

# Reflektron

Harald Krüger, Gruppe 2B

13. Januar 2015

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Durchführung</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Aufbau &amp; Durchführung</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>6</b>
4.1	Die Kalibrierung von Lift 1 und das Flugzeitspektrum . . . . .	6
4.2	Auflösungsvermögen . . . . .	8
4.3	Flugzeit . . . . .	10
4.4	Bindungsenergie . . . . .	11
4.5	Fehlerrechnung . . . . .	12

# 1 Grundlagen

Unter einem Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) versteht man eine Apparatur, die aufgrund der unterschiedlichen Flugzeiten von Ionen auf deren unterschiedliche Massen-zu-Landungsverhältnisse schließen kann. Hierbei werden zunächst durch Elektronenstoßionisation Atome oder Moleküle ionisiert. innerhalb eines Beschleunigungskanals der Länge  $d$  wird eine Spannung  $U$  angelegt, sodass die Teilchen auf eine kinetische Energie von

$$E_{\text{kin}} = qU$$

beschleunigt werden. Gefolgt von einem feldfreien Kanal der Länge  $D$  bewegen sich die Teilchen dort mit gleicher kinetischer Energie, aber unterschiedlichen Geschwindigkeiten aufgrund der unterschiedlichen Massen. Teilchen mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältniss haben dabei die gleiche Geschwindigkeit. Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeit benötigen sie für die Strecke  $D$  unterschiedlich lange. Die Flugzeit beträgt hier

$$t_D = \frac{D}{v} = \sqrt{\frac{m}{2qU}} D .$$

Die Masse lässt sich also aus der Flugzeit berechnen, es gilt

$$m = 2qU \left( \frac{t_D}{D} \right)^2 .$$

Daher ist lediglich die Zeitmessung vom Eintritt bis zum Austritt aus dem Kanal von Bedeutung für die Auswertung der Massen. Schwierigkeiten bringen Fluktuationen in der Spannung, Startpositionen und -geschwindigkeiten der Teilchen mit sich. Diese Abweichungen führen zu einer Verbreiterung des Flugzeitpeaks. Zwei nah beieinander liegende Massen können nur als verschieden ausgewertet werden, wenn das die beiden Massen mindestens  $\delta m$  voneinander entfernt liegen.  $\delta m$  ist über das Massenauflösungsvermögen

$$R = \frac{m}{\delta m}$$

definiert.

Um genauere Massenauflösungen zu erhalten wird eine längere feldfreie Strecke benötigt. Dies ist jedoch sehr platzaufwändig, weshalb die Technik des Multireflexions-Flugzeitmassenspektrometers (MR-ToF) entwickelt wurde. Hierbei wird der feldfreie Bereich am Ende mit Reflektionselektroden bestückt, sodass die geladenen Ionen, wenn sie einmal in dem Kanal drin sind bis auf Weiteres hin und her reflektiert werden und sich somit die Flugzeiten mehr und mehr voneinander unterscheiden. Um dies zu realisieren muss ein sogenannter Potentiallift verwendet werden. Er verhindert, dass die energiereichen Teilchen über die Potentialwälle an den Enden des Kanals verschwinden können. Hierbei wird nach dem ersten Eintreten der Teilchen vor der ersten Reflexion das gesamte Potential gleichzeitig und räumlich konstant gesenkt, sodass die Potentialbarrieren höher werden und die

Teilchen nicht mehr entkommen können. Aufgrund der Konstanz des Potentials und des somit feldfreien Gebietes hat dies keinen Einfluss auf die kinetische Energie der Teilchen. um die Teilchen wieder aus dem Kanal zu lassen wird der Lift wieder angehoben und die Teilchen können den Kanal über die Potentialbarriere wieder verlassen.

Für die Bestimmung der Massen werden zwei bekannte Massen vorausgesetzt. Mit Hilfe von beiden lässt sich dann über den Zusammenhang

$$\begin{aligned} t_1 &= a \cdot \sqrt{m_1} + t_0 \\ t_2 &= a \cdot \sqrt{m_2} + t_0 \end{aligned} \tag{1}$$

dritte Massen bestimmen, für die ebenfalls

$$t = a \cdot \sqrt{m} + t_0 \tag{2}$$

gilt. Um daraus nun  $a$  und  $t_0$  zu bestimmen werden die beiden Gleichungen (1) mit einander addiert und voneinander differenziert. So ergibt sich

$$a = \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}} \tag{3}$$

und

$$t_0 = \frac{1}{2} \left( t_1 + t_2 - \frac{\sqrt{m_1} + \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}} (t_1 - t_2) \right) . \tag{4}$$

Somit lässt sich die Masse  $m$  bestimmen mit

$$\sqrt{m} = C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} , \tag{5}$$

mit

$$\begin{aligned} C_{\text{ToF}} &= \frac{2t - t_1 - t_2}{2(t_1 - t_2)} , \\ \Delta_{\text{ref}} &= \sqrt{m_1} - \sqrt{m} , \\ \Sigma_{\text{ref}} &= \sqrt{m_1} + \sqrt{m_2} . \end{aligned}$$

## 2 Durchführung

## 3 Aufbau & Durchführung

Der Versuchsaufbau ist schematisch in der Abb. 1 dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus einer linearen Paulfalle die gleichzeitig als Ionenquelle dient, ionenoptischen Elementen die der Strahlfokussierung dienen, sowie zwei Potentialliften. In der linearen Paulfalle werden die Ionen durch Elektronenstöße ionisiert und durch das Fallenpotential gespeichert bis zur Auskopplung. Anschließend gelangen geladenen Teilchen in einen Beschleunigungstunnel in dem sie die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  aufnehmen und werden in folgenden Bereich durch elektrische Linsen fokussiert um einen divergenten Strahl zu verhindern. Der sich anschließende erste Potentiallift (Lift 1) hebt die Ionen dann für die weitere Verwendung auf ein für die Messung günstigeres Potential, da man ansonsten in der ganze Apparat im folgenden mit sehr großen negativen Potentialen arbeiten müsste. Eine weitere Linse fokussiert erneut den Strahl. Der zweite Potentiallift (Lift 2) fungiert als eigentliche Flugstrecke. Die Ionen gelangen in die Driftstrecke und werden dort auf ein Potential  $V$  gehoben, welches kleiner ist als das Barrieren- oder Reflexionspotential  $V_B$ . Nach einer beliebigen Zeit  $T$  können die Ionen ausgekoppelt werden. Die Durchführung dieses Versuchs besteht darin, einen groben Überblick über die Funktion verschiedener Bauteile zu erhalten. Dazu werden die Ansteuerungszeiten des ersten Potentiallifts variiert und Spektren aufgenommen. Diese tragen später nicht zur eigentlichen Auswertung bei. Mit der zweiten Aufgabe soll die Flugzeit des Stickstoffions bestimmt werden. Dazu wird die Schaltzeit des Lift 2 verändert und Spektren aufgenommen. Aus der Verschiebung des Peaks im Spektrum können Rückschlüsse darauf gezogen werden, ob der Lift zu früh oder zu spät geschaltet wurde. Das Ergebnis dieser Messung liefert die Zeit, die das Stickstoffion für einen Reflexionsvorgang benötigt. Analog erhält man die Umlaufzeiten der anderen Ionensorten. Nachdem alle Umlaufzeiten bekannt sind, kann mit der eigentlichen Messung begonnen werden. Dazu werden die Zeiten aus der vorherigen Messung genutzt um die verschiedenen Ionen 100 reflektieren zu lassen. Die aufgenommenen Spektren werden im Abschnitt 4 ausgewertet.

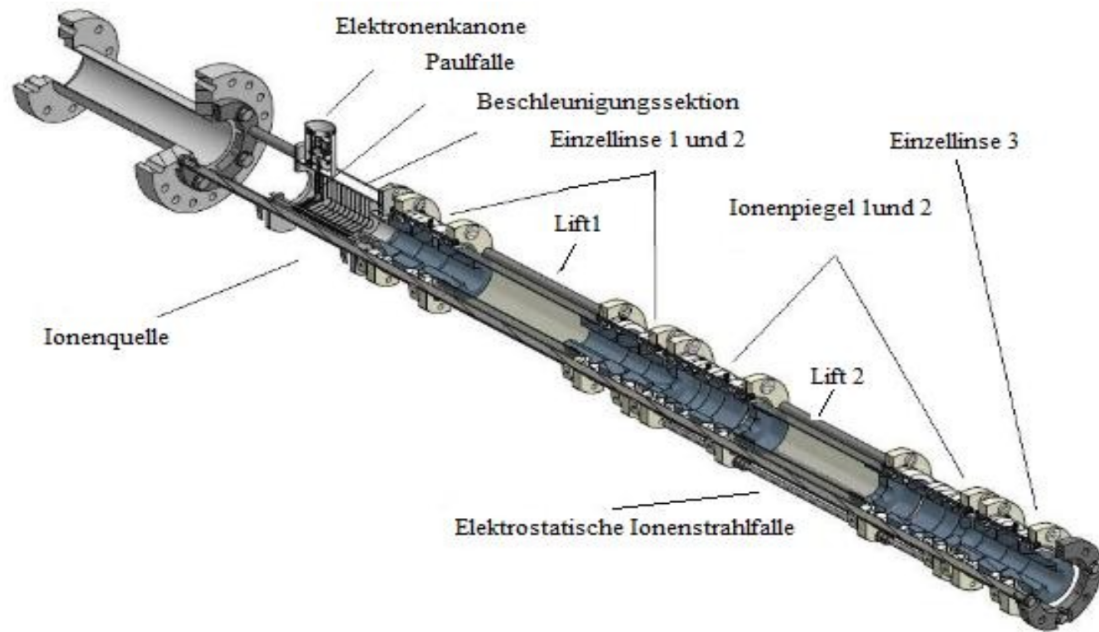


Abb. 1: Schematische Darstellung des verwendeten ToF-MS. [1]

## 4 Auswertung

### 4.1 Die Kalibrierung von Lift 1 und das Flugzeitspektrum

Der erste Teil des Versuchs besteht darin, sich mit der Messapparatur auseinander zu setzen. Hierzu gehört auch, die richtigen Einstellungen für die unterschiedlichen Bauteile zu finden. Beispielsweise sei an dieser Stelle der Lift 1 genannt. Bei richtiger Schaltung dieses Potentiallifts bleiben die Ionen fokussiert. Die sich ergebenden Messergebnisse sind aussagekräftig und können gut dargestellt werden. In Abb. 2 ist eine solche Messung mit wenigen detektierten Teilchen zusehen. Die Peaks sind klar voneinander getrennt und stechen aus dem Rauschen des Untergrund deutlich ab. Somit stellt Abb. 2 ein beispielhaftes Flugzeitspektrum dar, das mit einer Verzögerung von  $t = 4,2 \mu\text{s}$  bei einer guten Einstellung von Lift 1 aufgenommen wurde.

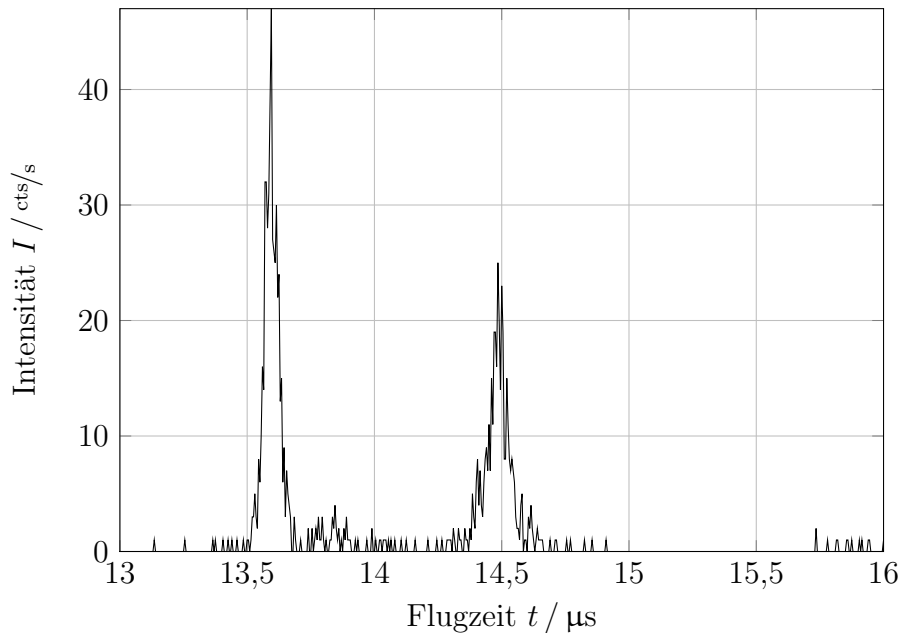


Abb. 2: Flugzeitspektrum bei einer Verzögerung von  $t = 4,2 \mu\text{s}$ .

Vergleicht man diese Messung mit einer Messung, bei der die Verzögerung auf  $3 \mu\text{s}$  verringert wurde (Abb. 3), so fällt auf, dass hier lediglich ein einziges Ion detektiert werden konnte. Aufgrund der kurzen Verzögerung wurde der Strahlengang der Ionen defokussiert, sodass keine Ionen auf den Detektor gelangen konnten. Hieran zeigt sich deutlich, dass die richtige Einstellung des Lifts 1 von besonderer Bedeutung ist. Hierfür wurde die Verzögerung im Bereich von 3 und  $5,2 \mu\text{s}$  variiert und die entstandenen Flugzeitspektren nach Güte eingeteilt. Das beste Flugzeitspektrum konnte für eine Verzögerung von  $4,2 \mu\text{s}$  gemessen werden (Abb. 2). Daher wird im weiteren Verlauf des Versuchs diese Verzögerung am Lift 1 verwendet. In Abb. 4 ist nun ein Flugzeitspektrum zu sehen, in dem die Messung mit mehr Iterationen im Vergleich zu Abb. 2 durchgeführt wurde. Die

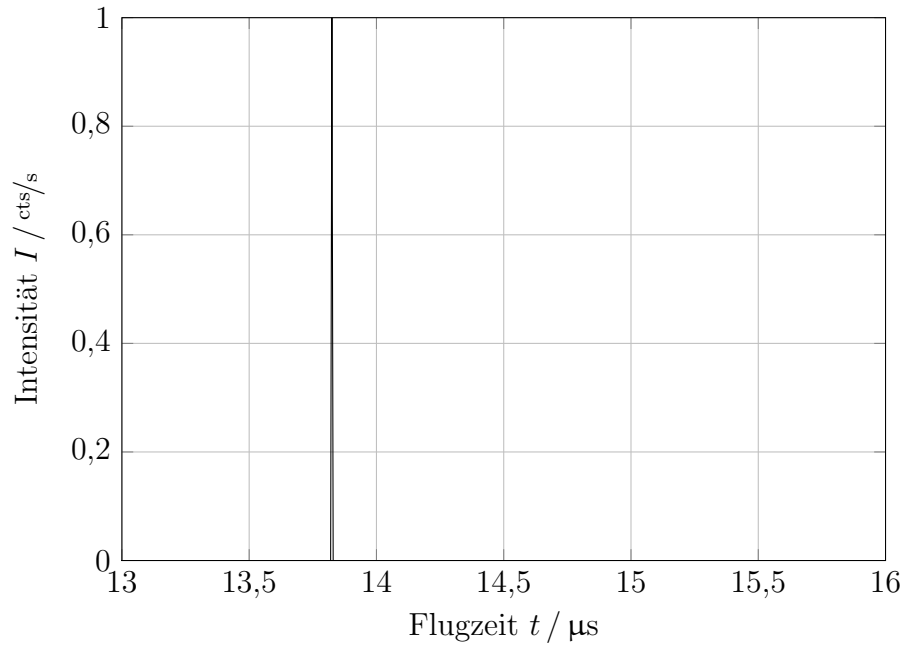


Abb. 3: Flugzeitspektrum bei einer Verzögerung von  $t = 3 \mu\text{s}$ .

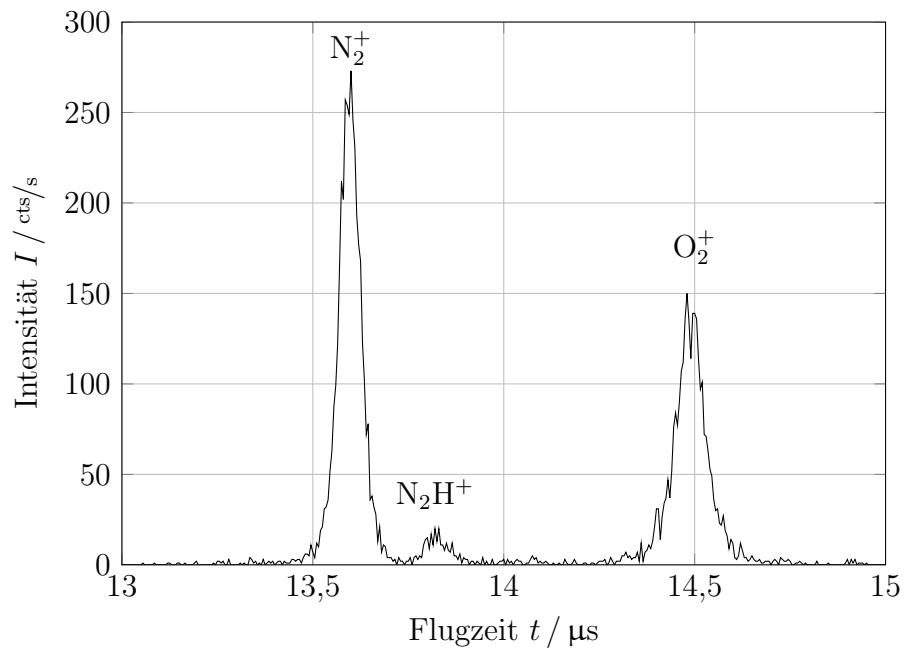


Abb. 4: Übersichtsflugzeitspektrum bei ausreichend vielen Iterationen. Zu sehen sind Peaks von  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$  und  $\text{O}_2^+$ .

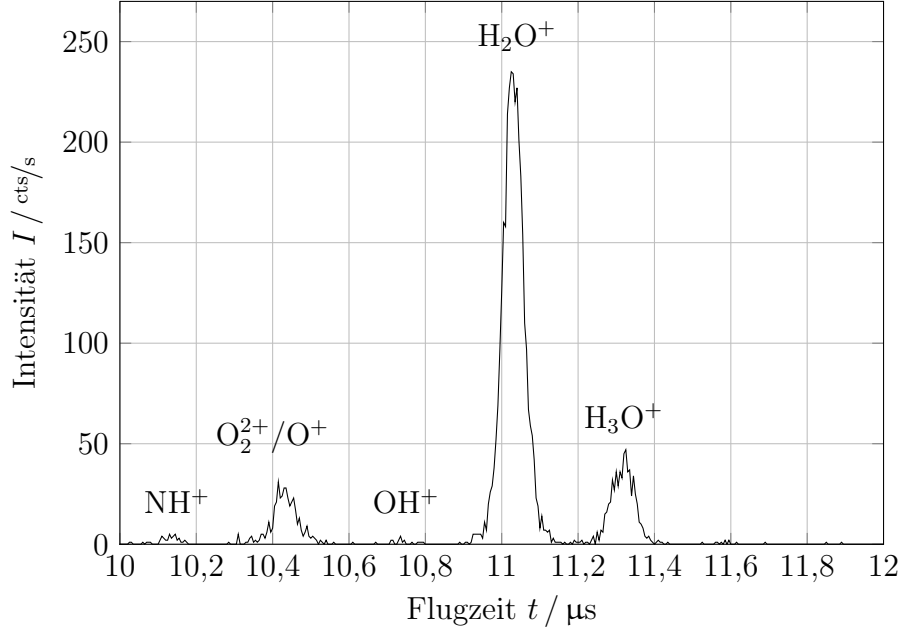


Abb. 5: Übersichtsflugzeitspektrum bei ausreichend vielen Iterationen. Zu sehen sind Peaks von  $\text{NH}^+$ ,  $\text{O}_2^+/\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

einzelnen Peaks sind nun weiter vom Rauschen befreit. hier ist nun eine Identifikation der einzelnen Peaks möglich. So treten in dem analysierten Ionengemisch sowohl Stickstoffmoleküle  $\text{N}_2^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  auf, als auch Sauerstoffmoleküle  $\text{O}_2^+$ . Diese Ionensorten sind in Abb. 2 an den einzelnen Peaks markiert.

Ein Flugzeitspektrum für kleinere Massen ist in Abb. 5 dargestellt. Die hier vorliegenden Stoffe konnten Anhand des Klaibrierungsspektrum Abb. 4 und (5) mit den bekannten Massen von  $\text{N}_2^+$  und  $\text{O}_2^+$  ermittelt werden.

## 4.2 Auflösungsvermögen

Um eine möglichst genaue Bestimmung des Massenaufösungsvermögens durchführen zu können, wurde die Umlaufzeit eines  $\text{N}_2^+$  Moleküls genau bestimmt. Dies erfolgte durch Messung der Umlaufzeit eines Umlaufes, gefolgt von der Messung der doppelten Umlaufzeit bei zwei Durchläufen. Ein iteratives Anpassen der Liftzeit auf die aktuell genaueste Umlaufzeit ermöglichte mit bis zu 128 Umläufen eine genaue Bestimmung der Umlaufzeit  $t_u$ . Die einzelnen Umlaufzeiten nach den unterschiedlichen Umlaufmessungen sind in Tab. 1 dargestellt.

Abb. 6 zeigt einen detaillierten Ausschnitt des Flugzeitspektrums. Der Abschnitt zeigt den  $\text{N}_2^+$ -Peak. Der Fit einer Normalverteilung an die Messdaten liefert hierbei eine genaue Position der mittleren Flugzeit von  $\text{N}_2^+$ . Diese liegt in dieser Messung bei  $\mu = 5,8576 \mu\text{s}$ . Die Halbwertsbreite beträgt  $t_{\text{FWHM}} = 0,048 \mu\text{s}$ .

Für die Normalverteilung (6) in Abb. 6

$$I(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{(t - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6)$$



Tab. 1: Bestimmung der Umlaufzeiten für  $N_2^+$ .

Umläufe	Zeit $t_u / \mu\text{s}$
1	8,00000
2	7,90000
4	7,95000
8	7,92500
16	7,93750
32	7,96875
64	7,96875
128	7,96875

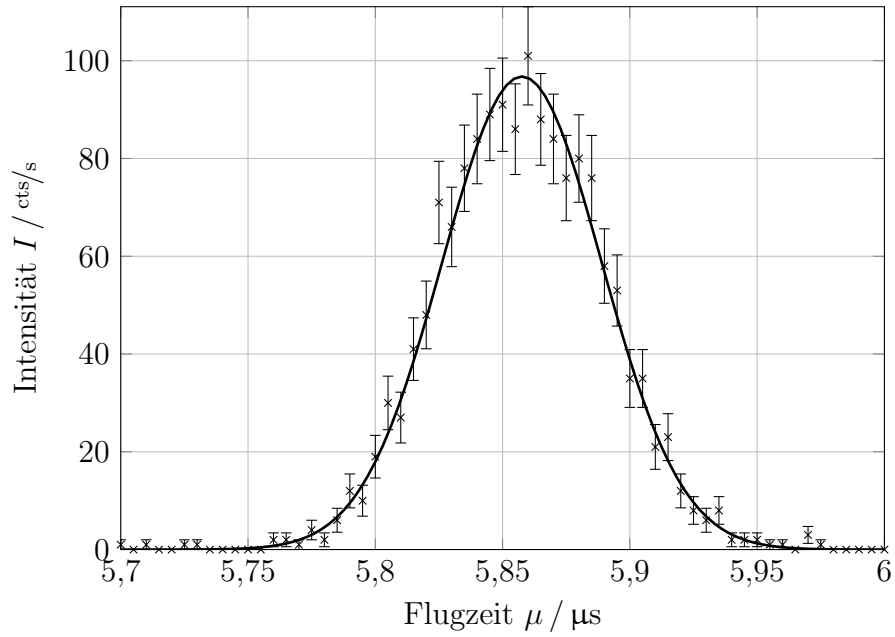


Abb. 6:  $N_2^+$ -Flugzeit nach 104 Umläufen mit Gaußfit. Die Halbwertsbreite beträgt  $t_{\text{FWHM}} = 0,048 \mu\text{s}$ .

ergibt sich für das Auflösungsvermögen  $R$  mit der Gesamtflugzeit

$$T = \mu + n \cdot t_u ,$$

bestehend aus  $n$  Umläufen der Umlaufzeit  $t_z$  und der Flugzeit nach dem Ausschuss aus dem Lift  $\mu$ , zu

$$R = \frac{T}{4\sigma\sqrt{2\ln 2}} = \frac{\mu + n \cdot t_u}{2 \cdot t_{\text{FWHM}}} = 8715 .$$

### 4.3 Flugzeit

Durch die detaillierte Aufnahme von jeweils drei Spektrumsausschnitten für  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$  und  $\text{O}_2^+$  und anschließende Fits an Normalverteilungen konnten die in Tab 2 dargestellten Flugzeiten  $\mu$  und die jeweiligen Fehler  $\delta\mu$  für alle drei Stoffe bestimmt werden.

Tab. 2: Bestimmung der Umlaufzeiten für  $\text{N}_2^+$  anhand von drei Messungen.

$\text{N}_2^+$		$\text{O}_2^+$		$\text{N}_2\text{H}^+$	
$\mu / \mu\text{s}$	$\delta\mu / \mu\text{s}$	$\mu / \mu\text{s}$	$\delta\mu / \mu\text{s}$	$\mu / \mu\text{s}$	$\delta\mu / \mu\text{s}$
5,85466	$3,536 \cdot 10^{-4}$	6,72223	$6,247 \cdot 10^{-4}$	5,89101	$1,776 \cdot 10^{-3}$
5,85941	$3,927 \cdot 10^{-4}$	6,72417	$5,196 \cdot 10^{-4}$	5,88898	$1,454 \cdot 10^{-3}$
5,85689	$3,905 \cdot 10^{-4}$	6,72378	$6,385 \cdot 10^{-4}$	5,89034	$1,159 \cdot 10^{-3}$

Nach (5) und der Annahme, dass die Massen von  $\text{N}_2\text{H}^+$  und  $\text{O}_2^+$  bekannt sind, lässt sich jeweils die Masse von  $\text{N}_2^+$  für jede einzelne der drei Messungen bestimmen. Die Werte sind in Tab. 3 dargestellt und in Abb. 7 im Vergleich zum Literaturwert abgebildet. Es zeichnet sich ab, dass die Massen um den Literaturwert streuen, jedoch nur ein Fehlerbereich den Literaturwert mit einschließt. Die beiden weiteren Feuerbereiche der bestimmten Massen verfehlen den Literaturwert um wenige  $10^{-4}$  u. Bei einer Größenordnung der Masse von 28 u ist dies eine sehr kleine Abweichung, die trotz der genauen Messmethodik hier nicht umgangen werden konnte.

Tab. 3: Massen des  $\text{N}_2^+$ -Ions in drei Messungen.

Messung	$m / \text{u}$	$\delta m / \text{u}$	$\delta m / m$
1	28,00513	$1,62035 \cdot 10^{-4}$	$5,78589 \cdot 10^{-6}$
2	28,00567	$1,33815 \cdot 10^{-4}$	$4,77814 \cdot 10^{-6}$
3	28,00537	$1,08397 \cdot 10^{-4}$	$3,87059 \cdot 10^{-6}$

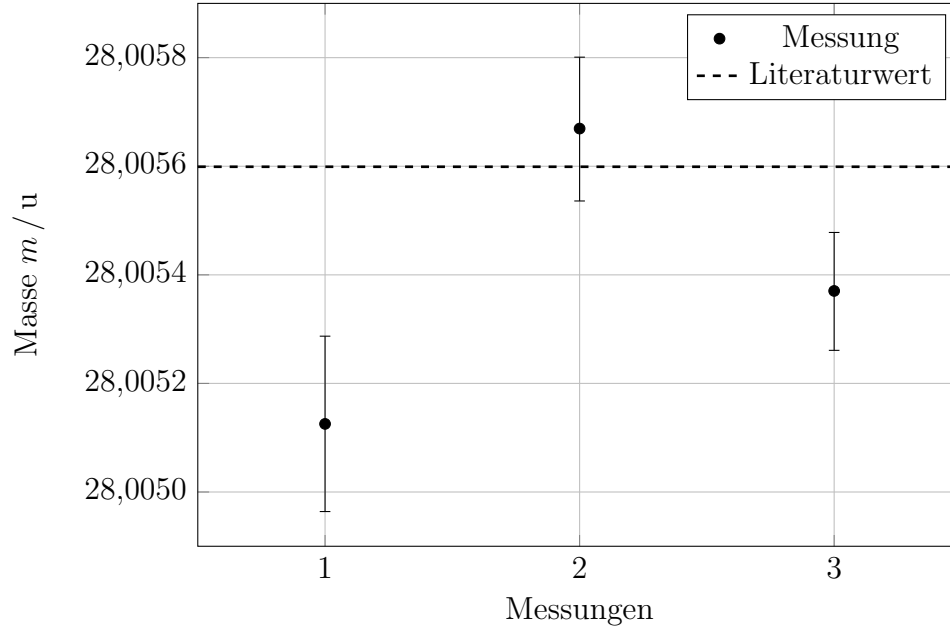


Abb. 7: Vergleich der Ergebnisse der Flugzeitmessungen von  $N_2^+$

#### 4.4 Bindungsenergie

Unter Verwendung der Literaturtagen von Elektronen, Neutronen und Protonen lässt sich die Bindungsenergie eines einzelnen  $^{14}\text{N}$  Kernes aus den ermittelten Daten bestimmen. Diese sind für jede Messung in Tab. 4 dargestellt. Sie ergibt sich aus der Differenz von der Summe aller einzelnen Massen von Neutronen  $m_n$  und Protonen  $m_p$  und der Gesamtmasse des Kernes:

$$E_B = 7 \cdot m_p + 7 \cdot m_n - \frac{m_{N_2^+} - 13 \cdot m_e}{2}$$

Tab. 4: Kernbindungsenergien des  $^{14}\text{N}$  Stickstoffkernes bestehend aus 7 Protonen und 7 Neutronen.

Messung	$E_B / \text{MeV}$
1	104,88
2	104,63
3	104,77
Ø	104,76

Aus den ermittelten Bindungsenergien lassen sich nun die Neutronenseparati-

onsenergien bestimmen. Hierbei gilt

$$S_n(N, Z) = E_B(N, Z) - E_B(N-1, Z)$$

und  $S_{2n}(N, Z) = E_B(N, Z) - E_B(N-2, Z)$

für die Ein- bzw. Zweineutronenseparationsenergie mit den Bindungsenergien

$$E_B = Zm_p + Nm_n + (Z-1)m_e - Mc^2$$

von Teilchen mit  $N$  Neutronen und  $Z$  Protonen, die die Gesamtmasse  $M$  besitzen. Die daraus ermittelten Bindungsenergien sind für die Stickstoff Isotope  $^{12}\text{N}$  bis  $^{16}\text{N}$  in Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5: Bindungsenergien der Stickstoff Isotope. Die Massen stammen vom Aufgabenblatt und aus der vorherigen Messung.

Isotop	$E_B / \text{MeV}$
$^{12}\text{N}$	73,5
$^{13}\text{N}$	93,6
$^{14}\text{N}$	104,8
$^{15}\text{N}$	115,0
$^{16}\text{N}$	110,0

Daraus ergibt sich eine Neutronenseparationsenergie für  $^{15}\text{N}$  von  $S_n = 10,2 \text{ MeV}$  und für die Zweineutronenseparationsenergie

$$S_{2n}(^{14}\text{N}) = 31,2 \text{ MeV}$$

$$S_{2n}(^{16}\text{N}) = 5,3 \text{ MeV} .$$

Die Unterschiede in der Zweineutronenseparationsenergie für unterschiedliche Isotope hängt mit der Tatsache zusammen, dass Kerne mit einem Schalenmodell beschrieben werden können und zwei zusätzliche Kerne ein neues Orbital besetzen. Diese sind somit deutlich leichter vom Kern zu lösen, als die in einer vollen Schale vorliegenden Nukleonen.

## 4.5 Fehlerrechnung

Die in Tab. 3 und Abb. 7 aufgeführten Fehler in der Massenbestimmung  $\delta m$  ergeben sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus (5) zu

$$\delta m = \sqrt{\left(\frac{\partial m}{\partial t_1} \delta t_1\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial t_2} \delta t_2\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial t} \delta t\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial m_1} \delta m_1\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial m_2} \delta m_2\right)^2}$$

mit den einzelnen Ableitungen

$$\begin{aligned}
\frac{\partial m}{\partial t_1} &= 2 \left( C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} \right) \cdot \Delta_{\text{ref}} \cdot \frac{t_2 - t}{(t_1 - t_2)^2} , \\
\frac{\partial m}{\partial t_2} &= 2 \left( C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} \right) \cdot \Delta_{\text{ref}} \cdot \frac{t - t_1}{(t_1 - t_2)^2} , \\
\frac{\partial m}{\partial t} &= 2 \left( C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} \right) \cdot \Delta_{\text{ref}} \cdot \frac{1}{t_1 - t_2} , \\
\frac{\partial m}{\partial m_1} &= 2 \left( C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} \right) \cdot \Delta_{\text{ref}} \cdot \left( \frac{C_{\text{ToF}}}{2\sqrt{m_1}} + \frac{1}{4\sqrt{m_1}} \right) , \\
\text{und } \frac{\partial m}{\partial m_2} &= 2 \left( C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} \right) \cdot \Delta_{\text{ref}} \cdot \left( \frac{-C_{\text{ToF}}}{2\sqrt{m_2}} + \frac{1}{4\sqrt{m_2}} \right) .
\end{aligned}$$