

Protokoll: Reflektron/ *time of flight*-Massespektrometrie

Alexander Jankowski, Philipp Hacker

15. November 2015

Betreuer: Marco Rosenbusch

Versuchsdatum: 4.11.2015

Note:

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	2
2	Physikalische Grundlagen	3
3	Durchführung	7
4	Auswertung	9
5	Anhang	10

1 Motivation

Die Messungen von Präzisionsmassenspektrometer sind ein wichtiger Bestandteil der Zusammenarbeit von Theorie und Praxis. Insbesondere gilt dies für astrophysikalische Zusammenhänge (siehe: Experiment *ISOLTRAP* am Kernforschungszentrum *CERN*). Die Genauigkeit mit welcher Massen heute bestimmt werden - und das geschieht auf die verschiedensten Weisen mit den unterschiedlichen Hintergründen - macht es möglich, Voraussagen aus bspw. der Kernphysik experimentell nachzuvollziehen und Vorausblicke in die zukünftige Entdeckung von Isotopen/Isobaren ... zu tätigen.

2 Physikalische Grundlagen

Die in diesem Versuch benutzte Methode der Auflösung und Messung von Massen oder Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen ist die der Massenspektrometrie, insbesondere der *time of flight-Massenspektrometrie*.

Dabei werden die zu betrachtenden Teilchen - sein es nun Cluster von mehreren Dutzend Atomen, Moleküle oder deren Monomere bzw. Ionen - in Richtung eines Detektors/Analysators über ein elektrisches Feld beschleunigt. Dabei ist der Strom von, beispielsweise Ionen, möglichst auf eine Bahn fokussiert und quantisiert, sodass hinter der feldfreien Strecke des *Analysators* die, durch den restlichen Aufbau transmittierten Teilchen nach ihrer Flugzeit im Detektor aufgelöst werden. Die zeitliche Trennung von, notwendigerweise geladenen Probesubstanzen ist Folge der unterschiedlichen Beschleunigungen und damit Geschwindigkeiten aufgrund verschiedener Massen-zu-Ladungs-Verhältnissen.

Die Beschleunigung über ein Kondensator-Feld aus Gleichung 1 ergibt die kinetische Energie in Gleichung 2. Daraus erkennt man bereits: Teilchen mit gleichen Ladungen aber unterschiedlichen Massen werden verschieden stark beschleunigt, da die kinetische Energie in Abhängigkeit der Potentialdifferenz konstant ist. Vereinfacht man das Problem eines einstufigen *tof-MS* in einer Dimension - dh. nimmt man an, es gäbe nur eine Stufe d_1 für die Beschleunigung, der Analysator hätte die Länge d und die Ionen würden mit dem Ortsunterschied Δx in elektrische Feld mit der thermischen Anfangsgeschwindigkeit aus $qU_{th,x}$ eintreten - so ergibt sich die Gesamtflugzeit t_{tof} aus der Analysator-Laufzeit t_d und der Beschleunigungsdauer t_1 in Gleichung 3.

$$E_e = \frac{U}{d} \quad (1)$$

$$E_{kin} = qU = \frac{mv^2}{2} \quad (2)$$

$$\sqrt{\frac{m}{w}} \propto t_{tof} = t_1 + t_d = \sqrt{\frac{m}{q}} \frac{1}{E} \left[\sqrt{2v_2} \pm \sqrt{U_{th,x}} \right] + \frac{d}{2\sqrt{v_2}} \quad (3)$$

$$v_2 = U_{th,x} + E \left(\frac{d_1}{2} - \Delta x \right) \quad (4)$$

Das Prinzip der *tof-MS* greift darauf zurück, das unterschiedlich schnelle Teilchen für eine feldfreie Strecke verschiedene Flugzeiten $t_1(m_1, q_1), t_2(m_2, q_2), \dots$ benötigen. Das Beispiel in Gleichung 3 kann auf verschiedene Weisen erweitert und verbessert werden. Um den Ortsfokus zu verbessern, dh. den Einfluss von Δx und Ablenkungen von der Aufbau-Achse zu minimieren, benutzt man mehrstufige *tof-MS* und Ionen-Optiken, welche den Teilchenstrom kanalisieren. Wegen der Ortsunschärfe von gleichen Teilchen in der Quelle liegen auch jeweils unterschiedliche Beschleunigungsstrecken vor, weswegen eine 'Verschmierung' der Flugzeit von einzelnen Spezies in Kombination mit der thermischen Verteilung auftritt. Damit dieser Zeitfokus gegeben ist (gleiche Ionen sind zu einer bestimmten Zeit am gleichen Ort), baut man mehrstufige *tof-MS* mit kleinen und sehr großen Potentialgradienten. Die Auswirkungen von $E_{kin,th}$ und Δx verschwinden

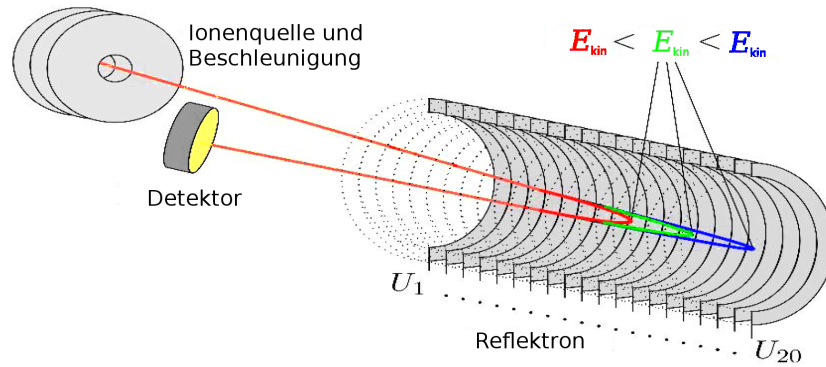


Abb. 1: Ein-Spiegel Reflektron mit Ionenquelle, Beschleunigungssektoren und einem Detektor. Hier ist die Abhängigkeit des Eindringens von der kinetischen Energie gezeigt. [1]

(min. näherungsweise bis zur 2. Ordnung), wobei sich die Gesamtflugdauer um eine Zeit auf der zweiten ... n-ten Beschleunigungsstrecke erhöht. Insbesondere ist dies der Fall für $d = d_1$ in der Gleichung 3.

Beim sogenannten *Reflektron* handelt es sich um eine elektrostatische Ionenfalle bzw. Flasche - angelehnt an die elektromagnetische Beschreibung von Elektronen-Bewegungen in Plasmen unter Einfluss eines inhomogenen, gekrümmten Magnetfeldes - welche ein inhomogenes Feld durch viele unterschiedliche Elektroden hintereinander erzeugt. Dieser koaxiale Spiegel reflektiert einfallende Ladungsträger entweder in Richtung des Detektors oder auf einen zweiten, ihm gegenüberliegenden Spiegel (Abhängigkeit von Form des Feldes und der Einfallsrichtung). Teilchen der gleichen Massen-zu-Ladung-Spezies aber mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten dringen verschieden weit in das Spiegel-Feld ein. Im speziellen werden sie im Bremsbereich verlangsamt und dann in einem Abschnitt eines flacheren Feldgradienten 'korrigiert' und reflektiert. Dabei dringen zum Beispiel schnellere Teilchen der selben Masse und Ladung tiefer in den Reflektron ein und legen damit mehr Weg zurück, als ihre langsameren Partner. Über die Reflektion werden sie jedoch wiederum stärker und länger beschleunigt, was ihnen ihre Einfalls-geschwindigkeit verleiht. Insgesamt ist bzw. sollte das Reflektron-Feld so geformt sein, dass eben diese, im Impulsraum 'verschmierte' Population einer Probesubstanz an einem fixen Ort innerhalb eines Aufbaus mit 2 Spiegeln zusammenkommt. Unter Umständen ist in Aufbauten mit einem Spiegel ist dieser Ort die Detektoroberfläche.

Die Abbildung 1 und Abbildung 2 zeigen den schematischen Verlauf von Ionen aus der Quelle/einer Ionenfalle, in welcher sie gespeichert und selektiert wurden, in einen Ein-Spiegel/Zwei-Spiegel-Reflektron bis auf den Detektor. Zwischen beiden Spiegeln befindet sich eine feldfreie Driftstrecke bzw. ein elektrostatischer 'Lift', welcher den einfallenden/reflektierten Ionen ein neues Bezugspotential verleiht und somit das Eindringen oder Verlassen des Reflektrons ermöglicht. Das Verhältnis von kinetischen Energien, Massen und damit Geschwindigkeiten zweier Ionenspezies, welche im Reflektron verbleiben sollen, ergibt sich mit den Größen a , s und d welche Abbildung 2 entnommen werden können, in Gleichung 5.

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{E_{\text{kin},1}m_2}{E_{\text{kin},2}m_1}} < \frac{a + s + d}{a + s} \quad (5)$$

Bei einem Multireflexions-Massenspektrometer nutzt man die vielfache Durchquerung des feldfreien Driftbereichs um dicht beieinander liegende Geschwindigkeiten und damit kinetischen Energien deutlich aufzutrennen. Dies spielt eine wichtige Rolle für das Auflösungsvermögen des Experiments, welches als

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (6)$$

definiert wird. Dabei ist Δm unterschiedlich interpretierbar: nach der FWHM-Methode (*full width at half maximum*) entspricht dieser Wert der Halbwertsbreite des *gauß'schen* Normalverteilungs-Peaks um die Wahre Masse im Spektrum. Über die 10% bzw. 50%-Methode definiert man die kleinstmögliche, unterscheidbare Massendifferenz Δm als den Abstand zweier *Gauß*-Peaks die sich bei einem Zehntel bzw. der Hälfte ihrer Höhe schneiden.

Insbesondere wird R für einen Reflektron-Versuch, mit der Reflexions-Zeit t_n , der Zeit von Quelle zur Falle t_s , sowie Δt_s und ΔT den Fehlern der Flugzeiten bei n -facher Reflexion zu

$$R = \frac{t_s + t_n}{2\sqrt{\Delta t_s^2 + n^2 \Delta T}} \quad (7)$$

Um ein *tof-MS* zu kalibrieren, misst man in dem Aufbau das Spektrum zweier sehr genau bekannter Massen m_1, m_2 . Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Flugzeiten t_1, t_2 , den systematischen Fehlern (zusammengefasst) t_0 und den skalierenden Faktoren σ_{tof} ergibt sich in Gleichung 8. Eine Messung einer unbekannten Masse setzt damit aus den aufgelösten Größen der Fehler und dem erhaltenen Spektrum zusammen, was in Gleichung 9 angeführt ist.

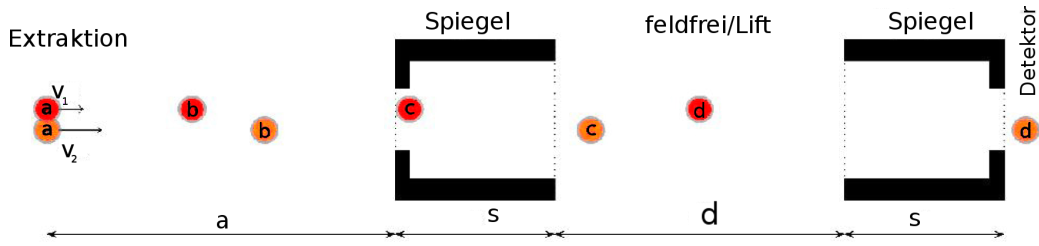


Abb. 2: Zwei-Spiegel Reflektron mit internen Abmessungen. Eingezeichnet ist die Ionenbewegung mit 2 unterschiedlichen Geschwindigkeiten $v_2 > v_1$ durch den Aufbau. Das schnellere Teilchen tritt dabei ohne Reflexion aus (siehe Gleichung 5). [1]

$$t_1 = \sigma_{\text{tof}}\sqrt{m_1} + t_0, \quad t_2 = \sigma_{\text{tof}}\sqrt{m_2} + t_0 \quad (8)$$

$$\sigma_{\text{tof}} = \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}}, \quad t_0 = \frac{1}{2} \left(t_1 + t_2 - \frac{\sqrt{m_1} + \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}} (t_1 - t_2) \right)$$

$$\sqrt{m} = \frac{t - t_0}{\sigma_{\text{tof}}} \quad (9)$$

3 Durchführung

Der Aufbau dieses Versuches ist in Abbildung 4 gezeigt. Nach der Erzeugung in der Quelle treten die geladenen Teilchen in ein Kondensator-Feld zur Beschleunigung in Richtung einer Ionenfalle ein. Dabei ist eine sogenannte *Paulfalle* verwendet worden, um die zu untersuchenden Ionen aus der Quelle zu speichern und zu selektieren. Dies geschieht mittels des Schemas aus Abbildung 3b, wobei sich die Potentiale auf der Hauptkammer und den Endkappen aus dem Gleichspannungsanteil U und der Wechselspannung \tilde{V} zusammensetzen. Diese sind so kalibriert, das sie nur einen kleinen Bereich aus dem Spektrum von $\sqrt{m/q}$ im Inneren halten, der Rest driftet auf die Elektroden. Die Paulfalle ermöglicht es also, gespeicherte Teilchen - sofern die Lebensdauer ausreicht - auf gewünschte Arten zu manipuliere, e.g. Ionisieren.

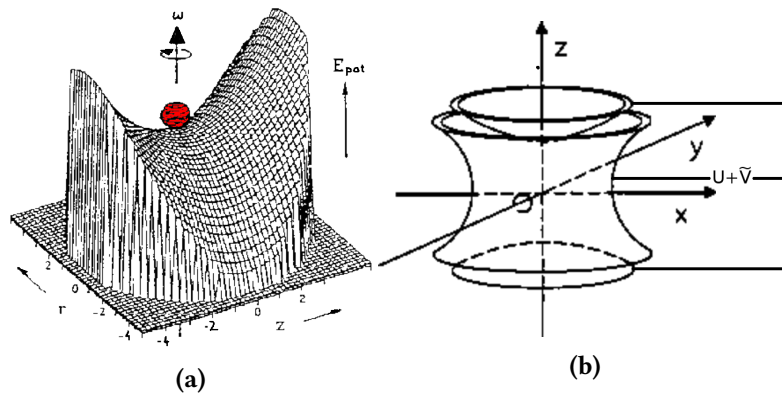


Abb. 3: (a): Potential der Paulfalle mit gyrierendem Teilchen. (b): Allgemeiner Aufbau einer Paulfalle mit Endkappen und Potentialen U, \tilde{V} [2]

Nach der Speicherung gelangt die Probesubstanz in die bereits besprochene mehrstufige Beschleunigungssektion. Dort erhalten die Teilchen ihre kinetische Energie in Abhängigkeit von der Masse und Ladung. Dieser Bereich ist ebenso mit komplizierten Wechsel-felder (explizit gegenläufig, um den Strahl um die optische Achse zu 'halten') beschaltet, da die Ionen ansonsten auf die Wände der Kammer treffen würde und kein Signal auf dem Detektor erzeugen könnten. Ionen-optische Linsen fokussieren den austretenden Teilchenstrahl auf den Eintrittsort des *Lifts*: dieser schaltet vom Potential der Beschleunigungssektion auf ein günstigeres, für den weiteren Aufbau geeigneteres Potential (i.A. niedriger, da bis hierher Spannung von mehreren Hundert Volt bis hin zu Kilo-Volt angelegt wurden) sobald die Ionen in diesen eintreten. Somit erhalten die Teilchen ein neues Bezugspotential, ohne dabei Konsequenzen für ihre Geschwindigkeit zu erfahren.

Anschließend tritt die Probesubstanz in den eigentlichen Reflektron ein. Zum Eingang ist dessen interner Lift - und auch später die eigentliche Driftstrecke - und der vordere Spiegel abgeschaltet bzw. auf Bezugspotential. Danach wird wie zuvor verfahren: die Ionen werden nach Eintritt über den Lift 'angehoben', damit sie in der elektrostatischen Flasche nicht austreten können. Das heißt explizit, dass deren Bezugspotential kleiner als die Reflexionsspannung ist. Nach einer endlichen Zeit können die reflektierenden

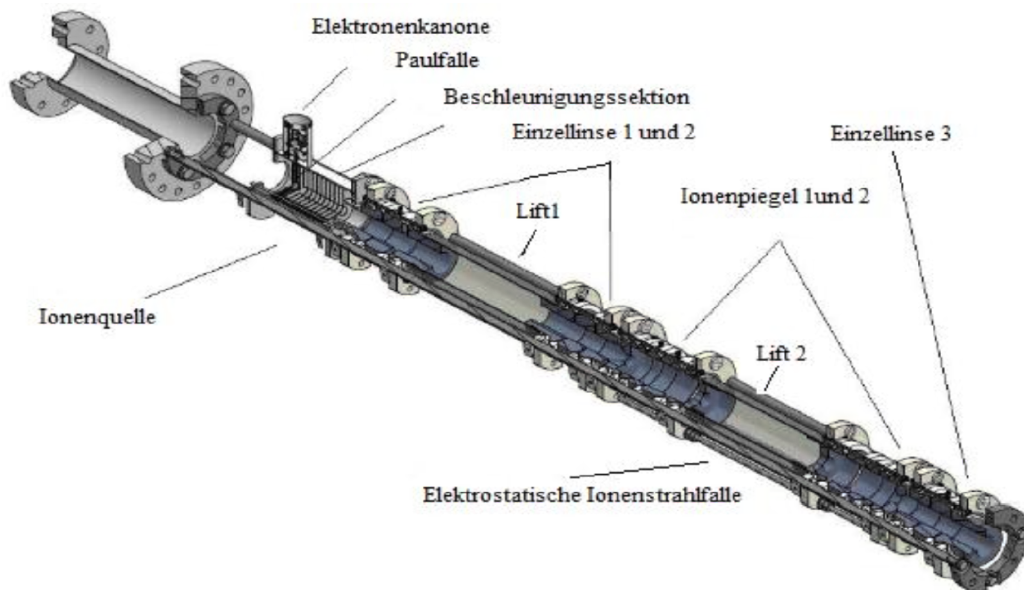


Abb. 4: Gyration eines Ions innerhalb des Paulfallen-Potentials. [2]

Teilchen durch das erneute 'hochschalten' des Lifts austreten und auf einen Detektor treten.

Während der Durchführung des Versuchs wurde sich mit den unterschiedlichen Bauteilen und Steuerfunktionen vertraut gemacht. Dafür wurden die verschiedenen Zeiten zum Speichern, Lift-Anheben und Reflexionen variiert. Insbesondere war es die Aufgabe, Flugzeit und damit Masse des Stickstoff-Ions zu bestimmen. Dafür verwendet werden die geeichten Massen (als exakt angenommenen) anderer Ionensorten aus der Luft. Die Aufgabe dafür war, die Reflexionszeit der Probesubstanz bis auf eine Genauigkeit von 100 Umläufen, dh. das hundertfache der einfachen Durchlaufzeit, zu bestimmen. Im Spektrum erhält man dadurch einen sehr deutlichen und weit von anderen Massen getrennten Peak für das gesuchte Ion. Die Resultate (dreimalige Aufnahme) der anderen Teilchen werden zur Eichung genutzt (siehe Gleichung 9).

4 Auswertung

5 Anhang

Literatur

- [1] Praktikumsanleitung Praktikum für Fortgeschrittene. Versuch 04: Reflektron und tof-massenspektrometrie. *Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institut für Physik*. 4, 5
- [2] Die paulfalle - eine kurze einföhrung. *Universität Mainz, Institut für Physik*. Zu finden unter: http://www.physik.uni-mainz.de/werth/calcium/ca_ptrap.html, 15.11.2015. 7, 8