

Kapitel 6

6.1 Theorie des Reflektronflugzeitmassenspektrometers

Im folgenden Abschnitt wird auf das Flugzeitmassenspektrometer (TOFMS) nach Wiley und McLaren [WM55] und das reflektierende Flugzeitmassenspektrometer (RETOF) nach Mamyrin [MKS73] eingegangen. Die Auflösungseigenschaften eines TOFs hängen empfindlich von der Wahl der elektrischen Felder und von der Orts- und Geschwindigkeitsverteilung der zu analysierenden Ionen ab. Im wesentlichen gibt es drei Ursachen, die die Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers beeinträchtigen:

1) Die Ionen werden in einem endlichen Zeitintervall gebildet. Die Länge des Ionisationspulses und die Anstiegszeit des Detektors limitieren die Auflösung. Die Faltung beider Pulsbreiten ergibt die untere Grenze für die Breite einer Massenlinie im Spektrum. Die Auflösung kann durch eine lange Flugstrecke (die Ionenpakete gleicher Masse können weiter auseinanderdriften) und kurze Pulsbreiten (Verwendung von Laserpulsen und MCP-Detektoren) verbessert werden.

2) Die Ionen haben zusätzlich zur Beschleunigung durch das elektrische Feld eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung v_i , die durch die thermisch kinetische Energie der Neutralen und bei der Ionisation auftretende Raumladungs- und Fragmentierungseffekte hervorgerufen wird. Um den Flugzeitfehler abschätzen zu können, werden die maximalen Komponenten der Geschwindigkeitsverteilung in und entgegen der Ionenabzugsrichtung betrachtet. Der Effekt auf die Flugzeit kann in eine zeitliche und in eine

räumliche Komponente aufgespalten werden. Ein Ion mit der Geschwindigkeit v_i entgegengesetzt zum abziehenden Feld fliegt erst gegen das Feld an, bevor es umkehrt und Ionen folgt, die keine Geschwindigkeitskomponente parallel zur Feldrichtung besitzen. Die so entstandene zeitliche Verzögerung wird engl. „turn-around-time“ genannt,

$$\tau = 2 \frac{mv_i}{q} \frac{1}{E_a} . \quad (6.1)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung v_i der Ionen führt weiterhin zu einer Unschärfe der kinetischen Energie der Ionen um $\pm U_i = 1/2(mv_i^2)$. Das kann wie eine Verschiebung des Startortes der Ionen um $\Delta x = \frac{U_i}{qE_a}$ behandelt werden. Dieser Fehler kann durch ein starkes Abzugsfeld E_a unterdrückt werden, was aber bei zeitlicher Fokussierung der Ionen eine kurze Driftstrecke fordert. Es wurden verschiedene Techniken entwickelt, um den durch die „turn-around-time“ τ entstehenden Flugzeitfehler zu vermeiden. Ein Beispiel ist das sog. „time-lag-focussing“. Die Ionen werden zeitverzögert abgezogen [JHB88], damit Ionen gemäß ihren Geschwindigkeitskomponenten auseinanderriften. Ionen mit v_i entgegen der Feldrichtung, fliegen entgegengesetzt zur Abzugsrichtung und werden bei eingeschaltetem Feld über eine entsprechend längere Distanz beschleunigt. Ihre nun größere kinetische Energie kann die „turn-around-time“ ausgleichen. Ionen mit v_i in Feldrichtung bekommen entsprechend weniger kinetische Energie.

3) Die Erzeugung der Ionen findet in einem endlichen Raumelement statt, gegeben durch den Überlapp von Molekularstrahl und Laserfokus bzw. Elektronenstrahl. Die Ionen starten an verschiedenen Orten, durchfliegen verschieden lange Strecken $a \pm \Delta a$ und erhalten unterschiedliche potentielle Startenergien $U_{pot} = (a + \Delta a)E_a q$. Die daraus resultierenden Geschwindigkeitsunterschiede führen zum Auseinanderfließen des Ionenpaketes in der feldfreien Strecke. Eine lange Driftstrecke verstärkt die Verbreiterung des Ionenpakets und damit die Verbreiterung der Massenlinien im Spektrum. Dieser Fehler limitiert hauptsächlich die Auflösung im Flugzeitmassenspektrometer.

Er kann aber durch örtliche Fokussierung der Ionen mit Hilfe von elektrischen Feldern auf einen unbedeutenden Wert korrigiert werden.

6.1.1 Die Wiley-McLaren-Anordnung

Die unterschiedlichen Startorte der Ionen (1) führen zu einer Verbreiterung des Ionenpakets in der feldfreien Driftstrecke. Weiter links gebildete Ionen (vgl. Abb. 6.1) haben eine größere kinetische Energie als die anderen Ionen, fliegen ihnen also voraus. An-

dererseits durchlaufen sie eine längere Flugstrecke, da sie hinter den anderen starten. Der Ort, an dem sich diese beiden entgegengesetzt wirkenden Fehler aufheben und die schnelleren Ionen die langsameren überholen, heißt Ortsfokus (siehe Abb. 6.1).

Die Flugzeit in einem Flugzeitmassenspektrometer mit zweistufiger Abzugsregion (vgl. Abb. 6.1), wie es 1955 von Wiley und McLaren [WM55] entwickelt wurde, bestimmt sich zu :

$$\begin{aligned}
 t &= t_a + t_b + t_c & (6.2) \\
 t_a &= \frac{2a}{\sqrt{U_a}} \sqrt{\frac{m}{2q}} \\
 t_b &= \frac{2b}{U_b} \sqrt{\frac{m}{2q}} (\sqrt{U} - \sqrt{U_a}) \\
 t_c &= \frac{c}{\sqrt{U}} \sqrt{\frac{m}{2q}} \\
 \Rightarrow t &= Z \left(2a \frac{1}{\sqrt{U_a}} + \frac{2b}{U_b} (\sqrt{U} - \sqrt{U_a}) + c \frac{1}{\sqrt{U}} \right)
 \end{aligned}$$

mit $U = U_a + U_b$, $Z = \sqrt{m/(2q)}$. Die Taylorwicklung von t für die energetische Unschärfe der Ionen $E_a(a + \Delta a) = (U_a + \delta U) = U_a(1 + r)$ mit $r = \frac{\Delta U}{U_a} \ll 1$ liefert:

$$\begin{aligned}
 t(r) &= Z \sqrt{U_a} (2a + 2bD(B^{1/2} - 1) + cB^{1/2} + \\
 &+ Z \sqrt{U_a} \frac{r}{2} (2a + 2bD(B^{1/2} - 1) - cB^{3/2}) & 1. \text{ Ordnung} \\
 &+ - Z \sqrt{U_a} \frac{r^2}{8} (2a + 2bD(B^{3/2} - 1) - cB^{5/2}) & 2. \text{ Ordnung} \\
 &+ Z \sqrt{U_a} \frac{r^3}{16} (2a + 2bD(B^{5/2} - 1) - cB^{7/2}) & 3. \text{ Ordnung} \\
 &+ \text{höhere Ordnungen} & (6.3)
 \end{aligned}$$

mit $U_0 = U_a + U_b$, $B = U_a/U_0$, $D = U_a/U_b$.

Die Rechnung ist z.B. in [BWS92] beschrieben. Eine Fokussierung n-ter Ordnung der an verschiedenen Orten gebildeten Ionen wird durch Nullsetzung der ersten n Terme in der Entwicklung erreicht. Für den Ortsfokus 1. Ordnung ergibt sich folgende Bedingung für die Driftstrecke:

$$c = 2aB^{-3/2} \left(1 - \frac{b}{a} D (\sqrt{B} - 1) \right). \quad (6.4)$$

Wird für $B = U_a/(U_a + U_b) = (1 + 1/D)^{-1}$ eingesetzt, so folgt für c:

$$c = 2a \left(1 + \frac{1}{D} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{b}{a} D \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{D}}} - 1 \right) \right). \quad (6.5)$$

Die Driftstrecke in einer einstufigen Abzugsanordnung ist durch den Ortsfokus 1. Ordnung also mit $c = 2a$ festgelegt ($b = 0, D = 1$). Die Länge der Driftstrecke in der zweistufigen Wiley-McLaren-Anordnung ist variabel. Sie hängt von der Geometrie der Ionenquelle und dem Verhältnis D der Abzugsspannung U_a zur Beschleunigungsspannung U_b ab. Eine lange Flugstrecke der Ionen unterdrückt den konstanten Zeitfehler (1), fordert aber im wesentlichen ein schwaches Abzugsfeld U_a , welches wiederum den durch die Anfangsenergie der Teilchen verursachten Fehler (2) nicht ausreichend unterdrückt. Hier ist bei gegebener Geometrie eine Abschätzung beider Fehler nötig, um ein geeignetes Spannungsverhältnis zu finden.

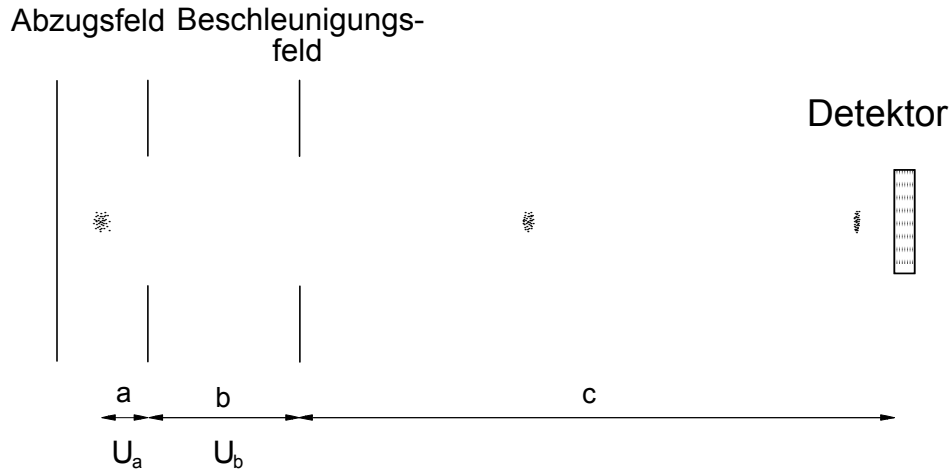


Abbildung 6.1: Das Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer mit zweistufigem Abzug. Bei Fokussierung 1. Ordnung ist die Lage des Ortsfokus variabel.

Die Fokussierung 2. Ordnung komprimiert das Ionenpaket noch weiter und stellt die Zusatzbedingung:

$$c = 2aB^{-5/2} \left(1 - \frac{b}{a} D (B^{3/2} - 1) \right). \quad (6.6)$$

Damit ist bei gegebener Geometrie der Ionenquelle der Ortsfokus 2. Ordnung mit [BWS92]

$$a = \frac{c - 2b}{2(c + b)} \left(c \left(\frac{c - 2b}{3b} \right)^{3/2} + b \right) \quad (6.7)$$

und damit das Verhältnis der anliegenden Spannungen

$$U_b = U_0 \frac{2c + 2b}{3c} \quad (6.8)$$

festgelegt.

Die Ortsfokussierung 2. Ordnung kompensiert die Energieunschärfe der Ionen auf ein vernachlässigbares Maß und legt die Länge der Flugstrecke fest. Diese kann also nicht verlängert werden, um die Limitierung der Massenauflösung durch den festen Zeitfehler (1) zu verbessern.

6.1.2 Der Ionenreflektor

Eine weitere entscheidende Verbesserung erreichte der von Mamyrin entwickelte elektrostatische Ionenreflektor [MKS73], der ein Ionenpaket nahezu unverändert von Punkt A auf Punkt B abbildet. Wird als Punkt A der Ortsfokus der Ionen in der Wiley-McLaren-Anordnung und als Punkt B der Detektor gewählt, so kann die Energieunschärfe der Ionen durch den Ortsfokus 2. Ordnung auf ein unbedeutendes Maß reduziert und gleichzeitig die Flugstrecke der Ionen durch Abbildung des Ionenpaketes mit Hilfe des Reflektors verlängert werden.

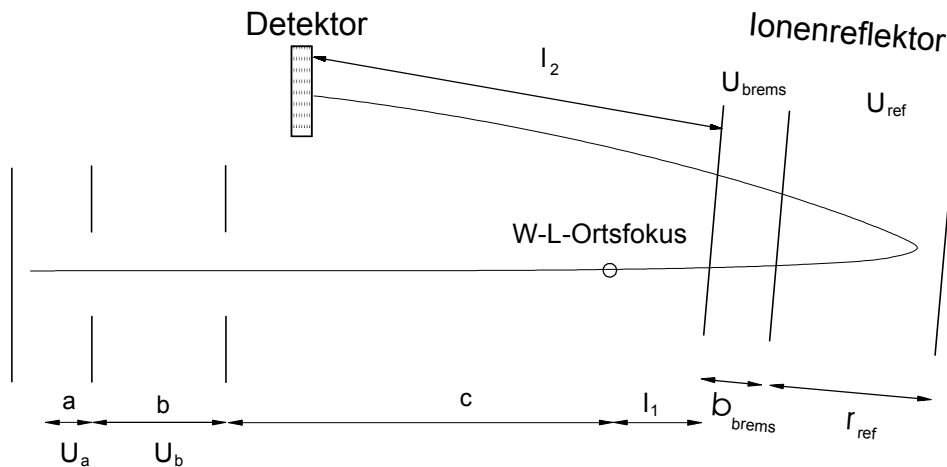


Abbildung 6.2: Wiley-McLaren-TOF mit zweistufigem Reflektor. Der erste Zeitfokus ist durch einen Kreis gekennzeichnet.

Das Prinzip des Ionenreflektors ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Nach Verlassen des Ortsfokus 2. Ordnung zerfließen die Ionenpakete beim weiteren Durchfliegen der Driftstrecke gemäß den unterschiedlichen kinetischen Energien der Ionen. Der Ionenreflektor besteht aus zwei hintereinander angeordneten elektrischen Feldern, die die eindringenden Ionen abbremsen und danach in die entgegengesetzte Richtung beschleunigen. Vor-

aneilende Ionen mit großer kinetischer Energie dringen tiefer in den Reflektor ein und verbringen mehr Zeit darin als energieärmere Ionen. So können Energieunterschiede der Ionen bis zu 20 % nahezu vollständig ausgeglichen werden [BWS92]. Eine anschauliche Größe für die flugzeitregulierende Wirkung des Reflektors ist die Verweildauer der Ionen darin, die auf 1/4 der Gesamtflugzeit geschätzt werden kann [BWS92]. Die zwei hintereinander angeordneten Felder ermöglichen wie bei der Wiley-McLaren-Anordnung die Ortsfokussierung der Ionen 2. Ordnung.

Die Flugzeit der Ionen ergibt sich ebenso wie bei der Wiley-McLaren-Anordnung, U_a , U_b und c werden durch U_{ref} , U_{brems} und $l/2$ ersetzt. Die Driftstrecke l setzt sich aus l_1 und l_2 , die nicht gleich lang sein müssen, zusammen. Zu beachten ist, daß Bremsfeld, Reflektorfeld und die halbe Driftstrecke zweimal durchlaufen werden. Die Flugzeiten müssen also mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Wird auch hier, analog zu Gleichung 6.3, die Flugzeit vom Ortsfokus der Wiley-McLaren-Anordnung bis zum Detektor in einer Taylorreihe entwickelt, so ergeben sich folgende Bedingungen für die anliegende Bremsspannung U_{brems} und Reflektorspannung U_{ref} :

$$\begin{aligned} U_{brems} &= \frac{2U_0}{3} \left(\frac{2b_{ref}}{l} + 1 \right) \\ &\approx \frac{2}{3}U_0, \text{ da } b_{ref} \ll l \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$\frac{1}{U_{ref}} = \frac{l}{2r_{ref}U_0} \left(\frac{3}{2} - \frac{U_0}{U_{brems}} \left(1 - \frac{U_{brems}}{U_0} \right)^{3/2} \right). \quad (6.10)$$

6.2 Stoßinduzierte Fragmentation

Um einen Einfluß der Fragmentation von C_{60} auf der Flugstrecke zum Detektor durch Stöße mit dem Restgas auszuschließen, wird die folgende Abschätzung vorgenommen. Dabei wird auf die von Ehlich [Ehl94][EWC59] bestimmten totalen Fragmentationsquerschnitte σ_{tot} zurückgegriffen. Diese wurden aus der exponentiellen Abschwächung der Intensität des Mutterclusters I_n in einer Entfernung d in Stoßfragmentationsexperimenten (bei Teilchendichten n) von Fullerenionen bestimmt:

$$I_n(d) = I_n(0) \exp(-n\sigma_{tot}d) . \quad (6.11)$$

Die totalen Fragmentationsquerschnitte zeigen eine Abhängigkeit von der Stoßenergie. Unter der Voraussetzung eines ruhenden Targets der Masse m_T berechnet sich die gesamte kinetische Energie im Schwerpunktsystem aus der kinetischen Energie des Projektils im Laborsystem nach folgender Formel:

$$E_{c.m.}^{kin} = E_{Labor}^P \cdot \frac{m_T}{m_T + m_P} . \quad (6.12)$$

In der folgenden Tabelle sind entsprechende Werte ausgewählter Targets aufgeführt. Für die kinetische Energie des Projektils C_{60} wird ein Wert von 2270 V angenommen (vgl. Kap. 3.3), für die Teilchendichte des Stoßgases (Restgases) wird ein Wert von $2 \cdot 10^9$ Molekülen/ m^{-3} ($1 \cdot 10^{-7}$ mbar) angegeben.

	$E_{c.m.}, eV$	$\sigma, \text{\AA}^2$
<i>Ar</i>	120	20 (max 45)
<i>CO</i> ₂	130	40 (max 65)
<i>C</i> ₆₀	1135	225 (bei 1500 eV)

Für alle Werte ergibt sich eine vernachlässigbare Wahrscheinlichkeit der stoßinduzierten Fragmentation von C_{60} . Ein Einfluß der Stoßfragmentation macht sich erst bei Teilchendichten $> 10^{15}$ Molekülen/ m^{-3} bemerkbar.

6.3 Autokorrelationsfunktionen n-ter Ordnung

Zur Auswertung der interferometrischen Pump-Probe-Messungen werden die Autokorrelationen höherer Ordnung betrachtet: Werden zur Autokorrelation, wie im Experiment, zwei identische Pulse überlagert, berechnen sich die Autokorrelationsfunktionen n-ter Ordnung aus [DR96]:

$$g^{(n)}(\tau) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (E(t) + E(t - \tau))^{2n} dt}{2 \int_{-\infty}^{\infty} E(t)^{2n} dt} . \quad (6.13)$$

Dabei ist $E(t)$ das elektrische Feld des Pulses mit reeller Gauß'scher Einhüllender:

$$E(t) = \exp(-t^2/\tau_G^2) \exp(i\omega_0 t) . \quad (6.14)$$

τ_G beschreibt die Einhüllende des Pulses und ω_0 ist die Zentralfrequenz. Mit folgenden Annahmen wurde eine Reihe von Autokorrelationsfunktionen verschiedener Ordnung berechnet, um aus diesen einen Entfaltungsfaktor zur Bestimmung der tatsächlichen Halbwertsbreiten zu erhalten.

Wellenlänge in nm	$\lambda = 800$
Lichtgeschwindigkeit in nm/fs	$c = 299$
Frequenz	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
Kreisfrequenz	$\omega = 2\pi\nu$
Pulsbreite $\tau_P = 25$ fs des Intensitätsprofils FWHM	$\tau_G = \frac{\tau_P}{\sqrt{2 \ln 2}}$

Die volle Halbwertsbreite $\Delta\tau_G$ ist direkt zur Pulsdauer $\Delta\tau_P$ proportional $\Delta\tau_P = f \cdot \Delta\tau_G$, wobei f , der sogenannte Formfaktor, relativ schwach von dem zeitlichen Intensitätsprofil der Pulse abhängt und von der Größenordnung 1 ist.

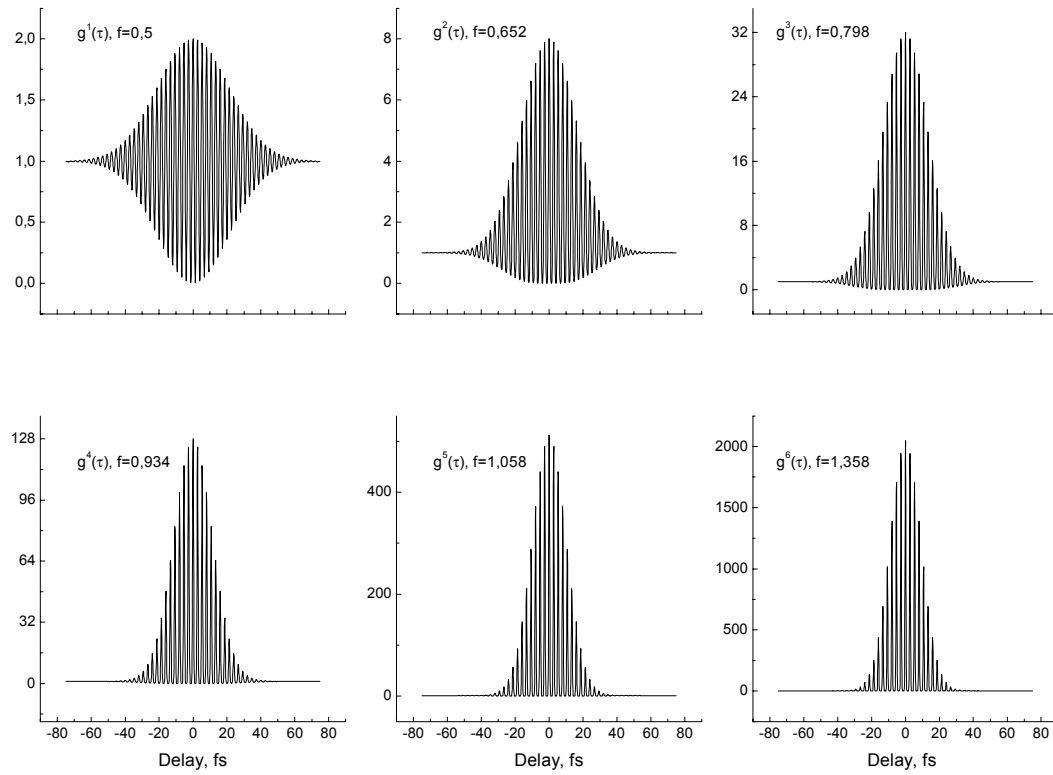


Abbildung 6.3: Berechnete Autokorrelationsfunktionen n -ter Ordnung ($n=1\dots 6$) zur Bestimmung des Entfaltungsfaktors f .

6.4 Vergleich der Lasersysteme

Im Kapitel 4.3 wurde gezeigt, daß im Multiphotonenprozeß resonante Zustände erreicht werden können. Hier soll dargestellt werden, daß dieses Ergebnis auch unter verschiedenen Anregungsbedingungen (d.h. mit Laserpulsen verschiedener energetischer Halbwertsbreite, aber vergleichbarer Wellenlänge) reproduzierbar ist. Messungen mit Laserpulsen der Zentralwellenlänge 800 nm am Quantronix-System zeigten, daß Rydbergzustände in einem 5-Photonenprozeß besetzt und mit einem 6. Photon ionisiert werden können. Auf diesem Schritt hat die energetische Halbwertsbreite ΔE der verwendeten Laserpulse einen Einfluß. Diese beträgt für das Quantronix-Lasersystem bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm ca. 10 meV ($\Delta\tau=175$ fs, $\Delta\lambda=5$ nm). In Abbildung 6.4 sind die entsprechenden Halbwertsbreiten für die Parameter des sub-50fs-Lasersystems dargestellt.

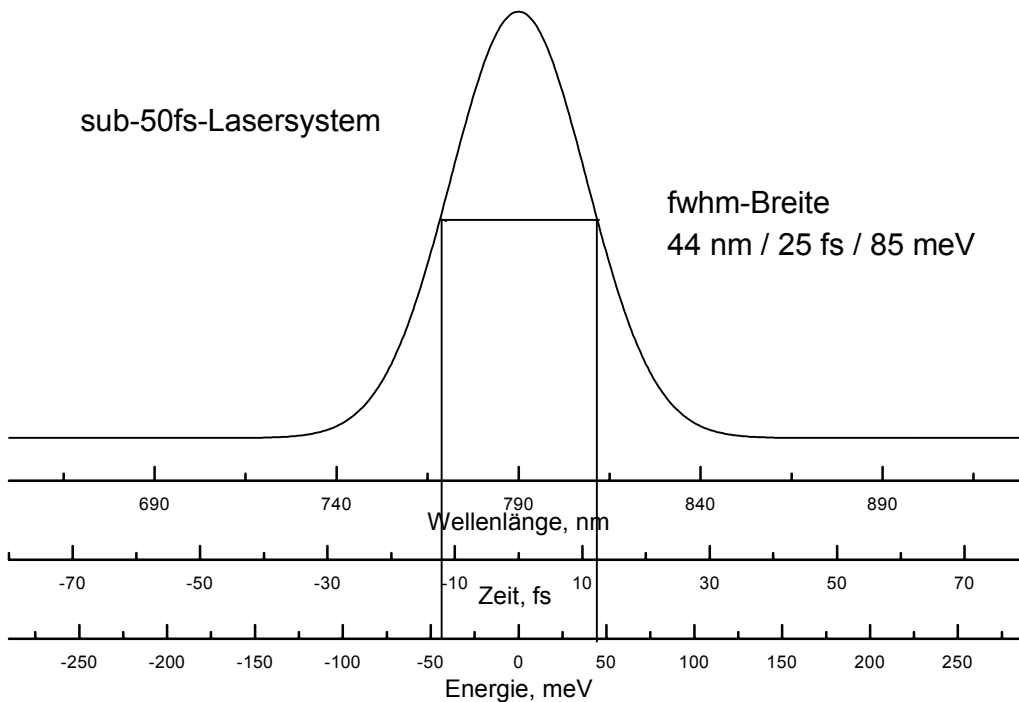


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der sub-50fs Laserpulse im Zeit-, Wellenlängen- und Energiebereich.

Abbildung 6.5 zeigt die Faltung eines typischen Elektronenspektrums, welches am Quantronix-Lasersystem gemessen wurde mit Laserpulsen verschiedener Energiebreite. Das Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit den am sub-50fs-Lasersystem

gemessenen Elektronenspektren, bei denen im wesentlichen nur eine Doppelstruktur eindeutig aufgelöst wird. Im unteren Teil der Abbildung ist ein typisches Elektronenspektrum nach Anregung mit 500-fs-Laserpulsen dargestellt (vgl. Abb. 4.11 und 4.21).

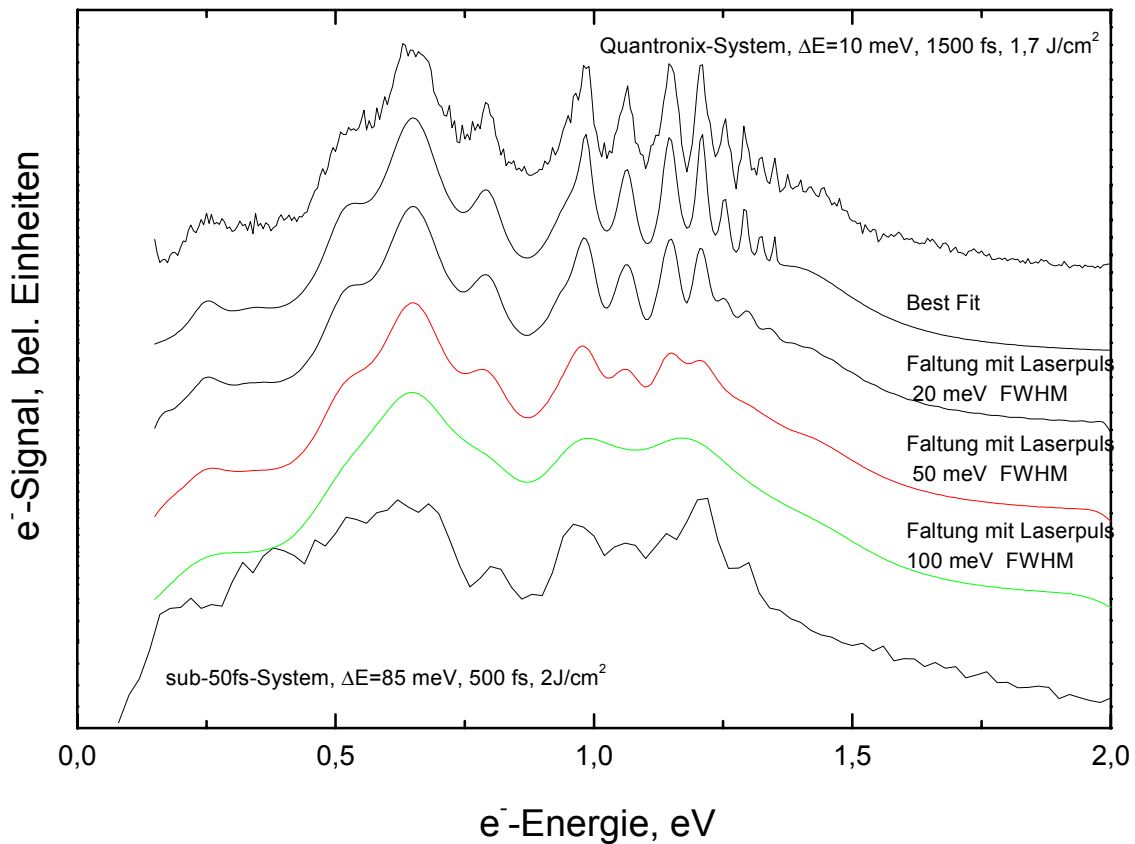


Abbildung 6.5: Faltung eines typischen Elektronenspektrums (gemessen am Quantronix-Lasersystem, $\Delta E = 10 \text{ meV}$) mit aufgelöster Rydbergstruktur mit Laserpulsen verschiedener Energiebreite. Unten ist ein Elektronenspektrum, gemessen am sub-50fs Lasersystem ($\Delta E = 85 \text{ meV}$) nach Anregung mit 500-fs-Laserpulsen dargestellt.

