

Protokoll: Reflektron

Alexander Jankowski, Philipp Hacker

24. November 2015

Betreuer: M. Rosenbusch

Versuchsdatum: 04.11.15

Note:

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	2
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Flugzeit-Massenspektrometrie	3
2.2	Kalibrierung	3
2.3	Reflektron und Multireflektron	4
3	Durchführung	6
4	Auswertung	7
4.1	Bestimmung der Umlaufzeiten der Ionensorten	7
4.2	Massenbestimmung von N_2^+ -Ionen	8
4.3	Bindungsenergie und Neutronenseparationsenergie	10
4.4	Fazit	11
5	Anhang	12
5.1	Fehlerrechnung	12
5.2	Quellen	12

1 Motivation

Das Prinzip der Massenspektrometrie wird in der Physik schon lange und erfolgreich angewandt. Im Jahre 2013 beispielsweise ist es dem Experiment ISOLTRAP am CERN gelungen erstmals die Masse des äußerst kurzlebigen Isotops Zink-82 zu bestimmen mit Hilfe eines Präzisions-Flugzeit-Massenspektrometers und hat dadurch einen Einblick in die Beschaffenheit der äußeren Kruste von Neutronensternen liefern können. In diesen Versuch wird in einem kleinen Maßstab ein Teil dieser präzisen Messapparatur nachempfunden. Mit Hilfe dieses sogenannten Multireflektrons ist es möglich die Flugstrecke von Ionen und somit die Massenauflösung eines Flugzeit-Massenspektrometers von wenigen Metern auf potentiell mehreren Kilometern zu erhöhen ohne dabei die Messanlage vergrößern zu müssen. Mit Hilfe dieses Aufbaues können bereits kernphysikalische Effekte wie der Massendefekt erfolgreich aufgelöst werden.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Flugzeit-Massenspektrometrie

Die Flugzeit-Massenspektrometrie (eng. time of flight mass spectrometry, kurz ToF-MS) ermöglicht es Ionen einer Probensubstanz auf ihr Masse-zu-Ladungsverhältnis m/q voneinander zu trennen und zu identifizieren. Die Trennung der Ionen erfolgt hierbei zeitlich und nicht örtlich, wie es bei anderen Varianten der Massenspektrometrie üblich ist. Im einfachsten Fall werden Ionen in einer Quelle erzeugt, anschließend mit Hilfe elektrischer Felder beschleunigt und über eine feldfreie Driftstrecke der Länge D auf einen Analysator transferiert und fokussiert. Die zeitliche Trennung der Ionen erfolgt durch die zeitgleiche Beschleunigung der Ionen im elektrischen Feld E . Dabei nehmen alle Ionen auf der Beschleunigungsstrecke d eine kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2}v^2 = qU \quad (1)$$

auf. Demnach haben Ionen mit größerer Masse m und gleicher Ladung q eine kleinere Geschwindigkeit v und folglich eine längere Flugzeit t . Bei einer konstanten Ladung ergibt sich die Relation

$$t^2 \sim m. \quad (2)$$

Eine wichtige Kenngröße eines Massenspektrometers ist das Massenaufklärungsvermögen R . Diese gibt an wie groß der Massenabstand Δm von einer Masse m sein muss um zwei Massen unterscheiden zu können. Das Auflösungsvermögen ist definiert durch

$$R = \frac{m}{\Delta m}. \quad (3)$$

Hierbei kann Δm auf verschiedene Arten definiert werden, doch in der Regel wird die Halbwertsbreite des gemessenen Signals bei der Masse m angegeben (eng. full width at half maximum, kurz FWHM). Für ein Flugzeit-Massenspektrum kann das Auflösungsvermögen in ein Zeitaufklärungsvermögen

$$R = \frac{t}{2\Delta t} \quad (4)$$

transformiert werden.

2.2 Kalibrierung

Die Bestimmung der Masse mit Hilfe eines ToF-Massenspektrums ist im einfachsten Fall gegeben durch

$$m = 2qU \left(\frac{t}{D} \right)^2. \quad (5)$$

Im allgemeinen ist die Lösung jedoch komplizierter und nicht analytisch, je nach Aufbau der Apparatur. Zur Massenbestimmung wird deshalb eine Kalibrierung des Systems mit zwei bekannten Massen m_1, m_2 vorgenommen. Für beide Massen kann ein Flugzeitpektrum mit zwei verschiedenen Zeiten t_1, t_2 aufgenommen werden. Nach (2) kann

nun für die Flugzeit t ein Ansatz einer linearen Gleichung in \sqrt{m} angenommen werden mit den Koeffizienten a und b . Daraus ergibt sich für die beiden Flugzeiten

$$\begin{aligned} t_1 &= a\sqrt{m_1} + b, \\ t_2 &= a\sqrt{m_2} + b. \end{aligned} \quad (6)$$

Die Lösung dieses linearen Gleichungssystems liefert die Koeffizienten

$$\begin{aligned} a &= \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}}, \\ b &= \frac{1}{2} \left(t_1 + t_2 - \frac{\sqrt{m_1} + \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}} (t_1 - t_2) \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Für eine beliebige unbekannte Masse m mit der Flugzeit t folgt

$$\sqrt{m} = C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} \quad (8)$$

mit

$$\begin{aligned} C_{\text{ToF}} &= \frac{2t - t_1 - t_2}{2(t_1 - t_2)}, \\ \Delta_{\text{ref}} &= \sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}, \\ \Sigma_{\text{ref}} &= \sqrt{m_1} + \sqrt{m_2}. \end{aligned} \quad (9)$$

2.3 Reflektron und Multireflektron

Die Ionen, welche aus der Quelle in die Driftstrecke beschleunigt werden, weisen eine nicht diskrete Energieverteilung auf, das sie zum Zeitpunkt der Beschleunigung nicht in einen Raumpunkt zentriert sind und somit durch das elektrische Feld verschiedene Beschleunigungsspannungen wahrnehmen. Ein Weg diese Energieunschärfe zu beheben und gleichzeitig die Flugstrecke des ToF-MS zu vergrößern bietet das sogenannte Reflektron. Es besteht aus einer Anordnung von Elektrodenringen, welche auf verschiedene Spannungen gelegt werden um einen Ionenspiegel zu realisieren. Der Spannungsverlauf ist so gewählt, dass Teilchen mit gleichen Massen und unterschiedlichen Energien, unterschiedlich tief in das Reflektron eindringen, bevor sie an der Potentialwand reflektiert werden. Schnellere Teilchen haben hierbei längere Wegstrecken, wodurch die verschiedenen Massen räumlich in einem Punkt fokussiert werden können.

In diesem Versuch wird eine statische Ionenfalle bestehend aus zwei einfachen Reflektrons verwendet um Multireflexions-Flugzeit-Massenspektrometrie (MR-ToF-MS) zu ermöglichen. Ionen, welche in dem Multireflektron gespeichert sind, bewegen sich periodisch zwischen den Spiegeln und erhöhen dadurch ihre Flugstrecke und -zeit um ein vielfaches. Dies erhöht wiederum die Massenauflösung. Der Einfang und Ausschuss der Ionen aus dem Multireflektron erfolgt über eine, zwischen den Ionenspiegeln angebrachte Liftröhre, welche das durch eine quasigradientenfreie Potentialänderung die relative

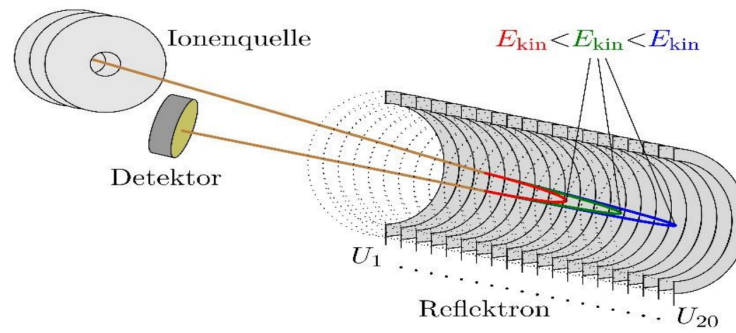


Abb. 1: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Reflektrons in einem ToF-MS-Aufbau.

Energiedifferenz zwischen der kinetischen Energie der Ionen und der Potentialwand erhöht, um die Ionen zu speichern, oder verringert um sie zu extrahieren. Um Ionen mit verschiedenen Massen m_1, m_2 und verschiedenen Energien E_1, E_2 im Multireflektron zu speichern, müssen die Ausmaße der Apparatur entsprechend gewählt werden

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{E_1 m_2}{E_2 m_1}} < \frac{a + s + d}{a + s}. \quad (10)$$

Hierbei sind a, s und d analog zu Abb.2 gewählt.

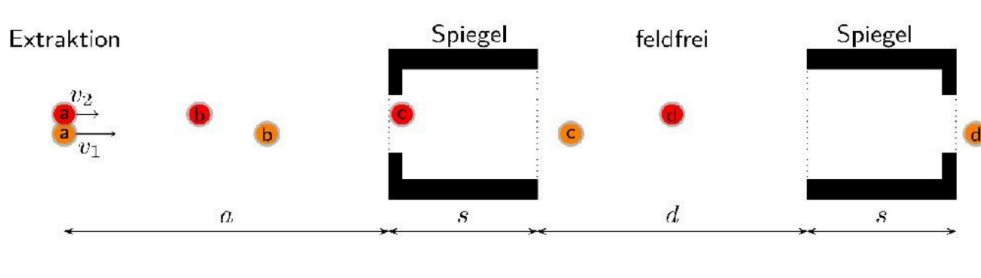


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines Multireflektrons in einem ToF-MS-Aufbau.

3 Durchführung

Für den Versuch wird eine Ionenquelle verwendet, welche mit Hilfe von Ionenstoßionisation und dem Restgas in der Vakuumanlage u.a. O_2^+ , N_2^+ und N_2H^+ Ionen erzeugen. Diese werden in einer Radiofrequenz-Falle akkumuliert und anschließend über eine Beschleunigungsstrecke in den Transferbereich extrahiert, wo diese mit Hilfe eines Liftes in das Multireflektron transferiert werden. Nach einer variablen Zeit im Multireflektron werden die Ionen extrahiert und auf einem Detektor abgebildet. Die Datenaufnahme und Experimentsteuerung geschieht über ein Kontrollsystem. Für die erste Messung wird ein Spektrum ohne Reflektron aufgenommen um das Signal zu prüfen. Im nächsten Schritt wird über Variation der Speicherzeit im Multireflektron die Umlaufzeit für die erzeugten Ionensorten bestimmt. Dafür wird die Zeit solange variiert, bis die Zeitabweichung zwischen 1 Periode und 100 Perioden minimal wird. Anschließend werden jeweils drei Spektren für die Umlaufzeiten der verschiedenen Ionensorten bei 100 Umläufen aufgenommen.

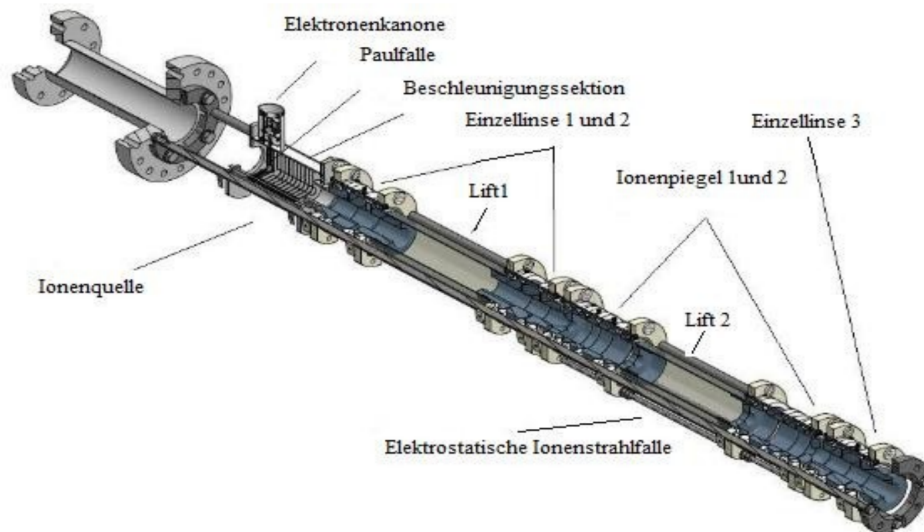


Abb. 3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

4 Auswertung

4.1 Bestimmung der Umlaufzeiten der Ionensorten

Um die verbesserte Massenauflösung des Multireflektrons nutzen zu können, muss zuerst die Umlaufzeit t_U der einzelnen Ionensorten bestimmt werden. Die Umlaufzeit gibt an wie lange das Ion braucht um eine volle Periode im Multireflektron zu vollführen. Hierfür wird die Schaltdauer des Lifes zwischen den Ionenspiegeln solange variiert, bis das Ionensignal wieder auf dem Detektor gemessen wird. Es wird ein Signalpeak betrachtet und seine Position notiert. Für die nächste Messung wird die Liftzeit schrittweise um das n -fache erhöht, so dass die Ionen im Reflektron weitere Perioden vollführen. Wurde die Zeit richtig gewählt, so verschiebt sich der Peak im Flugzeitspektrum bei mehreren Perioden nicht. Ist dies doch der Fall wird die Liftzeit angepasst, bis das Signal bei 100 Umläufen noch an der selben Stelle im Flugzeitspektrum ist. Dies wird für die Ionen N_2^+ , O_2^+ und N_2H^+ durchgeführt. Die Umlaufzeiten sind in Tab.1 dargestellt. Die Abb.4-6 zeigen ein Spektrum der jeweiligen Ionensorte.

Tab. 1: Die gemessenen Umlaufzeiten t_U für verschiedenen Ionensorten.

Ionensorte	N_2^+	O_2^+	N_2H^+
$t_U / \mu s$	7,265	7,769	7,3985

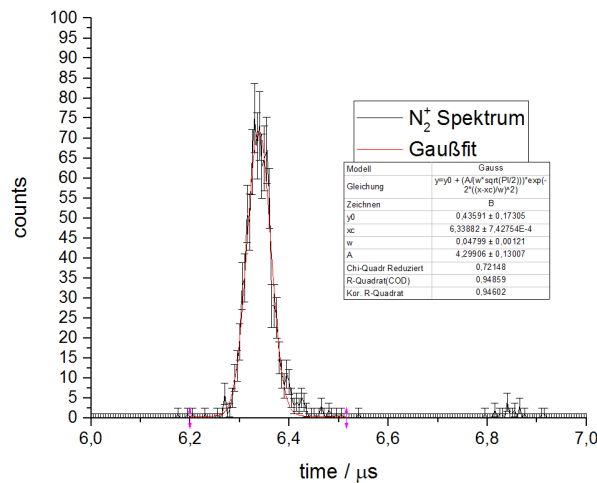


Abb. 4: Flugzeitspektrum für N_2^+ -Ionen mit 100 Umläufen im Multireflektron. Der Fehler ist der statistische Fehler der Messwerte. Die durchgelegte Kurve ist ein fehlergewichteter Gaußfit.

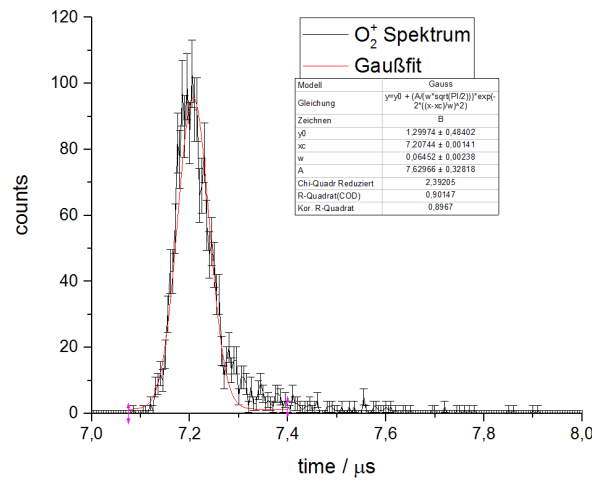


Abb. 5: Flugzeitspektrum für O_2^+ -Ionen mit 100 Umläufen im Multireflektron. Der Fehler ist der statistische Fehler der Messwerte. Die durchgelegte Kurve ist ein fehlergewichteter Gaußfit.

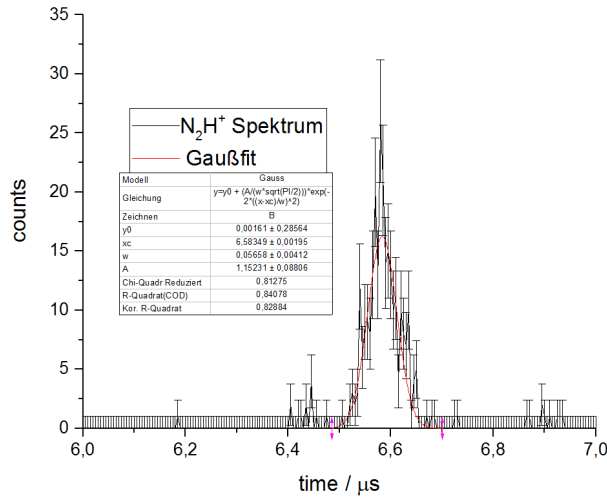


Abb. 6: Flugzeitspektrum für N_2H^+ -Ionen mit 100 Umläufen im Multireflektron. Der Fehler ist der statistische Fehler der Messwerte. Die durchgelegte Kurve ist ein fehlergewichteter Gaußfit.

4.2 Massenbestimmung von N_2^+ -Ionen

Für die berechneten Umlaufzeiten der drei angegebenen Ionen werden nun jeweils drei Spektren bei 100 Umläufen im Multireflektron aufgenommen. Die Abb.4-6 sind beispielhaft die Spektren der ersten Messung versehen mit einem Gaußfit zur Bestimmung der Position des zeitlichen Peaks μ , sowie dem Faktor σ , welcher über die Relation

$$b_{FWHM} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \quad (11)$$

Tab. 2: Die gemessene Peakposition μ für verschiedenen Ionensorten.

Nummer	N_2^+	O_2^+	N_2H^+
	$\mu / \mu\text{s}$	$\mu / \mu\text{s}$	$\mu / \mu\text{s}$
1	6,339	7,807	6,583
2	6,738	7,208	6,584
3	6,340	7,208	6,583

die Halbwertsbreite b_{FWHM} des Peaks angibt. Diese gibt den Fehler für die Positionsbestimmung des Peaks Δt an. Die gemessene Positionen der Peaks im Flugzeitspektrum sind in Tab.2 angegeben. Die Massen für O_2^+ - und N_2H^+ -Ionen werden als bekannt angenommen und es werden Werte aus der Literatur verwendet. Weiterhin wird angenommen, dass für die Fehlerrechnung der Fehler dieser Massen also $\Delta m_i = 0$ gilt. Aus diesen Werten lässt sich mit (8) und (8) die Masse von N_2^+ berechnen, wobei t_1, t_2, m_1, m_2 die Massen und Flugzeiten der bekannten Ionensorten sind. Weiterhin ist die Zeit t ist die Summe aus der Zeit im Flugzeitspektrum μ , der Zeit in Multireflektron $n \cdot t_U$ und der Flugzeit von der Ionenquelle bis zum Reflektron, hier als $7 \mu\text{s}$ gemessen. Der Fehler für die gemessenen Massen ist nach der gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet (Formeln: siehe Anhang). Beides ist in Tab.3 angegeben. In der Abb.7 sind die Messwerte mit dem jeweiligen absoluten Massenfehler abgebildet. Die erste und die dritte errechnete Masse liegt jeweils weit unterhalb dem erwarteten Massenbereich von 28,05 u. Bei der Messung Tab.2 ist aufgefallen, dass die Peaks der Flugzeitspektren von gleichen Ionensorten bei verschiedenen Messungen weit auseinander liegen. Es ist also anzunehmen, dass bei der Aufnahme der Messdaten ein Fehler unterlaufen ist. Wahrscheinlich wurden die Schaltzeiten für das Reflektron, welche ebenfalls den Start der Datenaufnahme kennzeichnet, zwischen den Messungen falsch gesetzt, was zur Verschiebung der Peaks führte. Die Auswertung wird dennoch fortgesetzt, da die zweite Messung Ergebnisse in einem akzeptablen Massenbereich liefert.

Tab. 3: Berechnete Massen m für N_2^+ -Ionen mit absoluten und relativen Fehler

Nummer	m / u	$\Delta m / \text{u}$	$\frac{\Delta m}{m}$
1	27,991	$4,89 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
2	28,004	$5,09 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$
3	27,975	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$

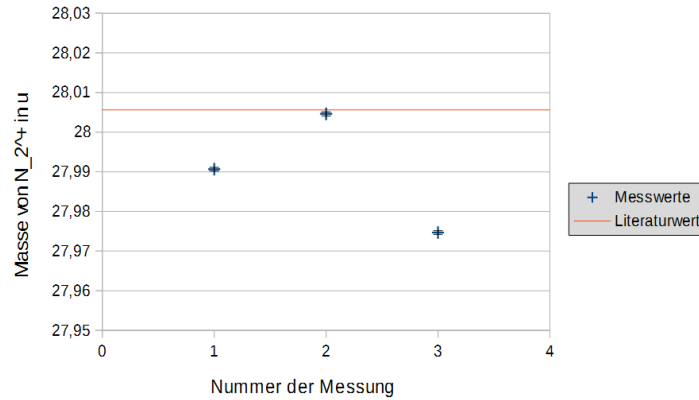


Abb. 7: Experimentell errechnete Werte zur Bestimmung der Masse von N_2^+ -Ionen. Jeder Messpunkt korrespondiert zu einer eigenen Kalibrierung. Die rote Markierung im Graphen repräsentiert den Literaturwert der Ionenmasse. Der Fehler ist durch gaußsche Fehlerfortpflanzung errechnet.

4.3 Bindungsenergie und Neutronenseparationsenergie

Mit der gemessenen Masse von $^{14}N_2^+$ -Ionen und den Literaturwerten der Protonen-, Neutronenmasse lässt sich die, durch den Massendefekt verursachte, Diskrepanz zwischen der Ionenmasse und der Masse aller Kernteilchen des Ions bestimmen. Die Bindungsenergie BE ist dann gegeben über die Ruheenergie

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 \quad (12)$$

Die berechneten Bindungsenergien sind in Tab.4 mit Vergleich zum Literaturwert aufgeführt. Da die gemessenen Massen i.A. niedriger waren als der Literaturwert ist hier ebenfalls eine Abweichung zu beobachten, jedoch zu höheren Bindungsenergien. Weiterhin

Tab. 4: Berechnete Bindungsenergien BE für ^{14}N -Atome mit Vergleich zum Literaturwert.

Nummer	BE / MeV
1	111,38
2	104,87
3	118,81
Literatur	104,66

lässt sich auch die Neutronenseparationsenergie S_n bzw. die Zwei-Neutronenseparationsenergie S_{2n} bestimmen. Es gilt

$$\begin{aligned} S_n(N, Z) &= BE(N, Z) - BE(N - 1, Z), \\ S_{2n}(N, Z) &= BE(N, Z) - BE(N - 2, Z). \end{aligned} \quad (13)$$

Es werden die Separationsenergien für ^{14}N und ^{15}N und die Zwei-Neutronenseparationsenergien für ^{16}N und ^{14}N bestimmt. Für die unbekannten Bindungsenergien werden Literatur-

werte verwendet. Die errechneten Ergebnisse sind in Tab.5 aufgeführt. Weiterhin sind die Werte zur ersten und zweiten Messung abseits der erwarteten Literaturwerte.

Tab. 5: Berechnete Separationsenergien S_n/S_{2n} für N-Atome mit Vergleich zum Literaturwert.

Isotop	Nummer	S_n / MeV	Isotop	Nummer	S_{2n} / MeV
^{15}N	1	4,11	^{16}N	1	6,60
	2	10,62		2	13,11
	3	-3,32		3	-0,83
^{15}N	Literatur	10,83	^{16}N	Literatur	13,32
^{14}N	1	17,27	^{14}N	1	37,32
	2	10,76		2	30,81
	3	24,71		3	44,75
^{14}N	Literatur	10,56	^{14}N	Literatur	30,60

4.4 Fazit

Es ist trotz einiger Abweichung der Messungen von den Literaturwerten gelungen die Prinzipien des Versuches gut nachzuvollziehen. Eine der Messreihen war sogar erfolgreich und lieferte einen Wert, welcher vergleichbar mit den Literaturangaben ist.

5 Anhang

5.1 Fehlerrechnung

Die Fehlerrechnung für den absoluten Massenfehler Δm ergibt sich durch gaußsche Fehlerfortpflanzung der Formel (8) und den Fehlerwerten von t_1, t_2 und t

$$\Delta m = \sqrt{\left(\frac{\partial m}{\partial t_1} \cdot \Delta t_1\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial t_2} \cdot \Delta t_2\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial t} \cdot \Delta t\right)^2} \quad (14)$$

Die Ableitungen nach den Referenzmassen m_1 und m_2 werden als fehlerlos betrachtet, da deren Fehlerwert im Vergleich zu denen des Experimentes hinreichend klein sind. Die partiellen Ableitungen sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{\partial m}{\partial t_1} &= 2 \left(C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} \right) \cdot \Delta_{\text{ref}} \frac{t_2 - t}{(t_1 - t_2)^2} \\ \frac{\partial m}{\partial t_2} &= 2 \left(C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} \right) \cdot \Delta_{\text{ref}} \frac{t - t_1}{(t_1 - t_2)^2} \\ \frac{\partial m}{\partial t} &= 2 \left(C_{\text{ToF}} \cdot \Delta_{\text{ref}} + \frac{\Sigma_{\text{ref}}}{2} \right) \cdot \Delta_{\text{ref}} \frac{1}{(t_1 - t_2)^2} \end{aligned} \quad (15)$$

5.2 Quellen

1. Versuchsanleitung Reflektron, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 04.11.15