

MASTERARBEIT

Design und Aufbau einer Apparatur
für elektronenstoßinduzierte
Fluoreszenzspektroskopie
an flüssigen Microjets

Dana Bloß

Kassel, 31. Oktober 2018

Durchgeführt in der Arbeitsgruppe Experimentalphysik IV der
Universität Kassel unter Anleitung von Prof. Dr. A. Ehresmann

UNIKASSEL
VERSITÄT

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen	3
2.1. Atomphysik	3
2.1.1. Wasserstoffatom	3
2.1.2. Mehrelektronensysteme	5
2.2. Optische Übergänge	5
2.2.1. Absorption und Emission von Strahlung	6
2.3. Elektronenstoßanregung	7
2.4. Liquid Microjet-Technik	8
2.4.1. Optische Emissionen von Flüssigkeitsstrahlen	10
3. Experimentelle Grundlagen	13
3.1. Funktionsweise des EIFS-Aufbaues	13
3.2. Messung am EIFS-Aufbau	15
3.2.1. Detektorsystem und Datenaufnahmeanalyse	16
3.3. Auswertung der EIFS-Messungen	19
4. Neudesign der EIFS-Apparatur	21
4.1. Technisches Neudesign des Aufbaues	21
4.2. Inbetriebnahme der EIFS-Apparatur mit gasförmigen Targets	28
4.2.1. Auswertung des Luftspektrums	29
4.2.2. Auswertung des Spektrums von gasförmigem Wasser	32
5. Kombination der EIFS-Apparatur mit Liquid Microjets	35
5.1. Design und Aufbau von Modulen für Flüssigkeitsstrahlexperimente	35
5.1.1. Manipulatorarm	35
5.1.2. Catcherarm	38
5.1.3. Wechselwirkungskammer	40
5.1.4. Erzeugung der Vakuumbedingungen	44

5.2.	Inbetriebnahme des Liquid Microjets	46
5.2.1.	Aufbau des Liquid Microjet-Systems	46
5.2.2.	Durchführung der Liquid Microjet-Experimente	47
5.3.	Auswertung und Diskussion der Wasserjetspektren	49
5.3.1.	Erste Testmessungen	50
5.3.2.	Vertikales Profil des Spektrums	52
5.3.3.	Auswertung der Wasserjetspektren	55
5.3.4.	Energieabhängige Jetmessungen	59
5.4.	Abschließende Diskussion der Wasserjetspektren	62
6.	Zusammenfassung und Ausblick	65
Literaturverzeichnis		67
Anhang		71
A.	Technische Zeichnungen	72
B.	Betriebsparameter	82
C.	Auswertungsparameter	83
D.	Kalibrierung	84
E.	Auswertungen weiterer Jetspektren	85
Erklärung		89

1. Einleitung

Die Untersuchung von Flüssigkeiten ist ein breites Forschungsgebiet in den Naturwissenschaften, da flüssiges Wasser und wässrige Lösungen den Hauptbestandteil und die natürliche Umgebung vieler chemischer und biologischer Systeme darstellen. Seit über einem Jahrhundert ist beispielsweise sowohl die Struktur des flüssigen Wassers als auch sein Einfluss auf chemische Reaktionen Mittelpunkt zahlreicher Forschungen [WF06]. Die physikalische Untersuchung von flüssigem Wasser oder wässrigen Lösungen mit etablierten Methoden der Atom- und Molekülphysik weist oftmals zahlreiche Schwierigkeiten auf, was mit den hohen Gasdrücken der Flüssigkeiten und den benötigten Vakuumbedingungen vieler physikalischer Methoden zusammenhängt. Eine bedeutsame Wende stellt hier die Entwicklung der Liquid Microjet-Technik dar, welche durch dünne Flüssigkeitsstrahlen mit Durchmessern im Mikrometerbereich die Evaporation soweit senkt, dass auch flüchtige Flüssigkeiten unter ausreichend guten Vakuumbedingungen verwendet werden können [Fau88, WF06, Win09]. So wird die Anwendung von Techniken wie beispielsweise Elektronen- oder Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht.

Innerhalb der Arbeitsgruppe von Prof. Arno Ehresmann wurden bereits Flüssigkeitstrahlexperimente nach Anregung mit Synchrotronstrahlung durchgeführt und erste Erfahrungen und Ergebnisse mit dieser Technik erhalten. Hierbei zeigte sich im Fluoreszenzspektrum von flüssigem Wasser eine breite Emissionsstruktur zwischen 170 bis 340 nm, welche der flüssigen Phase des Wassers zugeschrieben wird und bis dato nicht beobachtet wurde [HOS17]. Um weitere Einsicht in diese Struktur erhalten zu können, ist die in der Arbeitsgruppe verwendete elektronenstoßinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (EIFS) eine komplementäre Messmethodik für weitere Untersuchung. Zudem ist die Fluoreszenzmessung nach Anregung der Flüssigkeit mit Elektronenstoß nach unserem Wissen ein völlig neues Forschungsfeld. Für diese Untersuchungen wird allerdings zunächst eine entsprechende Apparatur benötigt, da die bisherigen EIFS-Messungen an gasförmigen Targets durchgeführt wurden.

Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau einer Apparatur zur Kombination der elektronenstoßinduzierten Fluoreszenzspektroskopie mit der Liquid Microjet-Technik. Hierfür soll ein vorhandener Aufbau so umgebaut werden, das fortan neben den bisherigen Gasexperimenten auch Flüssigkeitsstrahlexperimente durchgeführt werden können und abschließend erste Testmessungen mit dieser Apparatur vorgenommen werden.

2. Physikalische Grundlagen

Zu Beginn dieser Arbeit soll der benötigte physikalische Hintergrund im Nachfolgenden kurz erläutert werden. Eine detailliertere Betrachtung der Atom- und Quantenphysik wird in dieser Arbeit nicht gegeben, kann aber aus zahlreichen Lehrbüchern wie [Dem10, HW90, Mes05, HS10, Gas03] entnommen werden.

2.1. Atomphysik

Bei der Betrachtung von Atomen und ihrer elektronischen Struktur treten Phänomene auf, welche sich nicht mehr mit der klassischen Physik beschreiben lassen. Beispielsweise kann der Aufenthaltsort eines Elektrons zu einem festen Zeitpunkt nicht genau bestimmt werden. Eine Beschreibung dieser bis dato unerklärbaren Phänomene liefert die daraufhin entwickelte Quantenphysik. Eine der grundlegenden Gleichungen der Quantenmechanik ist die bereits 1926 von *Erwin Schrödinger* aufgestellte *Schrödingergleichung*

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V(r)\right) \Delta\psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial\psi(r,t)}{\partial t},$$

welche über das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum \hbar , die Masse des Teilchens m , seine Wellenfunktion $\psi(r,t)$ und das auf das Teilchen wirkende Potential V definiert wird. Mit Hilfe der *Schrödingergleichung* können quantenmechanische Zustände in Atomen berechnet werden. Im Folgenden wird hierfür ein Einelektronensystem betrachtet.

2.1.1. Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom stellt mit einem Proton und einem Elektron das einfachste Atom dar und kann mit der *Schrödingergleichung* wie folgt beschrieben werden

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi(r_1, r_2).$$

Z ist hierbei die Kernladung, e die Elementarladung des Elektrons, ε_0 die Dielektrizitätskonstante und r der Abstand zwischen Elektron und Proton. Die ersten beiden Terme der Gleichung stellen die kinetische Energie des Elektrons und des Protons dar, während der dritte Term das Coulombpotential zwischen beiden angibt [Dem10]. Da das Potential im Fall von Wasserstoff zentrale symmetrisch ist, kann die Wellenfunktion in Kugelkoordinaten r, ϑ und φ betrachtet werden. Für die Lösung der Gleichung erfolgt eine Koordinatenseparation in

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot f(\vartheta) \cdot g(\varphi),$$

aus welcher hervorgeht, dass das Potential, abhängig von r , nur in den Radialteil $R(r)$ der Wellenfunktion eingeht [Dem10]. Die beiden Winkelanteile $f(\vartheta)$ und $g(\varphi)$ sind dagegen unabhängig vom Potential. Eingesetzt in die Schrödingergleichung ergeben die mathematischen Lösungen dieser die sogenannten Quantenzahlen n, l und m und stellen das Orbital dar. Dabei ergeben die Differentialgleichungen nur für bestimmte ganzzahlige Werte der Quantenzahlen physikalisch sinnvolle Lösungen:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, \dots, 0, \dots, l. \end{aligned}$$

n wird hierbei als Hauptquantenzahl bezeichnet und aus dem Radialanteil der Wellenfunktion erhalten. Ihr Zahlenwert beschreibt die Schale, auf der sich das Elektron befindet, wobei 1,2,3,... für die K-,L-,M-,... Schale steht. l stellt die Bahndrehimpulsquantenzahl dar, welche aus einem Winkelanteil stammt und die Geometrie des Orbitals angibt. Für die Quantenzahl wird an Stelle der Werte 0,1,2,... häufig s,p,d,... verwendet und somit beispielsweise von s-Orbitalen gesprochen. Die magnetische Quantenzahl m wird ebenfalls aus einem Winkelanteil gezogen und gibt die Orientierung des Orbitals im Raum an.

Neben diesen drei Quantenzahlen gibt es noch eine weitere Quantenzahl, welche den Spin des Elektrons beschreibt und deshalb als Spinquantenzahl s bezeichnet wird. Bekanntermaßen kann diese Quantenzahl für Fermionen, zu welchen die Elektronen zählen, nur zwei Werte annehmen ($s = \pm \frac{1}{2}$). Mit diesen vier Quantenzahlen können die einzelnen Zustände beziehungsweise Energieniveaus in einem Atom genau beschrieben werden.

Durch die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Spindrehmoment des Elektrons und seiner Bahnbewegung beziehungsweise dem daraus resultierenden Magnetfeld kommt es zur sogenannten *Feinstruktur* [Dem10]. Diese Feinstruktur resultiert in einer sehr klei-

nen Aufspaltung der Energieniveaus. Diese Energieniveaus können abermals in die *Hypereinstruktur* aufgespalten werden, welche durch die Wechselwirkung des Kernspins mit dem Elektronendrehimpuls verursacht wird und eine noch geringere Aufspaltung darstellt [Dem10].

2.1.2. Mehrelektronensysteme

Ist mehr als ein Elektron im Atom vorhanden treten neue Phänomene auf, welche berücksichtigt werden müssen. Zudem erfolgt die Verteilung der Elektronen auf die Energieniveaus innerhalb des Systems. Die Energieniveaus steigen mit steigenden n an und sind l -fach entartet. Dabei dürfen nach dem *Pauli-Prinzip* keine zwei Elektronen einen Zustand besetzen, der durch die gleichen vier Quantenzahlen n, l, m und s beschrieben wird.

Bei den Mehrelektronensystemen ist der Gesamtzustand des Systems interessanter als die einzelnen Zustände der Elektronen und wird aus den Quantenzahlen der Elektronen und der Kopplungen ihrer Drehimpulse bestimmt. Für den Drehimpuls in Mehrelektronensystemen unterscheidet man bei den Kopplungsmechanismen zwei Extremfälle: die *LS-Kopplung* und die *jj-Kopplung*. Bei der *jj*-Kopplung koppeln erst der Spin und Bahndrehimpuls eines Elektrons zum Drehimpuls $j_i = s_i \cdot l_i$ und die verschiedenen Drehimpulse ($j_i \cdot j_j$) schließlich zum Gesamtdrehimpuls J . Diese Kopplung überwiegt vor allem bei schweren Atomen. Bei der *LS*-Kopplung koppeln dagegen erst die einzelnen Bahndrehimpulse der verschiedenen Elektronen ($l_i \cdot l_j$) zum Gesamtbahndrehimpuls L und die einzelnen Spins verschiedener Elektronen ($s_i \cdot s_j$) zum Gesamtspin S des Systems. Aus diesen kann dann über $J = L + S$ der Gesamtdrehimpuls erhalten werden. Der Gesamtzustand des Systems ergibt sich hier über den Term

$$^{2S+1}L_J.$$

L wird hier üblicherweise im Buchstabensymbol (S, P, D,...) angegeben. $2S+1$ ist die Multiplizität und gibt die Anzahl der Zustände an, die durch die Feinstruktur aufgespalten wurden.

2.2. Optische Übergänge

Die bisher beschriebenen elektronischen Zustände der Atome können mit Hilfe der Spektroskopie beobachtet werden. Die resultierenden optischen Spektren zeigen für

Atome Spektrallinien und sind für jedes Element charakteristisch. Bei Molekülen entstehen durch eine Vielzahl eng benachbarter Spektrallinien ganze Banden und für sehr dichte Medien entsteht schließlich ein kontinuierliches Spektrum.

2.2.1. Absorption und Emission von Strahlung

Optische Spektren können in zwei unterschiedlichen Formen aufgenommen werden: in Absorption und in Emission. Hierbei kann ein Lichtquant $\hbar v$ von einem energetischen Niveau E_i in ein anderes Niveau E_k übergehen, wenn dabei die Energieerhaltung

$$E_i - E_k = \hbar v$$

erfüllt bleiben muss. Ist $E_i < E_k$ wird ein Lichtquant aufgenommen und von Absorption gesprochen, ist $E_i > E_k$ wird ein Photon abgegeben und von Emission gesprochen. Bei dieser unterscheidet man zusätzlich die spontane und induzierte Emission, je nachdem ob das System von selbst das Photon emittiert oder zur Emission durch ein externes Strahlungsfeld angeregt wird. Einstein beschrieb die Wahrscheinlichkeiten W dieser drei Vorgänge über die *Einstinkoeffizienten* für die Absorption B_{ki} , die induzierte Emission B_{ik} und die spontane Emission A_{ik} über

$$\begin{aligned} B_{ki}w(v) &= \frac{dW_{ki}^{Abs.}}{dt} \\ B_{ik}w(v) &= \frac{dW_{ik}^{ind.Em.}}{dt} \\ A_{ik} &= \frac{dW_{ik}^{spon.Em.}}{dt} \end{aligned}$$

[HW90]. Diese optischen Übergänge sind als Linien in den optischen Spektren zu sehen. Die unterschiedlichen Intensitäten der Spektrallinien geben dabei die verschiedenen Wahrscheinlichkeiten der jeweiligen Übergänge an, wohingegen ihre Position die Übergangsenergie widerspiegelt. Mit den Einstinkoeffizienten könnten die Übergangsdipolmomente der verschiedenen Übergänge berechnet werden. Diese werden weiter in der Übergangsmatrix für alle Kombination der beiden Niveaus E_i und E_k zusammengefasst. Hierbei fällt auf, dass manche Übergänge einen Zahlenwert von Null zugeordnet bekommen, also deren Wahrscheinlichkeit gleich Null ist. Dies sind sogenannte Übergänge, welche über die Auswahlregeln verboten sind. Die Auswahlregeln beschrieben also, welche Übergänge erlaubt sind und damit beobachtet werden. Für Systeme mit

einem Elektron gelten die folgenden Auswahlregeln

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

$$\Delta s = 0$$

[Dem10]. Die Änderung der magnetischen Quantenzahl ± 1 gilt dabei für zirkular polarisiertes Licht, während die Änderung von m um Null für linear polarisierten Licht zählt. Für Mehrelektronensysteme werden die Auswahlregeln auf die entsprechenden Gesamtquantenzahlen angewendet und mit

$$\Delta J = 0, \pm 1 (J = 0 \nrightarrow J = 0)$$

für den Gesamtdrehimpuls ergänzt [HW90].

2.3. Elektronenstoßanregung

Die Emission von Strahlung nach Anregung mit Photonen wird als Fluoreszenz bezeichnet und folgt den zuvor beschriebenen Auswahlregeln. Neben dieser Anregung sind auch anderen Anregungsformen wie die Anregung nach Elektronenstoß möglich, welche üblicherweise auch als Fluoreszenz bezeichnet wird, wobei diese streng genommen mit Kathodolumineszenz bezeichnet wird. Der Unterschied zwischen der Anregung mit Photonen und Elektronen besteht darin, dass für letztere die Auswahlregeln nicht gelten, da Elektronen durch inelastische Stöße, diskrete Energiebeträge unterhalb ihrer Ionisierungsenergie T an das Atom übertragen können [HW90]. Die Elektronenstoßanregung stellt damit eine kontinuierliche Anregungsquelle dar, die alle Übergänge anregt, für welche gilt

$$T \geq |E_i - E_k|.$$

Die Intensität eines Übergangs hängt dabei vom Wechselwirkungsquerschnitt des Prozesses bei jeweiliger Anregungsfunktion ab. Er wird als Fläche angegeben und ist größer für intensivere Übergänge.

2.4. Liquid Microjet-Technik

1988 stellte Manfred Faubel eine Methodik zur Untersuchung an reinen Oberflächen einer Flüssigkeiten im Hochvakuum vor, welche er ausführlich in [Fau88] beschreibt. Diese Methodik wird als Liquid Microjet-Technik bezeichnet und nutzt einen sehr dünnen und schnellen Flüssigkeitsstrahl. Mit diesem Strahl ist es möglich, die Anzahl der Kollisionen soweit zu reduzieren, dass sie vernachlässigbar sind. Dadurch können Umgebungsdrücke im Bereich von 10^{-5} Torr [Fau88] erreicht werden und somit die Verwendung von etablierten physikalischen Messmethoden ermöglicht. Als Besonderheit dieser Technik ist zudem die Möglichkeit der Messungen von Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck gegeben, wie beispielsweise flüssiges Wasser, was zuvor nicht möglich war.

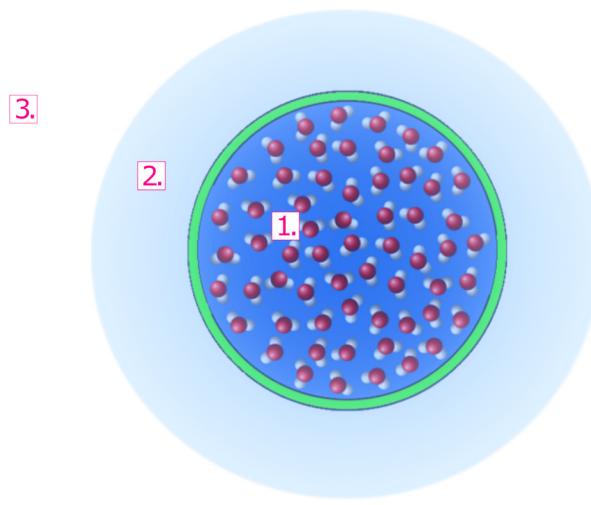


Abb. 2.1.: Illustration des Liquid Microjets mit seinen drei verschiedenen Bereichen nach [HOS17].

Für die theoretische Beschreibung des Flüssigkeitsstrahls wird von einem zylinderförmigen Jet mit drei unterschiedlichen Bereichen (1, 2 und 3) ausgegangen, welche in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Da sich der Druck der Strahlquelle mit sinkender Temperatur entlang der Jetachse ändert, ist die Zylinderform nur eine Näherung [Fau88]. Der Bereich 1 des Jets stellt die reine flüssige Phase dar, Bereich 2 die Gasphase um den Jet und 3 den Bereich freier molekularer Strömung.

An der Oberfläche der Flüssigkeit (Bereich 1) wird für die aus der Flüssigkeit evaporierenden Moleküle angenommen, dass sie eine maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung und eine Boltzmann-Verteilung der internen Freiheitsgrade besitzen [Fau88]. Im Be-

reich 2 kommt es zu einer schnellen Dampfexpansion, wobei hier die mittlere freie Weglänge λ_g der evaporierenden Moleküle gleich groß oder kleiner als der Radius der Jetregion 2 r_2 ist ($\lambda_g \leq r_2$). Im dritten Bereich des Jets wird von einem freien Molekülstrom gesprochen. Hier ist die mittlere freie Wellenlänge viel größer als der Radius der Jetregion 2 ($\lambda_g \gg r_2$), welcher den für die Evaporierung den entscheidenden Bereich darstellt.

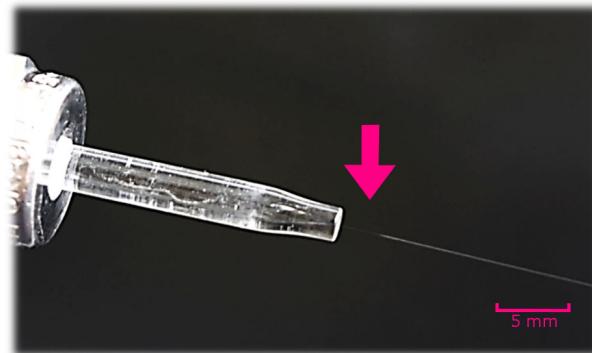


Abb. 2.2.: Foto des Liquid Microjets.

Eine Besonderheit des Liquid Microjets stellt der laminare Bereich des Jets dar, also der Bereich der Flüssigkeit nach Austritt aus der Düsenöffnung, in welchem der Jet noch flüssig ist und noch nicht, bedingt durch das schnelle Abkühlen im Vakuum, zu Eis übergeht. Dieser Bereich ist näherungsweise proportional zum Düsendurchmesser und erstreckt sich über einige Millimeter [Fau88]. Abbildung 2.2 zeigt diesen laminaren Bereich, welcher gleichzeitig den zu messenden Bereich des Jets darstellt.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Jets ist seine hohe Geschwindigkeit v_{Jet} . Diese verhindert ein Ausfrieren des Jets innerhalb der Düse und kann über

$$v_{Jet} = \sqrt{\frac{2 \cdot p_{Düse}}{\rho_{Liquid}}}$$

mit dem Druck an der Düse $p_{Düse}$ und der Dichte des Mediums ρ_{Liquid} abgeschätzt werden [Fau88]. Für Wasser bei einem typischen Düsendruck von 10 bar ergibt sich eine Geschwindigkeit um 45 m/s.

Die Liquid Microjet-Technik wird oftmals mit der Elektronenspektroskopie verbunden und stellt dort mittlerweile eine übliche Messmethode dar. In dieser Arbeit spielt sie dagegen keine Rolle, da es hier ausschließlich um Fluoreszenzspektroskopie gehen wird.

2.4.1. Optische Emissionen von Flüssigkeitsstrahlen

In [HOS17] berichtet die Arbeitsgruppe von der Kombination der Liquid Microjet-Technik mit der photonenstoßinduzierten Fluoreszenzspektroskopie, durchgeführt am Strahlrohr P04 der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III in Hamburg. Hier wurde der Microjet im 45° Winkel mit dem Synchrotronstrahl gekreuzt, wobei die emittierten Photonen über einen 1 mm großen Eintrittsspalt in ein Spektrometer gelangten. Diese wurden mit Hilfe eines sphärischen Reflexionsgitters dispergiert und auf einen positionssensitiven Detektor reflektiert, was in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Der Microjet besaß dabei einen Düsendurchmesser von $24 \mu\text{m}$, was den Bereich des Mikrofokus des Synchrotronstrahls entsprach.

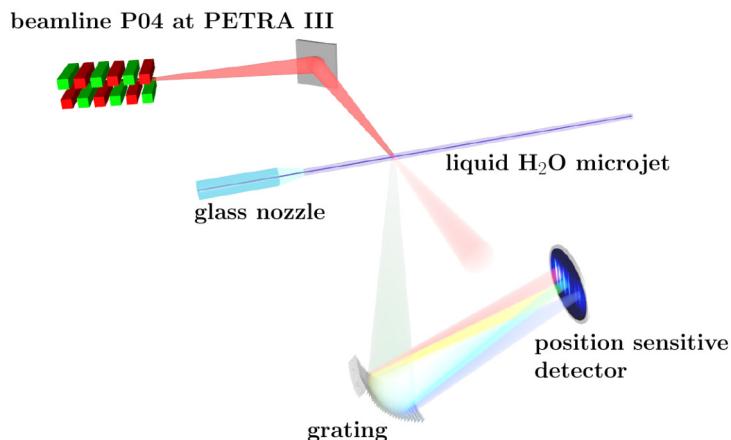


Abb. 2.3.: Schematische Zeichnung des Synchrotronexperiments mit dem Liquid Microjet [HOS17].

Mit diesem Experiment wurde die Fluoreszenz von flüssigem Wasser nach Anregung mit weicher Röntgenstrahlung bei unterschiedlichen Anregungsenergien detektiert. Als erste Anregungsenergie war 600 eV gewählt worden, welche deutlich über der 1s Ionisierungsenergie von Sauerstoff in flüssigem Wasser von 538,1 eV [WHF07] liegt. Das resultierte Emissionspektrum ist in Abbildung 2.4(a) (A) gezeigt und enthält drei unterschiedliche Emissionen, welche fortan mit I, II und III bezeichnet werden. Emission I (blau markiert) konnten zwei atomare Linien des $3d \rightarrow 3p$ Übergangs von freiem, einfach positiv geladenem Sauerstoff zugeordnet werden. Die Emission II (magenta markiert) zeigt molekulare Banden, welche von dem $A \rightarrow X$ Übergang des gasförmigen Hydroxylradikals bei 280 nm und 310 nm herrührt. Emission III (grau markiert) zeigt eine bisher unbeobachtete breite Emissionstruktur von 170-340 nm, wobei das obere Wellenlängenende der Struktur durch Auftreten von Emissionen aus höheren Ordnungen

nicht klar definiert werden kann.

Als zweite Photonenanregungsenergie wurde 530 eV gewählt, welche knapp unterhalb der 1s Absorptionskante von Sauerstoff bei 533 eV liegt [STR93]. Hier zeigt das aufgenommene Emissionsspektrum (Abbildung 2.4(a) (B)) nur die breite Emissionsstruktur III, weshalb es scheint, dass Emissionen I und II von der Sauerstoff Innerschalenanregung herrühren und III durch die Ionisation von Valenzorbitalen aus Wasser verursacht wird, da dies der einzige bekannte Prozess unterhalb einer Photonenergie von 530 eV ist.

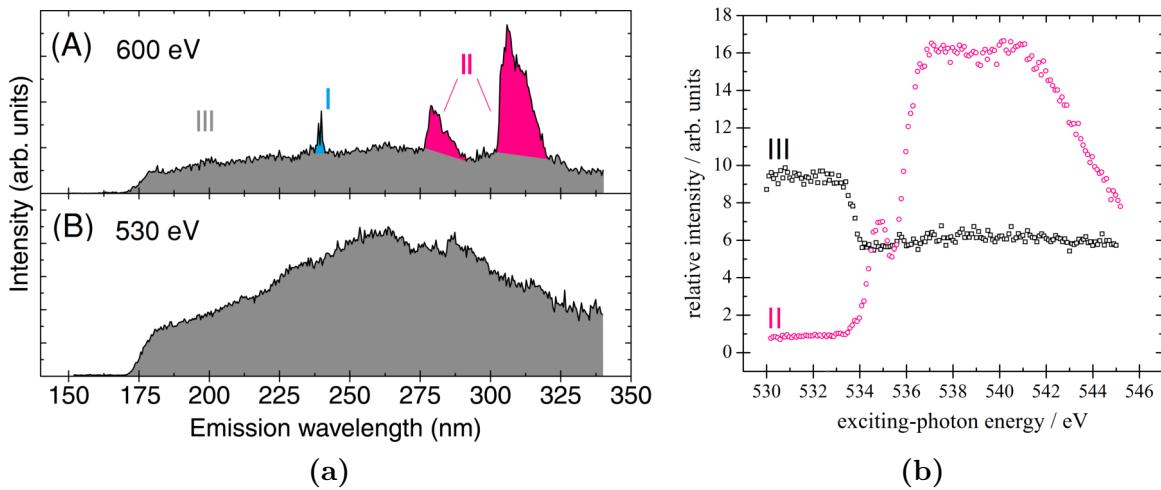


Abb. 2.4.: (a) Emissionsspektren des Wasserjets nach Photonenstoßanregung mit 600 eV (A) beziehungsweise 530 eV (B) Photonen. Markiert sind drei unterschiedliche Emissionen (I, II und III) nach [HOS17]. (b) Anregungskurve des Wasserjets für die in (a) markierten Emissionen II und III nach [HOS17].

Für einen weiteren Einblick in die Emissionen wurden zusätzlich deren Anregungsfunktionen gemessen und für die Emissionen II und III in Abbildung 2.4(b) gezeigt. Interessanterweise stimmt die Anregungsfunktion II mit dem Röntgenabsorptionsspektrum von flüssigem Wasser überein, obwohl die Emissionswellenlängen und spektrale Struktur mit den Emissionen von gasförmigem OH zusammen passen. Dieser scheinbare Widerspruch impliziert, dass die optische Emission II der Gasphase von Wasser verursacht wird von Auger-Elektronen, welche aus der Phasengrenze zwischen der Flüssigkeit und dem Gas entweichen. Abbildung 2.5 illustriert den entsprechenden Prozess. Die Anregungsfunktion der breiten Emission III verläuft zunächst konstant bis zur Innerschalen Ionisierungsenergie von Sauerstoff, fällt daraufhin auf ein niedrigeres Level

und bleibt weiterhin konstant. Die Intensitätsabnahme lässt sich über die Wechselwirkungsquerschnitte der Prozesse erklären, welche für die Valenzionisation in diesem Energiebereich geringer sind als der Wechselwirkungsquerschnitt der Innerschalenanregung. Wird letztere möglich, reduziert sie die Ereignisrate der Valenzionisation unter der Annahme, dass nahezu 100% der Photonen im nicht transparenten Jets absorbiert werden.

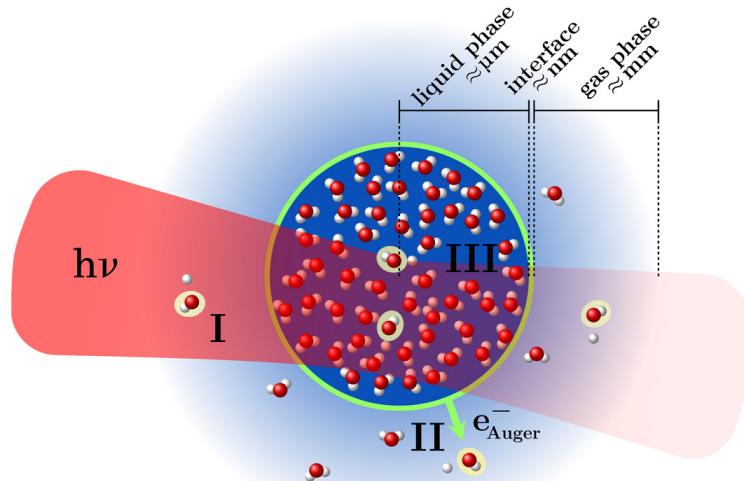


Abb. 2.5.: Illustrierte Zeichnung des Liquid Microjets mit seinen verschiedenen Bereichen und den Prozessen, welche zu den in 2.4 beobachteten Emissionen führen [HOS17].

3. Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel soll zu Beginn die Funktionsweise der Messapparatur vorgestellt werden (Abschnitt 3.1) und anschließend auf Messungen an dieser Apparatur und die verwendete Messelektronik eingegangen werden (Abschnitt 3.2). Anschließend wird die Auswertung der Messungen im Detail erläutert, was Gegenstand des Abschnittes 3.3 ist.

3.1. Funktionsweise des EIFS-Aufbaus

In der Arbeitsgruppe Ehresmann kann die elektronenstoßinduzierte Fluoreszenz von Gasen spektral vermessen werden. Die dafür verwendete EIFS-Apparatur (kurz für elektronenstoßinduzierte Fluoreszenzspektroskopie) wurde über die Jahre in verschiedenen Arbeiten optimiert [Bur11, Ozg11, Han13, Sch13, Ott14, KW14, Blo15]. Nachfolgend soll eine kurze Einführung in die Funktionsweise der EIFS-Messungen und den bisherigen Aufbau gegeben werden. Eine detailliertere Beschreibung kann aus [Bur11, Ozg11, Han13] und [KBS12] entnommen werden.

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der EIFS-Apparatur, welcher aus drei Hauptbestandteilen besteht: der *Fernfokuselektronenquelle*, welche den Elektronenstrahl erzeugt, der *Wechselwirkungskammer*, in der die Elektronen die Gasatome oder -moleküle anregen, und das *Photonenspektrometer*, in welchem die durch Abregung resultierenden Photonen vermessen werden.

Die Elektronen treten durch thermische Emission aus einem stromdurchflossenen Wolframdraht aus, welcher als Kathode dient. Der Draht befindet sich im Inneren einer Anordnung aus drei Wehneltzylinern mit unterschiedlichen Spannungen. Dabei liegen der äußere und innere Zylinder auf gleichem positiven Potential, wohingegen am mittleren Zylinder ein negatives Potential anliegt. Die Wehneltzyliner dienen zur Fokussierung der freien Elektronen. Ein Elektronenstrahl, wie er rot angedeutet in Abbildung 3.1 dargestellt ist, entsteht erst durch das Anlegen einer Hochspannung U_{HV} am Wolframdraht (Kathode). Die negativ geladenen Elektronen werden so zu der geerdeten

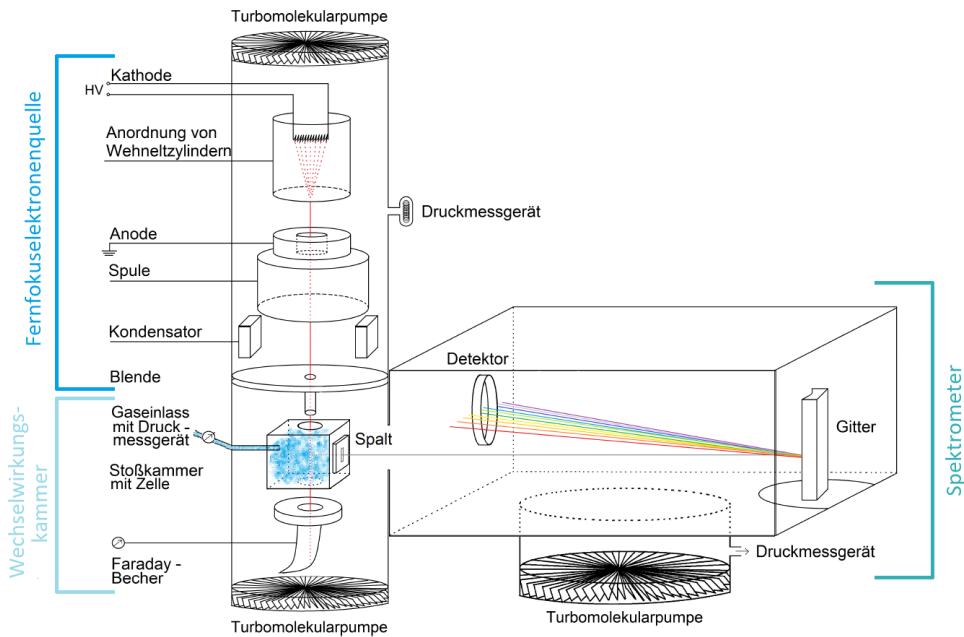


Abb. 3.1.: Schematischer Aufbau der EIFS-Apparatur unterteilt in drei Hauptbestandteile: Fernfokuselektronenquelle, Wechselwirkungskammer und Spektrometer. Rot markiert ist der Weg des Elektronenstrahles, grau das emittierte Fluoreszenzlicht. [Blo15]

Anode beschleunigt. Die kinetische Energie der Elektronen E_{kin} kann als Näherung beschrieben werden durch $E_{kin} = e \cdot U_{HV}$, mit e als Elementarladung der Elektronen, und ist durch die Hochspannung regulierbar.

Der Fokus des Elektronenstrahles liegt im Inneren der Anode. Damit dieser Punkt der maximalen Fokussierung des Strahles zur Messung verwendet werden kann, befindet sich unterhalb der Anode eine magnetische Linse. Diese besteht aus einer Spule und kann den Fokuspunkt in die Wechselwirkungskammer projizieren. Auf dem Weg des Teilchenstrahles in die Kammer passiert dieser einen Kondensator, bevor er durch eine Druckblende in die Kammer gelangt. Die Blende soll das Ultrahochvakuum der Fernfokuselektronenquelle von dem Wechselwirkungsbereich mit deutlich höheren Drücken trennen. Der Kondensator dient dabei als zusätzliche Hilfe, um den Elektronenstrahl mittig durch die mehrere Zentimeter lange Blende zu verschieben, sodass maximal viele Elektronen in dem Wechselwirkungsbereich ankommen.

Nachdem die Elektronen in die Wechselwirkungszelle gelangen, welche in der Mitte der Wechselwirkungskammer sitzt, stoßen sie in der Zelle mit dem gasförmigen Target. Elektronen, die die Zelle durchqueren, werden am unteren Ende von einem Faraday-Becher aufgefangen. Der Faraday-Becher ist mit einem Amperemeter verbunden, welches den an kommenden Elektronenstrom auslesen kann. Bei den Stößen von Elektronen und Gasatomen oder -molekülen kommt es zu einer Anregung der Gasteilchen und

ein Relaxationsmechanismus der Teilchen ist die Emission in Form von Fluoreszenzlicht. Ein Teil des Lichts fällt über einen seitlich an der Zelle angebauten Spalt in das Photonenspektrometer. Das Spektrometer ist ein MCPHERSON 1m Normal Incidence Monochromator (Typ 225), welcher ohne Austrittsspalt betrieben wird. Das emittierte Licht trifft im Spektrometer auf ein sphärisches Reflexionsgitter und wird an diesem dispergiert. Das dispergierte Licht wird schließlich von einem positionssensitiven Detektor aufgezeichnet. Durch Drehung des Gitters gelingt die Aufnahme eines Spektrums des emittierten Lichtes auch in höheren Ordnungen.

Damit dieses Experiment durchgeführt werden kann, wird ein Hochvakuum benötigt, wofür insgesamt drei Turbomolekularpumpen an der Apparatur angebaut sind (jeweils eine an Elektronenquelle, Wechselwirkungskammer und Spektrometer). Die Turbomolekularpumpen sind zusammen mit einer Scrollpumpe verbunden. Der Druck innerhalb der Apparatur wird an verschiedenen Stellen kontrolliert (siehe Abbildung 3.1). Im Bereich der Elektronenquelle dient eine Heißkathode zur Druckmessung, da diese den Elektronenstrahl nicht beeinflusst. An der Wechselwirkungskammer ist eine direkte Druckmessung während des Betriebs nicht möglich, da die vorhandenen Penning-Vakuummeter den Strahl durch ein Magnetfeld stören. Es kann allerdings der Druck des einströmenden Gases über ein kapazitives Vakuummeter gemessen werden. Am Spektrometer kann der Druck über ein Penning-Vakuummeter abgegriffen werden, welches keinen Einfluss auf den Strahl zeigt.

3.2. Messung am EIFS-Aufbau

Zur Durchführung einer EIFS-Messung wird zunächst der Elektronenstrahl der Fernfokuslektronenquelle auf den gemessenen Strom des Faraday-Bechers optimiert. Dafür wird der Strom der Kathode I_D auf maximal 2,1 A justiert und eine Hochspannung an der Kathode U_{HV} angelegt. Daraufhin werden die nachfolgenden Betriebsparameter variiert, sodass der Elektronenstrom am Ampermeter maximal ist:

- x - und y -Position der Kathode
- Spannung des äußeren und inneren Wehneltzylinders U_+
- Spannung des mittleren Wehneltzylinders U_-
- Spulenstrom der magnetischen Linse I_S

- Spannung des Kondensators U_K

Der maximale Elektronenstrom signalisiert, dass der Fokuspunkt des Strahles sich innerhalb des Faraday-Bechers befindet.

Anschließend erfolgt das Fluten der Zelle mit dem Probengas und eine erneute Optimierung der fünf oben aufgezählten Betriebsparameter auf maximales Ereignis am Detektor. Dies bedeutet, dass sich der Fokuspunkt des Elektronenstrahles in der Wechselwirkungszelle befindet.

Um ein Spektrum aufzunehmen, kann das Gitter gedreht und bei jeder Gitterstellung ein Detektorbild aufgenommen werden. Die Drehung hängt dabei von dem verwendeten Gitter und seiner Gitterkonstanten ab. Die einzelnen Detektorbilder können anschließend zu einem Spektrum zusammengefügt werden, worauf im nachfolgenden Abschnitt 3.3 eingegangen wird.

3.2.1. Detektorsystem und Datenaufnahmeanalyse

Nachfolgend soll eine kurze Einführung in das verwendete Detektorsystem gegeben werden, wobei eine detailliertere Beschreibung aus [HSO18] entnommen werden kann.

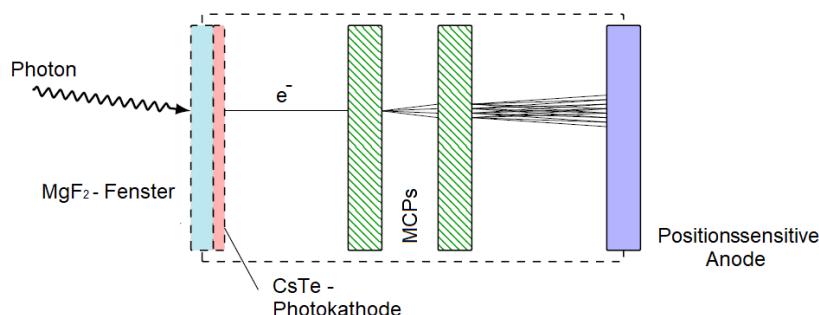


Abb. 3.2.: Schematischer Aufbau des Einzel-Photonen-Detektors bestehend aus einem MgF_2 -Fenster, einer CsTe -Photokathode, zwei MCPs und einer positionssensitiven Anode (nach [HSO18]).

Nur ein Teil des emittierten Fluoreszenzlichts der angeregten Atome oder Moleküle gelangt durch den Spalt in das Photonenspektrometer, wodurch eine effiziente Detektion der Photonen essenziell wird. Deshalb werden in der Arbeitsgruppe Ehresmann sogenannte Einzel-Photonen-Detektoren verwendet. Für die in dieser Arbeit aufgenommenen Messungen wurde ein Detektorsystem, bestehend aus einem Fenster, einer Photokathode, zwei Mikrokanalplatten und einer ortsauf lösenden Anode, verwendet, welches in einem Bereich von 115 nm bis 320 nm sensitiv ist. Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Aufbau des eingesetzten Detektors.

Das Fenster des Detektors besteht aus Magnesiumfluorid (MgF_2) und ist auf der hinteren, vom Spektrometer abgewandten Seite mit einer dünnen Schicht Cäsiumtellurid (CsTe) beschichtet. Das Fenster ermöglicht Vakuumbedingungen innerhalb des Detektors, wodurch sich sowohl die Effizienz der Detektion verbessert, als auch die CsTe -Schicht vor Oxidation an der Atmosphäre geschützt wird. Die CsTe -Schicht dient als Photokathode und muss sehr dünn sein, damit das auf der vorderen Seite ankommende Photon ein Photoelektron herauslöst und dieses auf die gegenüberliegende Seite gelangen kann. Für den selektiven Bereich des Detektors ist das Material des Fensters und der Photokathode entscheidend. Die Transmission des Fensters begrenzt den unteren Wellenlängenbereich der detektierten Photonen, wohingegen die Austrittsarbeit des Photokathodenmaterials die obere Grenze des Wellenlängenbereiches definiert.

Wird ein Photoelektron frei, trifft dieses auf die Mikrokanalplatten [Wiz79] (abgekürzt mit MCP, englisch für *Microchannel plate*). Die MCPs sind aufgebaut aus Kanälen mit einem Durchmesser zwischen 10-100 μm und einem Aspektverhältnis (Länge zu Durchmesser-Verhältnis) zwischen 40 und 100. Die Kanäle sind um einen Winkel von etwa 15° zur Plattenoberfläche geneigt und in einer Dichte von etwa 10^6 Kanäle pro cm^2 nebeneinander auf einer Platte angeordnet. Die Platten sind außerdem mit einem leitenden Material beschichtet. Wird nun eine Potentialdifferenz zwischen der Plattenober- und unterseite angelegt, wird das ankommende Photoelektron im Kanal beschleunigt und löst aus den Kanalwänden mehrere Sekundärelektronen heraus. So entsteht schließlich ein Elektronenschauer und damit eine Verstärkung von bis zu 10^4 des primären Photoelektrons. In dem verwendeten Detektor sind zwei MCPs hintereinander angeordnet, wodurch es insgesamt zu einer Verstärkung von etwa 10^6 kommt. Am Ende gelangt der Elektronenschauer als Spannungspuls auf die Anode, wobei die Ortsinformation des Photons mit einer Präzision von bis zu 50 μm ([Sch13]) erhalten bleibt.

Die Anode ist eine hexagonale *Delay Line*-Anode, welche in Abbildung 3.3 schematisch zu sehen ist. Sie ist aufgebaut aus drei Drahtebenen U , V und W , die um 60° zueinander gedreht sind. Kommt nun der Spannungspuls an, können aus den verschiedenen Zeiten, in denen der Puls die Punkte U_1 , U_2 , V_1 , V_2 , W_1 und W_2 (Abbildung 3.3) erreicht, die Zeitdifferenzen u , v und w errechnet werden über [Sch13]:

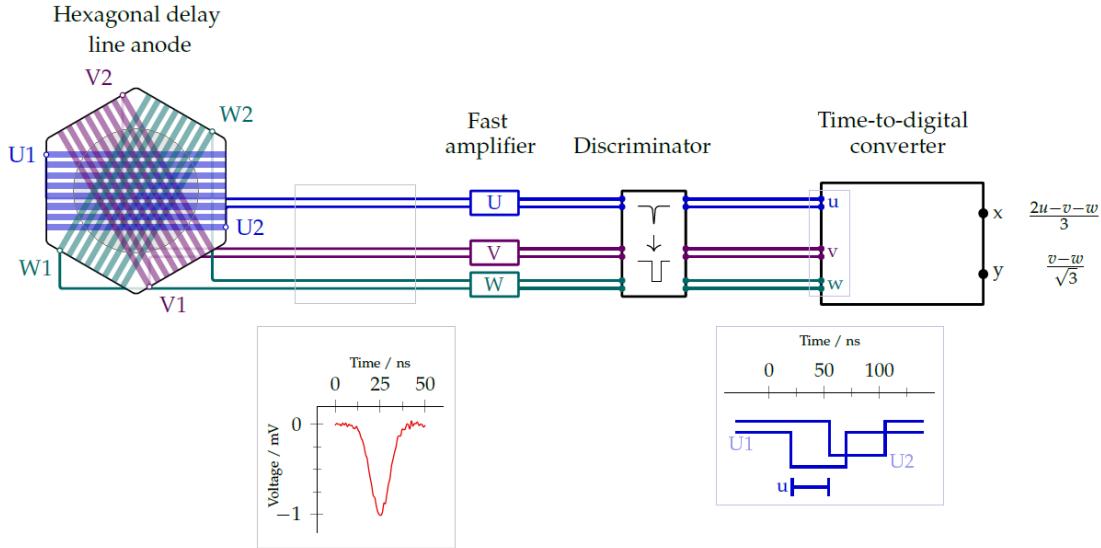


Abb. 3.3.: Funktionsprinzip der verwendeten *Delay Line*-Anode mit Signalverarbeitung: Die Signalposition wird über die zeitliche Verzögerung berechnet, mit der das Signal an den Punkten U₁, U₂, V₁, V₂, W₁ und W₂ ankommt. Dafür wird das Signal durch einen Verstärker und einen CFD verarbeitet, bevor es in den TDC gelangt (nach [HSO18]).

$$u = U_1 - U_2,$$

$$v = V_1 - V_2,$$

$$w = W_1 - W_2.$$

Aus den Zeitdifferenzen können weiter die *x*- und *y*-Werte der Auftreffposition ermittelt werden:

$$x = \frac{2u - v - w}{3},$$

$$y = \frac{v - w}{\sqrt{3}}.$$

Für die Signalverarbeitung bedeutet dies, dass der Spannungspuls über insgesamt sechs Ortskanäle von der Anode über Verstärker in CFDs (englisch für *Constant fraction discriminator*) gelangt und dort zu Rechteckpulsen verarbeitet wird. Vom CFD aus wird das Signal in den TDC (englisch für *Time-to-digital converter*) weitergeleitet und kommt danach am Computer an, wo aus den Zeiten *u*, *v* und *w* schließlich *x*

und y erhalten wird. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich dieser *Delay Line*-Detektor verwendet.

3.3. Auswertung der EIFS-Messungen

Die Messdaten bei einer Gitterstellung werden als Detektorbild über das PYTHON-Programm *Metro* ([Sch18]) aufgenommen. Ein solches Detektorbild ist in Abbildung 3.4 zu sehen und teilt sich in 512 mal 512 Kanäle auf. Als grauer Kreis ist hier der tatsächliche Detektionsbereich des Detektors markiert. Dieser stellt ein 2D-Histogramm aller aufgenommenen Ereignisse dar, wobei über die Farbe auf die Intensität der Spektrallinie geschlossen werden kann. Das x -Spektrum oberhalb des Detektorbildes stellt eine Aufsummierung aller Intensitäten für einen x -Wert dar, analoges gilt für das y -Spektrum am rechten Rand des Detektorbildes.

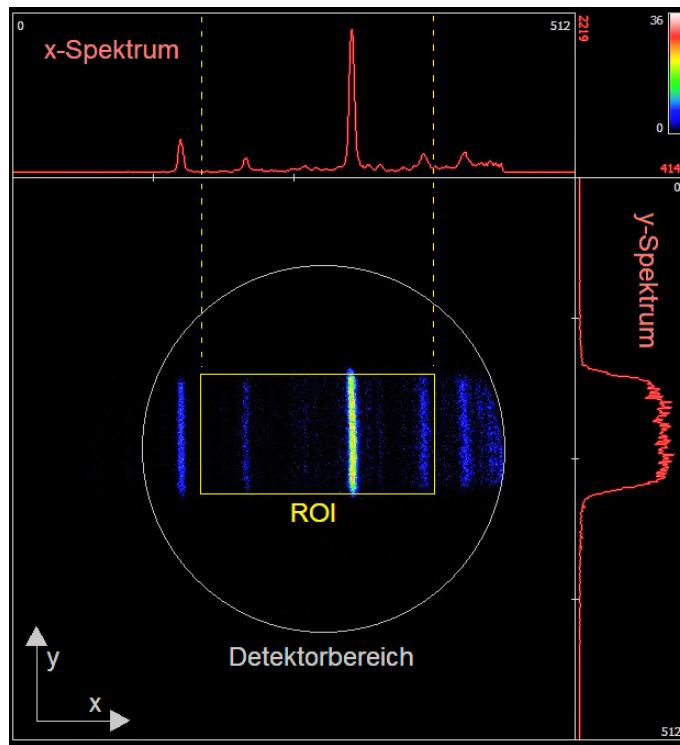


Abb. 3.4.: Beispielhaftes Detektorbild von *Metro*. Grau gekennzeichnet ist der eigentliche Bereich des Detektors, rot ist das x - oder y -Spektrum und gelb die ROI (*Region of interest*).

Die Auswertung des jeweiligen Spektrums erfolgt über ein MATLAB-Skript, welches in [Ott14] detaillierter beschrieben ist. Dabei wird für die Auswertung immer entweder das x -Spektrum oder das y -Spektrum betrachtet.

In dem MATLAB-Skript erfolgt zunächst eine Zeit- und Drucknormierung für jedes aufgenommene Detektorbild. Daraufhin kann ein sogenannter Interessensbereich, nachfolgend als ROI (englisch für *Region of interest*) bezeichnet, ausgewählt werden, welche für jede Messreihe von Detektorbildern gleich bleibt. Abbildung 3.4 zeigt eine solche ROI (gelbes Rechteck). Die ROI wählt den Bereich des Detektorbildes aus, der für das Summenspektrum verwendet wird. Dies bedeutet, dass von dem x -Spektrum des Beispieldetektorbildes nur der spektrale Abschnitt innerhalb der gelb-gestrichelten Linien für das Summenspektrum verwendet wird. Durch die Verwendung der ROI kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden und mögliche Artefakte durch Verzerrungen in den Randbereichen des Detektors verhindert werden. Alle spektralen Abschnitte der ROI einer Messreihe werden anschließend mit einer konstanten Verschiebung d an Kanälen zu einem Summenspektrum zusammengefügt. Ein solches Summenspektrum ist in Abbildung 3.5 mit Intensität über Wellenlängen aufgetragen. Danach wird die Überlappung der benachbarten Bereiche entfernt und zuletzt das erhaltene Spektrum über bekannte Spektrallinien auf der Wellenlängenachse kalibriert. In dem nachfolgenden Kapitel werden zu den Spektren jeweils die konstante Verschiebung d in Kanälen, die x - und y - Werte der ROI und die Kalibrierungsfunktion angegeben.

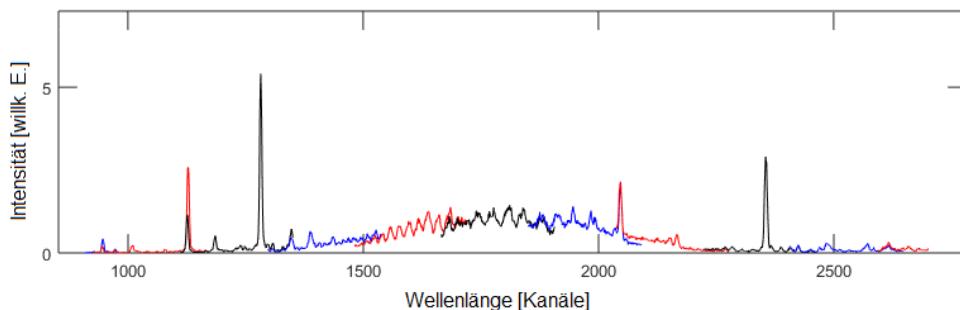


Abb. 3.5.: Beispielhaftes Summenspektrum zusammengesetzt mit einer konstanten Verschiebung d der einzelnen Detektorbilder, welche durch die unterschiedlichen Farben dargestellt werden.

4. Neudesign der EIFS-Apparatur

Um die Fluoreszenz von Flüssigkeitsstrahlen nach der Anregung durch Stöße mit energiereichen Elektronen untersuchen zu können, waren wesentliche Änderungen und Neu entwicklungen am bisherigen Aufbau nötig. Neben dem Design und Bau von Modulen, die speziell für die Vermessung von Flüssigkeiten benötigt werden und Gegenstand von Kapitel 5 sind, wurde auch der Aufbau zur Messung der elektronenstoßinduzierten Fluoreszenzspektroskopie grundlegend überarbeitet. Diese Änderungen werden in Abschnitt 4.1 vorgestellt. Abschnitt 4.2 handelt von der anschließenden Inbetriebnahme der neuen EIFS-Apparatur mit einem bekannten gasförmigen Target. Über die bereits bekannten Spektren kann so eine Aussage über die Funktionsfähigkeit des Aufbaus nach dem grundlegenden Umbau getroffen werden.

4.1. Technisches Neudesign des Aufbaues

Bei dem Neudesign der EIFS-Apparatur handelt es sich nicht um einen kompletten Neu aufbau des bestehenden Experiments, da sowohl das Spektrometer als auch die Fern fokus elektronenquelle weitestgehend unverändert bleiben. Dennoch wurde die Elektronenquelle im Zuge der Änderungsarbeiten auseinander genommen und anschließend in den Ausgangszustand zurück versetzt. Optimiert wurden dagegen das Gestell der Apparatur, die Wechselwirkungskammer, die Halterung der Kammer und der Faraday Becher. Abbildung 4.1 zeigt die EIFS-Apparatur vor Beginn des Umbaus.

Gestell Das Gestell war eine der zentralen Änderungen der EIFS-Apparatur, da zum einen die Arbeitshöhe des Gestelles unvorteilhaft hoch war und so verschiedene Arbeiten, wie den Wechsel des Reflexionsgitters im Spektrometer, erschwerte. Zum anderen begrenzte das alte Gestell den Platz für Anbauten und Erweiterungen der Apparatur an der Wechselwirkungskammer. Für die Flüssigkeitsstrahlexperimente werden an der Kammer beispielsweise für den Jeteinlass ein Manipulatorsystem und für den Jetauslass ein Catchersystem benötigt, auf welche im nachfolgenden Kapitel eingegangen wird.

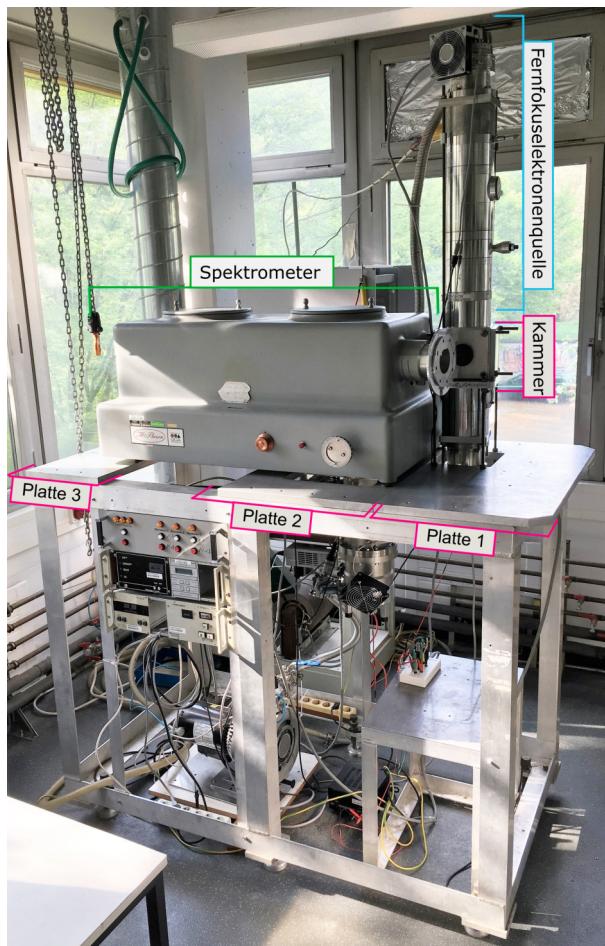


Abb. 4.1.: Foto des bisherigen Aufbaus der EIFS-Apparatur ohne Detektor. Gekennzeichnet sind die Fernfokuselektronenquelle, die Wechselwirkungskammer, das Spektrometer und drei zum Gestell gehörende Platten.

Das neu konstruierte Gestell besteht aus einzelnen MINITEC-Profilen und ist als technische Zeichnung in Abbildung 4.2 zu sehen. Ein Vorteil der MINITEC-Profile ist ihre Modularität und die damit gegebene Flexibilität des Gestells im Bezug auf Anbaumöglichkeiten, wie das Manipulator- und Catchersystem. Um dies weiter zu unterstützen, besitzt der vordere Bereich des Gestells ein niedrigeres Niveau und bietet so möglichst viel Raum für die Anbauten, ohne dass diese durch das Gestell behindert werden.

Mit einer Höhe von 80 cm am höchsten Punkt liegt das neue Gestell fast 50 cm niedriger als das ursprüngliche Gestell und ist damit wesentlich ergonomischer. Da das Spektrometer über die in Abb. 4.1 gezeigte Platte 2 mit einer Turbomolekularpumpe verbunden ist, wurde das neue Gestell so konzipiert, dass die Platten 2 und 3 weiterhin verwendet werden können. In dem neuen Gestell können wieder, wie auch in dem alten, die Elektronik-Racks der Pumpensteuergeräte und der Druckmessgeräte direkt eingebaut werden.

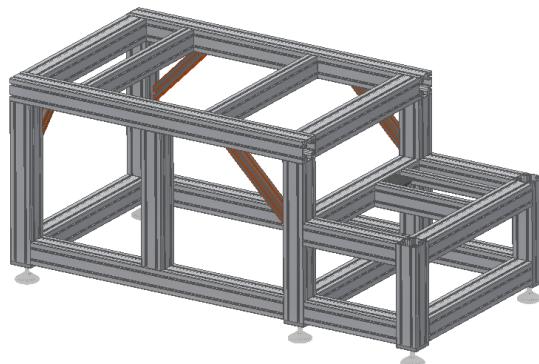


Abb. 4.2.: Technische Zeichnung des neuen Gestells.

Wechselwirkungskammer Als nächstes wurde die Wechselwirkungskammer optimiert, da die bisherige den neuen Anforderungen nicht stand halten konnte. Als Kammer diente zuvor ein Würfel mit sechs Flanschen eines eigenentwickelten Flanschsystems und einer Kantenlänge von 160 mm (siehe Abbildung 4.1). Drei Anschlüsse der Kammer waren aufbaubedingt für das Spektrometer, den Elektronenstrahleingang und -ausgang belegt. Die linke, zum Detektor zeigende, Seite der Kammer konnte zudem aus Platzgründen nur für ein Fenster oder Blindflansch genutzt werden, wodurch für Anbauten zwei freie Seiten vorhanden blieben.

Die neu konstruierte Wechselwirkungskammer hat ebenfalls einen Würfel als Grundform, mit einer Kantenlänge von 230 mm. Als Material der Kammer wurde Aluminium gewählt, was sie bedeutend leichter macht als beispielsweise Edelstahl und die benötigten Vakuumanforderungen gewährleistet. Sie ist mit CF-Flanschen ausgestattet und in den Abbildungen 4.3 und 4.4 als technische Zeichnung aus verschiedenen Perspektiven dargestellt. Der Wechsel des Flanschsystems auf das CF-System hat zum einen den Vorteil von besseren Vakuumbedingungen. Zum anderen kann so auf eine Vielzahl von Komponenten zurückgegriffen werden, da es sich bei dem CF-System um ein Standard Vakuumflanschsystem handelt.

Die neue Wechselwirkungskammer besitzt auf der vorderen, der linken und rechten Seite jeweils einen CF-150 Flansch. Bei der Vorderseite ist der 150 mm Innendurchmesser des CF-Flansches bis zur Rückseite der Kammer durchgezogen, wodurch der Innenraum der Kammer möglichst groß gehalten wird. Dies soll die Arbeiten innerhalb der Kammer erleichtern. Auf der abgewandten Seite der Wechselwirkungskammer (Rückseite) ist als einzige Ausnahme vom CF-System ein spezieller Flansch passend für das Flanschsystem des MCPHERSON Spektrometers (siehe Abbildung 4.3) konstruiert worden. Für die Fluoreszenzmessungen von Gasen kann weiterhin die vorhandene Targetzelle mit Halterung oder eine für die Jetexperimente konstruierte Spalthalterung

an die Innenseite der Rückseite angebaut werden (blaue Kreuze in Abbildung 4.4). Die zum Spektrometer liegende Seite der Rückseite ist etwas eingelassen (siehe Abbildung 4.3(b)), sodass der Spalt über der Halterung im Fokus sitzt. Der Abstand zwischen Wechselwirkungspunkt (Mittelpunkt der Kammer) und Spalt liegt bei der neuen Kammer analog zur alten Kammer bei 20,5 mm.

Auf der Ober- wie Unterseite der Kammer wurde jeweils ein CF-100 Flansch mit zusätzlichen Anschlüssen für das alte, eigenentwickelte Flanschsystems konstruiert (schwarze Kreuze in Abbildung 4.4). Der Anschluss an die eigenentwickelten Flansche wird benötigt, da die Fernfokuselektronenquelle weiterhin aus diesem System aufgebaut bleibt. Um die Möglichkeiten und die Flexibilität für Erweiterungen zu optimieren, sind acht zusätzliche CF-40 Flansche an den Ecken des Würfels konstruiert worden, deren Mittelpunktachsen durch den Wechselwirkungspunkt der Kammer laufen.

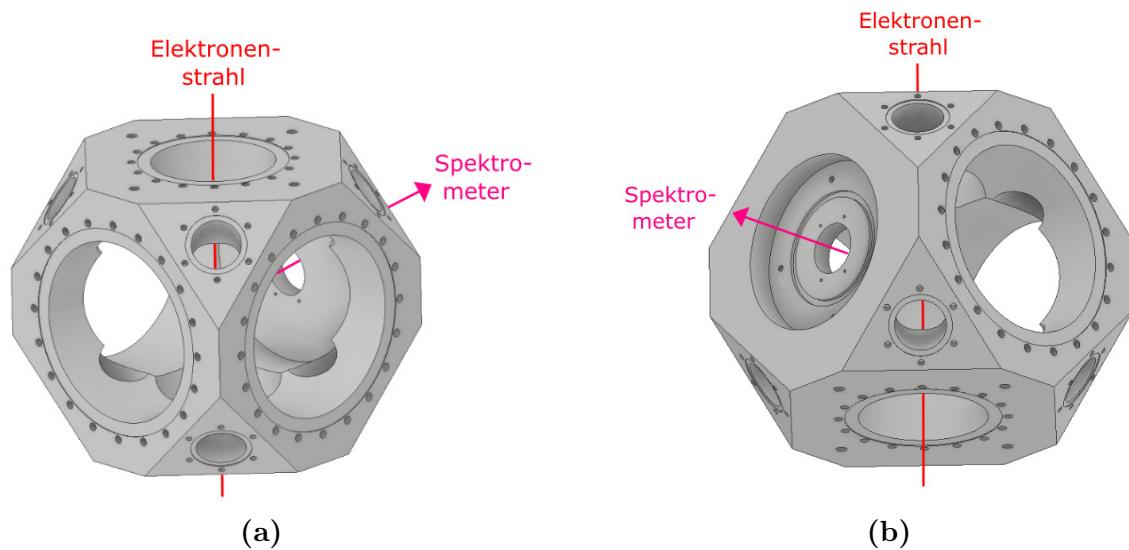


Abb. 4.3.: Technische Zeichnung der Wechselwirkungskammer aus verschiedenen Perspektiven.

Bei der neuen Kammer sind drei Anschlüsse permanent mit dem Spektrometer, der Elektronenquelle und dem Faraday-Becher verbunden. An dem rechten CF-150 Flansch wird zudem die Turbomolekularpumpe montiert, welche zuvor mit dem Faraday-Becher an der Unterseite der Kammer angeordnet war. Die Pumpe wurde versetzt, damit keine Flüssigkeit bei den Flüssigkeitsstrahlexperimenten in die Pumpe tropfen kann. An die linke Seite der Kammer kann wieder entweder ein Fenster oder Blindflansch angebaut werden. Damit bleiben bei der neuen Wechselwirkungskammer ein CF-150 Flansch (Vorderseite) und insgesamt acht CF-40 Flansche für Erweiterungen der Apparatur zur freien Verfügung.

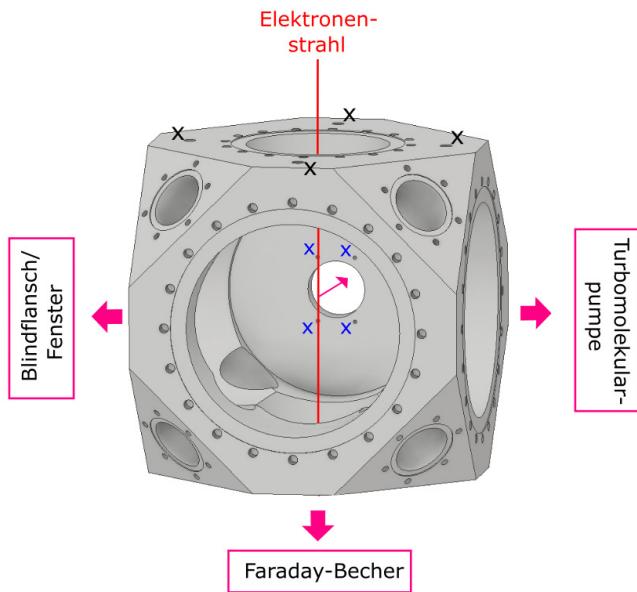


Abb. 4.4.: Technische Zeichnung der Wechselwirkungskammer mit Übersicht der Flanschbelegung. Die blauen Kreuze kennzeichnen den Anschluss für die Targetzellen- beziehungsweise die Spalthalterung und die schwarzen Kreuze den Anschluss für das alte, eigenentwickelte Flanschsystem.

Halterung der Wechselwirkungskammer Mit der neuen Wechselwirkungskammer ist ebenfalls eine neue Halterung der Kammer und der darauf sitzenden Elektronenquelle nötig. Bei dem bisherigen Aufbau erfolgte, neben der Befestigung am Spektrometerflansch, die Unterstützung über Gewindestangen, welche fest auf der Platte 1 (siehe Abbildung 4.1) befestigt wurden.

Bei der neuen Kammer dienen ebenfalls Gewindestangen zur Unterstützung, welche in speziell angefertigten Profilplatten (gezeigt in Abbildung 4.5) enden. Die Profilplatten können in den MINTEC-Profilen an beliebigen Positionen befestigt werden. Somit kann die Position der gesamten Kammer im Bezug zum Spektrometer verändert werden, wodurch der Fokuspunkt innerhalb der Kammer verschoben wird. Hiermit ist eine gewisse Flexibilität für zukünftige Messungen gegeben.

Faraday-Becher Im Zuge des Umbaus wurde auch der Faraday-Becher optimiert, da dieser zuvor fest an einer Position gehalten war. Dies ist bei Flüssigkeitsstrahlexperimenten unvorteilhaft, da beim Starten und Stoppen des Jets Flüssigkeit in den Becher gelangen und zu Änderungen im gemessenen Strom führen kann. Außerdem war der vorherige Becher deutlich größer, auch weil dieser etwa 15 mm Abstand zum Wechselwirkungspunkt aufwies.

Als neuer Faraday-Becher dient ein bereits vorhandener Becher. Dieser wird an ei-

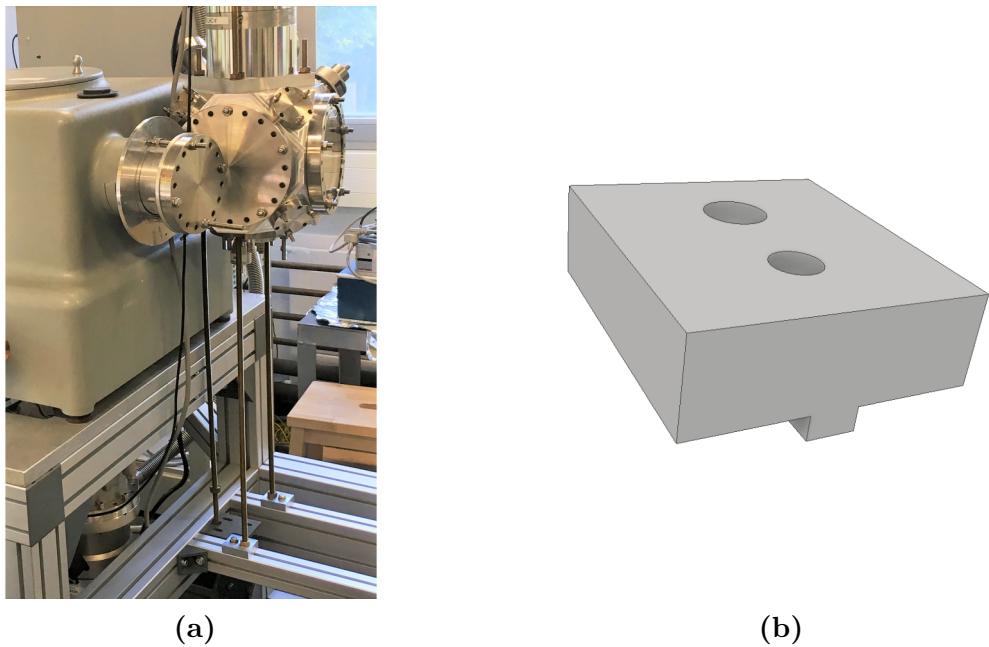


Abb. 4.5.: (a) Hallterung der Wechselwirkungskammer über Gewindestangen und Profilplatten. (b) Technische Zeichnung der Profilplatte.

ner CF-16 Drehdurchführung gehaltert (Abbildung 4.6) und kann um diese gedreht werden, sodass der Becher beim Starten und Stoppen des Jets aus dem betreffenden Bereich gefahren werden kann. Die Halterung zwischen dem Faraday-Becher und der Drehdurchführung wurde neu konstruiert. Sie kann auf eine beliebige Höhe über eine Befestigungsmutter justiert werden. Bei den Flüssigkeitsstrahlexperimenten beträgt der Abstand zwischen Becher und Wechselwirkungspunkt etwa 22 mm, wohingegen er bei den Gasexperimenten bei etwa 40 mm liegt, bedingt durch die Verwendung einer Targetzelle.

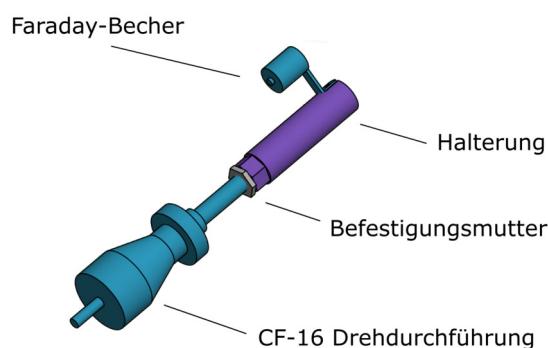


Abb. 4.6.: Technische Zeichnung des Faraday-Bechers mit Drehdurchführung, Halterung und Befestigungsmutter.

Die Abbildung 4.7(a) zeigt abschließend die neu konstruierte EIFS-Apparatur mit neuem Gestell, Wechselwirkungskammer, deren Halterung und Faraday-Becher. Letzterer ist zusätzlich in Abbildung 4.7(b) vergrößert abgebildet. Detaillierte technische Zeichnungen aller vorgestellten Elemente befinden sich zudem im Anhang.

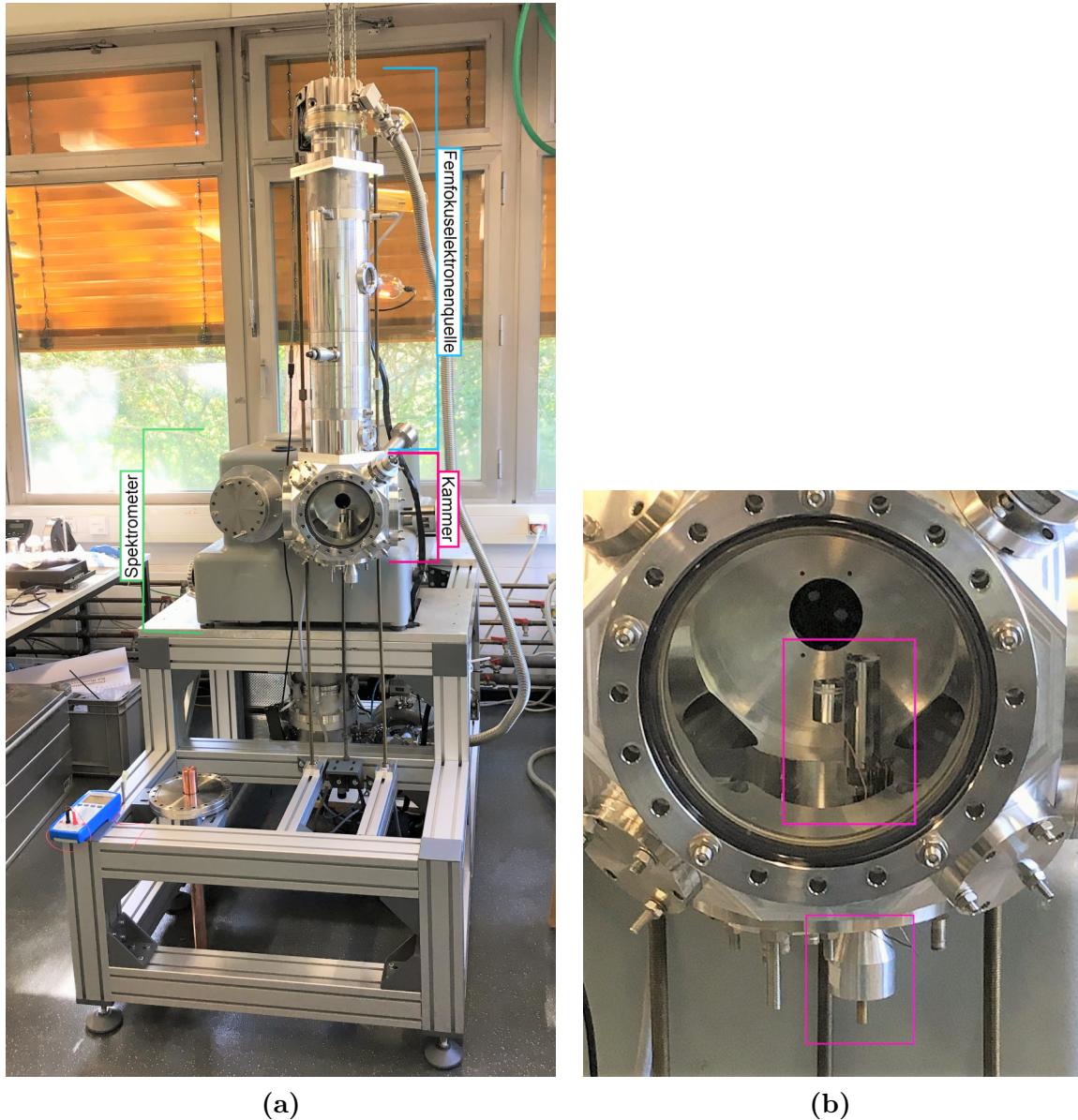


Abb. 4.7.: (a) Neu konstruierte EIFS-Apparatur, ohne Turbomolekularpumpe an der Wechselwirkungskammer. (b) Zoom in die Wechselwirkungskammer mit markiertem Faraday-Becher und Drehdurchführungs.

4.2. Inbetriebnahme der EIFS-Apparatur mit gasförmigen Targets

Um die Funktionsfähigkeit des Aufbaus nach dem Umbau untersuchen zu können, wurde die Elektronenquelle in Betrieb genommen und Messungen mit Luft und gasförmigem Wasser als Target durchgeführt. Für die Fluoreszenzmessung mit gasförmigen Targets wurde zunächst die bereits vorhandene Targetzelle ([Blo15]) mit Spalt in die Kammer eingebaut (Abbildung 4.8(a)) und anschließend der Gaseinlass montiert (Abbildung 4.8(b)). Letzterer besteht aus einer Durchführung in die Kammer, einem Manometer, einem Nadelventil zur Regulierung der einströmenden Gasmenge und dem Targetreservoir. An dieses Reservoir kann anstelle einer Gasquelle auch ein Glasgefäß mit der jeweiligen Targetsustanz als Flüssigkeit angebracht werden. Die Teilchen der Flüssigkeit können dann evaporieren und gelangen als Gas über den Einlass in die Targetzelle.

Für die erste Inbetriebnahme wurde Luft als Target verwendet. Anschließend erfolgte eine Messung an gasförmigem Wasser, wobei das Wasser zuvor zum Ausgasen mehrfach eingefroren und aufgetaut wurde.

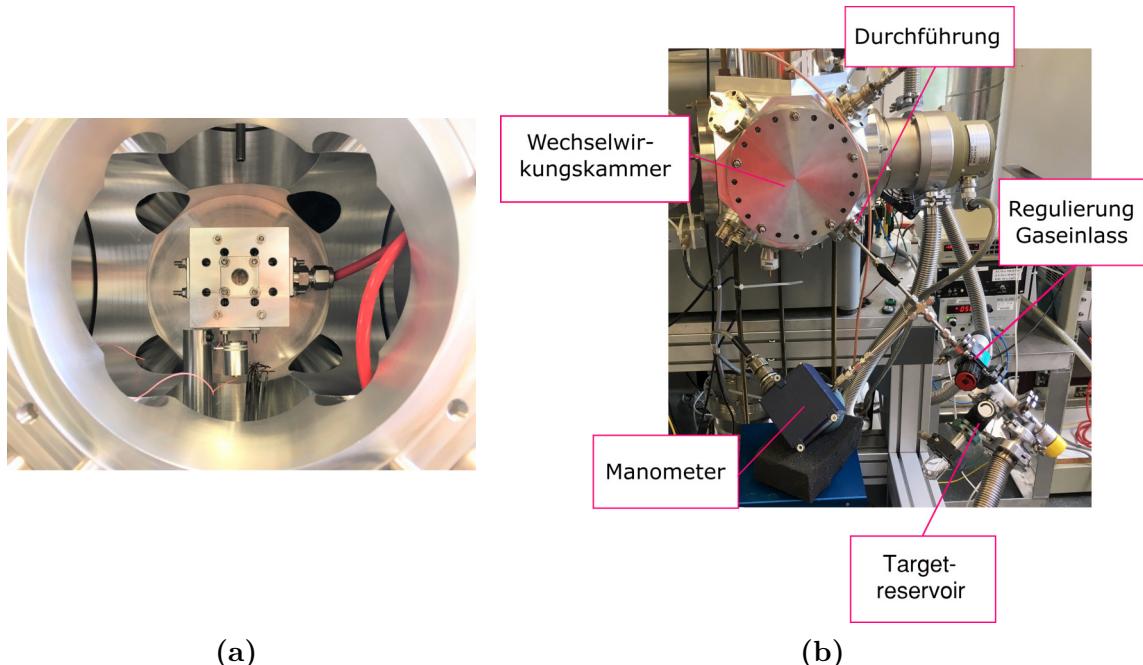


Abb. 4.8.: (a) Targetzelle und Faraday-Becher eingebaut in der Wechselwirkungskammer. (b) Gaseinlass angebaut an der Wechselwirkungskammer.

Für alle gezeigten Messungen wurde der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte Detektor mit einem spektralen Detektionsbereich von 115 - 320 nm verwendet. Als Reflexionsgitter

diente ein Aluminium-beschichtetes Gitter mit 600 Linien pro Millimeter und einer Blaze-Wellenlänge von 300 nm. Die Breite des in der Targetzelle montierten Spalts betrug 500 µm.

Betriebsparameter	
Wehneltspannung U_+	130 V
Wehneltspannung U_-	-4,60 V
Spulenstrom I_S	1,37 A
Kondensatorspannung U_K	60 V
Hochspannung U_{HV}	2 kV
Drahtstrom I_D	2,1 A
x -Position der Kathode	9,00
y -Position der Kathode	8,15

Tab. 4.1.: Auf Ereignisrate am Detektor optimierte Betriebsparameter der Elektronenquelle während der Fluoreszenzmessung mit Luft.

Drücke während der Messung	
Druck in Elektronenquelle	$3,9 \cdot 10^{-7}$ mbar
Druck im Spektrometer	$3,6 \cdot 10^{-6}$ mbar
Gasdruck am Gaseinlass	$9,2 \cdot 10^{-2}$ mbar

Tab. 4.2.: Gemessene Drücke während der Fluoreszenzmessung mit Luft.

4.2.1. Auswertung des Luftspektrums

Für die elektronenstoßinduzierte Fluoreszenzmessung mit Luft als gasförmiges Target wurde zunächst die Elektronenquelle auf maximale Ereignisrate am Detektor optimiert. Die optimierten Betriebsparameter sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Der Elektronenstrom am Faraday-Becher lag während der Messung bei etwa 100 µA und die Drücke innerhalb der Apparatur sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Bei diesen Einstellungen und einem konstanten Druck am Gaseinlass wurde ein Fluoreszenzspektrum mit Luft aufgenommen und für die Auswertung des Spektrums die nachfolgende ROI (x_1, x_2, y_1, y_2) und Verschiebung d gewählt:

$$\begin{aligned} x_1 &= 140 \text{ Kanäle} & x_2 &= 380 \text{ Kanäle} \\ y_1 &= 170 \text{ Kanäle} & y_2 &= 290 \text{ Kanäle} \end{aligned}$$

$$d = 186 \text{ Kanäle}$$

Die Kalibrierung der Wellenlängenachse des so zusammengesetzten Spektrums erfolgte in ORIGIN über die durch einen grauen Pfeil markierten Spektrallinien in Abbildung 4.9 und der Nullten Ordnung mit der Gauß-Anpassung

$$f(x) = y_0 + Ae^{-0,5\left(\frac{x-x_0}{w}\right)^2}.$$

Diese ist in Abbildung .11 im Anhang mit Kalibrierungsgerade zu sehen.

Das aufgenommene Fluoreszenzspektrum mit Luft nach Stoßanregung mit 2 keV Elektronen ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Der gelb eingefärbte Teil des Luftspeektrums gibt den Bereich wieder, welcher außerhalb der Detektorsensitivität liegt.

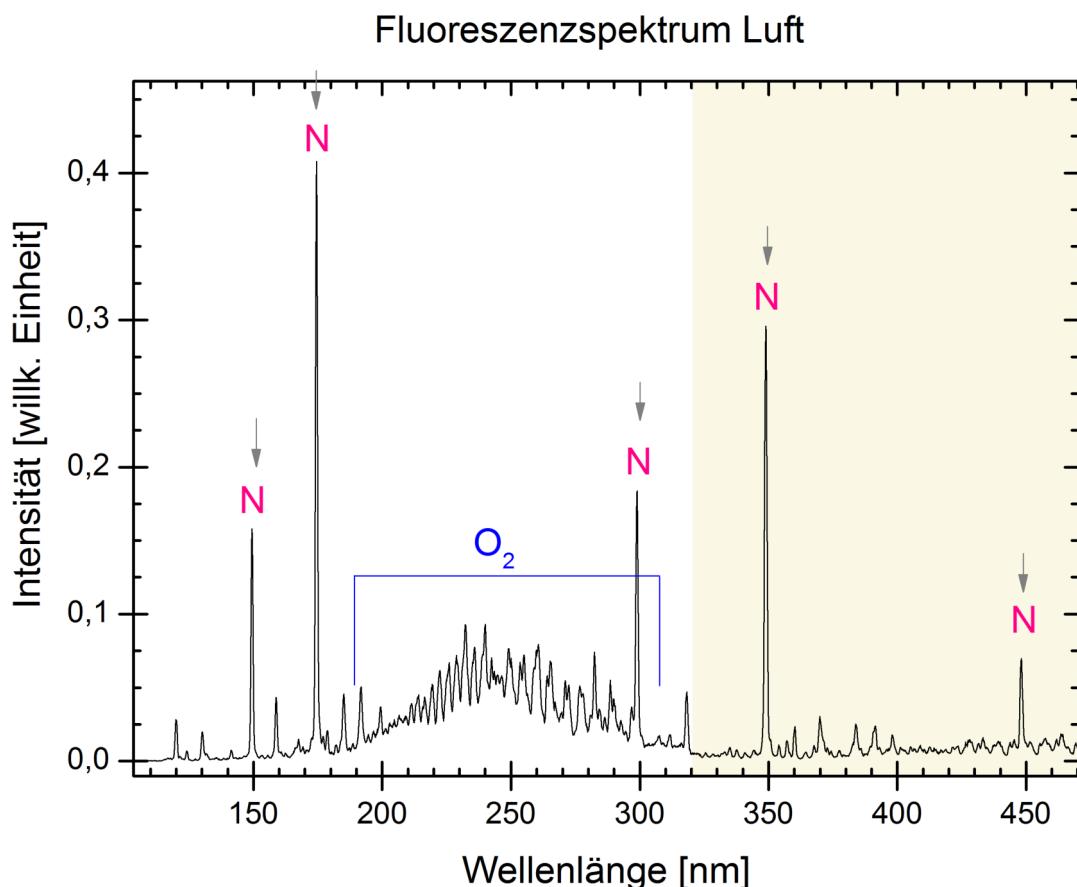


Abb. 4.9.: Fluoreszenzspektrum von Luft nach Stoßanregung mit 2 keV Elektronen. In magenta markiert sind die atomaren, in blau markiert die molekularen Spezies der jeweiligen Emissionsstruktur. Die grauen Pfeile kennzeichnen die zur Kalibrierung verwendeten Linien, gelb eingefärbt ist der Bereich außerhalb der Detektorsensitivität.

Das Spektrum zeigt zwei $3s \rightarrow 2p$ Übergänge von neutralem, atomarem Stickstoff bei 149,47 nm und 174,27 nm in erster bis dritter Ordnung [KRR18], sowie eine Molekülbandenstruktur von O_2^+ zwischen etwa 190 - 315 nm [Kni12]. Es wurden hierbei nur Übergänge mit einer Intensität größer als 12,5% zugeordnet. Das Luftspektrum weist somit klar die zu erwartenden Spezies auf, wodurch die Funktionsfähigkeit der EIFS-Apparatur erfolgreich bestätigt werden kann.

Für eine optimale Auflösung ist zudem eine Detektorfokussierung sinnvoll. Dafür wird der Abstand zwischen Detektor und Gitter variiert und jeweils die Emission von Luft in Nullter Ordnung aufgenommen. Die daraus erhaltene Halbwertsbreite w_B (mit $w_B = 2\sqrt{2\ln 2}w$) ist in Abhängigkeit des Abstandes des Detektors zum Austrittsflansch des Spektrometers in Abbildung 4.10 aufgetragen und mit $f(x) = ax^2 + bx + c$ angepasst. Es ergibt sich ein optimaler Abstand des Detektors zum Spektrometer von 78,0 mm, mit welchem eine Halbwertsbreite von 0,9 nm für die Nullte Ordnung erreicht wurde. Alle nachfolgenden Messungen werden bei diesem Abstand durchgeführt. Das bereits aufgenommene Luftspektrum wurde bei einem Abstand von 77,3 mm gemessen, was zu einer für das Spektrum vernachlässigbaren Verbreitung führte.

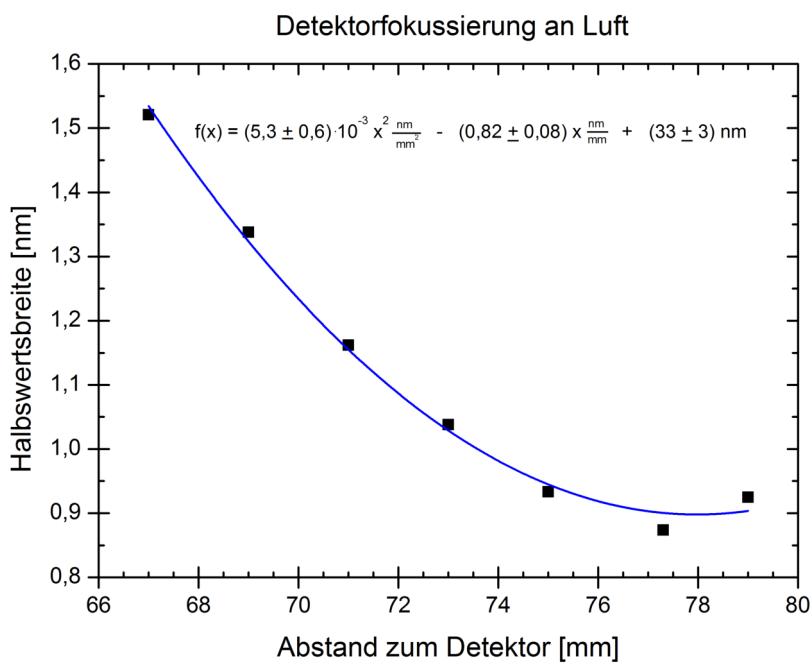


Abb. 4.10.: Halbwertsbreiten der Nullten Ordnung in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Detektor und Spektrometerflansch (schwarze Quadrate). Diese wurden mit Hilfe eines Polynoms zweiten Grades angepasst (blaue Linie), dessen Funktion mit Fitparametern und Unsicherheiten angegeben ist.

Betriebsparameter	
Wehneltspannung U_+	125 V
Wehneltspannung U_-	-7,36 V
Spulenstrom I_S	1,36 A
Kondensatorspannung U_K	56 V
Hochspannung U_{HV}	2 kV
Drahtstrom I_D	2,1 A
x -Position der Kathode	9,00
y -Position der Kathode	8,15

Tab. 4.3.: Auf Ereignisrate am Detektor optimierte Betriebsparameter während der Fluoreszenzmessung mit gasförmigem Wasser.

Drücke während der Messung	
Druck in Elektronenquelle	$4,4 \cdot 10^{-7}$ mbar
Druck im Spektrometer	$3,1 \cdot 10^{-5}$ mbar
Gasdruck am Gaseinlass	0,76 - 0,78 mbar

Tab. 4.4.: Gemessene Drücke während der Fluoreszenzmessung mit gasförmigem Wasser.

4.2.2. Auswertung des Spektrums von gasförmigem Wasser

Als Referenz für die nachfolgenden Wasserstrahlexperimente wird zusätzlich ein Fluoreszenzspektrum von gasförmigem Wasser nach Elektronenstoßanregung aufgenommen. Hierfür wurde nach dem Targetwechsel etwa 1 h gewartet und anhand einer auf dem Detektorbild verschwindenden Spektrallinie von Luft sicher gestellt, dass sich ausschließlich gasförmiges Wasser in der Targetzelle befindet. Diese Fluoreszenzmessung wurde analog zur Messung des Luftspektrums aufgenommen. Der Elektronenstrom im Faraday-Becher lag bei etwa 70 μ A. Die auf Ereignisrate optimierten Betriebsparameter der Elektronenquelle und die Drücke während der Messung sind in Tabelle 4.3 und 4.4 aufgelistet. Für die ROI (x_1, x_2, y_1, y_2) und die Verschiebung d wurden gewählt:

$$x_1 = 140 \text{ Kanäle} \quad x_2 = 380 \text{ Kanäle}$$

$$y_1 = 180 \text{ Kanäle} \quad y_2 = 290 \text{ Kanäle}$$

$$d = 186 \text{ Kanäle}$$

Die zusammengesetzten Teilspektren wurden anschließend über die Nullte Ordnung und Lyman α in erster bis dritter Ordnung analog zum Luftspektrum auf der Wellenlängenachse kalibriert. Die Kalibrierungsgerade ist in Abbildung .12 im Anhang zu sehen. Das erhaltene Fluoreszenzspektrum von gasförmigem Wasser nach Anregung mit

2 keV Elektronen ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Spektrallinien und -banden ab einer relativen Intensität von 1,4% konnten den verschiedenen Fragmenten von Wasser zugeordnet werden und sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Im Spektrum zeigen sich die Emissionsbanden des A→X Übergangs vom Hydroxylradikal bei 280 und 310 nm, welche ebenfalls nach Photonenanregung durch Synchrotronstrahlung am flüssigen Wasser beobachtet wurden (Emission II in [HOS17]). Die beiden Spektrallinien des 3d→3p Übergangs von O⁺ um 237 nm (Emission I in [HOS17]) wurden dagegen nicht beobachtet. Eine möglicher Erklärungsansatz hierfür könnte in den unterschiedlichen Anregungsarten (Elektronenstoß und Photonenstoß) liegen, wodurch die Übergänge verschieden wahrscheinlich angeregt und somit beobachtbar sind.

Eine weitere Besonderheit im Spektrum zeigt sich bei der Emissionsstruktur um 349 nm, markiert durch einen grünen Pfeil in Abbildung 4.11. Die spektrale Geometrie dieser Emissionsstruktur ist im Detektorbild der Messung zu sehen (Abbildung 4.12(a)). Diese punktförmige Struktur lässt auf eine Reflexion schließen. Das analoge Detektorbild der Fluoreszenzmessung mit Luft weist keine solche Reflexion auf, dafür aber eine Spektrallinie von neutralem Stickstoff in zweiter Ordnung bei 348,54 nm. Somit scheint die Reflexion im gasförmigem Wasserspektrum durch ein Fragment von Wasser verursacht worden zu sein.

λ [nm]	λ_{Ref} [nm]	Rel. Int. [%]	Spezies	Übergang
121,61	121,57 [Moo76]	33,3	H	2p→1s
130,25	130,22 [Moo76]	2,8	O	3s→2p
185	170-190 [DTN85]	4,5	OH	C→X
230,56	230,44 (115,22) [KE09]	2,8	O	3s→2p
243,17	243,14 (121,57)	44,4	H	2p→1s
260	225 - 260 [DTN85]	12,3	OH	C→A
283	280 [HOS17]	70,6	OH	A→X
309	310 [HOS17]	100	OH	A→X
349,15		4,4		
364,72	364,71(121,57)	50,9	H	2p→1s
369	370 (170-190)	5,3	OH	C→X
390,88	390,75 (130,22)	1,4	O	3s→2p

Tab. 4.5.: Beobachtete Fluoreszenzübergänge von gasförmigem Wasser nach Stoßanregung mit 2 keV Elektronen ab einer Intensität von 1,4 % aus Abbildung 4.11. Angegeben sind die Wellenlängen λ der gemessenen Spektrallinien, bestimmt über Gauß-Anpassung und Emissionsbanden, bestimmt über ihr Maxima, deren relative Intensität (Rel. Int.), die zugehörige Spezies und ihr Übergang, sofern bekannt. Außerdem sind die Literaturwerte λ_{Ref} der Emissionsstrukturen angegeben und bei Emissionsstrukturen höherer Ordnungen ist die jeweilige erste Ordnung in Klammern mit angegeben.

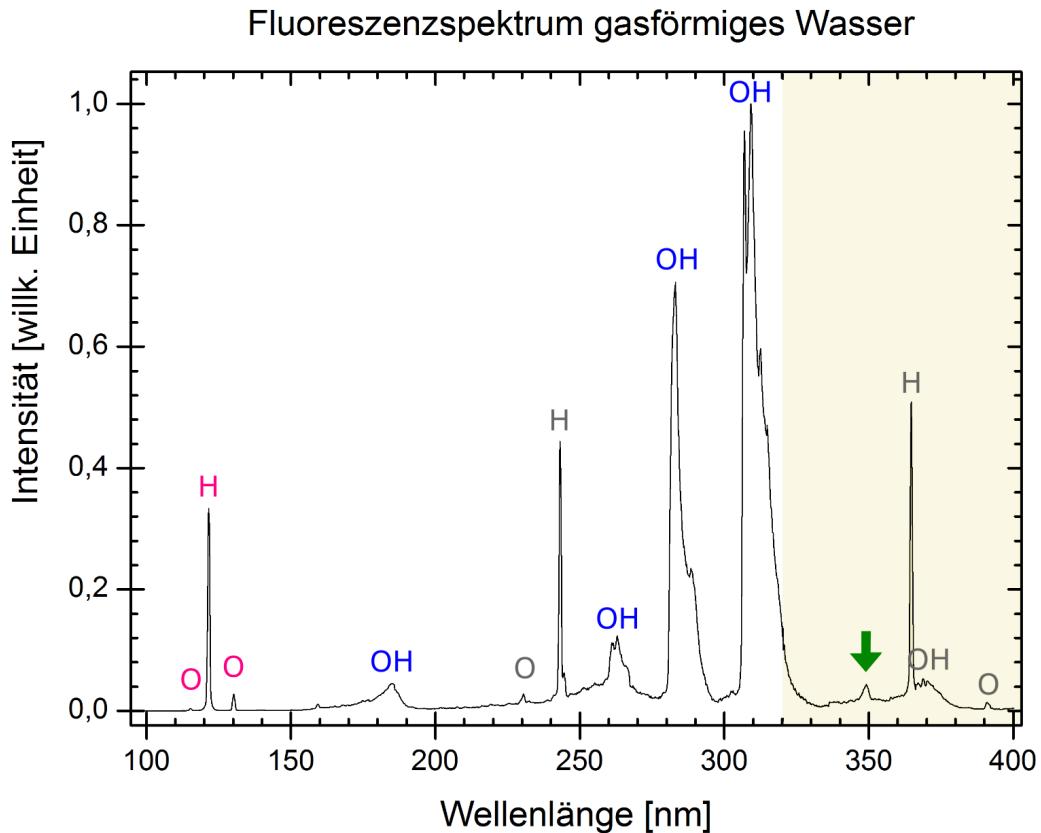


Abb. 4.11.: Fluoreszenzspektrum von gasförmigem Wasser nach Anregung mit 2 keV Elektronen. In magenta markiert sind die atomaren, in blau markiert die molekularen Spezies der jeweiligen Emissionsstruktur. Ist die emittierende Spezies grau markiert, handelt es sich um eine Emissionsstruktur höherer Ordnung. Für den gelb eingefärbten Bereich ist der Detektor nicht sensitiv.

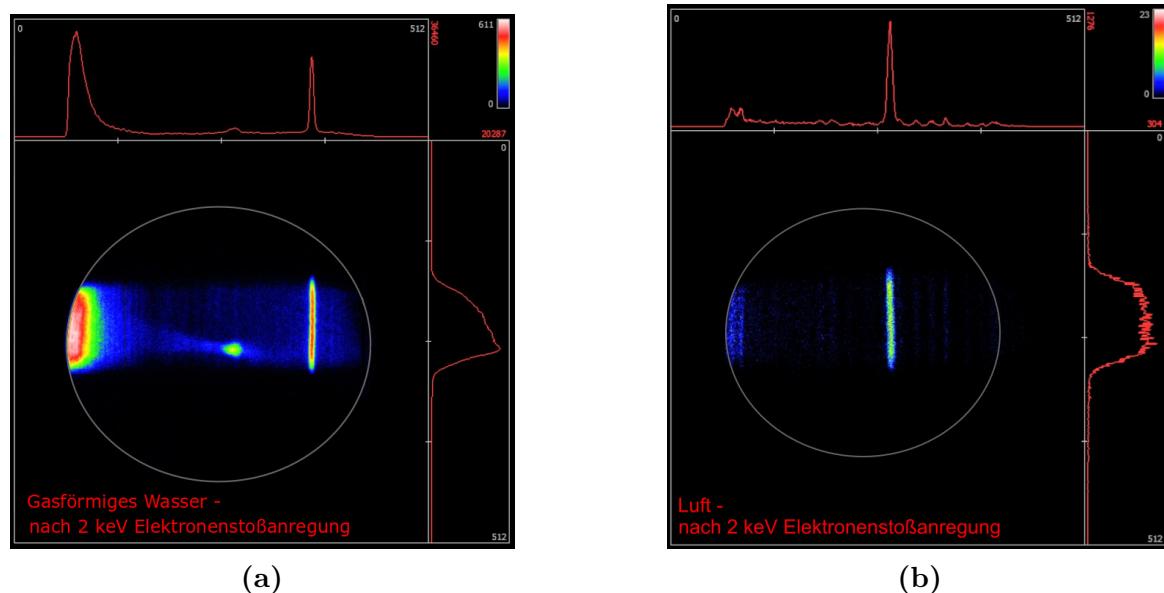


Abb. 4.12.: Detektorbilder aus dem Aufnahmeprogramm *Metro* im Bereich von 320-370 nm von gasförmigem Wasser (a) und Luft (b).

5. Kombination der EIFS-Apparatur mit Liquid Microjets

Nachdem im vorigen Kapitel 4 die durchgeführten Umbauten an der EIFS-Apparatur beschrieben wurden, werden in diesem Kapitel die Module vorgestellt, welche speziell für die Messung der Fluoreszenz von Flüssigkeitsjets designt wurden. Diese Module wurden konstruiert, da sich die Fluoreszenzmessung von Flüssigkeiten zu denen von Gasen im Bezug auf den Targeteinlass und -auslass deutlich unterscheidet. Zu letzteren gehört das Auffangen der Flüssigkeit im Vakuum, für welches ein Catchersystem aufgebaut wurde. Für den Einlass des Flüssigkeitsstrahls erfolgte der Aufbau eines Manipulatorsystems, welches die Justage des Liquid Microjets ermöglicht. Diese und weitere technische Erweiterungen sind Gegenstand des Abschnittes 5.1. Im darauffolgenden Abschnitt 5.2 wird die Inbetriebnahme des Liquid Microjets an der neu aufgebauten Apparatur vorgestellt. Anschließend wurden mittels Elektronenstoßanregung Fluoreszenzmessungen an dem Flüssigkeitsstrahl durchgeführt und die erhaltenen Spektren werden eingehend im Abschnitt 5.3 diskutiert.

5.1. Design und Aufbau von Modulen für Flüssigkeitsstrahlexperimente

In diesem Abschnitt werden die konstruierten Module und Erweiterungen, welche für die Fluoreszenzmessungen von Flüssigkeitsstrahlexperimenten essentiell benötigt werden, ausführlich beschrieben. Dies sind vor allem das Manipulator- sowie Catchersystem. Zudem werden auch weitere Module im Bezug auf die Wechselwirkungskammer detailliert besprochen und auf die Erzeugung der Vakuumbedingungen eingegangen.

5.1.1. Manipulatorarm

Für die Fluoreszenzmessung von Liquid Microjets ist, im Gegensatz zu den Gasexperimenten, der Einlass des Targets gerichtet. Die Größe des Jets liegt im Mikrometer-

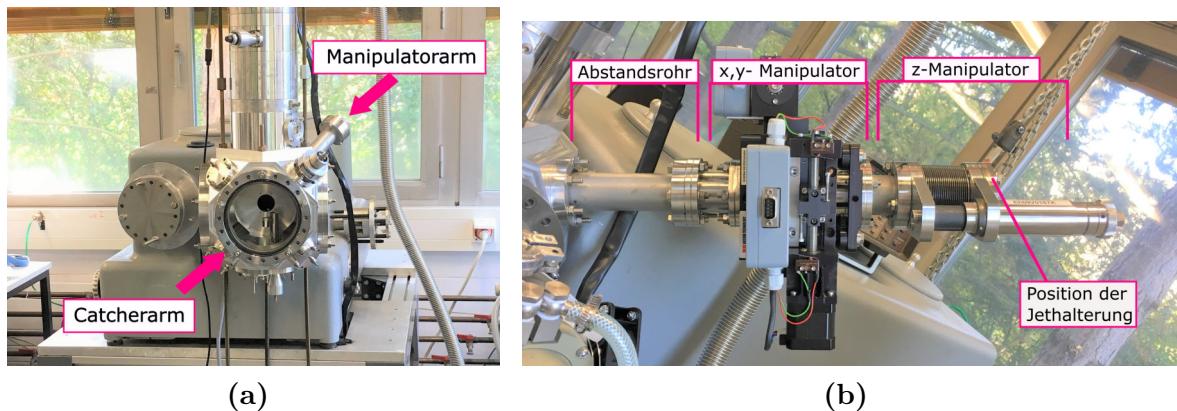


Abb. 5.1.: (a) Übersicht der Positionierungen des Manipulator- und Catcherarms an der Wechselwirkungskammer. (b) Übersicht der Bestandteile des Manipulatorarms ohne Jethalterung.

terbereich, weshalb die Messungen am Flüssigkeitsstrahl sehr empfindlich auf dessen Justage und Positionierung sind. Dafür dient der Manipulatorarm, welcher aus der Jethalterung, zwei Manipulatoren und einem Abstandsrohr aufgebaut ist (Abbildung 5.1(b)).

Manipulatoren Für eine Justage des Liquid Microjets und um einen optimalen Überlapp mit dem Elektronenstrahl sicherzustellen, werden zwei separate Manipulatoren verwendet, die manuell die Z-Position und motorisiert die X- und Y-Position jeweils im Mikrometerbereich mit einer Genauigkeit von $\pm 4 \mu\text{m}$ justieren können. Mit den Manipulatoren ist somit eine Translation des Microjets in alle Raumrichtungen möglich.

Liquid Microjet Halterung Die Glasdüse (Firma MICROLIQUIDS) ist über eine SWAGELOK-Verbindung mit einem 4 mm Edelstahlrohr verbunden, welches über eine vakuumdichte SWAGELOK-Verschraubung mit einem CF40-Flansch mit Innengewinde verbunden ist. Abbildung 5.2 zeigt den Aufbau dieser Düsen- beziehungsweise der Jethalterung. Das hintere Ende des Edelstahlrohrs wird auf einen PEEK (Polyetheretherketon)-Hochdruck-Kapillarenenschlauch adaptiert. Hierfür wurde eine weitere vakuumdichte SWAGELOK-Verschraubung mit einem Innengewinde modifiziert und über eine eigengebaute Vitondichtung mit einem PEEK-Adapter verbunden, welcher durch einen PEEK Fingertight abgedichtet wird. Abbildung 5.3 zeigt diese Verbindung von Edelstahlrohr auf Kapillare. Die PEEK-Kapillare verläuft im Inneren des Edelstrahlrohres und endet in einem sogenannten Düsenfitting (Firma MICROLIQUIDS), was Abbildung 5.4 zeigt. Hierbei handelt es sich um eine Kunststoffhülse, welche einen direkten Kontakt zwi-

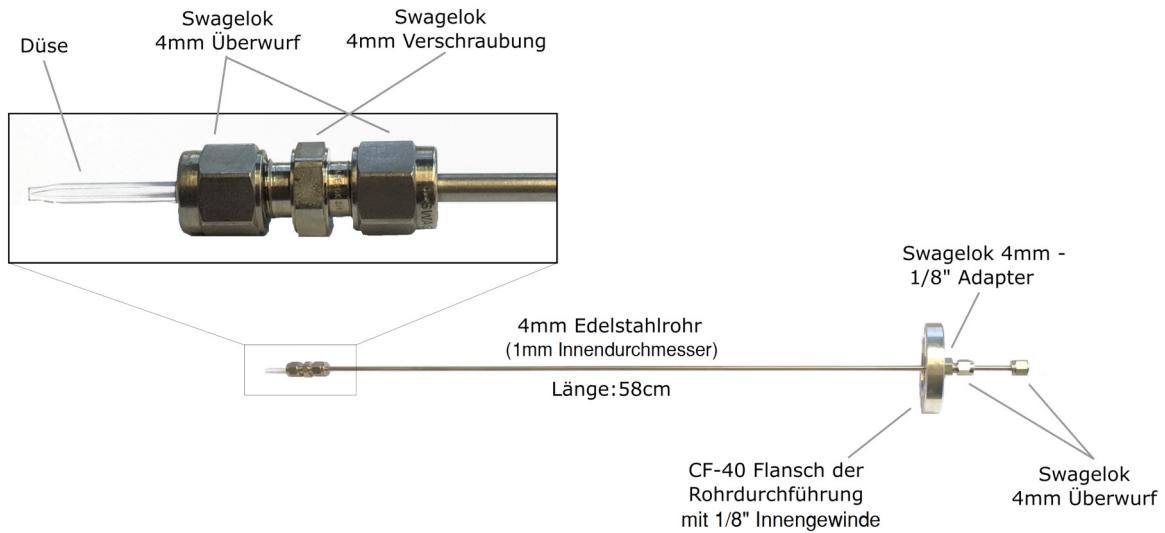


Abb. 5.2.: Aufbau der vakuumtauglichen Düsen- beziehungsweise Jethalterung mit Kennzeichnung der verschiedenen Bestandteile. Zusätzlich ist der vordere Bereich mit Düse vergrößert dargestellt.

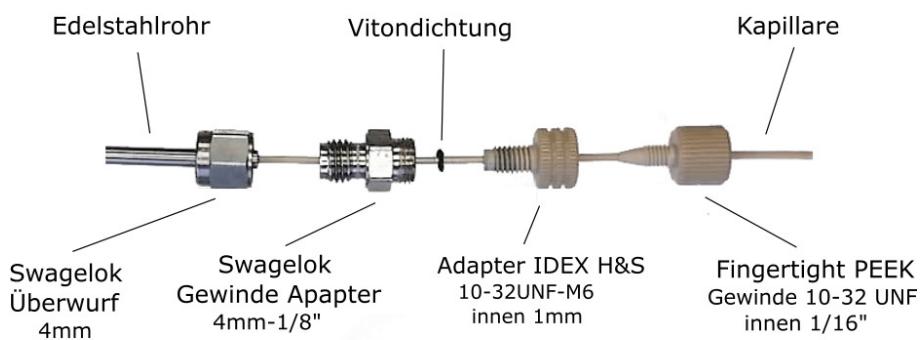


Abb. 5.3.: Aufbau und Dichtung der Verbindung des Edelstahlrohrs mit der PEEK-Kapillare und Kennzeichnung der verschiedenen Bestandteile.

schen der Glasdüse und der Edelstahlverschraubung, und damit eine Beschädigung der Düse, verhindert. Weiterhin stellt diese eine Verbindung zwischen der Kapillaren, in welcher die Flüssigkeit transportiert wird, und der Düse her. Diese Verbindung ist nicht vollkommen flüssigkeitsdicht, sodass sich das Metallrohr unter Umständen mit der verwendeten Flüssigkeit füllen kann. Der CF-40 Flansch wird an das hintere Ende des Z-Manipulators montiert, welcher auf der anderen Seite mit dem X,Y-Manipulator verbunden ist. An den X,Y-Manipulator schließt sich ein Abstandsrohr an, welches den Manipulatorarm mit der Wechselwirkungskammer verbindet. Das Abstandsrohr wird benötigt, um eine Kollision des X,Y-Manipulators mit dem Spektrometer zu umgehen. Das insgesamt 58 cm lange Edelstahlrohr verläuft durch den ganzen Manipulatorarm und endet mit der Düse in der Wechselwirkungskammer.

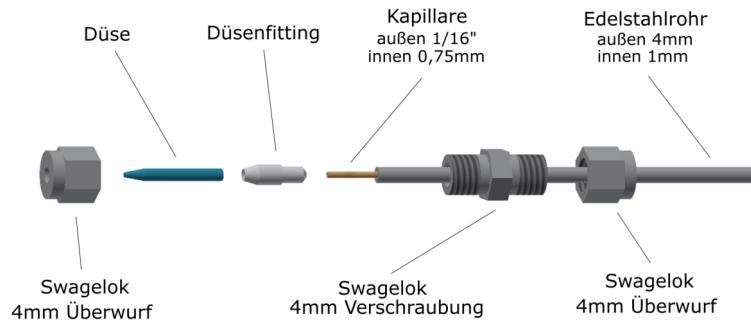


Abb. 5.4.: Technische Zeichnung der Düsendichtung und ihrer Verbindung mit der PEEK-Kapillare und Kennzeichnung der verschiedenen Bestandteile.

5.1.2. Catcherarm

Die zweite Erweiterung des Aufbaus ist der sogenannte Catcherarm, welcher ebenfalls bis in die Wechselwirkungskammer reicht. Er hat die Aufgabe den Liquid Microjet durch Ausfrieren der Flüssigkeit aufzufangen und somit die benötigten Vakuumbedingungen zu erhalten. Der Aufbau des Catcherarms ist in Abbildung 5.5 abgebildet und besteht aus einer Druckblende, einem CF-100 Rohr mit Eisbrecher und einer Catcherkammer mit Kühlfallen.

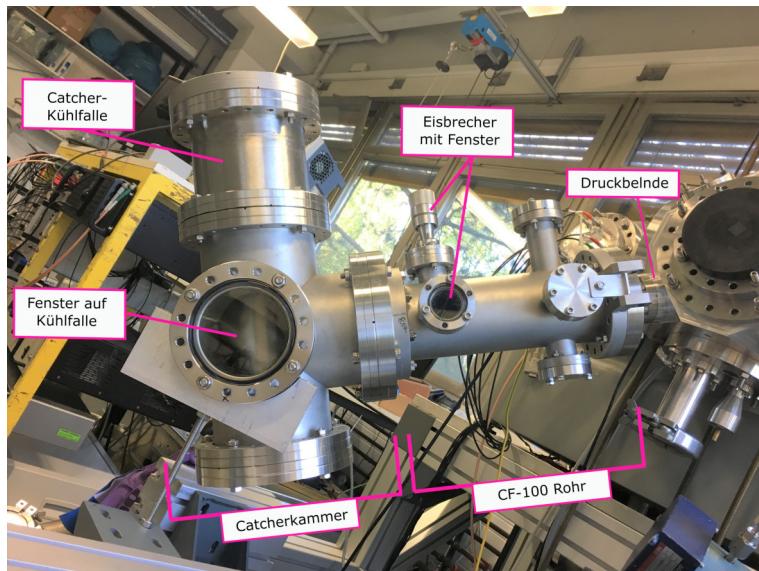


Abb. 5.5.: Aufbau des Catcherarms.



Abb. 5.6.: Druckblende.

Druckblende Zwischen dem CF-100 Rohr und der Wechselwirkungskammer ist eine Druckblende eingebaut, welche bis in das Innere der Wechselwirkungskammer reicht und ein entscheidender Faktor für die Vakuumbedingungen innerhalb der Apparatur ist. Die Druckblende ist in Abbildung 5.6 dargestellt und besitzt eine Öffnung von 5 mm Durchmesser, wobei auch kleinere Öffnungen montiert werden können.

Catcherkammer mit Catcherkühlfalle Am Ende des Catcherarms trifft der Liquid Microjet auf die Catcherkühlfalle, welche in Abbildung 5.7 dargestellt ist und in [Han18] konstruiert wurde. Die Kühlfalle besteht aus einem Edelstahlzylinder mit einem Fassungsvolumen von 3 Litern und wird über ein kleines Rohr an einem CF-150 Flansch mit Öffnung befestigt. Der Zylinder befindet sich im Vakuum und kann über das kleine Rohr von außen mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden, welcher die Zylinderwände auf eine Temperatur von 77 K kühlt. Der auftreffende Jet sowie die in der Kammer expandierenden Gasmoleküle bilden bei Kontakt mit den Zylinderwänden eine Bindung aus.

Die ausgefrorenen Moleküle sind in Abbildung 5.8(a) gezeigt. Um während des laufenden Experiments überprüfen zu können, wie viel Flüssigkeit bereits an der Kühlfalle gebunden ist, wurde die Catcherkammer mit einem Fenster mit direktem Blick auf die Kühlfalle ausgestattet. Hierüber kann Aufschluss auf die verbleibende Messdauer gegeben werden und ein eventuelles Zurückwachsen des ausgefrorenen Flüssigkeitsstrahles von der Catcherkühlfalle frühzeitig beobachtet werden. Das Zurückwachsen des ausgefrorenen Liquid Microjets zeigt Abbildung 5.8(b).

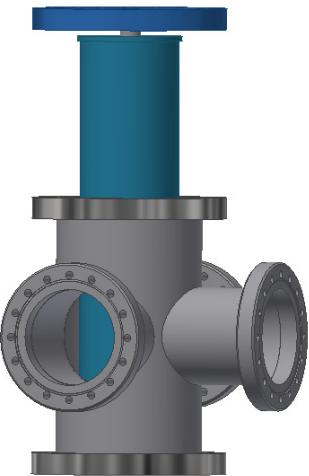


Abb. 5.7.: Technische Zeichnung der Catcherkammer und Kühlfalle.

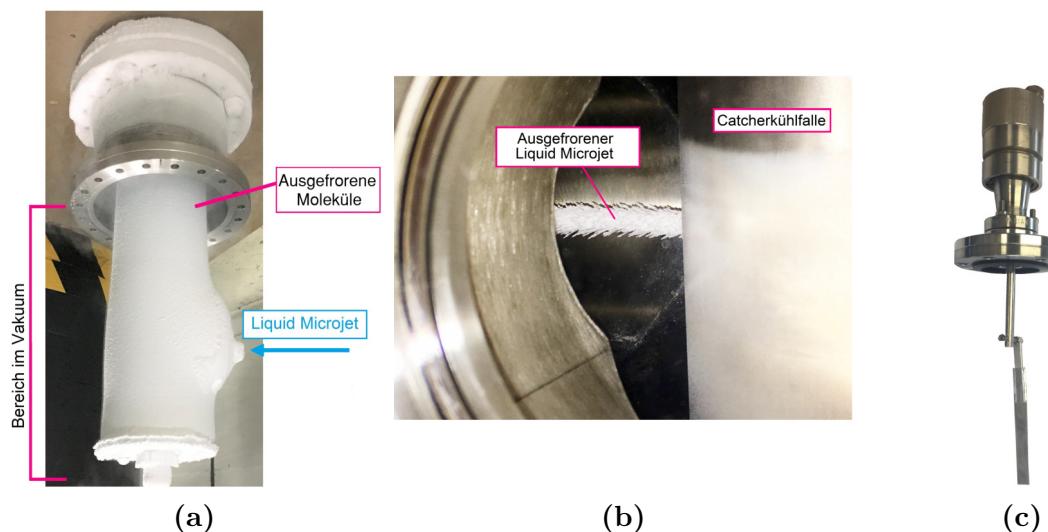


Abb. 5.8.: (a) Catcherkühlfalle mit ausgefrorener Flüssigkeit. (b) Eisstruktur des ausgefrorenen Liquid Microjets. (c) Aufbau des Eisbrechers.

CF-100 Rohr mit Eisbrecher An die Catcherkammer schließt sich das CF-100 Rohr an, welches die Catcherkammer mit der Wechselwirkungskammer verbindet. Das CF-100 Rohr dient primär als Abstandsrohr zwischen den beiden Kammern.

Zusätzlich bietet das Abstandsrohr die Möglichkeit einen sogenannten Eisbrecher zwischen Wechselwirkungskammer und Catcherkühlfalle zu montieren. Je nach Bedingungen des Experiments kann es vorkommen, dass sich auf der Kühlfaile eine Eisstruktur bildet (gezeigt in Abbildung 5.8(b)), welche durch Aufwachsen weiterer Eisschichten nach einiger Zeit bis in die Wechselwirkungskammer zurückreichen kann. Um dies zu verhindern, wird der Eisbrecher verwendet. Dieser ist durch eine CF-40 Drehdurchführung und ein Aluminiumplättchen realisiert und ist in Abbildung 5.8(c) zu sehen. Durch Drehung an der Drehdurchführung kollidiert das Plättchen mit der Eisstruktur und kann diese in ihrem Wachstum stoppen oder ganz von der Kühlfaile trennen. An dem Abstandsrohr ist zusätzlich ein Fenster mit Sicht auf das Aluminiumplättchen des Eisbrechers angebaut. So kann sicher gestellt werden, dass sich das Plättchen selbst nicht im Flüssigkeitsstrahl befindet.

5.1.3. Wechselwirkungskammer

Das Kernstück der EIFS-Apparatur bildet die Wechselwirkungskammer, in welcher sich Elektronenstrahl und Liquid Microjet treffen. Für die Durchführbarkeit der Fluoreszenzmessungen am Liquid Microjet benötigt die Wechselwirkungskammer eine eigene Kühlfaile und eine Halterung für den Eingangsspalt zum Spektrometer. Beides wurde für die Flüssigkeitsstrahlexperimente neu konstruiert.

Wechselwirkungskühlfalle Die Wechselwirkungskühlfalle, welche im Überblick in Abbildung 5.9(a) zu sehen ist, besteht aus einem 3,5 cm dicken und etwa 48 cm langen Kupferstab mit einem KF-50 Kupferflansch. Der Kupferstab dient als Kühlkörper und endet in einem Dewargefäß aus Edelstahl (GSS 200 KGW ISOTHERM), welches mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Hierbei wurde extra ein Metalldewargefäß gewählt, da dieses eine hohe mechanische Bruchfestigkeit besitzt. Der Kupferstab wird an seinem KF-50 Flansch über eine Dichtung aus TEFLON (Polytetrafluorethylen, kurz PTFE) und einem Spannring aus Kunststoff isoliert. So wird der Stab mit einem CF-40/KF-50 Aluminiumadapter und dieser wiederum mit einem CF-100 Adapter aus Edelstahl verbunden. Der CF-100 Adapter wird von unten an die Wechselwirkungskammer montiert und hält neben der Wechselwirkungskühlfalle auch die Drehdurchführung des Faraday-Bechers, weshalb dieser Adapter auch bei den Fluoreszenzmessungen von Ga-

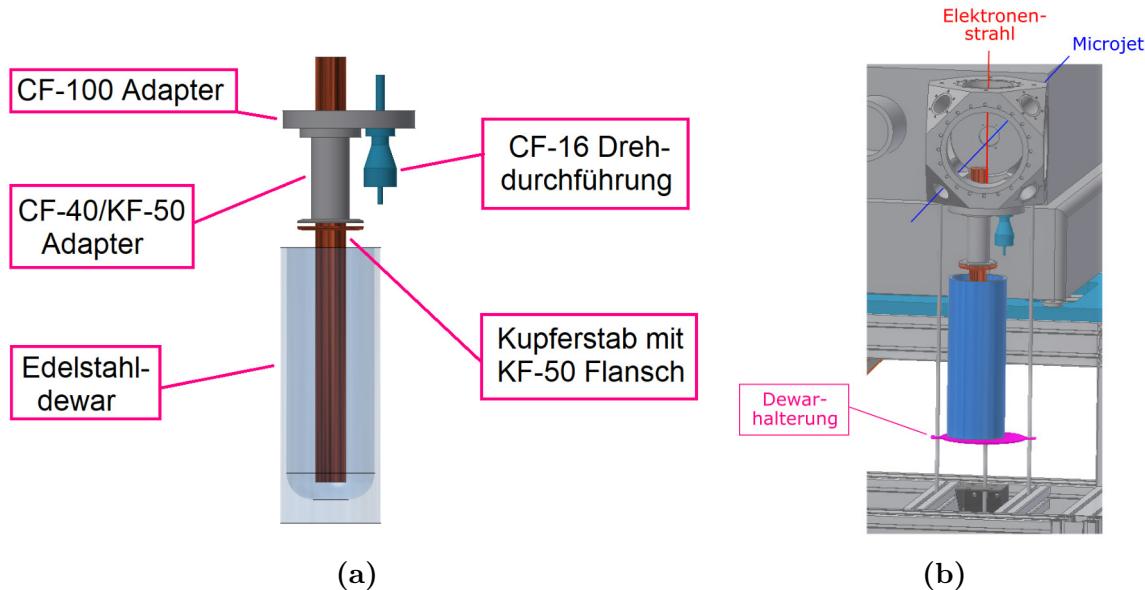


Abb. 5.9.: (a) Technische Zeichnung der Bestandteile der Wechselwirkungskühlfalle und Drehdurchführung des Farady-Bechers. (b) Kühlfalle angebaut an Wechselwirkungskammer.

sen zum Einsatz kommt.

Das Dewargefäß wird auf einer zusätzlich konstruierten Dewarhalterung (dargestellt in Abbildung 5.9(b)) positioniert, welche wiederum an den Gewindestangen, die die Wechselwirkungskammer stützen, befestigt ist. Die aus Aluminium bestehende Dewarhalterung ist dabei drehbar um eine Gewindestange befestigt und kann unter dem Dewargefäß oder von diesem weg gedreht werden. Somit wird die Möglichkeit gegeben, das Dewargefäß unterhalb des Kupferstabes zu positionieren oder zu entfernen, ohne die Kühlfalle zu demontieren.

Spalthalterung Für das Spektrometer ist eine Halterung des Eintrittsspalts konstruiert worden, welche in Abbildung 5.10 abgebildet ist. Die Spalthalterung wird analog zur Halterung der Targetzelle befestigt und kann den Spalt parallel zum Elektronenstrahl oder zum Liquid Microjet halten, wobei sich der Spalt automatisch im Fokuspunkt des Spektrometers befindet.

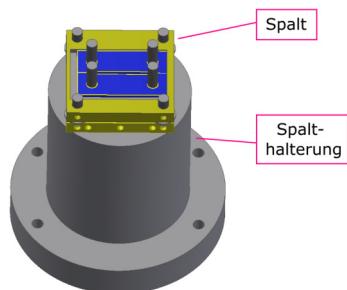


Abb. 5.10.: Technische Zeichnung der Spalthalterung.

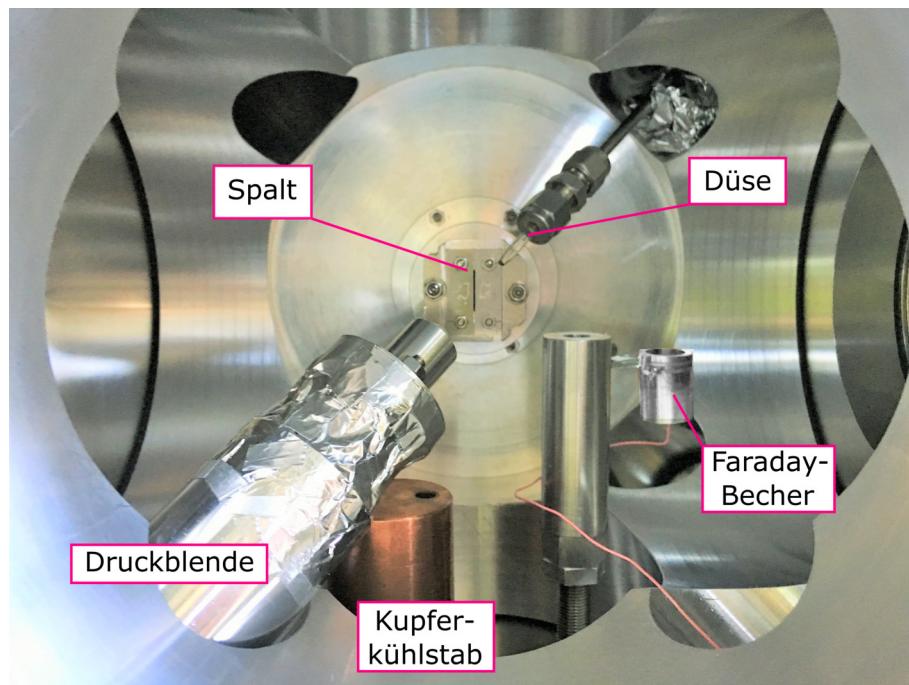


Abb. 5.11.: Überblick über die Komponenten im Inneren der Wechselwirkungskammer. Der Faraday-Becher ist für den Start des Liquid Microjets aus dem Bereich der möglichen Tropfenbildung gedreht.

Komponentenanordnung innerhalb der Wechselwirkungskammer Nachdem die verschiedenen Komponenten einzeln vorgestellt wurden, wird hier nun auf deren Positionierung innerhalb der Wechselwirkungskammer eingegangen. Abbildung 5.11 gibt einen Überblick der Anordnung der verschiedenen Komponenten, wobei hier der Faraday-Becher für den Start des Flüssigkeitsstrahls aus dem Bereich der möglichen Tropfenbildung gedreht wurde.

In der Kammer trifft der Elektronenstrahl in einem Winkel von etwa 55° auf den Microjet und endet schließlich im Faraday-Becher. Der Faraday-Becher hat eine Entfernung von 22 mm zum Wechselwirkungspunkt der Kammer, wobei dieser Abstand variierbar ist (siehe Abschnitt 4.1, Faraday-Becher). Der Spalt und damit der Fokus des Spektrometers befindet sich in einer Entfernung von 20,5 mm vom Wechselwirkungspunkt.

Der Abstand der Düsen spitze von der Druckblende beträgt etwa 40 mm und ist durch den Z-Manipulator veränderbar. Dieser Abstand ist ein weiterer entscheidender Faktor für einen stabilen Flüssigkeitsjet im Vakuum. Ist der Abstand zu groß, kommt es oft zu einem Abbruch des Jets, bedingt durch ein Zurückwachsen des Jets von der Druckblende, entstanden durch Vibrationen des Edelstahlrohs.

Weiter ist für einen stabilen Flüssigkeitsjet und seiner Fluoreszenzmessung eine genaue Justage des Jets ausschlaggebend. Der Microjet muss zentral durch die Druckblende und das CF-100 Abstandsrohr gelangen, um mittig auf der Catcherkühlfalle zu landen.

Da die Distanz der Düse bis zum Auftreffpunkt an der Catcherkühlfalle etwa 65 cm beträgt, kann schon eine geringfügige Verkippung einen großen Einfluss nehmen, sodass die Kühlfaile nicht mehr getroffen wird. In diesem Fall würde sich die Flüssigkeit an den ungekühlten Catcherwänden anlagern und von dort unkontrolliert evaporieren, sodass keine ausreichend stabilen Vakuumbedingungen für die Messungen der elektronenstoßinduzierten Fluoreszenz erreichbar sind. Außerdem kann so ein Zurückfrieren des Jets nicht in jedem Fall vom Eisbrecher gestoppt werden.

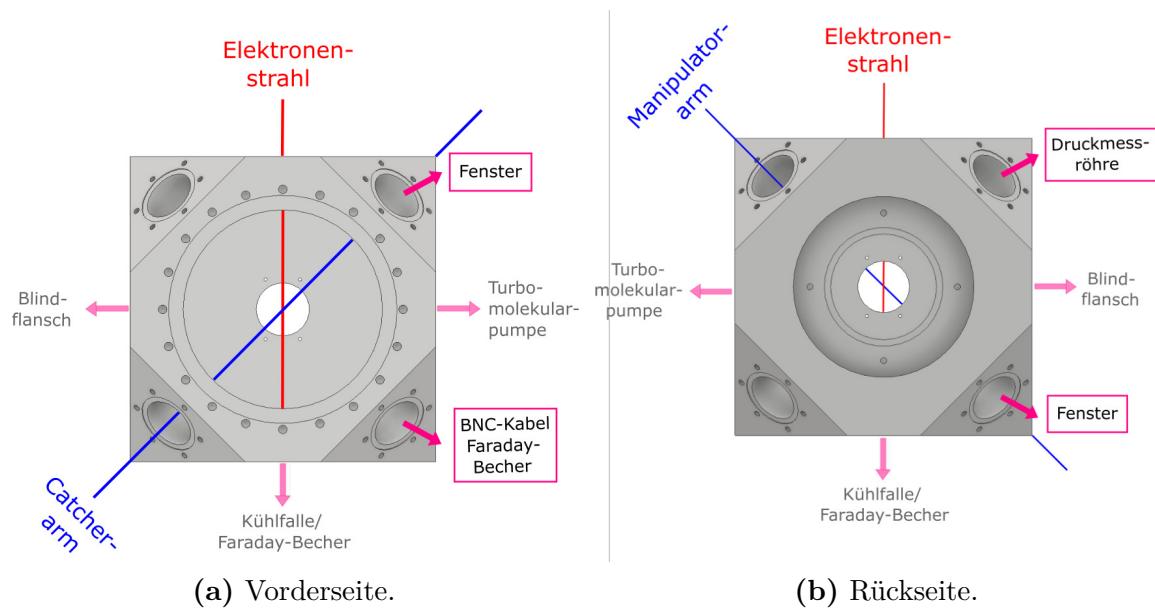


Abb. 5.12.: (a,b) Übersicht der Flanschbelegung der Wechselwirkungskammer für die Flüssigkeitsstrahlexperimente aus verschiedenen Kammerpositionen.

Flanschbelegung der Wechselwirkungskammer Die Wechselwirkungskammer wurde speziell designt um verschiedenen Modulen für die Flüssigkeitsstrahlexperimente Raum bieten zu können. Abbildung 5.12 zeigt eine Übersicht der Flanschbelegung mit dem Elektronenstrahl in Rot und Liquid Microjet in Blau als Orientierungshilfe eingezeichnet. Die beiden CF-100 Flansche der Kammer (Ober- und Unterseite) bleiben weiterhin von der Fernfokuselektronenquelle und dem Faraday-Becher, mit nun zusätzlich angebauter Wechselwirkungskühlfaile, besetzt. Analoges gilt für die CF-150 Flansche der Vorderseite (Fenster), der linken (Blindflansch) und rechten Seite (Turbomolekularpumpe).

Die acht CF-40 Eckflansche der Kammer bieten Raum für den Manipulator- sowie den Catcherarm. Außerdem können nun zwei Fenster auf Eckflansche montiert werden, durch welche der Flüssigkeitsstrahl beobachtet werden kann. Wichtig ist, dass sich die Fenster auf gegenüberliegenden Flanschen befinden. So kann der Jet von einer Seite mit

Hilfe einer externen Lichtquelle (beispielsweise einer Taschenlampe) angeleuchtet und auf der gegenüberliegenden Seite an Hand der sichtbaren Lichtstreuungen beobachtet werden. Die Fenster sind eine bedeutende Hilfe bei der Justage des Flüssigkeitsstrahl unter atmosphärischen Bedingungen und erleichtern die Korrektur der Positionierung unter Vakuumbedingungen.

Weiter sind an den Eckflanschen eine Druckmessröhre und eine BNC-Durchführung für den Faraday-Becher montiert.

5.1.4. Erzeugung der Vakuumbedingungen

Für die Flüssigkeitsstrahlexperimente werden insgesamt drei Vorpumpen, zwei Turbomolekularpumpen und vier Kühlfallen zur Erzeugung der benötigten Vakuumbedingungen betrieben. Das Vakuum im Bereich der Fernfokus-elektronenquelle wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe und einer dahinter befindlichen Scroll-Pumpe erzeugt und aufrecht erhalten. Bei der Wechselwirkungskammer kommt neben der Turbomolekular- und Scroll-Pumpe zusätzlich die Wechselwirkungskühlfalle und eine weitere Kühlfalle, auch Kühlfinger genannt, zum Einsatz. Der Kühlfinger (KGW ISOTHERM Typ KF-NW16)) besteht aus Glas (Abbildung 5.13) und wird direkt vor den Vorpumpen montiert, um diese vor Restflüssigkeit zu schützen. Dafür wird der untere **Abb. 5.13.:** Kühlfinger. Teil des Kühlfingers in ein Dewargefäß (KGW ISOTHERM 18C), gefüllt mit flüssigem Stickstoff, positioniert, sodass die in den Kühlfinger gelangende Flüssigkeit im besagten unteren Teil ausfriert. Die Catcherkammer wird ohne Turbomolekularpumpe dafür aber über die Catcherkühlfalle, einem weiteren Kühlfinger und einer Vorpumpe gepumpt.

Die in der Apparatur erzielten Drücke liegen bei laufendem Flüssigkeitsstrahl bei der Fernfokuselektronenquelle im Bereich von $10^{-6} - 10^{-5}$ mbar, für die Wechselwirkungskammer bei etwa 10^{-3} mbar und bei der Catcherkammer bei 10^{-2} mbar.



Abbildung 5.14 zeigt abschließend den finalen Aufbau zur elektronenstoßinduzierten Fluoreszenzspektroskopie von Liquid Microjets. Detaillierte technische Zeichnungen der angefertigten Module sind im Anhang zu finden.

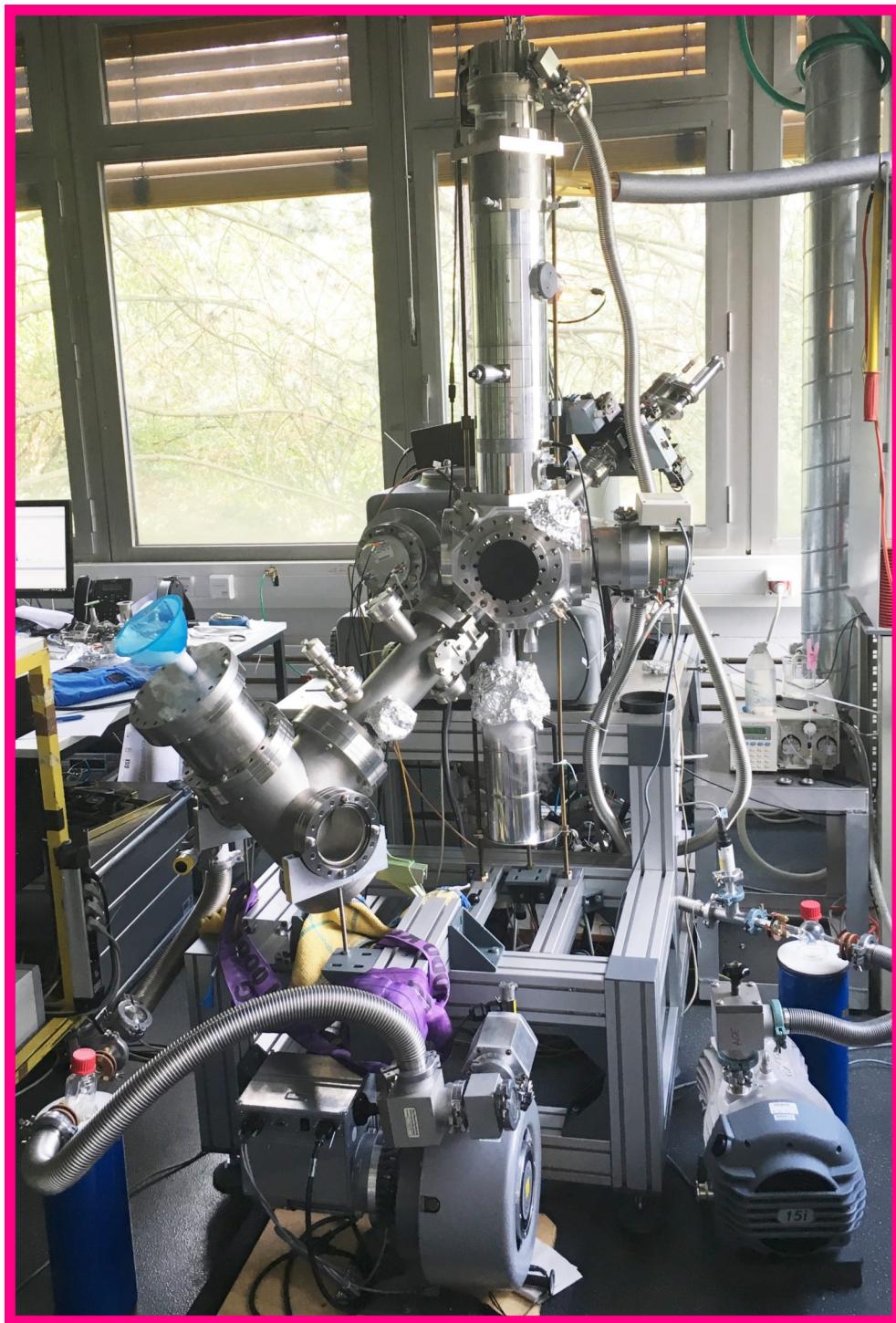


Abb. 5.14.: Aufbau zur elektronenstoßinduzierten Fluoreszenzspektroskopie an Li-
quid Microjets.

5.2. Inbetriebnahme des Liquid Microjets

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der neu konstruierte Aufbau für die Fluoreszenzmessungen an Liquid Microjets vorgestellt wurde, folgt nun die Beschreibung des Aufbaus des eigentlichen Jets. Anschließend wird auf die Durchführung der Flüssigkeitsstrahlexperimente eingegangen, welche sich deutlich von den Messungen mit gasförmigen Targets unterscheidet.

5.2.1. Aufbau des Liquid Microjet-Systems

Bei dem Aufbau des Liquid Microjet-Systems wird die Flüssigkeit des Jets über eine Doppelkolbenpumpe (SHIMADZU LC-10ADVP) von einem Vorratsgefäß über einen 2 µm großen Filter in die Kapillare gepumpt, wie Abbildung 5.15 zeigt. Von der Kapillare gelangt die Flüssigkeit zunächst in die Kolbenpumpe selbst, bevor sie über einen weiteren 2 µm großen Filter unter Hochdruck (10 bar) durch die Düse in das Vakuum injiziert wird. Dort kreuzt der Flüssigkeitsjet den Elektronenstrahl, trifft auf die Catherkühlafalle und friert aus, während das emittierte Licht des Jets über den Spalt in das Gitterspektrometer fällt. Mit diesem Aufbau des Liquid Microjet-Systems wurden die nachfolgenden Experimente durchgeführt.

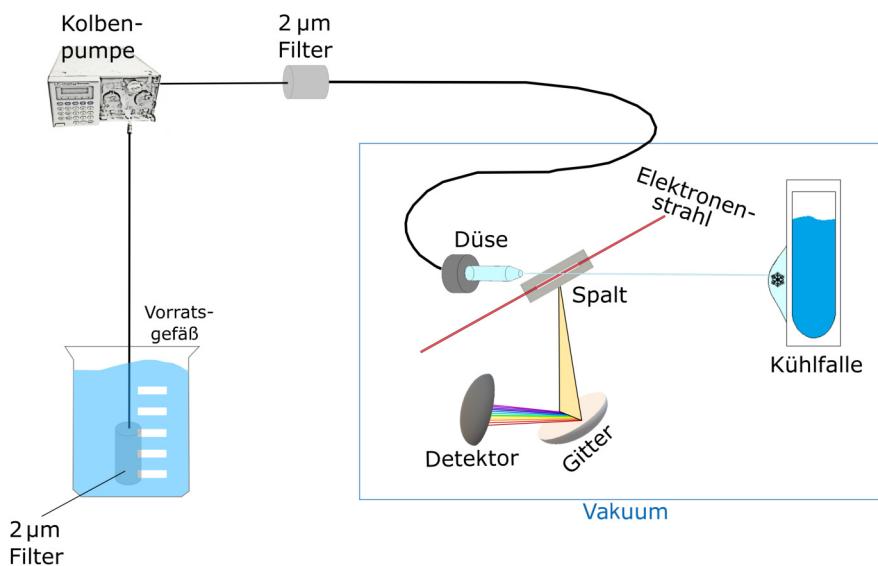


Abb. 5.15.: Schematischer Aufbau des Liquid Microjet-Systems.

5.2.2. Durchführung der Liquid Microjet-Experimente

Zu Beginn der Flüssigkeitsstrahlexperimente wurde die Ausrichtung des Jets an Atmosphäre und laufenden Jet mit den X,Y,Z- Manipulatoren so justiert, dass der Jet die Druckblende mittig passiert und am Ende des Catcherarms zentral auf die Catcherkühlfalle trifft. Zudem wurde darauf geachtet, dass der Jet unterhalb der Elektronenblende verläuft und sein laminarer Bereich den Spalt kreuzt. Der Spalt war während den Messungen parallel zu dem Elektronenstrahl ausgerichtet. Aus einer optimal justierten Position wurde daraufhin das Edelstahlrohr über ein Stück Aluminiumfolie auf dieser Position gehalten, was in Abbildung 5.11 zu sehen ist. Diese provisorische Unterstützung wurde benötigt, da ansonsten bei laufenden Flüssigkeitsstrahlexperimenten Vibrationen am Edelstahlrohr auftraten. Durch diese Vibrationen am Rohr kam es nach kurzer Zeit zum Abbruch des Jets durch Zurückwachsen der ausgefrorenen Flüssigkeit von der Druckblende, da der Flüssigkeitsstrahl periodisch auf die Druckblende traf anstatt diese entsprechend der Justage mittig zu passieren. Durch die provisorische Unterstützung konnten allerdings die X,Y,Z- Manipulatoren nicht während der laufenden Messung verwendet werden, weshalb die Justierung des Jets nur an Atmosphäre erfolgte.

Nach der Ausrichtung wurde der Jet gestoppt, die Apparatur von Restflüssigkeitstropfen befreit und anschließend geschlossen. Nun wurde das Edelstahldewargefäß der Wechselwirkungskühlfalle und die Dewargefäße der Kühlfinger zur Hälfte mit flüssigem Stickstoff gefüllt, der Jet gestartet und der Faraday-Becher unterhalb der Elektronenblende justiert. Mit einer Taschenlampe konnte kontrolliert werden, ob der Jet weiterhin die Druckblende mittig passierte. Hierbei war der Detektor, zu dessen Schutz, ausgeschaltet und das Gitter auf einer Position, die Licht eines Wellenlängenbereiches auf den Detektor reflektierte, für welche dieser nicht sensitiv ist. Als nächster Schritt wurden die Vorpumpen vorsichtig gestartet und gleichzeitig die Dewargefäße und die Catcherkühlfalle mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Dabei erfolgte die Befüllung beginnend bei der Catcherkühlfalle. Bei ausreichend niedrigen Drücken wurden zusätzlich die Turbomolekularpumpen eingeschaltet, während die Kühlfallen immer wieder nachgefüllt wurden. Bei einem Druck von 10^{-5} mbar innerhalb der Fernfokus elektronenquelle konnte diese in Betrieb genommen werden.

Vor dem Start der Fluoreszenzmessungen wurden die Fenster der Apparatur abgedichtet und der Detektor gestartet. Zwischen den Messungen wurden die Kühlfallen regelmäßig nachgefüllt. Über die Fenster mit Blick auf die Catcherkühlfalle und den Eisbrecher konnte das Zurückwachsen des ausgefrorenen Strahls überprüft und gegeben-

nenfalls gestoppt werden. Eine Besonderheit der Flüssigkeitsstrahlexperimente ist das Starten des Jets an Atmosphäre, da unter Vakuumbedingungen der Jet direkt beim Start im Bereich der Düse zufrieren würde. Analog wird deshalb beim Beenden des Experiments erst das Vakuum in der Apparatur gebrochen und danach der Jet ausgeschaltet.

Für die nachfolgenden Fluoreszenzmessungen wurde eine Düse mit einem Öffnungs-durchmesser von 39 μm verwendet und der Jet mit einer konstanten Durchflussrate von 1,3 ml/min betrieben. Wie bei den Gasexperimenten wurde der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte Detektor mit einem spektralen Detektionsbereich von 115 - 320 nm verwendet. Als Reflexionsgitter diente auch hier ein Aluminium-beschichtetes Gitter mit 600 Linien pro Millimeter und einer Blaze-Wellenlänge von 300 nm. Die Breite des Spalts betrug analog 500 μm .

5.3. Auswertung und Diskussion der Wasserjetspektren

Für die elektronenstoßinduzierte Fluoreszenzmessung an flüssigem Wasser mittels eines Liquid Microjets wurden die Betriebsparameter der Elektronenquelle auf eine maximale Ereignisrate am Detektor optimiert und sind in Tabelle .1 im Anhang aufgelistet. Hierbei lag der Elektronenstrom im Faraday-Becher bei etwa $9 \mu\text{A}$. Mit diesen Einstellungen konnten die ersten Testmessungen durchgeführt werden, auf welche im Folgenden eingegangen wird. Für ein besseres Verständnis der erwarteten Abbildung der Fluoreszenz ist die Geometrie von Spalt, Jet und Elektronenstrahl und ihre Größenverhältnisse zueinander in Abbildung 5.16(a) dargestellt. Der Spalt wurde für die Messungen parallel zum Elektronenstrahl angebracht. Der Winkel zwischen dem Elektronenstrahl und dem Liquid Microjet beträgt in der Kammer etwa 55° , auf dem Spalt wird durch eine zweidimensionale Abbildung ein Winkel von 45° erhalten. Im Gegensatz zu den bekannten Größen der Spaltbreite ($500 \mu\text{m}$) und dem Durchmesser des Microjets (etwa $40 \mu\text{m}$) wird die Größe des Elektronenstrahls abgeschätzt. Hierfür dient eine CCD-Aufnahme des Elektronenstrahls in Abbildung 5.16(b) aus [KW14]. Über die bekannte Größe der Elektronenblende von 4 mm wird für den auf maximale Ereignisrate fokussierten Elektronenstrahl eine Größe von etwa 1 mm ermittelt. Dies entspricht der doppelten Breite des Spalts und der 25-fachen Breite des Jets.

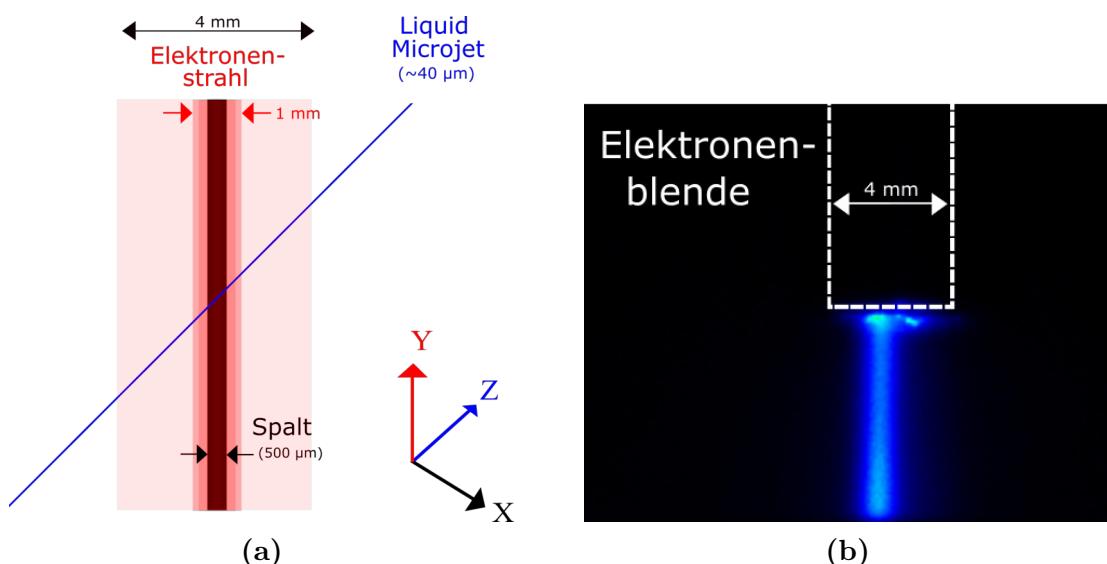


Abb. 5.16.: (a) Anordnung und Größenverhältnis des Liquid Microjets zu Spalt und Elektronenstrahl. (b) CCD-Aufnahme des fokussierten Elektronenstrahls aus [KW14].

5.3.1. Erste Testmessungen

Die ersten Fluoreszenzmessungen des Wasserjets zeigen die erwarteten, charakteristischen Intensitätsprofile der Spektrallinien, welche durch die Anordnung des Spalts, Jets und Elektronenstrahls hervorgerufen und in Abbildung 5.17(a) für Lyman α zu sehen sind. Hierbei ist ein deutliches Maximum in der vertikalen Mitte der Spektrallinie sichtbar, was auf einen Bereich erhöhter Dichte und somit auf einen Überlapp von Spalt und Jet in y-Richtung (siehe Koordinatensystem in Abbildung 5.16(a)) schließen lässt. Abbildung 5.17(b) stellt Lyman α in seinem vertikalen Verlauf dar, erhalten mit der zur Auswertung verwendeten ROI aus dem Detektorbild (a), welche auch in Tabelle .3 im Anhang aufgelistet ist. In dem vertikalen Verlauf hängt die Breite der Emissionsstruktur von der Länge des Spalts ab und wurde durch den magenta eingefärbten Bereich in der Abbildung abgeschätzt. Der Spalt besitzt in der Apparatur eine Länge von 19 mm, welche in der Abschätzung etwa 115 Kanälen im vertikalen Verlauf entspricht. Der ebenfalls abgeschätzte Bereich der erhöhten Dichte (blau eingefärbt) kommt so, mit einer Breite von etwa 25 Kanälen, auf circa 4 mm. Diese Abschätzungen sich recht grob, können aber dennoch einen Eindruck der verschiedenen Größenverhältnisse liefern.

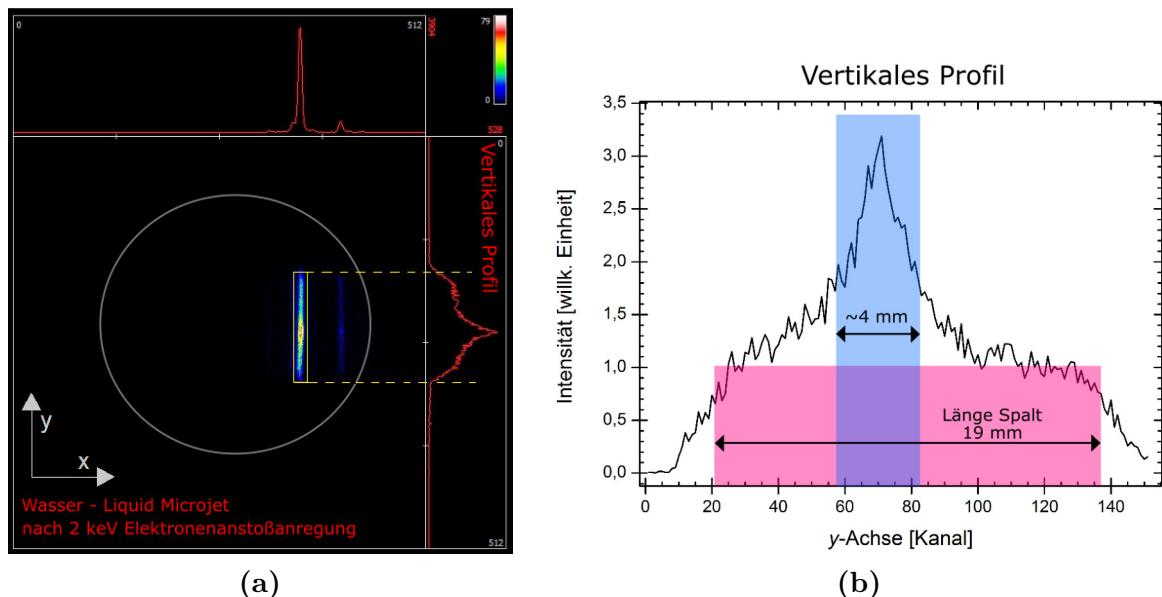


Abb. 5.17.: (a) Detektorbild aus dem Aufnahmeprogramm *Metro* mit Lyman α . (b) Vertikales Intensitätsprofil von Lyman α aus (a) mit Abschätzung des Bereichs erhöhter Dichte.

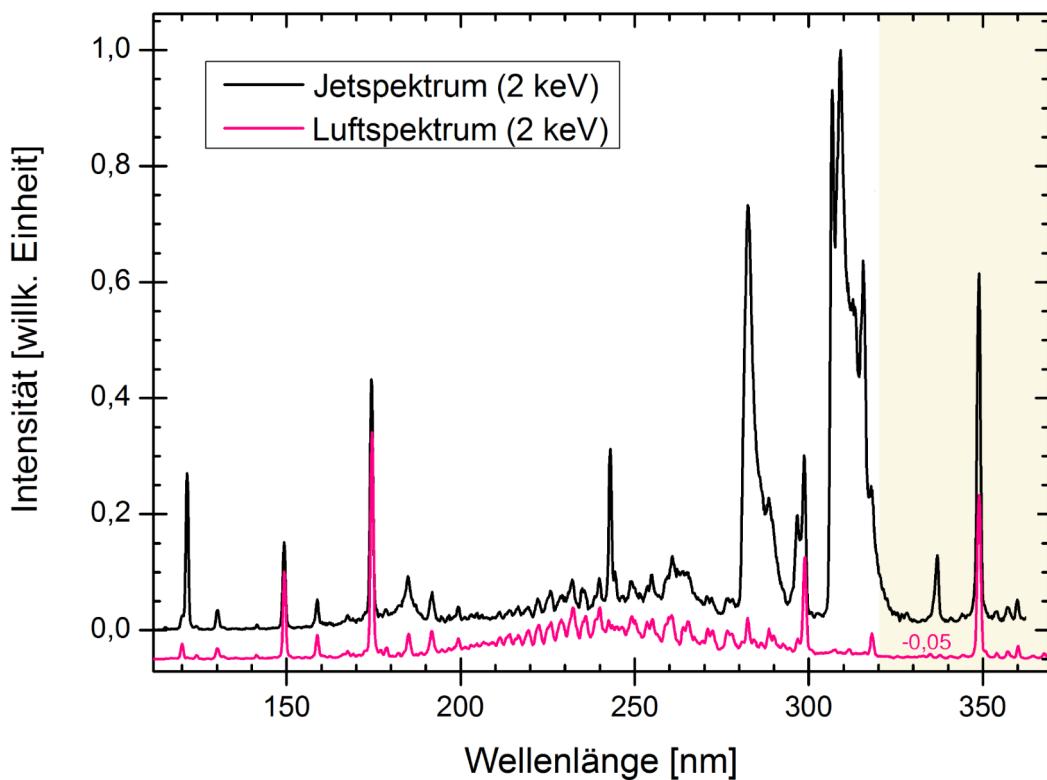


Abb. 5.18.: Fluoreszenzspektren nach 2 keV Elektronenstoßanregung des Liquid Microjets von Wasser (schwarze Linie) und Luft, aufgenommen mit der Targetzelle (magenta Linie). Beide Spektren sind auf die Linie bei 149,47 nm normiert. Gelb eingefärbt ist der Bereich außerhalb der Detektorsensitivität.

Die aufgenommenen Fluoreszenzmessungen des Jets wurden mit der nachfolgenden ROI (x_1, x_2, y_1, y_2) und der Verschiebung d analog zu den Gasspektren zusammengestellt.

$$x_1 = 140 \text{ Kanäle} \quad x_2 = 380 \text{ Kanäle}$$

$$y_1 = 170 \text{ Kanäle} \quad y_2 = 310 \text{ Kanäle}$$

$$d = 186 \text{ Kanäle}$$

In dem erhaltenen Spektrum lassen sich mehrere Strukturen erkennen, die durch Position und Form sehr vergleichbar mit Strukturen des reinen Luftspektums sind. Daher erfolgte die Kalibrierung der Wellenlängenachse über die Spektrallinien von Lyman α in erster bis dritter Ordnung sowie der Spektrallinie von Stickstoff bei 174,27 nm in erster und zweiter Ordnung, analog zur Kalibrierung des Luftspektums aus Abschnitt 4.2. Die Kalibrierungsgerade ist in Abbildung .13 im Anhang zu finden.

Das kalibrierte Fluoreszenzspektrum des Liquid Microjets mit Wasser nach Anregung

von 2 keV Elektronen ist in Abbildung 5.18 zusammen mit dem Luftspektrum bei gleicher Anregung zu sehen. Beide Spektren sind auf die Stickstofflinie bei 149,47 nm normiert und mit einer Verschiebung auf der Intensitätsachse zueinander dargestellt. Das sich Luft im Spektrum und somit in der Wechselwirkungskammer während der Wasserjetexperimente befand, kann über die Vakuumbedingungen innerhalb der Catcherkammer erklärt werden. Diese Kammer wird über ihre Catcherkühlfalle und eine Scrollpumpen gepumpt und befand sich während der Messungen in einem Druckbereich von 10^{-2} mbar. Somit können die in der Luft vorhandenen Moleküle durch die Druckblende in die Wechselwirkungskammer gelangt sein und dort nach Anregung emittieren.

Neben Luft sind im aufgenommenen Jetspektrum deutliche Fluoreszenzen aus dem Spektrum von gasförmigem Wasser zu erkennen. Für die Untersuchung der Emissionen nach Fluoreszenzen aus der flüssiger Phase des Jets ist es zunächst sinnvoll, das vertikale Profil der Emissionen näher zu betrachten.

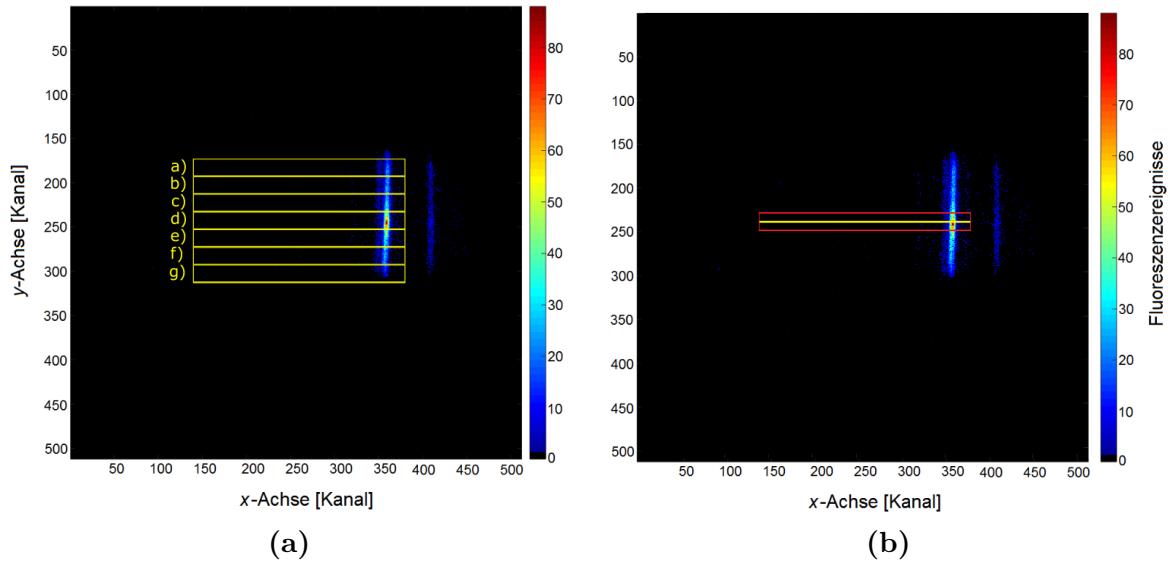


Abb. 5.19.: Detektorbilder aus dem MATLAB-Auswertungsprogramm (a) mit Aufteilung gleich großer ROIs über die Spektrallinie und (b) mit unterschiedlich großen ROIs in y -Richtung (rot = 20 Kanäle, gelb = 1 Kanal).

5.3.2. Vertikales Profil des Spektrums

Bei den durchgeführten Flüssigkeitsstrahlexperimenten verläuft der Elektronenstrahl parallel zum Spalt und kreuzt den Jet unter einem Winkel von 55° . Daher wird eine eher punktförmige Fluoreszenzabbildung des Jets erwartet und die verbleibende Fluoreszenz der Emissionslinien dem Wasserdampf und der Luft zugerechnet, welcher den

Jet zwangsläufig umgibt. Für die Untersuchung der Emissionen nach Fluoreszenzen aus der flüssigen Phase des Jets wurde deshalb das vertikale Profil der Emissionsstrukturen in verschiedene ROIs aufgeteilt. Diese besaßen jeweils eine Breite von 20 Kanälen auf der y -Achse des Detektors und wurden über die gesamte Höhe der Emissionsstrukturen gelegt, wie Abbildung 5.19(a) zeigt. Die verwendeten ROIs der vertikalen Emissionsaufteilung sind in der Tabelle .2 im Anhang aufgelistet. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Die Spektren a) bis g) zeigen die gleichen Emissionssstrukturen, jedoch mit Unterschieden in den relativen Intensitäten der verschiedenen Strukturen. Insgesamt wurden so vier Messungen ausgewertet, welche bei gleichen Anregungsenergien (2 keV), aber zwei verschiedenen Justierungen des Jets aufgenommen wurden. Auch diese Spektren zeigen gleiche Emissionen mit verschiedenen relativen Intensitäten. Die Graphen sind im Anhang in den Abbildungen .14, .15 und .16 zu finden.

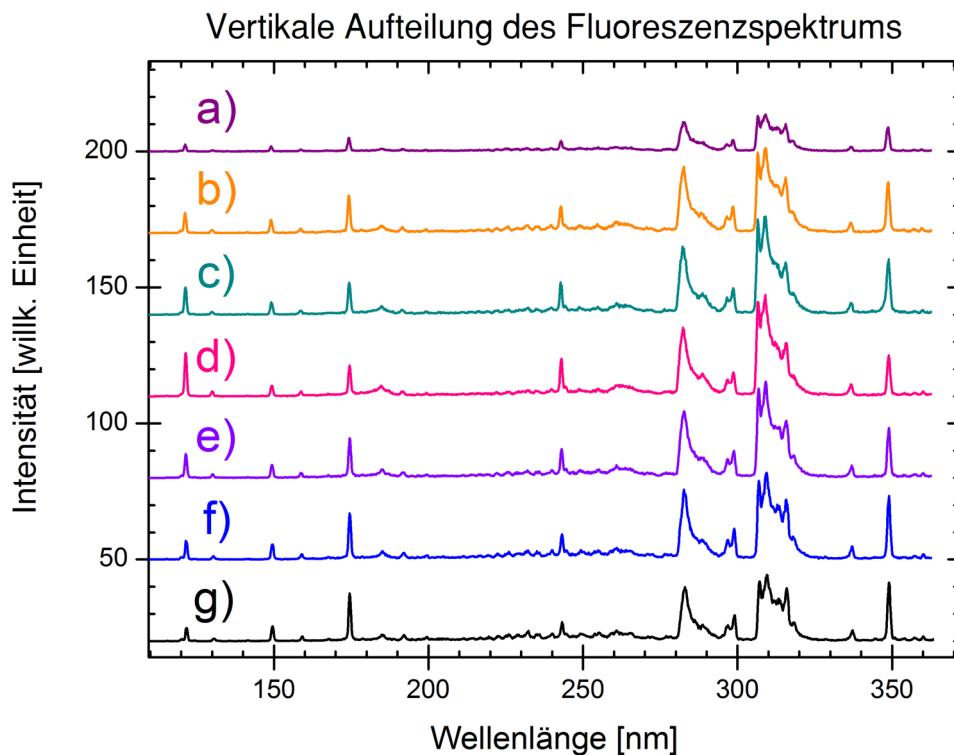


Abb. 5.20.: Fluoresenzspektren des Liquid Microjets von der vertikalen Aufteilung der Emissionsstrukturen aus 5.19(a). Die ROI sind in Tabelle .2 im Anhang zu finden.

Da die Aufteilung keine Unterschiede in beobachteten Emissionen zeigte, wurde als nächstes die Größe der ROI variiert und untersucht, ob so eine Änderung in den Emissionen beobachtbar ist. Hierfür wurde eine ROI mit 20 Kanäle in y -Richtung mit einer

ROI bestehend aus einem Kanal in y -Richtung gewählt, welche in Abbildung 5.19(b) zu sehen sind. Umgerechnet (über die Abschätzungen aus Abbildung 5.17(b)) entsprechen 20 Kanäle ungefähr $3300 \mu\text{m}$ und ein Kanal etwa $160 \mu\text{m}$. Damit stellt ein Kanal in grober Näherung das Vierfache des Jets dar, wodurch Emission aus der flüssigen Phase des Wasserjets auftreten könnte.

Abbildung 5.21 zeigt den Vergleich der Spektren der verschiedenen großen ROIs. In diesem ist kein signifikanter Unterschied erkennbar, weshalb es scheint, dass keine flüssige Phase beobachtet werden konnte. Dies könnte, trotz des offensichtlichen Überlapps in Y-Richtung (Jet vor Spalt), an einem fehlenden Überlapp in X-Richtung liegen, was der Ausrichtung des Jets im Bezug auf den Elektronenstrahl entspricht. Eine andere Ursache könnte die Breite des Elektronenstrahls darstellen und demnach die flüssige Phase zwar angeregt, aber deren Emission, überlagert von der Emission aus der Gasphase, nicht beobachtbar ist. Für die weitere Auswertung wird das Jetspektrum d) verwendet, da dieses aus dem Bereich erhöhter Dichte, also dem Überlappbereich von Jet und Spalt, stammt.

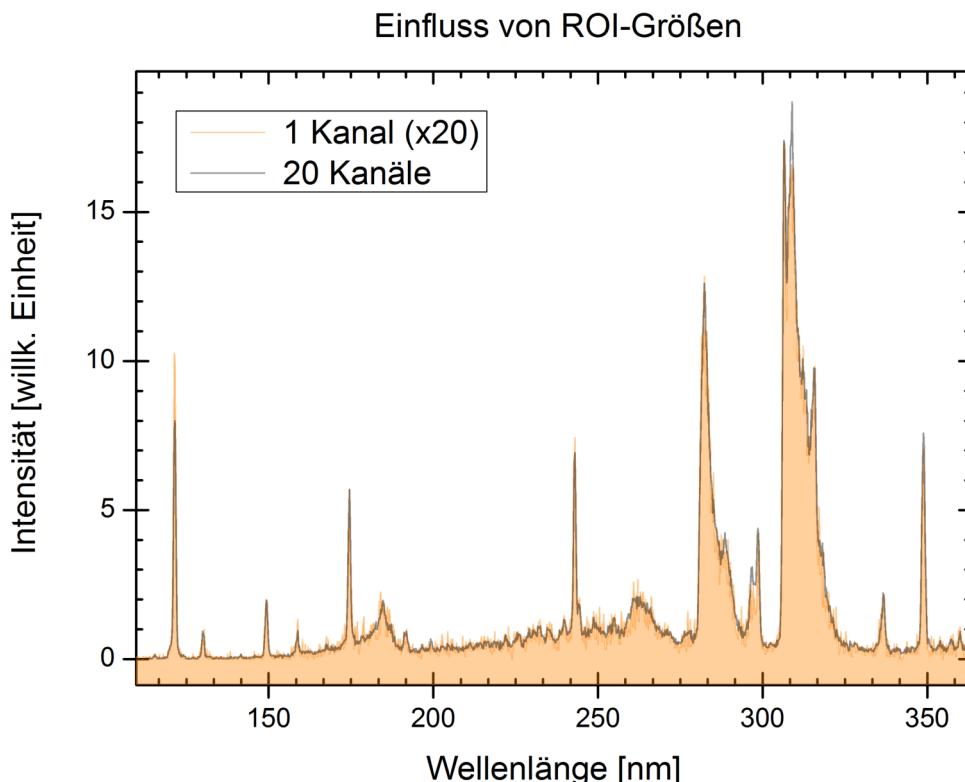


Abb. 5.21.: Fluoreszenzspektren des Liquid Microjets bei unterschiedlich großen ROIs. Die orange Fläche stellt das Spektrum mit einer ROI-Breite in y -Richtung von einem Kanal, die graue Linie das Spektrum mit einer ROI-Breite von 20 Kanälen in y -Richtung dar. Beide ROIs sind in Abbildung 5.19(b) dargestellt.

5.3.3. Auswertung der Wasserjetspektren

Nach den Untersuchungen des Jetspektrums in Bezug auf sein vertikales Profil werden in diesem Abschnitt die beobachteten Übergänge mit der jeweils emittierenden Spezies untersucht und zugeordnet. Für die Auswertung erfolgte zunächst der Abzug des Luftspektrums vom Jetspektrum d), nachdem beide auf die Stickstofflinie bei 149,47 nm normiert wurden. Das erhaltene Spektrum nach 2 keV Elektronenanregung ist in Abbildung 5.22 (graue Fläche) dargestellt. Zusätzlich ist auch das Jetspektrum vor dem Abzug (orange Fläche) und das Spektrum von gasförmigem Wasser (magenta Linie) nach gleicher Anregung mit abgebildet. Die im Jetspektrum (nach Abzug von Luft) beobachteten Emissionsstrukturen sind ab einer Intensität von 2,5% in Tabelle 5.1 aufgelistet und zugeordnet.

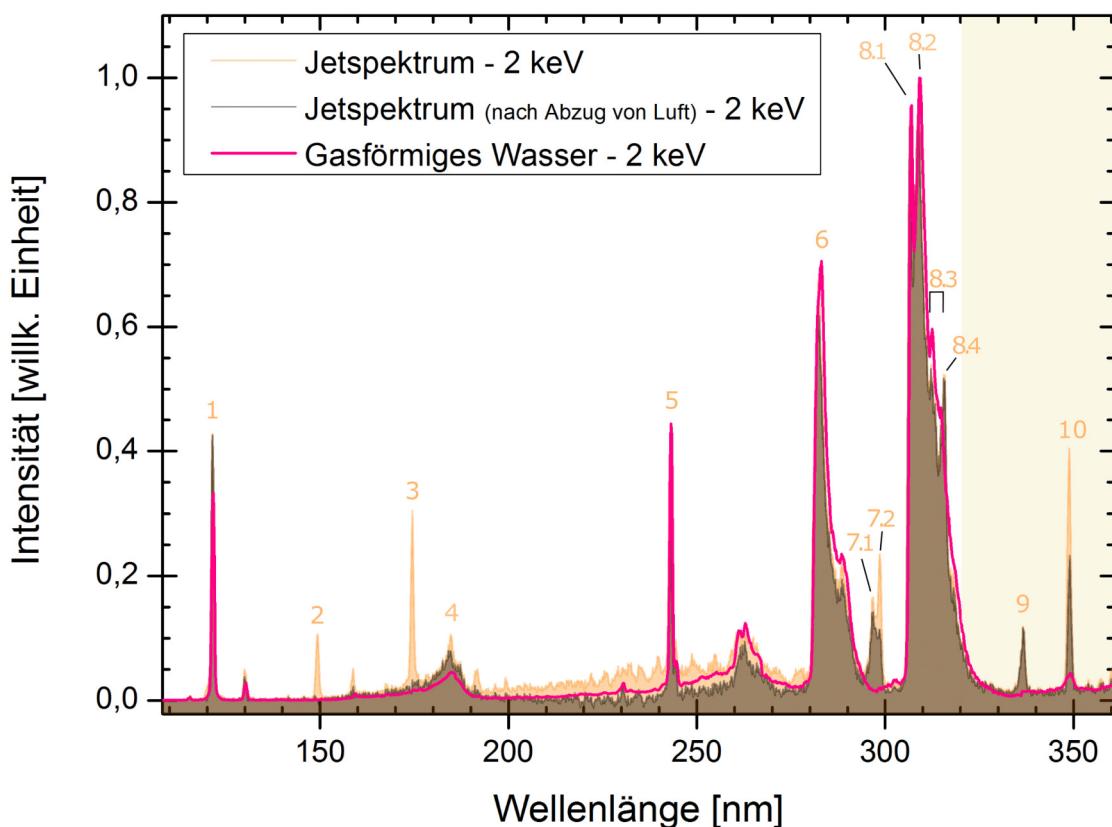


Abb. 5.22.: Fluoreszenzspektrum d) nach 2 keV Elektronenstofßanregung des Liquid Microjets von Wasser (orange Fläche) und nach Abzug des Luftspektrums (graue Fläche). Zudem ist das Fluoreszenzspektrum von gasförmigem Wasser, aufgenommen mit der Targetzelle, nach 2 keV Elektronenstofßanregung (magenta Linie) mit abgebildet. Gelb eingefärbt ist der Bereich außerhalb der Detektorsensitivität. Orange nummeriert sind die Emissionen, deren vertikales Intensitätsprofil in Abbildung 5.23 untersucht werden.

Fluoreszenzstrukturen aus dem Jetspektrum d) nach Abzug des Luftspektrums					
Liniennr.	λ [nm]	λ_{Ref} [nm]	Rel. Int. [%]	Spezies	Übergang
1	121,45	121,57 [Moo76]	43,5	H	2p→1s
	130,05	130,22 [Moo76]	3,6	O	3s→2p
4	185	170-190 [DTN85]	8,0	OH	C→X
	5	242,98	243,14 (121,57)	H	2p→1s
		260	225 - 260 [DTN85]	9,4	OH C→A
6	282	280 [HOS17]	62,6	OH	A→X
7.1	296,7		14,2		
7.2	298,64		11,3		
8.1	307	310 [HOS17]	92,2	OH	A→X
8.2	309	310 [HOS17]	100	OH	A→X
8.3	312	310 [HOS17]	53,2	OH	A→X
8.4	316		51,7		
9	336,66		9,1		
10	349,02		20,7		

Tab. 5.1.: Beobachtete Fluoreszenzübergänge im gemessenen Wasserjetspektrum d) nach Stoßanregung mit 2 keV Elektronen ab einer Intensität von 2,5% aus Abbildung 5.22. Angegeben sind die Wellenlängen λ der gemessenen Spektrallinien, bestimmt über Gauß-Anpassung, und Emissionsbanden, bestimmt über ihr Maxima, deren relative Intensität (Rel. Int.), die zugehörige Spezies und ihr Übergang, sofern bekannt. Außerdem sind die Literaturwerte λ_{Ref} der Emissionsstrukturen aufgelistet und bei Emissionsstrukturen höherer Ordnungen die jeweilige erste Ordnung in Klammern mit angegeben. Die Emissionsnummerierung stammt aus dem Jetspektrum von Abbildung 5.22.

Es zeigen sich hierbei fünf Emissionsstrukturen (7.1, 7.2, 8.4, 9 und 10), die im Spektrum von gasförmigem Wasser nicht beobachtet werden. Um diese Strukturen genauer analysieren zu können, wurden die vertikalen Intensitätsprofile aller in Abbildung 5.22 nummerierten Emissionen im Nachfolgenden einzeln ausgewertet und sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Die zur Auswertung verwendeten ROIs der Intensitätsprofile sind in Tabelle .3 im Anhang zu finden. Bei der Untersuchung der Intensitätsprofile konnten Profile, welche im Bereich des Überlapps von Spalt und Jet ein Maximum (a), ein Minimum (b) oder einen konstanten Verlauf (c) aufweisen, ermittelt werden.

Die vertikalen Intensitätsprofile mit einem Maximum in dem Überlappbereich stammen ausschließlich von Emissionen der Wasserfragmente (H, OH) und der Nullten Ordnung. Die Intensitätsprofile mit einem Minimum im Überlappbereich konnten Stickstoffübergängen oder im Fall der Emission 7.1, 7.2 und 8.4 noch keiner Spezies zugeordnet werden. Diese zugeordneten Profilverläufe erscheinen somit sinnvoll, da im Bereich des Wasserjets auch eine erhöhte Dichte von Wassermolekülen erwartet wird und da-

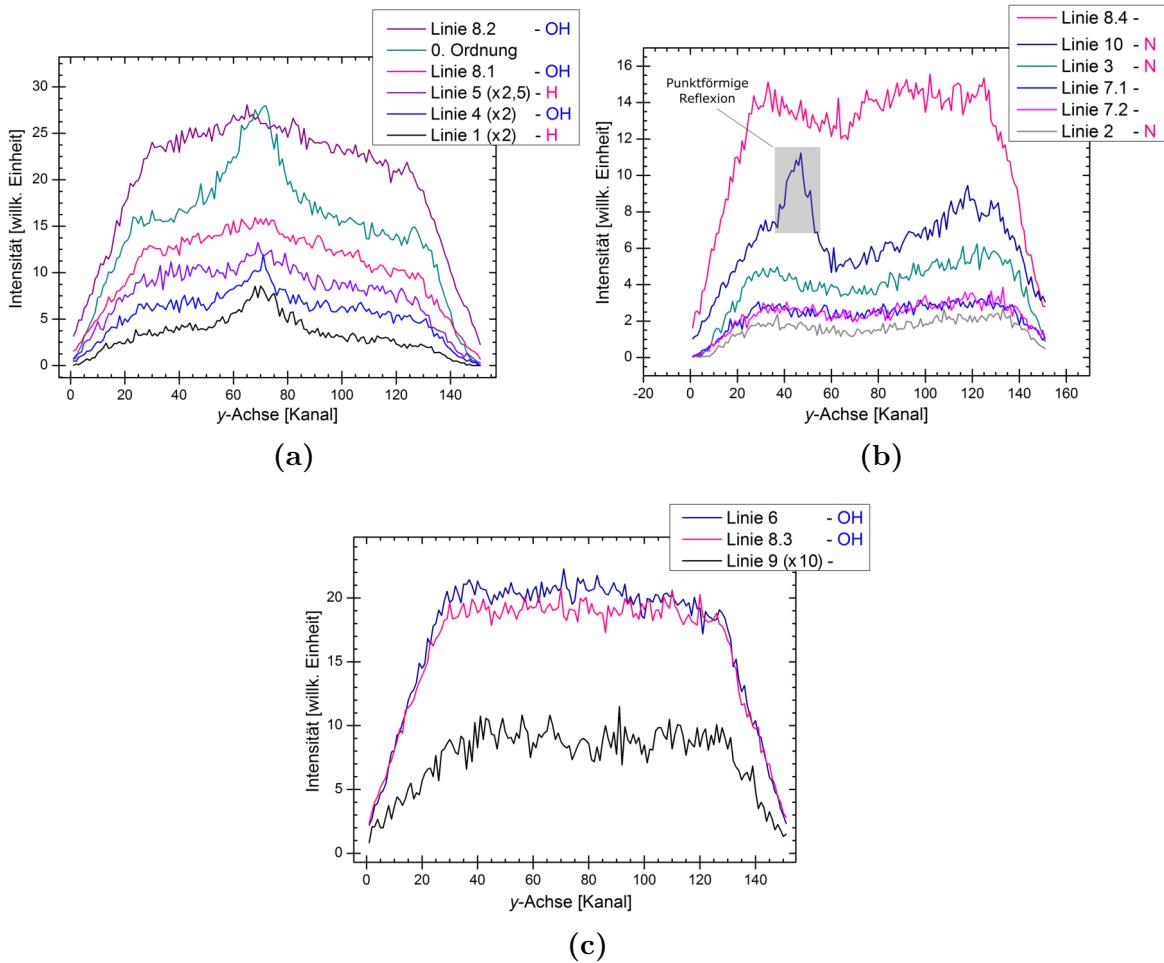


Abb. 5.23.: Vertikale Intensitätsprofile der in Abbildung 5.22 nummerierten Emissionen mit Zuordnung der Spezien, sofern bekannt, und der Nullten Ordnung. Die Intensitätsprofile sind sortiert nach Profilen, welche im Bereich des Überlapps zwischen Spalt und Jet (a) ein Maximum, (b) einen Minimum und (c) ein konstanten Verlauf aufweisen.

durch ein Maximum der Emissionen im Überlappbereich entsteht. Die Stickstoffmoleküle stammen dagegen nicht aus dem Jet, sondern der Luft und sind gleichmäßig in der Kammer verteilt mit Ausnahme des Bereiches, in welchem sich der Jet befindet. Deshalb entsteht dort ein Minimum im Intensitätsprofil. Die Emissionsstrukturen mit einem konstanten vertikalen Intensitätsprofil im Überlappbereich von Jet und Spalt konnten Fluoreszenzen aus gasförmigem Wasser (OH) oder noch nicht zugeordnet werden (Emission 9). Hierbei ist auch nicht bekannt, wieso diese Linien im Überlappbereich keine Änderung aufzeigen, wobei zumindest für die beiden Fluoreszenzen aus gasförmigem Wasser ein Maximum im entsprechenden Profilbereich erwartet wäre.

Im Intensitätsprofil der Spektrallinie 10, welche von neutralem Stickstoff herrührt, ist zudem auch die punktförmige Reflexion, verursacht von gasförmigem Wasser, mit abge-

bildet (grauer Kasten in Abbildung 5.23(b)), da sich beide im Spektrum auf ähnlichen Position befinden.

Mit der Auswertung der vertikalen Intensitätsprofile kann nun ein weiterer Einblick in diese zusätzlichen Emissionsstrukturen 7.1, 7.2, 8.4, 9 und 10 des Jetspektrums gegeben werden. Linie 10 liegt mit etwa 349 nm außerhalb der Detektorsensitivität und stellt die punktförmige Reflexion dar. Ihre relative Intensität zeigt im Spektrenvergleich von Jet- und reinem Gasspektrum aus Abbildung 5.22 einen deutlich höheren Wert.

Linie 9 wurde bei etwa 336,66 nm gemessen und liegt ebenfalls oberhalb des Bereiches der Detektorsensitivität, weshalb hier zunächst eine höhere Ordnung vermutet wurde. Dennoch findet sich keine Übergänge erster Ordnung an passenden Positionen im Spektrum. Da zudem die Detektorsensitivität keine scharfen Grenzen besitzt, könnte die Spektrallinie möglicherweise ein Übergang erster Ordnung sein, welcher eine hohe relative Intensität besitzt. Ihr vertikales Intensitätsprofil mit einem konstanten Verlauf liefert aber keine offensichtliche Antwort auf die emittierende Spezies. Ein möglicher Übergang wäre der $5p \rightarrow 3d$ Übergang von einfach geladenem Sauerstoff bei 336,77 nm [Wen90]. Eine andere Möglichkeit wäre der $3p \rightarrow 3s$ Übergang von zweifach positiv geladenem Stickstoff bei 336,66 nm [Moo75], wobei dieser Übergang ebenfalls im reinen Luftspektrum auftreten sollte, dort aber nicht vorhanden ist. Für eine mögliche Zuordnung dieser Spektrallinie wäre es hilfreich die Linie mit Hilfe eines Detektors mit entsprechend sensitivem Bereich aufzunehmen.

Die Emissionsstruktur 8.4 konnte im Bereich von 316 nm beobachtet werden und zeigt im vertikalen Intensitätsprofil ein Minimum im erwarteten Überlappbereich von Jet und Spalt, was auf eine aus Luft stammende Fluoreszenz schließen lässt. Zudem befindet sich bei 316 nm der C→B Übergang von N₂ [Fal97], welcher diese Vermutung zu bestätigen scheint. Dagegen spricht allerdings, dass auch dieser Übergang nicht im reinen Luftspektrum beobachtet wurde.

Für die Emissionen 7.1 und 7.2, welche etwa bei 296,7 nm und 298,64 nm gemessen wurden, konnte im Bezug auf die emittierenden Spezies nicht sicher geklärt werden, ob die Struktur aus zwei atomaren Spektrallinien stammt oder einen molekularen Ursprung besitzt. Für 7.2 wäre ein möglicher atomarer Ursprung der $3p \rightarrow 3s$ Übergang von zweifach positiv geladenem Sauerstoff bei 298,47 nm [Edl34]. Die vertikalen Intensitätsprofile beider Emissionen weisen ein Minimum im Überlappbereich auf, was erneut auf

eine Fluoreszenz verursacht durch Moleküle aus Luft schließen lässt, was den Übergang von zweifach positiv geladenem Sauerstoff nicht ausschließt. Zudem konnten ähnliche Linien für die Emissionen 7.1 und 7.2 im reinen Luftspektrum bei etwa 296,8 nm und 298,84 nm mit geringeren relativen Intensitäten beobachtet werden.

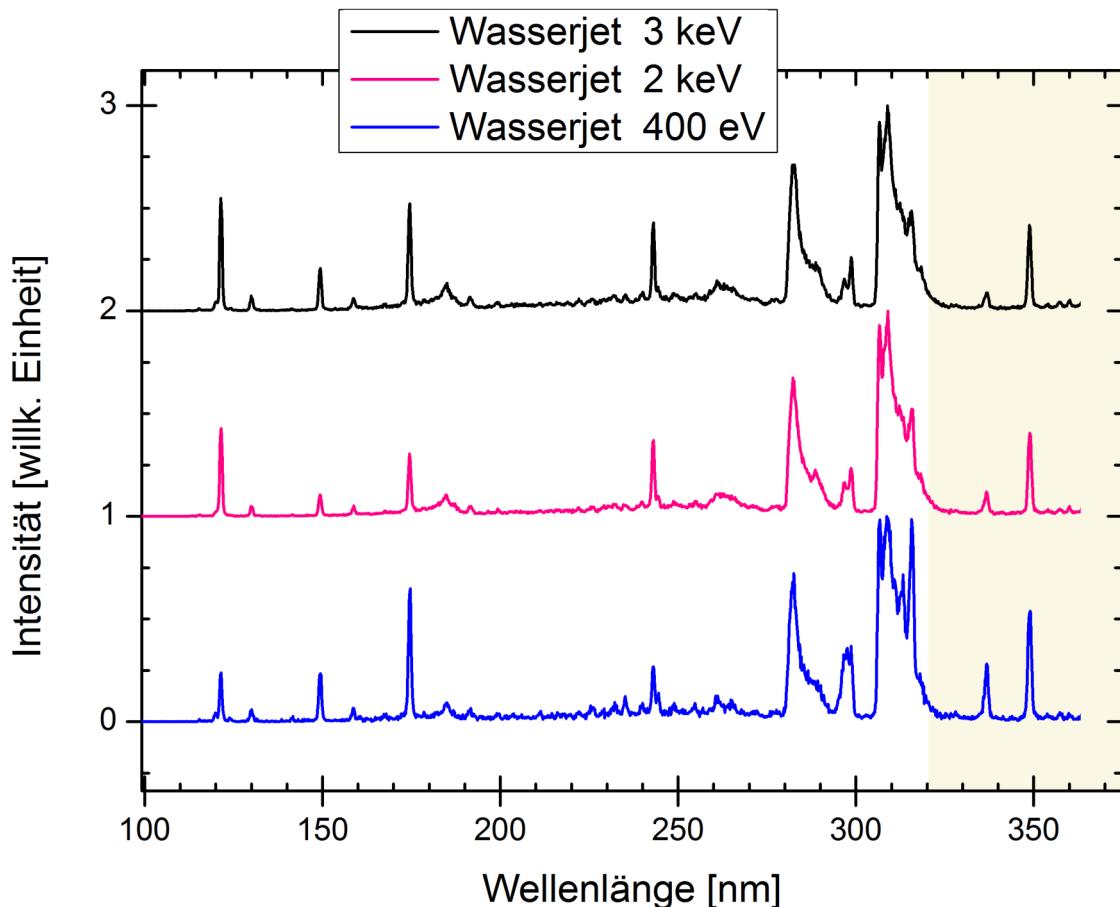


Abb. 5.24.: Fluoreszenzspektren d) nach 3 keV, 2 keV und 400 eV Elektronenstoßanregung des Liquid Microjets von Wasser. Gelb eingefärbt ist der Bereich außerhalb der Detektorsensitivität.

5.3.4. Energieabhängige Jetmessungen

Zuletzt wurden bei zwei zusätzlichen Anregungsenergien der Elektronen (3 keV und 400 eV) weitere Wasserjetspektren aufgenommen und analog zu den vorangegangenen Jetspektren zusammengesetzt und kalibriert. Die auf maximale Ereignisrate am Detektor optimierten Betriebsparameter der Messungen befinden sich in der Tabelle .1 im Anhang. Auch hier wurde das vertikale Verhalten des Spektrums durch eine Aufteilung der Emissionsstrukturen in y -Richtung untersucht und ergab für die entstandenen Spektren a) - g) gleiche Verläufe mit verschiedenen relativen Intensitäten der Fluoreszenzen. Diese Spektren sind ebenfalls im Anhang in den Abbildungen .17 und .18 zu sehen. Die

jeweiligen Fluoreszenzspektren d) nach 3 keV und 400 eV Elektronenstoßanregung sind mit dem Fluoreszenzspektrum d) nach 2 keV Elektronenstoßanregung in Abbildung 5.24 dargestellt.

Emissionnr.	λ [nm]	Spezies	Vergleich der relativen Intensitäten der Emissionen		
			Rel. Int. [%] 3 keV	Rel. Int. [%] 2 keV	Rel. Int. [%] 400 eV
1	121,45	H	54,9	42,9	24,0
2	149,32	N	20,7	10,6	23,7
3	174,49	N	52,6	30,4	65,1
4	185	OH	13,6	10,6	9,5
5	242,98	H	43,1	37,1	26,9
6	282	OH	71,1	67,6	72,3
7.1	297		15,7	16,6	35,9
7.2	298		26,1	23,6	36,9
8.1	307	OH	92,4	93,0	98,1
8.2	309	OH	100	100	100
8.4	316		48,8	52,3	98,6
9	336,66		8,9	11,9	28,4
10	349,02	(Reflexion)	41,8	40,6	54,1

Tab. 5.2.: Relative Intensitäten (Rel. Int.) aus den Fluoreszenzspektren nach 3 keV, 2 keV und 400 eV Elektronenstoßanregung des Liquid Microjets mit Wasser (Abbildung 5.24) bestimmt über die Maxima der Emissionsstrukturen. Zusätzlich ist neben der Emissionsnummerierung (aus 5.22) auch die emittierende Spezies angegeben. Die maximale relative Intensität jeder Emission ist in magenta markiert. Ähnliche relative Intensitäten einer Emission in den drei Fluoreszenzspektren sind grau markiert.

Im Vergleich der Spektren unterschiedlicher Anregungsenergien zeigen sich gleiche Emissionen mit sehr deutlich unterschiedlichen relativen Intensitäten der Emissionen bei verschiedener Anregungsenergie. In Tabelle 5.2 sind die relativen Intensitäten für die Emissionsstrukturen 1 - 10 (mit Ausnahme von 8.3) für die verschiedenen Anregungen aufgelistet. In magenta markiert ist die jeweils maximale relative Intensität im Vergleich der Anregungsenergien. Hierbei fällt auf, dass die relative Intensität von Emissionen des Wasserstoffs mit steigender Anregungsenergie der Elektronen ebenfalls ansteigt, wohingegen die Emission molekularer Wasserfragmente (OH) konstant im Bereich der Schwankungen des Experimentes bleibt. Eine Quelle der Schwankungen des Experiments stellt der Elektronenstrahl dar, welcher nie ganz konstant bleibt, was sich auch im Strom des Faraday-Bechers widerspiegelt.

Die beiden bekannten Stickstofflinien (Emission 2 und 3) besitzen ihren Maximalwert der relativen Intensität bei der Anregung mit 400 eV Elektronen. Es scheint, dass mit

erhöhter Anregungsenergie vor allem mehr Wasserfragmente anregt werden, weshalb die relativen Intensitäten der Stickstoffübergänge kleiner erscheinen. Dies stimmt mit dem fallenden Wechselwirkungsquerschnitt für Stickstoff nach Elektronenstoßanregung für höhere Anregungsenergie [WHB17] überein, erklärt allerdings nicht den erneuten Anstieg der relativen Intensität der Stickstofflinien für 3 keV Anregung. Diese könnte aber durch die Justierung des Jets verursacht worden sein, da die Messung mit 3 keV Elektronen bei einer anderen Justage des Jets als die Messungen mit 2 keV und 400 eV Elektronen erfolgte. Zudem erschien die Messung mit 3 keV Elektronen eine schlechtere Justierung des Jets aufzuweisen, was zu einem Anstieg der Stickstofflinien, wie er im 3 keV Spektrum beobachtet wird, führen sollte, da mehr Moleküle aus der Luft ange regt werden können.

Eine andere Erklärung bietet die O1s Kante, welche sich für flüssiges und gasförmiges Wasser um 540 eV [PHZ16] befindet und somit nur in den Spektren bei höheren Anregungsenergien (2 keV, 3 keV) angeregt werden kann. Dies erklärt die im Verhältnis zu den Stickstofflinien intensiver werdenden Emissionen mit höherer Elektronenenergie. Ungeklärt bleiben allerdings die konstanten relativen Intensitäten der OH-Emissionen im Vergleich zueinander bei den verschiedenen Anregungen.

Ein weiterer Erklärungsansatz bietet die Eindringtiefe der Elektronen in den Jet, welche stark von der Anregungsenergie abhängt und laut [MJG02] für flüssiges Wasser bei 25°C bei 400 eV auf etwa 15 nm, bei 2 keV auf etwa 150 nm und bei 3 keV auf etwa 300 nm berechnet wurde. Da sonst aber keine Hinweise auf Emissionen aus der flüssigen Phase des Jets erhalten wurden, scheint die Eindringtiefe hier nicht für den Anstieg der relativen Intensitäten der Fluoreszenz des Wasserstoffes verantwortlich.

Interessanterweise zeigen die Emissionen 7.1, 7.2, 8.4, 9, 10, welche nur im Wasserjet spektrum zu finden waren, allesamt ein deutliches Maximum der relativen Intensität bei der niedrigsten Anregungsenergie (400 eV). Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass diese Emissionen von einem Fragment aus Luft herrühren. Für eine weitere Untersuchung der Unterschiede der Intensitäten wäre hier sinnvoll die Messungen zu wiederholen und den Elektronenstrom, welcher im Faraday-Becher ankommt, mitzuschreiben, damit anschließend eine Normierung auf diesen möglich ist.

5.4. Abschließende Diskussion der Wasserjetspektren

Nach der Kombination des EIFS-Aufbaus mit dem Liquid Microjet konnten erfolgreich und reproduzierbar sechs Wasserjetspektren bei verschiedenen Elektronenenergien aufgenommen werden. Dabei wurden in den Jetspektren Emissionen beobachtet, welche mit im Spektrum von gasförmigem Wasser auftraten und mit Ausnahme der Emission 10 (punktformige Reflexion) noch keiner Spezies zugeordnet werden konnten. Dennoch deutet das vertikale Intensitätsprofil der Emissionen mit einem Minimum im Überlappbereich von Jet und Spalt, sowie die maximalen relativen Intensitäten der Emission bei der niedrigeren Elektronenanregung (400 eV) auf eine emittierende Spezies aus Luft. Dagegen spricht für die Emissionen 8.4, 9 und 10 allerdings, dass diese Emissionen nicht im reinen Luftspektrum beobachtet werden konnten. Einen Erklärungsansatz könnten hier die deutlich unterschiedlichen Gasdrücke bieten, da sich merklich weniger Moleküle aus Luft bei den Jetexperimenten am Wechselwirkungspunkt befanden, als während der Gasmessung in der Targetzelle vorhanden waren.

Emissionen, welche der flüssigen Phase von Wasser zugeordnet werden, wie die Emission III aus [HOS17], konnten nicht beobachtet werden. Ein Grund hierfür könnte die Justierung des Wasserjets sein. Da die Manipulatoren bedingt durch die Vibrationen des Edelstahlrohrs nicht verwendet werden konnten, war ein Überlapp zwischen Elektronenstrahl und Jet nicht sichergestellt. Da die Ausrichtung somit sehr grob erfolgte, ist dies eine wahrscheinliche Unsicherheitsquelle. Um die Manipulatoren wieder in Betrieb nehmen zu können ist es nötig, die Vibrationen des Edelstahlrohres zu verhindern. Da es aufbaubedingt nicht möglich ist das Rohr zu verkürzen, muss eine Unterstützung des Edelstahlrohres konstruiert und angefertigt werden, was im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Zum anderen kann, bedingt durch die Breite des Elektronenstrahls, die Emission der flüssigen Phase überlagert von der Gasphasenemission sein. Hier wäre die Fokussierung des Elektronenstrahls beispielsweise über elektrostatische Elemente zielführend. Auch wäre eine Verkleinerung des Elektronenstrahls durch Verkleinerung der Elektronenstrahlblende in die Wechselwirkungskammer möglich, welche aktuell einen 4 mm Öffnungsdurchmesser besitzt. Eine Verkleinerung des Elektronenstrahls geht allerdings mit der Abnahme der Stromstärke einher, da ein Teil des Strahls nicht mehr in die Wechselwirkungskammer gelangt.

Weiterhin ist auch die Ausrichtung des Spalts parallel zum Jet sinnvoll, damit durch die Anordnung von Strahl, Jet und Spalt ein vielfach größerer Bereich des Jets vor dem Spalt liegt und durch ihn abgebildet werden kann. Im Umkehrschluss fällt zudem nur

noch ein Bruchteil der Gasemissionen durch den Spalt. Dafür könnte hier die Auflösung des Spektrums abnehmen.

Zur Reduzierung von Molekülen, die aus Luft stammen und sich innerhalb der Wechselwirkungskammer befinden, könnte zum einen die Öffnung der Druckblende zur Catcherkammer verkleinert werden, sodass weniger der besagten Moleküle in die Wechselwirkungskammer gelangen können. Zum anderen wäre eine Vorpumpe mit höherer Pumpleistung oder eine zusätzliche Vorpumpe an der Catcherkammer eine weitere Möglichkeit der Reduzierung der Moleküle.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Kombination der elektronenstoßinduzierten Fluoreszenzspektroskopie mit der Liquid Microjet-Technik. Hierfür wurde der Aufbau zur Fluoreszenzmessung nach Elektronenstoßanregung grundlegend geändert, damit neben den bisherigen Messungen von Gasen zusätzlich auch Flüssigkeitsstrahlexperimente möglich sind. Für den Aufbau neu konstruiert wurden das Gestell, die Wechselwirkungskammer als zentrales Kernstück der Apparatur und der Faraday-Becher. Mit den neu konstruierten Komponenten erfolgte der Neuaufbau der Apparatur im Labor und anschließend dessen Inbetriebnahme mit Luft und gasförmigem Wasser als Probegase. Die so erhaltenen Spektren bestätigten die volle Funktionsfähigkeit der erneuerten EIFS-Apparatur für gasförmige Targets. Zusätzlich konnten diese Emissionsspektren als Referenz für die Fluoreszenzmessungen am Liquid Microjet genutzt werden.

Nach dem erfolgreichen Umbau der EIFS-Apparatur wurden die für flüssige Targets notwendigen Erweiterungen entwickelt und installiert, zu welchen ein Manipulatorsystem für den Jeteinlass und ein Catchersystem mit einem sogenannten Eisbrecher für den Jetauslass zählen. Außerdem wurde mit der Kühlfallen für die Wechselwirkungskammer ein eigens entwickeltes Kühlfallensystem aufgebaut. Nach der technischen Konstruktion dieser Komponenten erfolgte ihr Aufbau an der EIFS-Apparatur und anschließend die erfolgreiche Durchführung von ersten Testmessungen. Mit dem neuen Aufbau zur elektronenstoßinduzierten Fluoreszenzspektroskopie an flüssigen Microjets konnte ein über mehrere Stunden stabiler Messbetrieb realisiert werden und reproduzierbare Emissionsspektren des Wasserjets aufgenommen werden.

Die Auswertung der Spektren zeigte charakteristische, vertikale Profile der Emissionssstrukturen mit einem Bereich erhöhter Dichte für Emissionen von Wasserfragmenten des Jets. Weiter wurden Fluoreszenzen von Luft im Spektrum beobachtet und zusätzlich Emissionen, welche nicht im den Spektren von reiner Luft oder gasförmigem Wasser auftraten. Die Emissionsspektren wurden zudem in Abhängigkeit verschiedener Anregungsenergien gemessen. Bisher konnten keine Emissionen eindeutig der flüssigen Phase

zugeordnet werden.

Für die nächsten Messungen an der nun vorhandenen Apparatur ist es sinnvoll, die Vibrationen des Edelstahlrohrs zu unterbinden, damit die Manipulatoren in Betrieb genommen werden können und mit diesen ein Überlapp zwischen Elektronenstrahl und Jet sicher gestellt werden kann. Hierfür bietet es sich an, zunächst eine Halterung des Jets zu konstruieren. Ebenfalls sinnvoll ist die Fokussierung oder Verkleinerung des Elektronenstrahls. So können zukünftig vielversprechend die Untersuchungen der flüssigen Phase des Jets beginnen. Interessant sind dann Messungen in Abhängigkeit der Anregungsenergie der Elektronen, der Jetposition im Bezug auf die laminare Phase des Jets und schließlich mit unterschiedlichen Substanzen.

Literaturverzeichnis

- [Blo15] D. Bloß. *Konstruktion und Erprobung neuer Module für die elektronenstoßinduzierte Fluoreszenzspektrometrie von Flüssigkeiten und chiralen Gasen*. Bachelorarbeit, Universität Kassel (2015).
- [Bur11] N. Burbank. *Elektronenstoßinduzierte Fluoreszenzspektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2011).
- [Dem10] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer, 4. Auflage (2010).
- [DTN85] O. Dutuit, A. TabcheFouhaile, I. Nenner, H. Frohlich und P. M. Guyon. *Photodissociation processes of water vapor below and above the ionization potential*. The Journal of Chemical Physics, 83, 584 (1985).
- [Edl34] B. Edlén. *Wellenlängen und Termsysteme zu den Atomspectren der Elemente Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff*. Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsalien., Ser. IV, 9(6), 1 (1934).
- [Fal97] Z. Falkenstein. *The influence of ultraviolet illumination on OH formation in dielectric barrier discharges of Ar/O₂/H₂O: The Joshi effect*. Journal of Applied Physics, 81, 7158 (1997).
- [Fau88] M. Faubel. *A molecular beam study of the evaporation of water from a liquid jet*. Atoms, Molecules and Cluster, 10, 269 (1988).
- [Gas03] S. Gasiorowicz. *Quantenphysik*. Oldenbourg, 9. Auflage (2003).
- [Han13] A. Hans. *Zerfallsuntersuchungen an Edelgasclustern und Aufbau eines Detektors für Strahlung von 40 bis 120 nm und Charakterisierung durch Messung elektronenstoßangeregter Fluoreszenz*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2013).
- [Han18] A. Hans. *Fluoreszenzspektroskopie an Clustern & Flüssigkeiten - Untersuchung interatomarer und intermolekularer Prozesse in dichten Medien*. Dissertation, Universität Kassel (2018).

- [HOS17] A. Hans, C. Ozga, R. Seidel, P. Schmidt, T. Ueltzhöffer, X. Holzapfel, P. Wenzel, P. Reiß, M. N. Pohl, I. Unger, E. F. Aziz, A. Ehresmann, P. Slavíček, B. Winter und A. Knie. *Photodissociation processes of water vapor below and above the ionization potential.* J. Phys. Chem. B, 121, 2326 (2017).
- [HS10] I. Hertel und C. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 2.* Springer (2010).
- [HSO18] A. Hans, P. Schmidt, C. Ozga, G. Hartmann, X. Holzapfel, A. Ehresmann und A. Knie. *Extreme Ultraviolet to Visible Dispersed Single Photon Detection for Highly Sensitive Sensing of Fundamental Processes in Diverse Samples.* Materials, 11, 869 (2018).
- [HW90] H. Haken und H. Wolf. *Atom- und Quantenphysik.* Springer, 4. Auflage (1990).
- [KBS12] A. Knie, N. Burbank, P. Schmidt, C. Ozga und A. Ehresmann. *Electron-impact induced fluorescence for EUV spectrometer-detector calibration.* J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 185, 492 (2012).
- [KE09] V. Kaufman und B. Edlén. *Reference Wavelengths from Atomic Spectra in the Range 15 Å to 25000 Å.* J. Phys. Chem. Ref., Data 3, 825 (2009).
- [Kni12] A. Knie. *Photon induced inner-shell excitation processes of nitrous oxide probed by angle resolved fluorescence and Auger-electron spectrometry.* Dissertation, Universität Kassel (2012).
- [KRR18] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader und NIST ASD Team. *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.6).* [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2018, October 11]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2018).
- [KW14] C. S. Küstner-Wetekam. *Relative partielle Einfach- und Doppelionisationsquerschnitte von Neon durch energieabhängige elektronenstoßinduzierte Fluoreszenzspektroskopie von 0,3 bis 3,5 keV.* Bachelorarbeit, Universität Kassel (2014).
- [Mes05] D. Meschede. *Gerthsen Physik.* Springer, 23. Auflage (2005).

- [MJG02] J. Meesungnoen, J.-P. Jay-Gerin, A. Filali-Mouhim und S. Mankhetkorn. *Low-Energy Electron Penetration Range in Liquid Water*. Radiation Research, 158(5), 657 (2002).
- [Moo75] C. E. Moore. *Selected Tables of Atomic Spectra, Atomic Energy Levels and Multiplet Tables - N I, N II, N III*. Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS 3 (Sect. 5), 80 (1975).
- [Moo76] C. E. Moore. *Selected Tables of Atomic Spectra, Atomic Energy Levels and Multiplet Tables - O I*. Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS 3 (Sect. 7), 33 (1976).
- [Ott14] H. Otto. *Elektronenstoßangeregte Fluoreszenzspektroskopie von Methan im EUV-, VUV- und FUV*. Bachelorarbeit, Universität Kassel (2014).
- [Ozg11] C. Ozga. *Elektronenstoßangeregte Fluoreszenzspektroskopie von Argon im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 320 nm nach Anregung mit 3,5 keV Elektronen*. Bachelorarbeit, Universität Kassel (2011).
- [Ozg14] C. Ozga. *Photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie an doppelt angeregtem Xenon und innerschalen-angeregtem N₂O, R(+)-Campher und L(-)-Menthol*. Masterarbeit, Universität Kassel (2014).
- [PHZ16] G. Pan, G. He, M. Zhang, Q. Zhou, T. Tyliszczak, R. Tai, J. Guo, L. Bi, L. Wang und H. Zhang. *Nanobubbles at Hydrophilic Particle–Water Interfaces*. Langmuir, 32, 11133 (2016).
- [Sch13] P. Schmidt. *Lyman- α Koinzidenz nach neutraler Dissoziation von Wasseroxymolekülen aus superexcited states in neutrale Fragmente*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2013).
- [Sch18] P. Schmidt. *Visualizing the electronic structure of small molecules with rovibronic photon emission spectroscopy*. Dissertation, Universität Kassel (2018).
- [STR93] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen und F. Sette. *K-Shell Excitation of the Water, Ammonia, and Methane Molecules Using High-Resolution Photoabsorption Spectroscopy*. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys., 127, 094501 (1993).

- [Wen90] I. Wenaker. *The Spectrum of Singly Ionized Oxygen, O II.* Phys. Scr., 42, 667 (1990).
- [WF06] B. Winter und M. Faubel. *Photoemission from Liquid Aqueous Solutions.* Chem. Rev., 106, 1176 (2006).
- [WHB17] S. G. Walton, S. C. Hernández, D. R. Boris, Tz. B. Petrova und G. M. Petrov. *Electron beam generated plasmas for the processing of graphene.* J. Phys. D: Appl. Phys., 50, 354001 (2017).
- [WHF07] B. Winter, U. Hergenhahn, M. Faubel, O. Björneholm und I. V. Hertel. *Hydrogen Bonding in Liquid Water Probed by Resonant Auger-Electron Spectroscopy.* J. Chem. Phys., 47, 1136 (2007).
- [Win09] B. Winter. *Liquid Microjet for photoelectron spectroscopy.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 601, 139 (2009).
- [Wiz79] J. L. Wiza. *Microchannel plate detectors.* Nuclear Instruments and Methods, 162, 587 (1979).

Anhang

Im Anhang befinden sich die nachfolgenden Elemente:

- A. Technischen Zeichnungen der konstruierten Komponenten
- B. Betriebsparameter der Fernfokus elektronenquelle
- C. Auswertungsparameter der Jetmessungen
- D. Kalibrierungsgeraden der Spektren
- E. Auswertungen weiterer Jetspektren

A. Technische Zeichnungen

Abb. .1.: Technische Zeichnung der Profilplatte, erstellt über AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.

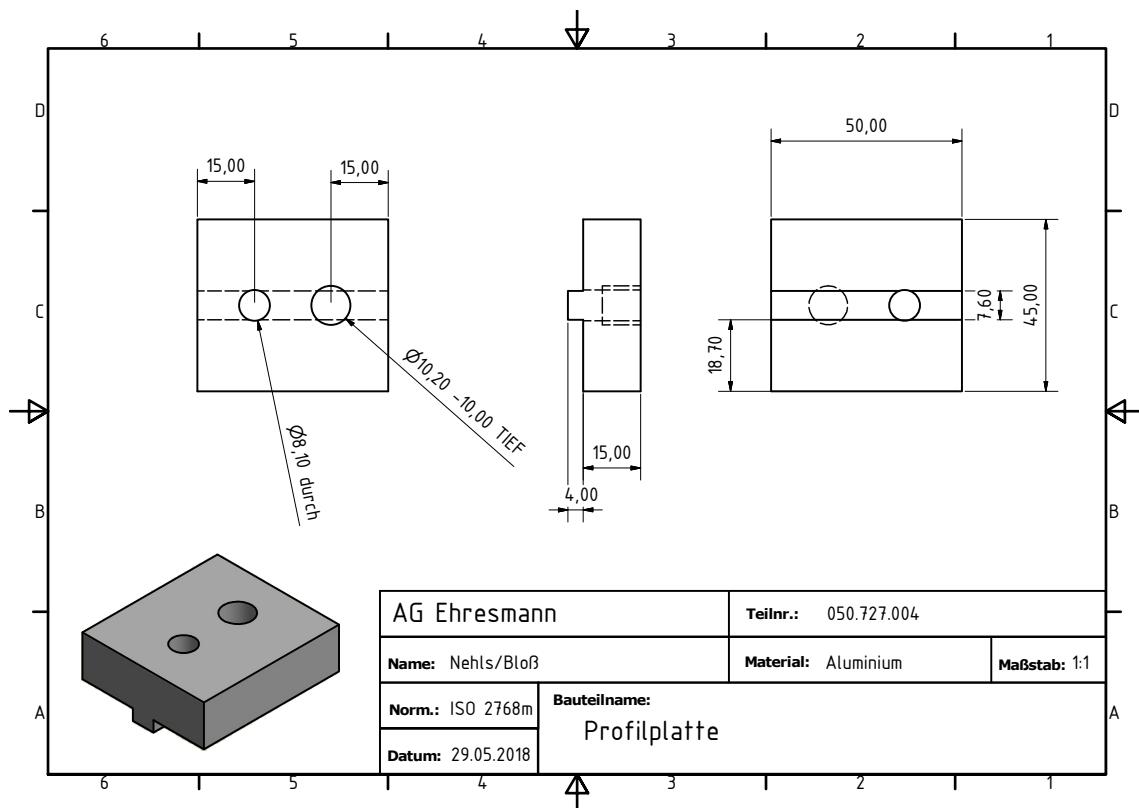


Abb. .2.: Technische Zeichnung der Wechselwirkungskammer, erstellt über AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.

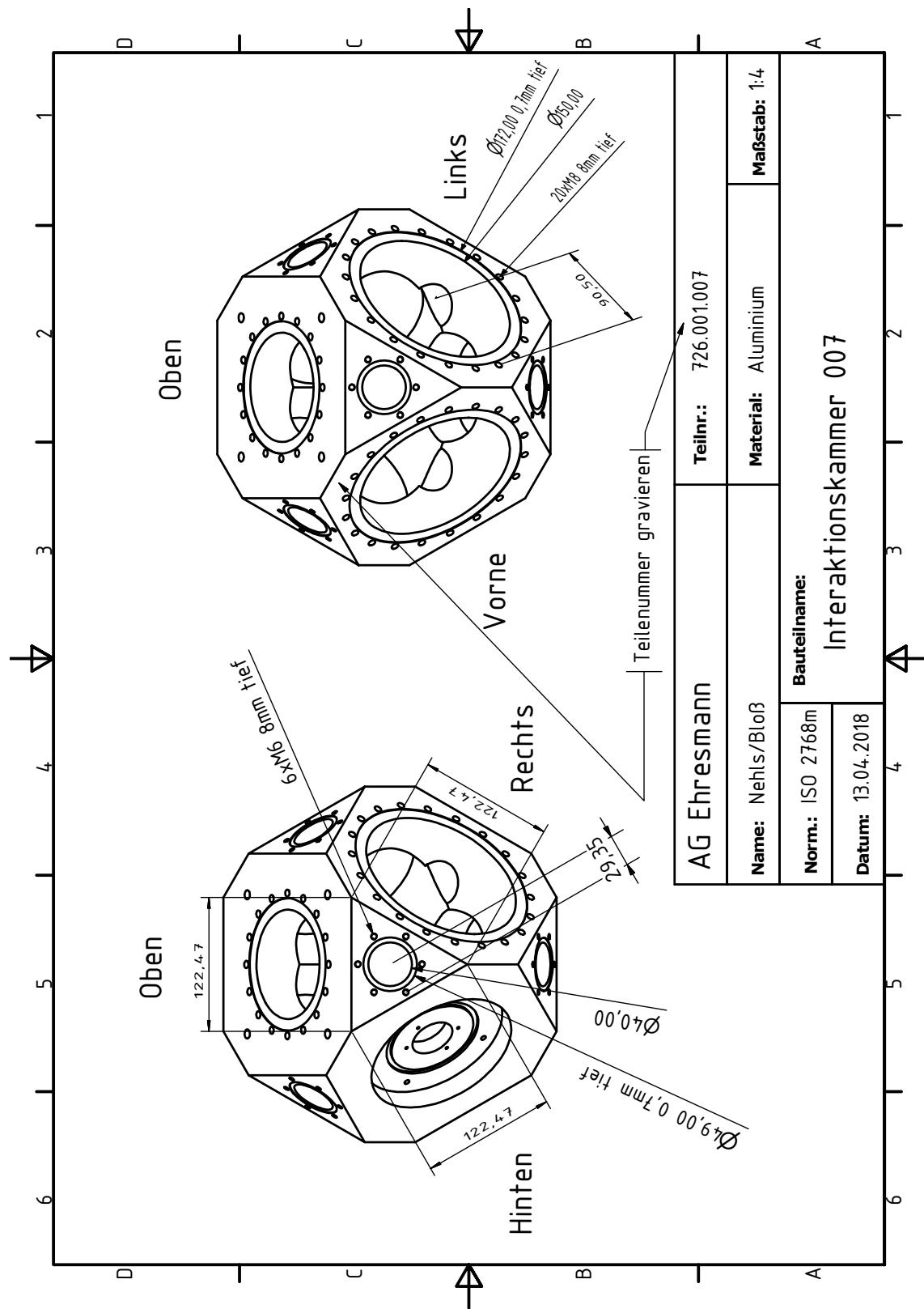


Abb. .3.: Technische Zeichnung der Wechselwirkungskammer, erstellt über AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.

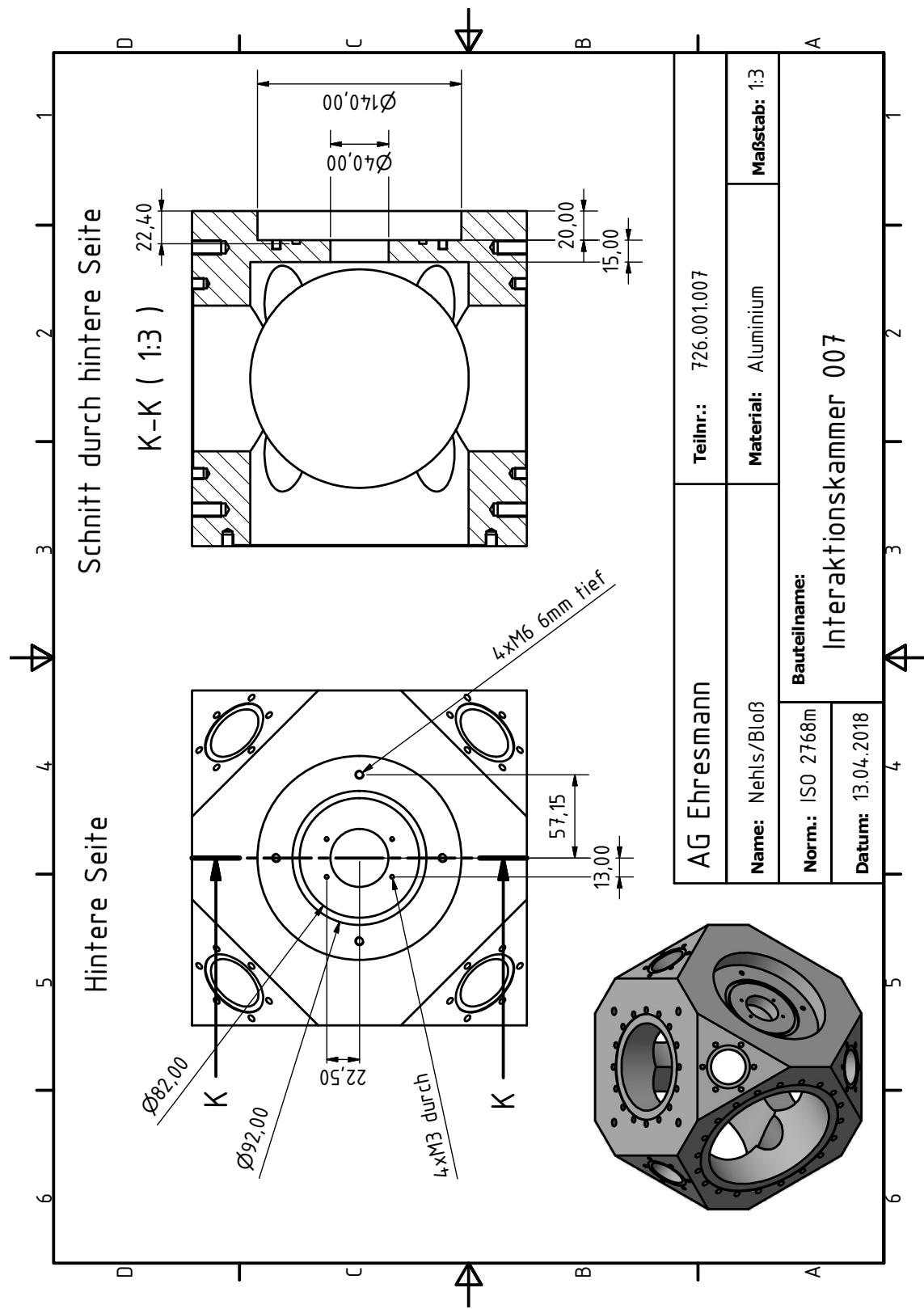


Abb. .4.: Technische Zeichnung der Wechselwirkungskammer, erstellt über AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.

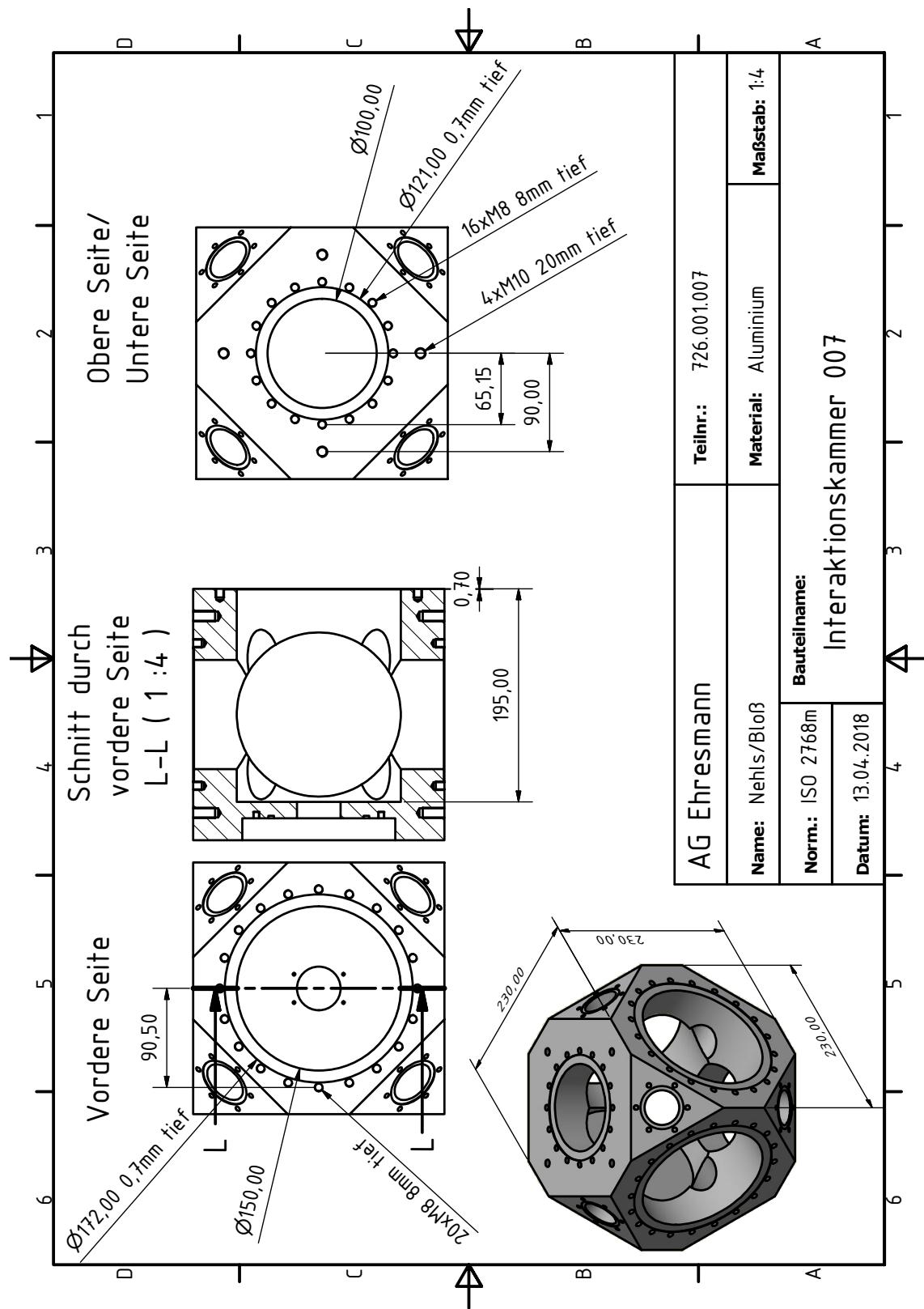


Abb. .5.: Technische Zeichnung der Faraday-Becher Halterung, erstellt über AUTO-DESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.

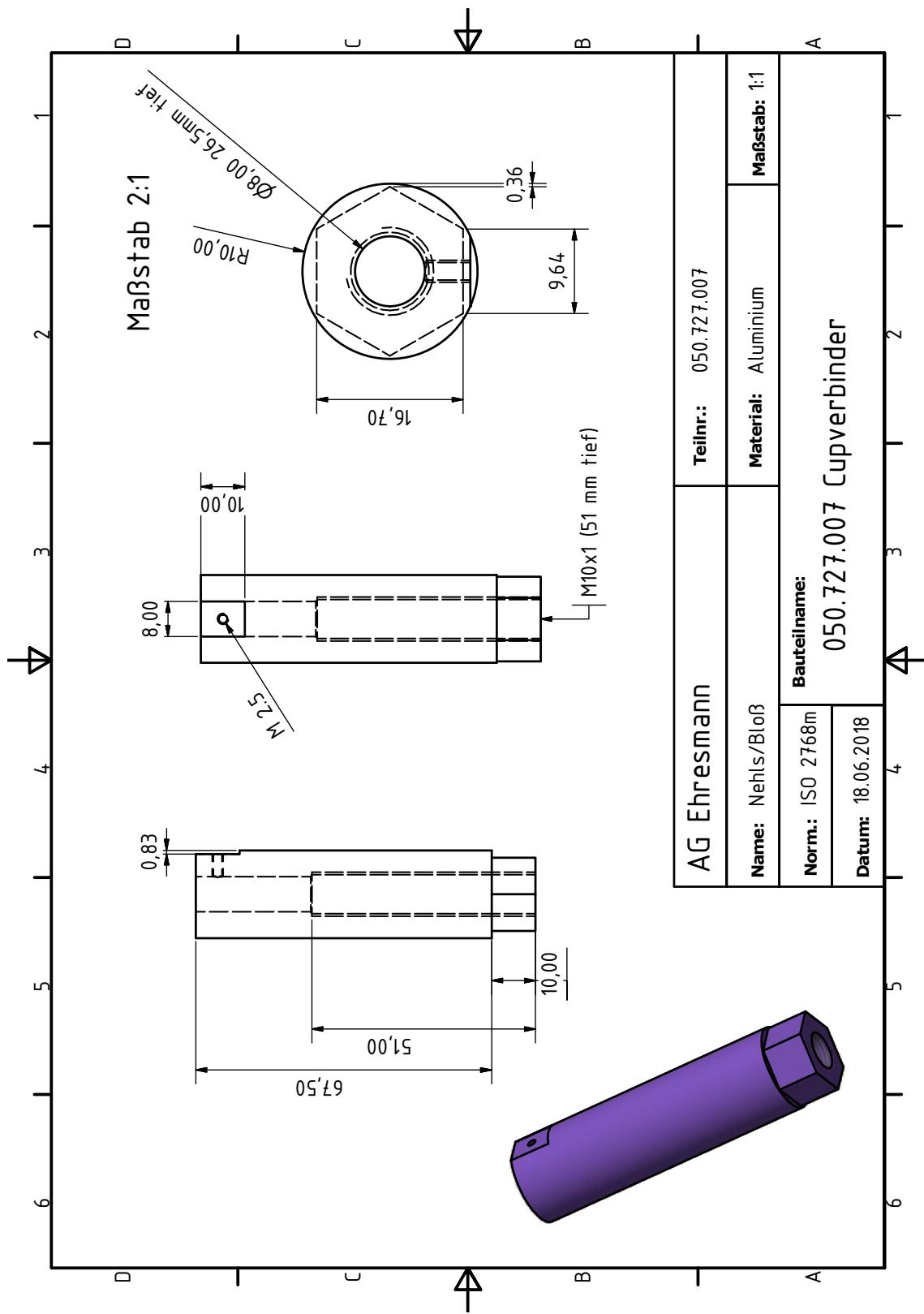


Abb. .6.: Technische Zeichnung der Halterungsmutter des Faraday-Bechers, erstellt über AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.

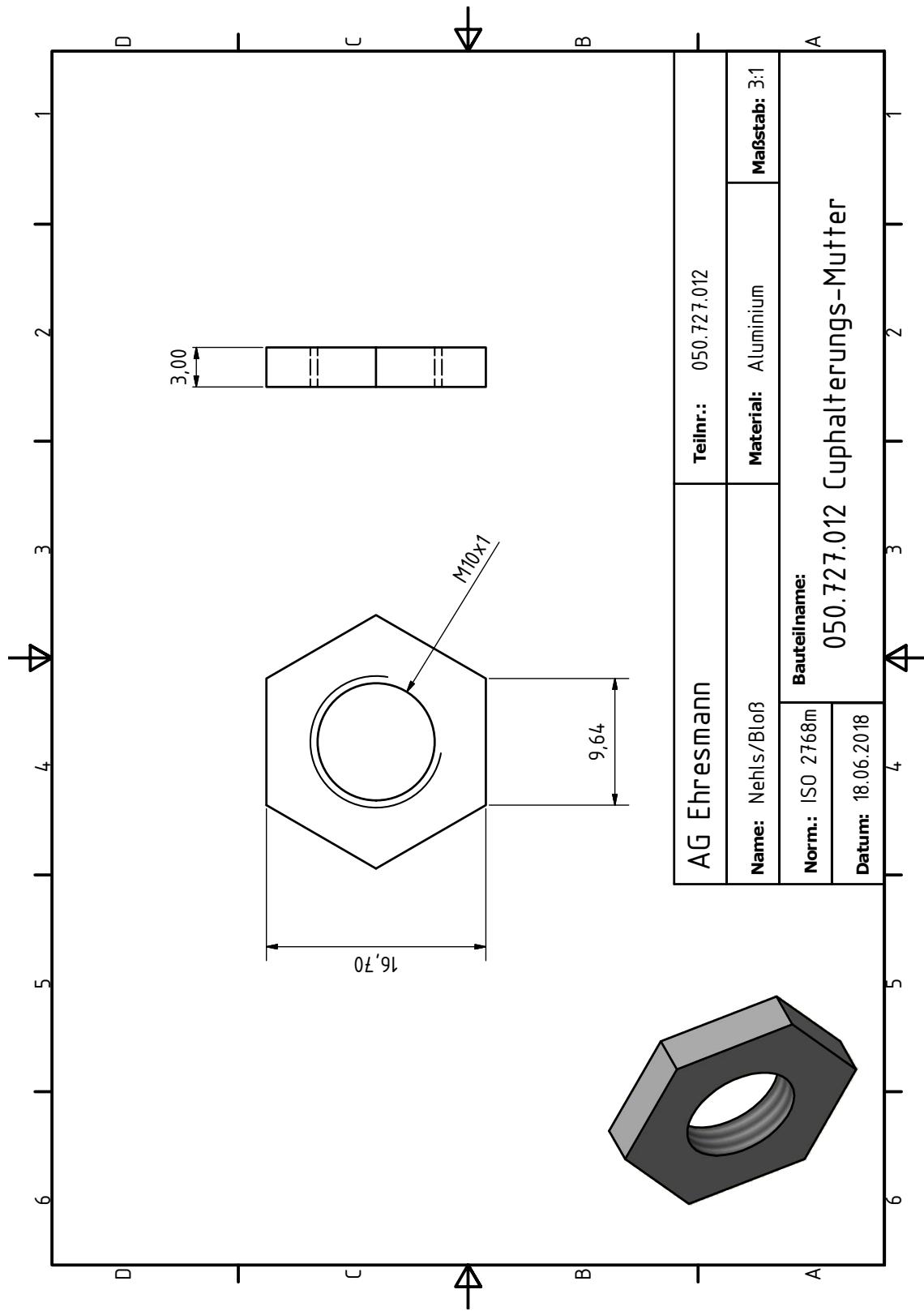


Abb. .7.: Technische Zeichnung der Spalthalterung der Jetexperimente, erstellt über AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.

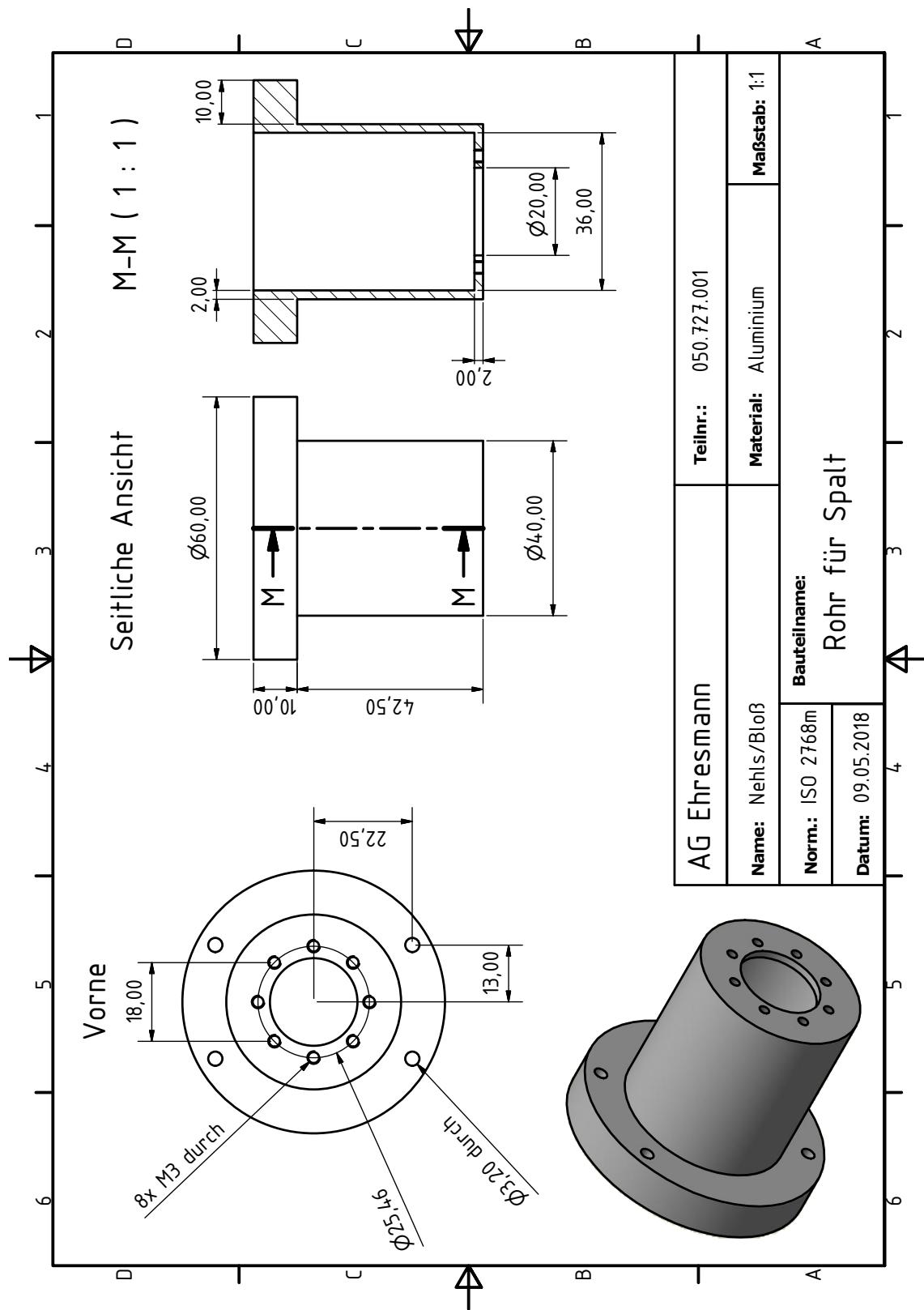


Abb. .8.: Technische Zeichnung des CF-40/KF-50 Adapters der Wechselwirkungskühlfalle, erstellt über AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.

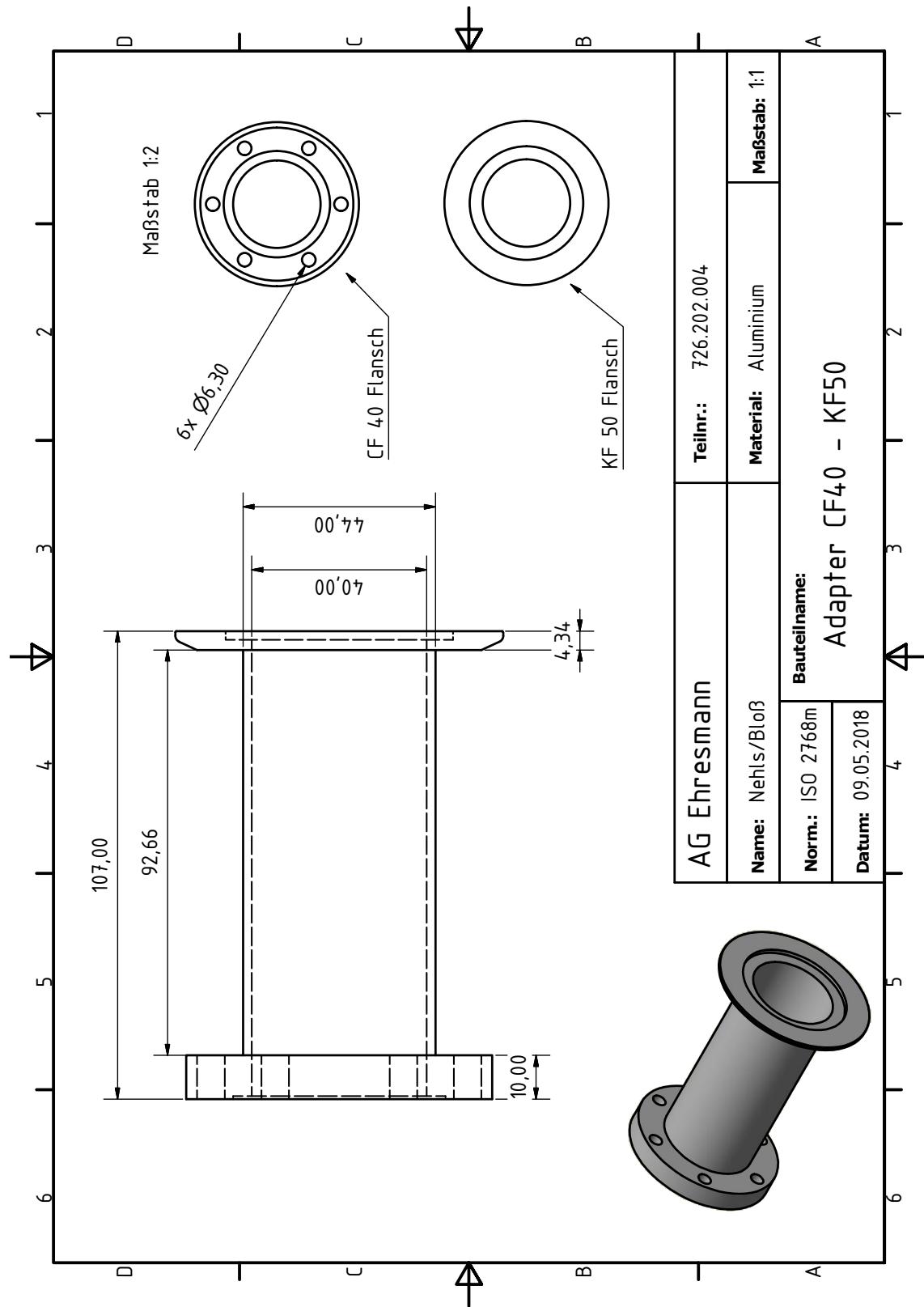


Abb. .9.: Technische Zeichnung des Kupferkühlstabs der Wechselwirkungskühlfalle, erstellt über AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.

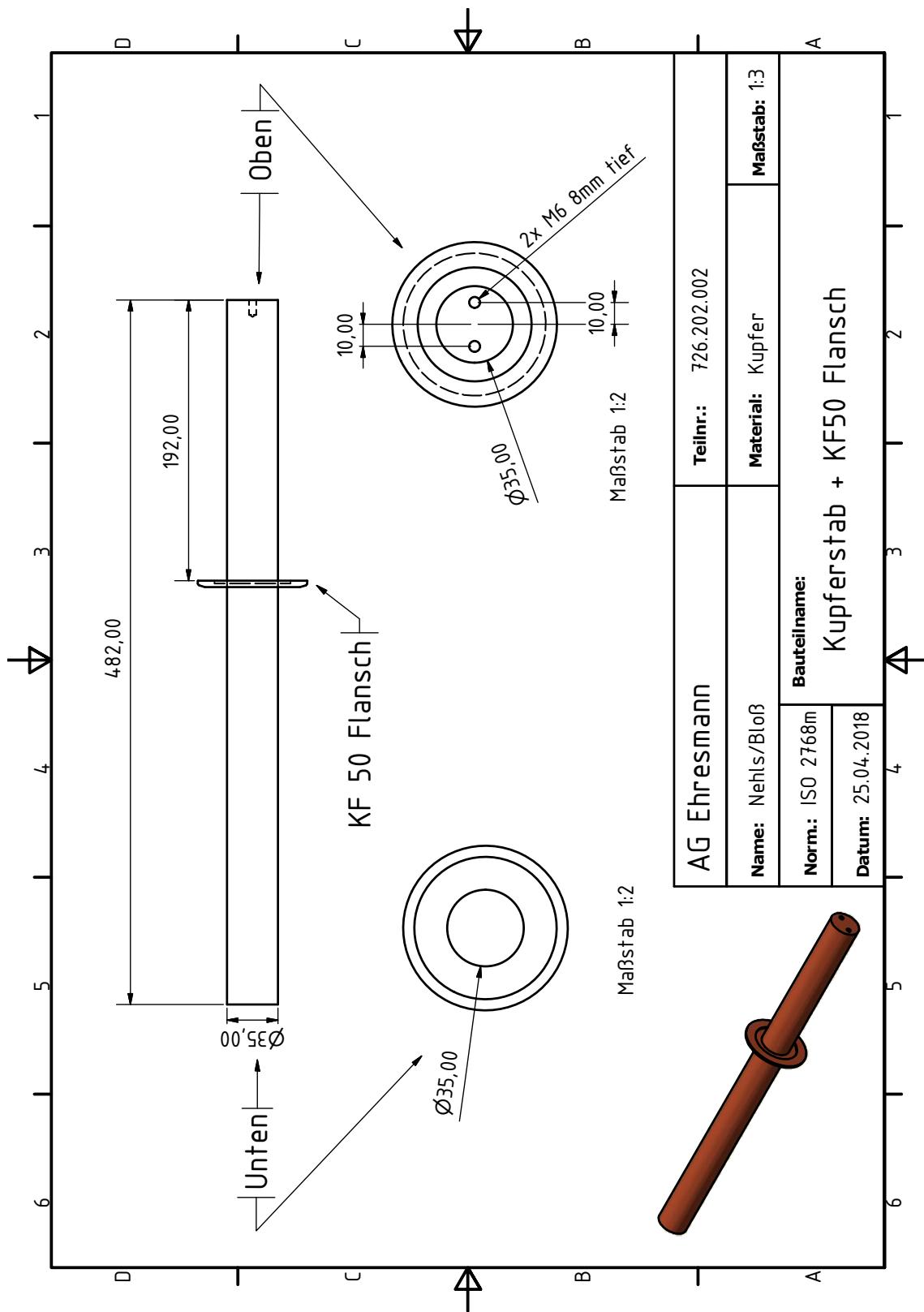
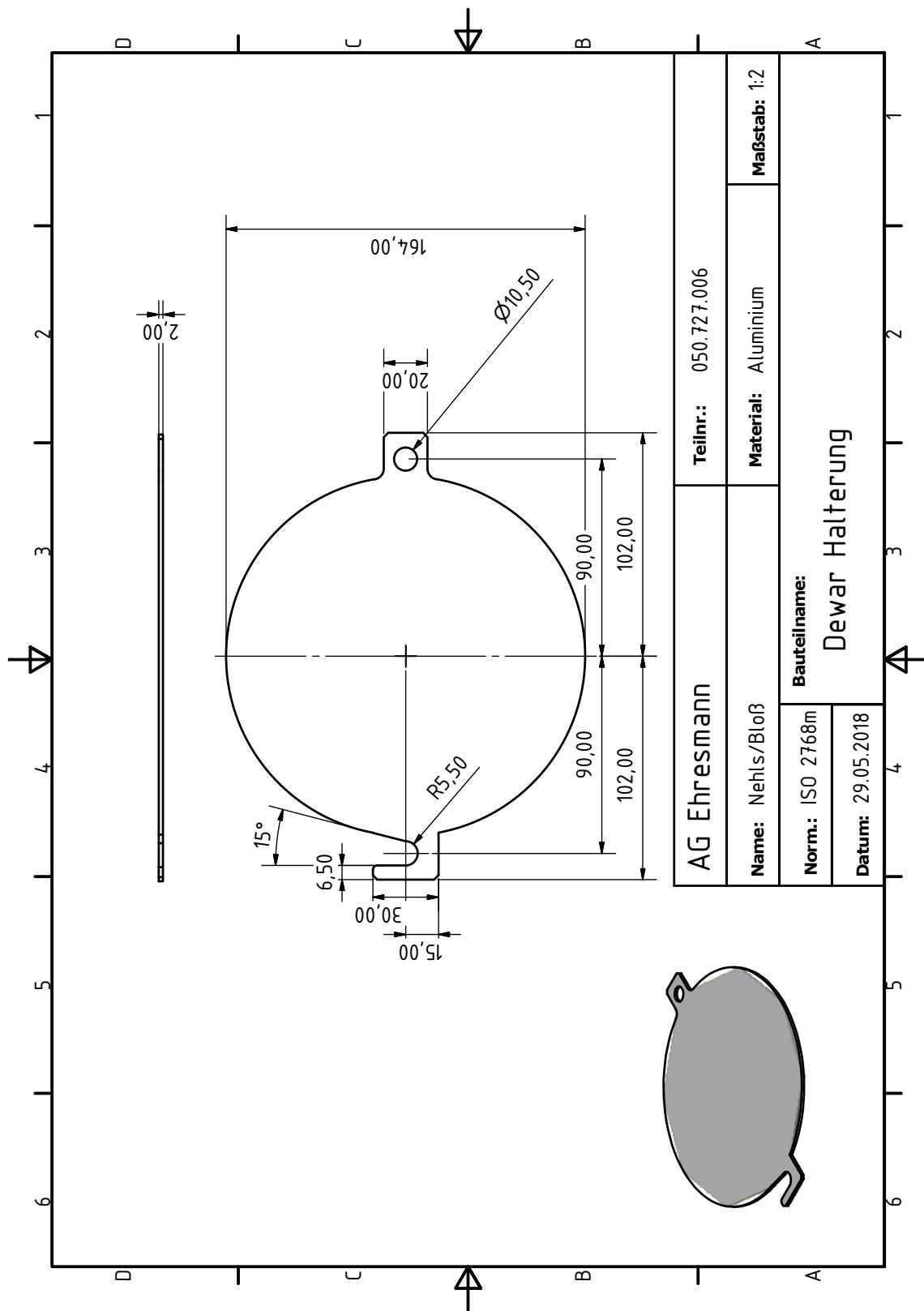


Abb. .10.: Technische Zeichnung der Dewargefäß-Halterung der Wechselwirkungskühlalalle, erstellt über AUTODESK INVENTOR PROFESSIONAL 2014.



B. Betriebsparameter

Messungsnummer	Betriebsparameter bei den Jetexperimenten					
	1,1	1,2	1,3	2,1	2,2	2,3
Wehneltspannung U_+	147 V	147 V	23 V	153 V	139 V	261 V
Wehneltspannung U_-	-0,96 V	-0,96 V	-0,0 V	-0,93 V	-0,0 V	-1,5 V
Spulenstrom I_S	1,18 A	1,18 A	0,55 A	1,28 A	1,28 A	1,28 A
Kondensatorspannung U_K	33 V	33 V	26V	57 V	50 V	50 V
Hochspannung U_{HV}	2 kV	2 kV	0,3 kV	2 kV	2 kV	3 kV
Drahtstrom I_D	2,1 A	1,9 A	2,1 A	1,9 A	2,0 A	2,0 A
x -Position Kathode	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
y -Position Kathode	8,15	8,15	8,15	8,15	8,15	8,15

Tab. .1.: Auf Ereignisrate am Detektor optimierte Betriebsparameter der Elektronenquelle während der Fluoreszenzmessung am Liquid Mirco jets.

C. Auswertungsparameter

Spektren der Detektoraufteilung	
x	x_1, x_2, y_1, y_2
(a)	140, 380, 293, 313
(b)	140, 380, 273, 293
(c)	140, 380, 253, 273
(d)	140, 380, 233, 253
(e)	140, 380, 213, 233
(f)	140, 380, 193, 213
(g)	140, 380, 173, 193

Tab. .2.: ROIs in x_1, x_2, y_1, y_2 der Zusammensetzung der Spektren der Emissionsaufteilung für die Jetmessungen.

Vertikale Intensitätsprofile der Emissionsstrukturen		
Emissionsstruktur	x_1, x_2, y_1, y_2	Nummer Detektorbild
0. Ordnung	200, 350, 195, 215	1
1 (Lyman_α)	200, 350, 165, 175	3
2	200, 350, 338, 350	3
3	200, 350, 305, 320	4
4	200, 350, 170, 210	5
5	200, 350, 175, 185	7
6	200, 350, 225, 250	8
7.1	200, 350, 320, 331	8
7.2	200, 350, 335, 343	8
8.1	200, 350, 195, 207	9
8.2	200, 350, 208, 225	9
8.3	200, 350, 225, 245	9
9	200, 350, 195, 208	10
10	200, 350, 270, 282	10

Tab. .3.: ROIs in x_1, x_2, y_1, y_2 der vertikalen Intensitätsprofilauswertung der Emissionsstrukturen.

D. Kalibrierung

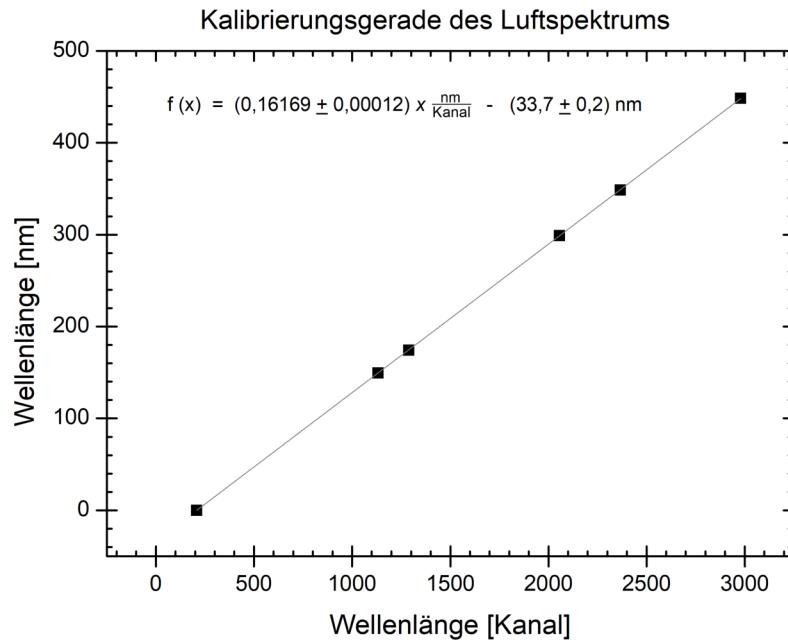


Abb. .11.: Kalibrierungsgerade (graue Linie) der x -Achse des Luftspektrums auf die Wellenlängenskala mit Geradengleichung $f(x)$.

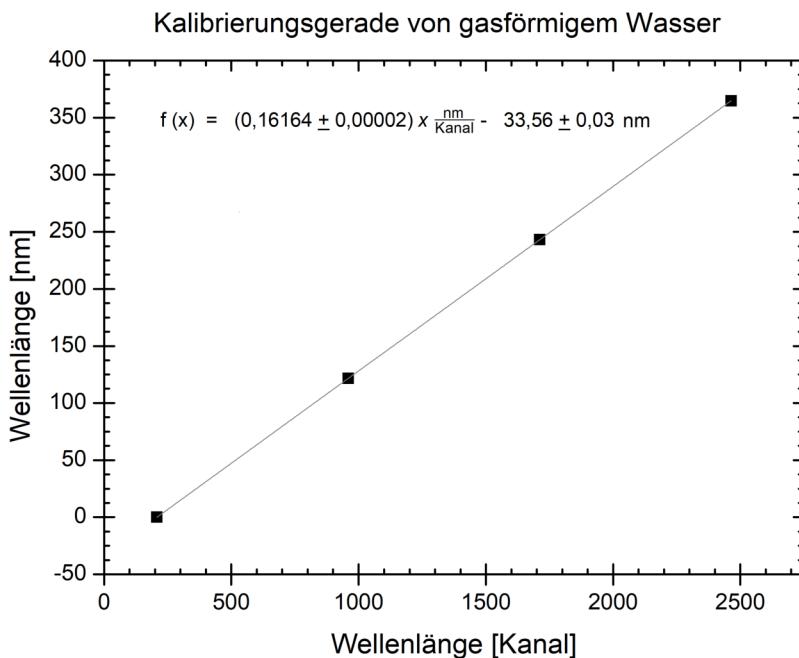


Abb. .12.: Kalibrierungsgerade (graue Linie) der x -Achse des Spektrums von gasförmigem Wasser auf die Wellenlängenskala mit Geradengleichung $f(x)$.

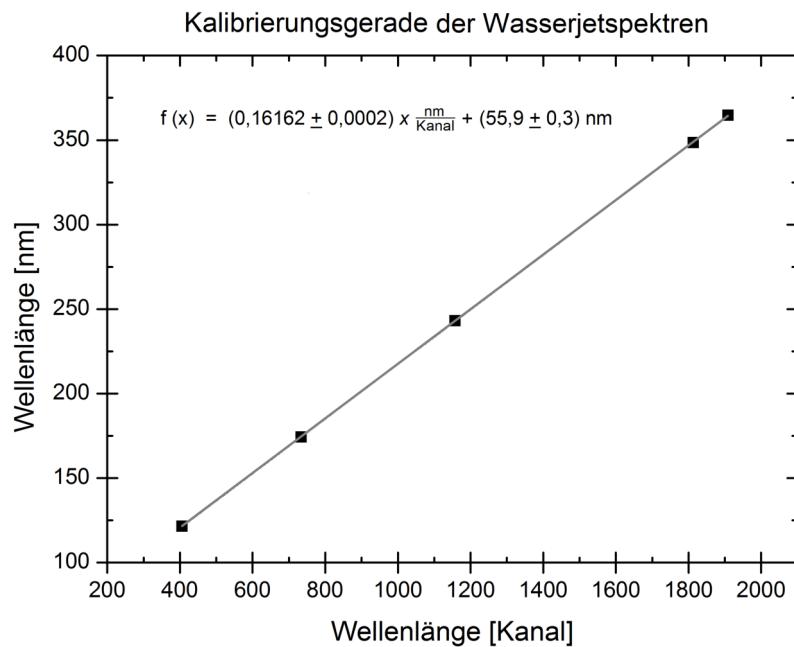


Abb. .13.: Kalibrierungsgerade (graue Linie) der x -Achse der Wasserjetspektren auf die Wellenlängenskala mit Geradengleichung $f(x)$.

E. Auswertungen weiterer Jetspektren

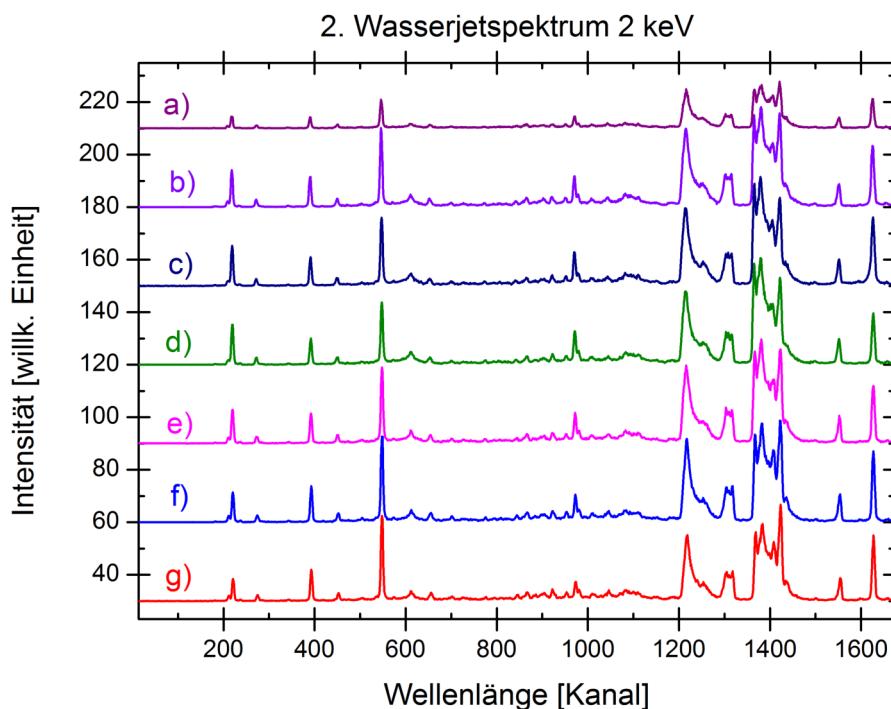


Abb. .14.: Fluoreszenzspektren des Liquid Microjets von der vertikalen Aufteilung der Emissionsstrukturen aus 5.19(a) nach 2 keV Elektronenanregung. Die ROI sind in Tabelle .2 im Anhang zu finden.

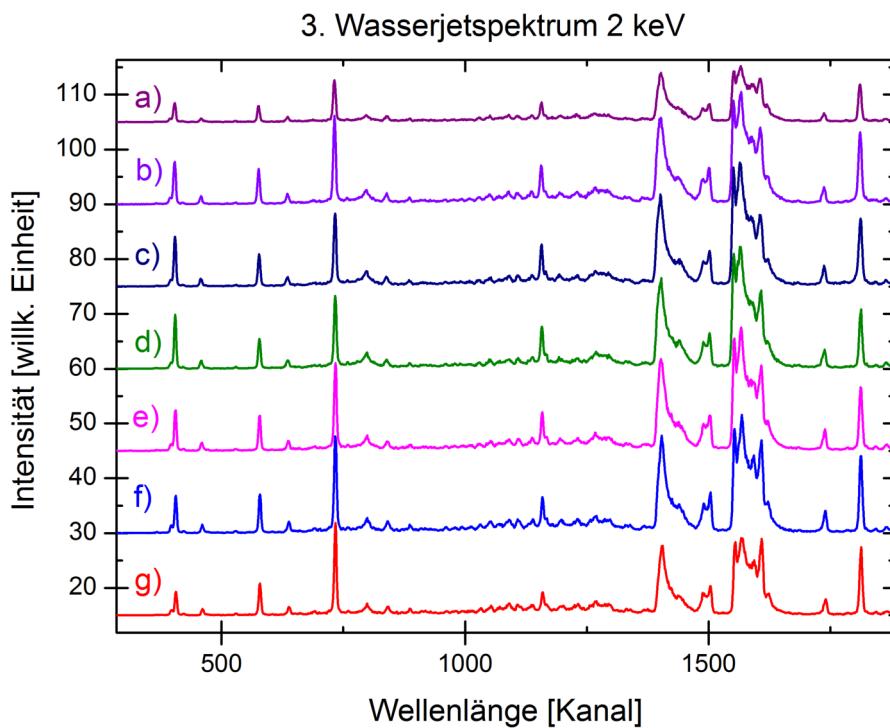


Abb. .15.: Fluoreszenzspektren des Liquid Microjets von der vertikalen Aufteilung der Emissionsstrukturen aus 5.19(a) nach 2 keV Elektronenanregung. Die ROI sind in Tabelle .2 im Anhang zu finden.

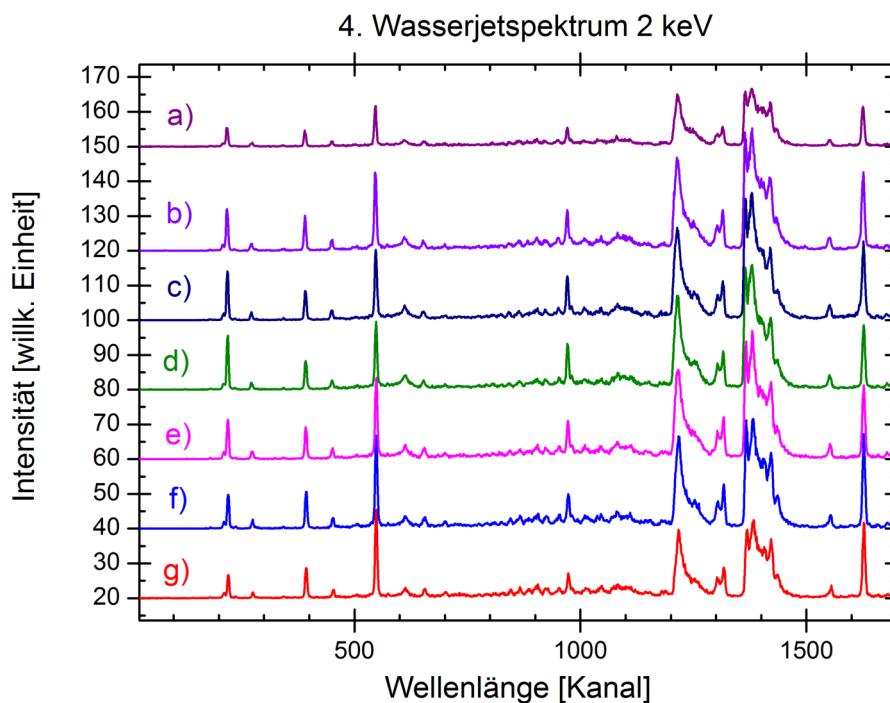


Abb. .16.: Fluoreszenzspektren des Liquid Microjets von der vertikalen Aufteilung der Emissionsstrukturen aus 5.19(a) nach 2 keV Elektronenanregung. Die ROI sind in Tabelle .2 im Anhang zu finden.

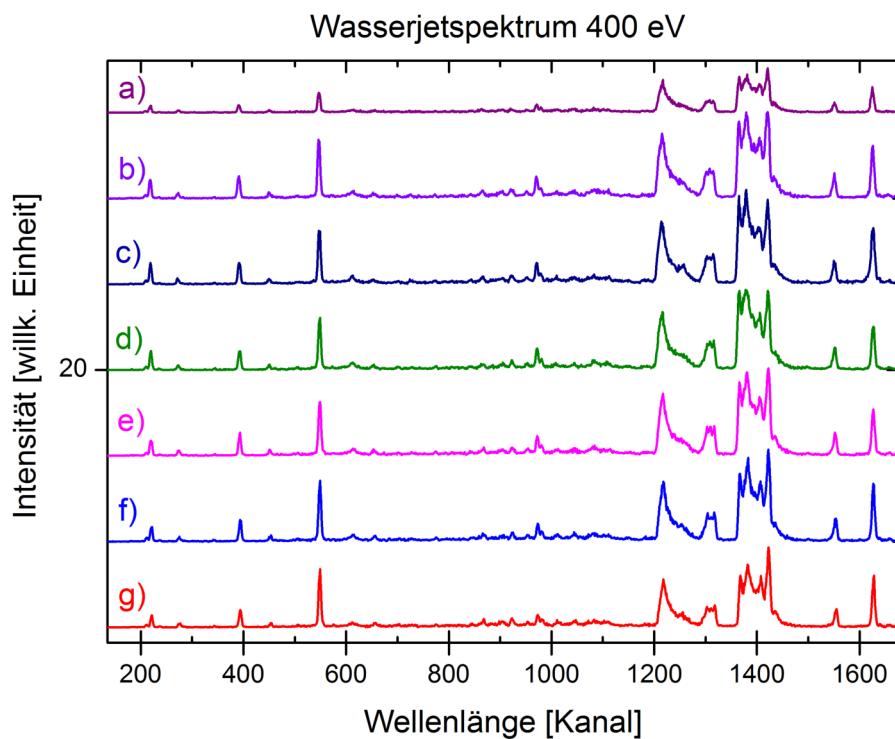


Abb. .17.: Fluoreszenzspektren des Liquid Microjets von der vertikalen Aufteilung der Emissionsstrukturen aus 5.19(a) nach 400 eV Elektronenanregung. Die ROI sind in Tabelle .2 im Anhang zu finden.

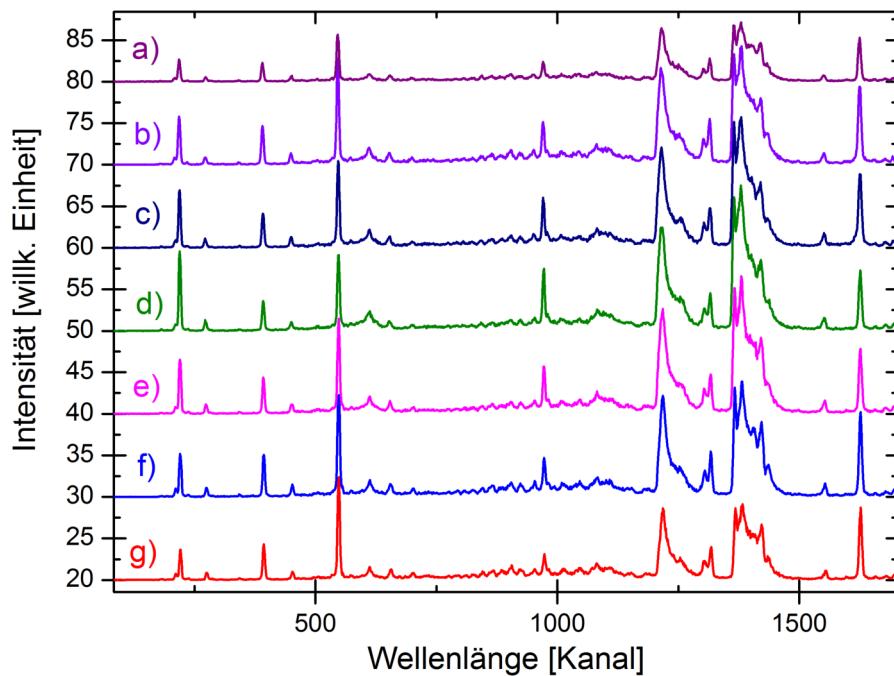


Abb. .18.: Fluoreszenzspektren des Liquid Microjets von der vertikalen Aufteilung der Emissionsstrukturen aus 5.19(a) nach 3 keV Elektronenanregung. Die ROI sind in Tabelle .2 im Anhang zu finden.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig ohne fremde Hilfsmittel verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle Zitationen, Tabellen und Bilder aus fremden Quellen sind als solche mit Quellenangaben markiert. Diese Arbeit hat in dieser oder einer ähnlichen Form noch nicht im Rahmen einer anderen Prüfung vorgelegen.

Ort und Datum

Dana Bloß

