleiner Extraktionsstrom der Kanone bei niedriger Elektronenenergie macht eine Messung des Elektronenstroms zu ungenau. Die Bestimmung der Ionisierungsquerschnitte ist nicht möglich, da die Elektronenzahl direkt in die Formel eingeht, es können jedoch qualitative Aussagen über die relativen Häufigkeiten der Ionen getroffen werden, welche proportional zum Ionisierungsquerschnitt sind.

Die Auswertung der Messdaten erfolgt über einen digitalen Vielkanalanalysator (MCA), der auf einem Computer Histogramme der aus der Flugzeit generierten Pulshöhen erstellt. Der MCA hat 4096 diskrete Kanäle, welche den Zeitbereich von Null bis zur maximalen Zeit des TPHC abdecken. Diese werden dann mit den PYTHON-Bibliotheken MATPLOTLIB,

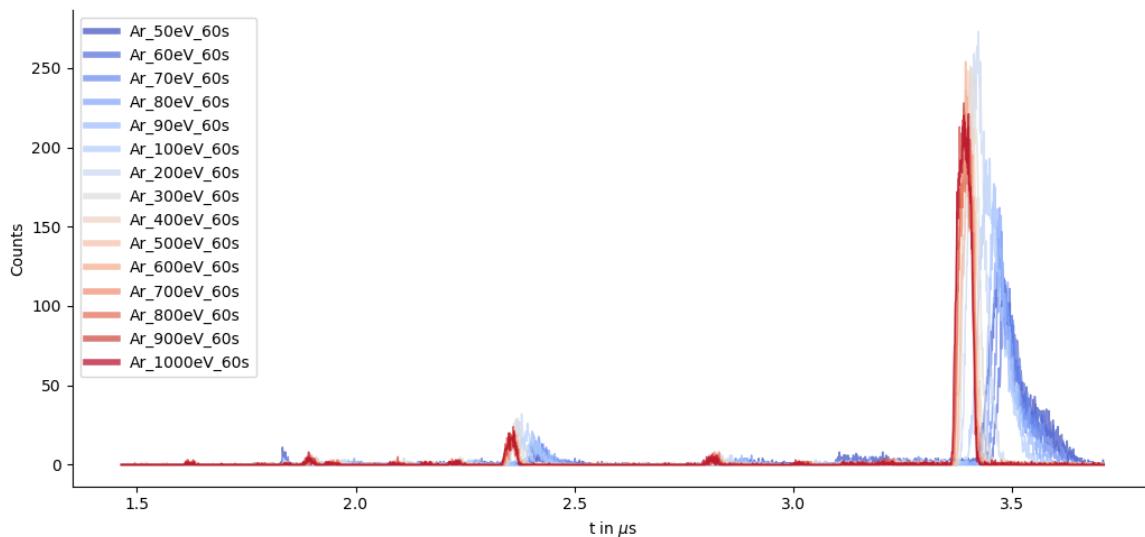


Abbildung 4.1.: Flugzeitspektrum von Argon bei Elektronenenergien von 50 bis 1000 eV. Die Messungen sind jeweils über 60 Sekunden entstanden.

SCIPY und NUMPY weiter ausgewertet und dargestellt.

Abbildung 4.1 zeigt unskalierte Flugzeitspektren von Argon bei Elektronenenergien von 50 bis 1000 eV. Es ist zu erkennen, dass die Peaks mit steigender Elektronenenergie schärfere werden und es einen Zusammenhang zwischen der Elektronenenergie und der Flugzeit gibt, der im Folgenden genauer untersucht wird. Dass die Peaks schärfere werden, ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass die Elektronenkanone bei höheren Energien einen schärferen Strahl erzeugt. Die thermische Bewegung der Elektronen hat weniger Einfluss gegenüber der deutlich höheren kinetischen Energie. Der Entstehungsort der Ionen ist dann genauer definiert, was zu schmaleren Peaks führt.

#### 4.1.1. Zusammenhang von Flugzeit und Elektronenenergie

Woher genau der Zusammenhang zwischen Flugzeit und Elektronenenergie kommt, kann nicht direkt aus den Daten abgeleitet werden, da ein höherer Energieübertrag auf die Gasatome nicht direkt die Flugzeit beeinflussen kann. Es kann aber vermutet werden, dass dieses Phänomen mit der verzögerten Extraktion der Ionen aus dem Kondensator zusammenhängt, die Ionen mit höheren kinetischen Energien schneller beschleunigt. Genaue Untersuchungen folgen in Kapitel 5.4.2 zur Simulation. Anhand der mittleren Flugzeit des

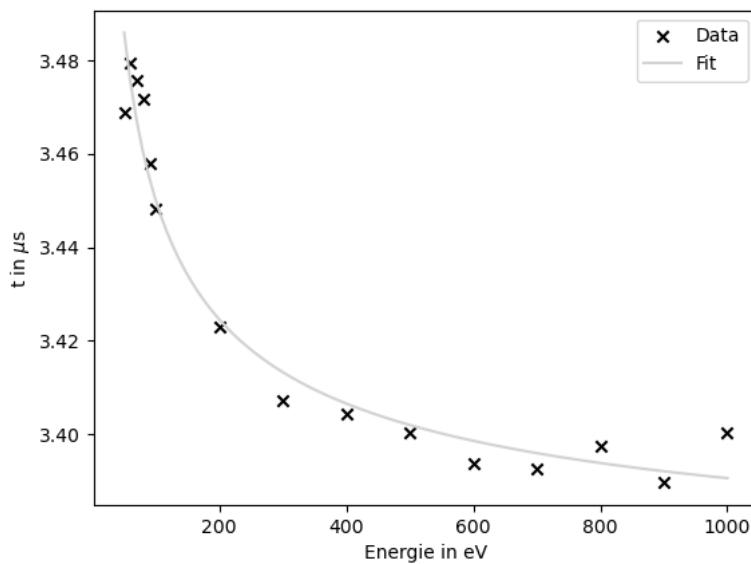


Abbildung 4.2.: Abbildung der Flugzeit des größten Peaks in Abhängigkeit der Elektronenenergie. Ein Fit zeigt, dass eine Funktion der Form  $t(E) = -a\sqrt{E} + b$  den Zusammenhang gut beschreibt.

größten Peaks der verschiedenen Spektren kann der Zusammenhang zwischen der Elektronenenergie und der Flugzeit untersucht werden. Abbildung 4.2 zeigt die Flugzeit des größten Peaks in Abhängigkeit der Elektronenenergie. Es ist zu erkennen, dass die Flugzeit mit steigender Elektronenenergie  $E$  sinkt. Ein Fit der Form  $t(E) = -a\sqrt{E} + b$  zeigt, dass die Flugzeit proportional zu  $-\sqrt{E}$  ist.  $a$  und  $b$  sind dabei Fitparameter, die die Steigung und den Offset des Zusammenhangs beschreiben.

#### 4.1.2. Transformation in ein Massenspektrum

Für eine weitere Analyse muss das Flugzeitspektrum in ein Massenspektrum transformiert werden. Um das Spektrum korrekt skalieren zu können, werden die Peaks mit einem Referenzspektrum verglichen und einzelne identifiziert. Im Fall der Kalibrationsmessung mit Argon wurde ein Spektrum von Straub et al. [2] als Vergleich verwendet, bei dem die Peaks von ein- bis vierfach geladenen Argonionen identifiziert wurden. Anhand dieser Information kann das Spektrum skaliert werden, um die Masse-zu-Ladungsverhältnisse auf der horizontalen Achse zu erhalten. Die Transformationsfunktion hat die Form  $at^2 + b$ , wo-

bei die Parameter über die Zuordnung des Masse-zu-Ladungsverhältnisses von mindestens drei Punkten ermittelt werden können. Diese Form beschreibt die Abhängigkeit des Masse-zu-Ladungsverhältnisses von der Flugzeit hinreichend gut, da die gesamte Flugzeit nach Gleichung 3.3 proportional zu  $\sqrt{m/q}$  ist. Zusätzlich kann mit einem zweiten Parameter ein Offset eingestellt werden, der durch Einstellungen am ADC entstehen kann.

Um einen Vergleich mehrerer Spektren zu ermöglichen, werden die Spektren zunächst normalisiert. Das bedeutet, dass die Fläche des größten Peaks ( $\text{Ar}^+$ ) auf 1 gesetzt wird. Da sich der Ionisationsquerschnitt mit der Elektronenenergie ändert, werden die Spektren anschließend mit den Werten für  $\sigma^+$  gewichtet. Der Count der Ionen geht direkt proportional in den Ionisierungsquerschnitt  $\sigma^+$  ein. Tabelle 4.1 zeigt einen Auszug der Ionisierungsquerschnitte von Argon aus [2].

Durch die begrenzte Zahl der Kanäle des MCA ergibt sich eine Unsicherheit

$$\Delta t_{\text{MCA}} = \frac{4\mu\text{s}}{4096} = 0.977 \text{ ns}, \quad (4.1)$$

die sich auf eine Massenunsicherheit umrechnen lässt. Dafür muss die Fehlerfortpflanzung der Transformationsfunktion berücksichtigt werden:

$$\Delta m/q = \sqrt{\left(\frac{\partial f_{\text{Trans}}}{\partial t}\right)^2 \Delta t_{\text{MCA}}^2} = 2at\Delta t_{\text{MCA}}. \quad (4.2)$$

$a$  ist dabei der erste Parameter der Transformationsfunktion  $f_{\text{Trans}}$ , der bei einer Elektronenenergie von 100 eV bei einem Argonspektrum  $3.02 \cdot 10^{-6}$  beträgt. Bei einer Flugzeit von  $3.5 \mu\text{s}$  beträgt dann die Unsicherheit der Masse 0.129 u/e. Das bedeutet, dass eine Masse von 40 u/e mit einer Unsicherheit von 0.129 u/e gemessen wird. Die Auflösung ist in der Realität kleiner, da die Peaks nicht unendlich schmal sind und sich über mehrere Kanäle erstrecken.

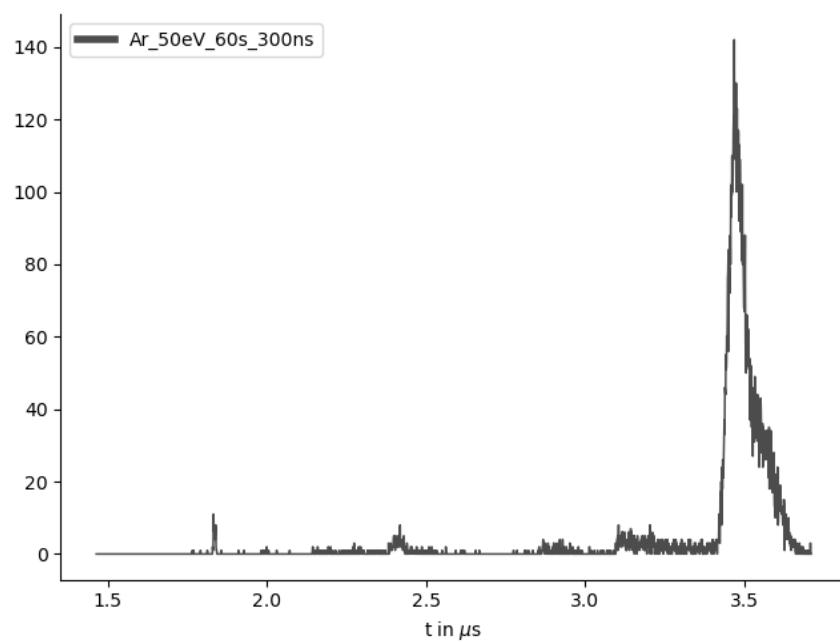
### 4.1.3. Extraktionsverzögerung

Die Verzögerung der Extraktion bei der DETOF-Methode ermöglicht schärfere Flugzeitpeaks. Für die bisherige Auswertung wurde eine tatsächliche Extraktionsverzögerung von etwa 300 ns verwendet. Das geht aus den Signalen hervor (Abbildung 3.9). Besonders bei niedrigen Energien sind die Peaks sehr breit und unsymmetrisch. Eine Verdopplung der Extraktionszeit auf 600 ns macht die Peaks deutlich schärfer und verbessert so auch

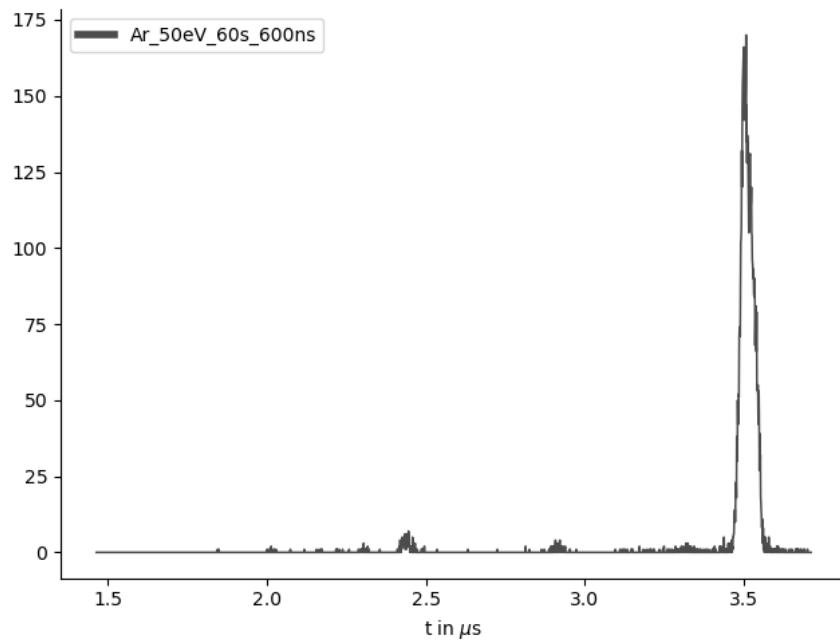
die darstellbare Auflösung. Abbildung 4.3 zeigt die Flugzeitspektren von Argon bei 50 eV mit einer Extraktionsverzögerung von 300 ns und 600 ns. Eine weitere Verlängerung der Extraktionsverzögerung hat nicht denselben Effekt. Aufgrund der deutlichen Verbesserung sind folgende Spektren mit 600 ns Verzögerung aufgenommen worden.

#### 4.1.4. Analyse und Vergleich der Ergebnisse

Abbildung 4.4 zeigt das Spektrum aus Abbildung 4.1 nach Anwendung der Transformationsfunktion und Normalisierung. Die Peaks der ein- bis vierfach geladenen Argonionen sind in den Spektren gut zu erkennen. Außerdem sind einige weitere Peaks mit Fragmenten von Wasser, Kohlenstoff und atmosphärischen Gasen sichtbar. Diese werden im nächsten Abschnitt besprochen. Die Spektren zeigen auch, dass erst beim Erreichen einer bestimmten Elektronenenergie Mehrfachionisationsprozesse stattfinden können. Die Wirkungsquerschnitte für die Mehrfachionisationen sind zwar deutlich kleiner als für die DI, dennoch nimmt der Anteil der DI als Folge mit steigender Elektronenenergie ab. Dass dieser Effekt sichtbar ist, zeigt, dass die Ionisation in der Anlage erfolgreich unter Einzelstoßbedingungen stattfindet.



(a) Argon bei 50 eV Elektronenenergie mit 300 ns Extraktionsverzögerung



(b) Argon bei 50 eV Elektronenenergie mit 600 ns Extraktionsverzögerung

Abbildung 4.3.: Flugzeitspektren von Argon bei 50 eV mit unterschiedlichen Extraktionsverzögerungen.

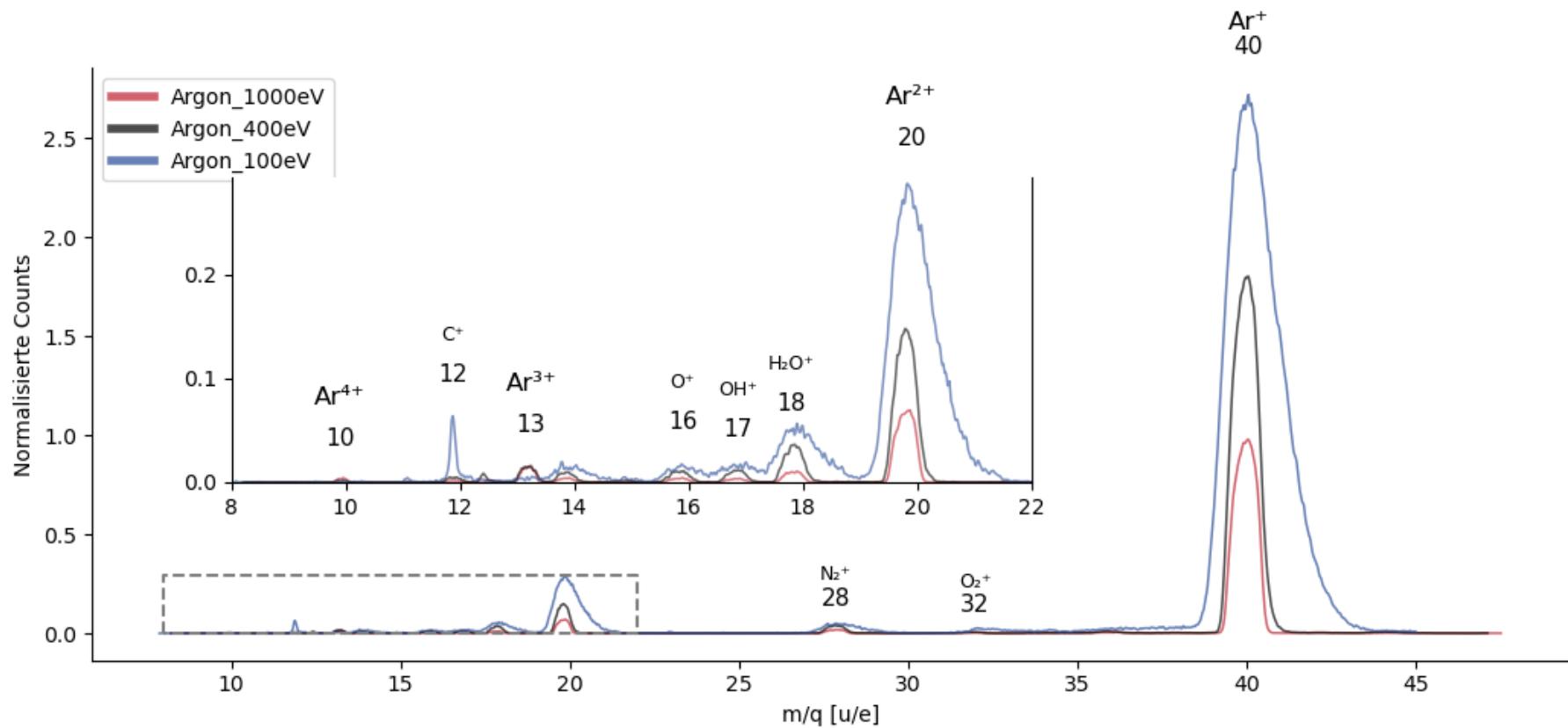


Abbildung 4.4.: Masse-zu-Ladungsspektrum von Argon bei Elektronenenergien von 100, 400 und 1000 eV. Die Messungen sind jeweils über 30 Minuten entstanden. Die Spektren wurden normalisiert und sind mit den Werten aus 4.1 gewichtet dargestellt. Außerdem wurden sie mit einem gaußschen 1D-Filter ( $\sigma = 1$ ) leicht geglättet, um sie besser vergleichen zu können.

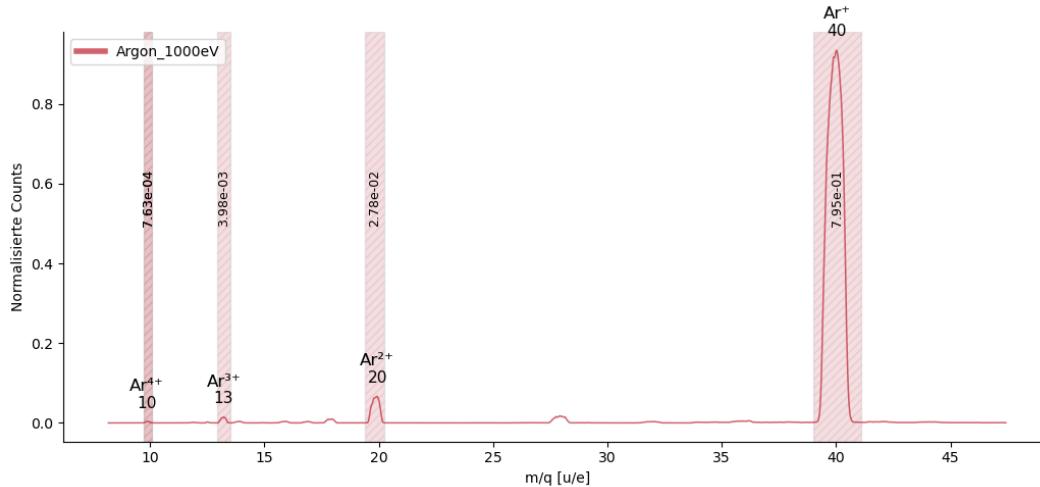


Abbildung 4.5.: Integration eines gewichteten Argonspektrums bei 1000 eV.

Obwohl die Werte für die Ionisierungsquerschnitte aufgrund der defekten Kanone nicht direkt ermittelt werden können, soll anhand der relativen Häufigkeiten der Ionen eine qualitative Aussage über die relativen Ionisierungsquerschnitte getroffen werden. Das bedeutet, dass das Verhältnis  $\sigma^+/\sigma^{2+}$  dem Verhältnis der Flächen  $A(\text{Ar}^+)/A(\text{Ar}^{2+})$  entsprechen sollte. Dies kann mit einem direkten Vergleich mit den Werten aus 4.1 überprüft werden. Abbildung 4.5 zeigt die Grenzen der Integration und die Bestimmung der Verhältnisse. Für einen einfachen Vergleich wurde die Fläche des  $\text{Ar}^+$ -Peaks auf 0.795 gesetzt, dem entsprechenden Querschnitt aus Tab. 4.1. In Tabelle 4.2 sind die normierten Werte der Ionen und die prozentualen Abweichungen zu den Werten von Straub et al. [2] angegeben. Es ist zu erkennen, dass die Werte für die ein- und zweifach geladenen Ionen besser übereinstimmen, während die Werte für die dreifach und vierfach geladenen Ionen größere prozentuale Abweichungen haben. Dies ist vermutlich auf die geringe Anzahl an Ionen zurückzuführen, die bei höheren Energien entstehen. Insgesamt zeigt die qualitative Auswertung, dass die Anlage erfolgreich arbeitet, da die relativen Häufigkeiten der Ionen den Erwartungen in etwa entsprechen.

Tabelle 4.1.: Auszug der Ionisierungsquerschnitte von Argon aus Straub et al. [2]. Beim Summieren der einzelnen Querschnitte zum totalen Querschnitt werden die Werte entsprechend der Ladung gewichtet:  $\sigma_{\text{total}} = \sigma^+ + 2\sigma^{2+} + 3\sigma^{3+} + 4\sigma^{4+}$ .

Energie (eV)	$\sigma^+$ ( $10^{-16}$ cm $^2$ )	$\sigma^{2+}$ ( $10^{-17}$ cm $^2$ )	$\sigma^{3+}$ ( $10^{-19}$ cm $^2$ )	$\sigma^{4+}$ ( $10^{-19}$ cm $^2$ )	$\sigma_{\text{total}}$ ( $10^{-16}$ cm $^2$ )
50	2.70	0.128			2.73
100	2.64	1.89	1.03		3.02
400	1.51	0.872	6.32	0.44	1.71
1000	0.795	0.374	6.57	1.32	0.895

Tabelle 4.2.: Normierte Anzahl von Ionen dargestellt wie in Tab. 4.1. In Klammern sind die prozentualen Abweichungen zu den Werten von Straub et al. [2] angegeben.

Energie (eV)	normierte Anzahl von Ionen				gew. Summe (1)
	$Ar^+$ (1)	$Ar^{2+}$ ( $10^{-1}$ )	$Ar^{3+}$ ( $10^{-3}$ )	$Ar^{4+}$ ( $10^{-3}$ )	
50	2.7	0.206 (60.9 %)			2.41 (11.7 %)
100	2.64	1.42 (24.9 %)	4.04 (292.2 %)		2.94 (2.6 %)
400	1.51	0.602 (31.0 %)	4.62 (26.9 %)	0 (100 %)	1.64 (4.1 %)
1000	0.795	0.278 (25.7 %)	3.98 (39.4 %)	0.763 (42.2 %)	0.86 (3.9 %)

## 4.2. Restgasspektrum

Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung des Massenspektrometers ist die Aufnahme eines Restgasspektrums. Hierbei wird kein Gas in die Kammer eingelassen und lediglich der atmosphärische Hintergrund in der Kammer gemessen. Dieser besteht aus verschiedenen Restgasen, die durch die Elektronenstoßionisation genauso ionisiert werden können. In einem Vakuum erwartet man vor allem Rückstände von Wassermolekülen sowie stabiler Kohlenstoffverbindungen, die bei der Vakuumbildung aus den Wänden der Kammer gelöst werden, als auch Reste von Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft. Außerdem können besonders leichte Gase, hier vor allem Wasserstoff, übrig bleiben, da sie besonders flüchtig sind und die Vakuumpumpen sie weniger effektiv entfernen können. Es ist zusätzlich praktisch die Restgasverteilung zu kennen, um sie bei der Auswertung von Messungen berücksichtigen zu können. Aufgrund der geringen Dichte und damit niedrigem Ionisierungsquerschnitt muss diese Messung lange durchgeführt werden.

Wie bereits bei der Kalibrationsmessung muss das Massenspektrum transformiert werden, um die Masse-zu-Ladungsverhältnisse der Ionen zu bestimmen. Dafür wird für einige der Peaks anhand von den Erwartungen eine Annahme getroffen, welchem Verhältnis sie entsprechen könnten. Für die Identifikation der Ionen wurde angenommen, dass der größte Peak ionisierten Wassermolekülen entspricht und der erste Peak ionisiertem Wasserstoff. Das resultierende, skalierte Restgasspektrum ist in Abb. 4.6 dargestellt.

Wie erwartet können die größten Peaks auf ionisierte Wassermoleküle sowie Wasserstoff zurückgeführt werden. Auch die Peaks von molekularem Stickstoff, Sauerstoff und vermutlich Kohlenstoffdioxid sind gut zu erkennen. Die Struktur und Übereinstimmung des Restgasspektrums zeigen, dass die Anlage korrekt funktioniert und zur Identifikation von Produktionen nutzbar ist. Außerdem ist zu erkennen, dass Massendifferenzen von 1  $u$  im Bereich leichter Ionen aufgelöst werden können.

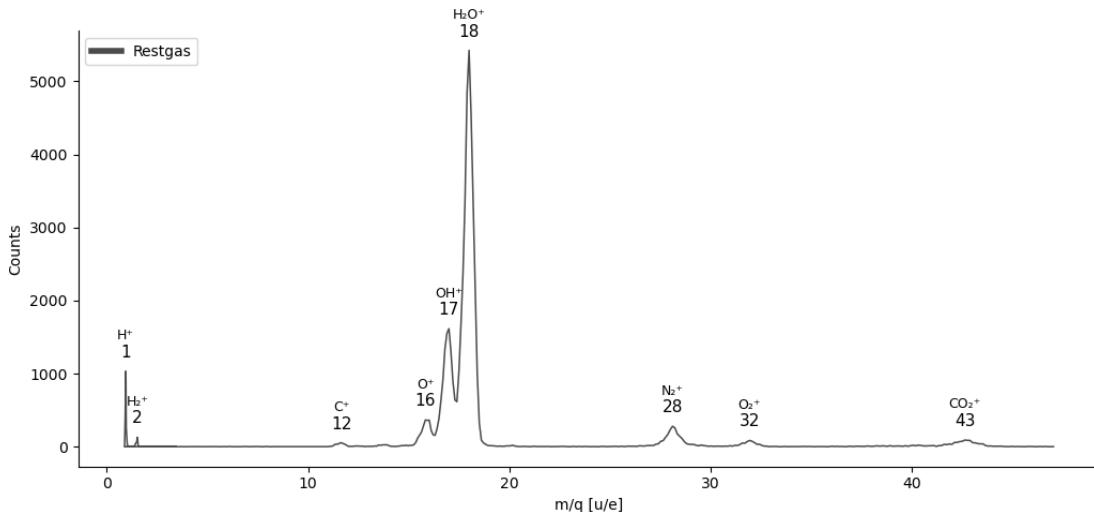


Abbildung 4.6.: Masse-zu-Ladungsspektrum der Restgase nach Transformation aus einem Flugzeitspektrum. Die Messung ist über mehrere Stunden entstanden.

### 4.3. Auswertung der Positionsdaten

Anhand der vom Detektor aufgenommenen Positionsdaten der Ionen können Rückschlüsse auf den Entstehungsort der Ionen gezogen werden. Abbildung 4.7 zeigt einen Plot dieser Daten für eine Messung mit Argonionen. Es ist zu erkennen, dass die Ionen, wie erwartet, entlang eines horizontalen Streifens entstehen, der seitlich abgeschnitten ist. Die Ionen wurden durch das 2 cm große Loch in der Deckenplatte des Beschleunigungskondensators auf den Detektor geschossen. Deshalb ist das Abbild des Elektronenstrahls seitlich begrenzt. Die Entstehungsorte der Ionen sind offensichtlich stark mit dem Strahl verbunden, was zeigt, dass die Ionen entlang des Strahls entstehen und nicht wesentlich abgelenkt werden oder aus anderen Quellen stammen.

#### 4.3.1. Anomalien

Auffällig sind jedoch die Überhöhungen an den seitlichen Rändern des Strahls, die in Abbildung 4.8 besonders deutlich zu erkennen sind. Außerdem ist die Länge des Abbilds von 28 mm unvorhergesehen. Bei geraden Flugbahnen der Ionen würde ein Abbild von etwa 20 mm Länge erwartet werden, entsprechend dem Loch in der Deckenplatte. Anders als bei einem Ionenstrahl, bei dem die Coloumbabstößung eine Aufweitung bewirkt, sollte

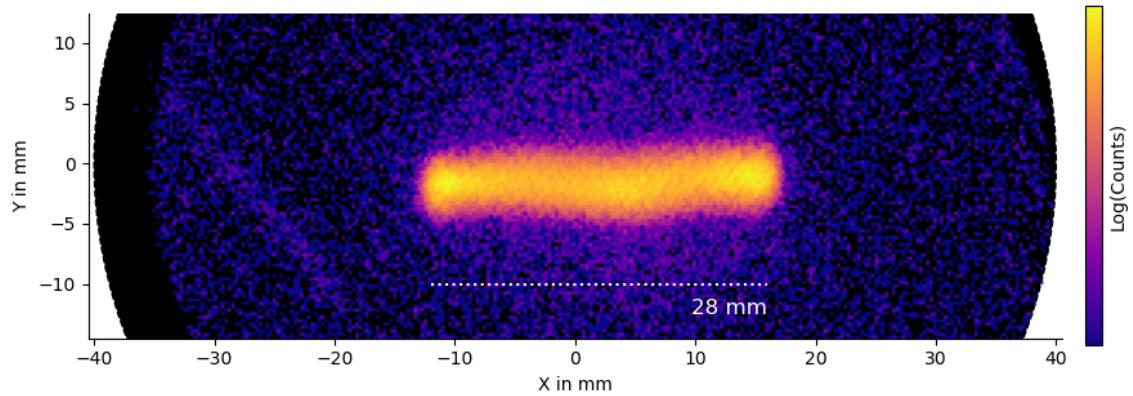


Abbildung 4.7.: Positionsbestimmung der detektierten Teilchen auf dem Detektor zeigt den Strahl bei einer Elektronenenergie 100 eV auf dem Detektor. Die Anzahl der Treffer in einem Pixel wird logarithmisch skaliert von den Farben angegeben. Da der Detektor schief verbaut ist, wurde das Bild im Nachhinein gedreht. Das Abbild des Strahls ist seitlich begrenzt, da die Ionen durch das 2 cm große Loch in der Deckenplatte auf den Detektor gelangen. Die geometrische Größe des Detektors ist in Schwarz eingezeichnet.

kein solcher Effekt unter der Einzelstoßbedingung auftreten. Dennoch ist es statistisch möglich, dass mehrere Ionen gleichzeitig extrahiert werden, auch wenn es im Mittel nur ein Ion ist. Das könnte für die Verbreiterung des Strahls und für die Erhöhung an den Seiten verantwortlich sein. Außerdem kann die thermische Bewegung der Gasteilchen das Abbild des Strahls verschwimmen lassen, sodass dieser breiter erscheint. Beide dieser Effekte sollen mit einer Simulation der Ionenoptik überprüft werden. Die leichte Wölbung des Strahls war während des Experiments konstant und kann nur auf eine Ungenauigkeit der vom Detektor ermittelten Positionen zurückgeführt werden.

### 4.3.2. Ermittlung des Elektronenstrahlprofils

Die Positionen der detektierten Ionen auf dem Detektor können genutzt werden, um das Strahlprofil, also die räumliche Verteilung der Teilchen in einem Schnitt des Strahls, zu bestimmen. Um das Strahlprofil über die ganze abgebildete Länge zu mitteln, wird Daten-BINNING genutzt. Das bedeutet, dass für jede y-Koordinate in einem BIN die Counts aller detektierten Ionen aufsummiert werden. Das Ergebnis ist ein Histogramm, das die räumliche Verteilung der Elektronen entlang der y-Achse zeigt. Es ist in Abb. 4.9 dargestellt. Für das Profil des Strahls wird eine Gauß-Verteilung erwartet, da thermische Effekte und Beugung die Position der Elektronen zufällig beeinflussen. Mit einem Fit der Daten mit

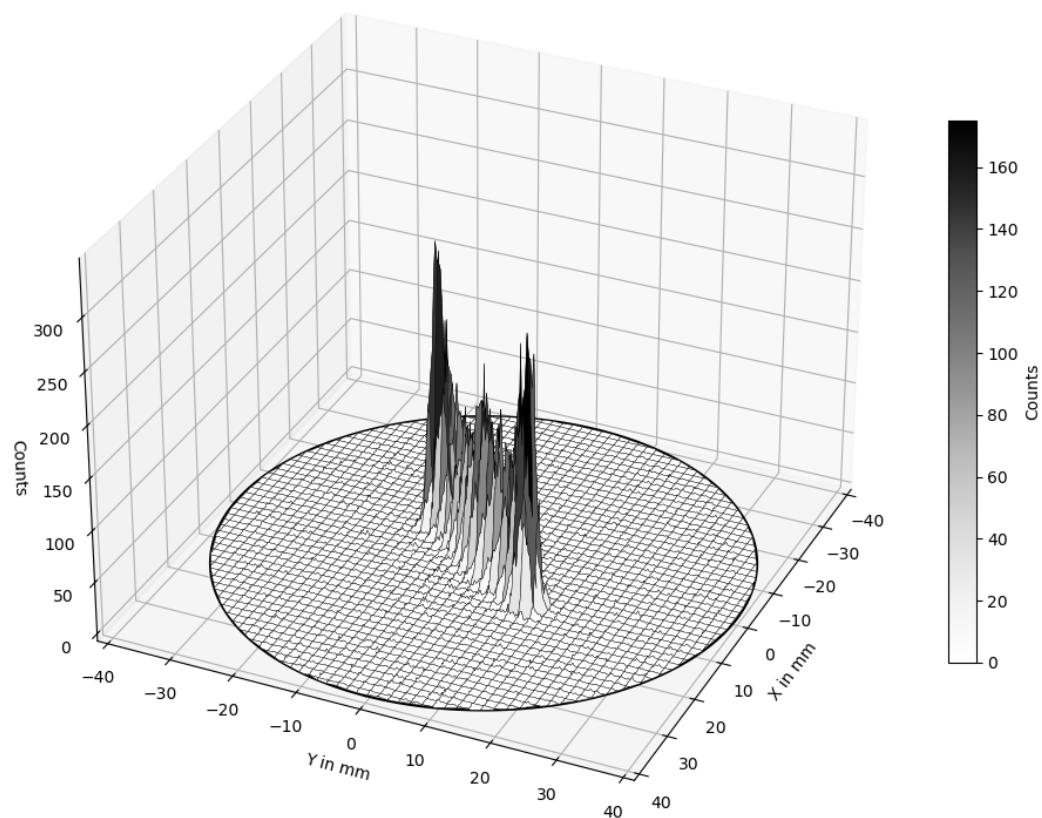


Abbildung 4.8.: Dreidimensionales Abbild des Strahls auf dem Detektor. Die Anzahl der Treffer ist absolut dargestellt. Die Überhöhungen an den Rändern des Strahls sind gut zu erkennbar. Das Bild zeigt die tatsächliche Ausrichtung des Detektors relativ zum Strahl.

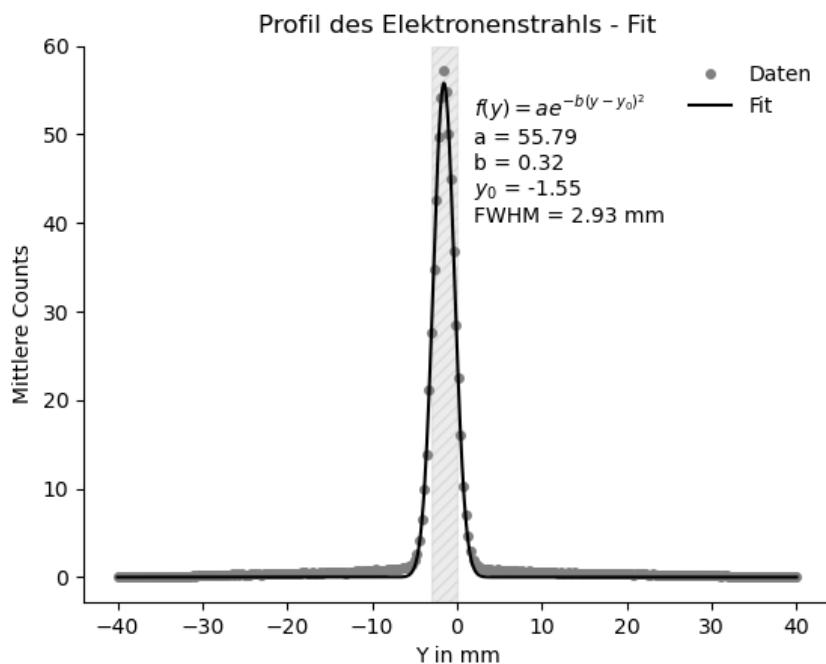


Abbildung 4.9.: Gemitteltes Strahlprofil aus den Positionen der detektierten Ionen. Die Daten wurden mit einem Gaußfit gefüllt, um die Breite des Strahls zu bestimmen. In grau-schraffiert eingezeichnet ist die volle Breite bei halbem Maximum (FWHM) des Strahls abgebildet.

einer Gauß-Funktion kann die Breite des Strahls bestimmt werden. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Abweichung der Daten vom Fit sehr klein ist. Über die Parameter der gefüllten Funktion kann die volle Breite bei halbem Maximum (FWHM) des Strahls bestimmt werden. Sie beträgt 2.93 mm bei 100 eV. Obwohl diese Strahlbreite in die vom Hersteller angegebene Fleckgröße von 5 mm passt, ist sie wahrscheinlich, ähnlich wie die horizontale Länge des Strahls, tatsächlich kleiner. Wenn man annimmt, dass die Vergrößerung entlang der y-Achse ähnlich der entlang der x-Achse ist, sollte der Strahl eine FWHM von etwa 2 mm aufweisen.

# 5

# Simulation der Ionenoptik

Eine Simulation der Ionenoptik des Massenspektrometers ist sinnvoll, um die Messergebnisse zu überprüfen, die Genauigkeit des Massenspektrometers zu bestimmen und Optimierungsansätze herauszuarbeiten. Dafür wird das Programm SIMION genutzt, das die Bewegung von geladenen Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern simulieren kann. Im Vergleich zu anderen Programmen ist SIMION besonders geeignet, da es auf Ionen- und Elektronenoptik spezialisiert ist und die Möglichkeit bietet, die Simulationen mit geringem Aufwand mit eigenen Programmen zu erweitern. Im Folgenden soll die Methodik der Simulation und die Limitationen erläutert werden und im Anschluss die Ergebnisse der Simulationen präsentiert werden.

## 5.1. Methodik und Limitation

Bei SIMION liegt die numerische Lösung der Laplace-Gleichung (5.1) für das elektrische Potential  $\Phi$  in einem gegebenen Raum [16] im Mittelpunkt.

$$\nabla^2 \Phi = 0. \quad (5.1)$$

Um diese partielle Differentialgleichung zu lösen, nutzt das Programm finite Differenzverfahren (FDM), mit denen eine Ableitung über die Differenz zweier benachbarter Punkte approximiert wird. Dafür muss der Raum diskretisiert, also in ein Gitter aus Punkten aufgeteilt werden. Dabei ist es möglich, mehrere Gitter mit verschiedenen Auflösungen zu definieren und diese innerhalb einer Simulation zu nutzen. Damit die iterative Lösung der Laplace-Gleichung schnell konvergiert, wird Überrelaxation verwendet. Statt bei jeder Iteration exakt nach der FDM zu aktualisieren, wird eine gewichtete Mischung aus der neuen und alten Lösung genommen. Um das Potential eines Gitters in jedem Punkt errechnen zu können, werden als Randbedingungen vom Nutzer definierte Elektroden und die Ränder der Simulation verwendet. Unterschieden wird dabei zwischen Dirichlet- und Neumann-

Randbedingungen:

- Dirichlet-Randbedingungen: Das Potential an der Elektrode ist auf einen vom Nutzer angegebenen Wert festgelegt.
- Neumann-Randbedingungen: Die Ableitung des Potentials entlang der normalen Richtung zum Rand fest wird festgelegt. In SIMION wird  $\frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0$  gesetzt, was bedeutet, dass das elektrische Feld am Rand keine normale Komponente hat.

Aufgrund der Neumann-Randbedingungen spiegelt sich das Feld an der Grenze. Dadurch verhält es sich so, als ob der Simulationsbereich künstlich erweitert würde, ohne dass sich Ladungen oder Potentiale jenseits des Rands befinden. Dies verhindert abrupte Feldänderungen an der Grenze und sorgt dafür, dass das Feld innerhalb des Simulationsbereichs realistisch bleibt. Das elektrische Feld  $E$  kann dann mit dem errechneten Potential an jedem Ort bestimmt werden, um die Beschleunigung der Lorentzkraft auf geladene Teilchen zu ermitteln. Für die Iteration der Trajektorien wird ein Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung angewandt. Die zeitliche Schrittweite ist dabei variabel. In einer Simulation werden vom Nutzer definierte Teilchen nacheinander in das Feld gesetzt und ihre Trajektorie berechnet.

Limitierend ist allgemein, dass die Teilchen dabei standardmäßig selbst nicht das Potential beeinflussen. Das bedeutet, dass sie auch nicht miteinander wechselwirken können und keine Raumladungseffekte berücksichtigt werden. Da innerhalb dieser Arbeit aber unter Einzelstoßbedingungen gearbeitet wird, ist das nicht relevant. Es gibt allerdings die Möglichkeit eine vereinfachte Coloumbabstoßung zwischen Teilchen zusätzlich zu simulieren auf Kosten der Rechenzeit. Angenommen wird auch, dass die Felder statisch sind und somit werden zeitabhängige Effekte, wie das Induktionsgesetz, nicht berücksichtigt. Es ist aber trotzdem möglich, die Felder in Abhängigkeit der Zeit mit eigener Programmierung zu verändern.

## 5.2. Modellierung und Konfiguration

Um die Ionenoptik der derzeit verwendeten Geometrie zu untersuchen, muss dieser akkurat modelliert werden. Anhand der originalen Designdateien des Plattenkondensators konnte eine vereinfachte Geometrie in SIMION erstellt werden. Die Elektroden wurden zweidimensional modelliert und dann mit Zylindersymmetrie auf 3D erweitert. Abbildung 5.1 zeigt das Modell des Massenspektrometers in SIMION. Zunächst wurden die derzeitigen



Abbildung 5.1.: Modell des Massenspektrometers in SIMION. Die Elektroden sind in Beige dargestellt, die Flugbahnen der Ionen in Rot. Dargestellt ist die Geometrie einer Flugstrecke von 410 mm.

Maße der Anlage eingesetzt, anhand der Simulation soll aber der Abstand des Detektors variiert werden. Auf der Bodenplatte (in der Simulation links) wird ein positives Potential von mehreren Kilovolt angelegt, während die Deckenplatte und Einzellinse auf Masse (0 V) liegt. Genauso wie im Experiment wird die Linse vorerst nicht verwendet. Der Detektor (in der Simulation rechts) bekommt ein Potential von -2500 V, ähnlich dem in der Anlage.

### 5.2.1. Initialisierung der Ionen

Die Interaktion der Elektronen mit dem Neutralgas wird in der Simulation nicht berücksichtigt. Stattdessen werden die Ionen im Pfad des Elektronenstrahls erschaffen, also in einem Streifen parallel zu den Platten. Um die räumliche Ausdehnung des Strahls zu berücksichtigen und, wie auch im Experiment zu beobachten, eine Verteilung der Flugstrecken der Ionen zu erhalten, wird das in der Auswertung des Strahlprofils bestimmte Profil des Elektronenstrahls genutzt. Die Ionen werden dann mit einer FWHM von 1.95 mm um die Linie des Strahls gauß-verteilt. Da das Experiment von der Einzelstoßbedingung ausgeht, kann ein Ion nach dem Anderen simuliert werden und die Wechselwirkung zwischen Ionen vernachlässigt werden. Die Art der Teilchen sowie ihre Häufigkeitsverteilung, können mit einem .FLY2-File definiert werden. Auch die räumliche Verteilung des Strahls wurde hierüber implementiert. Die verwendete Datei ist im Anhang A.4 zu finden. Für die kinetische Energie der Teilchen wird 1/40 eV aufgrund thermischen Bewegung angenommen. Dieser Wert ergibt sich, wenn man eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die kinetische Energie der Ionen annimmt und die Temperatur der Ionen auf 300 K (Raumtemperatur) setzt:

$$\langle E_{\text{Kin}} \rangle = \frac{3}{2} k_{\text{B}} T_{\text{Raum}} \approx \frac{1}{25} \text{ eV.} \quad (5.2)$$

### 5.2.2. Extraktion der Ionen

Die Extraktion der Ionen erfolgt durch die Anlegung eines elektrischen Feldes zwischen den Platten, analog zum Experiment. Damit der Vergleich so präzise wie möglich ist, wird das Potential auf der Bodenplatte zeitabhängig verändert. Dabei wird die Spannung von 0 auf 5000 V mit einer linearen Rampe in 50 ns erhöht, nachdem die Extraktionsverzögerung abgewartet wurde. Die Zeitabhängigkeit wurde dem Signalverlauf (dargestellt in 3.9) entnommen. Die Ionen werden dann in einem Zeitfenster von 4  $\mu$ s extrahiert. Um das zeitabhängige Potential umzusetzen, wird ein WORKBENCH-File genutzt, das die Spannung in Abhängigkeit der Zeit definiert. In SIMION können Potentiale angepasst werden, ohne das gesamte Potential-Array neu berechnen zu müssen. Dies ist möglich, da die Potentiale durch eine Überlagerung von Spannungen auf bereits existierenden Elektroden definiert sind.

## 5.3. Vergleich der Simulation mit dem Experiment

Um dieselben Informationen aus der Simulation zu gewinnen, wie sie auch im Experiment vom Detektor aufgenommen werden, werden Flugzeit und Position jedes Teilchens zum Auftreffpunkt aufgezeichnet. Diese können dann mit denselben Methoden wie die experimentellen Daten ausgewertet werden. Im Folgenden werden verschiedene Simulationen durchgeführt, um die Ionenoptik zu untersuchen. Dafür sollen zunächst die Ergebnisse aus dem Experiment nachsimuliert werden, um die Genauigkeit der Simulation zu überprüfen.

Implementiert man eine Ionenverteilung ähnlich der in der Auswertung des Restgasspektrums bestimmten, kann man ein vergleichbares Flugzeitspektrum aus simulierten Daten generieren. Abbildung 5.2 zeigt ein solches Ergebnis. Die Flugzeitverteilung der Ionen ist ähnlich der im Experiment beobachteten. Die zeitliche Abweichung der simulierten Peaks zu den echten Daten beträgt weniger als 100 ns und kommt wahrscheinlich durch die vereinfachte lineare Umsetzung der kapazitiven Beschleunigungsplatte zustande. In der Simulation wird bestätigt, dass die Ionen in einem Zeitfenster von 4  $\mu$ s extrahiert werden. Die Peaks sind schärfer als im Experiment und es ist deutlich weniger Rauschen vorhanden. Das liegt daran, dass die Simulation keine Störeffekte berücksichtigt und der Detektor idealisiert ist. Dass das Ergebnis kein Linienspektrum ist, liegt daran, dass der Strahl als räumlich ausgedehnt simuliert wird.

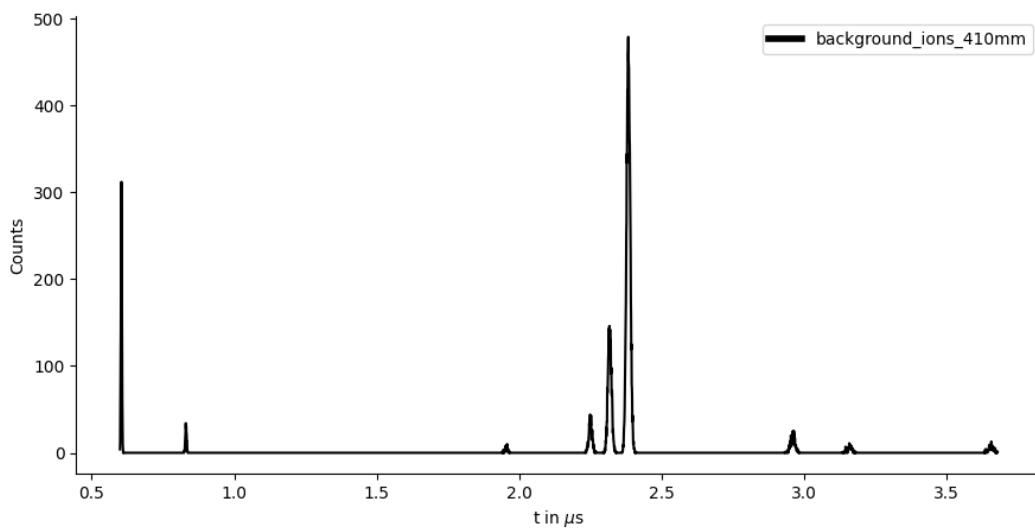


Abbildung 5.2.: Ein simuliertes Restgasspektrum, die Ionenverteilung wurde anhand der Auswertung des Restgasspektrums gesetzt.

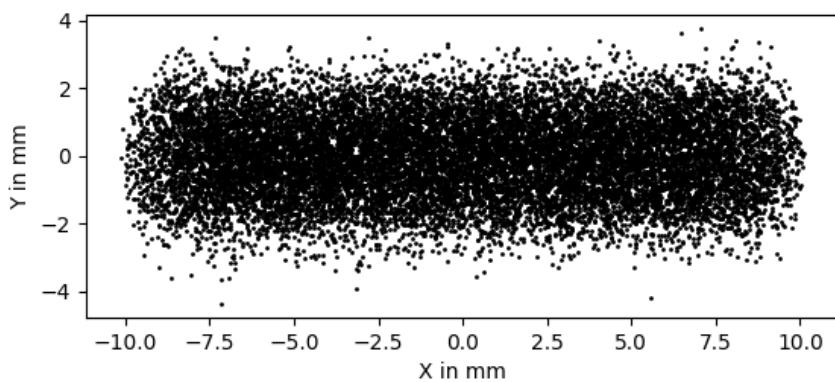


Abbildung 5.3.: Die Position der Ionen auf dem Detektor als Streudiagramm ohne Diskretisierung.

Nicht nur die Flugzeit, sondern auch die räumliche Verteilung der Ionen kann mit der Simulation überprüft werden. Dafür wird die Position der Ionen beim Auftreffen auf den Detektor aufgezeichnet. Abbildung 5.3 zeigt ein Streudiagramm der Orte. Da anders als in der Realität keine Auflösungsbegrenzung durch den Detektor existiert, ist die räumliche Auflösung der Punkte lediglich durch die Genauigkeit der Darstellung in SIMION begrenzt.

Um vergleichbare Daten zu erhalten, wird der Ort diskretisiert. Die Detektorfläche wird in 280 x 280 Pixel unterteilt und in Abbildung 5.4, wie auch in der Auswertung, dargestellt.

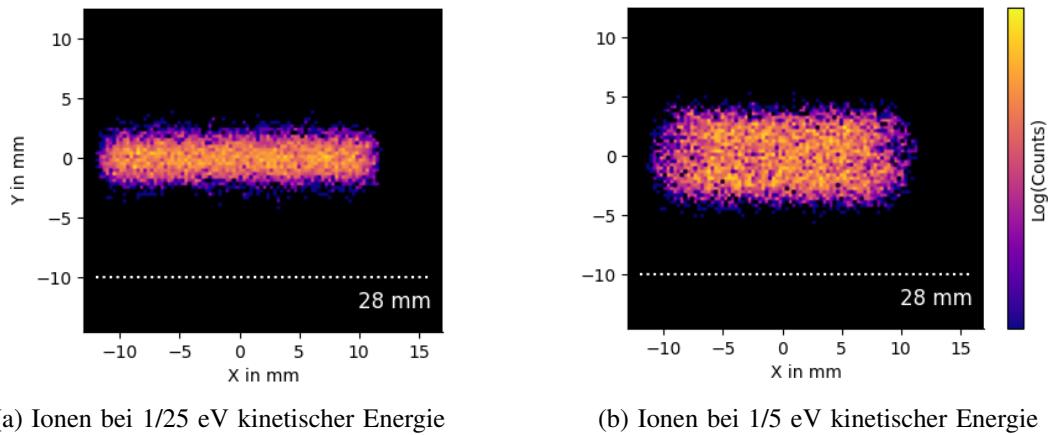
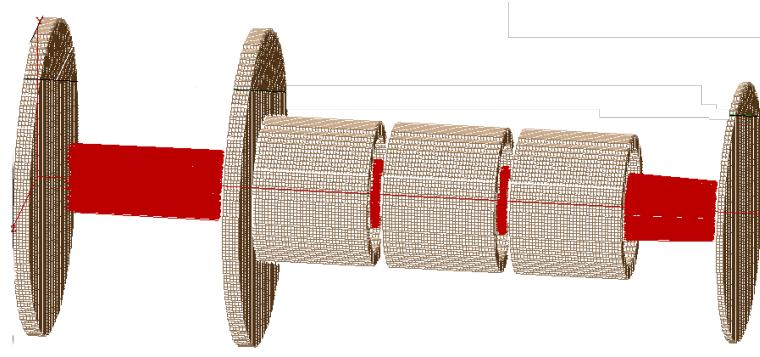


Abbildung 5.4.: Logarithmisches Abbild des simulierten Strahls auf dem Detektor bei unterschiedlichen kinetischen Energien. Die Länge des tatsächlichen Strahls ist als Vergleich eingezeichnet. Die Bilder sind deutlich weniger gesättigt, da nicht annähernd so viele Ionen simuliert wurden, wie im Experiment über einen längeren Zeitraum gesammelt wurden. Einen Hintergrund wie im Experiment gibt es in der Simulation nicht.

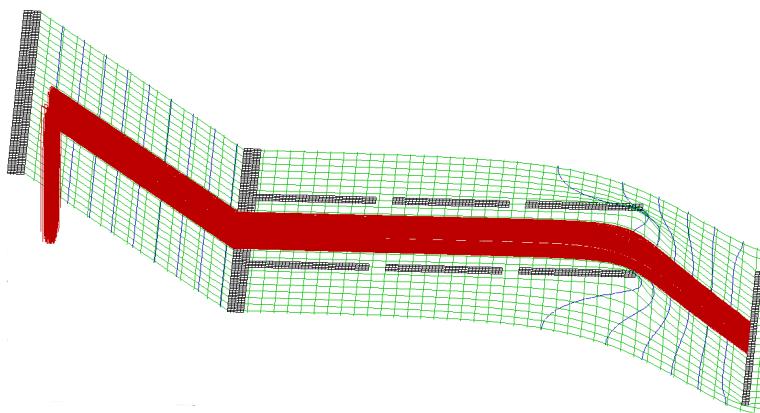
Auffällig ist, dass die Ionen in der Simulation einen kürzeren Streifen einnehmen als im Experiment. Die Länge des Abbilds des simulierten Strahls ist mit etwa 24 mm kürzer als der 28 mm lange Streifen aus dem Experiment. Eine Überhöhung an den Rändern des Strahls ist in der Simulation nicht zu erkennen.

Die Aufweitung des Strahls ist mit der thermischen Bewegung der Ionen zu erklären. Um diesen Zusammenhang sichtbar zu machen, sind in Abbildung 5.4 die Auftrefforte der Ionen bei unterschiedlichen kinetischen Energien dargestellt. Erhöht man die kinetische Energie der Teilchen sieht man, dass das Abbild des Strahls deutlich breiter, nicht aber viel länger wird (Abb. 5.4b). Die Länge von 28 mm wird nicht erreicht. Beim Vergleich mit den Dimensionen aus der Auswertung ist eindeutig, dass die Annahme von 1/25 eV deutlich näher an den experimentellen Daten liegt.

Anhand dieser Vergleiche kann bereits festgestellt werden, dass die Simulation der Ionenoptik in SIMION eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt, auch wenn nicht alle Phänomene abgebildet werden können. Die Simulation kann also genutzt werden, um die Ionenoptik des Massenspektrometers zu untersuchen und Optimierungsansätze zu finden.



(a) Die Trajektorien der Ionen in 3D. Ein konvergenter Strahl ist in Nähe des Detektors (rechts) zu erkennen.



(b) Darstellung der potentiellen Energie in 3D. Das Potential wird vom grünen Gitter dargestellt. Äquipotentiallinien sind in Blau eingezeichnet.

Abbildung 5.5.: Simulation mit verkürzter Flugstrecke. Trajektorien der Ionen sind in Rot dargestellt.

## 5.4. Untersuchung der Ionenoptik

Die folgende Untersuchung der Ionenoptik soll verschiedene Optimierungsansätze für das Massenspektrometer liefern. Dafür wurden geometrische Parameter variiert und die Auswirkungen auf die Flugzeit und die Position der Ionen auf dem Detektor untersucht. Besonders interessant ist der Einfluss der Flugstrecke auf die Flugzeitverteilung. Außerdem soll die Energie-Flugzeit-Korrelation untersucht werden und die Energieauflösung des Massenspektrometers zu bestimmen.

### 5.4.1. Einfluss der Flugstrecke

Alle bisher gezeigten Spektren wurden bei einer gesamten Flugstrecke von etwa 41 cm aufgenommen. Der Abstand des Beschleunigungskondensators ist bei 6 cm festgelegt. Diese Strecke ist fast vollständig in der Flugstrecke inkludiert, da der Elektronenstrahl den Kondensator in der Nähe (6 mm Entfernung) der Bodenplatte durchquert. Um den Einfluss der Flugstrecke zu untersuchen, wurden Simulationen mit 21 cm, etwa der Hälfte der Strecke, durchgeführt. Dafür ist der Detektor um 20 cm verschoben worden. Abbildung 5.5 zeigt die Geometrie sowie das Potential in der Simulation mit der verkürzten Strecke. Es ist zu erkennen, dass der Strahl deutlich auf den Detektor fokussiert wird. Schaut man sich 5.5b an, so sieht man, dass die Einzellinse, die komplett auf Masse liegt, aufgrund der hohen Potentialdifferenz zum Detektor bei -2500 V eine starke Fokussierung der Ionen bewirkt. Dieser Effekt ist sehr viel stärker als bei der größeren Entfernung.

Ein Vergleich der Masse-zu-Ladungsspektren ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Es ist ein deutlicher Unterschied in der Schärfe der Peaks sichtbar. Besonders bei der Auswertung der höhergeladenen Argoniumen sind die Daten der kleineren Geometrie höherwertig. Der TPHC müsste aufgrund der verkürzten Flugzeit auf ein Maximum von  $3 \mu\text{s}$  eingestellt werden. Nicht beachtet wurde hierbei, dass der Fehler bei der Bestimmung der Flugzeit mit dem realen TPHC einen prozentual höheren Einfluss hätte. Die Simulation zeigt, dass eine kürzere Flugstrecke zu einer besseren Auflösung des Massenspektrometers führt. Ein Positionsplot bestätigt den konvergenten Strahl, der auf den Detektor fokussiert wird. Das Abbild des Strahls ist nur noch etwa 20 mm lang. Er ist im Anhang A.2 zu finden.

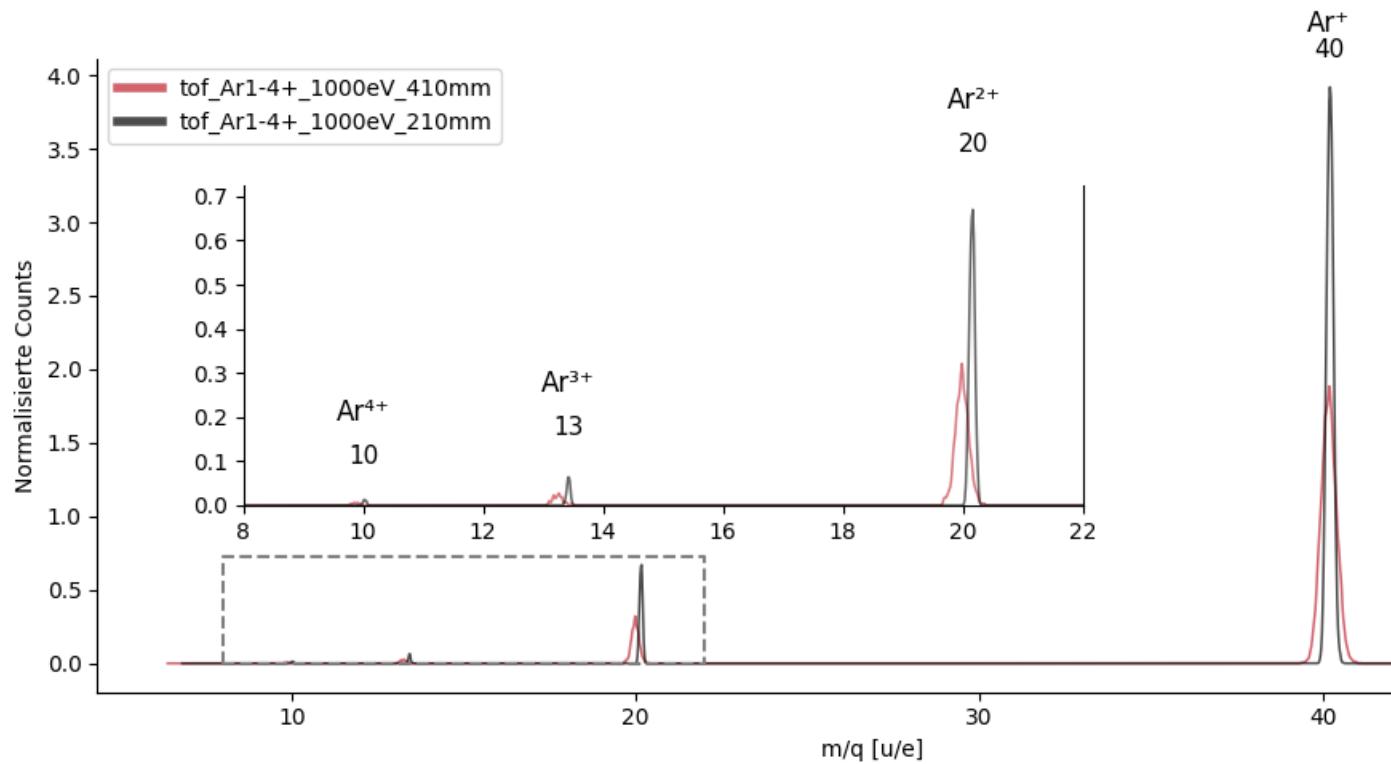


Abbildung 5.6.: Vergleich der Masse-zu-Ladungsspektren bei unterschiedlichen Flugstrecken. In Schwarz wurde die kürzere Distanz dargestellt. Die Flugzeitspektren wurden mit unterschiedlichen Transformationsfunktionen umgerechnet, da die kürzere Distanz die Flugzeit deutlich verkürzt. Die Ionenverteilung entspricht der in der Auswertung bestimmten für Argon bei 1000 eV.

### 5.4.2. Untersuchung der Anomalien

Der im Experiment gefundene Zusammenhang zwischen der eingestellten Elektronenenergie und der Flugzeit der Ionen kann nicht direkt in der Simulation überprüft werden, da die Elektronen selbst nicht simuliert werden. Trifft man die Annahme, dass die überschüssige kinetische Energie der Elektronen auf die Ionen übertragen wird, würde man erwarten in der Simulation einen ähnlichen Zusammenhang zu sehen. Dafür wurden verschiedene Simulationen mit unterschiedlichen kinetischen Energien der Ionen durchgeführt. Nach ausgiebiger Prüfung konnte kein Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der Ionen und der Flugzeit gefunden werden. Die Flugzeit der Ionen ist unabhängig von ihrer kinetischen Energie, mit einer kürzeren Extraktionsverzögerung kann lediglich die Peakbreite verändert werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Verzögerung auf einen anderen Effekt vor der Ionisierung zurückzuführen ist.

Durch die Untersuchung der räumlichen Verteilung der Produktionen wird deutlich, dass ein in der Simulation nicht berücksichtigter Effekt Ursache für die Anomalien im Abbild sein muss. Das bestärkt die Vermutung, dass es zur Wechselwirkung zwischen den Ionen kommt. Wie bereits in 4.3.1 erwähnt, ist es auch bei kontrollierter Produktrate nicht unmöglich, dass innerhalb eines Elektronenpulses mehrere Ionisationsprozesse stattfinden. Die Coloumbabstoßung zwischen den Ionen könnte dann zu einer Aufweitung des Strahls und zu einer Überhöhung am Rand führen. Um diesen Effekt zu untersuchen, müsste eine Simulation mit mehreren Ionen pro Elektronenpuls durchgeführt werden. Wie in 5 erwähnt, ist das in SIMION möglich, aber aufgrund der erhöhten Rechenzeit nur für wenige Ionen sinnvoll. Simulationen mit zwei bis vier Ionen mit verschiedenen Ladungen pro Elektronenpuls zeigen jedoch, dass die Abstoßung der Ionen gegenüber der Beschleunigung auf den Detektor nicht stark genug ist, um die beobachteten Effekte zu erklären. Für einen sichtbaren Effekt müssten die Ladungen der Ionen deutlich höher sein und die Flugzeit um ein Vielfaches länger. Auch dieser Effekt kann also nicht die Ursache für die beobachteten Anomalien sein.

### 5.4.3. Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometer beschreibt, wie gut es in der Lage ist, zwei Ionen mit ähnlicher Masse als getrennte Peaks aufzulösen. Ein hohes Auflösungsvermögen ist besonders wichtig, wenn man Isobare, also Elemente mit nahezu identischen

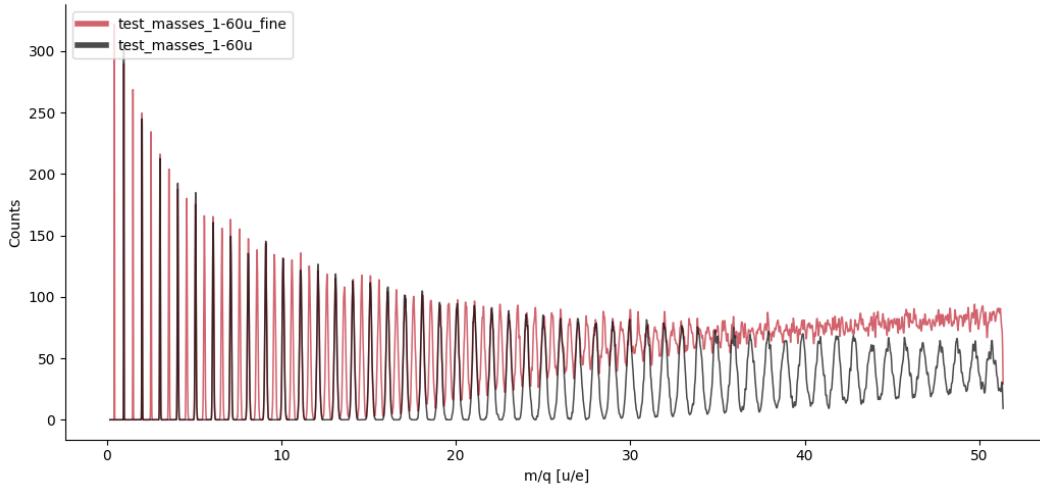


Abbildung 5.7.: Simuliertes Massenspektrum der Massen 1 bis 60  $u$  (einfach geladen) zur Bestimmung des Auflösungsvermögens bei einer Detektordistanz von 41 cm. Alle Spezies sind mit der gleichen Häufigkeit vertreten. In Schwarz sind die Peaks für ganzzahlige Massen, in Rot auch die für die Halbzahligkeiten dargestellt.

Massen, unterscheiden möchte. Für die Untersuchung der meisten Gase in dieser Anlage ist kein besonders hohes Auflösungsvermögen gefordert. Dennoch ist es sinnvoll zu überprüfen, wie hoch das Auflösungsvermögen ist und dieses zu quantifizieren. Mithilfe der Simulation kann das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen bestimmt werden.

Das Auflösungsvermögen ist definiert als

$$R = \frac{m}{\Delta m}, \quad (5.3)$$

wobei  $m$  die mittlere Masse und  $\Delta m$  die FWHM eines Peaks im Massenspektrum ist. Um es zu bestimmen, können in der Simulation Testmassen von 1 bis 60  $u$  in 1  $u$  und 0.5  $u$  Schritten simuliert werden. Diese werden jeweils einfach geladen und ihre Flugzeit aufgezeichnet. Ein Massenspektrum, dargestellt in Abbildung 5.7, ergibt sich nach Transformation der Flugzeitdaten.

Ein Zusammenhang zwischen der Schärfe der Peaks und der Masse ist sofort erkennbar. Mit steigender Masse nimmt die FWHM zu. Die Korrelation kommt daher, dass die prozentuale Massen- und damit auch die Flugzeitdifferenz ähnlicher Ionen mit steigender Masse abnimmt. So entspricht beispielsweise das Verhältnis der Flugzeiten von 1 zu 2  $u$  38 % und das von 29 zu 30  $u$  nur 1.8 % bei einfacher Ladung. Bei höheren Flugzeiten verschmelzen

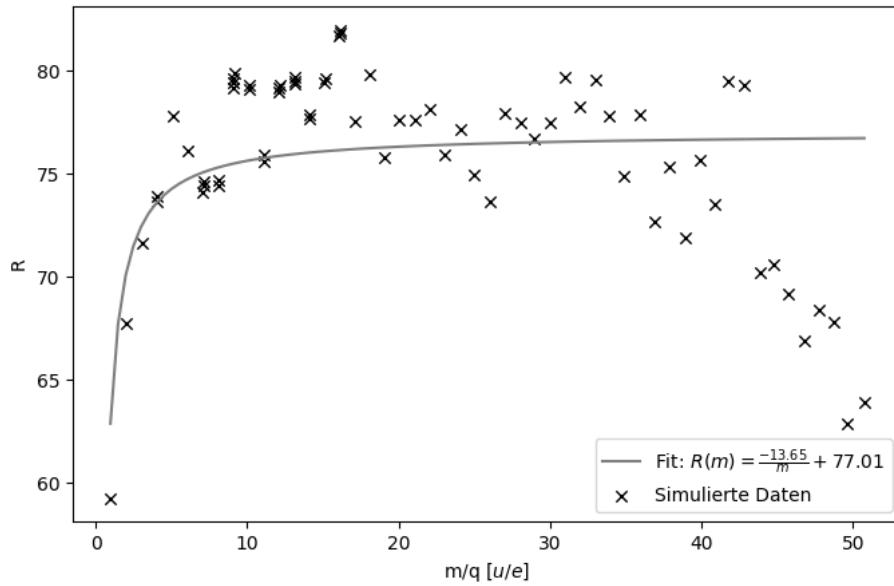


Abbildung 5.8.: Auswertung des Auflösungsvermögens abhängig von der Masse. Die Datenpunkte sind die Verhältnisse der mittleren Massen und der FWHM der Peaks eines simulierten Spektrums.

die Peaks teilweise, sodass eine Identifikation einzelner Häufigkeiten nicht mehr möglich ist. Die Breite der Peaks hängt dabei vor allem von der Breite des Elektronenstrahls ab, da dieser den Entstehungsort der Ionen bestimmt. Auch die Distanz des Detektors hat jedoch einen maßgeblichen Einfluss auf das Auflösungsvermögen. Eine kürzere Flugstrecke und damit Flugzeit führt dazu, dass kleine Geschwindigkeitsunterschiede nicht in signifikante Flugzeitunterschiede umgewandelt werden.

Eine Auswertung des Massenspektrums ist möglich, indem alle Peaks mit einer Gaußfunktion gefittet werden und ihr FWHM errechnet wird. Das Auflösungsvermögen kann dann abhängig von der Masse mit Formel 5.3 ausgerechnet und dargestellt werden. Abbildung 5.8 zeigt das Ergebnis abhängig von der Masse. Anders als erwartet steigt das Auflösungsvermögen zunächst mit steigender Masse, wobei es einem reziproken Verlauf folgt (Fit). Ab einer Masse von etwa 10  $u$  ist es weitestgehend konstant und liegt bei etwa 75. Das bedeutet, dass sich die Masse zweier Peaks um mindestens 1/75 der Masse einer der Peaks unterscheiden muss, damit sie als getrennte Peaks identifiziert werden können. Ab einer Masse von etwa 35  $u$  fällt das Auflösungsvermögen wieder ab. Die Peaks werden hier schneller breiter, als die Massenunterschiede zunehmen. Das Auflösungsvermögen ist also

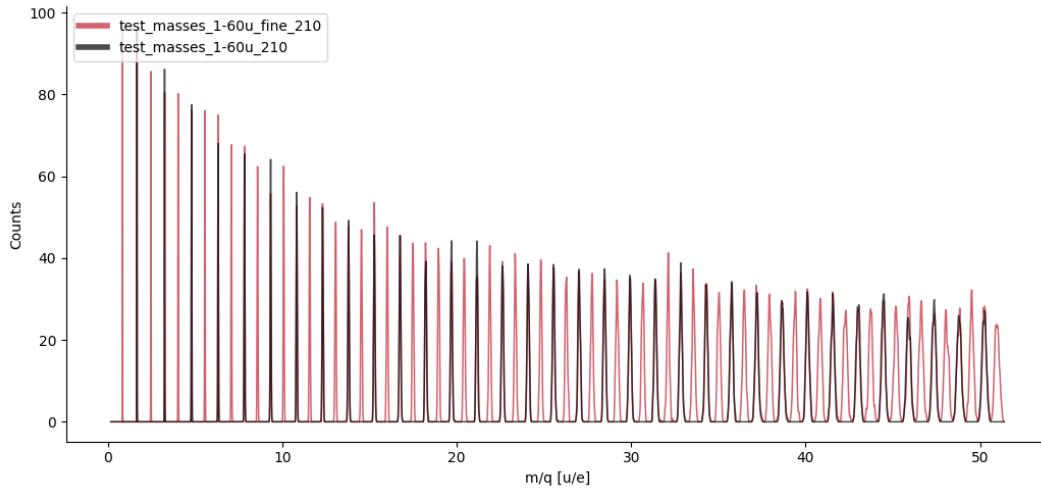


Abbildung 5.9.: Simuliertes Massenspektrum wie in Abbildung 5.7 zur Bestimmung des Auflösungsvermögens bei einer Detektordistanz von 21 cm. Die Peaks sind deutlich schärfer.

nicht konstant, sondern hängt von der Masse der Ionen ab, wobei sein Optimum zwischen 5 und 35  $u$  liegt.

Abbildung 5.9 zeigt das gleiche simulierte Massenspektrum, jedoch bei einer Detektordistanz von 21 cm. Die Peaks sind viel schärfer, sodass auch bei einer Masse von 50  $u$  noch eine Auflösung von über 150 erreicht wird. Das Auflösungsvermögen ist in Abhängigkeit von der Masse in Abbildung 5.10 dargestellt. Der Verlauf ist ähnlich, jedoch ist das Auflösungsvermögen etwa doppelt so hoch und steigt noch bis über 60  $u$  an. Die Veränderung der Flugstrecke hat also einen großen Einfluss auf das Auflösungsvermögen der Anlage.

Vergleicht man die theoretisch mögliche Auflösung mit Werten aus dem Experiment, fällt auf, dass diese wie erwartet schlechter ist. Insgesamt sind die Peaks im Experiment weniger scharf, was auf die Idealisierung der Simulation und die Breite des Strahls zurückzuführen ist. Es ist nicht möglich ein Spektrum wie in Abbildung 5.7 aufzunehmen und direkt zu vergleichen. Der qualitative Verlauf des Auflösungsvermögens bei Auswertung eines Restgasspektrums ist jedoch ähnlich und etwa bei der Hälfte des Wertes.

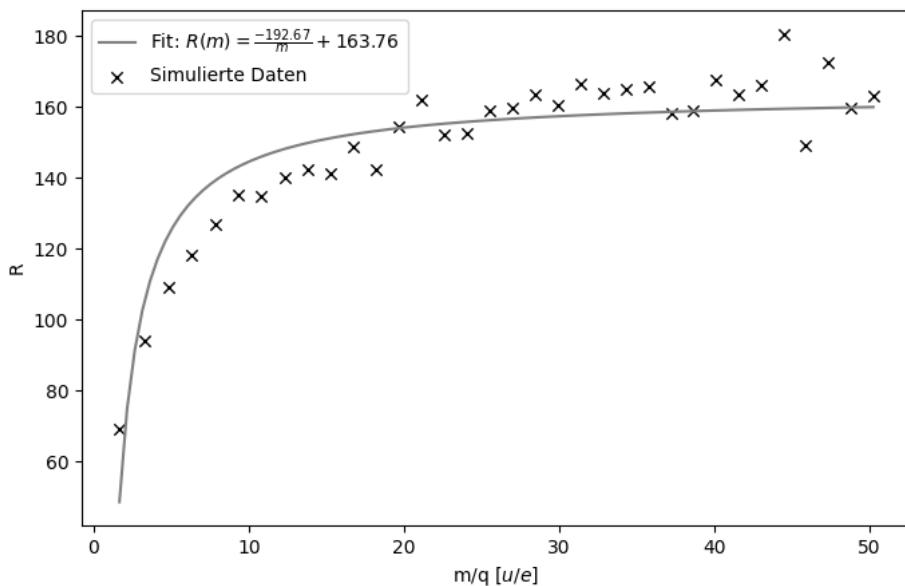


Abbildung 5.10.: Auswertung des Auflösungsvermögens abhängig von der Masse bei einer Detektordistanz von 210 mm.

## 5.5. Diskussion und Ausblick

Obwohl die Anlage mit einer Fehlfunktion der Elektronenkanone nur eingeschränkt genaue Messungen zulässt, können aus den gemessenen Daten einige Informationen in der Auswertung erarbeitet werden. Die Aufnahme von Argonspektrien bei verschiedenen Elektronenenergien hat gezeigt, dass der neue Detektor sowohl zeitlich als auch räumlich sinnvolle Daten aufnehmen kann. Durch einen Vergleich mit Daten von Straub et al. [2] und die Aufnahme eines Restgasspektrums kann verifiziert werden, dass die Anlage korrekt arbeitet und diese ausreichend gut qualitativ reproduzieren kann.

Für die Auswertung wurden außerdem einige Skripte entwickelt, die die Transformation und Analyse von Flugzeitspektrien vereinfachen. Dabei kann bestätigt werden, dass der Zusammenhang zwischen der Flugzeit und dem Masse-zu-Ladungsverhältnis der erwarteten Form entspricht.

Durch eine Untersuchung verschiedener Extraktionsverzögerungen kann eine deutliche Verbesserung in der Auflösung des Massenspektrometers mit einer Verzögerung von 600 ns erreicht werden. Dadurch kann nachvollzogen werden, dass die DETOF-Technik eine vor-

teilhafte Methode ist, um die Auflösung des Massenspektrometers zu verbessern und das diese mit korrekt dimensionierten Verzögerungszeiten auch bei ZERO-B sinnvoll anwendbar ist.

Außerdem wurde ein bisher unbekannter Zusammenhang zwischen der Elektronenenergie und der Flugzeit der Ionen gefunden und seine Form beschrieben. Anhand der Positionsdaten des größeren Detektors ist es möglich ein gesamtes Abbild des Elektronenstrahls aufzunehmen und auszuwerten. Die Analyse der Positionsdaten liefert Informationen über das Elektronenstrahlprofil sowie die Trajektorien der Ionen. Dabei wurde bestätigt, dass die Ionen direkt mit dem Strahl korrelieren und anhand der Rate der Ionen die Einzelstoßbedingung kontrolliert. Trotzdem wurden bisher unzureichend untersuchte Effekte gefunden, wie die Überhöhung des Abbilds des Strahls an den Rändern und dessen Verbreiterung. Einige Gründe können mithilfe einer Simulation ausgeschlossen werden und Vermutungen über die Ursache angestellt werden, die weiteren Untersuchungen unterliegen sollten.

Die Simulation der Ionenoptik des Massenspektrometers in SIMION hat gezeigt, dass das Programm eine gute Möglichkeit bietet, die Flugzeit und Trajektorien der Ionen zu untersuchen. Die Funktionsweise des Massenspektrometers kann nachgebildet werden und ist ausreichend verstanden, um die experimentellen Daten gut mit den simulierten verglichen zu können. Ergebnisse aus dem Experiment können in großen Teilen reproduziert werden, was sowohl die ZERO-B Anlage als auch die Simulation bestätigt und ihre Aussagekraft verbessert. Anhand der tatsächlichen Geometrie des Massenspektrometers können verschiedene Optimierungsansätze untersucht werden. Besonders erfolgreich wird gezeigt, dass durch die Verkürzung der Flugstrecke eine deutliche Verbesserung der Auflösung der ZERO-B Anlage erreicht werden kann.

Die in der Auswertung gefundenen Anomalien wurden mit der Simulation überprüft. Während eine geringfügige Aufweitung des Strahls durch die thermische Bewegung der Ionen bestätigt werden konnte, kann die Aufweitung des Strahls, die Überhöhung an den Rändern und die Energie-Flugzeit-Korrelation nicht in dem Maße nachvollzogen werden. Obwohl diese Effekte die Ergebnisse der Anlage nicht maßgeblich zu beeinflussen scheinen, sind sie dennoch interessant und sollten weiter untersucht werden. Möglich wäre es beispielsweise eine Testreihe bei deutlich kleineren Raten durchzuführen und zu überprüfen, ob das einen Einfluss auf die Überhöhung- und Aufweitungeffekte haben könnte. Außerdem sollte nach Erneuerung der Elektronenkanone überprüft werden, ob die Energie-Flugzeit-Korrelation weiterhin besteht und ob sie mit dem Pulsieren der Gitterspannung zusammenhängen könnte.

Abschließen kann gesagt werden, dass die Weiterentwicklung der ZERO-B Anlage im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich umgesetzt wurde. Die Beschreibung zum Prinzip und Aufbau sowie die qualitativen Ergebnisse können als Grundlage genutzt werden, um mit der Anlage weitere Gase auf ihre Ionisationseigenschaften hin zu untersuchen. Die ionenoptische Simulation, die etabliert wurde, bietet zudem eine hilfreiche Beschreibung für die Validierung und Optimierung der Anlage. Mit ihr wurde im Rahmen dieser Bachelorarbeit quantifiziert, welche Verbesserungen die Verkürzung der Detektordistanz bringen können. Anhand dieses Ergebnisses wird die Anlage weiter optimiert werden.

# **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich während der Auffertigung dieser Bachelorarbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Dr. Kristof Holste für die hervorragende Betreuung, die gute Einführung in die ZERO-B Anlage und die stets konstruktiven Diskussionen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ebenso möchte ich meinen Kommilitonen Peter Preisler und Konrad Wehkamp sowie den Mitarbeitenden der AG Ionentriebwerke danken. Der gegenseitige Austausch und Rat haben mir sehr geholfen und mich stets motiviert. Abschließend danke ich allen meinen Freunden und meiner Familie, die mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben und meine Zeit im Bachelor sehr angenehm gestaltet haben.



# Literaturverzeichnis

- [1] André Nyberg Borrforss et. al. “Aromatic hydrocarbons as Molecular Propellants for Electric Propulsion Thrusters”. In: *Journal of Electric Propulsion* 2.24 (2023). DOI: 10.1007/s44205-023-00059-6.
- [2] H. C. Straub et. al. “Absolute partial and total cross sections for electron-impact ionization of argon from threshold to 1000 eV”. In: *Physical Review A* 52.2 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevA.52.1115.
- [3] H. C. Straub et. al. “Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> from threshold to 1000 eV”. In: *Physical Review A* 54.2146 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevA.54.2146.
- [4] Robert C. Wetzel et. al. “Absolute cross sections for electron impact ionization of the rare-gas atoms by the fast-beam method”. In: *Physical Review A* 35.2 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevA.35.559.
- [5] *CFD-Prinzip Bild*. Bildquelle: Edinburgh Instruments. 2024. URL: <https://www.edinst.com/resource/component-close-up-constant-fraction-discrimination.com>.
- [6] Benjamin Janosch Ebinger. “Messung von Wirkungsquerschnitten der Elektronenstionisation von Xenonionen mit einer neuen Hochleistungselektronenkanone”. Diss. JLU, 2020, S. 16–28.
- [7] Sadeq M. Faris und Kanti Jain. “Microchannel plate technology”. US5565729A. 15. Okt. 1996.
- [8] Nazareno Fazio, Steve B. Gabriel und Igor O. Golosnoy. “Alternative propellants for gridded ion engines”. In: (2018), S. 1–2.
- [9] K. Holste u. a. “Ion thrusters for electric propulsion: Scientific issues developing a niche technology into a game changer”. In: *Review of Scientific Instruments* (2020). DOI: 10.1063/5.0010134.

- [10] O. Jagutzki und V. Mergel. “A broad-application microchannel-plate detector system for advanced particle or photon detection tasks: large area imaging, precise multi-hit timing information and high detection rate”. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 477.244–249 (2002). DOI: 10.1016/S0168-9002(01)01839-3.
- [11] Joseph R Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2006. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4.
- [12] Wolfgang Lotz. “An empirical formula for the electron-impact ionization crosssection.” In: *Zeitschrift für Physik* 206.2 (1967), S. 207–210. DOI: 10.1007/BF01325928.
- [13] Nasrin Mirsaleh-Kohan, Wesley D. Robertson und Robert N. Compton. “Electron ionization time-of-flight mass spectrometry: Historical review and current applications”. In: *Mass Spectrom.* 27.237-285 (2008). DOI: 10.1002/mas.20162.
- [14] *Status report of diamondoids as alternative propellants for ion-thrusters (IEPC-2017-198)*. 2017.
- [15] D. Rafalskyi, J. M. Martínez und L. et. al. “In-orbit demonstration of an iodine electric propulsion system”. In: *Nature* 411–415.599 (2021). DOI: 10.1038/s41586-021-04015-y.
- [16] *SIMION 2024 Supplemental Documentation*. Techn. Ber. Adaptas Solutions, LLC, 2004.
- [17] W. C. Wiley und I. H. McLaren. “Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution”. In: *Review of Scientific Instruments* 26.12 (1955). DOI: 10.1063/1.1715212.
- [18] Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle. “Informationsblatt CO2-Faktoren”. In: (2024).
- [19] Xenon. Quelle: Royal Society of Chemistry. 2024. URL: <https://periodic-table.rsc.org/element/54/Xenon>.
- [20] S. M. Younger und P. J. O. Teubner. *Electron Impact Ionisation*. Hrsg. von T. D. Märk und G. H. Dunn. Springer-Verlag Wien, 1985. DOI: 10.1007/978-3-7091-4028-4.

# A | Anhang

## A.1. Ergänzendes zum Experiment

Tabelle A.1.: Spannungswerte bei der Konditionierung

Spannungsdifferenz in V    Strom in mA    Widerstand in MΩ    Zeitintervall in min

880	0,018	48,9	05:57
980	0,021	46,7	06:39
1080	0,024	45,0	05:36
1200	0,028	42,9	07:26
1330	0,032	41,6	07:20
1450	0,036	40,3	04:13
1580	0,040	39,5	04:41
1700	0,044	38,6	04:43
1825	0,048	38,0	06:01
1940	0,052	37,3	05:10
2060	0,056	36,8	07:45
2160	0,059	36,6	05:57
2270	0,063	36,0	05:59
2380	0,068	35,0	06:16
2480	0,071	34,9	06:27
2600	0,071	36,6	06:02
2700	0,080	33,8	06:46

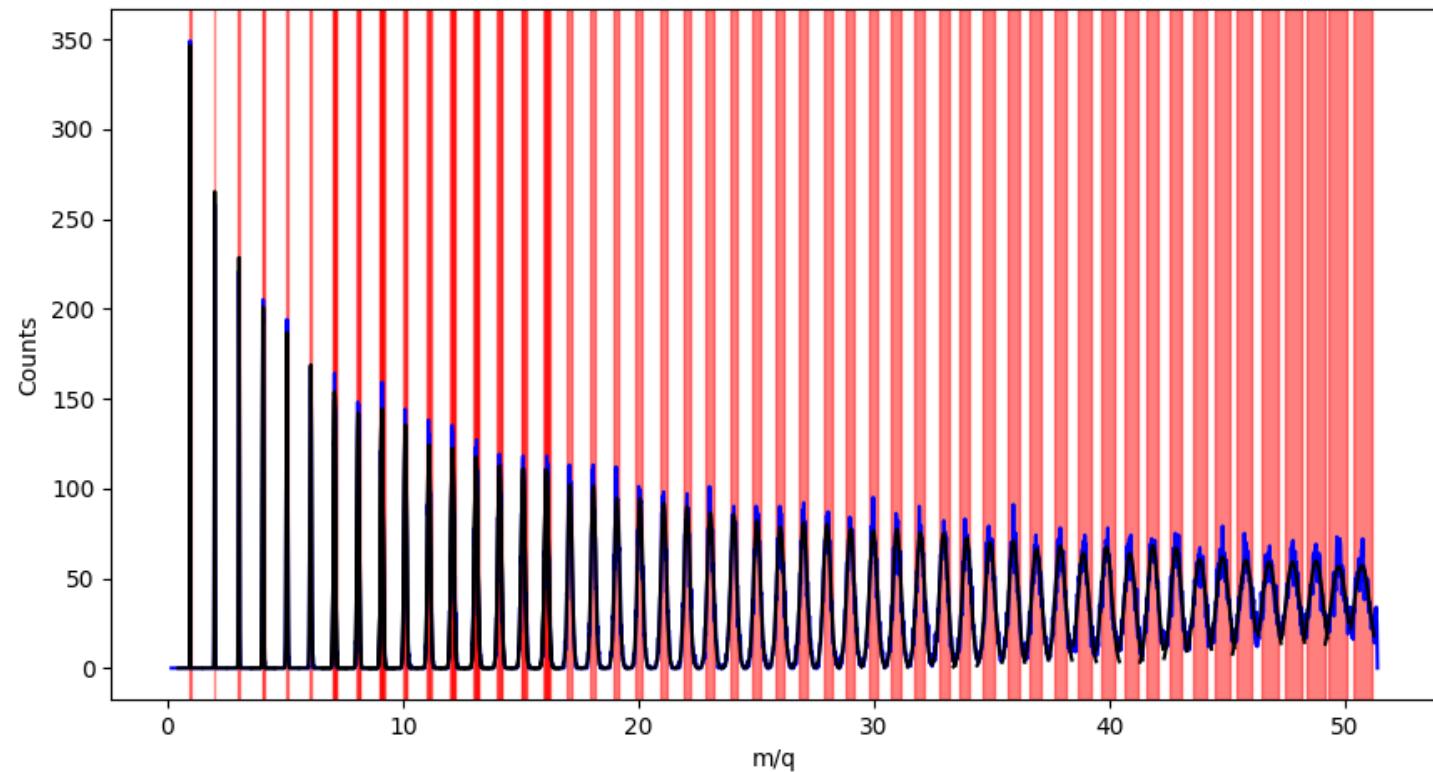


Abbildung A.1.: Gauß-Fit und Integrationsgrenzen bei Bestimmung der Auflösung bei einer Detektordistanz von 410 mm. Der Fit ist in Schwarz dargestellt, die Integrationsgrenzen in Rot und die leicht gefilterten Daten in Blau.

## A.2. Quellcode und Ergebnisse

Alle Skripte sowie die gesamte ionenoptische Simulation, die im Verlauf dieser Arbeit entwickelt wurden, stehen zur freien Verfügung und sind im GitLab der JLU Gießen unter folgendem Link zu finden: <https://gitlab.ub.uni-giessen.de/so9354/zerob-software>.

## A.3. Ergänzendes zur Simulation

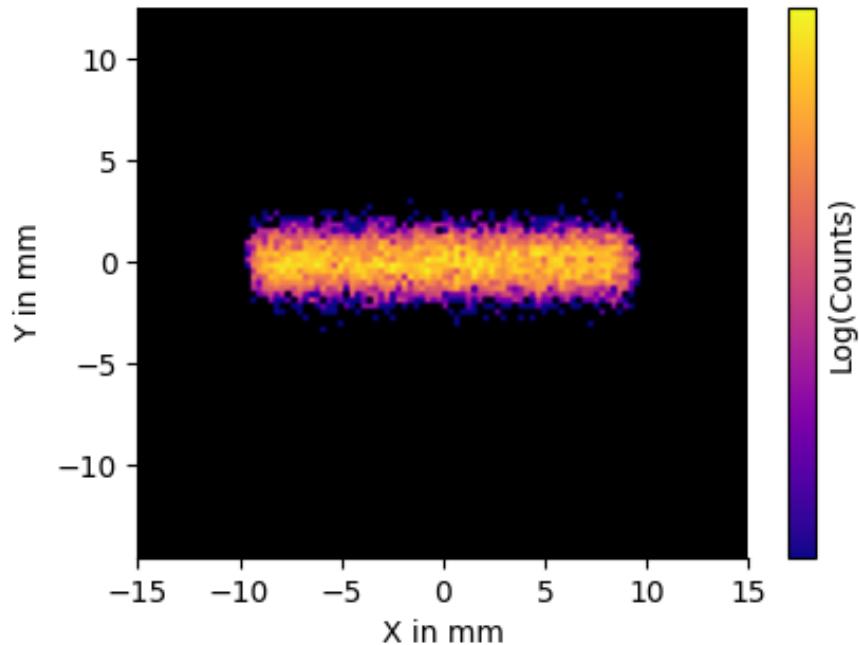


Abbildung A.2.: Positionsplot des konvergenten Strahls bei einer Flugstrecke von 210 mm.

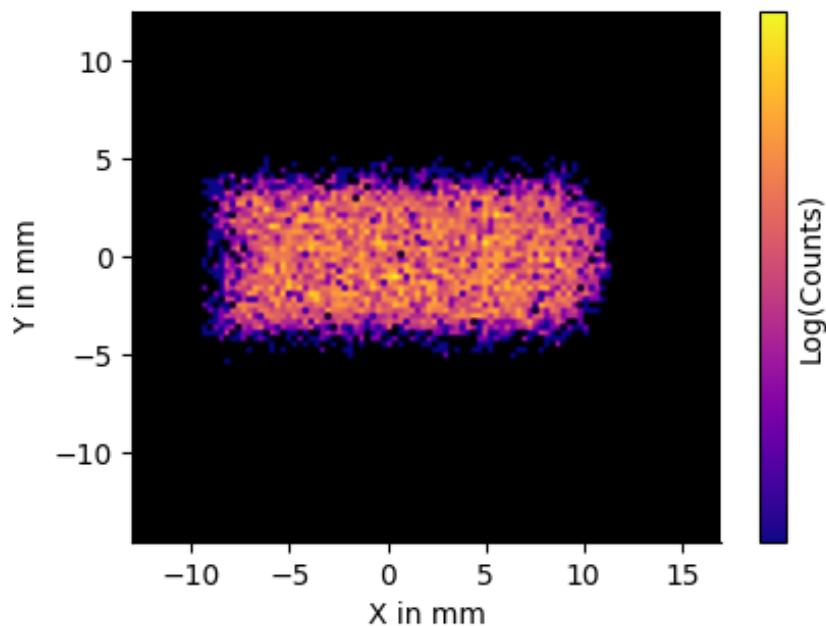


Abbildung A.3.: Positionsplot mit Vorzugsrichtung der thermischen Bewegung der Ionen. Die Richtungsverteilung der thermischen Bewegung (hier  $1/5$  eV) ist in einem Kegel um die x-Achse gegeben. Der Öffnungswinkel des Kegels beträgt  $110^\circ$ . Versucht wurde die Verschiebung in x-Richtung des Strahls im Experiment nachzuvollziehen. Allerdings ist kein wesentlicher Unterschied zu Abbildung 5.4b erkennbar.

```

BeamDistribution.fly2
1 function IonType (name, mass, charge, fraction)
2     return {
3         name = name,
4         mass = mass,
5         charge = charge,
6         fraction = fraction
7     }
8 end
9
10 local spawnregion_length = 22 -- mm
11 -- fractions from straub et al.
12 local argon_ions = {
13     IonType('Ar+', 39.948, 1, 2.64),
14     IonType('Ar2+', 39.948, 2, 0.189)
15 }
16
17 local background_ions = {
18     IonType('CO2+', 43, 1, 0.02),
19     IonType('O2+', 32, 1, 0.02),
20     IonType('N2+', 28, 1, 0.05),
21     IonType('H2O+', 18, 1, 1.01),
22     IonType('OH+', 17, 1, 0.3),
23     IonType('O+', 16, 1, 0.07),
24     IonType('C+', 12, 1, 0.01),
25     IonType('H2+', 2, 1, 0.024),
26     IonType('H+', 1, 1, 0.19)
27 }
28
29 local test_ions = {}
30
31 for i = 1, 30 do
32     test_ions[#test_ions+1] = IonType('Test'..i, i, 1, 1 / 30)
33 end
34
35 local ion_types = argon_ions
36 local amount_multiplier = 3000
37 local beam_center = 11 -- mm
38 local fwhm = 1.95 -- mm
39 local ion_kinetic_energy = 1/40 -- eV
40
41 -- build the particle table type by type
42 local t = {coordinates = {}}
43
44 for k, ion_type in ipairs(ion_types) do
45     local num_ions = math.ceil(amount_multiplier * ion_type.fraction)
46     t[#t+1] = standard_beam {
47         n = num_ions,
48         tob = 0,
49         mass = ion_type.mass,
50         charge = ion_type.charge,
51         x = gaussian_distribution {
52             mean = beam_center,
53             fwhm = fwhm
54         },
55         y = uniform_distribution {
56             min = -spawnregion_length/2,
57             max = spawnregion_length/2
58         },
59         z = gaussian_distribution {
60             mean = 0,
61             fwhm = fwhm
62         },
63         ke = ion_kinetic_energy,
64         cwf = 1,
65         color = k,
66         direction = cone_direction_distribution {
67             axis = vector(1, 0, 0),
68             half_angle = 180, -- 360 degrees - random
69             fill = true
70         }
71     }
72 end
73
74 particles(t)
75

```

Abbildung A.4.: .FLY2-File zur Definition der Ionenverteilung in SIMION in der Programmiersprache LUA.

## Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Thesis selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Thesis angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Thesis erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der ‚Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis‘ niedergelegt sind, eingehalten. Entsprechend § 22 Abs. 2 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge dulde ich eine Überprüfung der Thesis mittels Anti-Plagiatssoftware.

---

Datum

Unterschrift