

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit

Im Studiengang Physik

vorgelegt von

Florian Grussie

geboren in Landshut

2011



**Optimierung der laserinduzierten  
Reaktionsspektroskopie  
von  $H_3^+$ -Ionen  
in einer kryogenen Ionenfalle**

Die Diplomarbeit wurde von Florian Grussie

ausgeführt am

Max-Planck-Institut für Kernphysik

unter der Betreuung von

Herrn Prof. Dr. Andreas Wolf





## Optimization of laser-induced chemical reaction spectroscopy of $\text{H}_3^+$ in a cryogenic ion trap

$\text{H}_3^+$  is the cornerstone of interstellar chemistry and the simplest polyatomic molecule, therefore also of fundamental interest to experimental and theoretical physics. At the Max Planck Institute for Nuclear Physics, spectroscopy on cold  $\text{H}_3^+$  is performed in a cryogenic 22-pole radiofrequency trap using laser-induced reactions with argon as chemical probe. The chemical probing technique provides high sensitivity and a low background environment, so that transitions at least six orders of magnitude weaker than the fundamental ( $B_{12} = 4.77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^3\text{J}^{-1}\text{s}^{-2}$ ) can be observed. This high sensitivity is augmented by an efficient Daly detection system where each ion is amplified into a bunch of secondary electrons that are subsequently amplified into photons before being counted by a photomultiplier tube. This has allowed us to measure transitions from the two lowest rotational states of the  $\text{H}_3^+$  vibrational ground state to, recently, final levels up to  $16660 \text{ cm}^{-1}$ , i.e., half the dissociation energy. To observe transitions to even higher levels, the already low background needs to be minimized further. The background originates from non-laser-induced probe ions and laser photons. The latter can be eliminated by a new detection system insensitive to our laser photons. Moreover, preparing experiments were performed towards minimizing the non-laser-induced ions by injecting the argon chemical probing gas during laser excitation only, using a pulsed valve.

## Optimierung der laserinduzierten Reaktionsspektroskopie von $\text{H}_3^+$ -Ionen in einer kryogenen Ionenfalle

$\text{H}_3^+$  ist das einfachste mehratomige Molekül, sowie ein Eckpfeiler der interstellaren Chemie. Infolgedessen ist es von grundlegender Bedeutung für die Experimentalphysik, als auch für die theoretische Physik. Am Max-Planck-Institut für Kernphysik erfolgt die spektroskopische Untersuchung kalter  $\text{H}_3^+$ -Molekülionen, unter Verwendung einer kryogenen 22 Pol Radiofrequenzfalle. Die laserinduzierte Reaktionsspektroskopie, bei welcher Argon als Reaktionsgas verwendet wird, stellt eine äußerst nachweisempfindliche Spektroskopiemethode dar. Dies ermöglicht die Beobachtung von Übergängen, die um mindestens sechs Größenordnungen schwächer sind als die Grundschiwingung ( $B_{12} = 4.77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^3\text{J}^{-1}\text{s}^{-2}$ ). Diese hohe Nachweisempfindlichkeit wird unterstützt durch das Daly-Detektionssystem. Hierbei wird jedes Ion in mehrere Elektronen konvertiert, die wiederum Photonen erzeugen, welche anschließend von einem Photoelektronenvervielfacher detektiert werden. Es konnten bereits Übergänge, ausgehend von den beiden niedrigsten Rotationszuständen des Schwingungsgrundzustands, zu Endzuständen von bis zu  $16660 \text{ cm}^{-1}$  (entspricht etwa der Hälfte der Dissoziationsenergie) beobachtet werden. Für weitere Untersuchungen höherer Energiezustände muss der Untergrund weiter minimiert werden. Der Untergrund resultiert aus der Detektion von Laserphotonen und thermisch angeregten Reaktionsprodukten. Ein hier ausgeführtes neues lichtunempfindliches Detektionssystem kann den laserinduzierten Untergrund eliminieren. Außerdem werden Voruntersuchungen durchgeführt, um den thermischen Untergrund, mit Hilfe eines gepulsten Ventils, welches das Reaktionsgas Argon ausschließlich während der Laseranregung zuführt, zu minimieren.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Hochempfindliche Spektroskopie am dreiatomigen Wasserstoffmoleklion</b>	<b>5</b>
2.1	Einführung des dreiatomigen Wasserstoffmoleklions $H_3^+$ . . . . .	5
2.2	Meilensteine der Spektroskopie von $H_3^+$ . . . . .	7
2.3	Spektroskopische Nomenklatur und Auswahlregeln . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Messverfahren</b>	<b>11</b>
3.1	Der Aufbau . . . . .	11
3.1.1	Die Speicherionenquelle . . . . .	12
3.1.2	Der Ionentransport in die Falle . . . . .	14
3.1.3	Die kryogene 22 Pol Falle . . . . .	15
3.1.4	Der massenselektive Quadrupol . . . . .	16
3.1.5	Das Daly-Detektionssystem . . . . .	17
3.1.6	Die Lasersysteme . . . . .	18
3.2	Das Messverfahren . . . . .	20
3.2.1	Laserinduzierte Reaktionsspektroskopie . . . . .	20
3.2.2	Messprozedur . . . . .	21
3.2.3	Nachweisempfindlichkeit / Einstein $B_{lu}$ Koeffizient . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Zeitliche Steuerung der chemischen Reaktion</b>	<b>27</b>
4.1	Das gepulste Ventil . . . . .	29
4.1.1	Aufbau und Funktionsweise des piezoelektrischen Ventils . . . . .	30
4.1.2	Ansteuerung und Einstellprozedur . . . . .	34
4.1.3	Implementierung in den Versuchsaufbau . . . . .	36
4.2	Vorbereitende Messungen . . . . .	38
4.2.1	Hysteresis-Effekt . . . . .	38
4.2.2	Argonsättigung . . . . .	40

<b>5</b>	<b>Neukonzeption des Ionenzählsystems</b>	<b>45</b>
5.1	Grenzen des Daly-Detektionssystems . . . . .	45
5.2	Alternative Detektionssysteme . . . . .	46
5.3	Simulationen der Ionenbahnen . . . . .	50
5.3.1	Simulation der 22 Pol Falle . . . . .	52
5.3.2	Simulation des massenselektiven Quadrupols . . . . .	53
5.3.3	Simulation des Detektionssystems (momentaner Aufbau) . . .	55
5.3.4	Neukonzeption . . . . .	57
5.4	Diskussion . . . . .	62
5.5	Entwurf der Ionenzählordnung . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>67</b>
<b>7</b>	<b>Appendix</b>	<b>69</b>
<b>A</b>	<b>Lists</b>	<b>71</b>
A.1	Abbildungsverzeichnis . . . . .	71
A.2	Tabellenverzeichnis . . . . .	73
<b>B</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>74</b>

# 1 Einleitung

Die Spektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden für die Untersuchung fundamentaler Moleküleigenschaften und somit ein unverzichtbares Instrument der experimentellen Physik. Es existieren viele verschiedene Verfahren der Spektroskopie, wobei eines der empfindlichsten und hochauflösendsten die Laserspektroskopie unter Verwendung von induzierten chemischen Reaktionen darstellt [1]. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die bereits sehr nachweisempfindliche Spektroskopieuntersuchung von  $\text{H}_3^+$  durch Modifikationen des experimentellen Aufbaus einer 22 Pol Radiofrequenzfalle am Max-Planck-Institut für Kernphysik weiter zu verbessern.

Seit seiner Entdeckung durch Joseph John Thomson im Jahre 1911 [2] ist  $\text{H}_3^+$  stets von großem Interesse gewesen. Bestehend aus drei Protonen und zwei Elektronen ist  $\text{H}_3^+$  das einfachste mehratomige Molekülion und dadurch von besonderer Bedeutung für die theoretische Physik [3]. Es dient als Referenz für die quantenmechanische Berechnung mehratomiger Moleküle. Ebenso liefert die Untersuchung von  $\text{H}_3^+$  äußerst wichtige Informationen für das Verständnis der interstellaren Chemie. Es gilt als das bedeutendste Schlüsselion in der Reaktionskette des interstellaren Mediums [4].

Der derzeitige Aufbau birgt eine Nachweisempfindlichkeit, mit der die Spektroskopie von  $\text{H}_3^+$  vom Grundzustand bis zur Hälfte der Dissoziationsenergie möglich ist. Für weitere Untersuchungen höherer Energiezustände muss die Nachweisempfindlichkeit weiter verbessert werden. Dies kann durch eine Reduzierung des Untergrunds erreicht werden. Der Untergrund wird zum einen durch Laserphotonen, die vom Photoelektronenvervielfacher detektiert werden, zum anderen durch thermisch angeregte Reaktionsprodukte dominiert. In dieser Arbeit werden verschiedene Methoden präsentiert, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis weiter zu verbessern und so der Erforschung eines gesamten Spektrums dieses mehratomigen Moleküls ein Stück näher zu kommen.

Diese Arbeit ist in 6 Kapitel untergliedert. In Kapitel 2 wird die Motivation die-

ser Arbeit vorgestellt und ein geschichtlicher sowie theoretischer Überblick über das dreiatomige Molekülion  $\text{H}_3^+$  gegeben. Das Kapitel 3 befasst sich mit dem experimentellen Aufbau und erläutert das Messverfahren der laserinduzierten Reaktionspektroskopie. In Kapitel 4 wird das piezoelektrische Ventil vorgestellt, welches im Rahmen dieser Diplomarbeit implementiert wurde. Darüber hinaus werden dessen Anwendungsmöglichkeiten für das Experiment erläutert und vorbereitende Messungen vorgestellt. Das derzeitige lichtempfindliche Detektionssystem soll in Zukunft ersetzt werden. Weiterhin werden in Kapitel 5 die Anforderungen an ein neues Detektionssystem diskutiert. Im Anschluss wird dessen Eignung mit Hilfe von Simulationen überprüft. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und diskutiert. Abschließend folgt ein Ausblick auf zukünftige Experimente.

## 2 Hochempfindliche Spektroskopie am dreiatomigen Wasserstoffmoleklion

Dieses Kapitel beschreibt zunächst die Entdeckung und Bestimmung der Struktur des dreiatomigen Wasserstoffmoleklions  $\text{H}_3^+$ . Ein kurzer historischer Überblick erläutert unterschiedliche Methoden der Spektroskopie zur Untersuchung des  $\text{H}_3^+$ -Ions. Hierbei werden die wichtigsten Meilensteine der  $\text{H}_3^+$  Spektroskopie hervorgehoben und somit ein erster Einblick auf die vorliegende Arbeit gegeben. Abschließend werden die spektroskopisch relevanten Quantenzahlen zur Beschreibung der Energiezustände eingeführt.

### 2.1 Einführung des dreiatomigen Wasserstoffmoleklions $\text{H}_3^+$

Der erste experimentelle Nachweis für die Existenz von dreiatomigem Wasserstoff wurde vor 100 Jahren erbracht. Im Massenspektrum einer Wasserstoffgasentladung hat Joseph John Thomson im Jahr 1911 ein Ion mit dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 3:1 detektiert (siehe Abbildung 2.1a) [2]. Dieses bis dahin unbekannte Ion konnte nach Ausschluss anderer Möglichkeiten als  $\text{H}_3^+$  identifiziert werden [5]. Diese Beobachtung wurde im Jahr 1916 von Arthur J. Dempster bestätigt. In seiner Arbeit [6], in der er molekularen Wasserstoff einem Elektronenstrahl aussetzte, zeigte er zudem, dass bei höheren Drücken bevorzugt  $\text{H}_3^+$  gegenüber  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}^+$  gebildet wird. Im Jahr 1925 wurde von T. R. Hogness und E. G. Lunn die relative Konzentration von  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}_3^+$  in Abhängigkeit des Drucks für verschiedene experimentelle Bedingungen untersucht [7]. Dabei wurde erstmals eine Reaktion zwischen Molekül und Ion beschrieben, welche zur Bildung von  $\text{H}_3^+$  führt,



Zehn Jahre später wurden durch C. A. Coulson die ersten theoretischen Berechnungen des Grundzustands veröffentlicht [8]. Diese prognostizierten bereits die Form eines gleichseitigen Dreiecks mit einer Seitenlänge von  $1.65 a_0$ <sup>1</sup>, welches heutigen Vorstellungen sehr nahe kommt. In den 60er Jahren wurde mit der Hilfe von Computerberechnungen das Bild des dreieckigen Moleküls bestätigt [9]. Der experimentelle

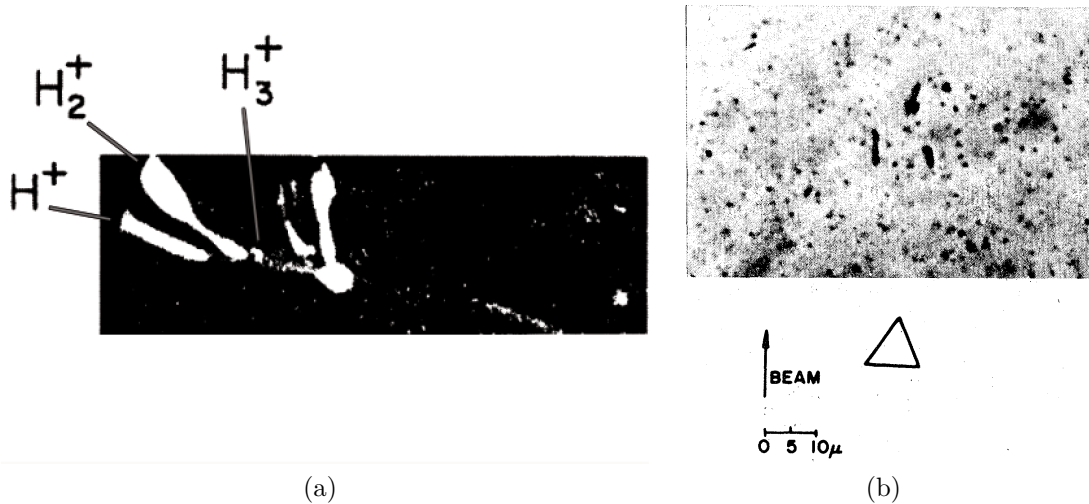


Abbildung 2.1: Die linke Abbildung zeigt die Photoplatte aus der Arbeit von J. J. Thomson auf welcher  $H^+$  und  $H_2^+$  zusammen mit  $H_3^+$  detektiert wurde. In der rechten Abbildung ist die mit der Coulomb Explosion Methode aufgenommene Form des  $H_3^+$ -Ions gezeigt. Hierbei lässt sich ein gleichseitiges Dreieck erkennen.

Nachweis unter Anwendung der Coulomb Explosion Methode gelang Gaillard et al. 1978 (siehe Abbildung 2.1b) [10].

Die theoretische Beschreibung wurde von J. T. Hougen und J. K. G. Watson geprägt, welche durch Betrachtung der Symmetrieeigenschaften zu einem Grundverständnis der Struktur der Rotations-Schwingungs-Energieniveaus beitrugen [11, 12, 13, 14]. In den siebziger Jahren wurde von G. D. Carney und R. N. Porter der theoretische Grundstein für die spektroskopische Untersuchung von  $H_3^+$  gelegt. Sie berechneten erstmals anhand der von ihnen aufgestellten Potentialfläche Rotations-Schwingungs-Energiezustände [15, 16, 17]. Auf diesen Vorhersagen der Energiezustände basierend, gelang es T. Oka 1980 erstmals Übergange im  $H_3^+$ -Spektrum experimentell zu beobachten [18].

<sup>1</sup> $a_0$ : Bohr'scher Radius



## 2.2 Meilensteine der Spektroskopie von $H_3^+$

Das  $H_3^+$ -Spektrum ist seit über 30 Jahren Gegenstand der experimentellen sowie der theoretischen Forschung. Das fruchtbare Zusammenspiel beider Bereiche ermöglicht eine stetige Weiterentwicklung. Bisher gingen allen experimentellen Untersuchungen theoretische Berechnungen voraus (J.K.G. Watson [13], G.D. Carney und R.N. Porter [16, 17], J. Tennyson et al. [19, 20, 21, 22, 23, 24] und A. Alijah et al. [25, 26, 3]). Die experimentell gewonnenen Daten sind wiederum eine Quelle zur Optimierung theoretischer Berechnungen.

Die ersten spektroskopischen Untersuchungen an  $H_3^+$  wurden 1980, nach fünf Jahren intensiver Forschungsarbeit, von T. Oka veröffentlicht. Mittels direkter Absorptionsspektroskopie in einer Wasserstoffgasentladung konnten (bis 1981) insgesamt 30 Linien beobachtet werden. Dafür wurde mit Hilfe eines durchstimmbaren Infrarotlasers ein kontinuierlicher Bereich von 2450 bis 3050  $\text{cm}^{-1}$  abgetastet. Die Entladungszelle wurde hierbei mit Wasser und flüssigem Stickstoff gekühlt [18, 27].

In den achtziger Jahren untersuchte A. Carrington das Prädissociationsspektrum von  $H_3^+$ . Hierzu wurden die  $H_3^+$ -Ionen auf 2 bis 10 kV beschleunigt und mit einem Laserstrahl aus einem  $\text{CO}_2$ -Laser parallel, sowie antiparallel überlagert. Bei diesem Vorgang werden durch Photodissoziation  $H^+$ -Ionen erzeugt, welche anschließend detektiert werden. In dem aufgenommenen Photodissoziationsspektrum wurden im Spektralbereich von 874 bis 1094  $\text{cm}^{-1}$  insgesamt etwa 27000 Linien beobachtet [28, 29, 30, 31]. Bis heute entzieht sich dieses Spektrum jeglicher Beschreibung. In einer Hohlkathodengasentladung wurde 1987 von W. A. Majewski et al. das Emissionsspektrum von  $H_3^+$  mit Hilfe eines Fouriertransformations-Infrarotspektrometers detektiert. Es wurden 113 Linien im Spektralbereich von 1800-3300  $\text{cm}^{-1}$  aufgezeichnet [32]. Zwei Jahre später wurden weitere 49 gemessene Linien im Spektralbereich von 4500-5100  $\text{cm}^{-1}$  veröffentlicht [33].

Zwischenzeitlich wurde die von T. Oka 1980 verwendete Messmethode verbessert. In der Gasentladungszelle wurde nun neben Wasserstoff zusätzlich Helium, welches als Puffergas verwendet wurde, eingefüllt. Ebenfalls ist ein neues Infrarotlasersystem für den Spektralbereich von 1900-5300  $\text{cm}^{-1}$  entwickelt worden. 1990 veröffentlichten M. G. Bawendi et al. 254 gemessene Schwingungs-Rotations-Übergänge im Bereich 2080-2950  $\text{cm}^{-1}$  [34]. An diesem experimentellen Aufbau wurden innerhalb der nächsten vier Jahre weitere 290 Linien im Infrarotspektrum zwischen 2400 und

7270  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet [35, 36, 37, 38, 39]. In den darauffolgenden Jahren wurde dieses Experiment stetig weiterentwickelt und 2003 wurden erstmals Linien oberhalb der Linearitätsbarriere ( $\sim 9913 \text{ cm}^{-1}$  [26]) experimentell bestimmt. Im Spektralbe-

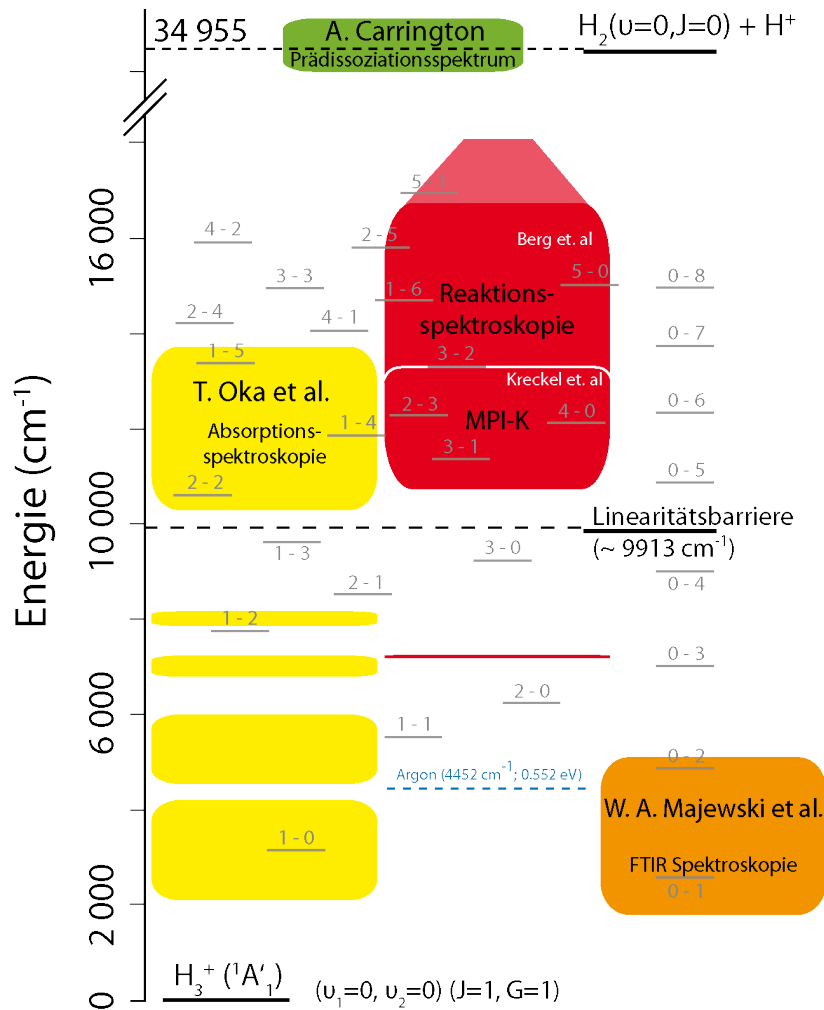


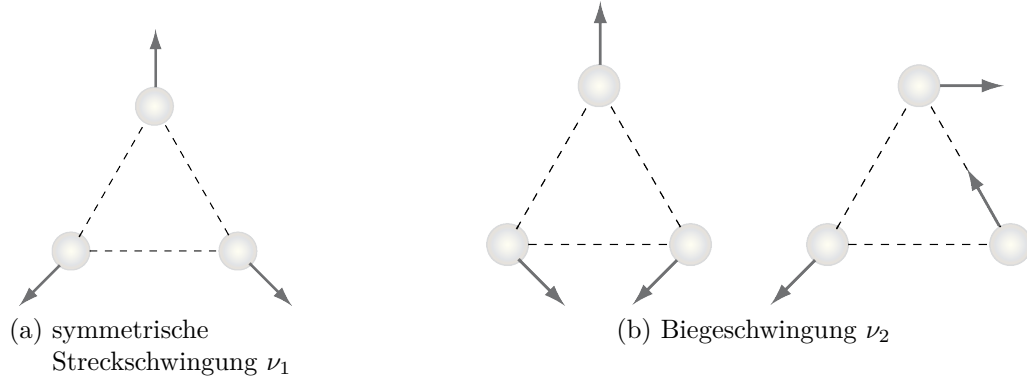
Abbildung 2.2: Grafische Übersicht zur Erforschung des  $\text{H}_3^+$ -Spektrums. Die Nullpunktsenergie ist entsprechend des Schwingungsgrundzustands von  $\text{H}_3^+$  auf  $4362 \text{ cm}^{-1}$  gesetzt. Die Linearitätsbarriere liegt etwa  $9913 \text{ cm}^{-1}$  über dem Schwingungsgrundzustand [26]. Die blaue gestrichelte Linie stellt die untere energetische Nachweisgrenze bei der Reaktionsspektroskopie, unter der Verwendung von Argon als Reaktionsgas, dar (siehe Kapitel 3). Die grauen Linien repräsentieren ausgewählte Vibrationsniveaus, entnommen aus [3], gekennzeichnet mit  $v_1 - v_2$  für  $J = 0$  (siehe Abschnitt 2.3).

reich von 11000 bis 12500  $\text{cm}^{-1}$  sind mit Hilfe eines Titan-Saphir-Lasers und eines nachweisempfindlicheren Photodetektors 22 Linien im  $\text{H}_3^+$  Absorptionsspektrum beobachtet worden. Sechs Jahre später veröffentlichten C.P. Morong et al. an diesem Experiment weitere 121 Linien des Spektralbereichs zwischen 10300 und 13700  $\text{cm}^{-1}$ . Die Nachweisempfindlichkeit der Absorptionsspektroskopie (siehe gelben Bereich in Abbildung 2.2) scheint hiermit erreicht zu sein [40].

Die ersten spektroskopischen Untersuchungen an  $\text{H}_3^+$  in einer kryogenen Ionenfalle wurden 2004 veröffentlicht [1]. Am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg wurde mittels laserinduzierter Reaktionsspektroskopie im Spektralbereich zwischen 7193 und 7242  $\text{cm}^{-1}$  drei Schwingungs-Rotations-Übergänge gemessen. Dazu wurde ein Diodenlaser verwendet. Vier Jahre später veröffentlichten H. Kreckel et al. erstmals mit dieser Methode gemessene Schwingungs-Rotations-Übergänge unter Verwendung eines Titan-Saphir-Lasers. Es wurden insgesamt weitere 23 Linien des  $\text{H}_3^+$ -Spektrum im Bereich von 11300-13300  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet [41]. Vor kurzem wurden dann, mit der im Mittelpunkt dieser Arbeit stehenden Methode, weitere 14 Schwingungs-Rotations-Übergänge im Spektralbereich zwischen 10700 und 16700  $\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen [42, 43]. Diese gehen weit über dem bisher mit der Absorptionsspektroskopie zugänglichen Bereich hinaus. Weiterhin wurden erstmals zu vielen experimentell bestimmten Übergängen oberhalb der Linearitätsbarriere relativ gemessene Einstein  $B_{lu}$  Koeffizienten bestimmt [42].

## 2.3 Spektroskopische Nomenklatur und Auswahlregeln

Wie bereits erläutert, nimmt  $\text{H}_3^+$  im elektronischen Grundzustand die Form eines gleichseitigen Dreiecks an. Diese hohe Symmetrie ( $D_{3h}$  nach Schönflies-Notation) hat Einfluss auf das  $\text{H}_3^+$  Spektrum. Die  $\text{H}_3^+$  Schwingungsnormalmode sind in Abbildung 2.3 dargestellt [44]. In Abbildung 2.3a ist die totalsymmetrische Raman aktive Mode  $\nu_1$  dargestellt, wobei sich das Molekül gleichförmig ausdehnt und zusammenzieht und somit die Form des gleichseitigen Dreiecks erhält. Die Abbildung 2.3b zeigt die zweifach entartete Biegeschwingung  $\nu_2$  welche ein Dipolmoment zulässt. Diese Schwingungsmode ist infrarot-aktiv und somit der Ansatzpunkt für spektroskopische Untersuchungen. Beliebige Linearkombinationen von  $\nu_2$  führen zu einem

Abbildung 2.3: Schwingungsnormalmoden von  $\text{H}_3^+$ .

Vibrationsdrehmoment, welches mit  $l_2$  bezeichnet wird [45]. Die starke Kopplung dieses Vibrationsdrehmomentes an die Rotation  $J$  des Moleküls führt zur Einführung der Hougen Quantenzahl [11]

$$G = |g| = |k - l_2|. \quad (2.2)$$

Im allgemeinen folgt die Namensgebung der spektroskopischen Übergänge der Konvention von Lindsay und McCall [46]. Da sich durch das Experiment bedingt alle  $\text{H}_3^+$ -Ionen im Schwingungsgrundzustand befinden (siehe Kapitel 3) werden die Schwingungsübergänge jeweils nur durch den angeregten Zustand

$$v_1 v_2^{l_2} \text{ bzw. } v_1 \nu_1 + v_2 \nu_2^{l_2} \quad (2.3)$$

beschrieben. Die Lage der Energieniveaus ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Rotationsübergänge werden durch

$$\{P|Q|R\}(J, G) \quad (2.4)$$

gekennzeichnet, wobei  $\{P | Q | R\}$  die Änderungen  $\Delta J = -1, 0$  oder  $+1$  bei der Absorption beschreibt.

Wegen der experimentellen Gegebenheiten ist der Rotationsanfangszustand auf das tiefste nach dem Pauliprinzip erlaubten Zustandspaar,  $J = 1$  und  $G = 0, 1$ , beschränkt. Dadurch ist, unter Berücksichtigung von 1-Photon-Laserbergngen, das Erreichen von Endzuständen mit  $J = 0$ ,  $J = 1$  sowie  $J = 2$  erlaubt.

## 3 Experimenteller Aufbau und Messverfahren

Nachdem in Kapitel 2 bereits der letzte Meilenstein der  $\text{H}_3^+$ -Spektroskopie, die spektroskopische Untersuchung in einer kryogenen Ionenfalle, thematisiert wurde, folgt hier eine Beschreibung des Versuchsaufbaus. Im Anschluss an diese Beschreibung wird das Messverfahren der laserinduzierten Reaktionsspektroskopie vorgestellt. Eine anschließende Diskussion erörtert die prinzipielle Nachweisempfindlichkeit der Messmethode. Verbesserungen dieser Nachweisempfindlichkeit werden in Kapitel 4 und 5 erarbeitet.

### 3.1 Der Aufbau

Für die spektroskopische Untersuchung der  $\text{H}_3^+$ -Ionen wird ein Tieftemperatur-Vakuumaufbau verwendet [47]. Die Ionen werden in einer kryogenen 22 Pol Falle gespeichert. Dies erlaubt Messungen an  $\text{H}_3^+$ -Ionen im Schwingungs-Rotationsgrundzustand. Der experimentelle Aufbau kann in fünf Sektionen untergliedert werden (siehe Abbildung 3.1):

- I Die Speicherionenquelle
- II Der Ionentransport durch zwei Quadrupole
- III Die 22 Pol Falle
- IV Der massenselektive Quadrupol
- V Das Daly-Detektionssystem

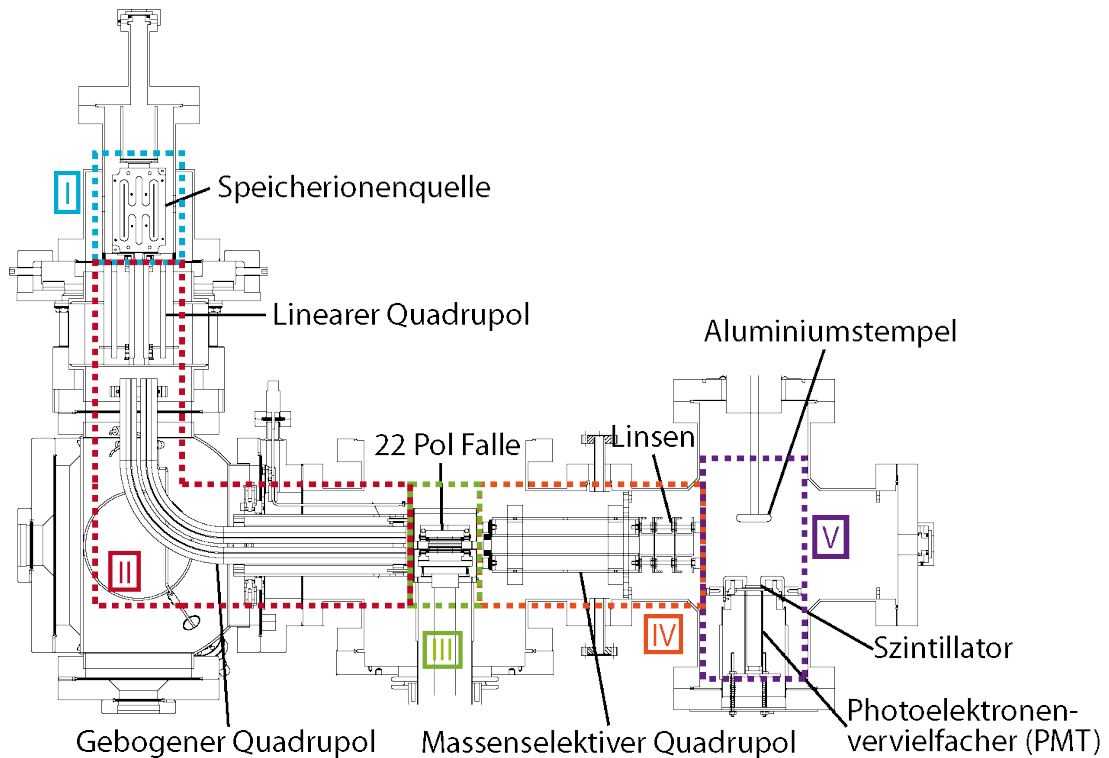


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau

#### 3.1.1 Die Speicherionenquelle

Die  $\text{H}_3^+$ -Ionen werden in dem verwendeten Aufbau in einer Speicherionenquelle erzeugt. Diese wurde von D. Gerlich entwickelt [48] und ist in soweit optimiert worden, dass die Aufenthaltsdauer der Ionen in der Quelle möglichst hoch ist. Dies führt zu einer schärferen Energieverteilung der austretenden  $\text{H}_3^+$ -Ionen [49] und ermöglicht eine niedrige Extraktionsspannung. Die Speicherionenquelle (Abbildung 3.2)<sup>1</sup> ist aus einem Stapel von acht Molybdänplatten aufgebaut, wobei sich die Polarität der Platten alternierend ändert. Sie wird mit einer Radiofrequenz von 15.9 MHz und einer Amplitude von 20.5 V betrieben. Die Platten besitzen  $\infty$ -förmige Kanäle und sind gegeneinander durch kleine Rubinkugeln isoliert (siehe Abbildung 3.2b). Über

<sup>1</sup>Die Fotografien, die in Abbildung 3.2a, 3.2b, 3.3a, 3.4a und 3.4b gezeigt werden, wurden freundlicherweise von Oldřich Novotný zur Verfügung gestellt.

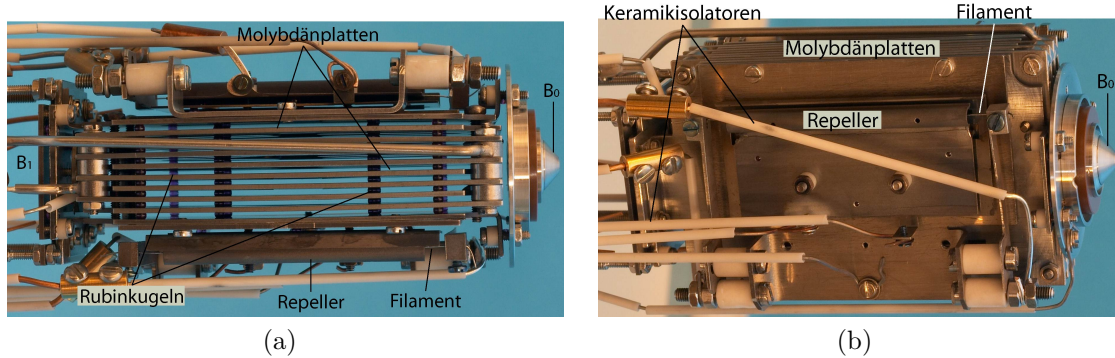


Abbildung 3.2: Fotografie der Speicherionenquelle. Das linke Bild zeigt die Seitenansicht. Die Molybdänplatten, an welchen eine Radiofrequenz anliegt, sind gegeneinander durch kleine Rubinkugeln isoliert. Im rechten Bild ist die Draufsicht der Quelle dargestellt. Die Ionen werden durch  $B_0$  emittiert. Der Repeller umhüllt das Filament und beschleunigt die Elektronen in das Quelleninnere.

einem Arm der  $\infty$ -förmigen Kanäle sitzt das Filament<sup>2</sup>, das als Elektronenemitter dient. Es ist von einer Seite mit einer Elektrode (dem sogenannten Repeller) umhüllt, sodass die austretenden Elektronen in das Quellenvolumen hinein beschleunigt werden (siehe Abbildung 3.2a). Das  $H_2$ -Gas, welches über eine VCR-Verbindung in die Quellenkammer eingelassen wird, kann somit durch Elektronenstoß ionisiert<sup>3</sup> werden,



Die  $H_2^+$ -Ionen können nun mit  $H_2$  in einer exothermen Reaktion  $H_3^+$  bilden,



Die kreisförmige Ausgangselektrode  $B_0$  mit einem Durchmesser von 3 mm und die Ablenkplatte  $B_1$ , jeweils an den beiden Enden des Stapels, halten die Ionen im Quellenvolumen und gewährleisten eine gezielte Extraktion aus der Quelle. Eine kleine Extraktionsspannung von  $-0.5 \text{ V}$  gewährleistet einen stabilen Ionentransport durch die anschließenden Quadrupole in die 22 Pol Falle.

<sup>2</sup>Rheniumdraht mit einem Durchmesser von 0.3 mm und einer Heizleistung von 15-30 W.

<sup>3</sup>Die Ionisierungsenergie von  $H_2$  beträgt etwa 15.4 eV.

### 3.1.2 Der Ionentransport in die Falle

Der Transport der Ionen in die 22 Pol Falle wird durch einen linearen und einen gebogenen Quadrupol realisiert. Der lineare Quadrupol (siehe Abbildung 3.3a) mit einer Länge von 90 mm und einem Innenradius von 4.3 mm ist direkt an die Quelle montiert. Er dient dem Transport der Ionen und Blenden, die den größten Teil des Querschnitts um die Quadrupolstangen verschließen, reduzieren die Menge des in die Falle einströmenden neutralen  $H_2$ -Gases aus der Quelle um etwa ein Viertel. Der Quadrupol wird mit einer Radiofrequenz von 9.4 MHz und einer Amplitude von 21 V betrieben.

Anschließend gelangen die  $H_3^+$ -Ionen in den gebogenen Quadrupol (siehe Abbildung

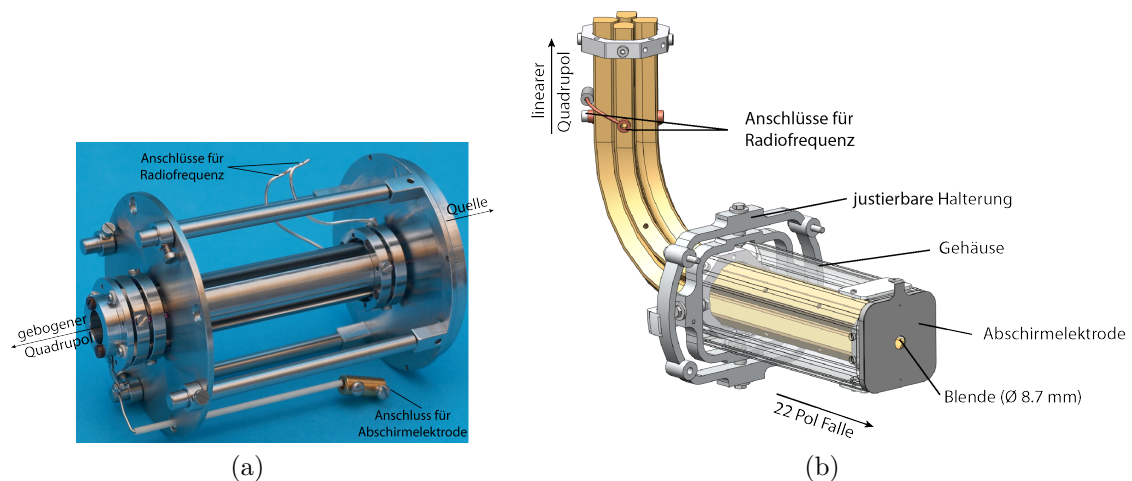


Abbildung 3.3: Im linken Bild Fotografie des linearen Quadrupols. Die rechte Abbildung zeigt eine technische Zeichnung des gebogenen Quadrupols.

3.3b), der mit einer Radiofrequenz von 16 MHz und einer Amplitude von 5 V betrieben wird. Dieser wurde integriert, sodass zwischen der Quelle und der Falle eine differentielle Pumpsektion eingliedert werden konnte. Das differentielle Pumpen ermöglicht einen  $H_2$ -Druckunterschied zwischen Quelle und Falle von etwa zwei Größenordnungen. Für mehr Details sei an dieser Stelle auf [42] verwiesen.



### 3.1.3 Die kryogene 22 Pol Falle

Das Herzstück des Aufbaus [47] ist die 22 Pol Falle (siehe Abbildung 3.4), nach dem Design von D. Gerlich [50]. Sie ist direkt auf einem Kaltkopf (Leybold Coolpower 2/10) montiert, welcher über eine Kühlleistung von 2 W bei 10 K auf der zweiten Stufe und 12 W bei etwa 35 K auf der ersten Stufe verfügt. Aus Gründen der thermischen Leitfähigkeit ist das Gehäuse der Falle, welches das erste Schild bildet, aus Kupfer gefertigt. Durch ein zusätzliches Schild aus Aluminium, welches sich auf der zweiten Stufe des Kaltkopfes befindet, wird dem Erwärmen der Falle durch Schwarzkörperstrahlung vorgebeugt. Um die Seitenplatten der Falle elektrisch zu isolieren,

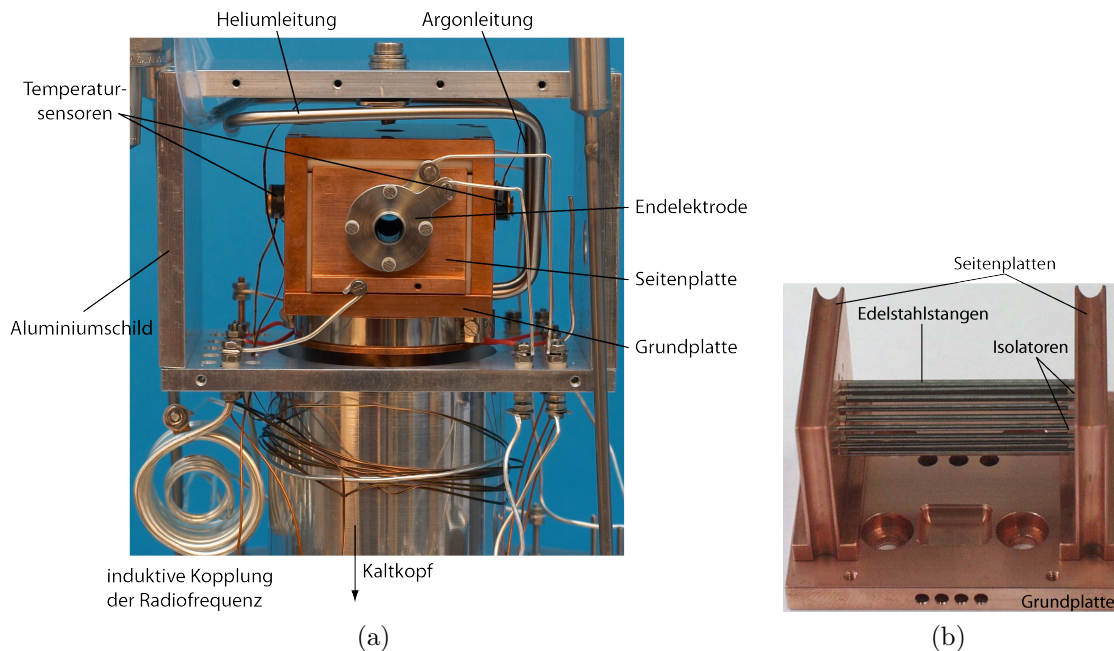


Abbildung 3.4: In der linken Abbildung ist eine Fotografie des Aufbaus der 22 Pol Falle gezeigt. Die rechte Abbildung zeigt eine technische Zeichnung des gebogenen Quadrupols.

jedoch zur selben Zeit eine gute thermische Leitfähigkeit zu erhalten, wurden diese über einen Streifen aus Saphir<sup>4</sup> mit der geerdeten Grundplatte verbunden. Durch diese Grundplatte wird mit einem konstanten Gasfluss, Helium als Puffergas, sowie Argon als Reaktionsgas in das Falleninnere geleitet. Da der Schmelzpunkt von

<sup>4</sup>Die thermische Leitfähigkeit von Saphir beträgt bei 60 K etwa 30 W/cmK. Im Vergleich dazu besitzt Kupfer bei 60 K eine thermische Leitfähigkeit von etwa 3 W/cmK [51].

Argon bei einem Druck von  $10^{-5}$  mbar etwa 35 K beträgt [52], ist für die Reaktionsspektroskopie mit diesem Gas eine Temperatur von 10 K in der Falle nicht realisierbar. Aus diesem Grund befinden sich zwei Kapton-Heizfolien unterhalb der Grundplatte, die eine variable und stabile Temperatureinstellung zwischen 10 und 100 K ermöglichen. Die Temperatur der Falle kann durch zwei Siliziumdioden, die jeweils auf einer der Seitenplatten angebracht wurden, (mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  K) gemessen werden. In den beiden Seitenplatten sind jeweils elf Edelstahlstangen<sup>5</sup> alternierend kreisförmig in einem Radius von 5.5 mm befestigt. Die jeweils elf Stangen sind gegenüber der anderen Seitenplatte isoliert. Die Seitenplatten (und damit auch die Stangen) werden über eine Spule mit einer Radiofrequenz von 19.2 MHz und einer Amplitude von 28 V versorgt. Die Radiofrequenz ist induktiv, durch zwei konzentrisch angeordnete Spulen mit unterschiedlichem Durchmesser, an die Falle gekoppelt. Dadurch wird eine Unterbrechung des thermischen Kontakts nach außen geschaffen. Die 22 Pol Falle liefert, durch die hohe Anzahl an Polen, ein fast kastenförmiges radiales Potential mit einem großen feldfreien Bereich. Für die axiale Begrenzung sorgen zylindrische Endelektroden an beiden Seiten der Falle, mit denen ebenfalls der Ein- und Auslass der Ionen kontrolliert werden kann.

#### 3.1.4 Der massenselektive Quadrupol

Nachdem die Ionen aus der Falle extrahiert worden sind, ist es notwendig sie nach deren Masse zu selektieren. Der dafür eingesetzte Quadrupol wird mit einem kommerziellen Netzteil (EXTREL 150 QC) mit einer Frequenz von 1.2 MHz versorgt. In Abhängigkeit von dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis der zu detektierenden Teilchen werden die Gleich- und Wechselspannungen auf einer konstanten Arbeitsgeraden variiert. Somit existiert lediglich für eine bestimmte Sorte von Ionen eine stabile Bahn entlang der Mittelachse des Quadrupols [53]. Im Anschluss an den Quadrupol folgt ein Linsensystem, um die Ionen zu fokussieren, bevor sie das Detektionssystem erreichen.

---

<sup>5</sup>Spritzennadeln mit einem Durchmesser von 1 mm und einer Länge von 40 mm

### 3.1.5 Das Daly-Detektionssystem

Die sehr hohen Anforderungen an den dynamischen Bereich sowie an die Nachweisefizienz beim Detektieren werden durch das Daly-Detektionssystem [54] erfüllt. Dieses setzt sich zusammen aus einem Aluminiumstempel und diesem gegenüberliegend einer Kombination aus einem Szintillator und einem Photoelektronenvervielfacher<sup>6</sup> (PMT), siehe Abbildung 3.5. Diese Anordnung des Detektionssystems ermöglicht es, einen Laserpfad axial zentriert durch den Aufbau zu justieren. Die positiv geladenen Ionen, die nach der Falle den massenselektiven Quadrupol passiert haben, werden von dem Aluminiumstempel ( $-28\text{ kV}$ ) angezogen. Beim Auftreffen auf den Stempel löst jedes Ion etwa vier Sekundärelektronen [55] heraus. Diese werden im

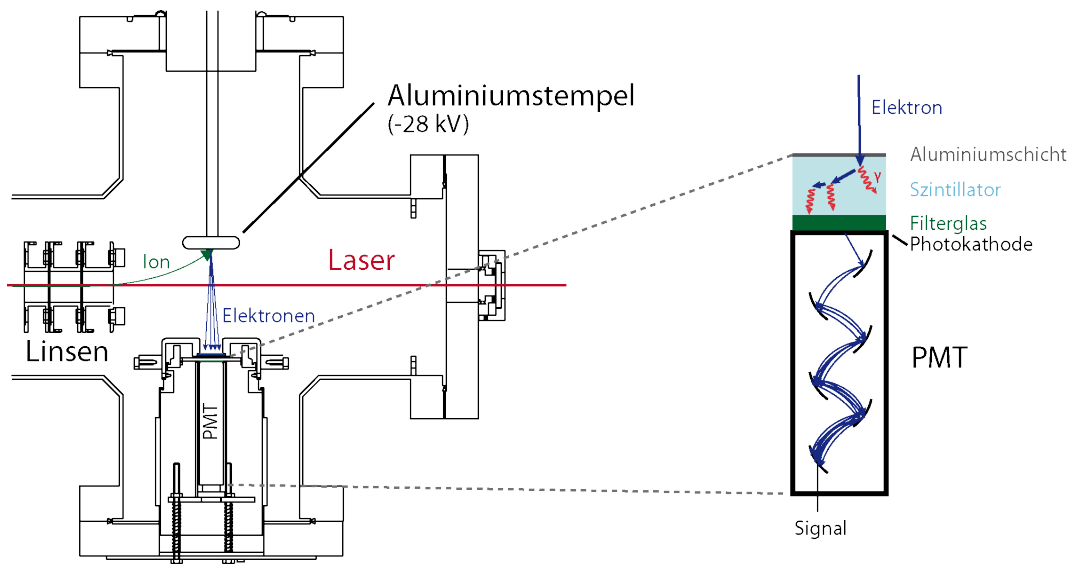


Abbildung 3.5: Funktionsprinzip des Daly-Detektionssystems: Die Ionen aus der Falle werden zunächst durch das Linsensystem fokussiert. Der Aluminiumstempel liegt auf einer Spannung von  $-28\text{ kV}$  und zieht die Ionen an. Beim Auftreffen löst jedes Ion im Mittel vier Elektronen [55] heraus. Anschließend werden diese Elektronen durch das selbe elektrische Feld auf den mit Aluminium beschichteten Szintillator beschleunigt. Im Szintillator lösen die Elektronen Photonen mit einer Wellenlänge von  $420\text{ nm}$  aus, welche das Filterglas passieren und auf die Photokathode des PMT treffen. Dabei werden die Photonen wieder in Elektronen konvertiert. Diese lösen auf den Dynoden kaskadenartig mehrere Sekundärelektronen heraus.

<sup>6</sup>Hersteller Hamamatsu, Typ R4124

selben elektrischen Feld auf den geerdeten aluminiumbeschichteten Plastikszintillator beschleunigt. Im Szintillator lösen diese Elektronen nun Photonen aus, die von dem sich außerhalb des Vakuums befindlichen PMT detektiert werden. Die eingestellte Arbeitsspannung des PMT beträgt  $-900$  V. Die Funktionsweise ist in Abbildung 3.5 beschrieben. Eine Aluminiumschicht von  $\approx 150$  nm auf dem Szintillator dient als Schutz vor Photonen, welche vom Umgebungs- sowie Laserlicht herrühren, lässt jedoch bei der gewählten Dicke gerade noch die Elektronen passieren. Jedoch ist die technische Durchführung des Besputtern eines Plastikszintillators mit Aluminium sehr schwierig, sodass die Aluminiumschicht nicht völlig homogen auf die Szintillatoroberfläche aufgetragen werden kann. Aus diesem Grund kann Streulicht in der Vakuumkammer, vor allem durch die immer hochfrequenten verwendeten Laser, nicht in allen Fällen ausreichend abgeschirmt werden. Daher wurde bereits kürzlich zwischen dem Szintillator und dem PMT zusätzlich ein optisches Filterglas eingesetzt [42]. Dieses besitzt eine hohe Transmissionsrate für die vom Szintillator emittierten Photonen und weist Laserlicht mit Wellenlängen oberhalb von  $720$  nm zurück (siehe Kapitel 5.1).

Die mittlere Emissionswellenlänge des Szintillators beträgt  $420$  nm. Die Quanteneffizienz des PMT bei dieser Wellenlänge beträgt etwa  $11.3$  %. Trotz dieser niedrigen Quanteneffizienz ist die Nachweiswahrscheinlichkeit pro Ion durch die hohe Anzahl an ausgelösten Photonen letztendlich nahezu  $1$ . Damit ist ein Einzelionennachweis, sowie eine lineare Zählrate von bis zu  $20$  MHz, möglich. Die lineare Zählrate beschreibt die maximale Teilchenrate, für die das Verhältnis aus auftreffenden und detektierten Teilchen noch linear ist. Das Signal des PMT wird zunächst vorverstärkt und anschließend diskriminiert bevor es einen schnellen Zähler erreicht.

#### 3.1.6 Die Lasersysteme

Für die spektroskopische Untersuchung von  $\text{H}_3^+$  kommen drei verschiedene Lasersysteme zum Einsatz [56], die jeweils unterschiedliche Spektralbereiche abdecken. Ein durchstimmbarer Diodenlaser, der den Wellenzahlenbereich von  $7100$  bis  $7245$   $\text{cm}^{-1}$  überdeckt, besitzt eine Ausgangslaserleistung zwischen  $10$  und  $13$  mW. In diesem nahen Infrarotbereich (NIR) liegen Rotations-Schwingungs-Niveaus mit drei Vibrationsquanten von  $\text{H}_3^+$ . Der spektrale Bereich vom NIR bis hin zum Sichtbaren wird von einem Titan-Saphir-Ringlaser abgedeckt. Mit unterschiedlichen Spiegel-

sätzen können Übergänge im Bereich von 10101 bis 14286  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt werden. Je nach Frequenzbereich kann eine Ausgangslaserleistung von 200 bis 1100 mW (bei 10 W Pumpleistung) erreicht werden. Innerhalb dieses Spektralbereichs können Energiezustände mit vier bis sechs Vibrationsquanten von  $\text{H}_3^+$  angeregt werden. Der Farbstoff-Ringlaser ist abhängig von dem verwendeten Farbstoff in einem breiten Spektralbereich durchstimmbare. Mit dem Farbstoff Rhodamine B werden Wellenzahlen von 15015 bis 17123  $\text{cm}^{-1}$  erreicht. Dabei wurde eine Ausgangsleistung zwischen 450 und 850 mW erzielt. Der Farbstofflaser erreicht damit Energieniveaus mit bis zu neun angeregten Vibrationsquanten. Sowohl der Farbstoff- als auch der Titan-Saphir-Laser wird von einem frequenzverdoppelten Festkörperlaser (Nd:YVO<sub>4</sub> Laser), mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 10 W gepumpt. Während der Messungen findet eine stetige Überwachung der Leistung und der Wellenlänge der Laserstrahlung statt, die durch die Falle geleitet wird. Das hier verwendete Wellenlängenmessgerät (EXFO WA-1500) wird regelmäßig mit Laserlicht kalibriert, das in einem benachbarten Labor durch dopplerfreie Spektroskopie auf die <sup>6</sup>Li D<sub>2</sub>-Linie ( $2^2\text{S}_{1/2} \rightarrow 2^2\text{S}_{3/2}$ , 14903.633  $\text{cm}^{-1}$  [57]) stabilisiert wird. Daraus resultiert eine Messunsicherheit von  $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$  für die gemessenen Übergangsfrequenzen.

Das Ausrichten auf einen konstanten und reproduzierbaren Laserpfad (siehe Abbildung 3.6) ist von großer Wichtigkeit für die spätere Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Durch zwei fest installierte Irisblenden auf jeweils einer Seite des

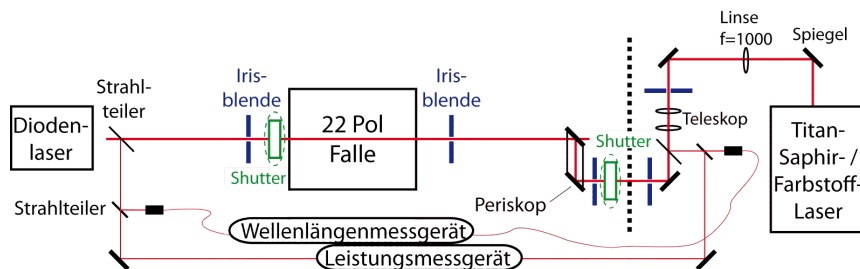


Abbildung 3.6: Die Ausrichtung des Laserpfads

experimentellen Aufbaus wird der Laser zum einen auf den konstanten Pfad justiert und zum anderen eine gleichbleibend große Überlappung zwischen dem Laser und den Ionen in der Falle erzeugt. Die Irisblenden sind dafür auf einen Durchmesser von 2.5 mm eingestellt. Dies garantiert, dass die Laser immer exakt dasselbe Volumen in der Falle durchschreiten.

## 3.2 Das Messverfahren

Das einzige zugängliche spektroskopische Untersuchungsverfahren von  $\text{H}_3^+$  ist die Vibrationspektroskopie. Aufgrund der Form eines gleichseitigen Dreiecks in seinem Grundzustand besitzt das  $\text{H}_3^+$ -Ions kein permanentes Dipolmoment und hat daher kein erlaubtes reines Rotationsspektrum. Eine äußerst nachweisempfindliche Methode für die Vibrationsanregung stellt die laserinduzierte Reaktionsspektroskopie dar.

### 3.2.1 Laserinduzierte Reaktionsspektroskopie

Bei der Methode der laserinduzierten Reaktionsspektroskopie wird ausgenutzt, dass sich die chemische Zusammensetzung einer Ionenwolke, auf Grund der Wechselwirkung mit Photonen aus einem Laser, ändert [58]. Durch ein gezieltes Anregen von Ionen wird eine chemische Reaktion ausgelöst und das Reaktionsprodukt kann anschließend detektiert werden. Für die spektroskopische Untersuchung von  $\text{H}_3^+$  wird hierfür Argon als Reaktionsgas eingesetzt. Wie aus der Tabelle 3.1 zu entnehmen ist, benötigt ein  $\text{H}_3^+$ -Ion im Grundzustand eine zusätzliche Energie von mindestens 0.552 eV, um mit Argon reagieren zu können. Der Wert der Reaktionsenergieschwelle lässt sich durch den Vergleich der Protonenaffinität zwischen molekularem Wasserstoff und Argon (siehe Tabelle 3.1) bestimmen:

$$\Delta E_{pa} = E_{pa}(\text{H}_2) - E_{pa}(\text{Ar}) = 0.552 \text{ eV} .$$

Mit der gewählten chemischen Reaktion lassen sich daher, vom Grundzustand aus, prinzipiell Übergänge oberhalb von  $4452.2 \text{ cm}^{-1}$  bestimmen.

Gas	Protonenaffinität $E_{pa}$ (eV)	$\Delta E_{pa} = E_{pa}(\text{H}_2) - E_{pa}(\text{X})$ (eV)	$\Delta E_{pa}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{H}_2$	4.392	-	-
Ar	3.840	0.552	4452.18
He	1.849	2.543	20510.68
Ne	2.068	2.324	18744.33
$\text{N}_2$	5.135	-0.743	x

Tabelle 3.1: Vergleich der Protonenaffinität zwischen Wasserstoff und verschiedenen Gasen [59].

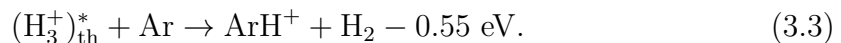
### 3.2.2 Messprozedur

Die Temperatur in der Falle ist während der Messprozedur auf etwa 60 K eingestellt. Das Restgas, welches hauptsächlich aus  $N_2$  besteht, erzeugt typischerweise einen Druck innerhalb der Vakuumkammer von weniger als  $2.7 \cdot 10^{-9}$  mbar (entspricht einer Teilchendichte von etwa  $2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ). Dies ist maßgeblich für die Lebensdauer von  $H_3^+$ , da die Protonenaffinität von  $N_2$  größer ist als die von  $H_2$  (siehe Tabelle 3.1). Die Lebensdauer von  $H_3^+$  beträgt bei diesen Voraussetzungen in der Regel etwa 3 s. Die Lebensdauer von  $ArH^+$  kann über die Menge an  $H_2$  in der Falle reguliert werden. Je höher die  $H_2$ -Konzentration in der Falle ist, desto kürzer ist die Lebensdauer von  $ArH^+$ . Eine kürzere Lebensdauer von  $ArH^+$  lässt den thermischen Untergrund schneller abklingen, reduziert jedoch gleichzeitig die Signalstärke der Messung (siehe Abschnitt 3.2.3). Der Optimalwert liegt bei etwa 25 ms. Während

Gas	Druck (mbar)	Dichte ( $\text{cm}^{-3}$ )
$H_2$	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$\approx 1.7 \cdot 10^9$
Ar	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$\approx 1.3 \cdot 10^{12}$
He	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$\approx 2.7 \cdot 10^{14}$
$N_2$	$< 2.7 \cdot 10^{-9}$	$< 2.3 \cdot 10^8$

Tabelle 3.2: Typische Drücke und Dichten verschiedener Gase in der 22 Pol Falle. Diese wurden aus den Druckmessungen in der Vakuumkammer der 22 Pol Falle, den geometrischen Parametern und der Temperatur in der Falle, unter Verwendung der idealen Gasgleichung, abgeschätzt.

der Messungen befindet sich eine konstante Menge Helium (Puffergas) und Argon (Reaktionsgas) in der 22 Pol Falle (siehe Tabelle 3.2). Da die  $H_3^+$ -Ionen in der Quelle bei hohen Temperaturen produziert werden, sind diese thermisch angeregt, wenn sie die Falle erreichen. Aus diesem Grund reagieren etwa 60 % aller  $H_3^+$ -Ionen beim Eintreten in die Falle sofort mit Argon,

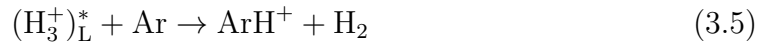


Diese thermisch gebildeten  $ArH^+$ -Ionen bilden einen Großteil des Untergrunds. Um diesen Untergrund bestmöglich zu reduzieren, werden die Ionen in der Falle gespeichert und gekühlt. Die thermisch angeregten  $H_3^+$ -Ionen befinden sich bereits nach

einigen Millisekunden durch die Puffergaskühlung mit Helium in den niedrigsten Rotationsniveaus des Vibrationsgrundzustands. Außerdem zerfallen alle angeregten Schwingungszustände oberhalb von  $4450 \text{ cm}^{-1}$  (der Nachweisgrenze für Argon) innerhalb von  $< 8 \text{ ms}$  [56]. Es wird jedoch eine Speicherzeit von  $200 \text{ ms}$  benötigt, bis fast alle thermisch induzierten  $\text{ArH}^+$ -Ionen durch die Rückreaktion mit  $\text{H}_2$



abklingen. Erst im Anschluss wird ein Laser durch die Falle geführt. Wenn die Frequenz des Lasers in Resonanz mit einer Übergangsfrequenz von  $\text{H}_3^+$  ist, wird eine chemische Reaktion induziert und es bilden sich  $\text{ArH}^+$ -Ionen. Innerhalb einer Zeitspanne von  $100 \text{ ms}$  hat sich ein Gleichgewicht zwischen der Laseranregung



und der Rückreaktion der laserinduzierten  $\text{ArH}^+$ -Ionen entsprechend Gleichung 3.4 eingestellt. Die in der Falle gebildeten  $\text{ArH}^+$ -Ionen werden anschließend mit Hilfe des Quadrupols massenselektiert und mit dem Detektionssystem gezählt. Auf diese Weise wird mit einem Laser schrittweise ein Frequenzbereich abgetastet. Für jeden Frequenzschritt wird jeweils der Zyklus von Füllen, Speichern und Detektieren von Ionen  $150$  mal wiederholt. Hierbei wird der Massenfilter (IV in Abbildung 3.1) abwechselnd für  $2 \times 150$  Zyklen auf  $\text{ArH}^+$  und anschließend für die nächsten  $150$  Zyklen auf  $\text{H}_3^+$  eingestellt. Während der  $\text{ArH}^+$  Messung passiert der Laser für die ersten  $150$  Zyklen die Falle, während er für die nächsten  $150$  Zyklen bei  $\text{ArH}^+$  Nachweis und bei  $\text{H}_3^+$  Nachweis geblockt ist. Durch Messungen in dem  $\text{ArH}^+$  Zyklus ohne Lasereinwirkung lässt sich der Untergrund bestimmen. Diese Messmethode erlaubt es, Linien des  $\text{H}_3^+$ -Spektrums mit einer absoluten Genauigkeit von  $0.005 \text{ cm}^{-1}$  zu erforschen und deren Einstein  $B_{lu}$  Koeffizienten zu bestimmen. Der Einstein  $B_{lu}$  Koeffizient kann dadurch bestimmt werden, dass die Signalstärke eines gemessenen Zustands auf einen sehr genau bekannten Übergang normalisiert wird.



### 3.2.3 Nachweisempfindlichkeit / Einstein $B_{lu}$ Koeffizient

Bevor theoretisch vorhergesagte Übergänge experimentell untersucht werden, ist es notwendig die Nachweisempfindlichkeit der experimentellen Methode zu bestimmen. Dadurch können Übergänge mit einem zu kleinen Einstein  $B_{lu}$  Koeffizienten zuvor ausselektiert werden. Die gemessene Signalstärke korreliert mit der Anzahl an laserinduzierten  $\text{ArH}^+$ -Ionen. Diese Anzahl ( $N_{\text{ArH}^+}$ ), die in der Falle aus einer bestimmten Anzahl  $\text{H}_3^+$ -Ionen ( $N_{\text{H}_3^+}$ ) gebildet werden, kann durch die Differentialgleichung

$$\frac{dN_{\text{ArH}^+}}{d\tau_{LIT}} = k_{(J,G)}(\nu_L)N_{\text{H}_3^+} - \frac{1}{\tau_{\text{ArH}^+}}N_{\text{ArH}^+} \quad (3.6)$$

beschrieben werden. Hierbei bezeichnet  $\tau_{LIT}$  die Wechselwirkungszeit mit dem Laser. Der letzte Term der Differentialgleichung beschreibt die Rückreaktion des Gleichgewichtszustands, dabei bezeichnet  $\tau_{\text{ArH}^+}$  die Lebensdauer von  $\text{ArH}^+$ . Die Produktionsrate  $k_{(J,G)}(\nu_L)$  von  $\text{ArH}^+$  pro  $\text{H}_3^+$ -Ion bei einer Übergangsfrequenz  $\nu_0$  ist durch

$$k_{(J,G)}(\nu_L) = \int f_{(J,G)}(\nu - \nu_0)B_{lu}\rho(\nu - \nu_L)d\nu \quad (3.7)$$

gegeben. Hierbei steht  $\rho(\nu - \nu_L)$  für die spektrale Energiedichte, wobei  $\nu_L$  die Mittelfrequenz darstellt.  $f_{(J,G)}(\nu - \nu_0)$  beschreibt den Anteil an  $\text{H}_3^+$ -Ionen, der durch den Laser von einem bestimmten Anfangszustand (J,G) aus angeregt werden kann. Dieser Anteil hängt unter anderem von der geometrischen Überlappung zwischen dem Laserpfad und den Ionen in der Falle ab, der durch die Querschnittsfläche des Lasers  $A_L$  und der Ionenwolke  $A_{\text{Falle}}$  gegeben ist. Der Wert  $A_L/A_{\text{Falle}}$  kann auf etwa 5 % abgeschätzt werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich dieser Wert auf Grund von Raumladungseffekten [60] in der 22 Pol Falle je nach Lage des Laserpfads ändern kann. Deshalb erfordert die experimentelle Bestimmung des Einstein  $B_{lu}$  Koeffizienten eine gleichbleibende Überlappung für alle Messungen. Die Größe  $f_{(J,G)}(\nu - \nu_0)$  ist darüber hinaus abhängig von der Population des Anfangsrotationszustands  $p_{(J,G)}$  und bedingt durch den Dopplereffekt auch von der Laserfrequenz. Insgesamt gilt

$$f_{(J,G)}(\nu - \nu_0) = p_{(J,G)}C e^{-(\nu - \nu_0)^2/2\sigma_D^2} \frac{A_L}{A_{\text{Falle}}} \quad (3.8)$$

mit  $C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D}$  (Normalisierungskonstante). Die Dopplerbreite  $\sigma_D$  ist gegeben durch

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{k_B T}{m c^2}} \nu_0. \quad (3.9)$$

Die Bandbreite des Lasers ist gegenüber der Dopplerbreite vernachlässigbar. Deshalb kann die spektrale Energiedichte  $\rho(\nu - \nu_L)$  näherungsweise durch  $\delta(\nu - \nu_L) \frac{P_L}{A_{Lc}}$  beschrieben werden. Hierbei bezeichnet  $P_L$  die Laserleistung. Die Produktionsrate lässt nun sich beschreiben durch

$$k_{(J,G)}(\nu_L) = p_{(J,G)} B_{lu} \frac{P_L}{A_{FalleC}} C e^{-(\nu_L - \nu_0)^2 / 2\sigma_D^2}. \quad (3.10)$$

Unter Berücksichtigung der langen Lebensdauer von  $H_3^+$  ( $\sim 3s$ ) im Vergleich zur Wechselwirkungszeit mit dem Laser  $\tau_{LIT}$  (100 ms) kann die Anzahl an  $H_3^+$ -Ionen während Laserwechselwirkung als konstant angenommen werden. Die Lösung der Differentialgleichung 3.6 ist dann gegeben durch

$$N_{ArH^+} = \frac{N_{H_3^+} p_{(J,G)} B_{lu} P_L}{A_{FalleC}} C e^{-(\nu_L - \nu_0)^2 / 2\sigma_D^2} \tau_{ArH^+} (1 - e^{-\tau_{LIT} / \tau_{ArH^+}}). \quad (3.11)$$

Die Anzahl an laserinduzierten  $ArH^+$ -Ionen ist direkt proportional zum Einstein  $B_{lu}$  Koeffizient. Setzt man nun die Normalisierungskonstante ein und löst nach  $B_{lu}$  auf, so erhält man

$$B_{lu} = \frac{\sqrt{2\pi k_B T} A_{FalleC} \nu_0 N_{ArH^+}}{\sqrt{m} p_{(J,G)} N_{H_3^+} P_L \tau_{ArH^+} (1 - e^{-\tau_{LIT} / \tau_{ArH^+}})}. \quad (3.12)$$

L. Neale, S. Miller und J. Tennyson veröffentlichten 1996 theoretisch bestimmte Einstein  $A_{ul}$  Koeffizienten für alle berechneten Übergangsfrequenzen [22]. Diese lassen sich in Einstein  $B_{lu}$  Koeffizienten umrechnen:

$$B_{lu} = \frac{g_u}{g_l} \frac{c^3 A_{ul}}{8\pi h \nu^3}, \quad (3.13)$$

wobei  $g_u$  und  $g_l$  die Entartung der Rotationsniveaus im oberen ( $g_u$ ) und im unteren ( $g_l$ ) Zustand beschreiben ( $g = 2J+1$ ). Für Übergänge ausgehend von den zwei unteren Rotationszuständen ( $J=1; G=0,1$ ) des Schwingungsgrundzustands wurden die theoretischen Einstein  $B_{lu}$  Koeffizienten berechnet und in Abbildung 3.7 als graue

Sterne dargestellt. Um nun die Nachweisempfindlichkeit des momentanen Aufbaus abschätzen zu können, wurden für Gleichung 3.12 die typischen Einstellungen und Gegebenheiten ist der 22 Pol Falle angenommen. Aus Erfahrung ist bekannt, dass hier ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von mindestens 0.125 notwendig ist. Da der Untergrund typischerweise aus etwa 4  $\text{ArH}^+$ -Ionen besteht, ergibt sich eine erforderliche Signalstärke von mindestens 0.5  $\text{ArH}^+$ -Ionen. Mit diesen Annahmen wurde die Gleichung 3.12 als Funktion der Übergangsfrequenz (rote Linie) in Abbildung 3.7 dargestellt.

Um nun höhere Energiezustände mit kleineren Einstein  $B_{lu}$  Koeffizienten erreichen zu können, muss die Nachweisempfindlichkeit des Versuchsaufbaus weiter verbessert werden. Dies wird in den folgenden Kapiteln im einzelnen diskutiert.

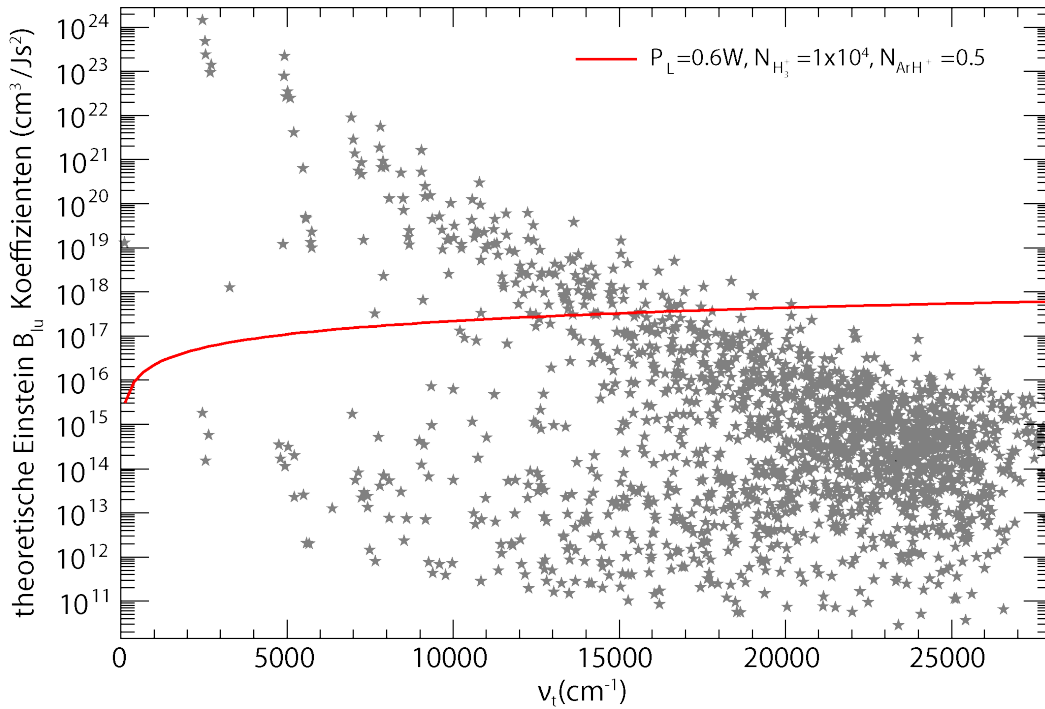


Abbildung 3.7: Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit. Die grauen Sterne repräsentieren die theoretisch bestimmten Einstein  $B_{lu}$  Koeffizienten [22] aufgetragen auf die Übergangsfrequenzen ausgehend vom Schwingungsgrundzustand ( $J=1; G=0,1$ ). Die rote Linie stellt eine Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit des momentanen Aufbaus dar.



## 4 Zeitliche Steuerung der chemischen Reaktion

Um im Allgemeinen die Nachweisempfindlichkeit eines Experiments zu erhöhen, muss das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden. Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, wird der Untergrund zu einem wichtigen Teil durch die anfangs thermisch angeregten  $\text{H}_3^+$ -Ionen hervorgerufen. Dies ist in Abbildung 4.1a schematisch dargestellt. Etwa 60 % der  $\text{H}_3^+$ -Ionen aus der Quelle reagieren unmittelbar, nach Erreichen der 22 Pol Falle, mit Argon zu  $\text{ArH}^+$ . Durch die Puffergaskühlung mit Helium befinden sich die  $\text{H}_3^+$ -Ionen bereits nach wenigen Millisekunden im Grundzustand und es findet ausschließlich die Rückreaktion  $\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{H}_3^+$  statt. Die  $\text{ArH}^+$ -Lebensdauer hängt vom  $\text{H}_2$ -Druck in der Falle ab und beträgt typischerweise 25 ms. Bei Messungen mit 20 000  $\text{H}_3^+$ -Ionen und einer Argon-Teilchendichte von  $1.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  innerhalb der 22 Pol Falle fällt der thermische Untergrund nach einer Speicherzeit von 200 ms auf einen konstanten Wert von typischerweise 4  $\text{ArH}^+$ -Ionen ab (siehe Abbildung 4.1a). Dieser konstante Untergrund stammt vermutlich vom Aufheizen der  $\text{H}_3^+$ -Ionen bedingt durch die an der Falle anliegende Radiofrequenz [61] und anschließender thermisch induzierter Reaktion zu  $\text{ArH}^+$ . In Anschluss an Speicherzeit von 200 ms erfolgt eine Laserwechselwirkungszeit, während derer die laserangeregten  $\text{H}_3^+$ -Ionen mit dem Reaktionsgas Argon reagieren. Nach 100 ms Laserwechselwirkung hat sich ein Reaktionsgleichgewicht eingestellt und die  $\text{ArH}^+$ -Ionen werden aus der Falle extrahiert. Diese Anzahl an  $\text{ArH}^+$ -Ionen bilden das Signal.

Um nun ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wird im Folgenden versucht die chemische Reaktion  $\text{Ar} + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}_2$  zeitlich zu steuern. Die Grundidee besteht darin, die Argonkonzentration in der 22 Pol Falle zu minimieren, bevor die thermisch angeregten  $\text{H}_3^+$ -Ionen die Falle erreichen und die gewünschte Menge an Argon erst zuzuführen, sobald sich die  $\text{H}_3^+$ -Ionen im Schwingungsgrundzustand befinden. Dies führt zu einer geringeren Anzahl an thermisch induzierten

#### 4 Zeitliche Steuerung der chemischen Reaktion

ArH<sup>+</sup>-Ionen zu Beginn der Speicherzeit. Dies erlaubt das Einstellen einer höheren ArH<sup>+</sup>-Lebensdauer ohne dadurch den thermischen Untergrund zu erhöhen. Das Messsignal ist entsprechend Gleichung 3.11 abhängig von der ArH<sup>+</sup>-Lebensdauer,

$$N_{ArH^+} \sim \tau_{ArH^+} (1 - e^{-\tau_{LIT}/\tau_{ArH^+}}). \quad (4.1)$$

Ausgehend von der Annahme, dass der Anteil der anfänglich gebildeten ArH<sup>+</sup>-Ionen von 60 % auf 15 % gesenkt werden kann, ist nun eine Erhöhung der ArH<sup>+</sup>-Lebensdauer von 25 ms auf 45 ms möglich. Hieraus resultiert, bei gleichbleibendem Untergrund, eine Vergrößerung des Messsignals um 64 %. Dies ist in Abbildung 4.1b grafisch dargestellt. Bei einer durchaus denkbaren höheren Unterdrückung der anfänglich gebildeten ArH<sup>+</sup>-Ionen ist eine höher einstellbare Lebensdauer und damit einhergehend noch eine stärkere Signalerhöhung möglich. Die Realisierung der zeitlichen Steuerung des Gaseinlasses von Argon erfolgt unter Verwendung eines neu eingebauten gepulsten Ventils.

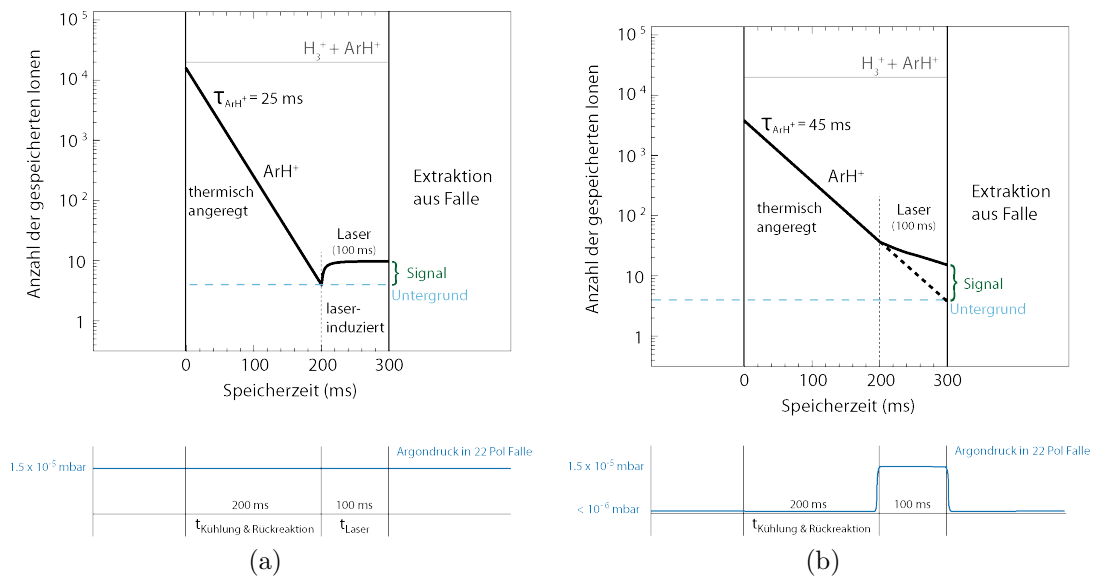


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Messprozedur. In der linken Abbildung ist der Verlauf der derzeitigen Messprozedur dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt den Verlauf des thermischen Untergrunds unter der Annahme einer Reduktion des anfänglichen thermischen Untergrunds und eine auf 45 ms erhöhte Lebensdauer. Die unteren Graphen zeigen dabei den zeitlichen Verlauf des Argondrucks innerhalb der 22. Pol Falle.

## 4.1 Das gepulste Ventil

Die verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten in der Molekül- und Clusterphysik, sowie der Spektroskopie machen das gepulste Ventil zu einem bemerkenswerten Instrument. Eines der ersten Konzepte eines gepulsten Ventils wurde 1963 von O.F. Hagena veröffentlicht [62]. Bei diesem elektromagnetischen Ventil wird ein Eisenzylinder, auf welchem eine Dichtung angebracht ist, mit Hilfe einer Feder gegen eine Düse gepresst. Den Eisenzylinder umgibt eine stromdurchflossene Spule. Sobald die magnetische Kraft auf den Eisenzylinder, die durch den Strom induziert wird, die mechanische Kraft der Feder überschreitet, wird der Eisenzylinder angehoben und gibt somit die Düse frei. Dieses Verfahren ermöglichte Pulslängen bis hinab zu 1.6 ms.

Eine Pulslänge bis zu 10  $\mu\text{s}$  erreichte bereits 1978 das gepulste Ventil von W.R. Gentry und C.F. Giese [63]. Dieses besteht aus zwei flexiblen Metallplatten. Eine der beiden Metallplatten verfügt über ein Loch, auf welchem ein Dichtungsring platziert ist. Die zweite Metallplatte befindet sich direkt darüber und dichtet im Gleichgewichtszustand die Öffnung ab. Wird nun auf die beiden Metallplatten ein entgegengesetzter Strompuls gegeben, so stoßen sie sich voneinander ab und das Gas kann daraufhin entweichen. Die hierfür benötigten hohen Stromstärken begrenzen jedoch die maximale Repetitionsrate des Ventils auf etwa 1 Hz.

Um eine hohe Repetitionsraten in Kombination möglichst kurzer Gaspulse zu erhalten, entwickelten D. Gerlich et al. ein gepulstes Ventil, basierend auf den inversen Piezoeffekt [64]. Das hier verwendete piezoelektrische Ventil erzeugt Gaspulse bis zu einer Länge von 10  $\mu\text{s}$  bei einer Repetitionsrate von bis zu 3.6 kHz [65]. Die Bauweise dieses Ventils wurde in den folgenden Jahren in Freiburg weiterentwickelt und damit in seiner Handhabung vereinfacht. Die Komponenten für die hier beschriebene Anwendung wurden in der Feinmechanikwerkstatt der Universität Freiburg hergestellt. Im Weiteren wird der Aufbau sowie die Funktionsweise dieses piezoelektrischen gepulsten Ventils beschrieben. Neuere Entwicklungen gepulster piezoelektrischer Ventile erreichen Pulslängen von bis zu 7  $\mu\text{s}$  und Repetitionsraten von 5 kHz [66]. Das 2000 entwickelte Even-Lavie Ventil [67, 68] erreicht Pulslängen bis zu 16  $\mu\text{s}$  mit Repetitionsraten von 1 kHz. Als aktives Element dieses Ventils fungiert ein magnetisch in Betrieb gesetzter Stahlbolzen.

### 4.1.1 Aufbau und Funktionsweise des piezoelektrischen Ventils

Der Aufbau des piezoelektrischen Ventils ist als Explosionszeichnung in Abbildung 4.2 dargestellt. Hierfür wurde, basierend auf dem piezoelektrischen Ventil der Universität Freiburg, ein CAD-Modell unter Verwendung von Solid Edge V20 im Rahmen dieser Arbeit nachgebaut. Eine Beschreibung der einzelnen Komponenten ist in Tabelle 4.1 und 4.2 aufgelistet.

Bezeichnung	Bauteil	Funktion
1a	elektrische Durchführung	Spannungsversorgung des Ventils
1b	Vitondichtring	Dichtung zwischen der elektrischen Durchführung und dem Ventilgehäuse
1c	Keramikring	Isolator zwischen elektrischer Durchführung und dem Ventilgehäuse
1d	Mutter (M2)	Fixierung der Durchführung
2a	Gehäuseglocke	Ventilabdeckung mit $\frac{1}{8}$ "-VCR-Gasanschluss und elektrischer Durchführung
2b	Vitondichtring	Ventildichtung zwischen Gehäuseplatte und -glocke
2c	Gehäuseplatte	hierauf werden die Bauteile montiert; die Düse ist hierauf eingefräst
2d	M2-Schrauben	Befestigung der Gehäuseplatte an der Gehäuseglocke
3a	Kupferdraht	Verbindung zwischen Feder und Kupferplättchen
3b	Keramikröhrchen	Isolator Kupferdraht
3c	Feder	elektrischer Kontakt zwischen Durchführung und Kupferdraht
3d	Kupferplättchen	elektrischer Kontakt zu Piezo
3e	Stenanplättchen	Isolator zwischen Kupferplättchen und Gehäuse
3f	Keramik	Isolator zwischen Feder und Gehäuseplatte

Tabelle 4.1: Bauteile des piezoelektrischen Ventils (1).



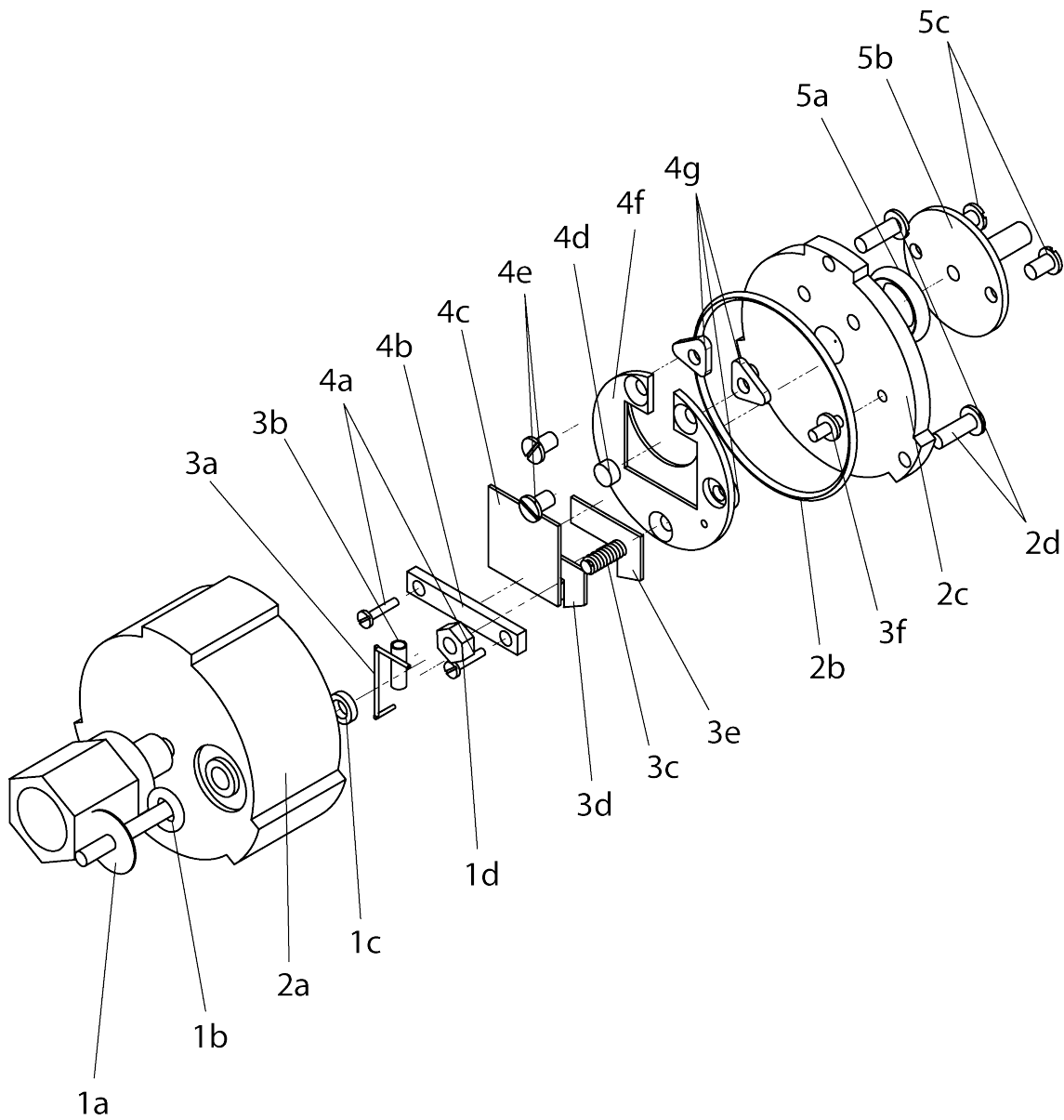


Abbildung 4.2: Explosionszeichnung: Aufbau des piezoelektrischen Ventils. Aus dem hier entwickelten CAD-Modell.

Bezeichnung	Bauteil	Funktion
4a	M1.7-Schrauben	Befestigung des Klemmbügels
4b	Klemmbügel	zur Fixierung des Piezokristalls
4c	Piezokristall	zwei PXE 5 Platten gegenseitig polarisiert
4d	Elastomer-Dichtung	Abdichtung der Düse; auf Piezokristall geklebt
4e	Einstellschrauben (M2)	zur Justage der Einstellplatte
4f	Einstellplatte	dient dem Ausrichten des Piezos an der Gehäuseplatte
4g	Einstellgummis	unterstützt das Ausrichten
5a	Vitondichtring	Dichtung zwischen Gehäuse- platte und Düsenauslass
5b	Düsenauslass	Edelstahlröhrchen
5c	M2-Schrauben	Befestigung des Edelstahlröhrchens

Tabelle 4.2: Bauteile des piezoelektrischen Ventils (2).

Die Funktionsweise des gepulsten Ventils basiert auf dem inversen Piezoeffekt. Dabei wird ein Piezokristall unter Einfluss eines elektrischen Felds deformiert. Der hierbei verwendete Piezokristall (4c) besteht aus zwei miteinander verklebten PXE 5 [69] Platten mit einer Grundfläche von  $12 \times 12$  mm. Diese weisen eine gegensinnige Polarisierung auf und sind an einer Kante mit einem Klemmbügel (4b) eingespannt. Durch Anlegen eines elektrischen Felds dehnt sich eine der Platten aus, während sich die andere zusammenzieht. Daraus resultiert, je nach elektrischen Feld, insgesamt eine Bewegung in Richtung Düse oder dieser entgegengesetzt. Die auf den Piezo aufgeklebte scheibenförmige Elastomer-Dichtung (4d) wird infolge einer angelegten negativen Spannung gegen die Düse gepresst und schließt somit das Ventil. Das Anlegen einer positiven Spannung bewirkt eine entgegengesetzte Auslenkung, die das Ventil öffnet.

Eine Grundkomponente des piezoelektrischen Ventils ist die Gehäuseplatte (2c), welche eine Bohrung von 0.3 mm aufweist. Diese Bohrung befindet sich am Ende einer konisch zulaufenden Vertiefung der Gehäuseplatte und stellt die Düse dar (siehe

Abbildung 4.3a und 4.3b). Alle Komponenten des Ventils sind mit der Gehäuseplatte verbunden. Der Piezokristall (4c) mit aufgeklebter Elastomer-Dichtung (4d) ist, mit Hilfe des Klemmbügels (4b), so auf der Einstellplatte (4f) und somit auf der Gehäuseplatte fixiert, dass die elastische Elastomer-Dichtung in der Lage ist, die Düse zu verschließen. Zu Einstellzwecken befinden sich zwischen der Gehäuseplatte und der Einstellplatte drei etwa 1 mm dicke Gummischeiben (4g). Dabei kann mit Hilfe der drei M2-Einstellschrauben (4e) die Einstellplatte auf der Gehäuseplatte justiert werden. Das Piezoelement liegt auf einem Kupferplättchen (3d) auf, welches gegenüber der Gehäuseplatte mittels eines Stenanplättchens (3e) isoliert ist. Das Kupferplättchen dient als elektrischer Kontakt zum Piezokristall und ist über einen Draht (3a) mit einer metallischen Feder (3c) verbunden, die wiederum Kontakt zur elektrischen Durchführung (1a) in der Gehäuseglocke (2a) besitzt. Diese elektrische Durchführung ist unter Einsatz eines Keramikrings (1c) von der Gehäuseglocke elektrisch isoliert. Ein Vitonring (1b) dichtet dabei die Durchführung gegenüber dem Vakuum ab. Desweiteren verfügt die Gehäuseglocke über einen angeschweißten  $\frac{1}{8}$ "-VCR-Gasanschluss, über welchen das Gas in das Reservoir strömt. Ein weiterer Vitonring (2b) befindet sich zwischen Gehäuseglocke und Gehäuseplatte, die mittels

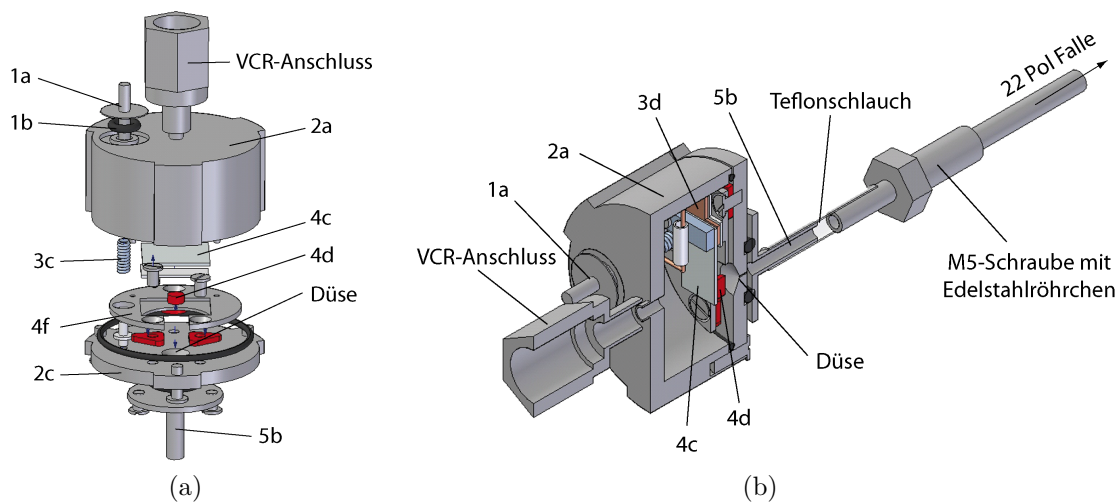


Abbildung 4.3: In der linken Abbildung ist eine Explosionszeichnung aus dem hier angefertigten CAD-Modell des piezoelektrischen Ventils dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt den Querschnitt längs des gepulsten Ventils, sowie den Anschluss an die 22 Pol Falle. Die Nummerierung entspricht Tabelle 4.1 und 4.2

drei M2-Schrauben (2d) fest aufeinander montiert sind. Im Anschluss des Düsenausgangs befindet sich ein Edelstahlröhrchen (5b) mit einem Durchmesser von 2 mm. Dieses ist unter Verwendung eines kleinen Vitonrings (5a) mit zwei M2-Schrauben (5c) außen an die Gehäuseplatte geschraubt. Dadurch ist es möglich das Ventil, unter Verwendung eines kleinen Teflonschlauchs, mit dem Gaseinlass (M5-Schraube mit Edelstahlröhrchen) der 22 Pol Falle zu verbinden (siehe Abbildung 4.3b). Der Anschluss an die 22 Pol Falle wird in Abschnitt 4.1.3 detaillierter behandelt.

### 4.1.2 Ansteuerung und Einstellprozedur

Die Ansteuerung des gepulsten Ventils erfolgt mit Hilfe eines Computers. Unter Verwendung einer PCI-Digital/Analog-Wandlerkarte des Typs NI 6709 lassen sich Spannungspulse (TTL) mit einer Höhe von 5 V generieren. Dadurch können zu bestimmten Zeitpunkten, Spannungspulse einer beliebigen Pulslänge ausgegeben werden, welche zeitlich an das Experiment gekoppelt sind. Das piezoelektrische gepulste Ventil erlaubt Ansteuerungsspannungen zwischen  $-200\text{ V}$  und  $+200\text{ V}$ . Um die computergenerierten Spannungspulse auf diesen Spannungsbereich anzupassen, wird ein Verstärker<sup>1</sup> mit einer variabel einstellbaren Verstärkung sowie Offset benutzt. Mit dem Offset wird die Vorspannung (die negative Ansteuerungsspannung für den geschlossenen Zustand) auf das Ventil eingestellt und über die Verstärkung wird die am Piezo angelegte Spannungspulshöhe bestimmt.

Alternativ zur Computeransteuerung kann das gepulste Ventil zu Testzwecken mit einem Funktionsgenerator betrieben werden. Ebenfalls ist mittels des Verstärkers eine Ansteuerung auf einen konstanten Spannungswert per Hand möglich.

Bevor das gepulste Ventil im Versuchsaufbau integriert werden kann, muss es zunächst mit Hilfe der drei Einstellschrauben (siehe Abbildung 4.4) auf den gewünschten Druckbereich angepasst werden. Zu diesem Zweck wird die Gehäuseglocke (2a) von der Gehäuseplatte abgenommen, sodass die Einstellschrauben mit einem kleinen Schraubenzieher justiert werden können. Die Einstellprozedur unter Verwendung eines Lecktesters ist nicht möglich, da dieser keine konstanten Vakuumbedingungen erfüllt: Während eines Öffnungs- und Schließvorgangs des piezoelektrischen Ventils wird aufgrund der Druckänderung automatisch die Turbopumpe des Lecktesters zu- bzw. abgeschaltet, um dort Beschädigungen vorzubeugen. Aus diesem Grund muss

---

<sup>1</sup>Hochvoltverstärker vom Typ V128, Universität Heidelberg

die Einstellprozedur direkt an der Vakuumkammer der Falle durchgeführt werden. Dazu wurde in einen Blindflansch (CF100) ein kleines Loch mit einem Durchmesser von 4 mm gebohrt, in welches das Edelstahlröhrchen ((5b) in Abbildung 4.2) des Düsenauslasses Platz findet. Zusätzlich wurden drei M3-Gewinde in den Flansch geschnitten, um das Ventil während der Einstellprozedur zu fixieren. Das Einstellen des piezoelektrischen Ventil erfordert hohe Achtsamkeit aufgrund der Ansteuerungsspannungen zwischen  $-200\text{ V}$  und  $+200\text{ V}$ , die während der Einstellprozedur offen am Ventil anliegen. Zudem besteht die Gefahr des Belüftens der Vakuumkammer, wodurch die Turbopumpen erheblich beschädigt werden könnten.

Nachdem der oben beschriebene Blindflansch mit Loch auf die Oberseite der Vakuumkammer montiert ist, kann das gepulste Ventil mit den drei M3-Schrauben fixiert werden. Der Übergang von Ventil zu Flansch wird zuvor mit einem Viton-dichtring abgedichtet. Im weiteren Verlauf wird die Spannungsversorgung mit Krokodilklemmen an das Piezo angeschlossen (siehe Abbildung 4.4) und eine Spannung von  $-185\text{ V}$  angelegt. Das Ventil sollte nun geschlossen sein und die Vorpumpen können eingeschaltet werden. Sobald in der Vakuumkammer ein Druck von  $\sim 10^{-2}$  mbar erreicht wird, können die Turbopumpen hinzugeschaltet werden. Andernfalls müssen die drei Einstellschrauben (siehe Abbildung 4.4) weiter angezogen werden. Dabei ist stets darauf zu achten, dass die Gehäuseplatte und die Einstellplatte plan-

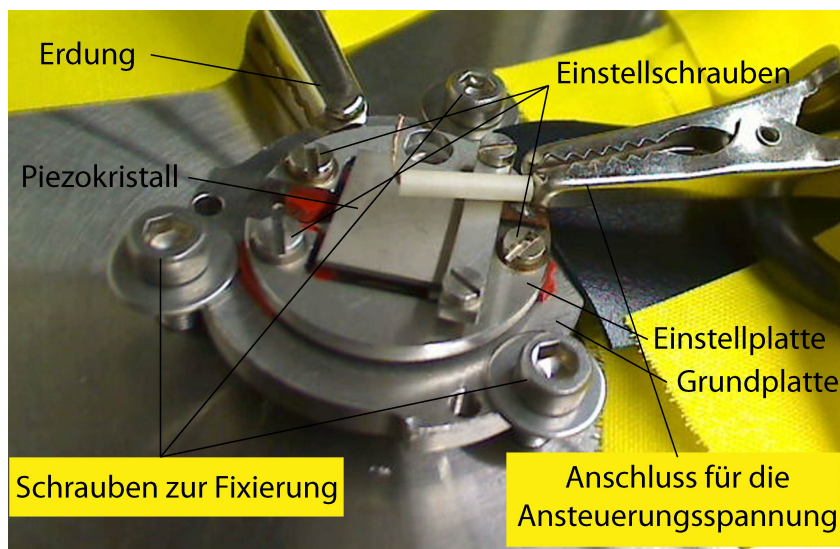


Abbildung 4.4: Fotografie des gepulstes Ventils ohne Gehäuseglocke zum Zweck der Einstellprozedur auf einen Blindflansch mit Loch montiert.

parallel zueinander stehen. Nach einiger Zeit sollte der Druck in der Vakuumkammer (unter Einfluss der Turbopumpen) auf  $\sim 10^{-8}$  mbar gefallen sein. Anschließend kann die statische Spannung auf das Piezo vorsichtig erhöht werden. Sollte sich bei einer angelegten Spannung von +185 V nicht die gewünschte Druckänderung einstellen, werden die Einstellschrauben vorsichtig gelöst. Dazu sollte zuvor die Spannung reduziert werden, um die Gefahr des Belüftens zu minimieren. Die Einstellschrauben sind sehr empfindlich und bereits kleine Drehungen an den Schrauben können eine sehr große Wirkung erzielen. Sobald die Einstellung des oberen Druckbereichs abgeschlossen ist, wird die Ansteuerungsspannung wieder auf  $-185$  V reguliert, um das Schließen des Ventils zu überprüfen. Dies ist ein iterativer Prozess. Auf diese Weise kann, im konstanten Ansteuerungsbetrieb, ein Druckbereich von maximal vier Größenordnungen umfasst werden. Abschließend sollte das Ventil mit einem Puls-generator angesteuert werden, um den gepulsten Betrieb zu testen. Hierbei sollte, bei einer Pulslänge von 100 ms und einer Periodendauer von 200 ms, eine Druckschwankung innerhalb einer Größenordnung möglich sein.

Nach dem erfolgreichen Einstellen des Druckbereichs, kann das piezoelektrische Ventil wieder zusammengebaut und in den Versuchsaufbau implementiert werden.

### 4.1.3 Implementierung in den Versuchsaufbau

Das Einfügen des Ventils in die Vakuumkammer erfordert einige Anpassungen. Bei der Herstellung des experimentellen Aufbaus wurde bereits die Aufrüstungsmöglichkeit für ein Ventil berücksichtigt. Die UHV-Durchführung der Gasleitung in die Vakuumkammer, sowie jeweils ein Loch (mit einem Durchmesser von 7 mm) im Aluminiumschild und im Kupfergehäuse der 22 Pol Falle bestanden bereits.

Die Aufhängung für das gepulste Ventil wurde neu konstruiert und besteht aus zwei Befestigungsstangen und einer Halterung. Die Befestigungsstangen (siehe Abbildung 4.5a), mit einer Länge von 192 mm und einem Durchmesser von 6 mm, besitzen beidseitig ein M3-Gewinde. Die beiden Stangen sind auf den gegenüberliegenden Flansch (Kaltkopfseite) montiert. Damit sind der Einbau, die Justage oder eventuelle Wartungsarbeiten am gepulsten Ventil möglich, ohne die Ausrichtung der 22 Pol Falle (die ebenfalls an der Kaltkopfseite befestigt ist) zu ändern. Die Halterung des gepulsten Ventils (siehe Abbildung 4.5b) ist in Form eines Edelstahlbalkens mit einer Länge von 120 mm ausgeführt. In der Mitte und an den beiden Enden befindet sich

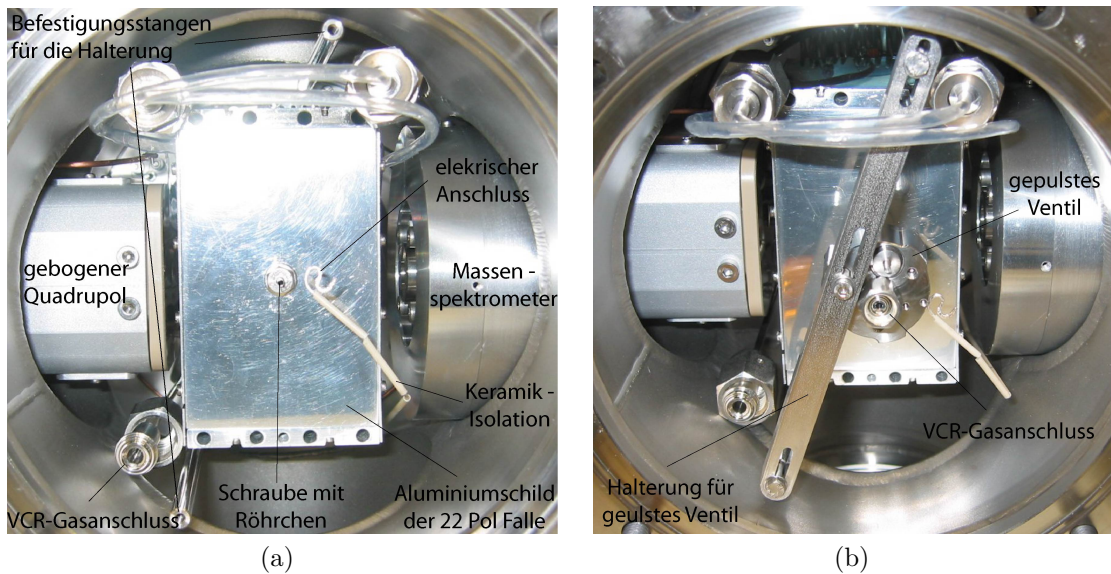


Abbildung 4.5: In der linken Abbildung sind die Vorrichtungen für das gepulste Ventil vor dessen Einbau gezeigt. In der rechten Abbildung ist die Halterung des gepulsten Ventils montiert. Das gepulste Ventil ist mit einer Schraube an der Halterung befestigt.

jeweils ein Langloch, das das Positionieren des Ventils ermöglicht. Das gepulste Ventil wird mit einer M3-Schraube im mittleren Langloch der Halterung fixiert (siehe Abbildung 4.5b). Dazu existieren mehrere M3-Gewinde im Ventilgehäuse.

Die im späteren Betrieb generierten Gaspulse sollen direkt in die 22 Pol Falle hinein geleitet werden. Zu diesem Zweck wurde eine M5-Schraube axial durchbohrt und anschließend ein 45 mm langes Edelstahlröhrchen (mit einem Durchmesser von 2 mm) hineingeschweißt (siehe Abbildung 4.3b). Diese Schraube mit Edelstahlröhrchen wird, mit Hilfe einer Kontermutter, in das Aluminiumschild der 22 Pol Falle hineingeschraubt (siehe Abbildung 4.5a). Dabei ragt das Edelstahlröhrchen über das vorgefertigte Loch im Kupfergehäuse der 22 Pol Falle hinaus. Die andere Seite des Edelstahlröhrchens ist mit dem Ventil-Düsenauslass ((5b) in Abbildung 4.2) der gleichen Größe über einen kleinen Teflonschlauch (siehe Abbildung 4.6a) verbunden. Die Verbindung der (in die Vakuumkammer) durchgeführten Gasleitung mit dem gepulsten Ventil wurde zunächst ebenfalls mit einem Teflonschlauch realisiert (siehe Abbildung 4.6a). Jedoch wurde damit keine zufriedenstellende Dichtigkeit erreicht. Aus diesem Grund wurde der etwa 20 cm lange Teflonschlauch durch eine



Edelstahlrohr-VCR-Verbindung ersetzt (siehe Abbildung 4.6b).

In der so realisierten Anordnung wird das gepulste Ventil auf Raumtemperatur betrieben. Das zugeführte Gas kann daher bis zum Eintritt in das 2mm Rohr nicht mehr vorgekühlt werden. Ob diese neue Zuführung die Qualität des spektroskopischen Messsignals beeinflusst, wird experimentell im Folgenden untersucht.

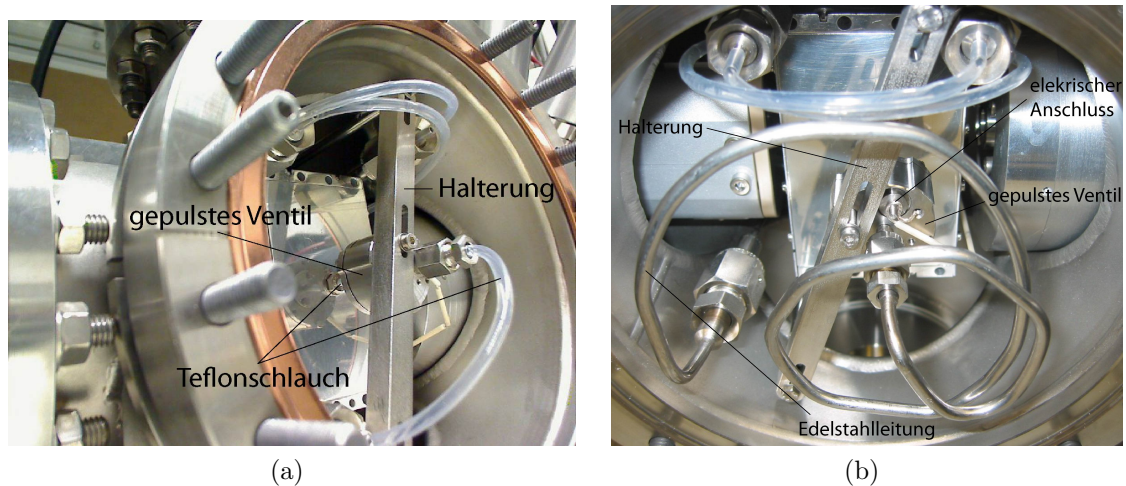


Abbildung 4.6: Die linke Abbildung zeigt die einstige Verbindung zwischen der Gasleitung und dem gepulsten Ventil unter Verwendung eines Teflonschlauchs. In der rechten Abbildung ist der endgültige Zustand mit einer VCR-Edelstahlleitung dargestellt.

## 4.2 Vorbereitende Messungen

Nach der ausführlichen Beschreibung des Aufbaus, sowie des Einbaus des gepulsten Ventils, werden nun erste Testmessungen beschrieben. Zunächst wird das grundlegende Öffnungsverhalten des Ventils bei vorgegebener Spannung untersucht. Im Anschluss daran werden erste spektroskopische Messungen zur Festlegung der benötigten Argon-Teilchendichte für maximale Signalhöhe vorgestellt.

### 4.2.1 Hysterese-Effekt

Im Folgenden wird das Verhalten des piezoelektrischen Ventils in Bezug auf die Ansteuerungsspannung und den maximal erreichbaren Druckbereich analysiert. Die



elektrische Ansteuerung des Ventils auf einen konstanten Spannungswert ermöglicht Drücke von  $\sim 10^{-8}$  mbar bis zu  $> 10^{-4}$  mbar innerhalb der Vakuumkammer. In Abbildung 4.7 wurde bei einem konstanten Vordruck von 1.05 bar, der Druckverlauf in der Vakuumkammer der 22 Pol Falle als Funktion der Ansteuerungsspannung des Ventils aufgetragen. Dabei wurde für jeden Messpunkt der Zeitpunkt des Druckgleichgewichts (mindestens 20 min) abgewartet. Es lässt sich sehr gut ein Hysterese-Effekt erkennen. Dieser basiert auf kristallinen Polarisations-effekten und

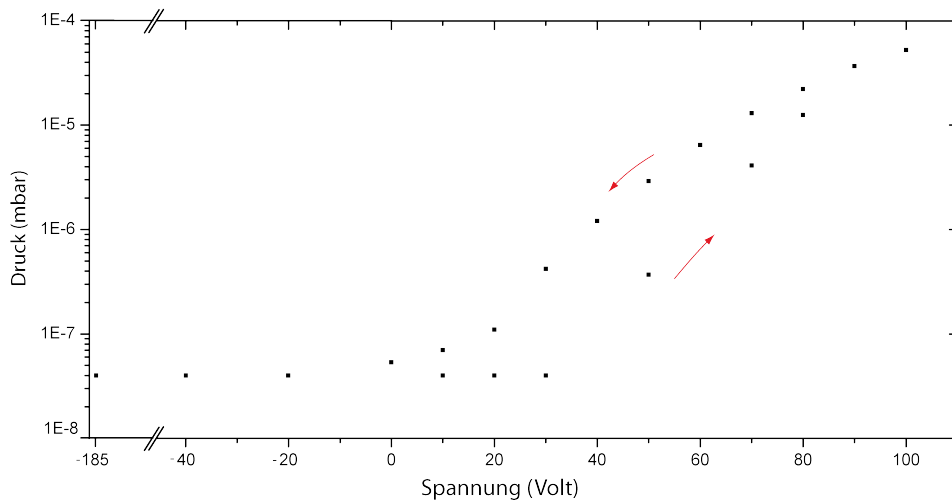


Abbildung 4.7: Hysterese-Effekt des piezoelektrischen Ventils. Druckverlauf in der Vakuumkammer als Funktion der Ansteuerungsspannung.

molekularer Reibung [70]. Durch die zurückbleibende (remanente) Polarisation des Piezokristalls, bei der Spannungsumkehrung, nimmt die Auslenkung des Piezos, mit sinkender Ansteuerungsspannung langsamer ab. Das bedeutet, dass der eingestellte Druck nicht nur von der eingestellten Ansteuerungsspannung abhängt, sondern ebenso von der vorherigen Polarisation des Piezokristalls.

Das Öffnungsverhalten des Ventils ist gesondert zu betrachten. Befindet sich das Ventil im geschlossenen Zustand, so erfordert ein Öffnen, bei einem Vordruck von 1.05 bar, eine Ansteuerungsspannung von mindestens 40 V. Die infolge des inversen piezoelektrischen Effekts hervorgerufene mechanische Kraft muss zunächst die Ansaugkraft, resultierend aus der Druckdifferenz zwischen Vordruck und Vakuum, übersteigen. Anschließend lässt sich ein beliebiger Druckwert (innerhalb des möglichen Druckbereichs) einstellen.

### 4.2.2 Argonsättigung

Die ersten spektroskopischen Messungen, unter Verwendung des piezoelektrischen Ventils, dienten zur Bestimmung der Argonsättigung der Reaktionsspektroskopie in der 22 Pol Falle. Die Linienprofile dieser Messungen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Der angegebene Argondruck entspricht dem mit einem Faktor 42.58 multiplizierten Ablesewert am Penning-Druckmessgerät. Gemessen wird der Referenzübergang  $3\nu_2^1 \leftarrow 0 R(1,1)$  bei  $7144.235 \text{ cm}^{-1}$  mit Hilfe des Diodenlasers (siehe Abschnitt 3.1.6). Abbildung 4.9 zeigt die hieraus resultierende Argonsättigungskurve unter Verwendung des piezoelektrischen Ventils. Das Messsignal ist ab einem Argondruck  $> 10^{-5}$  mbar innerhalb der 22 Pol Falle gesättigt. Dies entspricht einer Argonteildichte von etwa  $8.7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  innerhalb der Falle.

Aus den aufgezeichneten Linienprofile (siehe Abbildung 4.8) lässt sich zusätzlich, über die Dopplerbreite, die Temperatur der  $\text{H}_3^+$ -Ionen bestimmen. Die durchschnittliche Temperatur von etwa 80 K ist gegenüber den vorangegangenen Messungen [56, 42], unter Verwendung des Dosierventils, unverändert. Dies zeigt, dass eine Vorkühlung des Reaktionsgases Argon die Temperatur in der 22 Pol Falle nicht beeinflusst und damit nicht notwendig ist. Spektroskopische Messungen mit dem piezoelektrischen Ventil im konstanten Modus, im Vergleich zu solchen mit dem früheren Dosierventil wiesen zudem bei gleichen Rahmenbedingungen die gleichen Charakteristika auf. Die Amplitudenhöhe, die Dopplerbreite und der Untergrund der aufgenommenen Linienprofile waren im Vergleich identisch.

Um die chemische Reaktion, wie zu Anfang dieses Kapitels beschrieben, kontrollieren zu können, muss das Ventil im geschlossenen Zustand sehr dicht sein. Hierfür sind die exakte planparallele Positionierung und der Abstand zur Düse des Piezos, sowie die richtige Vorspannung zu beachten.

Eine weitere Messung, bei der das gepulste Ventil bei einem Vordruck von 1.05 bar permanent geschlossen war ( $-80 \text{ V}$ ), ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Der nominell abgelesene Argon-Partialdruck innerhalb der Vakuumkammer der Falle hatte einen Wert von  $< 10^{-8}$  mbar. Anhand Abbildung 4.10 ist zu erkennen, dass der thermische Untergrund mit Hilfe eines gepulsten Ventils reduziert werden kann. Im geschlossenen Zustand stellte sich ein konstanter Untergrund von durchschnittlich etwa  $0.3 \text{ ArH}^+$ -Ionen ein. Dies kann als Hinweis gedeutet werden eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnis im gepulsten Betrieb erreichen zu können.

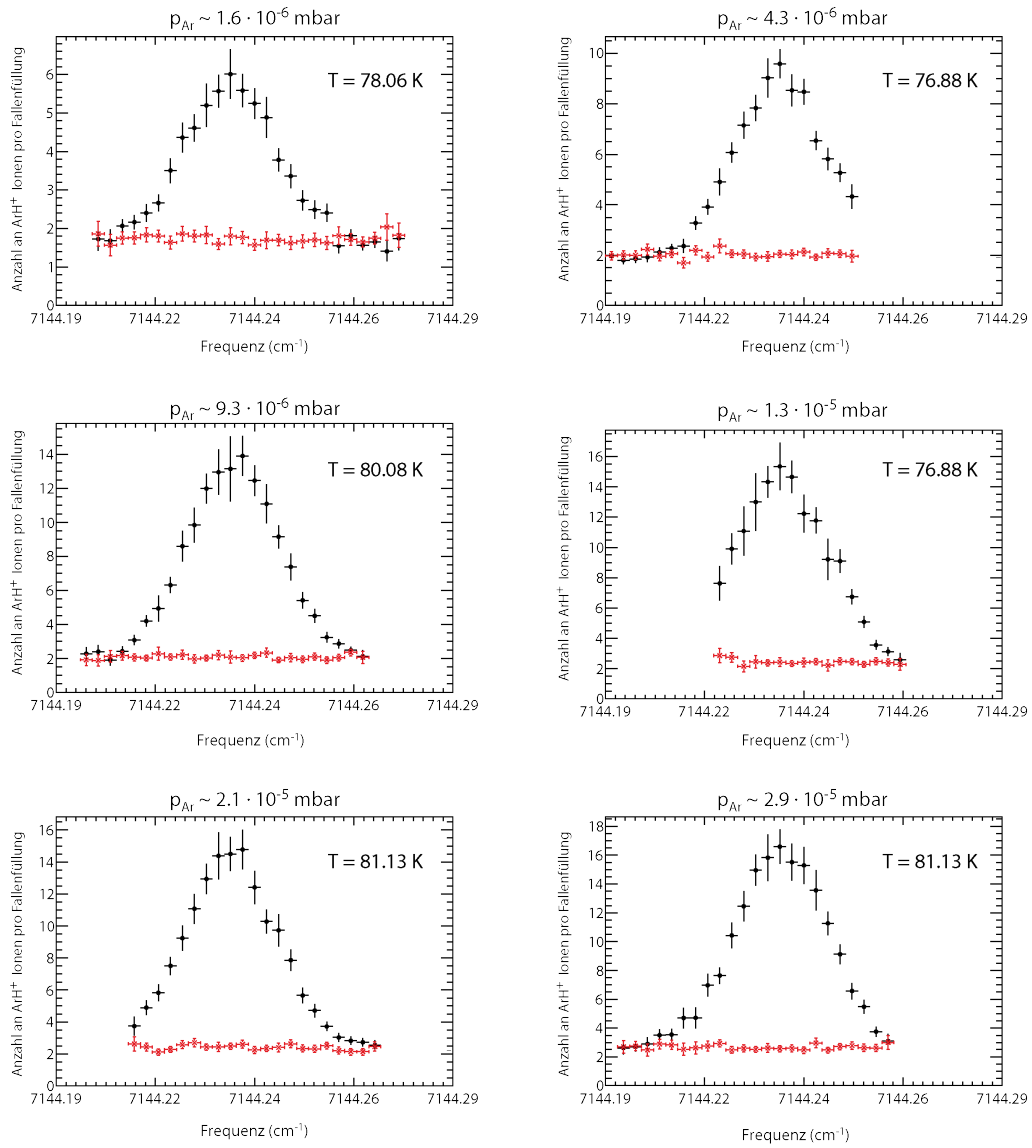


Abbildung 4.8: Linienprofile zu verschiedenen Argondrücken in der 22 Pol Falle.

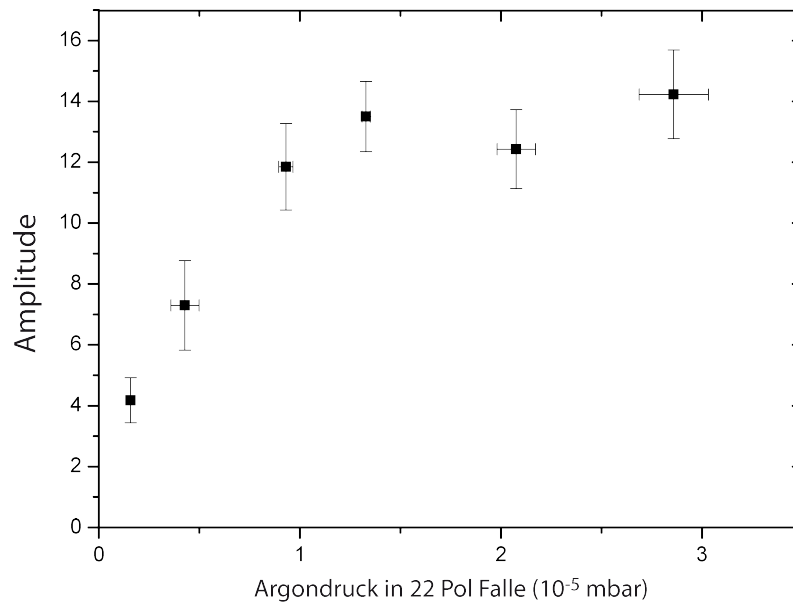


Abbildung 4.9: Argonsättigungskurve. Amplitudenhöhe des Linienprofils in Abhängigkeit des Argondrucks in der 22 Pol Falle.

Eine erfolgreiche Anwendung des gepulsten Ventils zur Dosierung der Puffergases Helium ist derzeit in Verwendung. Hierbei erzeugt ein 400  $\mu\text{s}$  kurzer konzentrierter Puls zu Beginn der Speicherzeit, im Vergleich zu dem vorhergehenden konstanten Gasfluss, gleichbleibende Kühleigenschaften.

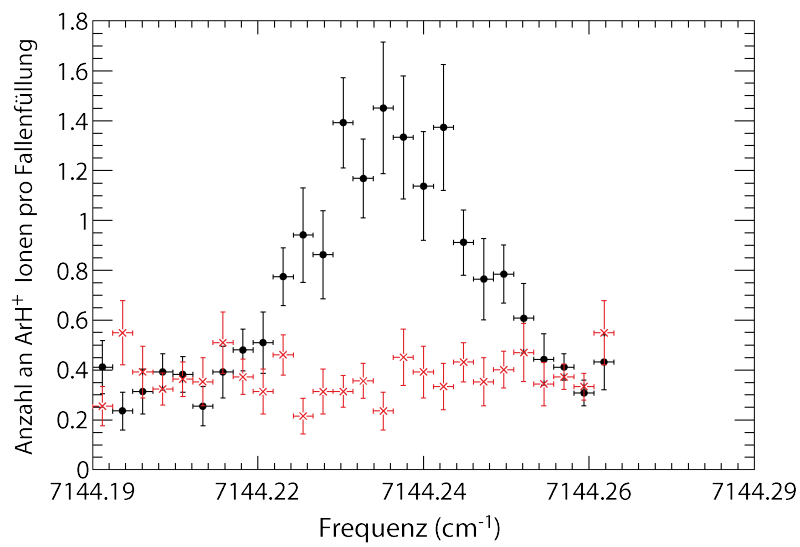


Abbildung 4.10: Messung des Referenzübergangs  $3\nu_2^1 \leftarrow 0 R(1,1)$  mit geschlossenem gepulsten Ventil bei einem Vordruck von 1.05 bar. In schwarz ist das  $\text{ArH}^+$ -Signal mit Lasereinwirkung, in rot ohne Lasereinwirkung dargestellt.



## 5 Neukonzeption des Ionenzählsystems

Im Folgenden werden die Grenzen des in Kapitel 3 beschriebenen Ionen-Detektionssystems aufgezeigt. Anhand von detaillierten Simulationen wird zunächst die Qualität des Daly-Detektors untersucht. Daran anschließend werden neue Detektoren mittels Simulationen getestet. Das Ziel eines neuen Detektionssystems ist, eine Eliminierung des laserinduzierten Untergrunds (bei mindestens gleichbleibender Nachweiseffizienz) zu erreichen.

### 5.1 Grenzen des Daly-Detektionssystems

Die Vorteile des Daly-Detektionssystems liegen in seiner Detektionswahrscheinlichkeit und der frei zugänglichen Achse des Aufbaus, entlang dieser der Laserpfad ausgerichtet werden kann. Jedoch hat das Daly-Detektionssystem den Nachteil, dass der PMT sensitiv auf das Umgebungs- sowie Laserlicht reagiert (siehe Abschnitt 3.1.5). Die Bemühungen, diesen Photonenuntergrund mittels Aluminiumschicht auf dem Szintillator sowie Filtergläsern zwischen Szintillator und PMT (siehe Abbildung 3.5) zu unterdrücken, stoßen mit zunehmender Photonenenergie an ihre Grenzen. In Abbildung 5.1a ist die Quanteneffizienz des PMT (Hamamatsu R4124) gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die Quanteneffizienz des PMT bei der mittleren Emissionswellenlänge des Szintillators (420 nm) beträgt etwa 11.3 %. Der im Rahmen dieser Arbeit energetisch höchste gemessene Übergang hatte eine Übergangsfrequenz von  $16660 \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht einer Laserwellenlänge von 600 nm. Die Quanteneffizienz des PMT beträgt in diesem Bereich bereits 3 %. Aus diesem Grund wurde zusätzlich vor den PMT ein Filterglas<sup>1</sup> mit einer Dicke von 1 mm eingesetzt. In Abbildung 5.1b ist die Transmission des optischen Filters als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Bei 600 nm beträgt die Transmission bereits etwa 45 %. Mit der Untersuchung von  $\text{H}_3^+$  zu energetisch höheren Energiezuständen, d.h. kürzere Laser-

---

<sup>1</sup>Es wurde ein Filterglas der Firma Schott, Typ BG39 verwendet

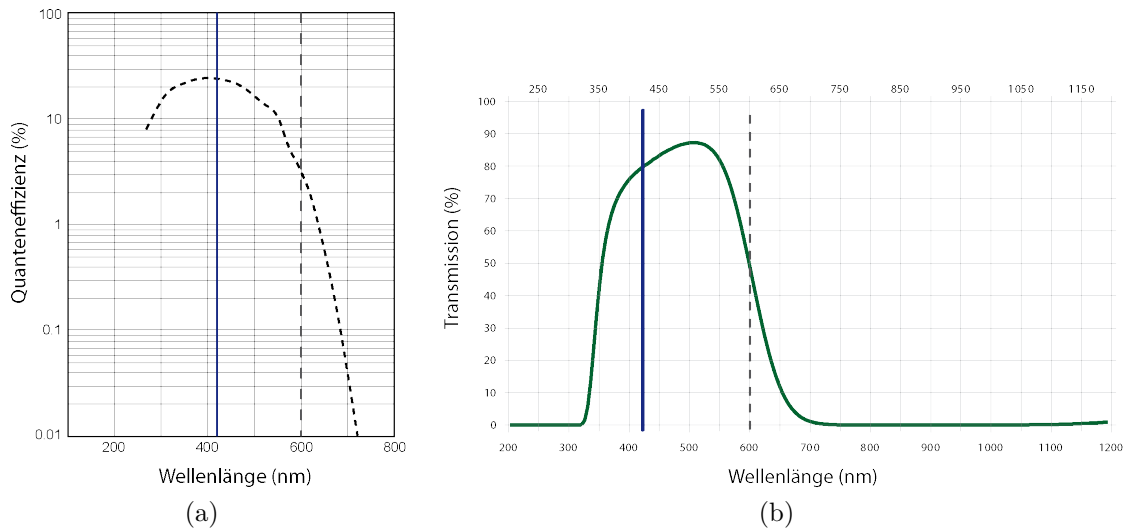


Abbildung 5.1: Im linken Bild ist die Quanteneffizienz des PMT (Hamamatsu R4124) auf die Wellenlänge aufgetragen [71]. Das rechte Bild zeigt die Transmission des Filterglases als Funktion der Wellenlänge [72]. In beiden Abbildungen repräsentiert die blaue Linie die mittlere Emissionswellenlänge des Szintillators und die graue gestrichelte Linie zeigt den laserinduzierten Untergrund bei einer Wellenlänge von 600 nm auf.

wellenlängen, wächst die Quanteneffizienz des PMT und damit die Anforderungen an das Filterglas. Filtergläser bieten für bestimmte Spektralbereiche einen guten Schutz, jedoch ist es nicht möglich die Frequenzbandbreite hoher Transmission beliebig schmal zu gestalten. Spätestens für den Spektralbereich um 420 nm müsste die Kombination aus Szintillator und PMT ausgetauscht werden. Um das Problem des laserinduzierten Untergrunds zu eliminieren werden in diesem Kapitel verschiedene Möglichkeiten eines neuen Detektionssystems diskutiert und simuliert.

## 5.2 Alternative Detektionssysteme

### Anforderungen an das Detektionssystem

Das angewandte Messverfahren stellt sehr hohe Anforderungen an das Detektionssystem. Die Anzahl der laserinduzierten  $\text{ArH}^+$ -Ionen in der Falle ist sehr gering (im Mittel  $\leq 10^{-1}$ ). Aus diesem Grund wird ein Detektionssystem mit einer hohen Nachweiswahrscheinlichkeit benötigt, das den Nachweis einzelner Ionen ermöglicht.



Auf der anderen Seite erfordert die Messung der Anzahl an  $\text{H}_3^+$ -Ionen in der Falle (typischerweise  $10^4$ ) ein Detektionssystem mit einer hohen linearen Zählrate. Zudem sollte die Nachweiseffizienz für die verschiedenen Ionensorten gleich sein. Die Signalverstärkung sollte mindestens  $10^6$  betragen, um die Signalstärke des PMT zu erhalten. Die Dunkelzählrate des Detektors sollte dabei gegenüber dem Signal weiterhin marginal sein. Um den laserinduzierten Untergrund zu minimieren, muss dabei die Nachweisempfindlichkeit für Photonen mit einer Wellenlänge über 280 nm möglichst klein sein<sup>2</sup>. Es ist ebenfalls darauf zu achten, dass die empfindliche Detektionsfläche<sup>3</sup> groß genug ist, um möglichst alle Teilchen einzufangen. Die Abmessungen eines neuen Detektors sind durch die Platzverhältnisse in der Detektionskammer beschränkt. In der Vakuumkammer des Detektionssystems herrscht während des Messprozesses typischerweise ein Druck von etwa  $6 \cdot 10^{-6}$  mbar. Dies ist bei der Wahl des Detektors ebenfalls zu berücksichtigen.

### Sekundärelektronenvervielfacher

Die Detektortypen, die diese Anforderungen erfüllen können, sind beispielsweise Sekundärelektronenvervielfacher<sup>4</sup> (SEM). Die Funktionsweise eines SEM (ähnlich der

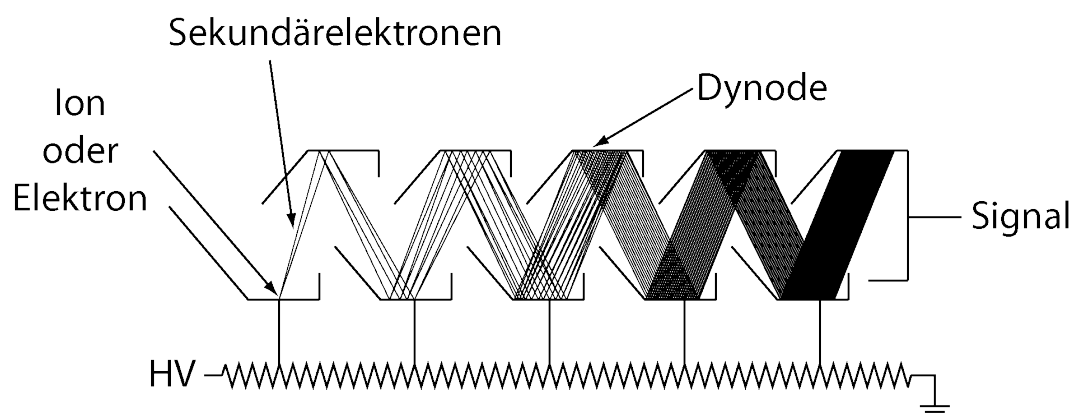


Abbildung 5.2: Die Funktionsweise eines SEM: Ein Ion oder Elektron löst beim Auftreffen auf der ersten Dynode Sekundärelektronen heraus. Diese werden kaskadenartig an jeder weiteren Dynode vervielfacht, sodass nach der letzten Dynode ein Ausgangssignal gemessen werden kann.

<sup>2</sup>Die Dissoziationsgrenze von  $\text{H}_3^+$  liegt bei  $34955 \text{ cm}^{-1} \cong 286 \text{ nm}$

<sup>3</sup>engl.: sensitive area

<sup>4</sup>engl.: secondary electron multiplier

eines PMT, allerdings ohne Photokathode) ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Ein Ion oder Elektron trifft auf der ersten Dynode auf und löst Sekundärelektronen aus. Anschließend werden diese an jeder weiteren Dynode kaskadenartig vervielfacht. Im Allgemeinen verfügen SEMs über hohe Nachweiswahrscheinlichkeiten für Ionen als auch für Elektronen, abhängig von deren kinetischen Energie. Die typischen Nachweiswahrscheinlichkeiten sind in Abbildung 5.3 als Funktion der Energie dargestellt [73]. Im Gegensatz dazu haben Elektronenvervielfacher für Photonen im ultraviolet-

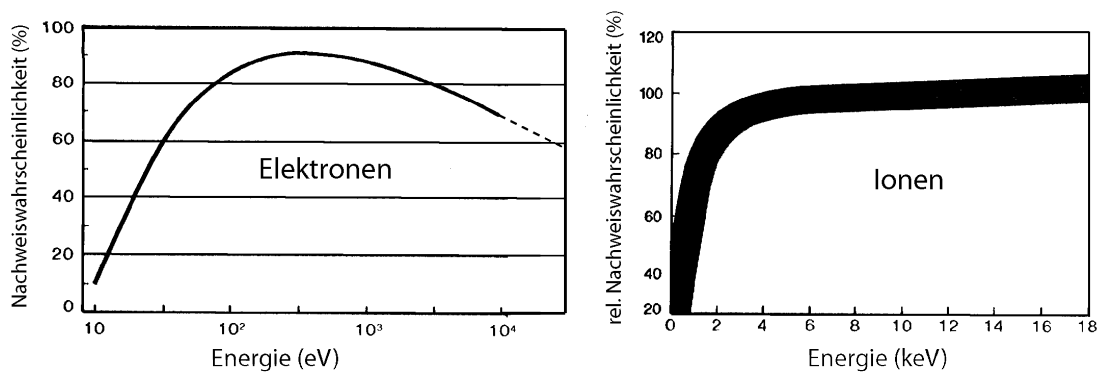


Abbildung 5.3: Typische Nachweiswahrscheinlichkeiten von Elektronenvervielfachern als Funktion der Energie für Elektronen (links) und Ionen (rechts). Für die Ionen ist die Funktionskurve verbreitert dargestellt und berücksichtigt dadurch Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen. Die Abbildungen sind dem Handbuch von Burle entnommen [73].

ten Spektralbereich um 120 nm eine Nachweiswahrscheinlichkeit von wenigen Prozent. Bereits bei Photonen mit einer Wellenlängen von 200 nm (dies entspricht einer Wellenzahl von  $50000 \text{ cm}^{-1}$ ) ist die Nachweiswahrscheinlichkeit auf eine Größenordnung von  $10^{-4} \%$  (bei 240 nm auf  $10^{-6} \%$ ) gesunken [74]. Damit lässt sich der laserinduzierte Untergrund für die spektroskopische Untersuchung von  $\text{H}_3^+$  bis zur Dissoziationsgrenze ohne zusätzliche Vorkehrungen eliminieren.

### Kanalelektronenvervielfacher

Der Kanalelektronenvervielfacher<sup>5</sup> (CEM) besitzt vergleichbare Eigenschaften in den Nachweiswahrscheinlichkeiten von Teilchen. Ein CEM besteht in der Regel aus einem Glasröhrchen mit einer dünnen hochohmigen Beschichtung der inneren Oberfläche.

<sup>5</sup>engl.: channel electron multiplier

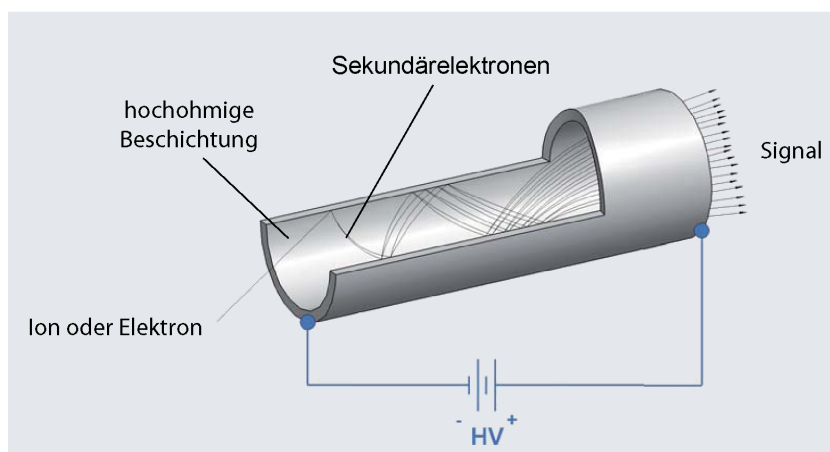


Abbildung 5.4: Die Funktionsweise eines CEM: Ein Ion oder Elektron löst beim Auftreffen auf der hochohmigen Beschichtung der Innenwand des CEM Sekundärelektronen heraus. Diese werden kaskadenartig bei jedem weiteren Auftreffen vervielfacht. Die Skizze wurde aus dem Photonis Handbuch für CEMs adaptiert [75].

Die Arbeitsspannung des Detektors liegt bei etwa 2 bis 3 kV. Die Funktionsweise eines CEM ist in Abbildung 5.4 grafisch dargestellt. Das Auftreffen eines Ions oder Elektrons auf der hochohmigen Beschichtung des CEM löst eine Elektronenlawine aus, welche anschließend als Signal ausgelesen werden kann. Der damit erreichte Verstärkungsfaktor liegt typischerweise zwischen  $10^5$  und  $10^8$ , abhängig von der angelegten Arbeitsspannung. Der einzige Nachteil gegenüber SEMs besteht in der geringen Größe der Eintrittsöffnung der kommerziell erhältlichen CEMs, die eine hohe lineare Zählrate aufweisen.

### Anordnung zur Ionendetektion

Entlang der Mittelachse der Detektionskammer befindet sich der Laserpfad. Aus diesem Grund muss eine Position des Detektors abseits der Mittelachse gewählt werden. Im weiteren Verlauf werden zwei verschiedene Detektionsarten simuliert. Bei der direkten Detektion der Ionen werden diese auf die erste Dynode des SEM gelenkt und lösen dabei Sekundärelektronen aus. Diese werden kaskadenartig über jede weitere Dynode vervielfacht. Dabei kann der vorhandene Aluminiumstempel als Repeller eingesetzt werden, um die Bahn der Ionen zu beeinflussen (siehe Abbildung 5.5a). Bei der indirekten Detektion werden die Ionen zunächst auf den Aluminiumstempel

beschleunigt. Beim Auftreffen werden Sekundärelektronen aus dem Stempel herausgelöst, welche anschließend vom SEM detektiert werden (siehe Abbildung 5.5b). Hierbei kann der SEM auch durch ein CEM ersetzt werden.

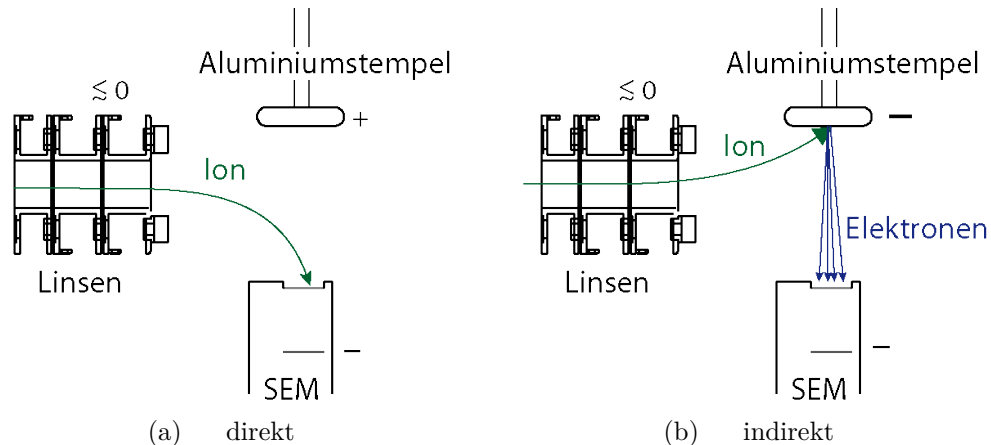


Abbildung 5.5: In der linken Abbildung ist die direkte Detektionsart demonstriert: Der Aluminiumstempel liegt auf einer positiven Spannung und lenkt die Ionen auf die Detektionsfläche des SEM. Die rechte Abbildung zeigt die indirekte Detektionsart: Der Aluminiumstempel liegt auf einer hohen negativen Spannung. Das auftreffende Ion löst mehrere Elektronen aus, die anschließend auf die Detektionsfläche des SEM beschleunigt werden.

### 5.3 Simulationen der Ionenbahnen

Bevor ein neues Detektionssystem im Aufbau integriert wird, sollten zunächst die Randbedingungen analysiert werden. Ein essentielles Hilfsmittel dafür sind Simulationsrechnungen. Die folgenden Modelle wurden vollständig neu entwickelt und mit dem Programm SIMION 8.0 simuliert. Dieses Programm benutzt die Methode der finiten Elemente. Dabei wird die vorgegebene Geometrie in kleine kubische Elemente unterteilt, die ein dreidimensionales Gitter ausfüllen. Auf den Gitterpunkten wird die Laplacegleichung  $\Delta\phi(r) = 0$  numerisch gelöst, wodurch die elektrischen Felder bestimmt sind. Die einstellbare Feinheit des Gitters definiert die Auflösung und damit die Qualität der Rechnungen. Die maximale Anzahl an Gitterpunkten ist durch das Programm selbst auf  $2 \cdot 10^8$  pro Modell beschränkt [76].

## Simulationsaufbau

Da die Anfangsbedingungen der Ionen beim Eintritt in das Detektionssystem unbekannt sind, werden die Simulationen bereits beginnend mit der 22 Pol Falle durchgeführt. In Abbildung 5.6 ist ein aus der Simulation generiertes dreidimensionales Bild des Aufbaus gezeigt. Die Ionen ( $\text{H}_3^+$  und  $\text{ArH}^+$ ) werden innerhalb der 22 Pol Falle erzeugt und anschließend für einen Zeitraum von 300 ms gespeichert. Im weiteren Verlauf werden die Ionen durch Schalten der Endelektroden aus der Falle extrahiert und durchlaufen den massenselektiven Quadrupol. Im Anschluss an das nachfolgende Linsensystem wird das Detektionssystem simuliert. Die Ansteuerung der Simulatio-

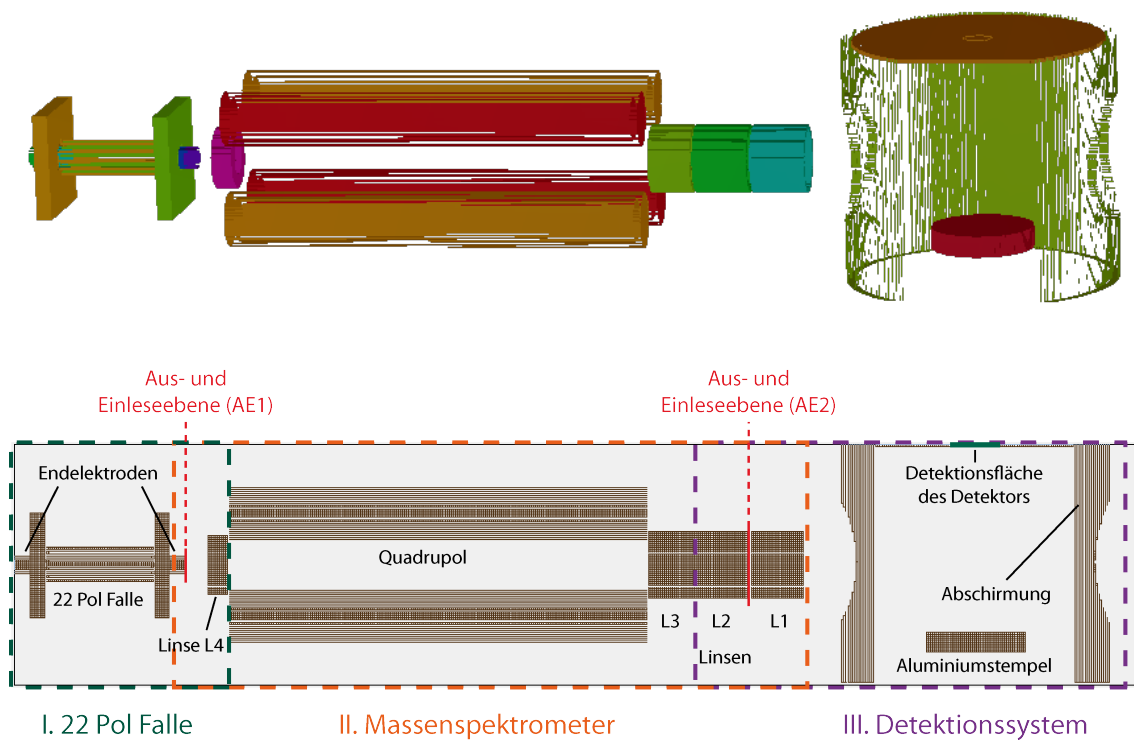


Abbildung 5.6: Mit SIMION simulierter Aufbau. In der oberen Abbildung ist eine dreidimensionale Ansicht des Aufbaus dargestellt. In der unteren Abbildung ist eine zweidimensionale Ansicht der Benutzeroberfläche von SIMION.

nen wird über Skripte in der Programmiersprache Lua [77] gesteuert. Dadurch ist es möglich, zeitabhängige Schaltungen und insbesondere die anliegenden Radiofrequenzen während der Simulationen zu erzeugen. Da die Abmessungen der 22 Pol Falle

relativ klein sind, muss für deren Simulation ein sehr feines Gitter verwendet werden. Dies hat zur Folge, dass der Gesamtaufbau nicht als Ganzes simuliert werden kann. Die maximale Anzahl an Gitterpunkten ist nicht ausreichend, um eine hohe Qualität der Berechnungen zu gewährleisten. Aus diesem Grund wird die Simulation in drei Sektionen unterteilt, wobei sich die einzelnen Sektionen überlappen. Innerhalb dieser Überlappungen befinden sich jeweils die Ein- und Ausleseebenen AE1 und AE2 für die simulierten Ionen (siehe Abbildung 5.6). AE1 befindet sich unmittelbar hinter der Ausgangelektrode und AE2 sitzt zwischen der Linse L2 und L3. Nach diesem Überblick werden nun die einzelnen Sektionen nacheinander diskutiert.

### 5.3.1 Simulation der 22 Pol Falle

Die Molekülionen  $\text{H}_3^+$  und  $\text{ArH}^+$  werden jeweils als einfach geladene punktförmige Teilchen mit der Masse  $m = 3\text{u}$  beziehungsweise  $m = 41\text{u}$  innerhalb der 22 Pol Falle generiert<sup>6</sup>. An den Stangen und Endplatten der 22 Pol Falle wird eine Radiofrequenz von 19.2 MHz mit einer Amplitude von 28 V simuliert. Die Einstellungen der Fallensimulation sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Anhand der Dopplerbreite der

Endelektroden (Eingang)	2 V
Endelektroden (Ausgang)	2 V; -2.4 V
Frequenz an Falle	19.2 MHz
Amplitude RF	28 V
Linse L4	-1.5 V
Speicherzeit	300 ms

Tabelle 5.1: Einstellungen der 22 Pol Fallen-Simulation

Linienprofile vorangegangener Experimente [56, 42] kann eine typische kinetische Energie von etwa 7 meV abgeschätzt werden. Die Anfangsbedingungen der Ionen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Alle Simulationen wurden für Teilchen mit der Masse  $m = 3\text{u}$  und  $m = 41\text{u}$  (beide einfach positiv geladen) durchgeführt. In den Simulationsabbildungen werden exemplarisch Teilchen der Masse  $m = 41\text{u}$  dargestellt (die Trajektorien der Simulationen für Teilchen der Masse  $m = 3\text{u}$  sind mit diesen vergleichbar). Zu Beginn der Simulation liegen die Endelektroden auf einer Spannung

---

<sup>6</sup>u: atomare Masseneinheit

Anzahl der Teilchen	100
Masse	3u; 41u
Ladung	1e
kinetische Energie	7 meV
Position	zylindersymmetrische Verteilung um den Mittelpunkt der Falle mit Radius $r=3$ mm und Länge $l=9$ mm
Richtung	gleichverteilt in alle Raumrichtungen

Tabelle 5.2: Anfangsbedingungen der Ionen

von 2 V und beschränken die Ionen in axialer Richtung. Nach einer Speicherzeit von 300 ms schalten die Endelektroden (Ausgang) auf  $-2.4$  V. Dadurch werden die Ionen in Richtung Massenspektrometer extrahiert. Eine graphische Darstellung der Simulation ist in Abbildung 5.7 gegeben. In der Ausleseebene werden für jedes Ion die verstrichene Flugzeit sowie die momentanen Phasenraumgrößen: Position  $(x, y, z)$ , kinetische Energie und Richtungswinkel (Azimut und Elevation) aufgezeichnet.

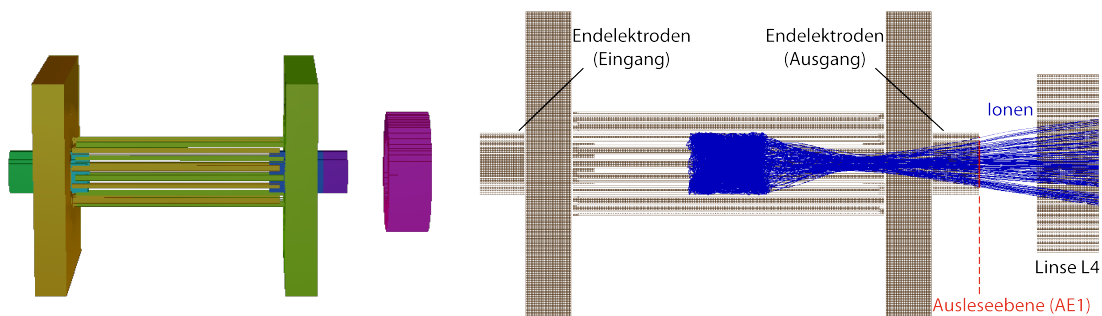


Abbildung 5.7: In der linken Abbildung ist eine dreidimensionale Ansicht des Simulationsbereichs der ersten Sektion (22 Pol Falle) gezeigt. In der rechten Abbildung ist die Simulation von einfach positiven geladenen Ionen der Masse  $m = 41u$  mit einer Speicherzeit von 300 ms dargestellt.

### 5.3.2 Simulation des massenselektiven Quadrupols

Die in der Ausleseebene der Fallensimulation aufgenommenen Daten (Phasenraumkoordinaten) werden zunächst auf das Simulationsgebiet des Massenspektrometers

umgerechnet bevor sie in der Einleseebene der Massenspektrometersimulation aufgerufen werden. Die verwendeten Einstellungen der Massenspektrometersimulation sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Nachdem die Ionen die Linse L4, den Quadrupol

Endelektrode (Ausgang)	-2.4 V
Linse L4	-1.5 V
Frequenz an Quadrupol	1.2 MHz
Amplitude der Frequenz	265 V; 18.2 V
Linse L3	-31 V
Linse L2	-21 V
Linse L1	-11 V

Tabelle 5.3: Einstellungen der Massenspektrometer-Simulation

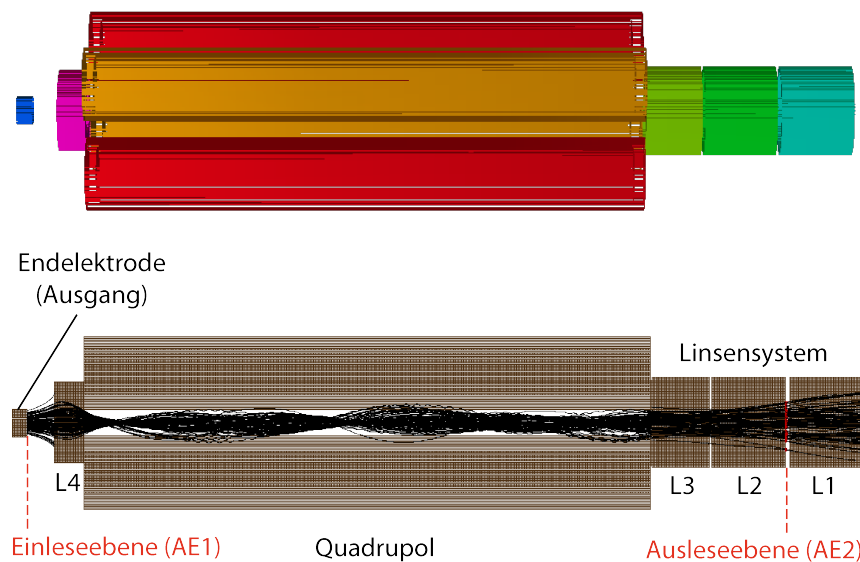


Abbildung 5.8: In der oberen Abbildung ist eine dreidimensionale Ansicht des Simulationsbereichs der zweiten Sektion (Massenspektrometer) gezeigt. In der unteren Abbildung ist die Simulation des Massenspektrometers dargestellt. Die aus der Fallen-Simulation ausgelesenen Phasenraumkoordinaten werden in die Simulation des Massenspektrometers eingelesen. Anschließend durchlaufen die Ionen den Quadrupol. Zwischen Linse L2 und L1 werden diese Informationen wieder ausgelesen und als Anfangsbedingungen für die Simulation des Detektionssystems verwendet.



sowie die Linsen L3 und L2 durchquert haben, werden die Phasenraumkoordinaten in der Ausleseebene AE2 aufgezeichnet (siehe Abbildung 5.8).

### 5.3.3 Simulation des Detektionssystems (momentaner Aufbau)

Aus den vorangegangenen Simulationen erhält man nun die Anfangsverteilung der Ionen bei Eintritt in das Detektionssystem. Diese werden nun ein weiteres Mal auf das Simulationsgebiet umgerechnet und eingelesen. Zunächst wird das momentane Detektionssystem simuliert, sodass dieses als Vergleichsmöglichkeit dienen kann. Darauf aufbauend können die Voraussetzungen für ein neues Detektionssystem geprüft werden. Die Phasenraumkoordinaten werden in die Simulation zwischen Linse L2 und L1 eingelesen. Die Einstellungen der Simulation des Daly-Detektionssystems sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Die Ionen werden vom Aluminiumstempel angezogen

Linse L2	-21 V
Linse L1	-11 V
Abschirmung	0 V
Aluminiumstempel	-28 kV
Szintillatoroberfläche	0 V

Tabelle 5.4: Einstellungen der Simulation des Daly-Detektionssystems

und treffen auf diesem auf (siehe Abbildung 5.9a). Anschließend wird jedes Ion jeweils an seinem Auftreffort in vier Elektronen, entsprechend der mittleren erwarteten Anzahl an Sekundärelektronen, konvertiert. Die Anfangsenergie der Elektronen ist poissonverteilt mit einem Maximum bei 2 eV [78]. Die Sekundärelektronen werden auf die aluminiumbeschichtete Szintillatoroberfläche, welche als geerdete Scheibe mit einem Durchmesser von 10 mm simuliert wird, beschleunigt (siehe Abbildung 5.9c). Die Positionierung des Aluminiumstempels ist entscheidend, um eine maximale Ausbeute an detektierten Teilchen zu erhalten. Der Elektronenstrahl erfährt auf dem Weg vom Aluminiumstempel zum Detektor, aufgrund des inhomogenen elektrischen Felds (siehe Abbildung 5.9b), eine verbreiterte Ausdehnung. Aus diesem Grund ist es wesentlich, dass die Elektronen aus dem Zentrum des Aluminiumstempels herausgelöst werden. Dies erfordert zuvor ein mittiges Auftreffen der Ionen auf dem Aluminiumstempel. Dieses lässt sich über den Abstand zwischen

Aluminiumstempel und Mittelachse justieren. Dazu wurden zunächst Simulationen mit unterschiedlichen Abständen durchgeführt. Diese zeigen, dass ein Abstand zwi-

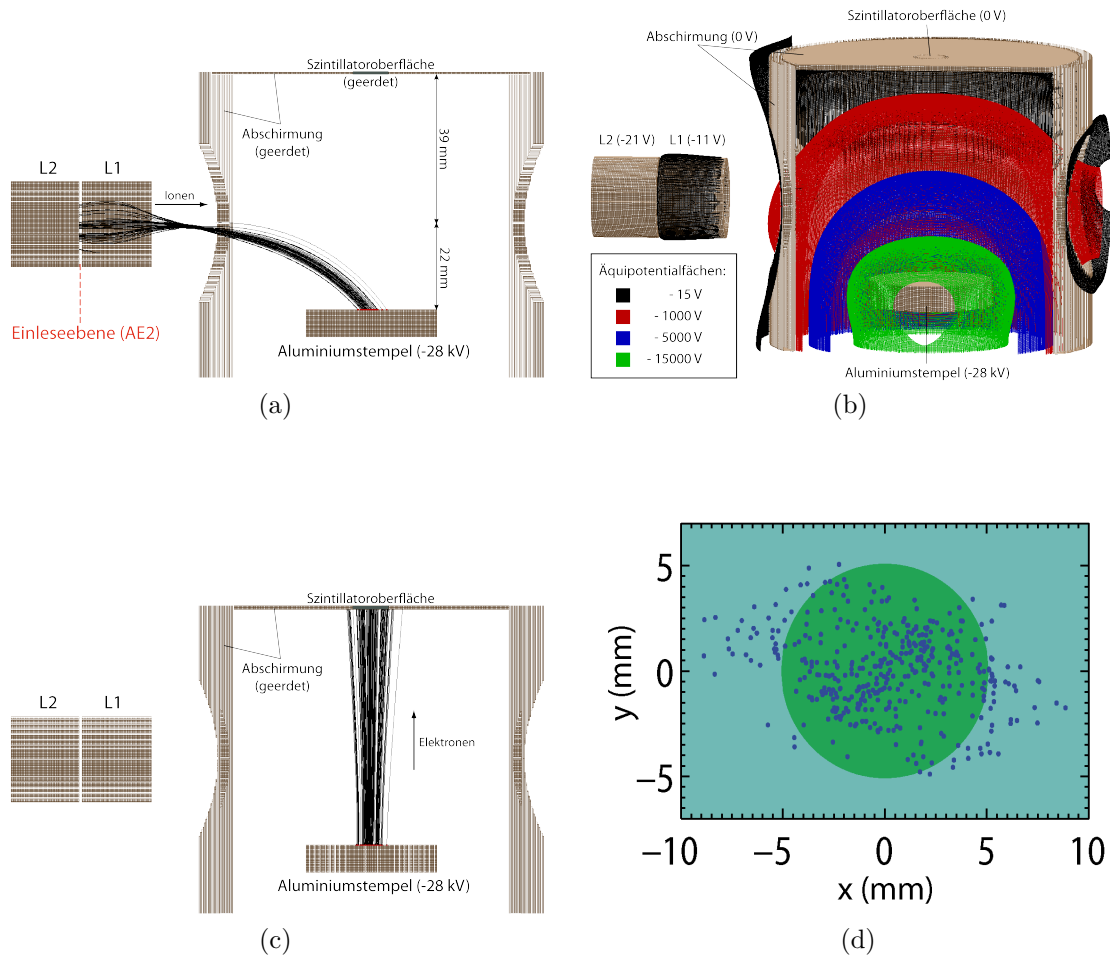


Abbildung 5.9: Simulation des Daly-Detektionssystems. In der linken oberen Abbildung sind die positiv geladenen Ionen dargestellt, die aufgrund des elektrischen Feldes auf dem Aluminiumstempel auftreffen. In der rechten oberen Abbildung sind Äquipotentialflächen des elektrischen Feldes grafisch dargestellt. Jedes Ion erzeugt vier Elektronen, die aus der Oberfläche des Aluminiumstempels herausgelöst werden, wie in der linken unteren Abbildung dargestellt. Diese werden anschließend auf die Szintillatoroberfläche beschleunigt. In der rechten unteren Abbildung ist eine Draufsicht der Detektionsebene gezeigt. Dabei bezeichnet x die Richtung der Fallenachse. Der grüne gefüllte Kreis repräsentiert die Szintillatoroberfläche. Die blauen Punkte markieren das Auftreffen der Elektronen in dieser Ebene.

schen Aluminiumstempel und Mittelachse von 22 mm optimal ist. In Abbildung 5.9d ist eine Draufsicht der Auftreffebene der Elektronen dargestellt. Der grüne gefüllte Kreis repräsentiert die Oberfläche des Szintillators. Die Streuung der Elektronen ist deutlich größer als die Detektorfläche, sodass etwa ein Drittel der Elektronen nicht erfasst werden. Ein Detektor mit einer größeren Detektionsfläche würde somit die Nachweiswahrscheinlichkeit erhöhen.

#### 5.3.4 Neukonzeption

In diesem Abschnitt werden verschiedene Alternativen zur Neukonzeption eines Detektionssystems vorgestellt und simuliert.

#### Auswahl eines geeigneten Detektors

Aus der Simulation des Daly-Detektionssystems ist ersichtlich, dass der Durchmesser der Detektionsfläche mindestens 20 mm betragen sollte. Dieses sollte zusätzlich zu den in Abschnitt 5.1 bereits diskutierten, hohen Anforderungen an den Detektor berücksichtigt werden. Der Hersteller ETP [79] bietet dafür einen geeigneten Sekundärelektronenvervielfacher (SEM). In Abbildung 7.1 (Anhang) sind technische Zeichnungen, sowie eine Fotografie des SEM 14880/1 dargestellt. Die Spezifikationen dieses Detektors sind in Tabelle 7.1 (Anhang) einzusehen. Im Folgenden wird dieser Detektor, beziehungsweise die Größe der Detektionsfläche ( $10 \times 25$  mm), in die Simulationen übernommen. Es besteht optional die Möglichkeit ein Gitter mit einer positiven oder negativen Spannung vor die Eintrittsöffnung des SEM anzubringen. Dieses Gitter (wie von ETP angegeben) besitzt ein Transmissionsvermögen von 92 %. Wie bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben, lassen sich im Allgemeinen mit einem SEM sowohl Elektronen als auch Ionen detektieren. Im Folgenden werden beide Möglichkeiten simuliert.

## Indirekte Ionendetektion mit SEM

Bei der indirekten Detektion werden die positiv geladenen Ionen äquivalent zum Daly-Detektionssystem zunächst mit Hilfe des Aluminiumstempels in Elektronen konvertiert. Diese Sekundärelektronen werden anschließend auf die Detektionsfläche des SEM beschleunigt. Die ausgelesenen Phasenraumkoordinaten der Ionen aus der Simulation des Massenspektrometers dienen als Anfangsbedingungen für die Simulation dieses Detektionssystems. Die Einleseebene der Ionen befindet sich zwischen der Linse L1 und L2 (siehe Abbildung 5.10a). Die verwendeten Einstellungen dieser Simulation sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Analog zur Simulation des Daly-

Linse L2	-21 V
Linse L1	-11 V
Abschirmung	0 V
Aluminiumstempel	-28 kV
Detektionsfläche des SEM	-2.8 kV

Tabelle 5.5: Einstellungen der Simulation des indirekten Detektionssystems

Detektionssystems treffen die Ionen auf dem Aluminiumstempel auf (siehe Abbildung 5.10a) und lösen Sekundärelektronen auf der Oberfläche heraus. Diese werden auf die rechteckige Detektionsfläche, die auf einer Spannung von  $-2.8$  kV liegt, beschleunigt. In Abbildung 5.10b sind analog zum Daly-Detektionssystem die Äquipotentialflächen des elektrostatischen Felds grafisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Eingliederung des SEM in den Aufbau das elektrostatische Feld nur geringfügig ändert. Die Spannung sowie der Abstand der Detektionsfläche zur Mittelachse von 71 mm beeinflussen die Flugbahn der Ionen nur schwach. In Abbildung 5.10d sind die Auftrefforte der Elektronen (blaue Punkte) in der Ebene der Detektionsfläche aufgetragen. Das grüne Rechteck repräsentiert dabei die Detektionsfläche des SEM. Es lässt sich erkennen, dass alle aus dem Aluminiumstempel herausgelösten Elektronen die Detektionsfläche des SEM erreichen.

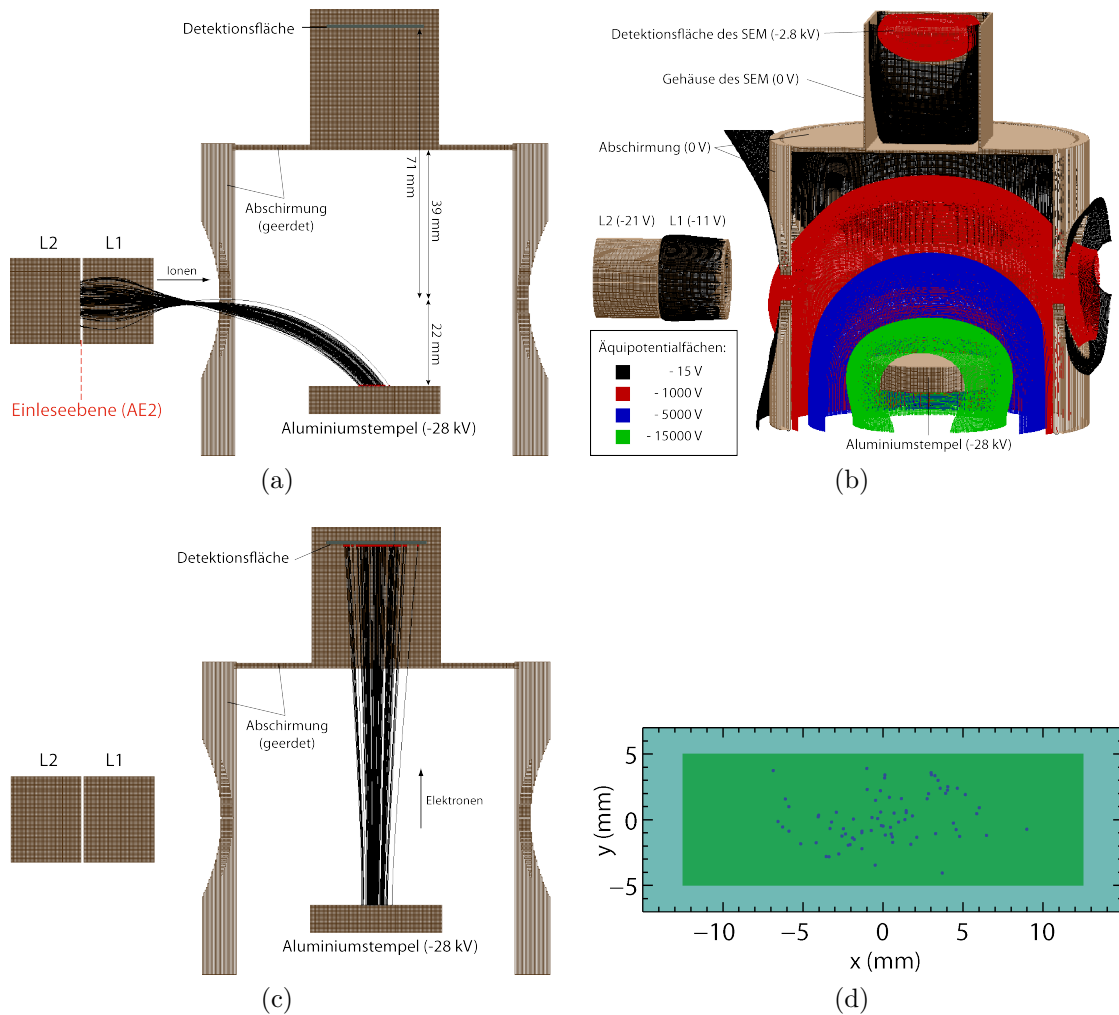


Abbildung 5.10: Simulation des indirekten Detektionssystems mit einem SEM. Die linke obere Abbildung zeigt die positiv geladenen Ionen, die aufgrund des elektrischen Feldes auf dem Aluminiumstempel auftreffen. In der rechten oberen Abbildung sind die Äquipotentialflächen des elektrischen Feldes grafisch dargestellt. Jedes Ion erzeugt vier Sekundärelektronen, die aus der Oberfläche des Aluminiumstempels herausgelöst werden, wie in der linken unteren Abbildung dargestellt. Diese werden anschließend auf die Detektionsfläche des SEM beschleunigt. In der rechten unteren Abbildung ist eine Draufsicht der Detektionsebene gezeigt. Das grüne Rechteck repräsentiert die Detektionsfläche des SEM. Die blauen Punkte markieren das Auftreffen der Elektronen in dieser Ebene.

## Direkte Ionendetektion mit SEM

Bei der direkten Detektion fungiert der Aluminiumstempel als Repeller. Dazu wird dieser auf eine positive Spannung gelegt, sodass die positiv geladenen Ionen in Richtung des Detektors gelenkt werden. Zusätzlich wurde ein Gitter an die Eintrittsöffnung des Detektors angebracht. Alle Einstellungen dieser Simulation sind in Tabelle 5.6 eingetragen. Die Arbeitsspannung des SEM (mit einer Verstärkung von  $10^6$ ) beträgt  $-2.8$  kV. Die positiv geladenen Ionen werden in die Simulation zwischen Linse

Linse L2	$-21$ V
Linse L1	$-11$ V
Abschirmung	$0$ V
Aluminiumstempel	$+7$ V
Gitter	$-300$ V
Detektionsfläche des SEM	$-2.8$ kV

Tabelle 5.6: Einstellungen der Simulation der direkten Detektion

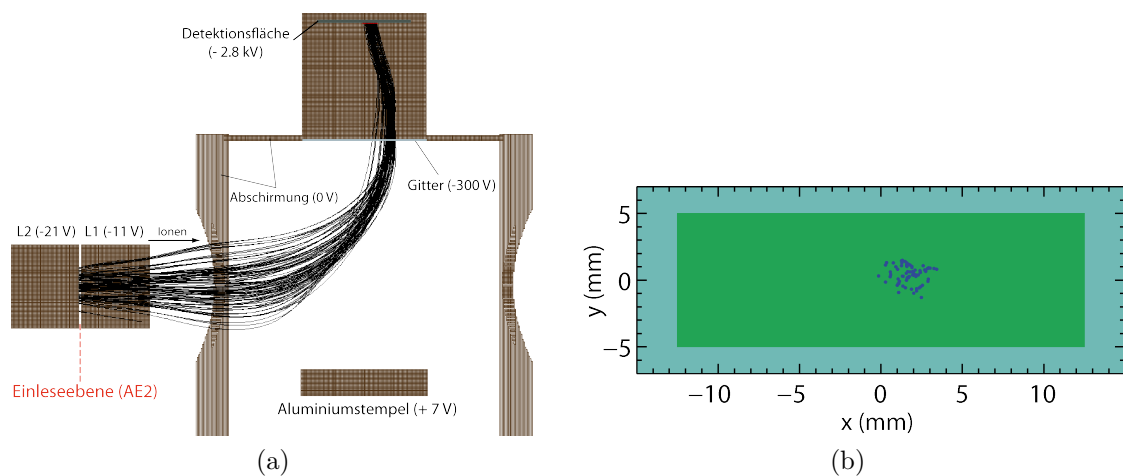


Abbildung 5.11: In der linken Abbildung ist die Simulation der direkten Detektion von Ionen mit einem SEM dargestellt. Die positiv geladenen Ionen treffen aufgrund des elektrischen Felds auf der Detektionsfläche des SEM auf. Dabei fungiert der Aluminiumstempel als Repeller. Die rechte Abbildung zeigt eine Draufsicht auf die Detektionsfläche. Dabei bezeichnet  $x$  die Richtung der Fallenachse. Das grüne Rechteck repräsentiert die Detektionsfläche des SEM. Die blauen Punkte markieren das Auftreffen der Ionen in dieser Ebene.

L1 und L2 eingelesen (siehe Abbildung 5.11a). Aufgrund der positiven Spannung des Aluminiumstempels und der negativen Spannung des Gitters werden die Ionen nun direkt auf die Detektionsfläche des SEM beschleunigt. In Abbildung 5.11b ist eine Draufsicht auf die Ebene der Detektionsfläche dargestellt. Die Detektionsfläche ist hierbei als grünes Rechteck dargestellt, wobei die blauen Punkte den Auftreffort der Elektronen in dieser Ebene markieren. Es ist zu erkennen, dass alle Ionen die Detektionsfläche des SEM erreichen. Die Ausdehnung der Ortsverteilung der Ionen auf der Detektionsfläche beträgt nur einige Millimeter. Aus diesem Grund wäre für die direkte Detektion der Ionen auch ein Kanalelektronenvervielfacher (CEM) mit einer kleinen Detektionsfläche eine Alternative.

## Direkte Ionendetektion mit CEM

Im Folgenden wird im Detektionssystem ein CEM mit einer trichterförmigen Eintrittsöffnung simuliert. Der Durchmesser der Öffnung beträgt 8 mm und liegt auf einer typischen Arbeitsspannung von -2 kV. Der Detektor und die umgebende Abschirmung wurden 17 mm näher an die Mittelachse angebracht, um ein Auftreffen der Ionen auf dem Trichter zu gewährleisten (siehe Abbildung 5.12). Der Aluminiumstempel dient hierbei mit einer Spannung von +11 V als Repeller und lenkt die Ionen auf die trichterförmige Eintrittsöffnung des CEM. Die Einstellungen der Simulation sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Linse L2	-21 V
Linse L1	-11 V
Abschirmung	0 V
Aluminiumstempel	+11 V
CEM	-2 kV

Tabelle 5.7: Einstellungen der Simulation der direkten Detektion unter Verwendung eines CEM

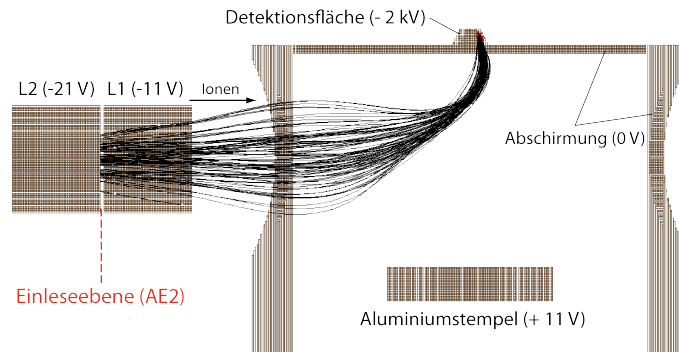


Abbildung 5.12: Direkte Detektion unter Verwendung eines CEM. Die positiv geladenen Ionen treffen infolge des elektrischen Felds auf der trichterförmigen Detektionsfläche des CEM auf. Hierbei dient der Aluminiumstempel als Repeller.

## 5.4 Diskussion

In Kapitel 5 wurden drei alternative Detektionssysteme simuliert. Das Ziel der Simulationen war es, ein Detektionssystem, welches unempfindlich gegenüber Photonen im sichtbaren Spektralbereich ist und den hohen Anforderungen des Experiments genügt, zu erkunden. Um die Anfangsbedingungen bei Eintritt in das Detektionssystem abschätzen zu können, wurden die Teilchen bereits in der 22 Pol Falle generiert und die Trajektorien bishin zum Detektionssystem aufgezeichnet. Mit diesen Anfangsbedingungen wurde zunächst der bisherige Daly-Detektor simuliert, um Erkenntnisse und Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten. Aus der Simulation des Daly-Detektionssystems konnte die Größe der notwendigen Detektionsfläche, unter der Voraussetzung, dass alle Elektronen auf dieser auftreffen, zu  $10 \times 20$  mm abgeschätzt werden. Mit diesen Voraussetzungen wurden zwei weitere Detektoren in der Simulation getestet. Zum einen der CEM für die direkte Methode des Ionennachweis, zum anderen der SEM für die direkte als auch die indirekte Methode, unter Umwandlung der Ionen in Elektronen und anschließender Detektion.

Für die Nachweiswahrscheinlichkeit des CEM bei der direkten Detektion der Ionen ergibt sich ein Wert von etwa 80 bis maximal 90 % [80]. Laut Herstellerangaben des SEM beträgt die Nachweiswahrscheinlichkeit für Ionen mit einer kinetischen Energie im Bereich von 3 keV etwa 80 % [81].

Bei der indirekten Detektion beträgt die kinetische Energie der Sekundärelektronen beim Auftreffen auf der Detektionsfläche des SEM etwa 25 keV. Die Nachweiswah-



scheinlichkeit für Elektronen ist für eine kinetische Energie von 0.5 keV maximal und beträgt etwa 90 % (siehe Abbildung 5.3). Für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 10 keV sinkt die Nachweiswahrscheinlichkeit auf unter 70 % [82], wobei sich für eine kinetische Energie von 25 keV eine Nachweiswahrscheinlichkeit von etwa  $(55 \pm 5)$  % extrapolieren lässt (siehe Abbildung 5.3). Für den Nachweis eines Ions muss nur eines von im Mittel vier Sekundärelektronen detektiert werden. Die Wahrscheinlichkeit ein Ion zu detektieren, ist somit komplementär zur Wahrscheinlichkeit, keines der erzeugten Sekundärelektronen zu detektieren. Diese ist gegeben durch  $(1 - p^4)$ . Dabei beschreibt  $p$  die Wahrscheinlichkeit ein Elektron nicht zu detektieren. Demnach liegt die Nachweiswahrscheinlichkeit pro Ion bei  $(96 \pm 2)$  %.

Unter Berücksichtigung der dargelegten Gegebenheiten empfiehlt sich die Verwendung des indirekten Ionennachweises mittels eines SEM. Dadurch ist in Übereinstimmung mit den Simulationen eine Steigerung der Nachweiseffizienz von etwa 67 % auf 96 % möglich. Ein weiterer Vorteil dieser Detektortypen besteht in deren vergleichsweise geringen Dunkelzählrate von typischerweise weniger als 0.05 Hz bei einem Verstärkungsfaktor von  $10^8$  [73]. Darüber hinaus würde die Verwendung eines SEM den durch Photonen hervorgerufenen Untergrund ohne weitere Vorkehrungen eliminieren.

## 5.5 Entwurf der Ionenzählordnung

Im Folgenden wird die Integration des Sekundärelektronenvervielfacher ETP vom Typ 14880/1 in die Detektionsvakuumkammer ausgearbeitet. Die Abmessungen sowie ein Foto dieses SEM-Detektors sind in Abbildung 7.1 (Anhang) dargestellt. Im Gegensatz zu einem PMT muss sich ein SEM innerhalb der Vakuumkammer (bei einem Druck von  $< 10^{-5}$  mbar) befinden. Infolge dieser Gegebenheiten ist eine Anpassung der Vakuumkammer erforderlich. Dazu wurde zunächst die Kompatibilität des SEM zum bestehenden Aufbau verifiziert (siehe Abbildung 5.13 oben). Mit einer rechteckigen Grundfläche von  $32.5 \times 33.1$  mm und einer Höhe von 60.2 mm lässt sich der Detektor ohne Komplikationen in die Vakuumkammer einfügen. Die modifizierte Abschirmung wird hierfür an den Halterungen des Detektors befestigt. Darauf aufbauend wurde die technische Umsetzung konstruiert (siehe Abbildung 5.13 unten). Zwei zylindrische Stangen, mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Höhe von 26 mm, dienen als Halterung für den Detektor und den gesamten Abschirmzylinder. Zu Montagezwecken verfügen diese Halterungen über (jeweils an den Enden befindlichen) M3-Gewinde. Die beiden Stangen sind im Abstand von 45 mm auf der Grundplatte angebracht. Die zylindrische Grundplatte besitzt eine Höhe von 7 mm mit einem Durchmesser von 70 mm und wird direkt auf einem Blindflansch (CF100) montiert. Hierfür

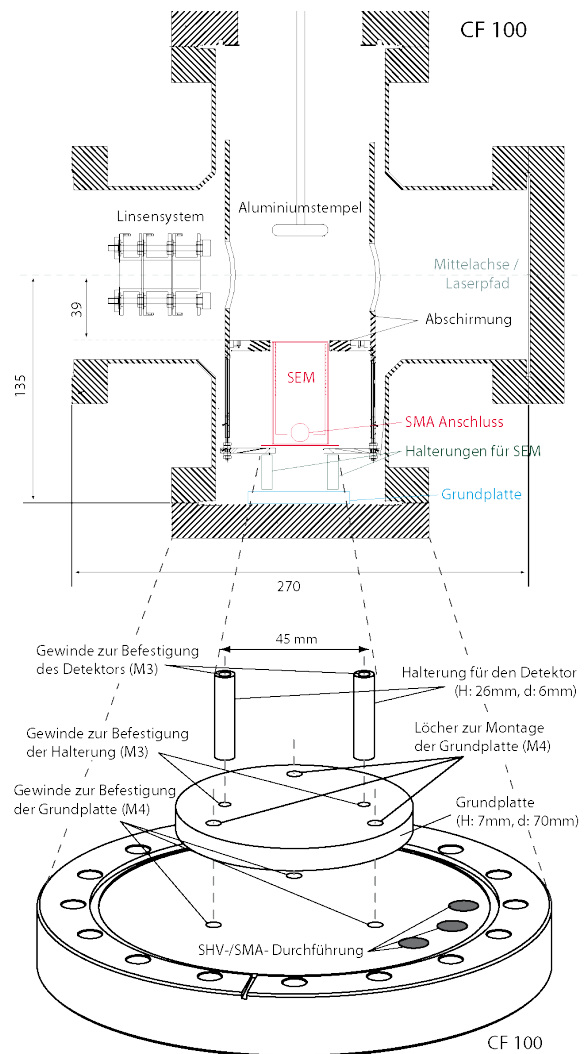


Abbildung 5.13: Entwurf der Ionenzählordnung in der Vakuumkammer

werden drei M4-Gewinde in den Blindflansch geschnitten. Ebenso werden drei UHV-Durchführungen benötigt. Eine SMA-Durchführung für den Signalausgang des Detektors und zwei SHV-Durchführungen für die Spannungsversorgung. Abschließend sollte ein Sicherheitssystem installiert werden, der den SEM vor einem Belüften schützt. Dies kann durch ein TTL-Interlocksystem realisiert werden, welches im Ernstfall die angelegte Spannung unterbricht. Hierfür erzeugt die Kontrolleinheit der Vakuummessröhre ein Ausgangssignal sobald ein voreingestellter Schwellenwert überschritten wird.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Überblick der bisherigen spektroskopischen Untersuchungen von  $\text{H}_3^+$  gegeben (siehe Abschnitt 2.2). Die spektroskopische Untersuchung an  $\text{H}_3^+$  ist bereits seit mehr als 30 Jahren Gegenstand der Forschung und erreichte bisher Energiezustände bis zur Hälfte der Dissoziationsenergie. Jedoch steht das theoretische Verständnis dieses einfachsten mehratomigen Molekülions in keinem Vergleich zu dem des zweiatomigen Wasserstoffmolekülions  $\text{H}_2^+$ . Für ein tieferes physikalisches Verständnis sind experimentelle Daten bereits in der Entwicklungsphase neuer Berechnungen hilfreich und letztendlich für die Verifizierung des theoretischen Modells unabdingbar.

Der bereits gegenüber anderen Spektroskopiemethoden um eine Größenordnung empfindlichere Versuchsaufbau basiert auf dem Verfahren der hochauflösenden, sehr empfindlichen laserinduzierten Reaktionsspektroskopie. Für energetisch höher gelegene Zustände bishin zur Dissoziation sind nochmals deutliche Verbesserungen der Nachweisempfindlichkeit notwendig, die in dieser Arbeit beschrieben wurden.

Auf dem Weg zur Messung höherer Energiezustände wurden mehrere Aspekte untersucht, die bereits hohe Nachweisempfindlichkeit des Versuchsaufbaus weiter zu optimieren. Bereits bei derzeit erreichbaren Energien oberhalb 1 eV ist ein sogenannter Laseruntergrund in den Messungen erkennbar. Dieser laserinduzierte Untergrund entsteht aufgrund der Lichtempfindlichkeit des derzeit verwendeten Daly-Detektionssystems gegenüber Photonen im sichtbaren Spektralbereich. Diese Photonen entstammen dem Laser, welcher entlang der Achse des Detektionssystems ausgerichtet ist (siehe Abschnitt 5.1.5). Für die bestmögliche Neukonzeption des Ionenzählsystems (siehe Kapitel 5) wurden ausführliche Simulationen unter Verwendung des Programms SIMION 8.0 durchgeführt. Neben dem bestehenden Daly-Detektionssystem wurden drei weitere Optionen bezüglich eines Sekundärelektronenvervielfachers bzw. eines Kanalelektronenvervielfachers untersucht. Interessanterweise deuten diese Simulation auf eine zu kleine empfindliche Fläche des bisheri-

gen Detektionssystems hin. Die benötigte Detektionsfläche ergibt sich zu mindestens  $10 \times 20$  mm. Aufgrund der höchsten Nachweiswahrscheinlichkeit ist die indirekte Detektion unter Verwendung des Sekundärelektronenvervielfachers (Hersteller ETP, Typ 14880/1) ein geeignetes neues Detektionssystem, welches den Anforderungen des Experiments genügt. Hierfür wurde die mechanische Konstruktion im Detail ausgearbeitet (Abschnitt 5.5). Das mit SIMION 8.0 und der Programmiersprache Lua erstellte komplexe Modell der 22 Pol Fallenapparatur (Abschnitt 5.3.1 bis 5.3.3) kann für weitere konzeptionelle Änderungen der Falle genutzt werden.

Eine weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit kann durch den Einsatz eines gepulsten Ventils ermöglicht werden. Um ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurde die Verwendung eines piezoelektrischen Ventils untersucht. Unter dessen Einsatz soll das Reaktionsgas Argon erst in das Fallenvolumen geleitet werden, nachdem sich bereits alle  $\text{H}_3^+$ -Ionen im Grundzustand befinden. Dadurch kann eine Reduktion des thermischen Untergrunds oder die Möglichkeit der Signalerhöhung durch eine höhere Lebensdauer erreicht werden. Im Detail wurden der Aufbau, der Einbau sowie die entwickelte Einstellprozedur durchgeführt und beschrieben (Abschnitt 4.1.2). Befürchtungen, das ohne Vorkühlen in die Falle gelangte Reaktionsgas Argon könnte zu einer Temperaturerhöhung führen, konnten ausgeräumt werden. Erste Messungen zeigten einen Hysterese-Effekt beim Einstellen des Druckes zu gegebener Spannung auf. Ebenfalls konnte bereits eine Argonsättigungskurve aufgezeichnet werden.

Die Verwendung eines gepulsten Ventils zur Helium-Puffergasdosierung ermöglicht eine Ausdehnung der spektroskopischen Untersuchungen auf Molekülionen mit kleineren chemischen Nachweisreaktionsbarrieren, deren Rückreaktion in der Falle aus Mangel an entsprechenden Reaktionspartnern im Allgemeinen nicht möglich ist. Als Beispiel sei die Untersuchung von  $\text{H}_2\text{D}^+$  mit folgender Nachweisreaktion genannt:  $\text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{HD} - 0.02 \text{ eV}$ . Im Moment des Füllens der 22 Pol Falle, muss sich genug Helium innerhalb der Falle befinden, um ein sofortiges Kühlen der ursprünglich in der Quelle produzierten, thermisch angeregten  $\text{H}_2\text{D}^+$ -Ionen zu erzwingen. Dadurch kann man die Reaktion zu  $\text{H}_3^+$ -Ionen, welche gespeichert werden und HD-Ionen, welche aus der Falle gepumpt werden, unterbinden. Hierzu ist ein konzentrierter kurzer Helimpuls notwendig [83, 84]. Von besonderem Interesse hierbei erscheint die Möglichkeit  $\text{H}_2\text{D}^+$ ,  $\text{D}_2\text{H}^+$  sowie  $\text{D}_3^+$  zu untersuchen, um der Theorie ein ganzheitliches Bild der dreiatomigen Molekülionen zu liefern.

## 7 Appendix

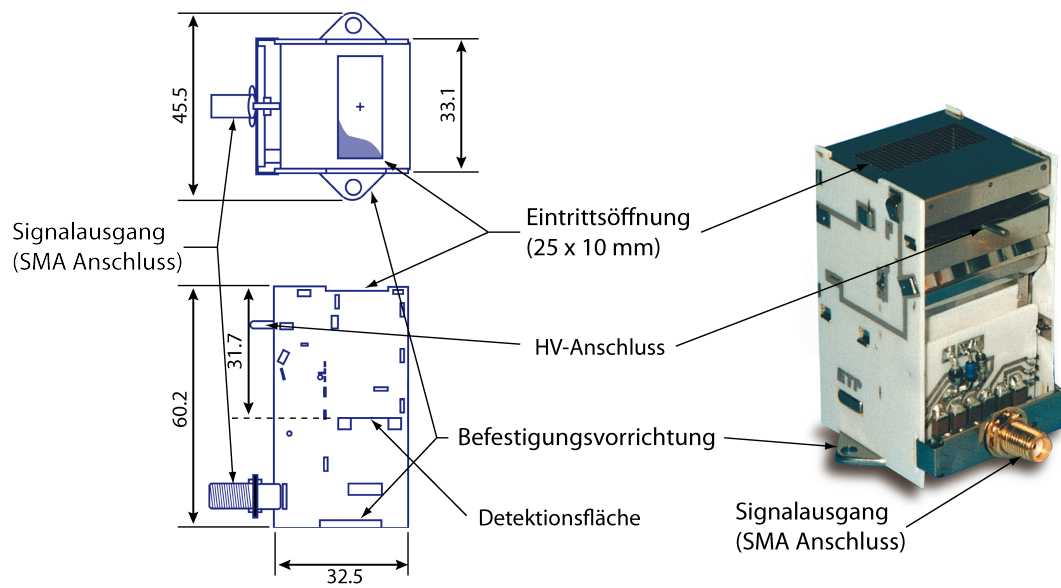


Abbildung 7.1: Sekundärelektronenvervielfacher (SEM) vom Hersteller ETP Typ 14880/1. Links sind technische Zeichnungen abgebildet. Dabei ist links oben die Draufsicht und links unten die Seitenansicht dargestellt (alle Größenangaben in mm). In der rechten Abbildung ist eine Fotografie des SEM zu sehen. Übernommen aus dem Datenblatt [85].

Pulsweite für Einzelionenergebnisse (FWHM, typ.)	2 ns
Pulsweite für Mehrfachionenergebnisse (FWHM, typ.)	3 ns
Totzeit nach einem großen Puls	< 5 ns
Größe der Detektionsfläche	10 × 25 mm
Maximaler dauerhafter Ausgangsstrom für den linearen Betrieb	30 $\mu$ A
Spitzenausgangsstrom für den linearen Betrieb	10 mA
Maximaler Ausgangspuls für ein lineares Ansprechverhalten	10 <sup>9</sup> Elektronen
Typische Verstärkung bei einer angelegten Spannung von - 2.8 kV	10 <sup>6</sup>
Empfohlene Maximalspannung	4.5 kV
Anzahl an Dynoden	24
Maximale Dunkelzählrate bei einer Verstärkung von 10 <sup>7</sup>	5 pro Minute
Innenwiderstand	19 M $\Omega$

Tabelle 7.1: Spezifikationen des SEM 14880/1 vom Hersteller ETP.



# A Lists

## A.1 Abbildungsverzeichnis

2.1	Photoplatte aus der Arbeit von J. J. Thomson auf welcher $H^+$ und $H_2^+$ zusammen mit $H_3^+$ detektiert wurde. Unter Verwendung der Coulomb Explosion Methode aufgenommene Form des $H_3^+$ -Ions. . . . .	6
2.2	Grafische Übersicht zur Erforschung des $H_3^+$ -Spektrums. . . . .	8
2.3	Schwingungsnormalmoden von $H_3^+$ . . . . .	10
3.1	Schematischer Aufbau . . . . .	12
3.2	Fotografie der Speicherionenquelle . . . . .	13
3.3	Fotografie des linearen Quadrupols und eine technische Zeichnung des gebogenen Quadrupols. . . . .	14
3.4	In der linken Abbildung ist eine Fotografie des Aufbaus der 22 Pol Falle gezeigt. Die rechte Abbildung zeigt eine technische Zeichnung des gebogenen Quadrupols. . . . .	15
3.5	Funktionsprinzip des Daly-Detektionssystems. . . . .	17
3.6	Die Ausrichtung des Laserpfads . . . . .	19
3.7	Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit des Versuchsaufbaus. . . . .	25
4.1	Schematische Darstellung der Messprozedur. . . . .	28
4.2	Explosionszeichnung: Aufbau des piezoelektrischen Ventils. . . . .	31
4.3	Explosionszeichnung und Querschnitt des CAD-Modells des piezoelektrischen Ventils . . . . .	33
4.4	Fotografie des gepulstes Ventils ohne Gehäuseglocke zum Zweck der Einstellprozedur auf einen Blindflansch mit Loch montiert. . . . .	35
4.5	Vorrichtungen für den Einbau dss gepulsten Ventils und gepulstes Ventil mit Hilfe der Halterung montiert . . . . .	37

4.6	Einstige Verbindung zwischen der Gasleitung und dem gepulsten Ventil unter Verwendung eines Teflonschlauchs und der endgültige Zustand mit einer VCR-Edelstahlleitung . . . . .	38
4.7	Hysteresis-Effekt des piezoelektrischen Ventils. Druckverlauf in der Vakuumkammer als Funktion der Ansteuerungsspannung. . . . .	39
4.8	Linienprofile zu verschiedenen Argondrücken in der 22 Pol Falle. . . . .	41
4.9	Argonsättigungskurve. Amplitudenhöhe des Linienprofils in Abhängigkeit des Argondrucks in der 22 Pol Falle. . . . .	42
4.10	Messung des Referenzübergangs $3\nu_{\frac{1}{2}} \leftarrow 0 R(1,1)$ mit geschlossenem gepulsten Ventil bei einem Vordruck von 1.05 bar. . . . .	43
5.1	Im linken Bild ist die Quanteneffizienz des PMT (Hamamatsu R4124) auf die Wellenlänge aufgetragen [71]. Das rechte Bild zeigt die Transmission des Filterglases als Funktion der Wellenlänge [72]. . . . .	46
5.2	Die Funktionsweise eines SEM. . . . .	47
5.3	Typische Nachweiswahrscheinlichkeiten von Elektronenvervielfachern als Funktion der Energie für Elektronen (links) und Ionen (rechts). . . . .	48
5.4	Die Funktionsweise eines CEM. . . . .	49
5.5	Direkte und indirekte Detektionsart von positiv geladenen Ionen unter Verwendung eines SEM. . . . .	50
5.6	Mit SIMION simulierter Aufbau. . . . .	51
5.7	Simulation der 22 Pol Falle. . . . .	53
5.8	Simulation des Massenspektrometers. . . . .	54
5.9	Simulation des Daly-Detektionssystems. . . . .	56
5.10	Simulation des indirekten Detektionssystems mit einem SEM. . . . .	59
5.11	Simulation des direkten Detektionssystems mit einem SEM. . . . .	60
5.12	Direkte Detektion unter Verwendung eines CEM. . . . .	62
5.13	Entwurf der Ionenzählordnung in der Vakuumkammer . . . . .	64
7.1	Sekundärelektronenvervielfacher vom Hersteller ETP Typ 14880/1. . . . .	69

## A.2 Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich der Protonenaffinität zwischen Wasserstoff und verschiedenen Gasen [59]. . . . .	20
3.2	Typische Drücke und Dichten verschiedener Gase in der 22 Pol Falle. Diese wurden aus den Druckmessungen in der Vakuumkammer der 22 Pol Falle, den geometrischen Parametern und der Temperatur in der Falle, unter Verwendung der idealen Gasgleichung, abgeschätzt. .	21
4.1	Bauteile des piezoelektrischen Ventils (1). . . . .	30
4.2	Bauteile des piezoelektrischen Ventils (2). . . . .	32
5.1	Einstellungen der 22 Pol Fallen-Simulation . . . . .	52
5.2	Anfangsbedingungen der Ionen . . . . .	53
5.3	Einstellungen der Massenspektrometer-Simulation . . . . .	54
5.4	Einstellungen der Simulation des Daly-Detektionssystems . . . . .	55
5.5	Einstellungen der Simulation des indirekten Detektionssystems . . . .	58
5.6	Einstellungen der Simulation der direkten Detektion . . . . .	60
5.7	Einstellungen der Simulation der direkten Detektion unter Verwendung eines CEM . . . . .	61
7.1	Spezifikationen des SEM 14880/1 vom Hersteller ETP. . . . .	70

## B Literaturverzeichnis

- [1] MIKOSCH, J. ; KRECKEL, H. ; WESTER, R. ; PLASIL, R. ; GLOSIK, J. ; GERLICH, D. ; SCHWALM, D. ; WOLF, A.: Action spectroscopy and temperature diagnostics of  $\text{H}_3^+$  by chemical probing. In: *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004), Nr. 22, S. 11030–11037
- [2] THOMSON, J. J.: Rays of Positive Electricity. In: *Philosophical Magazine* 21 (1911), S. 225
- [3] ALIJAH, Alexander: Accurate calculations and assignments of above-barrier states of  $\text{H}_3^+$  up to  $15\,300\text{ cm}^{-1}$ . In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 264 (2010), Nr. 2, S. 111–119
- [4] HERBST, Eric ; KLEMPERER, William: The Formation and Depletion of Molecules in Dense Interstellar Clouds. In: *Astrophysical Journal* 185 (1973), S. 505–534
- [5] THOMSON, J. J.: Further experiments on positive rays. In: *Philosophical Magazine* 24 (1912), S. 209
- [6] DEMPSTER, A. J.: LII. The ionization and dissociation of hydrogen molecules and the formation of  $\text{H}_3$ . In: *Philosophical Magazine Series 6* 31 (1916), Nr. 185, S. 438
- [7] HOGNESS, T. R. ; LUNN, E. G.: The Ionization of Hydrogen by Electron Impact as Interpreted by Positive Ray Analysis. In: *Physical Review* 26 (1925), Nr. 1, S. 44
- [8] COULSON, C. A.: The electronic structure of  $\text{H}_3^+$ . In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 31 (1935), Nr. 2, S. 244–259

- 
- [9] CHRISTOFFERSEN, Ralph E.: Configuration-Interaction Study of the Ground State of the  $\text{H}_3^+$  Molecule. In: *The Journal of Chemical Physics* 41 (1964), Nr. 4, S. 960
- [10] GAILLARD, M. ; GEMMELL, D. ; GOLDRING, G. ; LEVINE, I. ; PIETSCH, W. ; POIZAT, J. ; RATKOWSKI, A. ; REMILLIEUX, J. ; VAGER, Z. ; ZABRANSKY, B.: Experimental determination of the structure of  $\text{H}_3^+$ . In: *Physical Review A* 17 (1978), S. 1797–1803
- [11] HOUGEN, Jon T.: Classification of Rotational Energy Levels for Symmetric-Top Molecules. In: *The Journal of Chemical Physics* 37 (1962), Nr. 7, S. 1433
- [12] HOUGEN, Jon T.: Classification of Rotational Energy Levels. II. In: *The Journal of Chemical Physics* 39 (1963), Nr. 2, S. 358
- [13] WATSON, James K. G.: Higher-order vibration-rotation energies of the X3 molecule. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 103 (1984), Februar, Nr. 2, S. 350–363
- [14] WATSON, James K. G. ; FOSTER, S. C. ; MCKELLAR, A. R. W. ; BERNATH, P. ; AMANO, T. ; PAN, F. S. ; CROFTON, M. W. ; ALTMAN, R. S. ; OKA, T.: The infrared spectrum of the  $\nu_2$  fundamental band of the  $\text{H}_3^+$  molecular ion. In: *Can. J. Phys.* 62 (1984), Nr. 12, S. 84
- [15] CARNEY, G. D. ; PORTER, R. N.:  $\text{H}_3^+$ : Geometry dependence of electronic properties. In: *The Journal of Chemical Physics* 60 (1974), Nr. 11, S. 4251–4264
- [16] CARNEY, G. D. ; PORTER, R. N.:  $\text{H}_3^+$ : Ab initio calculation of the vibration spectrum. In: *The Journal of Chemical Physics* 65 (1976), Nr. 9, S. 3547–3565
- [17] CARNEY, G. D. ; PORTER, R. N.: Ab Initio Prediction of the Rotation-Vibration Spectrum of  $\text{H}_3^+$  and  $\text{D}_3^+$ . In: *Physical Review Letters* 45 (1980), Nr. 7, S. 537
- [18] OKA, Takeshi: Observation of the Infrared Spectrum of  $\text{H}_3^+$ . In: *Physical Review Letters* 45 (1980), Nr. 7, S. 531–534

- [19] TENNYSON, Jonathan ; SUTCLIFFE, Brian T.: On the rovibrational levels of the  $\text{H}_3^+$  and  $\text{H}_2\text{D}^+$  molecules. In: *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 51 (1984), Nr. 4, S. 887
- [20] MILLER, Steven ; TENNYSON, Jonathan: Calculated rotational and rovibrational transitions in the spectrum of  $\text{H}_3^+$ . In: *The Astrophysical Journal* 335 (1988), S. 486
- [21] DINELLI, Bianca M. ; MILLER, Steven ; TENNYSON, Jonathan: Bands of  $\text{H}_3^+$  up to  $4\nu_2$ : Rovibrational transitions from first principles calculations. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 153 (1992), Mai, Nr. 1-2, S. 718–725
- [22] NEALE, Liesl ; MILLER, Steven ; TENNYSON, Jonathan: Spectroscopic Properties of the  $\text{H}_3^+$  Molecule: A New Calculated Line List. In: *Astrophysical Journal* 464 (1996), S. 516
- [23] DINELLI, Bianca M. ; NEALE, Liesl ; POLYANSKY, Oleg L. ; TENNYSON, Jonathan: New Assignments for the Infrared Spectrum of  $\text{H}_3^+$ . In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 181 (1997), S. 142–150
- [24] POLYANSKY, Oleg L. ; TENNYSON, Jonathan: Ab initio calculation of the rotation–vibration energy levels of  $\text{H}_3^+$  and its isotopomers to spectroscopic accuracy. In: *The Journal of Chemical Physics* 110 (1999), Nr. 11, S. 5056–5064
- [25] ALIJAH, Alexander ; WOLNIEWICZ, L. ; HINZE, Juergen: Rotation-vibrational states of  $\text{D}_3$  computed using hyperspherical harmonics. In: *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 85 (1995), Nr. 6, S. 1125
- [26] SCHIFFELS, P. ; ALIJAH, A. ; HINZE, J.: Rovibrational states of . Part 2: The energy region between  $9000\text{ cm}^{-1}$  and  $13\,000\text{ cm}^{-1}$  including empirical corrections for the non-adiabatic effects. In: *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 101 (2003), Nr. 1, S. 189–209
- [27] In: OKA, T.: *Laser Spectroscopy V*. Springer-Verlag Berlin, 1981, S. 320

- [28] CARRINGTON, Alan ; BUTTENSCHAW, Juliet ; KENNEDY, Richard: Observation of the infrared spectrum of  $\text{H}_3^+$  at its dissociation limit. In: *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 45 (1982), S. 753
- [29] CARRINGTON, Alan ; KENNEDY, Richard A.: Infrared predissociation spectrum of the  $\text{H}_3^+$  ion. In: *The Journal of Chemical Physics* 81 (1984), Nr. 1, S. 91–112
- [30] CARRINGTON, Alan ; MCNAB, Iain R.: The infrared predissociation spectrum of triatomic hydrogen cation  $\text{H}_3^+$ . In: *Accounts of Chemical Research* 22 (1989), Juni, Nr. 6, S. 218–222
- [31] CARRINGTON, Alan ; MCNAB, Iain R. ; WEST, Yvonne D.: Infrared predissociation spectrum of the  $\text{H}_3^+$  ion. II. In: *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993), Nr. 2, S. 1073–1092
- [32] MAJEWSKI, W. A. ; MARSHALL, Mark D. ; MCKELLAR, A. R. W. ; JOHNS, J. W. C. ; WATSON, J. K. G.: Higher rotational lines in the  $\nu_2$  fundamental of the  $\text{H}_3^+$  molecular ion. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 122 (1987), Nr. 2, S. 341–355
- [33] MAJEWSKI, W. A. ; FELDMAN, P. A. ; WATSON, J. K. G. ; MILLER, S. ; TENNYSON, J.: Laboratory observation of the  $2\nu_2$  band of the  $\text{H}_3^+$  molecular ion. In: *Astrophys. J. Lett.* 347 (1989), S. L51–L54
- [34] BAWENDI, M. G. ; REHFUSS, B. D. ; OKA, T.: Laboratory observation of hot bands of  $\text{H}^+3$ . In: *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990), Nr. 9, S. 6200
- [35] LI-WEI XU, C. M. G. ; OKA, T.: Observation of the  $2\nu_2(l=2) \leftarrow 0$  overtone band of  $\text{H}_3^+$ . In: *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990), Nr. 9, S. 6210
- [36] LEE, S. S. ; VENTRUDO, B. F. ; CASSIDY, D. T. ; OKA, T. ; MILLER, S. ; TENNYSON, J.: Observation of the  $3\nu_2$  overtone band of  $\text{H}_3^+$ . In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 145 (1991), Nr. 1, S. 222
- [37] Observation of infrared forbidden transitions of  $\text{H}_3^+$ . In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 153 (1992), Nr. 1-2, S. 726–737

- [38] VENTRUDO, Brian F. ; CASSIDY, Daniel T. ; GUO, Zhao Y. ; JOO, Sangwoo ; LEE, Steven S. ; OKA, Takeshi: Near infrared  $3\nu_2$  overtone band of  $\text{H}_3^+$ . In: *The Journal of Chemical Physics* 100 (1994), Nr. 9, S. 6263
- [39] UY, D. ; GABRYS, C.M. ; JAGOD, M.F. ; OKA, T.: Spectral lines and distribution of  $\text{H}_3^+$  in high rotational levels. In: *The Journal of Chemical Physics* 100 (1994), Nr. 9, S. 6267–6274
- [40] MORONG, Christopher P. ; GOTTFRIED, Jennifer L. ; OKA, Takeshi:  $\text{H}_3^+$  as the benchmark for rigorous ab initio theory. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 255 (2009), Nr. 1, S. 13–23
- [41] KRECKEL, Holger ; BING, Dennis ; REINHARDT, Sascha ; PETRIGNANI, Annemieke ; BERG, Max ; WOLF, Andreas: Chemical probing spectroscopy of  $\text{H}_3^+$  above the barrier to linearity. In: *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008), Nr. 16, S. 164312–9
- [42] BERG, Max: *The visible rovibrational spectrum of the triatomic hydrogen ion via high-sensitivity chemical reaction spectroscopy in a cryogenic ion trap*, University of Cologne, Diss., 2011
- [43] BERG, M. H. ; BING, D. ; GRUSSIE, F. ; WOLF, A. ; PETRIGNANI, Annemieke: *High sensitivity chemical probing spectroscopy of cold  $\text{H}_3^+$  up to  $16700\text{ cm}^{-1}$*
- [44] MCNAB, Iain R.: The Spectroscopy of  $\text{H}_3^+$ . In: *Advances in Chemical Physics* LXXXIX (1995)
- [45] HERZBERG, Gerhard: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Bd. II. Krieger, Malabar, Florida, 1991
- [46] LINDSAY, C. Michael ; MCCALL, Benjamin J.: Comprehensive Evaluation and Compilation of  $\text{H}_3^+$  Spectroscopy. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 210 (2001), Nr. 1, S. 60–83
- [47] KRECKEL, Holger: *Internal Excitations of Stored Triatomic Hydrogen Molecular Ions*, Ruprecht Karls Universität Heidelberg, Diss., 2003
- [48] TELOY, E. ; GERLICH, D.: Integral cross sections for ion–molecule reactions. I. The guided beam technique. In: *Chemical Physics* 4 (1974), Nr. 3, S. 417–427



- [49] DISCH, R.: *Diplomarbeit*. 1987
- [50] GERLICH, Dieter: Ion-neutral collisions in a 22-pole trap at very low energies. In: *Physica Scripta* T59 (1995), S. 256–263
- [51] POBELL, Frank: *Matter and Methods at Low Temperatures*. Springer, 1996
- [52] LAFFERTY, J.M. (Hrsg.): *Foundations of Vacuum Science and Technology*. John Wiley and Sons, 1998
- [53] PAUL, W. ; REINHARD, H. P. ; ZAHN, U. von: Das elektrische Massenfilter. In: *Zeitschrift für Physik* 152 (1958), S. 143–182
- [54] DALY, N. R.: Scintillation Type Mass Spectrometer Ion Detector. In: *Review of Scientific Instruments* 31 (1960), Nr. 3, S. 264
- [55] BOURNE, H. C. ; CLOUD, R. W. ; TRUMP, J. G.: Role of Positive Ions in High-Voltage Breakdown in Vacuum. In: *Journal of Applied Physics* 26 (1955), Nr. 5, S. 596–599
- [56] BING, Dennis: *Untersuchungen zur Mehrstufen-Laserspektroskopie an gespeicherterten  $H_3^+$ -Molekülionen*, Universität Heidelberg, Diss., 2010
- [57] GEHM, Michael E.: *Properties of  $^6Li$* . The current version of the document is available at <http://www.phy.duke.edu/research/photon/qoptics/techdocs>, 2003
- [58] KNUDTSON, J. T. ; EYRING, Edward M.: Laser-induced chemical reactions. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 25 (1974), S. 255–274
- [59] HUNTER, E. P.: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, 2010
- [60] ASVANY, Oskar ; SCHLEMMER, Stephan: Numerical simulations of kinetic ion temperature in a cryogenic linear multipole trap. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 279 (2009), Nr. 2-3, S. 147–155
- [61] GERLICH, Dieter: Inhomogeneous RF Fields: A Versatile Tool for the Study of Processes with Slow Ions. In: C.-Y. NG, I. P. M. Baer B. M. Baer (Hrsg.):

- Advances in Chemical Physics: State-Selected and State-To-State Ion-Molecule Reaction Dynamics, Part 1. Experiment, Volume 82.* John Wiley Sons, Inc., 2007
- [62] HAGENA, O.F.: Molekularstrahlerzeugung mit Düsen im Impulsbetrieb. In: *Zeitschrift für Angewandte Physik* 16 (1963), Nr. 3, S. 183–187
- [63] GENTRY, W.R. ; GIESE, C.F.: Ten-microsecond pulsed molecular beam source and a fast ionization detector. In: *Rev. Sci. Instrum.* 49 (1978), Nr. 5, S. 595–600
- [64] GERLICH, Dieter: *Schnelles Ventil zur Erzeugung sehr kurzer Gasimpulse.* Version: 1990. [http://www.tu-chemnitz.de/physik/ION/Technology/Piezo\\_Valve/index.html](http://www.tu-chemnitz.de/physik/ION/Technology/Piezo_Valve/index.html)
- [65] JERKE, Götz: *Resonante Multiphoton-Ionisation am  $H_2$  Zustandsselektive Untersuchung des Reaktionssystems  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ ,* Universität Freiburg im Breisgau, Diplomarbeit, 1990
- [66] IRIMIA, Daniel ; DOBRIKOV, Dimitar ; KORTEKAAS, Rob ; VOET, Han ; ENDE, Daan A. d. ; GROEN, Wilhelm A. ; JANSSEN, Maurice H. M.: A short pulse (7  $\mu$ s FWHM) and high repetition rate (dc-5kHz) cantilever piezovalve for pulsed atomic and molecular beams. In: *Review of Scientific Instruments* 80 (2009), Nr. 11, S. 113303
- [67] EVEN, U. ; JORTNER, J. ; NOY, D. ; LAVIE, N. ; COSSART-MAGOS, C.: Cooling of large molecules below 1 K and He clusters formation. In: *Journal of chemical physics* 112 (2000), Nr. 18, S. 8068–8071
- [68] EVEN-LAVIE: *1 kHz, High Repetition Rate (HRR) Pulsed Valve for Supersonic Expansion.* <http://www.even-lavie-valves.com>, 2008. – Operating Manual
- [69] MTC ELECTRO CERAMICS (Hrsg.): *Piezoelectric Ceramics.* <http://www.morganelectroceramics.com>: MTC Electro Ceramics, 2007
- [70] MAYERGOYZ, I. ; BERTOTTI, G.: *The Science of Hysteresis.* Elsevier, 2006
- [71] HAMAMATSU (Hrsg.): *Datenblatt R4124.* Hamamatsu
- [72] SCHOTT (Hrsg.): *Datenblatt B39.* Schott

- 
- [73] BURLE INDUSTRIES (Hrsg.): *Channeltron, Electron Multiplier, Handbook for Mass Spectrometry Applications*. Burle Industries
- [74] PARESCHE, Francesco: Quantum efficiency of a channel electron multiplier in the far ultraviolet. In: *Applied Optics* 14 (1975), S. 2823–2824
- [75] PHOTONIS (Hrsg.): *Handbuch Channeltron Electron Multiplier*.  
www.photonis.com: Photonis
- [76] MANURA, David J. ; DAHL, David A.: *SIMION 8.0 User Manual*, 2007
- [77] *The programming language Lua*. <http://www.lua.org>,
- [78] MCCRACKEN, G. M.: The behaviour of surfaces under ion bombardment. In: *Rep. Prog. Phys.* 38 (1975), S. 241–336
- [79] MULTIPLIERS, ETP electron: <http://www.etpsci.com>
- [80] KREMS, M. ; ZIRBEL, J. ; THOMASON, M. ; DUBOIS, R.D.: Channel electron multiplier and channelplate efficiencies for detecting positive ions. In: *Review of Scientific Instruments* 76 (2005)
- [81] STRESAU, D. ; HUNTER, K. ; SHIELS, W. ; RAFFIN, P. ; BENARI, Y.: *A new class of robust sub-nanosecond TOF detectors with high dynamic range*.  
<http://www.etpsci.com>, 2006
- [82] BORDONI, F.: Channel electron multiplier efficiency for 10-1000eV electrons. In: *Nuclear Instruments and Methods* (1971), Nr. 97, S. 405–408
- [83] ASVANY, Oskar ; HUGO, Edouard ; MÜLLER, Frank ; KÜHNEMANN, Frank ; SCHILLER, Stephan ; TENNYSON, Jonathan ; SCHLEMMER, Stephan: Overtone spectroscopy of  $\text{H}_2\text{D}^+$  and  $\text{D}_2\text{H}^+$  using laser induced reactions. In: *Journal of Chemical Physics* 127 (2007), Nr. 15, S. 154317
- [84] ASVANY, Oskar ; RICKEN, Oliver ; MÜLLER, Holger S. P. ; WIEDNER, Martina C. ; GIESEN, Thomas F. ; SCHLEMMER, Stephan: High-Resolution Rotational Spectroscopy in a Cold Ion Trap:  $\text{H}_2\text{D}^+$  and  $\text{D}_2\text{H}^+$ . In: *Physical Review Letters* 100 (2008), Nr. 23, S. 233004
- [85] SGE (Hrsg.): *Fast Discrete Dynode TOF Detectors from ETP*. SGE



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich persönlich und fachlich im Laufe meiner Diplomarbeit begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Professor Dr. Andreas Wolf für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis meine Diplomarbeit anfertigen zu dürfen, sowie für die stets hilfreichen fachlichen Anmerkungen und Ratschläge.
- Professor Dr. Klaus Blaum für die kurzfristige Übernahme der Zweitkorrektur.
- Max Berg für seine intensive und lehrreiche Betreuung und seine Hilfe bei allen Fragestellungen.
- Christian Domesle für seine Hilfsbereitschaft, sowie die angenehme und entspannte Büroatmosphäre.
- Claude Krantz für das Korrekturlesen.
- Felix Berg für die großartige Zeit während des Physikstudiums.
- allen ehemaligen und derzeitigen Gruppenmitgliedern Dennis Bing, Mario Mendes, Christian Nordhorn, Jule Stützel, Annemieke Petrignani, Oldřich Novotný, Andrey Shornikov sowie der gesamten Abteilung Blaum für die angenehme Arbeitsatmosphäre
- Gernot Vogt für die schnellen Beschaffungen von Publikationen.
- den Werkstattmitarbeitern für ihre spontanen Hilfestellungen.
- meiner Familie für den Rückhalt und die Unterstützung während meines Studiums.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meiner Freundin Ina für ihre Geduld, Ausdauer und Unterstützung besonders in den letzten Wochen und Monaten bedanken. Vielen Dank für alles.



Erklärung:

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den

.....