

Universität Bielefeld

Fakultät für Chemie

**Charakterisierung der Teilchenausbreitung in einem
Molekularstrahl eines MBMS-Systems**

**Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften**

vorgelegt von

Emma Davies

Mai 2019

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass mir die geltende Promotionsordnung der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld bekannt ist und ich die vorliegende Dissertation noch nicht für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe. Diese Arbeit wurde von mir eigenständig angefertigt und die gelieferten Datensätze, graphische Darstellungen und Zeichnungen sind selbstständig erstellt. Alle aus anderen Werken entnommenen Stellen der Arbeit sowie Abbildungen und Tabellen wurden als Entlehnung kenntlich gemacht. Es wurden keine weiteren Quellen außer der von mir angegebenen Quellen verwendet. Des Weiteren bestätige ich, dass Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Vermittlungstätigkeiten oder für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Ich erkläre außerdem, dass die gleiche Abhandlung oder eine im wesentlichen Teilen ähnliche Arbeit nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht wurde.

Bielefeld, Mai 2019

Emma Davies

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2015 bis Mai 2019 in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I der Universität Bielefeld unter Leitung von Frau Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus angefertigt. Bei Ihr bedanke ich mich für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn apl. Prof. Dr. Andreas Brockhinke für die Möglichkeit bedanken, an diesem interessanten Thema arbeiten zu dürfen. Ich danke ihm für die Freiheiten in der Gestaltung der Experimente, sowie die stetige Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung beim Schreiben dieser Arbeit.

Bei Herrn PD. Dr. Tilman Kottke bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I möchte ich für das tolle Arbeitsklima und ihre große Hilfsbereitschaft danken.

Mein besonderer Dank geht an Dr. Michael Letzgus-Koppmann und Harald Waterbör, die mir bei der Lösung technischer und praktischer Probleme stets zur Seite standen. PC I würde ohne euch nicht funktionieren.

Meinen „Schnecken“ Mona, Pia und Isabelle danke ich für die tolle Zeit während und außerhalb der Arbeit. Vielen Dank, dass ihr meine verrückte und verpeilte Art ausgehalten habt und mich stets bei Allem unterstützt habt.

Ein besonderer Dank geht an Manfred Hoffmann und die gesamten Mitarbeiter der mechanischen und elektronischen Werkstatt, die einen großen Beitrag für die Realisierung dieser Arbeit geleistet haben.

Meinem Ehemann Christopher gilt ein besonderer Dank für die stetige Unterstützung und das liebevolle Umsorgen während der Schreibphase.

Bei meiner Familie und meinen Freunden möchte ich mich dafür bedanken, dass diese anstrengende Zeit in allem auch eine sehr schöne Zeit war.

Abstract

Although flame emissions are known to harm the climate and human health, 80% of primary energy needs are currently provided by fossil fuels such as coal, oil and natural gas. However, switching to renewable energy sources is not immediately possible due to the rapidly growing world population and the economic growth of emerging markets. For this reason, it is important to optimize combustion processes. In order to minimize the emission of pollutants and to increase the efficiency, a detailed understanding of combustion processes is necessary.

Numerous methods are used to investigate chemical processes in flames. Molecular beam mass spectrometry (MBMS) is one of the most important and widely applied methods for the investigation of combustion processes. In this method, mass spectrometry is combined with the molecular beam technique. By transferring the sample into a molecular beam, the reaction is frozen and therefore, further changes in the composition are prevented. In the past, some measurements at the MBMS system of the Bielefeld University have led to doubts about the molecular beam formation. There are indications that a large part of the signal does not stem from the MB. This would have dramatic implications for the experimental result. Therefore, a fast validation of the molecular beam is of great interest.

The formation of a molecular beam can be detected by several methods. Due to the low temperature in the beam, laser-based temperature measurements, such as LIF (Laser-Induced Fluorescence) or REMPI (Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization), are suitable for detecting a molecular beam. The disadvantage of these methods is the complex experimental setup due to the use of a laser. The aim of this work was the development of a cost-effective method for the detection of a molecular beam with low particle density, which could be used to investigate and characterize the molecular beam in the MBMS system.

For this purpose, two sensors were built and tested, namely a hot cathode ionization vacuum gauge and a pitot tube and a system for characterizing the molecular beam was developed. Subsequently, this method was used to study and evaluate the molecular beam of the MBMS setup of the Bielefeld University. Based on the obtained results, modifications of the sampling unit were made and their effect on the molecular beam were investigated. The gained knowledge was transferred to the existing MBMS system and its impact on the mass spectra was investigated.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Verbrennungsprozesse	5
2.1.1	Laminare vorgemischte Niederdruckflamme	6
2.1.2	Verbrennungsmechanismus einer Methan-Sauerstoff-Flamme	8
2.2	Flammendiagnostik mittels Molekularstrahl-Massenspektrometrie	11
2.2.1	Einlasssystem eines Molekularstrahlexperiments an Flammen	12
2.2.2	Elektronenstoßionisation	14
2.2.3	Time-of-Flight-Massenspektrometer	14
2.3	Der Molekularstrahl	15
2.3.1	Grundlagen	16
2.3.2	Ideale Überschallexpansion	17
2.3.3	Reale Überschallströmung	20
2.3.4	Einsatz eines Skimmers in einer realen Überschallströmung	22
2.3.4.1	Anderson-Fenn-Quelle	22
2.3.4.2	Campargue-Quelle	24
2.4	Sensoren zur Untersuchung von Gasströmungen mit geringer Teilchendichte	26
2.4.1	Heißkathoden-Ionisations-Vakuummeter	26
2.4.2	Staudrucksonde/Prandtl-Sonde	28
3.	Verfahren zum Nachweis und zur Charakterisierung eines Molekularstrahls mit geringer Teilchendichte	31
3.1	Aufbau des Messsystems zur Untersuchung des Molekularstrahls	32
3.2	Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeters als Detektor zur Untersuchung des Molekularstrahls mit geringer Teilchendichte	34
3.2.1	Konstruktion des Ionisations-Vakuummeters	34
3.2.2	Mess- und Steuerprogramm	39

3.2.3	Kalibration des Ionisations-Vakuummeters	40
3.2.4	Detaillierte Beschreibung der experimentellen Durchführung und Berechnung wichtiger Molekularstrahlparameter	42
3.2.5	Datenauswertung	44
4.	Ergebnisse der Untersuchungen des Molekularstrahls mittels des Ionisations-Vakuummeters	53
4.1	Charakterisierung des Strahls eines Düse-Skimmer-MB-Systems	53
4.1.1	Verlauf des Strahls entlang der Expansionskammer	53
4.1.2	Einfluss des Vordrucks auf das Strahlprofil.....	60
4.1.3	Einfluss des Düse-Skimmer-Abstands auf das Strahlprofil	67
4.2	Charakterisierung des Strahls eines Systems ohne Skimmer	72
4.2.1	Einfluss des Vordrucks auf das Strahlprofil des Systems ohne Skimmer.....	77
4.3	Modifikation des Düsenflanschs	80
5.	Staudrucksonde als Detektor zur Untersuchung des Molekularstrahls mit geringer Teilchendichte	87
5.1	Experimenteller Aufbau der Staudrucksonde.....	87
5.1.1	Optimierung der Messungen der Staudrucksonde	89
5.1.2	Experimentelles Vorgehen und Datenauswertung	95
5.2	Charakterisierung des Strahls erzeugt durch das Aluflansch-System mittels eines Staudrucksensors	97
5.2.1	Vergleich der Druckprofile des Strahls erhalten mittels des Ionisations-Vakuummeters und der Staudrucksonde.....	97
5.2.2	Untersuchungen des Strahlverlaufs entlang der Expansionskammer des Aluflansch-Systems mittels der Staudrucksonde	101
5.2.3	Untersuchung des Einflusses des Vordrucks auf das Strahlprofil des Aluflansch-Systems mittels der Staudrucksonde	103
5.2.4	Untersuchungen des Einflusses der Düsengeometrie auf das Strahlprofil des Aluflansch-Systems mittels der Staudrucksonde	110

5.3	Untersuchungen des Strahls eines Düse-Skimmer-MB-Systems mittels einer Staudrucksonde	112
5.3.1	Druckabhängigkeit des Strahlprofils des Düse-Skimmer-MB-Systems	115
5.3.2	Einfluss des Düse-Skimmer-Abstands auf das Druckprofil des Strahls gemessen mittels der Staudrucksonde	119
5.4	Neue Einheit zur Änderung des Düse-Skimmer-Abstands entlang der z-Achse	122
5.5	Modifikation des Düse-Skimmer-MB-Systems	124
5.6	Charakterisierung des Strahls des neuen Aludüse-Nickel-skimmer-MB-Systems .	126
5.6.1	Der Verlauf der Strahlintensität des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems im Betrieb als Campargue-Quelle in Abhängigkeit von der Düse-Skimmer-Position.....	127
5.6.2	Charakterisierung des Strahls des Aludüse-Nickelskimmer-Systems als Anderson Fenn-Quelle.....	131
5.6.3	Vergleich der Molekularstrahleigenschaften des Aludüse-Nickel-skimmer-MB-Systems im Betrieb als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle	134
5.6.4	Molekularstrahluntersuchungen für die Messungen an dem MBMS-System .	136
6.	Optimierung der Probeentnahme-Konfiguration des MBMS-Systems	141
6.1	Das MBMS-System.....	142
6.1.1	Apparatives.....	142
6.1.2	Auswertung und Quantifizierung der Messdaten.....	143
6.1.3	Experimentelle Durchführung.....	145
6.2	Ergebnisse der Untersuchungen der Methan-Sauerstoff-Flamme für verschiedene Probenahme-Konfigurationen	147
6.2.1	Hauptspezies für die Konfiguration 1 des MBMS-Systems	147
6.2.2	Intermediatspezies für die Konfiguration 1 des MBMS-Systems.....	149
6.2.3	Hauptspezies für die Konfiguration 2 des MBMS-Systems	152
6.2.4	Intermediatspezies für Konfiguration 2 des MBMS-Systems.....	154
7.	Zusammenfassung und Ausblick	161
	Literaturverzeichnis.....	165

1. Einleitung

Die ansteigende Weltbevölkerung und das wirtschaftliche Wachstum der Schwellenländer steigern den globalen Energiebedarf jährlich. Der Primärenergiebedarf im Jahr 2018 ist im Vergleich zum Jahr 2017 um 2.2 % gestiegen und ist damit das größte Wachstum seit 2013 [1]. Trotz der steigenden Energiegewinnung aus erneuerbaren Ressourcen Wasser-, Wind-, und Solarenergie ist eine vollständige Substitution der Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen zurzeit nicht möglich. Im Jahr 2018 wurden lediglich 14 % des Bedarfs an Primärenergie in Deutschland durch erneuerbare Energien gedeckt [2]. Die Steigerung der Energiegewinnung aus erneuerbaren Quellen ist ein wichtiges Ziel zur dessen Umsetzung das *Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG)* [3] verabschiedet wurde. Das Ziel dieses Gesetzes ist es, den Anteil des aus erneuerbaren Energie erzeugten Stroms am Gesamtstromverbrauch in Deutschland bis 2050 auf 80 % zu steigern. Zurzeit wird der primäre Energiebedarf immer noch zu 80 % durch fossile Energieträger wie Kohle, Öl und Erdgas gedeckt [1,4]. Bei Verbrennungsprozessen entstehende Emissionen wie Kohlenstoffdioxid, Stickoxide und Ruß sind jedoch schädigend für das Klima und die menschliche Gesundheit [5–7].

Um die Emission von Schadstoffen zu minimieren und die Effizienz zu steigern, ist ein detailliertes Verständnis von Verbrennungsprozessen notwendig. Da eine Verbrennung ein komplexes Zusammenspiel von physikalischen und chemischen Aspekten darstellt, werden Modellsysteme zur Untersuchung der Verbrennungsprozesse herangezogen. Bei diesen Modellsystemen werden einzelne Aspekte, wie z.B. chemische Abläufe während der Verbrennung oder Wechselwirkungen der Strömung mit chemischen Prozessen, betrachtet. Für die Untersuchung der Flammenchemie eignen sich besonders gut laminare Flammen durch ihre Eindimensionalität als Modellsysteme. Die Untersuchung chemischer Abläufe in einer Flamme kann durch zahlreiche Methoden erfolgen. Diese werden in nicht-invasive Methoden, bei denen die Probe berührungslos untersucht wird und invasive Techniken, bei denen eine Probe entnommen und extern untersucht wird, unterteilt. Durch nicht-invasive, optische Methoden können besonders gut einzelne Spezies untersucht werden [8–10]. Die simultane Untersuchung aller Spezies in

der Flamme kann mit der sondenbasierten Technik der molecular beam mass spectrometry (MBMS) realisiert werden. Die MBMS-Methode ist die wichtigste und am häufigsten verwendete Untersuchungsmethode zur Analytik derartiger Verbrennungsprozesse [11–15]. Bei dieser Methode wird die Massenspektrometrie mit der Molekularstrahl-Technik kombiniert. Durch das Überführen der Probe in einen Molekularstrahl wird diese ohne Veränderung der Zusammensetzung eingefroren und damit gewährleistet, dass die detektierte Probe der ursprünglichen Probe entspricht. Die Justage der Probenahme-Einheit des MBMS-Systems für die Ausbildung des Molekularstrahls ist kritisch und kann, sollte sie nicht korrekt durchgeführt sein, die Messergebnisse verfälschen. Einige Messungen an dem MBMS-System der Universität Bielefeld haben in der Vergangenheit zu Zweifeln an der Ausbildung eines Molekularstrahls geführt. Es wurden nicht zu leugnende Anzeichen dafür gefunden, dass ein Großteil des Signals nicht von einem Molekularstrahl stammt. Dies würde zu beträchtlichen Auswirkungen auf die Ergebnisse führen. Deswegen ist eine schnellstmögliche Validierung des Molekularstrahls von größtem Interesse.

Die Molekularstrahl-Technik wurde vor über 60 Jahren etabliert [16,17] und wird heute für eine Vielzahl von Anwendungen, wie grundlegende Untersuchungen der Gaskinetik [18–20] und chemischer Reaktionen [21–23], Spektroskopie in Tröpfchen [24,25] oder für Untersuchungen von Oberflächen und Grenzschichten [26–28], benutzt. Die Vorteile eines Molekularstrahls sind unter anderem eine geringe Strahldivergenz, eine schmale Geschwindigkeitsverteilung und die Stoßfreiheit der Teilchen im Strahl [29]. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Molekularstrahl-Technik perfekt für die massenspektrometrischen Untersuchungen an Flammen geeignet [30,31].

Die Ausbildung eines Molekularstrahls in einem System kann mit mehreren Methoden nachgewiesen werden. Da die Temperatur im Strahl stark abgesenkt ist, können laserbasierte Methoden zur Temperaturmessung wie LIF (Laser-Induced Fluorescence) [32] oder REMPI (Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization) [33,34] zum Nachweis eines Molekularstrahls eingesetzt werden. Der Nachteil dieser Methoden ist der kostspielige und komplexe experimentelle Aufbau aufgrund des Einsatzes eines Lasers. Des Weiteren kann die Ausbreitung der Teilchen in Form eines Molekularstrahls anhand einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung in einem linearen Time-of-Flight-Massenspektrometer (ToF) identifiziert werden [35,36]. Durch die Fokussierung der Ionen mittels eines Reflektrons, wie dies beim MBMS-System in Bielefeld der Fall ist, kann dieser Effekt jedoch nicht mehr ausgenutzt werden. Eine einfache und kostengünstige Alternative für den Nachweis und Charakterisierung des Molekularstrahls in MBMS-Systemen wird daher angestrebt.

Zielsetzung

Aufbauend auf den Vorarbeiten, die im Rahmen der Masterarbeit [37] durchgeführt wurden, soll eine kostengünstige Methode zum Nachweis und Charakterisierung eines Molekularstrahls mit geringer Teilchendichte eingeführt und optimiert werden. Mit dieser Methode sollen dann Untersuchungen des Strahls eines typischen Probenahme-Aufbaus eines konventionellen MBMS-Systems durchgeführt werden. Die Grundidee der Methode besteht darin, einen beweglichen Drucksensor zu konstruieren, um damit dreidimensionale Strahlprofile aufnehmen zu können. Anhand der Profilform und der gemessenen Teilchendichte kann die Charakterisierung des Strahls vorgenommen werden.

Die Grundkonstruktion des Probenahme-Systems mit der Verschiebeeinheit für den Sensor und der erste Bauversuch eines Sensors, in diesem Fall eines Ionisations-Vakuummeter, erfolgten bereits während der Masterarbeit [37]. Die Ziele der vorliegenden Arbeit sind die Verbesserung und Kalibration des Sensors sowie die Einführung eines systematischen Vorgehens für die Messungen und die Auswertung dieser Methode.

Für die Bestimmung eines bestmöglichen Aufbaus des Ionisations-Vakuummeters sollen Testmessungen für verschiedene Aufbaumöglichkeiten des Sensors, bei denen die Signalentwicklung des Ionen- und Elektronenstroms beobachtet wird, durchgeführt werden. Anhand von Testmessungen an verschiedenen Aufbauten von Molekularstrahl-Systemen soll schließlich eine endgültige Messmethode eingeführt und validiert werden. Anschließend soll diese Methode zur Untersuchung und Validierung des Molekularstrahls im konventionellen Aufbau des MBMS-Systems der Universität Bielefeld verwendet werden. Hierzu soll eine Methan-Sauerstoff-Flamme als Prüfobjekt verwendet werden, da es sich bei dieser um ein vergleichsweise einfaches System handelt. Anhand der Daten soll ein optimaler Aufbau der Probenahme-Einheit für das System bestimmt werden.

2. Theoretische Grundlagen

Bei der Verbrennung sind viele chemische und physikalische Prozesse involviert, die durch diverse Parameter beschrieben und beeinflusst werden können. In diesem Kapitel werden die notwendigen Grundlagen zum Verständnis von Verbrennungsprozessen eingeführt. Die Molekularstrahl-Massenspektrometrie mit dem Schwerpunkt auf die Probenahme wird als eine mögliche Analysemethode von chemischen Verbrennungsprozesse vorgestellt.

2.1 Verbrennungsprozesse

Bei Verbrennungsprozessen wird ein Brennstoff mit einem Oxidationsmittel unter Energiefreisetzung umgesetzt. Näher betrachtet sind sie jedoch ein komplexes Zusammenspiel von chemischen und physikalischen Prozessen.

Chemisch gesehen ist die Verbrennung eine schnelle, sich selbst erhaltende radikalische Kettenreaktion, bei der etliche Elementarreaktionen miteinander konkurrieren. Vereinfacht wird eine ideale Verbrennung als eine vollständige Umsetzung des Brennstoffs und des Oxidationsmittels zu Wasser (H₂O) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) beschrieben [38]. Wenn von idealer Verbrennung gesprochen wird, ist damit die stöchiometrische Verbrennung eines Brennstoffs gemeint. Die Bilanzgleichung für die stöchiometrische Verbrennung von Methan (CH₄) mit Sauerstoff (O₂) ist in Gleichung (2.1) dargestellt.



Die Elementarreaktionen, die bei einer Verbrennung stattfinden, sind stark von den Versuchsbedingungen und dem verwendeten Brennstoff abhängig. Im Abschnitt 2.1.2 wird die Komplexität der chemischen Reaktionen während der Verbrennung am Beispiel des Brennstoffs Methan gezeigt.

Auf der physikalischen Seite müssen zusätzlich Transportprozesse wie Strömung und Diffusion, sowie Wärmetransport innerhalb der Flamme oder die Wärmeabgabe an die Umgebung betrachtet werden. In Hinblick darauf werden bei der Beschreibung von Flammen der Zeitpunkt

der Mischung des Brennstoffs und Oxidationsmittels sowie die Strömungsverhältnisse der Gase berücksichtigt.

Es wird zwischen vorgemischten und nicht-vorgemischten Flammen unterschieden. Bei den vorgemischten Flammen werden beide Komponenten bereits vor der chemischen Reaktion gemischt, während bei nicht-vorgemischten Flammen die Mischung gleichzeitig mit der chemischen Reaktion erfolgt. Zusätzlich werden Flammen entsprechend ihres Strömungstyps in laminar und turbulent eingeteilt. Laminare Strömungen breiten sich in Schichten ohne orthogonale Verwirbelungen aus, wogegen eine turbulente Strömung durch starke örtliche und zeitliche Fluktuationen gekennzeichnet ist.

Das Zusammenspiel aller Prozesse erschwert die genaue Charakterisierung der Verbrennung. Mittels Modellflammen können einzelne Prozesse voneinander entkoppelt werden und der zu untersuchende Bereich der Verbrennung genauer betrachtet werden. Zur Aufklärung der Reaktionswege bei der Oxidation eines Brennstoffs wird in vielen Fällen die laminare vorgemischte Niederdruckflamme als Modellflamme verwendet [15,39–42]. Diese wird im folgenden Kapitel näher beschrieben.

2.1.1 Laminare vorgemischte Niederdruckflamme

Durch das Vormischen des Brennstoffs mit dem Oxidationsmittel kann ein genaues Brennstoff/Oxidator-Verhältnis eingestellt werden. In der Literatur wird dieses oft mit der Stöchiometrie ϕ beschrieben [38]. Die Stöchiometrie einer Flamme ist definiert als der Quotient des Brennstoff/Oxidator-Verhältnisses in der Flamme zu dessen Verhältnis bei der stöchiometrischen Verbrennung. In der Gleichung (2.2) ist die Stöchiometrie über die Verhältnisse der Stoffmengen n der beteiligten Spezies ausgedrückt.

$$\phi = \frac{\left(\frac{n_{\text{Brennstoff}}}{n_{\text{Oxidationsmittel}}}\right)_{\text{Flamme}}}{\left(\frac{n_{\text{Brennstoff}}}{n_{\text{Oxidationsmittel}}}\right)_{\text{stöchiometrisch}}} \quad (2.2)$$

Bei der Stöchiometrie einer Flamme wird zwischen drei Fällen unterschieden [43]. Liegt bei der Verbrennung ein Brennstoffüberschuss vor, ist $\phi > 1$ und es wird von einer brennstoffreichen bzw. fetten Flamme gesprochen. Bei einem Oxidationsmittelüberschuss ($\phi < 1$) wird die

Flamme als brennstoffreich bzw. mager bezeichnet. In dem Fall, dass das Verhältnis der Reaktanden bei der Verbrennung dem Verhältnis bei einer stöchiometrischen Verbrennung entspricht, ist $\phi = 1$. Zur Beschreibung der Flamme wird manchmal auch das C/O-Verhältnis oder C/H-Verhältnis verwendet. Diese beschreiben das Verhältnis aller an der Verbrennung beteiligten Kohlenstoffatome zu den Sauerstoffatomen bzw. Wasserstoffatomen.

Wird bei der Verbrennung in einem Niederdruck-Rezipienten ein Brenner mit einer Sinterplatte mit großem Durchmesser verwendet, über welchen das Verbrennungsgemisch langsam einströmt, bildet sich eine laminare Strömung aus. Ein Vorteil der laminaren Strömung ist, dass das Flammenprofil als eindimensional angesehen werden kann. Unter dieser Annahme ist die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit, der Spezieskonzentrationen und der Temperatur der Flamme nur von der Höhe über dem Brenner abhängig, die mit der fortschreitenden Reaktionszeit gleichgesetzt werden kann. In der Abbildung 1 ist links ein Foto einer vorgemischten laminaren Niederdruckflamme und rechts ein typischer Profilverlauf der Spezieskonzentrationen und der Temperatur mit der Höhe über dem Brenner (height above burner, HAB) abgebildet.

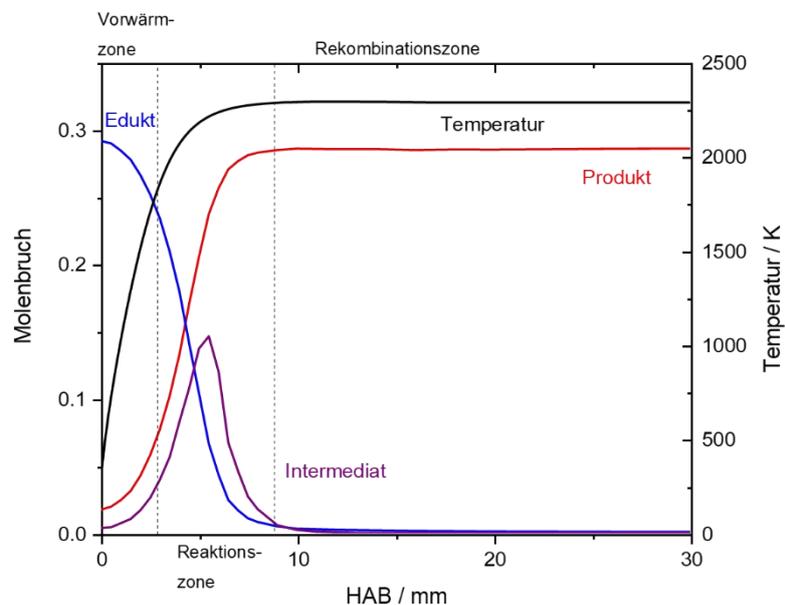
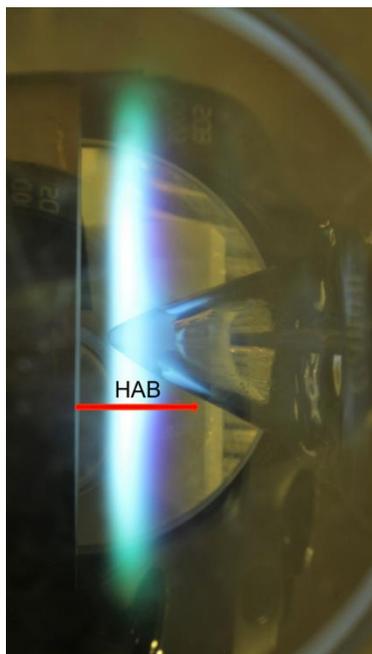


Abbildung 1: Foto einer brennstoffreichen laminaren vorgemischten Methan-Sauerstoff-Flamme (links) mit beispielhaften Temperatur- und Konzentrationsverläufen (rechts) der Edukte-, Produkte- und Intermediatspezies in der Abhängigkeit von der Höhe über der Brenneroberfläche.

Die Flamme wird grob in drei Bereiche unterteilt: Vorwärmzone, Reaktionszone und Rekombinationszone [38].

Die Vorwärmzone befindet sich direkt über dem Brenner. Dieser Bereich wird von den Transportprozessen dominiert und es finden nur vereinzelt Reaktionen statt. Das Gasgemisch strömt chemisch unverändert durch die Vorwärmzone, wobei dieses über den Wärmetransport aus der nachfolgenden Reaktionszone erwärmt wird.

In der Reaktionszone findet die chemische Umsetzung der Edukte unter starker Wärmeentwicklung statt. Dabei werden in zahlreichen Kettenreaktionen Intermediatspezies auf- und wieder abgebaut. Die Chemie in der Reaktionszone ist stark von dem Brennstoff und den Reaktionsbedingungen abhängig.

Anschließend finden in der Rekombinationszone bevorzugt ein Abbruch der Kettenreaktionen und die Bildung stabiler Produkte statt.

Eine genauere Untersuchung des Reaktionsverlaufs dieser Zonen wird durch eine Absenkung des Drucks bei der Verbrennung erreicht. Dies führt zur Streckung der Flammenfront und ermöglicht so eine bessere örtliche Auflösung des Reaktionsverlaufs. Durch die Absenkung des Drucks von 1 bar auf 10 mbar kann die Flammenfront von $\leq 100 \mu\text{m}$ auf eine Zone von bis zu 20 mm gestreckt werden [44].

2.1.2 Verbrennungsmechanismus einer Methan-Sauerstoff-Flamme

Methan ist der einfachste Vertreter der Kohlenwasserstoffe (KW) und ist mit ca. 80-90% der Hauptbestandteil von Erdgas. Die Verbrennung von Erdgas bildet derzeit eine wichtige Basis der Energieversorgung, die in der Zukunft sogar noch an Bedeutung gewinnen wird [45]. Der Reaktionsmechanismus bei der Verbrennung mit Sauerstoff ist im Vergleich zu den anderen Kohlenwasserstoffen einfach und als Endprodukte werden hauptsächlich CO_2 und H_2O mit geringer Rußentwicklung gebildet [38]. Methan ist ein Prototyp für die Verbrennung aller KWs. Um Verbrennungsprozesse zu optimieren, ist das grundlegende Verständnis über alle daran beteiligten chemischen Prozesse notwendig. Mit Hilfe von geeigneten Modellen können diese Prozesse beschrieben werden. Seit über 60 Jahren ist die Verbrennung von Methan Gegenstand der Forschung und in zahlreichen Oxidationsmechanismen postuliert [46–48]. Der Reaktionsmechanismus des Gas Research Institute (GRI) [48] hat sich in den letzten Jahren besonders etabliert. Die detaillierte Kenntnis des Verbrennungsmechanismus macht Methan zu einem perfekten Referenzobjekt weiterer Untersuchungen.

In Abbildung 2 ist ein vereinfachter Reaktionsmechanismus der Methanverbrennung nach dem Mechanismus des Gas Research Institute (GRI 3.0-Modell) dargestellt. In Abhängigkeit der vorherrschenden Flammenbedingungen werden bestimmte Reaktionspfade bevorzugt. Schon

die vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus beinhaltet diverse Spezies und etliche Elementarreaktionen. Im Weiteren werden nur Spezies und Elementarreaktionen diskutiert, die in brennstoffreichen Niederdruck-Flammen bei hohen Temperaturen relevant sind.

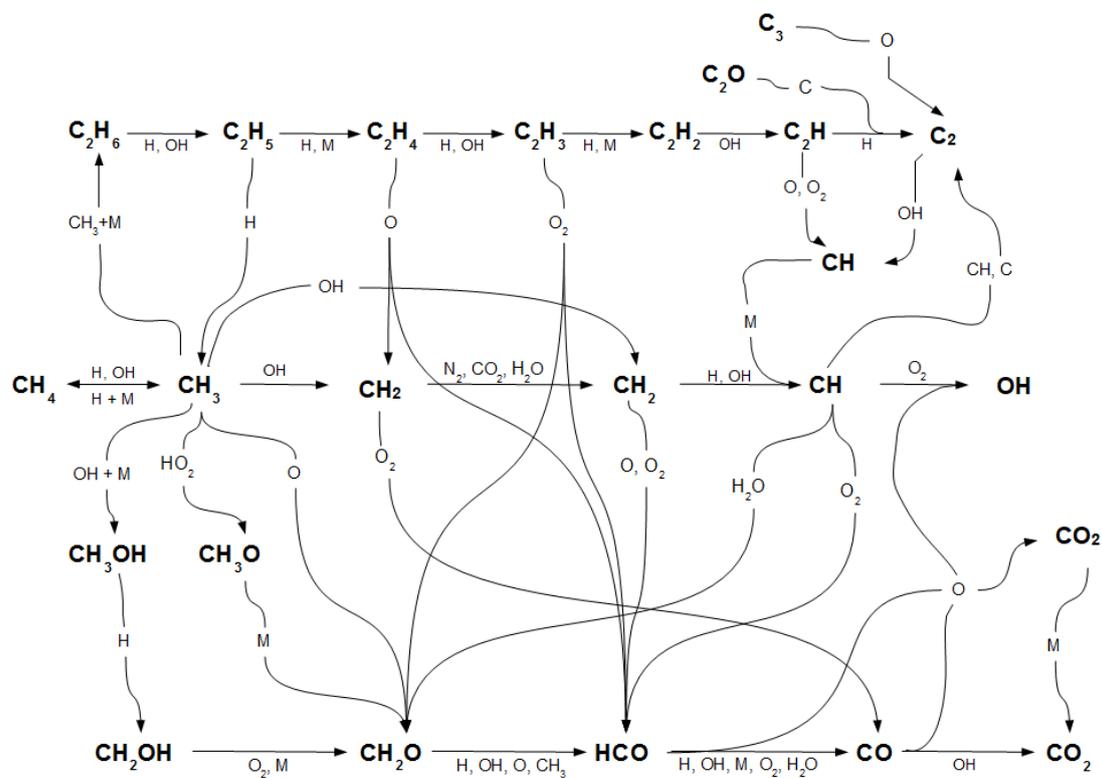


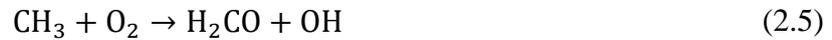
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Methan-Sauerstoff-Verbrennungsmechanismus nach dem GRI 3.0-Modell [49].

Der Start der Verbrennung von Methan erfolgt durch eine H-Abstraktion unter Bildung eines Methylradikals (CH_3). Dies kann mittels einer Initiation über einen Stoßpartner M oder über eine Reaktion mit Radikalen X erfolgen.



Die Radikale X (OH, O, H) werden entweder durch nachfolgende Reaktionen oder über Dissoziation von Wasser und Sauerstoff bei hohen Temperaturen gebildet. Die H-Abstraktion mittels des OH-Radikals unter Bildung von Wasser ist dabei die schnellste Initiationsreaktion, die in brennstoffreichen Flammen dicht von der Initiation durch H- und dann O-Radikalen gefolgt wird [38,50].

In den Modellen des Verbrennungsmechanismus existieren zwei parallele Abbauwege des Methylradikals. Bei dem ersten Abbauweg wird das Methylradikal direkt zum Formaldehyd (H_2CO) oder Methoxyradikal (CH_3O) oxidiert, während bei dem zweiten Weg die Oxidation erst nach einer Methyl-Methyl-Rekombination stattfindet [38,51].



Die Wahrscheinlichkeit für die jeweiligen Abbauwege ist von der Stöchiometrie der Flamme abhängig. Bei stöchiometrischen oder brennstoffarmen Flammen wird das Methylradikal überwiegend durch die direkte Oxidation (2.5) - (2.6) abgebaut, während bei brennstoffreichen Flammen die Rekombination (2.7) wahrscheinlicher ist.

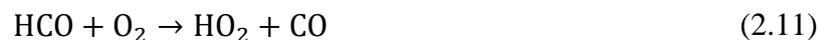
Bei dem Weg der direkten Oxidation reagiert das Methoxyradikal zunächst Formaldehyd. Die Bildung des Formaldehyds zählt zu den langsameren Reaktionen des Abbaumechanismus.



Anschließend wird Formaldehyd in einer vergleichsweise schnellen Reaktion mit Radikalen X (O, OH, H) zum Formylradikal (HCO) umgewandelt. Deswegen fällt die experimentell bestimmte Konzentration von Formaldehyd relativ gering aus.



Die zwei wichtigsten Wege zum Abbau des Formylradikals sind die thermische Dekompositionsreaktion (2.10) und die Reaktion mit O_2 (2.11).



Die beiden Wege konkurrieren miteinander, wobei bei höheren Temperaturen die thermische Dekomposition dominiert, während bei geringeren Temperaturen und insbesondere bei $\phi \leq 1$ die Reaktion mit (O_2) die ausschlaggebende Abbaureaktion ist. In beiden Fällen wird Kohlenmonoxid (CO) als Produkt gebildet. Kohlenmonoxid ist ein stabiles Produkt, das jedoch im Beisein von Hydroxylradikalen weiter zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) reagiert.



CO_2 ist ein stabiles Produkt, dessen Konzentration bei brennstoffreichen Niederdruckflammen lediglich von der Reaktionsrate der Gleichung (2.12) abhängt.

Wie schon erwähnt, wird das Methylradikal in brennstoffreichen Flammen bevorzugt durch die Rekombinationsreaktion zum Ethan (C_2H_6) (2.7) abgebaut. Der weitere Abbau des Ethans zu den stabilen Produkten beinhaltet zahlreiche Reaktionen und diverse Spezies [50,52]. Im Folgenden sind die für den Abbau des Ethans in laminaren Niederdruckflammen relevanten Reaktionen aufgeführt. Der Abbau der Kohlenwasserstoffspezies erfolgt hauptsächlich durch die H-Abstraktion mittels einer thermischen Dekomposition oder Reaktion mit freien Radikalen.



Acetylen (C_2H_2) wird anschließend oxygeniert und über viele schnelle Reaktionen zu (CO) und (CO_2) oxidiert. Aufgrund der hohen Reaktionsraten der Abbauspezies des Acetylens können diese nur sehr schlecht in der Flamme detektiert werden. Auf den genauen Reaktionsmechanismus wird an dieser Stelle nicht eingegangen, dieser kann jedoch in der Literatur [50,53] nachgeschlagen werden.

2.2 Flammendiagnostik mittels Molekularstrahl-Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine Methode der instrumentellen Analytik, bei der das Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z der ionisierten Teilchen gemessen wird. Es ist eine wichtige analytische Methode zur Aufklärung der Zusammensetzung von Gemischen sowie zur Strukturaufklärung von Molekülen. Der Grundstein für die modernen Massenspektrometer wurde Anfang des 19. Jahrhunderts von Dempster [54] und Aston [55] gelegt. Seitdem ist die Massenspektrometrie eine wichtige Methode zur Untersuchung von chemischen Verbindungen und spielt eine große Rolle bei den Untersuchungen von Verbrennungsprozessen [14,15,56].

Ein Massenspektrometer besteht aus einem Einlasssystem, einer Ionenquelle, einem Massenanalysator und einem Detektor. Das Einlasssystem befördert die gasförmige Probe in das Spektrometer, wobei diese in der Ionenquelle in Ionen überführt wird. Im Massenanalysator werden die Ionen entsprechend ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses getrennt und mit dem Detektor wird die Intensität der Spezies registriert. In der Flammendiagnostik sind die beiden wichtigsten Vertreter der Massenanalysatoren der Quadrupol und das Flugzeitmassenspektrometer (Time-of-Flight, ToF). In dieser Arbeit wird ein ToF-Massenspektrometer verwendet. Es besitzt im Vergleich zum Quadrupol eine bessere Massenauflösung und bietet die Möglichkeit des simultanen Nachweises der einzelnen Spezies. Das ToF-Massenspektrometer wird zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Arbeit näher erläutert (Kapitel 2.2.3).

In Rahmen dieser Arbeit wurden Verbrennungsprozesse mittels der Molekularstrahl-Massenspektrometrie (molecular beam mass spectrometry, MBMS) untersucht. Diese Methode kombiniert die Massenspektrometrie mit einer speziellen Technik der Probeentnahme aus der Flamme. Diese Methode ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Reaktionssystemen und wird weltweit verwendet [11–13]. Im Folgenden werden der Aufbau und der theoretische Hintergrund des an der Universität Bielefeld verwendeten Molekularstrahl-Massenspektrometers (MBMS-System) erläutert.

2.2.1 Einlasssystem eines Molekularstrahlexperiments an Flammen

Bei der Untersuchung von Flammen muss das Einlasssystem gewährleisten, dass Störungen der Flamme bei der Probenentnahme minimiert werden, gleichzeitig aber die Probenzusammensetzung während des Transports zum Detektor unverändert bleibt. Um die Zusammensetzung der Gasprobe während des Transports zum Detektor nicht zu verändern, müssen die Reaktionen der reaktiven Teilchen untereinander unterbunden werden. Dies kann zum Teil durch möglichst kurze Wege zwischen Brennerkammer und Massenspektrometer realisiert werden, wodurch nur ein geringer Teil der Probe durch Zusammenstöße verändert wird. Zum anderen kann das Unterbinden der Reaktionen in der Probe durch eine Absenkung der Temperatur als Folge einer adiabatischen Zustandsänderung realisiert werden. An dem MBMS-System der Universität Bielefeld wird dies mit dem in Abbildung 3 dargestellten Einlasssystem realisiert.

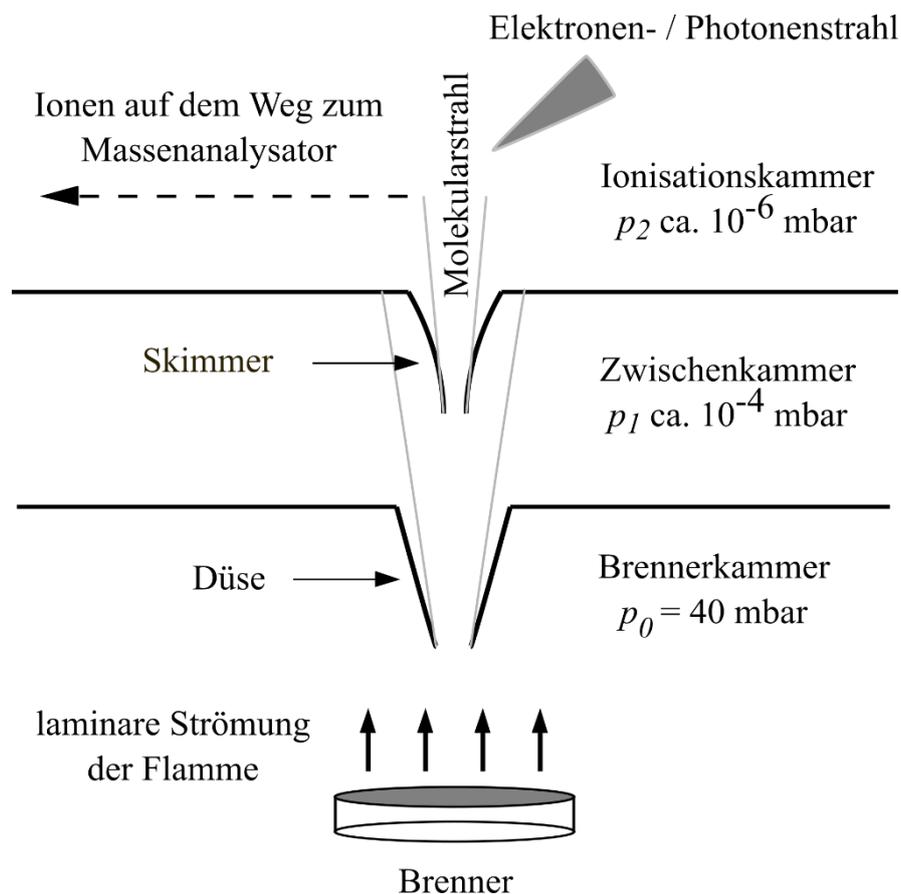


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Probeentnahme in einem Molekularstrahlexperiment.

Der Einsatz einer konischen Düse als Entnahmesonde minimiert die Störung der Flamme. Als Düsenmaterial wird in der Regel Quarz verwendet, da es hitzebeständig ist, keine katalytischen Eigenschaften besitzt und im Vergleich zu Metallen eine geringere Wärmeleitfähigkeit besitzt. Durch die adiabatische Expansion der Probe aus der Brennerkammer ($p_0 = 40$ mbar) über eine Düse in die Zwischenkammer ($p_1 \approx 10^{-4}$ mbar) wird die Temperatur abgesenkt und dadurch alle reaktiven Stöße zwischen den Gasteilchen unterbunden. Es bildet sich ein Molekularstrahl aus. Dadurch werden alle Verbrennungsreaktionen „eingefroren“ und die Unveränderlichkeit der Probenzusammensetzung am Entnahmeort wird gewährleistet. Einer in unmittelbarer Nähe hinter der Düse eingesetzter konischer Kupfer-Skimmer extrahiert den mittleren Teil aus dem Molekularstrahl und überführt diesen in die Ionisationskammer ($p_2 \approx 10^{-6}$ mbar). Durch die zweite Expansionsstufe werden die Interaktionen des Strahls mit dem Hintergrunddruck¹ minimiert und der Strahl wird zusätzlich gebündelt. Eine nähere Beschreibung dieser Prozesse wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit gegeben.

¹ Der Hintergrunddruck ist der Druck der Gasteilchen außerhalb des Strahls.

2.2.2 Elektronenstoßionisation

Die Ionisation der Probe an dem MBMS-System wird über die Elektronenstoßionisation (EI) realisiert. Die Ionisation der Probe erfolgt dabei mittels eines Strahls aus beschleunigten Elektronen. Zur Erzeugung des Strahls werden Elektronen thermisch aus einem Filament (Wolframdraht), durch das Heizen auf die Emissionstemperatur, herausgeschlagen. Anschließend werden diese durch ein System aus vier Blenden auf die gewünschte Energie beschleunigt und zu einem Elektronenstrahl fokussiert. Es können Elektronenenergien zwischen 8 – 20 eV eingestellt werden. Der erzeugten Elektronenstrahl weist jedoch eine breite Energieverteilung (*Full Width at Half Maximum FWHM*: ca. 1 eV) auf [57], was die genaue Einstellung der gewünschten Ionisationsenergie und damit die Separation von Isomeren unmöglich macht.

2.2.3 Time-of-Flight-Massenspektrometer

An dem MBMS-System der Universität Bielefeld wird ein Time-of-Flight-Massenspektrometer (ToF-Massenspektrometer) als Analysator verwendet. Dieser Analysator-Typ ist in der Verbrennungsdiagnostik aufgrund seiner schnellen, sensitiven und simultanen Detektion des Massenspektrums weit verbreitet. Im ToF wird das Masse/Ladung-Verhältnis m/z über die Messung der Flugzeit bestimmt. Dafür werden die ionisierten Teilchen durch das Anlegen eines elektrischen Felds beschleunigt und erhalten damit eine kinetische Energie E_{kin} , die direkt von der Beschleunigungsspannung U und der Ladung z abhängt.

$$E_{kin} = U \cdot z \quad (2.19)$$

Die kinetische Energie ist nach der klassischen Mechanik definiert als das Produkt des Quadrats der Geschwindigkeit der Teilchen (in diesem Fall der Ionen) v_{ion} und dessen Masse m .

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v_{ion}^2 \quad (2.20)$$

Aus diesem Grund besitzen Ionen nach dem Durchqueren des elektrischen Feldes unterschiedliche Geschwindigkeiten. Durchlaufen die Ionen im Anschluss eine feldfreie Flugstrecke s , bevor sie auf den Detektor treffen, ergibt sich zwischen dem Masse/Ladung-Verhältnis und der Flugzeit t mit den Gleichungen (2.19), (2.20) und $v = s/t$ folgender Zusammenhang

$$\frac{m}{z} = 2 \frac{Ut^2}{s^2}. \quad (2.21)$$

Typische Flugzeiten von Ionen liegen im Mikrosekundenbereich. Da alle Spezies simultan nachgewiesen werden können, ermöglicht diese Methode eine schnelle Detektion des gesamten Massenspektrums. Die Breite der einzelnen Signale und somit das Auflösungsvermögen des ToF-Massenspektrometers ist von vielen Parametern abhängig. Die ausführliche Beschreibung des Funktionsprinzips eines ToF-Massenanalysators, sowie die Diskussion der Problematiken des Auflösungsvermögens können der Literatur [58,59] entnommen werden.

Im Folgenden wird das Auflösungsvermögen R_A des ToF-Massenspektrometers als das Verhältnis der Masse m und der Halbwertsbreite Δm des Signals definiert.

$$R_A = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.22)$$

Das ToF-Massenspektrometer des MBMS-Systems erreicht eine Massenauflösung von $R_A \approx 4000$ [57] und ermöglicht damit im relevanten Massenbereich die exakte Bestimmung der C/H/O-Zusammensetzung der Spezies mit gleicher Nominalmasse.

2.3 Der Molekularstrahl

Die Molekularstrahl-Technik wird schon seit mehr als 65 Jahren in vielen physikalischen und chemischen Anwendungen genutzt [16,18,60,61]. Der erzeugte Molekularstrahl bietet viele außergewöhnliche Vorteile. Unter anderen besitzt der Molekularstrahl eine geringe Divergenz und verhindert aufgrund der Stoßfreiheit und niedrigen Temperatur der Teilchen chemischen Reaktionen innerhalb des Strahls. Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich die Molekularstrahl-Technik hervorragend für ToF-MBMS (siehe Kapitel 2.2.1). In diesem Kapitel werden Grundlagen, die zum physikalischen Verständnis der Überschallströmung und dessen technischen Anwendung benötigt werden, eingeführt. Zuerst wird die ideale Überschallexpansion mit notwendiger Erweiterung um das Kontinuummodell erklärt. Anschließend werden die reale Überschallexpansion sowie experimentell einsetzbare Strahlsysteme vorgestellt.

2.3.1 Grundlagen

Bei der Expansion eines Gases aus einem Reservoir mit hohem Druck p_0 über eine Öffnung (Düse) in eine Kammer mit geringerem Druck p_1 können zwei physikalische Grenzfälle betrachtet werden: Es wird zwischen effusiver Expansion und Überschallexpansion unterschieden. Zur qualitativen Differenzierung dieser Fälle wird die Knudsen-Zahl Kn herangezogen, die als der Quotient der mittleren freien Weglänge der Teilchen aus dem Reservoir λ_0 und des Düsendurchmessers d definiert ist.

$$Kn = \frac{\lambda_0}{d} \quad (2.23)$$

Bei einer Knudsen-Zahl größer 1, erfolgt die Expansion effusiv. In diesem Fall ist $\lambda_0 > d$, sodass keine gegenseitigen Teilchenstöße beim Passieren der Düse erfolgen und das Gas nach Verlassen der Düse die gleichen physikalischen Eigenschaften wie im Reservoir besitzt. Die Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen entspricht der Boltzmann-Verteilung und ist lediglich von der Temperatur abhängig. Das Gas kann mittels der kinetischen Gastheorie beschrieben werden.

Bei der Überschallexpansion ist die Knudsen-Zahl kleiner 1 ($\lambda_0 < d$) und die Gasteilchen führen beim Durchqueren der Düse zahlreiche Stöße untereinander aus. Durch die Zusammenstöße befinden sich die Teilchen im Gleichgewicht untereinander, wobei ein Teil der ungerichteten Teilchenbewegung in die Bewegung entlang der Strömungsrichtung umgewandelt wird. Der Druckgradient und die Senkung des Querschnitts führen zu der Beschleunigung der Strömung [62]. Überschreitet das Verhältnis der Drücke p_0/p_1 eine kritische Größe G , erreicht die Strömungsgeschwindigkeit v an der engsten Stelle der Düse die Schallgeschwindigkeit a und expandiert im weiteren Verlauf mit Überschallgeschwindigkeit weiter. Der Druck beim Verlassen der Düse entspricht dann p_0/G . Die kritische Größe G ist lediglich von dem Adiabatenexponent $\gamma = C_p/C_V$, der als Verhältnis der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p und konstantem C_V definiert ist, abhängig. G ist für alle Gase kleiner als 2.1 [29].

$$G = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (2.24)$$

Überschreitet das Druckverhältnis die kritische Größe nicht, hat die Strömung beim Verlassen der Düse Unterschallgeschwindigkeit und der Druck entspricht p_1 .

Das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit v und der Schallgeschwindigkeit a ist eine in der Beschreibung von Strömungen häufig verwendete dimensionslose Größe und wird als Mach-Zahl Ma bezeichnet.

$$Ma = \frac{v}{a} \quad (2.25)$$

Expandiert ein Gas mit Überschallgeschwindigkeit, wird es als kompressibles Kontinuum betrachtet und kann mittels der Gesetze der Gasdynamik beschrieben werden.

2.3.2 Ideale Überschallexpansion

Die Überschallexpansion kann unter der Vernachlässigung der Viskosität und des Wärmetransfers als eine adiabatische isentrope Expansion betrachtet werden. Unter der Annahme einer adiabatischen Zustandsänderung kann zur Beschreibung der Gasströmung der erste Hauptsatz der Thermodynamik verwendet werden. Für die Strömung bedeutet es, dass die Summe aus der molaren Enthalpie $H(x)$ des Gases im Abstand x vom Startpunkt der Expansion und dessen kinetischer Energie während der Expansion konstant ist und der molaren Enthalpie des Gases im Reservoir $H_0 = H(T_0)$ mit der Temperatur T_0 entspricht.

$$H(x) + \frac{1}{2} M \bar{v}(x)^2 = H_0. \quad (2.26)$$

$\bar{v}(x)$ ist dabei die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und M die molare Masse der Teilchen. Die Zusammenstöße in der Düse sowie der Druckgradient führen zur Ausrichtung der Teilchenbewegung und der Beschleunigung der Strömung senkrecht zur Düse. Dies hat die Abnahme der Enthalpie und somit die Absenkung der Temperatur zur Folge. Für ideale Gase ist die Enthalpieänderung als die Änderung der Temperatur dT in Abhängigkeit von C_p definiert.

$$dH = C_p dT \quad (2.27)$$

Mit Gleichung (2.26) und (2.27) kann die Strömungsgeschwindigkeit im Verlauf der Expansion beschrieben werden.

$$\bar{v}(x) = \sqrt{\frac{2C_p(T_0 - T(x))}{M}} \quad (2.28)$$

Wird die Gleichung (2.28) betrachtet, ist die maximal erreichbare Geschwindigkeit der Strömung im Grenzfall $T \ll T_0$ mit $C_p = (\gamma/(\gamma-1))R$ (Gaskonstante $R = 8.31 \text{ J/mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) [63] lediglich von T_0 und C_p des Gases im Reservoir abhängig.

$$\bar{v}_{max} = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) \frac{2RT_0}{M}} \quad (2.29)$$

Das gilt jedoch nur unter der Annahme, dass C_p über den für die Beschreibung relevanten Temperaturbereich konstant ist. In der Strömungslehre wird die Energieerhaltungsgleichung über die Mach-Zahl vereinfacht. Mit Gleichung (2.25) und (2.28) und sowie der Schallgeschwindigkeit $a = (\gamma RT/M)^{0.5}$ kann der Temperaturverlauf mit dem Abstand von der Düse über die folgende Gleichung beschrieben werden.

$$\frac{T(x)}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} Ma(x)^2\right)^{-1} \quad (2.30)$$

Unter der Einbeziehung der Adiabatangleichung und Gleichung (2.31) kann der Verlauf der Teilchendichte n , der Massendichte ρ , sowie des Drucks p ebenfalls nur mit den Parametern γ und der Mach-Zahl in einem Abstand von dem Startpunkt der Expansion $Ma(x)$ beschrieben werden:

$$\left(\frac{T(x)}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(\frac{n(x)}{n_0}\right)^\gamma = \left(\frac{\rho(x)}{\rho_0}\right)^\gamma = \left(\frac{p(x)}{p_0}\right), \quad (2.31)$$

wobei der Index 0 immer den Ausgangszustand der Expansion beschreibt. Die Anpassungsfunktion zur Berechnung der Machzahl in Ausbreitungsrichtung x im Zentrum der Strömung wurde von Ashkens und Shermann 1966 mittels der Methode der Charakteristiken erstellt [64]. Dabei wird angenommen, dass die Expansion über eine Düse die Quelle einer radialen Strömung mit divergierenden Stromlinien ist und die Teilchendichte quadratisch mit der Distanz von der Düse abnimmt.

$$Ma(x) = A \left(\frac{x-x_0}{d}\right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{1}{2}(\frac{\gamma+1}{\gamma-1})}{A \left(\frac{x-x_0}{d}\right)^{\gamma-1}} \quad \text{für } \left(\frac{x}{d}\right) > \left(\frac{x}{d}\right)_{min} \quad (2.32)$$

Die Parameter A , x_0/d , sowie $(x/d)_{min}$ sind ausschließlich von dem Adiabatenexponenten abhängig und in der Literatur [64] aufgeführt. Mithilfe der Gleichungen (2.26), (2.27) und (2.28) können die Zustandsgrößen der Strömung sowie die Geschwindigkeit entlang der Strahlachse berechnet werden. Diese sind für $\gamma = 7/5$ beispielhaft in Abbildung 4 dargestellt. Aus der Abbildung wird deutlich, dass obwohl die maximale Geschwindigkeit der Strömung schnell erreicht ist, die Mach-Zahl darüber hinaus weiter ansteigt. Eine Erklärung dafür liefern die Stoßprozesse im Strahl, durch die ungerichtete Teilchenbewegung weiterhin in gerichtete umgewandelt wird. Das führt zu einer Senkung der lokalen Temperatur, was nach Gleichung (2.25) zu dem Anstieg der Mach-Zahl führt.

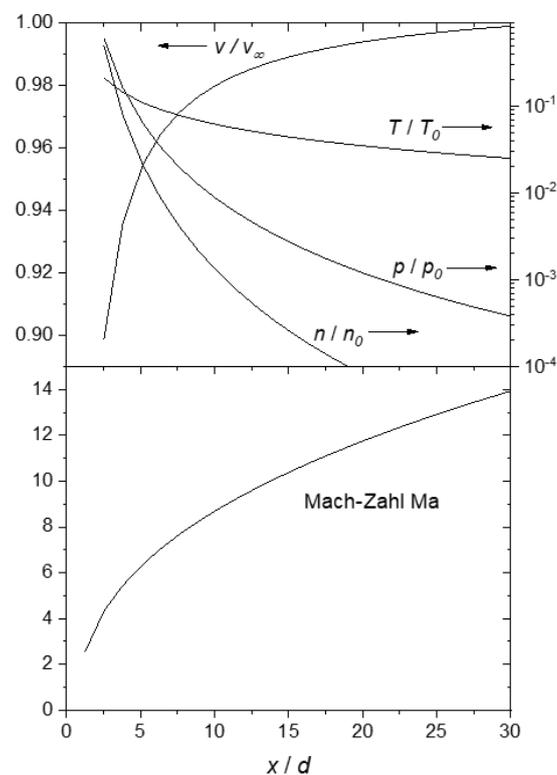


Abbildung 4: Die Mach-Zahl Ma , der Druck p , die Teilchendichte n , die Temperatur T und die Geschwindigkeit v im Verhältnis zum Ausgangszustand für $\gamma = 7/5$ als Funktion des Abstands durch den Düsendurchmesser x/d .

Die Expansion kommt zum Stillstand, sobald die Teilchendichte im Strahl den Wert des Hintergrunddrucks erreicht. Bei genügend kleinen Hintergrunddrücken sinkt die Stoßfrequenz der Teilchen im Laufe der Expansion so stark ab, dass das thermische Gleichgewicht nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Hat die Teilchendichte im Strahl an diesem Punkt der Expansion die Hintergrundleichte noch nicht erreicht, erfolgt ein Übergang der Kontinuumsströmung in die freie Molekularströmung. Dieser Übergang zwischen den beiden Strömungsgebieten wird als *Quitting Surface* bezeichnet. An dieser Stelle kommen alle kinetischen Prozesse schrittweise

zum Erliegen und die Moleküle werden wegen der ausbleibenden Stöße in deren momentanen Zuständen „eingefroren“. Weiter stromabwärts muss die Temperatur in die senkrechte und parallele Komponente zur Strahlachse aufgeteilt werden. Während die parallele Komponente der Temperatur T_{\parallel} ab der *Quitting Surface* unverändert bleibt, sinkt die senkrechte Komponente aufgrund des seitlichen Abdriftens aus dem Strahl weiter. Das Einfrieren der parallelen Temperatur an der *Quitting Surface* führt zur Beschränkung der maximal erreichbaren Mach-Zahl. Diese wird als terminale Mach-Zahl Ma_T bezeichnet und ist vom Stoßquerschnitt und dem Adiabatenexponenten der Teilchen, sowie der spezifischen Strömungsumgebung abhängig. Anderson und Fenn [65] definierten 1965 folgenden Ausdruck für die terminale Mach-Zahl:

$$Ma_T = A \sqrt{\frac{2}{\gamma}} Kn_0^{-B} \quad (2.33)$$

Die Parameter A und B sind von dem Adiabatenexponenten abhängig und können für diverse γ der Literatur [29] entnommen werden.

Trotz des Überschreitens der *Quitting Surface* und dem Erreichen der terminalen Mach-Zahl fällt die Teilchendichte innerhalb der freien Molekularströmung weiterhin wie in der Kontinuumsströmung proportional zu $1/x^2$ ab [29].

2.3.3 Reale Überschallströmung

Erfolgt die Expansion eines Gases in eine Kammer mit geringem Druck, führt dies zur Erhöhung des Hintergrunddrucks in dieser Kammer. Das hat zur Folge, dass die in Kapitel 2.3.2 eingeführte Überschallexpansion sich nicht wie angenommen uneingeschränkt ausbildet, sondern im Fall eines Umgebungsdruck größer 10^{-6} mbar Wechselwirkungen des Strahls mit dem Hintergrunddruck erfolgen. Da sich die Teilchen im Strahl mit Überschallgeschwindigkeit bewegen, die Informationen innerhalb eines Mediums jedoch mit Schallgeschwindigkeit übertragen werden, expandiert das Gas unabhängig von den Bedingungen in der Expansionskammer. Die Anpassung an die Bedingungen in der Kammer erfolgt mittels sogenannter Verdichtungsstöße, wenn die Dichte des expandierenden Gases die Dichte des Hintergrundgases erreicht. Die Verdichtungsstöße führen zu einer zufälligen Umverteilung der Geschwindigkeiten und der Absenkung der Machzahl, während der Druck, die Dichte und die Temperatur der Teilchen steigen. Ab einem Hintergrunddruck größer 10^{-6} mbar bilden sich Schockfronten, die den Strahl

umgeben, aus. Abbildung 5 zeigt die Schockstruktur um einen Strahl bei hohen Hintergründrücken.

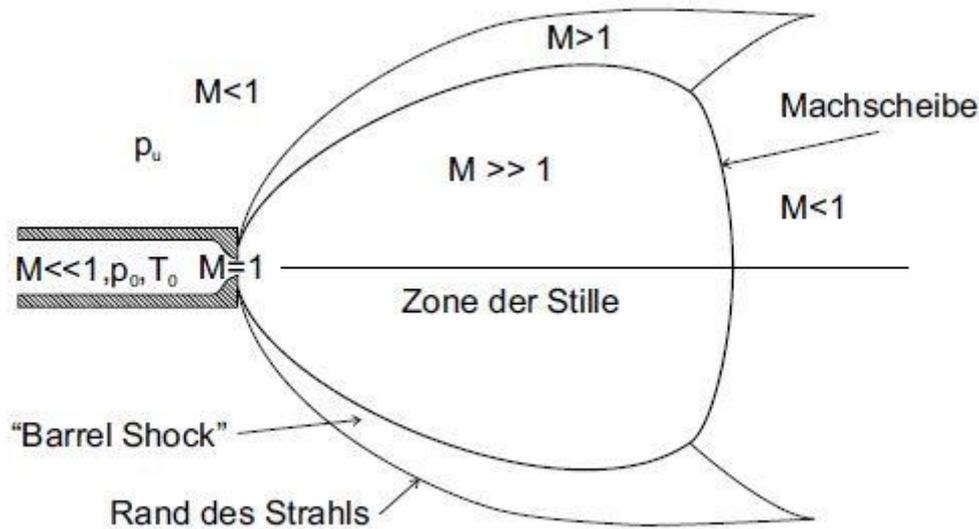


Abbildung 5: Reelle Überschallexpansion eines freien Molekularstrahls umgeben von Schockfronten *Barrel-Shock* und *Machscheibe* mit der Angabe des Wertebereichs der darin befindenden Mach-Zahl $Ma \equiv M$ [66].

Parallel zu Ausbreitungsrichtung des Strahls bildet sich eine parabolisch von der Düse verlaufende Schockfront, die als *Barrel-Shock* bezeichnet wird. Der schräge Verdichtungsstoß an dem *Barrel-Shock* führt zur Ablenkung der Teilchen in Richtung der Stoßfläche und einer allmählichen Senkung der Machzahl. Die sich senkrecht zu dem Strahl befindende Schockfront wird als *Machscheibe* bezeichnet und der senkrechte Verdichtungsstoß an dieser Front führt zur sofortigen Umwandlung in eine Unterschallströmung bei Beibehaltung der Strömungsrichtung des Strahls. Der Bereich zwischen den Schockfronten und der Strahlgrenze wird als viskos, wärmeleitend und nicht mehr isentropisch angesehen. Die Position der *Machscheibe* x_m ist von dem Durchmesser der Düsenöffnung sowie dem Druck im Reservoir und der Expansionskammer abhängig [64].

$$\frac{x_m}{d} = 0.67 \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \quad (2.34)$$

Bei hohen Hintergründrücken sind die Schockstrukturen gut definierte, schmale und dichte Zonen. Mit sinkendem Druck werden diese diffuser und breiter.

Der Kern der Expansion, der als *Zone der Stille* bezeichnet wird, ist durch die Abschirmung der Schockfronten von p_1 unabhängig. Die Strömungsdynamik innerhalb der Schockstruktur bleibt erhalten und kann weiterhin als molekulare Überschallströmung betrachtet werden.

2.3.4 Einsatz eines Skimmers in einer realen Überschallströmung

In vielen experimentellen Anwendungen, wie auch in der MBMS, wird der Molekularstrahl mittels eines Abschälers (Skimmer) extrahiert und in eine weitere Kammer überführt. Die Vorteile dieser Methode sind die zusätzliche Kollimation des Strahls und die Erweiterung der Strahlgrenzen durch Überführung in eine Kammer mit geringerem Druck. Der Skimmer sollte dabei zwischen der *Quitting Surface* und der *Machscheibe* eingesetzt werden und den Strahl aus der *Zone der Stille* extrahieren (Vgl. Abb. 5). Der Einsatz des Skimmers führt jedoch durch die Wechselwirkungen der Strahlmoleküle mit den Skimmerwänden zur Deformation der Schockstruktur. Es bilden sich Verdichtungsstöße und Grenzschichten, die den Kern des extrahierten Strahls stören können. Eine Aussage über die Ausprägung der Verdichtungsstöße kann mit der lokalen Skimmer-Knudsen-Zahl Kn_{sk} getroffen werden [67].

$$Kn_{sk} = \frac{4.4d}{d_{sk}} Kn \left(\frac{x_{D-sk}}{d} \right)^{\frac{14}{9}} \quad (2.35)$$

Dabei ist d_{sk} der Durchmesser der Skimmeröffnung, Kn die Knudsen-Zahl im Reservoir und x_{D-sk} der Abstand zwischen der Düse und dem Skimmer. Das Auftreten der Verdichtungsstöße, die die Strahlintensität abschwächen, erfolgt nach Bird [68] schon bei $Kn_{sk} < 2$.

Je nach Aufbau des Düse-Skimmer-Systems und dem Druck in der Expansionskammer werden die Struktur und die Intensität des Strahls beeinflusst. Im Laufe der Zeit haben sich zwei Düsen-Skimmer-Systeme zur Entnahme des Molekularstrahls etabliert. Campargue [18,69] entwickelte einen experimentellen Aufbau, der sich für den Einsatz bei einem Zwischenkammerdruck von 10^{-2} - 1 mbar eignet. Bei einem Zwischenkammerdruck von 10^{-6} - 10^{-3} mbar hat sich die Methode von Anderson und Fenn etabliert [61,65]. Im Folgenden werden diese beiden Methoden ausführlich diskutiert.

2.3.4.1 Anderson-Fenn-Quelle

Bei niedrigem Hintergrunddruck (10^{-6} - 10^{-3} mbar) sind die Schockstrukturen des Molekularstrahls nur schwach ausgeprägt und die Wechselwirkungen zwischen dem Skimmer und den

Molekülen des Strahls vernachlässigbar. Das heißt, dass keine großen Anforderungen an die Skimmergeometrie und Position vorhanden sind. Jedoch werden für diesen Aufbau Pumpen mit hoher Saugleistung benötigt, was den Aufbau kostenintensiv macht. Ersatzweise kann der Druck in der Kammer durch Einsatz von Düsen mit kleinem Öffnungsdurchmesser oder geringen Vordruck niedrig gehalten werden, was jedoch zu Absenkung der Teilchendichte im Strahl führt. Die Intensität I_0 des Teilchenstroms dN/dt entlang der Strahlachse pro Steradian bei vernachlässigbarer Streuung und weit außerhalb des Kontinuumbereichs ist nach Beijerinck et al. [67] gegeben als:

$$I_0 = \frac{\kappa dN}{\pi dt}. \quad (2.36)$$

Der *Peaking Factor* κ ist von dem Adiabatenexponenten abhängig und kann in der Literatur nachgeschlagen werden [29,64]. Für Stickstoff bei Raumtemperatur ist $\kappa = 1.47$ [29]. Die Annahme beruht auf der Tatsache, dass in der Strömung die Teilchendichte sowohl im Kontinuum als auch im freien Molekularbereich mit $1/x^2$ fällt [29] und sich die maximale Strömungsgeschwindigkeit schon nach sehr kurzer Distanz von der Düsenöffnung einstellt.

Bei einer kreisförmigen Düsenöffnung kann der Teilchenstrom mit Hilfe der Anfangsbedingungen des Gases im Reservoir (Teilchendichte n_0 , Temperatur T_0 , molare Masse des Gases M_{mol} berechnet werden [67].

$$\frac{dN}{dt} = f(\gamma)n_0 \sqrt{\frac{2RT_0}{M_{mol}}} \pi \frac{d^2}{4} \quad (2.37)$$

mit

$$f(\gamma) = \left(\frac{\gamma}{\gamma+1}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{1/(\gamma-1)} \quad (2.38)$$

Die Intensität des Teilchenflusses am Detektor wird bei diesem Düse-Skimmer-System ausschließlich durch den Abschirmungseffekt limitiert und kann relativ zu der idealen Intensität angegeben werden [29].

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \exp\left\{-\frac{\gamma}{2} Ma_T^2 \left(\frac{d_{Sk}}{2x_{QS}}\right)^2 \left(\frac{x_D}{x_D - x_{Sk}}\right)^2\right\} \quad (2.39)$$

Mit x_{QS} , x_D und x_{Sk} entsprechend der Position der *Quitting Surface*, des Detektors und des Skimmers und dem Durchmesser der Skimmeröffnung d_{Sk} .

Bei diesem System kann die Strahlbreite d_{St} näherungsweise mit dem Strahlensatz berechnet werden.

$$\frac{d_{Sk}}{x_{D-Sk}} = \frac{d_{St}}{x_{D-M}} \quad (2.40)$$

Die Strahlbreite verändert sich dabei relativ zu dem Abstand zwischen der Düse und dem Skimmer x_{D-Sk} , der Düse und des Messorts x_{D-M} sowie dem Durchmesser der Düsenöffnung.

Der Strahl kann zusätzlich durch die senkrechte Temperaturkomponente verbreitert werden. Das erfolgt nur, wenn die thermische Verbreiterung die geometrische Divergenz überschreitet. Die thermische Verbreiterung kann durch große Düse-Skimmer-Abstände reduziert werden.

2.3.4.2 Campargue-Quelle

Bei hohem Hintergrunddruck ($10^{-2} - 1$ mbar) in der Zwischenkammer bilden sich, wie schon vorher erklärt, Schockstrukturen (*Mach-Scheibe* und *Barrel-Schock*) aus. Der Einsatz des Skimmers (Vgl. Kap.2.3.4) deformiert diese Strukturen und führt durch die Wechselwirkungen der Skimmerwände mit den Strahlmolekülen zur Ausbildung von Verdichtungsstößen und Grenzschichten, die die Strahlintensität beeinflussen. Deshalb muss bei dem Aufbau des Düse-Skimmer-Systems auf die Position und die Geometrie des Skimmers geachtet werden. Bei der Campargue-Quelle wurde experimentell ein optimaler Skimmeröffnungswinkel von ungefähr 50° (Innenwinkel 45° , Außenwinkel 55°) und eine Wandstärke von $2 \mu\text{m}$ bestimmt [18]. Diese Skimmergeometrie bewirkt, dass die Verdichtungsstöße an den Skimmerwänden nicht in den Kernbereich des Strahls gelangen.

Die Strahlintensität wird bei diesem Aufbau durch die Schockstruktur zusätzlich von der Position des Skimmers beeinflusst. Die Skimmerposition wird durch die Skimmer-Knudsen-Zahl [68] und die Position der *Mach-Scheibe* stark eingeschränkt. Es existiert bei der Campargue-Quelle nur eine optimale Skimmerposition. Die maximale Strahlintensität wird nach Campargue [18] bei der Skimmerposition $x_{Sk,mm}$ erreicht.

$$\frac{x_{Sk,mm}}{d} = 0.125 \left\{ \left(\frac{1}{Kn_0} \right) \left(\frac{p_0}{p_1} \right) \right\}^{1/3} \quad (2.41)$$

Diese Gleichung wurde von Beijerinck et al. [67] mit einem Vorfaktor von 0.15 bestätigt. Der Unterschied in den Vorfaktoren lässt sich auf die unterschiedlichen Düsengeometrien zurückführen.

Die Strahlintensität bei einer festen Position eines Detektors in Abhängigkeit von dem Düse-Skimmer-Abstand ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

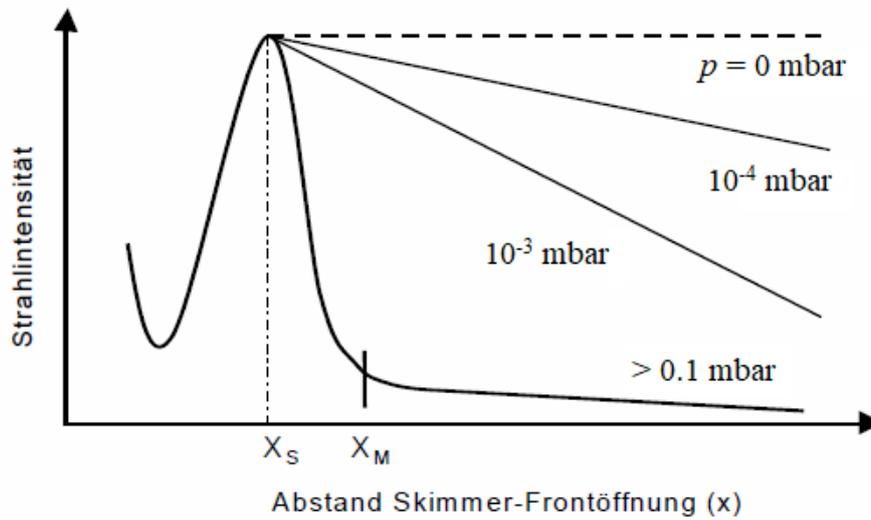


Abbildung 6: Verlauf der Strahlintensität in Abhängigkeit von der Skimmerposition für unterschiedliche Hintergründrücke p [70].

Die Position, an der das relative Maximum der Intensität auftritt, entspricht der optimalen Skimmerposition. Der Intensitätsabfall nach dem Maximum zu kleineren Düsen-Skimmer-Abständen hin wird durch die zunehmenden Wechselwirkungen zwischen dem Skimmer und den Strahlteilchen verursacht. Die Strahlintensität relativ zur idealen Intensität kann in diesem Fall nach Beijerinick et al. [67] beschrieben werden.

$$\frac{I}{I_0} = q_1 \exp\left(-q_2 \frac{1}{Kn_{sk}}\right) \quad (2.42)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung liegt im Bereich $Kn_{sk}^{-1} \geq 2$ mit den experimentell bestimmten Werten für die Parameter $q_1 = 1.38$ und $q_2 = 0.37$. Bei sehr kleinen Skimmerabständen kann die Teilchendichte im Strahl so stark ansteigen, dass eine Verblockung des Skimmers entsteht und sich ein neuer Expansionsstartpunkt ausbildet. Dies führt zu einem Anstieg der Intensität, hat aber gleichzeitig eine Erhöhung der Strahldivergenz zur Folge.

Der Intensitätsabfall nach dem Überschreiten der maximalen Position des Skimmers ergibt sich durch Zusammenstöße der Strahlteilchen mit den Teilchen aus dem Schockbereich der *Mach-scheibe*. Die Strahlintensität relativ zur idealen Intensität kann für diesen Bereich mithilfe des Beer'schen Gesetzes [29] beschrieben werden.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-n_u Ql) \quad (2.43)$$

Dabei ist n_u die Teilchendichte des Gases um den Strahl, Q der Stoß-Wirkungsquerschnitt und l die Streulänge.

Der Nachteil dieses Aufbaus besteht darin, dass durch die feste Skimmerposition die Strahldivergenz von den experimentellen Bedingungen abhängt und somit nicht einstellbar ist.

2.4 Sensoren zur Untersuchung von Gasströmungen mit geringer Teilchendichte

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben wird bei der MBMS ein Molekularstrahl mit geringer Teilchendichte erzeugt. Um diesen untersuchen zu können, wird ein Sensor zur Detektion des Niederdruckbereichs benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden als Sensor ein Heißkathoden-Ionisations-Vakuummeter und ein Staudruckrohr verwendet. In diesem Kapitel werden der theoretische Hintergrund sowie das Funktionsprinzip dieser Sensoren erläutert.

2.4.1 Heißkathoden-Ionisations-Vakuummeter

Das Heißkathoden-Ionisations-Vakuummeter, auch Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter genannt, ist ein Messgerät, mit dem der Druck über die Messung einer elektrischen Größe indirekt bestimmt wird. Der Sensor eignet sich für die Messungen im Niederdruckbereich zwischen 10^{-3} und 10^{-10} mbar.

Abbildung 7 zeigt einen schematischen Aufbau eines Heißkathoden-Ionisations-Vakuummeters. Der Sensor besteht aus einer Glühkathode (Filament), einer Anode (Beschleunigungsgitter), einem Kollektor (Ionenfänger) und der Steuerungselektronik. Die geheizte Kathode emittiert Elektronen, welche durch die Spannung an der Anode in deren Richtung beschleunigt werden. Beim Durchqueren des Inneren des Beschleunigungsgitters stoßen Elektronen mit den Gasteilchen. Dabei werden diese ionisiert und in einem elektrischen Feld in Richtung des Kollektors beschleunigt. Der detektierte Strom I_{ion} ist dabei proportional zur Teilchendichte n innerhalb des Gitters.

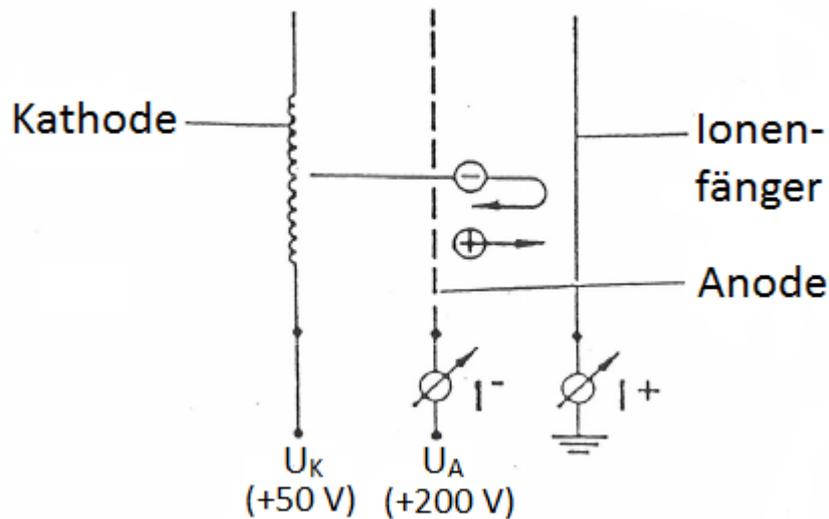


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Heißkathoden-Ionisations-Vakuummeters [71].

Die Proportionalität des Ionenstroms zur Teilchendichte n ist von den Ionisationsquerschnitten der anwesenden Gase σ_i , der Länge des Ionisationsraums L und der Rate der emittierten Elektronen (Emissionsstrom) I_e abhängig [72].

$$I_{ion} = \sigma_i L n I_e \quad (2.44)$$

Die Teilchenzahldichte eines Gases n ist nach der kinetischen Gastheorie definiert als der Quotient des Drucks p und des Produktes aus Temperatur T des Gases und der Boltzmann-Konstante k .

$$n = \frac{p}{kT} \quad (2.45)$$

Mithilfe von (2.45) kann die Abhängigkeit des gemessenen Ionenstroms vom Druck definiert werden.

$$I_{ion} = \sigma_i L \frac{p}{kT} I_e \quad (2.46)$$

Für ein Vakuummeter können der Ionisationsquerschnitt der Gasteilchen, die Boltzmann-Konstante, die Temperatur und die Länge zwischen der Kathode und Anode zu einer spezifischen Vakuummeterkonstante S zusammengefasst werden, die für jedes Ionisations-Vakuummeter durch Kalibrationsmessungen bestimmt werden muss [73].

$$I_{ion} = S I_e p \quad (2.47)$$

Bei einer unveränderlichen Vakuummeterkonstante und einem konstanten Emissionsstrom zeigt der Druck über einen großen Messbereich eine lineare Abhängigkeit vom Ionenstrom. Der oberen Grenze der Linearität liegen zwei Effekte zugrunde [73]. Die Erhöhung des Drucks führt zur Abnahme der mittleren freien Weglänge, was die Senkung der kinetischen Energie der Elektronen zur Folge hat. Bei einem Druck höher als 10^{-3} mbar ist die kinetische Energie der Elektronen nicht mehr ausreichend, um die Gasteilchen zu ionisieren. Außerdem liegen der Ionen- und der Sekundärelektronenstrom bei diesem Druck in der Größenordnung des Emissionsstroms, was zusätzlich zur Abnahme der Ionisationsrate führt. Im Niederdruckbereich dagegen führen schon leichte Verfälschungen in dem gemessenen Ionenstrom zu großen Fehlern im resultierenden Druck. Die untere Grenze der $I_{ion}-p$ -Linearität hat daher mehrere Störfaktoren, wobei die zwei wichtigsten der Röntgeneffekt und die Ausgasung sind [72]. Unter dem Röntgeneffekt wird das Entstehen weicher Röntgenstrahlung durch das Auftreffen der Elektronen auf die Anode verstanden. Bei der Absorption dieser Strahlung durch den Kollektor, werden aufgrund des photoelektrischen Effekts Elektronen ausgeschlagen, die zu einer Erhöhung des gemessenen Ionenstroms führen. Durch das Minimieren der Kollektoroberfläche kann die Grenze, ab der Röntgenstrahlung auftritt, auf 10^{-10} mbar herabgesetzt werden [72]. Die durch die Glühkathode erzeugte Wärme führt zur Ausgasung des Materials und zu Verunreinigungen des Vakuummeters. Die Ausgasung führt im Niederdruck-Bereich ebenfalls zu relevanten Messfehlern. Die konventionellen Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter enthalten eine Funktion zum Entgasen der Elektroden. Diese Vorkehrung verringert den Effekt, eliminiert ihn aber nicht vollständig [74].

Der Messbereich des Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeters liegt in dem Druckbereich, der sich beim Normalbetrieb des MBMS-Systems einstellt und eignet sich deswegen in diesem Fall als Sensor zur Untersuchung des Molekularstrahls.

2.4.2 Staudrucksonde/Prandtl-Sonde

Die Staudrucksonde (Pitot-Sonde) ist ein einseitig offenes Rohr, das zur Bestimmung des Gesamtdrucks dient. Die Prandtl-Sonde ist eine Kombination aus der Staudrucksonde und statischen Drucksonde. Die Wirkungsweise der beiden Sonden basiert auf den Grundlagen der Fluidodynamik und ist ein Beispiel für die praktische Anwendung der Bernoulli-Gleichung [75].

$$E_{ges} = \frac{1}{2}\rho v^2 + p + gph = konst. \quad (2.48)$$

Die Gleichung besagt, dass die Gesamtenergie einer Strömung E_{ges} aus dessen kinetischen Energie, der Druckenergie und der potentiellen Energie, die sich aus der Erdbeschleunigung g , der Höhe h über dem Nullniveau und der Dichte ρ , zusammensetzt. Sowohl die kinetische als auch potentielle Energie in der Gleichung (2.48) besitzen die Dimension des Drucks. Die kinetische Energie einer Strömung wird auch als dynamischer Druck p_{dyn} bezeichnet und ist der Druck, den das strömende Medium mit seiner Dichte und seiner Geschwindigkeit ausübt. Die potentielle Energie und die Druckenergie werden zu dem statischen Druck p_{stat} zusammengefasst und entsprechen dem Druck des ruhenden Mediums [75]. Aus der Gleichung (2.48) geht dann hervor, dass die Gesamtenergie der Strömung dem Gesamtdruck der Teilchen entspricht und als die Summe aus dem statischem p_{stat} und dynamischem p_{dyn} Druck beschrieben werden kann.

$$p_{ges} = p_{stat} + p_{dyn} \quad (2.49)$$

Der Staudrucksonde als Messsonde liegt dann folgende Überlegung zur Grunde: Wird das einseitig offenes Rohr parallel zur Strömung ausgerichtet und mit einem Manometer verbunden, entspricht der gemessene Druck dem Gesamtdruck der der Strömung. Bei der Befestigung der Rohröffnung senkrecht zur Strömungsrichtung wird lediglich der Druck des unbewegten Mediums detektiert und der gemessene Druck entspricht dem statischen Druck. Die Kombination dieser beiden Konfigurationen entspricht der Prandtl-Sonde. Eine schematische Darstellung der Prandtl-Sonde ist in der Abbildung 8 dargestellt.

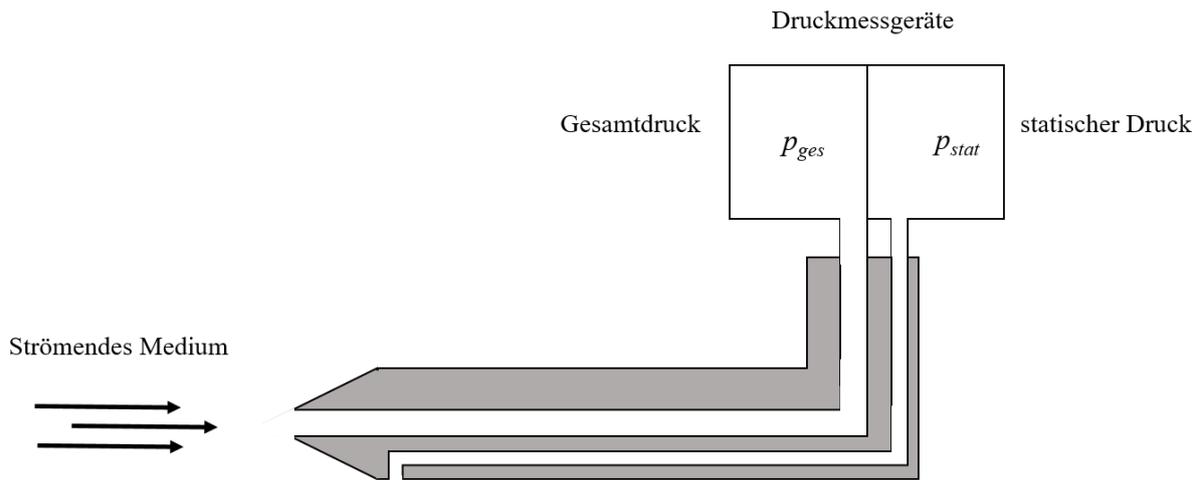


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Prandtl-Sonde. Die Sonde hat eine Öffnung vorne und seitlich am Rohr die jeweils mit einem Druckmessgerät verbunden sind.

Die simultane Messung des Gesamtdrucks und des statischen Drucks ermöglicht eine Bestimmung des dynamischen Drucks und damit die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit. Ist in dem betrachteten Bereich keine Strömung vorhanden, ist $p_{dyn} = 0$ und Gesamtdruck entspricht dem statischen Druck.

3. Verfahren zum Nachweis und zur Charakterisierung eines Molekularstrahls mit geringer Teilchendichte

Wie schon im Theorieteil dieser Arbeit erwähnt, wird die Molekularstrahl-Technik in vielen physikalischen und chemischen Anwendungen eingesetzt. Die Ausbildung eines Molekularstrahls in einem Aufbau kann mit mehreren Methoden nachgewiesen werden. Aufgrund der niedrigen Temperatur im Strahl eignen sich laserbasierte Temperaturmessungen wie LIF (Laser-Induced Fluorescence) oder REMPI (Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization) [34] besonders gut zum Nachweis eines Molekularstrahls. Der Nachteil dieser Methoden ist der kostspielige experimentelle Aufbau aufgrund des Einsatzes eines Lasers. Die Schlieren-Technik bildet zwar eine kostengünstige Nachweismethode des Molekularstrahls, erfordert jedoch hohe Teilchendichten im Strahl und kann nicht bei allen Untersuchungsobjekten eingesetzt werden.

Ein zentraler Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zum Nachweis und zur Charakterisierung eines Molekularstrahls mit geringer Teilchendichte. In diesem Kapitel wird der neu entwickelte Aufbau eines Systems zur dreidimensionalen Charakterisierung eines Molekularstrahls, der auf den Voruntersuchungen aus der Masterarbeit basiert [37], vorgestellt. Es wird die Planung und Realisierung der aufwendigen Neuerungen in der Konstruktion beschrieben, die in einer Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld entstanden sind. Nach der Optimierung des Aufbaus und des experimentellen Vorgehens wird anschließend die optimale Probeentnahme-Konfiguration aus einer Niederdruckflamme bestimmt.

3.1 Aufbau des Messsystems zur Untersuchung des Molekularstrahls

In Abbildung 9 ist der experimentelle Aufbau der Apparatur zur Untersuchung des Molekularstrahls (Düse-Skimmer-MB-System) schematisch dargestellt.

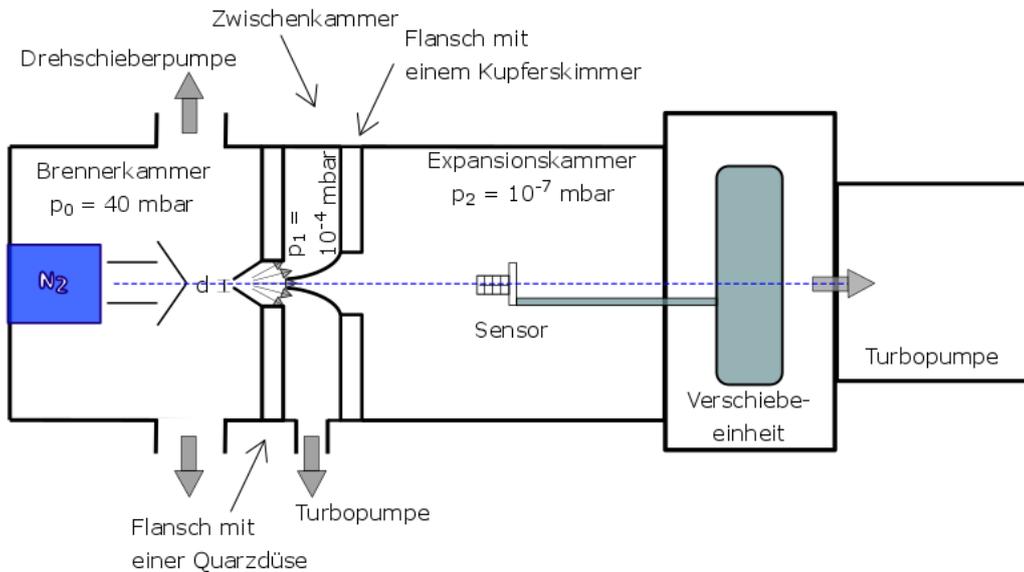


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Untersuchung des Molekularstrahls bestehend aus der Brennerkammer, die durch einen Flansch mit einer Quarzdüse mit der Zwischenkammer und diese über einen Kupferskimmer mit der Expansionskammer verbunden ist, in der sich Sensor und die Verschiebeeinheit befinden.

Der Aufbau besteht aus drei separat gepumpten Kammern: der Brennerkammer (Vorkammer), der Zwischenkammer und der Expansionskammer. In der Vorkammer befindet sich ein nach dem Prinzip des McKenna-Brenners gebauter Messingbrenner, über den mithilfe eines Masseflussreglers Stickstoff in die Kammer geleitet wird. Durch ein Schmetterlingsventil (MKS Instruments, Typ 253B) und den dazugehörigen Regelkreis (MKS Instruments, Typ 651C) kann in der Brennerkammer ein Druck zwischen 1 und 1000 mbar eingestellt werden. Der Stickstoff wird aus der Kammer mittels einer Düse unter Ausbildung eines Molekularstrahls in die Zwischenkammer überführt. Die Zwischenkammer wird von einer Turbomolekularpumpe (Leybold- Heraeus, Turbovac 360 H) gepumpt und weist je nach Vordruck einen Druck zwischen 10^{-3} - 10^{-6} mbar auf. Mithilfe eines Skimmers wird der mittlere Teil des Molekularstrahls, der über die Düse gebildet wird, extrahiert und in die Expansionskammer überführt.

In der Expansionskammer befindet sich eine speziell in der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld angefertigte Verschiebeeinheit (Abbildung 10), die

eine Verschiebung des Sensors im Betrieb des Systems unter Vakuumbedingungen parallel zum Strahl in x- und y-Richtung ermöglicht. Die Verschiebung erfolgt durch zwei Schrittmotoren (StepSyn 103H7823), die über eine Schrittmotorsteuerung (Eigenbau der elektronischen Werkstatt der Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld) gesteuert werden können.

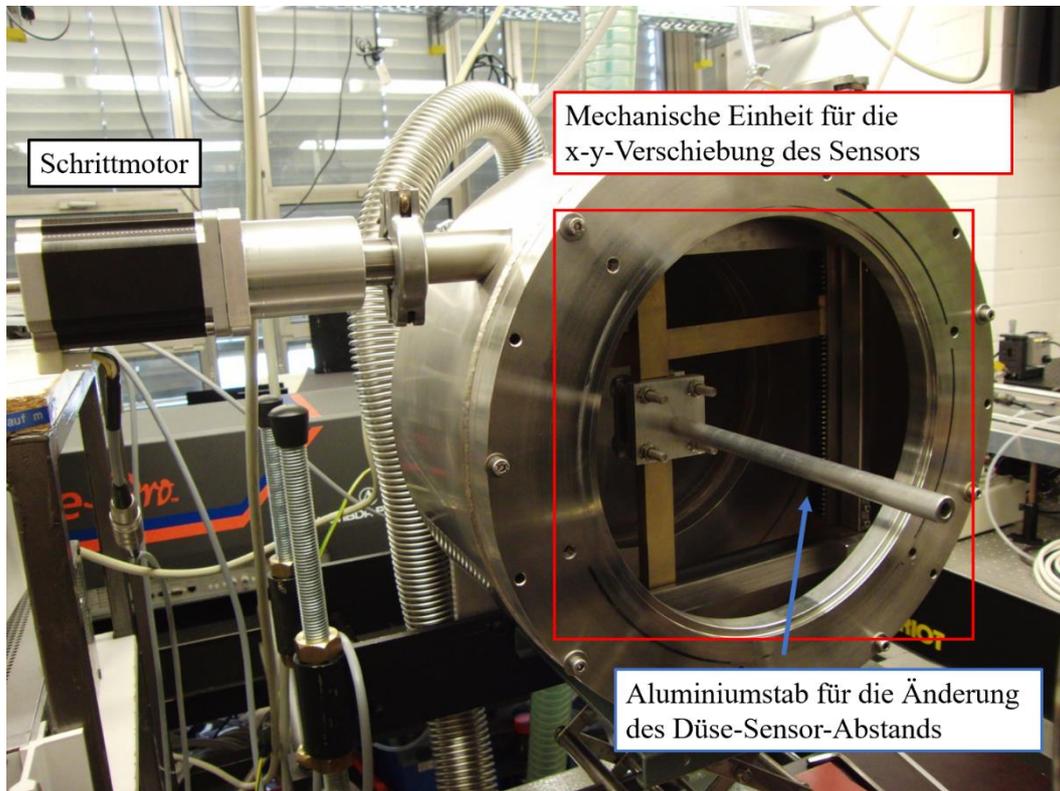


Abbildung 10: Fotografie der Verschiebeeinheit des Sensors mit der mechanischen Einheit für die x-y-Verschiebung des Sensors, dem Schrittmotor und einem Stab für die Änderung des Düse-Sensor-Abstands z.

Die Änderung des Abstandes des Sensors von der Düse (z-Richtung) wird manuell durch unterschiedlich lange Aluminiumstäbe, an denen der Sensor befestigt wird, ermöglicht. Diese Verschiebung ist während des Betriebs des Systems nicht möglich. Der Druck in der Expansionskammer wird mittels einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe (Pfeifer ATP 2300), abhängig von dem Druck in der Zwischenkammer, auf Werte zwischen 10^{-5} - 10^{-7} mbar eingestellt.

Die Konfiguration zur Erzeugung des Molekularstrahls entspricht der Probeentnahme-Konfiguration am MBMS-System (siehe Kapitel 2.2.1). Es wird eine konische Quarzdüse mit einem Öffnungswinkel von 25° , einer Länge von 50 mm und einem Düsenöffnungsdurchmesser von $80 \mu\text{m}$ verwendet. Der eingesetzte Skimmer ist in der Arbeitsgruppe der Physikalischen Chemie I der Universität Bielefeld selbst hergestellt. Er wird mittels Elektrolyse durch Abscheiden

aus einer Kupfersulfatlösung auf eine Edelstahl-Skimmer-Form hergestellt. Er hat einen Öffnungsdurchmesser von 1 mm, eine Länge von 95 mm und einen Öffnungswinkel von 32° . Die Wandstärke des Skimmers variiert je nach Länge des Herstellungsverfahrens zwischen 0.5 – 1.2 mm. Der Skimmer kann mittels verschiedener Verlängerungsstücke in definierten Abständen von der Düse befestigt werden. Beim MBMS-System wird der Skimmer in einem Abstand von 15 mm hinter der Düsen spitze angebracht. Der Abstand von der Spitze des Skimmers bis zur Messkammer beträgt bei diesem Aufbau 135 mm.

In der Masterarbeit [37] wurde zum Nachweis des Molekularstrahls als Detektor ein umfunktioniertes konventionelles Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter (IONIVAC ITR 90, Leybold) verwendet, das schon erste eindimensionale Druckprofile (1D-Druckprofile) lieferte. Der Nachteil dieser Detektionsmethode ist jedoch, dass der Sensor sehr schwer und massiv ist. Bei diesem Vakuummeter ist die Messelektronik von einem zylinderförmigen Edelstahlgehäuse mit der Öffnung in Strömungsrichtung, die einen Durchmesser von 25 mm hat, umgeben. Das Gewicht des Sensors stellt Schwierigkeiten für die Verschiebbarkeit dar und begrenzt die Dimensionen der Messung auf 1D-Profile. Zusätzlich begrenzt die Größe des Gehäuses, aufgrund des kompakten Aufbaus der Apparatur, den räumlichen Einsatzbereich des Sensors. Die geschlossene Bauform beschränkt die räumliche Auflösung der Druckprofile auf 25 mm und beeinflusst die Saugleistung im Gehäuse des Sensors, was den tatsächlich gemessenen Druck verfälschen könnte. Aus diesen Gründen wurde ein neuer Sensor konstruiert.

3.2 Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeters als Detektor zur Untersuchung des Molekularstrahls mit geringer Teilchendichte

3.2.1 Konstruktion des Ionisations-Vakuummeters

Das Funktionsprinzip eines Ionisations-Vakuummeters ist in Kapitel 2.4.1 beschrieben. Das erste nach dem Aufbau von Gentry und Giese [76] selbstgebaute Ionisations-Vakuummeter erwies sich als nicht funktionsfähig [37]. Unter der Berücksichtigung der oben dokumentierten Schwachstellen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Ionisations-Vakuummeter konstruiert.

In Abbildung 11 sind der Aufbau des neuen Ionisations-Vakuummeters im Vakuumsystem und der zugehörigen Elektronik außerhalb des Vakuumsystems schematisch dargestellt. Die Anode besteht aus einem Edelstahl-Maschendraht mit einer Maschenweite vom 2 mm, der zu einem oben und unten offenen Zylinder mit einer Höhe von 30 mm und einem Durchmesser von 15 mm geformt wurde. Das Filament ist ein 34 mm langer und 0.12 mm dicker Wolframdraht, der mit Aderendhülsen an eine Edelstahlhalterung befestigt ist. Der Kollektor ist ein 35 mm langer und 0.5 mm breiter Kupferdraht. Die Elektroden sind auf einem Teflon-Sockel angeordnet. Der Abstand zwischen dem Filament und der Anode beträgt 2 mm. Die Verkabelung innerhalb des Vakuumsystems besteht aus mit PVC isolierten Litzendrähten, die mit Lüsterklemmen an den Elektroden befestigt sind. Das Kollektorkabel ist innerhalb und außerhalb der Vakuumkammer mit einer Abschirmung versehen. Die Verdrahtung zwischen den Elektroden in der Vakuumkammer und der Steuerungselektronik außerhalb der Kammer erfolgt über eine Vakuumdurchführung in Form einer Sub-D-Buchse.

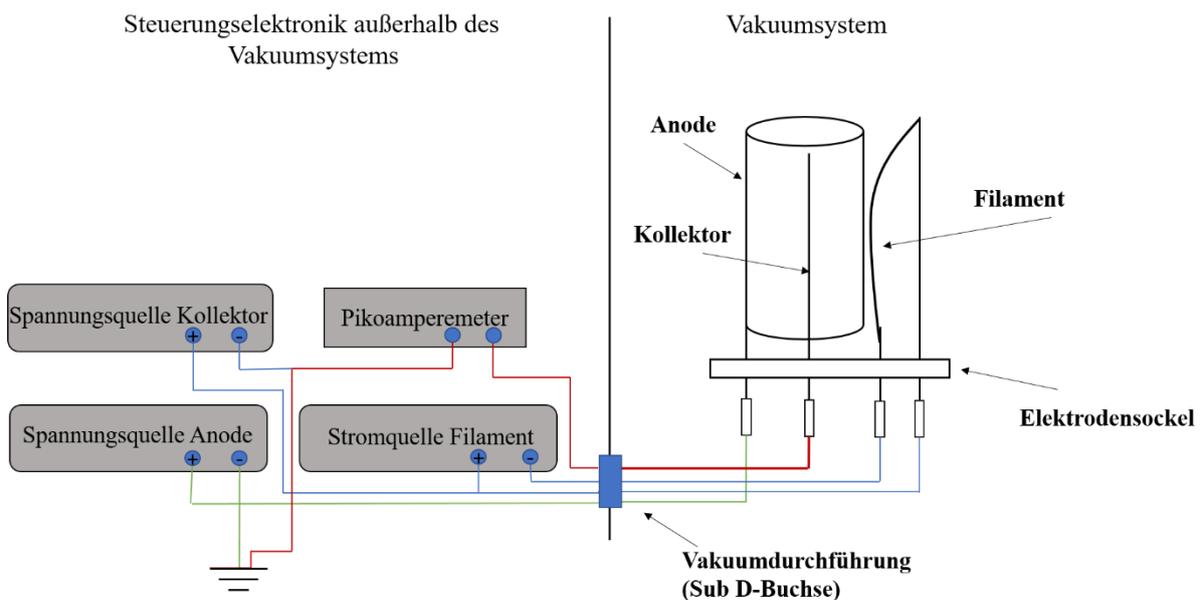


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des Ionisations-Vakuummeters und der zugehörigen Elektronik außerhalb des Vakuumsystems.

Der neu entwickelte Sensor liefert bei einem niedrigen Kammerdruck im Bereich von 10^{-6} mbar nur ein maximales Signal von 10^{-10} A. Aus dem Aufbau des Detektionssystems ergibt sich durch den Einfluss externer magnetischer Felder im Labor ein Signalfehler von 10^{-10} A. Das führt zu starken Signalschwankungen der Messungen bei $p < 10^{-6}$ mbar. Um die Messungen im Niederdruck-Bereich ebenfalls abdecken zu können, erfolgte im nächsten Schritt dieser Arbeit die Optimierung des Detektionssystems.

Die Vorgehensweise zur Optimierung des Detektionssystems bestand in der systematischen Variation der einzelnen Bauteile des Sensors, sowie der Verdrahtung und der Elektronik zur Steuerung des Vakuummeters. Die Bauteile wurden bei gleichbleibender Grundkonstruktion einzeln ausgetauscht und der Einfluss der Variation auf das Messsignal untersucht. Die Modifikationen des Sensors wurden in Anlehnung an die Ergebnisse aus dem Stanford Research Systems Bericht zur Ionisations-Vakuummetern [72] durchgeführt.

Aufgrund des großen Umfangs der durchgeführten Testmessungen und zahlreicher Umbauarbeiten wird das Vorgehen aus Gründen der Übersichtlichkeit in Tabelle 1 zusammengefasst und die finale Konfiguration begründet. Die rot umrandeten Bauelemente gehören zu der finalen Konfiguration des Detektionssystems.

Tabelle 1: Getestete Bauelemente des Ionisations-Vakuummeters. Rot umrandet sind die Bauelemente der finalen Konstruktion des Vakuummeters.

Kollektor	Gitter	Filament	Halterung	Verdrahtung
Kupferdraht Ø = 0.5 mm	Maschendraht Weite: 2 mm (beschichteter Edelstahl)	Wolframdraht Ø = 0.12 mm	Teflon	Litzenkabel mit einer PVC-Isolierung
ITR 90 Kollektor	Maschendraht Weite: 4 mm (beschichteter Edelstahl)	Thoriumdioxid beschichteter Wolframdraht Ø = 0.15 mm	Keramik	Kupferdraht mit einer Teflon-Isolierung
	ITR 90 Gitter			

Die Messkriterien der Testmessungen sind der maximale Wert des gemessenen Emissions- und Ionenstroms bei definiertem Druck sowie deren Verlauf während der Druckänderung. Außerdem wurden die Reproduzierbarkeit und Konstanz der Messergebnisse über einen längeren Zeitraum getestet. Zusätzlich wurde die Stabilität der Konstruktion des Sensors sowie die Handhabung bei der Herstellung der einzelnen Bauelemente berücksichtigt.

Die finale Konfiguration des Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeters besitzt als Filament einen Wolframdraht (Durchmesser: 0.12 mm), der mittels Punktschweißung an der Edelstahlhalterung befestigt wurde. Die Anode und der Kollektor wurden aus einem defekten ITR 90 ausgebaut. Beide Bauelemente bestehen aus verunreinigungs-freien Edelmetallen und eignen sich aufgrund der Bauform und des integrierten Sockels perfekt zum Einbau in den Sensor. Der

Kollektor ist ein 30 mm langer Kupferdraht mit einem Durchmesser von 0.2 mm. Die zylindrische Anode aus Wolfram ist ebenfalls 30 mm lang und hat einen Durchmesser von 15 mm. Der optimale Abstand zwischen dem Filament und der Anode nach Bills [77] wurde berücksichtigt und beträgt 3 mm. Als Material für die Halterung wird aufgrund der thermischen Stabilität und nichtleitenden Eigenschaften Keramik verwendet.

Zur Verbesserung der Konstanz und der Reproduzierbarkeit des Signals wurde bei der Konstruktion des Detektors das Totvolumen innerhalb des Vakuumsystems minimiert und alle Bauteile aus ausgasenden Materialien ausgetauscht. Bei der Konstruktion des Detektors werden lediglich Edelstahl, Kupfer, Keramik und Teflon verwendet, da diese Materialien nicht ausgasen und dadurch den Druck in der Kammer nicht beeinflussen. Aus diesem Grund wurde auch die Verdrahtung innerhalb des Vakuumsystems von PVC isolierten Litzendrähten auf einen mit Teflon isolierten Kupferdraht umgestellt.

Die optimalen Betriebseinstellungen der Steuerungselektronik und dessen Einfluss auf Signalschwankungen wurden ebenfalls untersucht. Die Spannungsschwankungen der Netzgeräte bei einem kontinuierlichen Betrieb der Elektroden wurden mit einem Oszilloskop überprüft. Die für den Aufbau genutzten Geräte weisen Spannungsschwankungen im Bereich von 1 – 2 V auf, was für den Betrieb des Messsystems als unbedenklich eingestuft wurde. Im Laufe dieser Arbeit werden für das Betreiben des Ionisations-Vakuummeters die unten aufgeführten Netzteile verwendet:

- Stromquelle Filament: Labornetzgerät HCS 3302 (Manson)
- Spannungsquelle Anode: Labornetzteil Mi 860-30V (Shinohara)
- Spannungsquelle Kollektor: Labornetzteil 4005 (Voltcraft)
- Picoamperemeter 6485 (Keithly Instrumente)

Die Untersuchungen der Betriebsspannung der Steuerungselektronik des Detektors ergaben, dass das optimale Elektrodenpotential dem Potential in den meisten konventionellen Ionisations-Vakuummeteren entspricht. Im Verlauf dieser Arbeit werden daher für den Betrieb des Ionisations-Vakuummeters stets folgende Spannungen verwendet.

- Betriebsspannung Anode: + 200 V
- Betriebsspannung Kollektor: 0 V
- Betriebsspannung Filament: + 40 V

Bei der Berechnung des Drucks aus dem gemessenen Ionenstrom spielt, wie schon in Kapitel 2.4.1 beschrieben, die Strom-Druck-Linearität eine wichtige Rolle. Diese ist unter anderem vom Emissionsstrom abhängig und weist bei einem Emissionsstrom > 10 mA signifikante Abweichungen von linearen Verhalten auf. Üblicherweise wird im Hochvakuumbereich $I_e < 1$ mA

gewählt [72]. Daher muss der Heizstrom für das Filament experimentell bestimmt werden. Dazu wird eine Messung von I_e in Abhängigkeit vom Heizstrom I_{Heiz} in der Messkammer bei $p_3 = 2.7 \cdot 10^{-7}$ mbar durchgeführt. Der experimentelle Aufbau dieser Testmessung wurde bereits in [37] beschrieben. Die Messungen ergaben, dass der optimale Heizstrom bei 1.6 A liegt und bei einem Druck von 10^{-7} mbar einen Emissionsstrom von 0.5 mA liefert. Der optimale Heizstrom des Filaments muss nach 200 Betriebsstunden des Vakuummeters und nach jedem Austausch des Filaments neu bestimmt werden.

In Abbildung 12 sind eine Fotografie des finalen Aufbaus des Sensors und der Steuerungselektronik dargestellt.

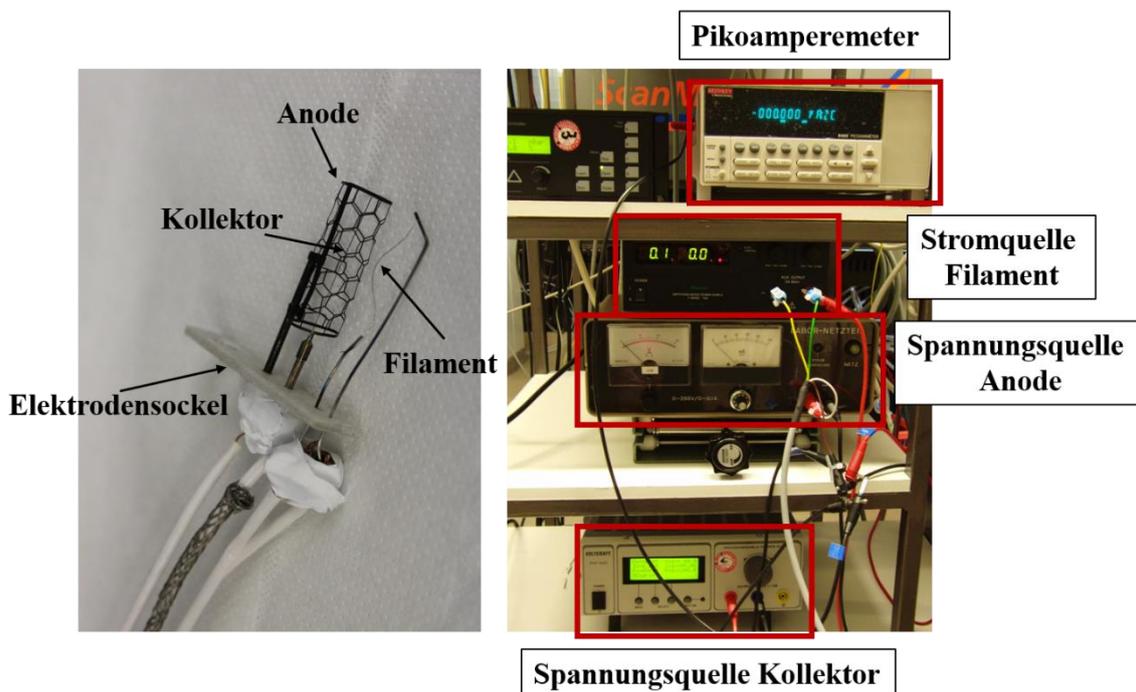


Abbildung 12: Links: Fotografie des finalen Aufbaus des Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeters. Rechts: Fotografie des Aufbaus der Steuerungselektronik außerhalb des Vakuumsystems.

Alle weiteren Messungen, die mit dem Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter in dieser Arbeit erfolgen, werden mit diesem Aufbau und den oben aufgeführten Einstellungen durchgeführt.

3.2.2 Mess- und Steuerprogramm

Die Steuerung des Messsystems und die automatische Protokollierung der Daten wurden schon im Rahmen der Masterarbeit [37] durch ein selbst geschriebenes LabVIEW-Programm[78] realisiert. Im Zuge der Umbaumaßnahmen am Detektionssystem wurde das Programm überarbeitet und an die neuen Bedürfnisse angepasst. Die Benutzeroberfläche des Mess- und Steuerprogramms in LabVIEW ist in Abbildung 13 dargestellt.

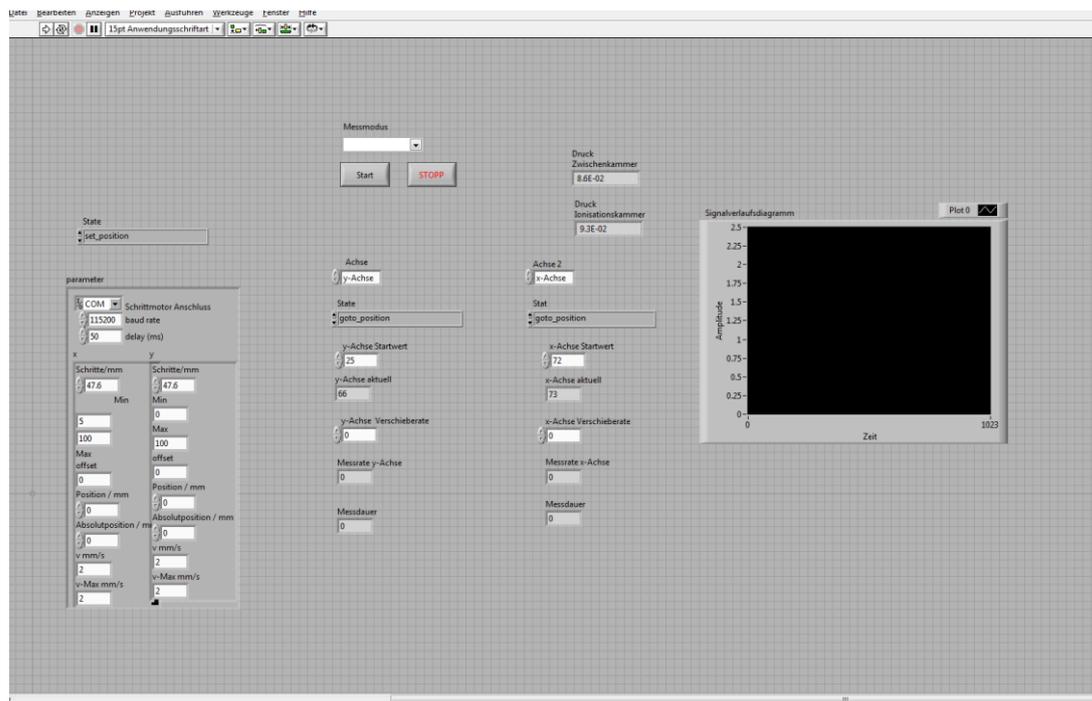


Abbildung 13: Benutzeroberfläche des LabVIEW Mess- und Steuerprogramms.

Das Mess- und Steuerprogramm ist für zwei Betriebsmodi ausgelegt. Der erste Betriebsmodus ist die Kalibrationsmessung. Dabei werden der Druck der ITR 90 Druckmessgeräte und der Strom des Pikoamperemeters simultan gemessen und gespeichert. Die gewünschte Messrate kann in dem Programm eingestellt werden. Die Betriebsspannung der Netzgeräte wird manuell von den Geräten abgelesen und detektiert.

Der zweite Betriebsmodus eignet sich zur 2D-Emissions- und Ionenstrommessung. Der Wechsel zwischen den Messungen der beiden Ströme erfordert eine Änderung der Verkabelung der Steuerungselektronik des Detektors. Bei der Messung erfolgt eine automatische 2D-Verschiebung des Sensors, wobei der Start- und der Endpunkt der x-y-Position und die Schrittgröße mit dem Programm einstellbar sind. Bei jeder neuen Sensorposition werden, nach einer kurzen Ruhephase, der gemessene Strom und die x-y-Position detektiert und in ein File gespeichert, bevor

die nächste Position angefahren wird. Zusätzlich wird von dem Programm der Druck an den ITR 90 Druckmessgeräten in der Zwischen- und der Ionisationskammer automatisch detektiert.

3.2.3 Kalibration des Ionisations-Vakuummeters

Um aus dem mittels des Ionisations-Vakuummeters gemessenen Strom den Druck bestimmen zu können, muss zuerst die Vakuummeterkonstante S bestimmt werden. Diese kann nur durch eine direkte Kalibration ermittelt werden. Dafür wird eine Messung durchgeführt, bei der Druck in der Kammer zwischen 10^{-7} - 10^{-4} mbar variiert wird. Dabei werden der Emissions- und Ionenstrom des Sensors in Abhängigkeit vom Druck gemessen.

Gleichung (2.47) zeigt eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Druck und dem Emissions- und Ionenstrom. Die Vakuummeterkonstante S ist dabei lediglich von der Gasspezies (hier: Stickstoff), der Geometrie des Vakuummeters und der Betriebstemperatur abhängig.

Um die Vakuummeterkonstante zu bestimmen, wird daher der Ionenstrom durch den Emissionsstrom geteilt und gegen den Druck aufgetragen. Durch die lineare Anpassung dieser Messdaten wird die Vakuummeterkonstante des Geräts aus der Steigung erhalten. Die Vakuummeterkonstante besitzt die Einheit mbar^{-1} . In Abbildung 14 ist eine exemplarische Bestimmung der Vakuummeterkonstante mittels einer hier beschriebenen Kalibrationsgerade gezeigt.

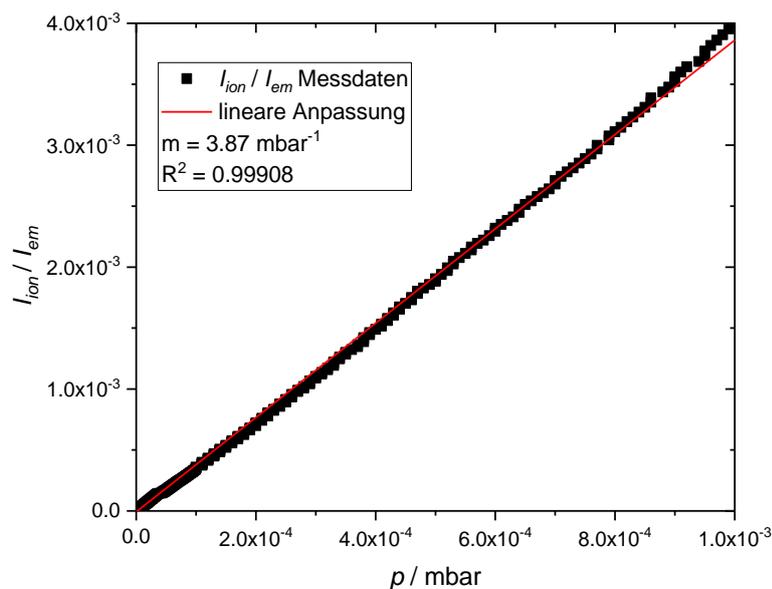


Abbildung 14: Graphische Bestimmung der Vakuummeterkonstante durch lineare Anpassung der Auftragung von I_{ion} / I_{em} gegen den Druck p .

Die Vakuummeterkonstante muss nach jedem Umbau des Sensors neu bestimmt werden. Die Abhängigkeit der Vakuummeterkonstante von der Gasspezies muss im Rahmen dieser Arbeit nicht beachtet werden, da sowohl für die Kalibration als auch für die Messungen ausschließlich Stickstoff verwendet wird.

Um eine Aussage über die Genauigkeit der bestimmten Vakuummeterkonstante tätigen zu können, müssen die Fehler der Messgeräte und dessen Auswirkung auf die Vakuummeterkonstante berücksichtigt werden. Wie oben gezeigt, werden zur Bestimmung der Vakuummeterkonstante der gemessene Ionen-, Emissionsstrom und der Druck verwendet. Alle drei Werte haben einen gerätebedingten Messfehler. Die Fehler der Messgeräte sind laut dem Hersteller:

Picoamperemeter 6485 (Keithley Instruments) [79]

Messbereich 2 nA 0.4 % des Messwerts + 400 fA Offset

Messbereich 20 nA 0.4 % des Messwerts + 1 pA Offset

Messbereich 200 nA 0.2 % des Messwerts + 10 pA Offset

IONIVAC ITR 90 (Leybold) [80]: 15% des Messwerts

Die Auswirkung der Messfehler der Geräte auf die Vakuummeterkonstante wird berücksichtigt indem diese bei der linearen Anpassung der Kalibrationsmessungen in dem Origin-Programm [81] mit den Messwerten zusammen angegeben werden. In diesem Fall berücksichtigt das Programm die Messfehler automatisch bei der linearen Anpassung. Als Ungenauigkeit der bestimmten Vakuummeterkonstante wird dann die Standardabweichung der Steigung angenommen. Zusätzlich zu den systematischen Gerätefehlern müssen zufällige Ursachen für die Messungenauigkeit der Vakuummeterkonstante ebenfalls berücksichtigt werden. Zum Beispiel führt eine unabsichtliche Änderung der Elektrodengeometrie während der Messungen zur Änderung des Werts der Vakuummeterkonstanten. Da diese nur einmal pro Messreihe bestimmt wird, könnte die Berechnung des Kammerdrucks dadurch verfälscht werden. Der durchschnittliche Wert der Vakuummeterkonstante S_{mitt} des selbstgebauten Ionisations-Vakuummeter ist $S_{mitt} = 4.05 \text{ mbar}^{-1}$. Die zufällige Schwankung der Werte der bestimmten Vakuummeterkonstanten nach einem Umbau der Apparatur und nach einem Umbau des Sensors liegt bei $\Delta S = \pm 0.2 \text{ mbar}^{-1}$. Dieser Sachverhalt zeigt, dass zufällige Ursachen den Wert der Vakuummeterkonstante um bis zu 4 % ändern können, was ebenfalls bei der Druckberechnung berücksichtigt werden soll.

Nach der erfolgreichen Konstruktion und Kalibration des Ionisations-Vakuummeters wurde ein experimentelles Vorgehen für die Charakterisierung des Strahls mit dem Ionisations-Vakuummeter festgelegt und ein Auswertungsverfahren der Messergebnisse eingeführt.

3.2.4 Detaillierte Beschreibung der experimentellen Durchführung und Berechnung wichtiger Molekularstrahlparameter

Zur Überprüfung der Funktionalität des Sensors werden die ersten Messungen an dem Düse-Skimmer-MB-System (Abbildung 9) durchgeführt. Der Aufbau entspricht der Probeentnahmekonstruktion des MBMS-Systems, das zur Erzeugung des Molekularstrahls in der Flammenanalytik verwendet wird [82].

Um eine Aussage über die Art des Strahls treffen zu können und dessen Eigenschaften zu beschreiben, wird ein 3D-Druckprofil des Strahls entlang der Expansionsrichtung vermessen. Die technische Realisierung einer automatischen Druckvermessung in alle drei Dimensionen der Kammer konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden. Stattdessen wurde, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, eine automatische Vermessung der 2D-Druckprofile senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls innerhalb einer xy -Fläche realisiert. Um ein 3D-Druckprofil des Molekularstrahls über die ganze Expansionskammer zu erhalten, wurde während der Messungen der Abstand des Sensors von der Düsen Spitze z manuell verändert. Bei jeder Messung wurde eine xy -Fläche von 100×100 mm abgerastert. Die Messungen wurden bei verschiedenen Abständen des Sensors von der Düse z wiederholt.

Da die Strahleigenschaften, wie die Strahlintensität und die Strahlbreite von dem Vordruck (Brennerkammerdruck p_0) und von dem Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} abhängig sind [65,67,83], wurden bei dem untersuchten MB-System während der Messungen p_0 sowie x_{D-Sk} variiert.

Es wurden 3D-Druckprofile bei drei verschiedenen $p_0 = 40, 80, 120$ mbar untersucht. Die Pumpen in der Zwischen- und Expansionskammer arbeiten mit einem kontinuierlichen Saugvermögen \hat{S} , sodass der Druck in diesen Kammern hauptsächlich von dem Vordruck abhängt. In Tabelle 2 sind die experimentellen Bedingungen in der Apparatur in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 dargestellt. Die Werte für p_0, p_1 und p_2 wurden gemessen, während die Werte für die mittlere freie Weglänge der Teilchen in der Brennerkammer λ_0 sowie die daraus resultierende Knudsen-Zahl Kn berechnet sind. Die mittlere freie Weglänge ist umgekehrt proportional zu dessen Teilchendichte n und dem Stoßquerschnitt σ und wird folgendermaßen berechnet:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (3.1)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.45) in (3.1), kann die mittlere freie Weglänge über den Druck p_0 und die Temperatur T_0 des Gases in der Brennerkammer berechnet werden.

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma} \quad (3.2)$$

Die Temperatur des Gases beträgt bei allen Messungen 20 °C/293 K. Der für die Berechnung benötigte Stoßquerschnitt des Stickstoffs $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2$ wurde der Literatur [63] entnommen. Die Knudsen-Zahl wird nach Gleichung (2.23) berechnet.

Tabelle 2: Die mittlere freie Weglänge λ_0 , die Knudsen-Zahl Kn , der Druck der Zwischen- p_1 und Expansionskammer p_2 in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 und das Druckverhältnis des Drucks der Brenner- zur Zwischenkammer p_0/p_1 für Düse-Skimmer-MB-System.

p_0 / mbar	$\lambda_0 / \mu\text{m}$	Kn	p_1 / mbar	p_2 / mbar	p_0/p_1
40	1.77	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$3.64 \cdot 10^5$
80	0.88	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$2.42 \cdot 10^5$
120	0.59	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$1.94 \cdot 10^5$

Aus der Tabelle 2 wird ersichtlich, dass bei allen experimentellen Bedingungen $Kn \leq 10^{-2}$ und $p_0/p_1 > 2.1$ ist und sich somit bei der Expansion theoretisch ein Molekularstrahl im System ausbilden sollte.

Für die optimale Extraktion des Molekularstrahls aus der Zwischenkammer in die Expansionskammer ist der Aufbau des Düse-Skimmer-Systems wichtig. Das primäre Ziel der Molekularstrahltechnik ist es, einen schmalen Strahl hoher Intensität zu erhalten. Zur Bestimmung des optimalen Düse-Skimmer-Abstands x_{D-Sk} wurden die oben beschriebenen Messungen bei drei unterschiedlichen Düse-Skimmer-Abständen $x_{D-Sk} = 15, 10, 5 \text{ mm}$ durchgeführt. Die Änderung des Düse-Skimmer-Abstands wird mit unterschiedlich langen Verlängerungsstücken, an denen der Skimmer befestigt wird, realisiert. Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, müssen bei Einsatz eines Skimmer mehrere Aspekte beachtet werden. Die experimentellen Bedingungen im System geben die optimale Form und Position des Skimmer im System vor. Zur Überprüfung der Eignung des verwendeten Düse-Skimmer-Aufbaus als Molekularstrahlquelle, werden einige Parameter des erzeugten Molekularstrahls theoretisch berechnet.

Der Druck in der Zwischenkammer ist bei allen Messungen kleiner als 10^{-3} mbar , sodass das Probeentnahme-System dem Aufbau nach Anderson und Fenn [61,65] entspricht. Also bilden sich während der Expansion keine Schockstrukturen in der Zwischenkammer aus und bei dem Aufbau des Düsen-Skimmer-Systems muss lediglich darauf geachtet werden, dass der Skimmer

hinter der *Quitting Surface* positioniert wird. Um zu gewährleisten, dass der Skimmer den mittleren Teil des Strahls in die Expansionskammer leitet, werden bei jedem Umbau die Düse und der Skimmer mittels eines Lasers zueinander justiert.

Die *Quitting Surface* ist die Position des Übergangs der Kontinuumsströmung in die freie Molekularströmung. An dieser Stelle kommen alle kinetischen Prozesse zum Erliegen, sodass die Machzahl nicht weiter ansteigt und die parallele Temperaturkomponente der Strömung T_{\parallel} eingefroren wird. Die terminale Machzahl Ma_T lässt sich mit Gleichung (2.33) berechnen. Diese ist von der Knudsen-Zahl und somit auch vom Vordruck und Öffnungsdurchmesser der Düse abhängig. Die Position der *Quitting Surface* x_{QS} und die parallele Temperaturkomponente lassen sich dann anhand der terminalen Machzahl mithilfe der Gleichung (2.32) und (2.30) berechnen. Alle diese Größen sind von dem Vordruck abhängig und sind in der Tabelle 3 für $p_0 = 40, 80$ und 120 mbar berechnet.

Tabelle 3: Die terminale Machzahl Ma_T , die Position der *Quitting Surface* x_{QS} und die parallele Temperaturkomponente T_{\parallel} berechnet für die experimentellen Bedingungen aus Tabelle 2 in Abhängigkeit von den jeweiligen Vordruck p_0 .

Vordruck p_0 / mbar	Ma_T	x_{QS} / mm	T_{\parallel} / K
40	3.6	0.08	82
80	4.6	0.15	56
120	5.3	0.21	44

Die berechnete Position der *Quitting Surface* befindet sich weniger als 1 mm hinter der Düsenöffnung, sodass der verwendete Aufbau keine Einbußen für die Strahlintensität mit sich bringt. Unter der Betrachtung aller theoretisch berechneten Systemparameter entspricht der verwendete Aufbau einer Molekularstrahlquelle und bietet ein gutes Untersuchungsmodell zur Molekularstrahlcharakterisierung.

3.2.5 Datenauswertung

Nach der Bestimmung der Vakuummeterkonstante können aus den Ionen- und den dazu gehörigen Emissionsprofilen die 2D-Druckprofile berechnet werden. Der Druck wird an jeder Position in der Kammer mit folgender Formel berechnet:

$$p = \frac{I_{ion}}{I_{em}S} \quad (3.3)$$

Um die Auswirkungen des Messfehlers der Geräte und den Fehler der Vakuummeterkonstanten auf die Genauigkeit des berechneten Drucks vorherzusagen, wird die Methode der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung verwendet.

Der resultierende Fehler des berechneten Druckes ist von dem gemessenen Strom abhängig und liegt je nachdem verwendeten Vordruck bei $\Delta p = (1-3) \cdot 10^{-9}$ mbar. Bei den berechneten Werten für den Druck im Bereich von 10^{-7} mbar spielt die Fehlerfortpflanzung der Gerätefehler auf die Genauigkeit des Drucks eine geringe Rolle. Jedoch sollte bei der Abschätzung der Genauigkeit der Druckwerte neben den systematischen Fehlern zusätzlich die zufälligen Fehler berücksichtigt werden. Bei der Betrachtung des Ionen-/ Emissionsstroms müssen die Spannungsschwankungen der Geräte, die für den Betrieb des selbstgebauten Ionisations-Vakuummeters verwendet wurden, berücksichtigt werden. Zusätzlich kann der gemessene Strom durch induktive Einkopplung von Störsignalen im Labor beeinflusst werden. Da die gemessenen Ströme sehr klein sind (10^{-9} A), ist das gemessene Signal sehr anfällig für solche Störsignale. Diese Fehlerquellen sind unvorhersehbar und beeinflussen meist nur einzelne Messwerte oder Messreihen. So kann durch eine Spannungsschwankung oder ein magnetisches Feld der gemessene Strom bei einer Messung künstlich gesenkt oder erhöht werden. Diese Ursache beeinflusst sowohl den Ionen- als auch den Emissionsstrom. Da zur Berechnung des Kammerdrucks beide Ströme verwendet werden, die zwar bei gleichen Bedingungen, jedoch nicht simultan gemessen werden können, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit eines zufälligen Fehlers. Die daraus resultierenden Fehler des berechneten Drucks sind nicht abschätzbar und vorhersagbar und stellen ein Problem bei dem Vergleich der einzelnen Messungen untereinander dar. Ein weiterer Faktor, der einen langfristigen Effekt auf die Messwerte hat, ist das Ausgasen der Elektroden des selbstgebauten Sensors. Dieser Effekt erhöht durch das Generieren der neuen Gasteilchen den gemessenen Druck und beeinflusst zusätzlich den gemessenen Strom durch die Änderung der Elektrodenoberfläche. Da dieser Vorgang langsam vonstattengeht kann, dieser Fehler über die Vakuummeterkonstante nicht kompensiert werden.

In Abbildung 15 sind ein 2D-Profil des gemessenen Ionenstroms, der senkrecht zur der Ausbreitungsrichtung des Strahls gemessen wurde und das daraus berechnete Druckprofil dargestellt.

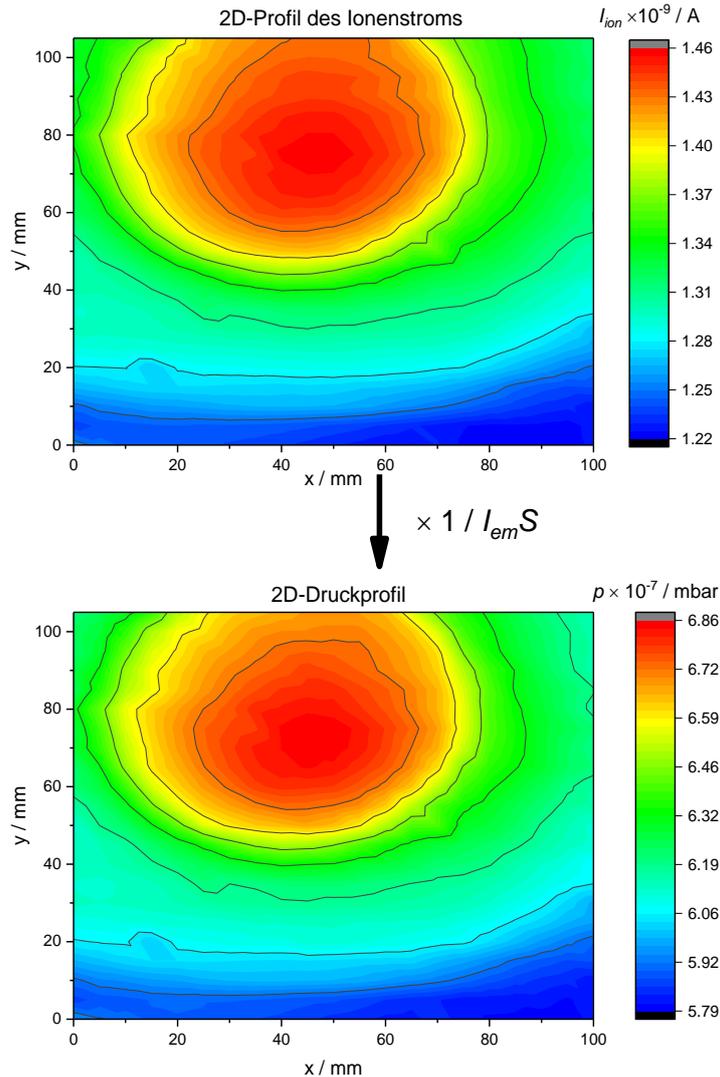


Abbildung 15: Beispielabbildung eines gemessenen 2D-Profiles des Ionenstroms und des daraus berechneten 2D-Druckprofils eines Düse-Skimmer-Systems bei $p_0 = 40 \text{ mbar}$, $x_{D-sk} = 15 \text{ mm}$ bei dem Abstand zur Düsenspitze $z = 270 \text{ mm}$.

Sowohl an dem gemessenen 2D-Ionenstromprofil als auch an dem berechneten 2D-Druckprofil ist ein deutliches Strahlprofil erkennbar. Es ist eine merkbare Druckverteilung in der Messkammer sichtbar, bei der ausgehend von einem Mittelpunkt ein Druckabfall nach außen hin erkennbar ist. Das Profil zeigt jedoch eine leichte Abweichung von der erwarteten Achsensymmetrie des Strahls auf. Um eine qualitative Aussage der Strahleigenschaften mittels der Messwerte tätigen zu können, wird unter der Berücksichtigung der Sensor- und Apparateigenschaften ein logisches Vorgehen für die Auswertung festgelegt.

Unter der Annahme einer symmetrischen konischen Düse kann das Druckprofil des Molekularstrahls, bei ausreichend großer Dimension des untersuchendes Systems ($FWHM \ll \text{Breite der Apparatur}$), aufgrund der thermischen Verbreiterung durch die senkrechte Temperaturkomponente der Teilchen, mit einer Gauß-Funktion beschrieben werden [66,84]. Zur qualitativen

Auswertung der Messergebnisse wird innerhalb dieser Arbeit stets eine Gauß-Funktion verwendet werden.

Die Gauß2D-Funktion ist definiert als:

$$f(x, y) = f_0 + h \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - x_c}{w_1} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{y - y_c}{w_2} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

Dabei ist f_0 der Versatz der z -Achse zum Wert $f = 0$, h die Höhe des Peaks, x_c und y_c die Position des Maximums des Peaks und w_1 sowie w_2 die Breite des Peaks entlang der x - und y -Achse in der Kammer. Die Breite des Peaks w wird bei der Gauß-Funktion als der Bereich indem sich 68.27 % alle Messwerte bezogen auf den Erwartungswert (x_c, y_c) befinden definiert.

Bei der Anwendung der Gauß-Funktion auf das berechnete Druckprofil wird mit der Funktion der Druck p in Abhängigkeit von xy -Position, die sich in einem Abstand z von der Düse senkrecht zur Strahlausbreitungsrichtung befindet, beschrieben. Der Parameter f_0 entspricht dann der Versatz des minimalen Druckwerts zum Wert $p = 0$. Zusätzlich zu den in der Gleichung (3.46) aufgeführten Parametern liefert eine Anpassung des 2D-Druckprofils die Halbwertsbreite (*Full Width at Half Maximum*) $FWHM$ des Peaks entlang der x - und y -Position und das Integral des Gauß-Peaks D . Der aus der Anpassung resultierende Versatz f_0 spiegelt demzufolge den Ruhedruck in der Kammer wider und die resultierenden x_c - und y_c -Werte entsprechen innerhalb der untersuchten Fläche der Position der Strahlmitte. Die Halbwertsbreite des Peaks entlang der x - und y -Position kann aufgrund der thermischen Verbreiterung des Strahls mit der erwarteten Strahlbreite d_{St} gleichgesetzt werden. Unterscheidet sich der Wert für die Halbwertsbreite in x -Richtung $FWHM_x$ von der die Halbwertsbreite in y -Richtung $FWHM_y$, ist dies ein eindeutiges Indiz für die Abweichung der Strahlform von der erwarteten Symmetrie. Die aus der Anpassung erhaltene Höhe des Peaks h hat die Einheit mbar und entspricht dem Druck in der Strahlmitte p_{mitte} . Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird h mit $p_{exp,mitte}$ bezeichnet. Das berechnete Integral des Peaks D besitzt die Einheit Newton und entspricht der Druckkraft F_S , die auf die betrachtete Fläche einwirkt. Wie schon in Kapitel 2.3 beschrieben, besitzen alle Teilchen im Molekularstrahl die gleiche Bewegungsrichtung senkrecht zu der untersuchten Fläche, wobei diese durch die senkrechte Temperaturkomponente mit dem Abstand zu der Düse nach außen driften und sich über eine größere Fläche verteilen (Strahlverbreiterung). Dies bedeutet, dass sich die Teilchenanzahl im Strahl innerhalb des untersuchten Systems nicht ändert, sondern sich lediglich über eine größere Fläche verteilt. Unter dieser Annahme muss die Kraft, die die Teilchen auf die experimentell beobachtete Querschnittsfläche des Strahls ausüben, mit

dem Abstand zur Düse gleich bleiben und damit auch das Integral der 2D-Druckprofile bei unterschiedlichen Abständen von der Düse.

Bei der weiteren Auswertung der berechneten Druckprofile müssen folgende technische Aspekte der Apparatur beachtet werden:

- Der Verlauf der Strahlmitte in der Expansionskammer ist von der Position und der Neigung der Düse und des Skimmers abhängig und muss nach jedem Umbau neu bestimmt werden.
- In dem verwendeten System ist es technisch nicht möglich die xy-Ausgangsposition des Sensors fest zu definieren. Das hat zur Folge, dass eine Änderung des Sensorabstands von der Düsen spitze z , bei der ein Ausbau des Sensors notwendig ist, eine Änderung der Sensorposition innerhalb des untersuchten xy-Bereich, der in der Kammer fest definiert ist, führen kann. Das hat eine scheinbare Verschiebung der Strahlmitte zur Folge und muss für den Vergleich der Messwerte untereinander kalibriert werden.
- Die Änderung der Messparameter, die mit einem Umbau der Apparatur verbunden sind oder die Änderung des Vordrucks in der Brennerkammer, beeinflussen den Hintergrunddruck in der Expansionskammer und müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden.
- Bei der Auswertung der Druckprofile bei unterschiedlichen Abständen zu der Düse z muss beachtet werden, dass immer der gleiche, fest definierte xy-Bereich in der Kammer abgetastet wird. Da sich der Strahl mit der Entfernung von der Düse immer weiter verbreitet, kann nicht gewährleistet werden, dass der gesamte Strahl auf der untersuchten Fläche abbildet wird.

Unter der Berücksichtigung der hier aufgeführten Punkte wird die Auswertung der Messdaten des Ionisations-Vakuummeters nach dem folgenden Muster durchgeführt:

1. Es wird die Vakuummeterkonstante bestimmt.
2. Das Druckprofil wird mit Gleichung (3.3) berechnet.
3. An dem berechneten Druckprofil wird eine Offsetkorrektur auf den Hintergrunddruck, welcher mit einem konventionellen ITR90-Drucksensor am äußeren Rand der Expansionskammer gemessen wird, durchgeführt. Die Offsetkorrektur hat zur Folge, dass alle Teilchen in dem korrigierten Profil nur aus dem Strahl stammen und der Offset, der durch den Hintergrunddruck verursacht wird, bei der Anpassung nicht mit berücksichtigt wird. Der minimale Druck des gemessenen Strahlprofils soll nach der Offsetkorrektur optimalerweise einen Wert von Null besitzen. Das ist jedoch auf Grund der Fehler

in den Messwerten und der Fehler, die während der Berechnung des Druckprofils zustandekommen, nicht immer der Fall. Da bei dieser Messmethode sowohl langfristige Effekte als auch kurzfristige Schwankungen das Messergebnis beeinflussen können, wird für jede Messreihe eine eigenständige Fehlerabschätzung in Hinblick auf die gesamten Messwerte und das erwartete Ergebnis durchgeführt.

4. An dem korrigierten 2D-Druckprofil wird eine Oberflächenapproximation nach Gauß durchgeführt. Die durch die Anpassung erhaltene xy -Position des Maximums des Peaks entspricht der Strahlmitte. Diese befindet sich nach jeder mechanischen Änderung des Systems an einer anderen Position in der xy -Ebene und muss bei dem Vergleich der Druckprofile verschiedener Messungen aneinander angeglichen werden.

Bei der Anwendung der Gauß2D-Anpassung auf die gemessenen Profile muss beachtet werden, dass der um den Offset korrigierte Profilverlauf aufgrund der oben aufgeführten Gründe nicht dem idealen Gauß-Profil mit $f_0 = 0$ entspricht und eine freie Anpassung zu Fehlern in den gesuchten Parametern führen könnte. Nach der theoretischen Abschätzung der Breite des Strahls des gewählten Aufbaus wird der gesamte Strahlquerschnitt auf der untersuchten xy -Fläche abgebildet. Aufgrund dieser Abschätzung wird angenommen, dass der minimale Druck innerhalb des korrigierten Druckprofils f_0 der gesuchten Gauß-Funktion liegt. Um einen Fehler bei der Anpassung des Druckprofils mittels der Gauß-Funktion zu minimieren wird f_0 als ein fester Wert vorgegeben. Für den f_0 -Wert wird für jedes 2D-Druckprofil der minimale Wert der Statistik des Datensatzes genommen.

5. Für den graphischen Vergleich der verschiedenen Druckprofile untereinander wird ein 1D-Druckprofile aus der definierten Strahlmitte verwendet.

Zur Abschätzung des Fehlers der experimentell bestimmter Werte wird die resultierende Standardabweichung der Anpassung genutzt. Aufgrund der oben erwähnten zufälligen Fehler ist jedoch der tatsächliche Fehler der ermittelten Werte nicht genau bestimmbar. Aus diesem Grund wird bei jeder Messung eine individuelle Fehlerabschätzung vorgenommen.

Theoretische Berechnungen der Strahleigenschaften zum Vergleich mit experimentell bestimmten Werten

Die Anpassung der experimentell bestimmten Druckprofile mit der Gauß-Funktion liefert die Strahlbreite d_{St} , den Druck in der Strahlmitte p_{mitte} und die Druckkraft F_S , die auf die betrachtete

Fläche einwirkt. Diese Kraft ist von dem Teilchenfluss durch den Strahlquerschnitt abhängig. Zur Überprüfung der Genauigkeit dieser experimentell bestimmten Parameter werden die dazugehörigen theoretisch erwarteten Werte berechnet. Im Folgenden wird die theoretische Berechnung dieser Werte vorgestellt.

Die Strahlbreite d_{St} , die der Halbwertsbreite $FWHM$ des Druckprofils entspricht, kann mit der Gleichung (2.40) berechnet werden. Der Druck in der Strahlmitte im Abstand z von der Düse, der der Höhe des Peaks entspricht, kann durch die Kombination der Gleichung (2.30) und (2.31) folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{p(x)}{p_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} Ma^2\right)^{-\gamma/(\gamma-1)} \quad (3.5)$$

Für große Entfernungen ($x/d > 2.5$) gilt nach Ashkenas und Sherman [64] näherungsweise

$$\frac{p(x)}{p_0} = \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left(\frac{\gamma + 1}{2\gamma}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} A^{\frac{-2}{\gamma-1}} \left(\frac{x}{d} - \frac{x_0}{d}\right)^{-2} \quad (3.6)$$

Für die theoretische Bestimmung der Druckkraft, die auf den Strahlquerschnitt einwirkt, wird zuerst die Teilchenflussdichte im Beobachtungsvolumen Φ folgendermaßen berechnet.

$$\Phi = \frac{I_0 \Omega}{A_{Strahl}} = \frac{\kappa \Omega}{\pi A_{Strahl}} \frac{dN}{dt} \quad (3.7)$$

Die Teilchenflussdichte wird mithilfe der Strahlintensität I_0 , des Raumwinkels Ω und des theoretischen Strahlquerschnitts A_{Strahl} im Beobachtungsvolumen berechnet. Der Raumwinkel Ω und der Strahlquerschnitt sind folgendermaßen definiert:

$$\Omega = \frac{\pi d_{Sk}^2}{4x_{D-Sk}^2} \quad (3.8)$$

$$A_{Strahl} = \frac{\pi}{4} d_{St}^2 \quad (3.9)$$

Alle Parameter die für die Berechnung von (3.79), (3.810) und (3.911) benötigt werden, können den experimentellen Einstellungen entnommen werden.

Die Teilchenflussdichte Φ an der Position z kann auch als das Produkt der Teilchendichte $n(z)$ und der Geschwindigkeit der Strömung $v(z)$ definiert werden.

$$\Phi = n(z) \cdot v(z) = \frac{\bar{p}(z)}{kT_{\parallel}} v_{max} \quad (3.10)$$

Da die Strömungsgeschwindigkeit bei einer Überschall-expansion schon nach einer Entfernung größer als wenige Düsendurchmesser die maximal erreichbare Strömungsgeschwindigkeit v_{max} erreicht, kann diese bei allen weiteren Berechnungen verwendet werden. Die maximal erreichbare Strömungsgeschwindigkeit v_{max} des generierten Molekularstrahls ist nach (2.29) nur von der Art des Gases und dessen Temperatur im Reservoir abhängig. Da bei allen experimentellen Untersuchungen Stickstoff bei Raumtemperatur verwendet wurde, ist die maximale Strömungsgeschwindigkeit sowohl von dem Vordruck als auch von der Düse-Skimmer-Geometrie unabhängig und ist in allen durchgeführten Experimenten gleich ($v_{max} = 1091.35$ m/s). Die Teilchendichte kann unter der Betrachtung der verwendeten experimentellen Bedingungen über den gemittelten Druck innerhalb des Strahls $\bar{p}(z)$ dargestellt werden.

Wird die über Gleichung (3.79) berechnete Teilchenflussdichte in Gleichung (3.10) eingesetzt, kann unter der Verwendung des gemittelten Drucks innerhalb des Strahls und des Strahlquerschnitts die Druckkraft F_s berechnet werden.

$$F_s = \bar{p}(z) \cdot A_{Strahl}(z) = \frac{\Phi k T_{\parallel}}{v_{max}} A_{Strahl}(z) \quad (3.11)$$

Für den Vergleich der experimentell ermittelten Strahlparameter mit den theoretischen Werten werden diese stets nach dem hier beschriebenen Muster berechnet.

Für die Berechnung der theoretischen Strahlparameter werden viele experimentell bestimmte Werte verwendet. Diese sind fehlerbehaftet und müssen deswegen bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Für die Berechnung der theoretischen Strahlbreite werden die experimentell bestimmten Parameter z , x_{D-sk} und d_{sk} verwendet. Diese Parameter werden auch bei der Berechnung des Raumwinkels und des Strahlquerschnitts verwendet und haben somit einen Einfluss auf die Genauigkeit der Druckkraft. Es werden folgende Messfehler dieser Parameter angenommen.

$$\Delta z = \pm 3 \text{ mm}$$

$$\Delta x_{D-sk} = \pm 2 \text{ mm}$$

$$\Delta d_{sk} = \pm 0.2 \text{ mm}$$

Der Einfluss der Messfehler auf den berechneten Wert wird wie oben beschrieben mittels der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung ermittelt.

4. Ergebnisse der Untersuchungen des Molekularstrahls mittels des Ionisations-Vakuummeters

4.1 Charakterisierung des Strahls eines Düse-Skimmer-MB-Systems

Im folgenden Kapitel werden die gemessenen Druckprofile des Strahls des Düse-Skimmer-MB-Systems (Abbildung 9) betrachtet. Zur Detektion der Druckprofile wurde ein Ionisations-Vakuummeter als Detektor verwendet. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach dem Muster aus Kapitel 3.2.5. Als erstes wird der Strahlverlauf entlang der Expansionsrichtung betrachtet. Daran schließen sich die Untersuchungen zur Betrachtung der Abhängigkeit des Strahlprofils von dem Vordruck an. Des Weiteren wird der Einfluss des Düse-Skimmer-Abstands auf die Strahlbreite betrachtet. Die erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert und mit dem theoretisch erwarteten Molekularstrahlverhalten verglichen. Anhand des Vergleichs wird eine Einschätzung der Qualität des verwendeten Sensors getroffen und eine Charakterisierung des Strahls vorgenommen.

4.1.1 Verlauf des Strahls entlang der Expansionskammer

Als erstes wird der Verlauf des Molekularstrahlprofils bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar und einem Düse-Skimmer-Abstand von $x_{D-sk} = 15$ mm entlang der Expansionskammer betrachtet. Dafür wurden 2D-Druckprofile bei einem Abstand $z = 270, 306, 345$ und 382 mm von der Düsen spitze aufgenommen. Aufgrund des Aufbaus der Apparatur ist $z = 270$ mm der minimal einstellbare Abstand des Sensors zu der Düsen spitze. In der Abbildung 16 sind die berechneten und um den Hintergrunddruck korrigierten 2D-Druckprofile des Strahls bei unterschiedlichen z dargestellt.

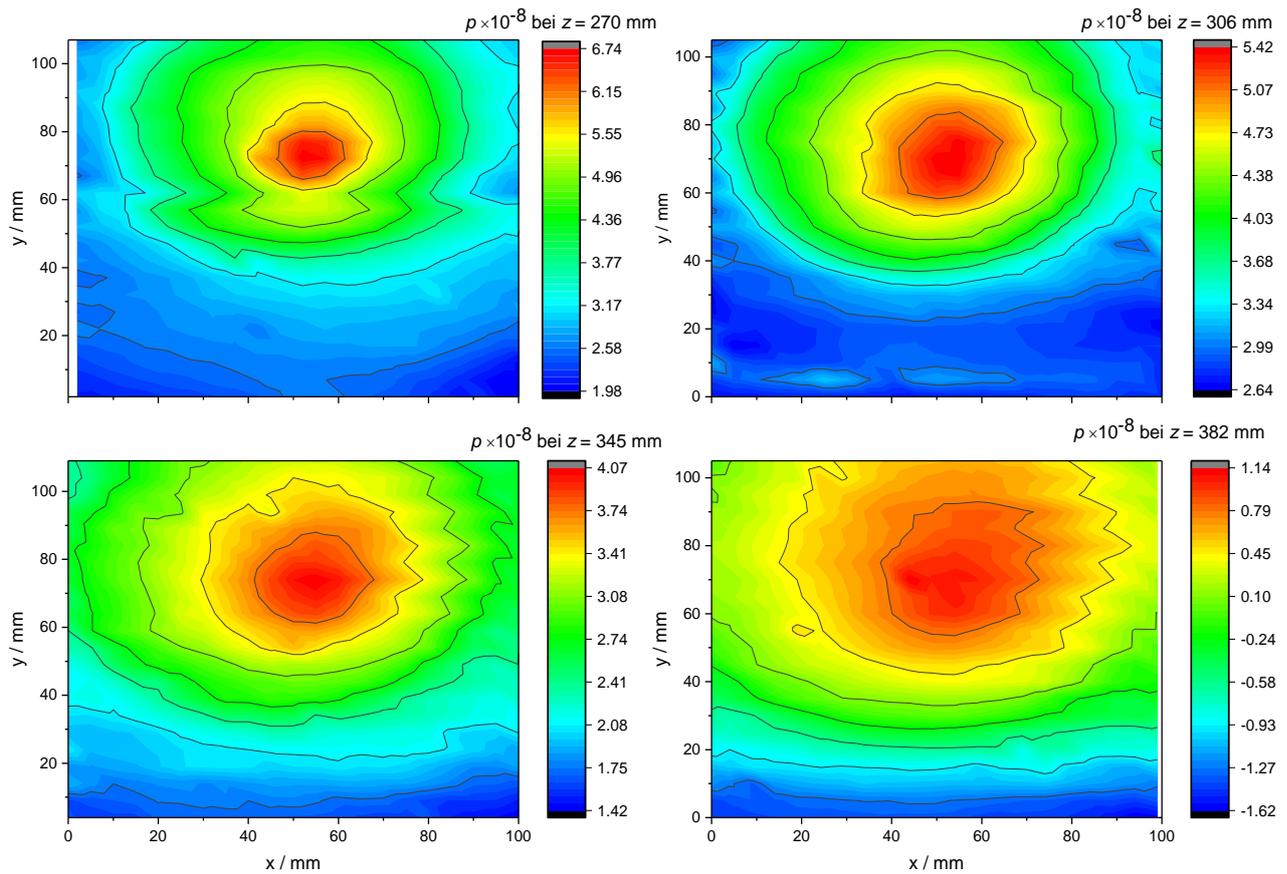


Abbildung 16: 2D-Druckprofile des Strahls des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 40$ mbar, $x_{D-sk} = 15$ mm bei den Abständen zu der Düsen Spitze $z = 270, 306, 345$ und 382 mm.

Der Abbildung 16 kann entnommen werden, dass bei allen Abständen z von der Düsen Spitze ein eindeutiges Strahlprofil zu erkennen ist. Die Profile weisen wie erwartet eine Abnahme des Drucks in der Strahlmitte mit wachsendem Abstand zur Düse auf. Eine Zunahme der Strahlbreite kann in den Profilen ebenfalls beobachtet werden.

Bei genauer Betrachtung der 2D-Druckprofile fällt eine Asymmetrie der gemessenen Strahlprofile auf. Die nichtlineare Oberflächenapproximation mit der Gauß2D-Funktion bekräftigt den optischen Eindruck. Die Anpassung liefert bei den Druckprofilen für alle z unterschiedliche Halbwertsbreiten für die x- und y-Achse. Außerdem weisen die Residuen-Diagramme diskontinuierliche Abweichungen des angepassten Profils von dem erwarteten Verlauf auf. (Abbildung 17).

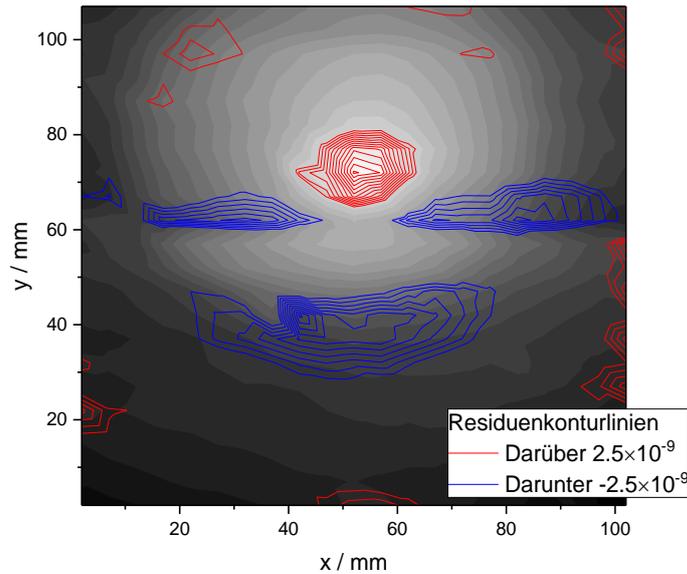


Abbildung 17: Residuen-Diagramm der Gauß2D-Anpassung des 2D-Druckprofils des Strahls des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 40$ mbar, $x_{D-sk} = 15$ mm bei dem Abstand zu der Düsenspitze $z = 270$ mm.

In Abbildung 17 fällt auf, dass neben kleinen Fluktuationen des Residuums, die durch induktive Einkopplung von Störsignalen herrühren können, das Profil eine tendenzielle Asymmetrie aufweist. Das kann durch die mechanischen Effekte der Verschiebeeinheit verursacht worden sein. Da der Sensor in Abhängigkeit von den Abständen zur Düse an einem Stab mit einer Länge zwischen 35 und 50 cm befestigt wird, übt das Gewicht des Sensors durch die Hebelwirkung eine Kraft auf die Verschiebeeinheit aus. Das kann die einwandfreie Funktion der Verschiebeeinheit beeinflussen und zur stockenden Verschiebung führen, die das Profil optisch staucht oder streckt. Ein weiterer Grund für die Asymmetrie des Strahls kann die unsymmetrische Öffnung der Düse oder des Skimmers sein. Da beide Öffnungen manuell realisiert werden, ist das nicht auszuschließen. Die Asymmetrie der einzelnen Profile weist jedoch keine eindeutige Tendenz untereinander auf, wodurch dieser Einfluss ausgeschlossen werden kann.

Die Asymmetrie der Profile kann auch durch die Messfehler des selbstgebauten Sensors innerhalb einzelner Messreihen verursacht werden. Wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, sind die Elektroden in einem Sockel verbaut. Die Verkabelung der Elektroden mit der Betriebselektronik (Abbildung 11), kann bei einer Verschiebung des Sensors entlang der xy-Ebene eine Bewegung der Elektroden und damit die Änderung der Sensorgeometrie verursachen. Da das Signal nach Gleichung (2.46) von der Sensorgeometrie abhängt, würde es zur Erhöhung oder Absenkung des Signals innerhalb des 2D-Profiles führen und damit die Strahlsymmetrie beeinflussen.

Die Verschiebung des Zentrums des Profils in y -Richtung in Abhängigkeit vom Abstand zur Düse, die in Abbildung 16 beobachtet wird, kann ebenfalls durch die Hebelwirkung des Sensors auf die Sensorhalterung erklärt werden. Bei der Vergrößerung des Abstands zur Düse wird der Stab der Sensorhalterung verkürzt und dadurch die Biegung minimiert, wodurch die y -Position des Sensors und damit die untersuchte xy -Ebene verschoben wird. Diese Verschiebung hat jedoch keine Auswirkung auf die Auswertung der Messungen.

Der visuelle Vergleich der Druckprofile in Abhängigkeit von z wird durch die Auftragung der 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte, die für jedes Profil individuell bestimmt wird, vereinfacht (Abbildung 18).

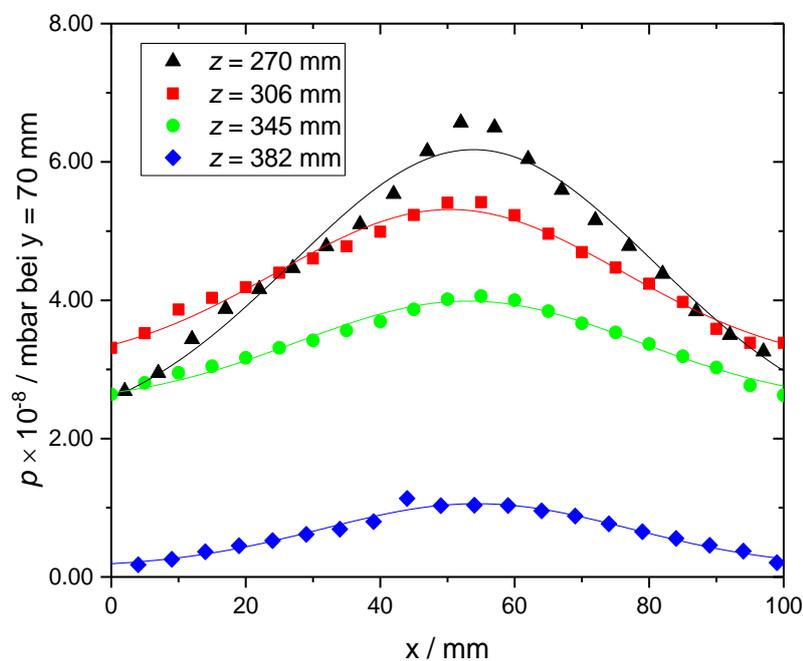


Abbildung 18: 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte ($y = 70$ mm) des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 40$ mbar und $x_{D-Sk} = 15$ mm für Düse-Sensor-Abstände $z = 270$ (schwarz), 306 (rot), 345 (grün) und 382 (blau) mm.

Die Druckprofile in Abbildung 18 zeigen die erwartete Abnahme der maximalen Intensität des Strahls mit steigendem Abstand zur Düse. Der beobachtete Strahlverlauf wird mit steigendem Abstand zu Düse erwartungsgemäß flacher. Es fällt jedoch auf, dass trotz der Offsetkorrektur der Strahlprofile der minimale Druck (Basisdruck) bei der Betrachtung der unterschiedlichen Messreihen nicht einheitlich ist. Es wird erwartet, dass zwar aufgrund der geometrischen Strahldivergenz entlang der Expansionsachse die Strahlquerschnittsfläche mit dem Abstand z zu-

nimmt, jedoch die untersuchte xy-Fläche nicht überschreitet und deswegen der Basisdruck innerhalb des korrigierten Profils bei allen 2D-Druckprofilen gleich sein muss³. Da die Teilchendichte entlang der z-Achse proportional zu $1/z^2$ sinkt [19,29,85], sinkt auch der detektierte Druck in der Strahlmitte des Profils, während der Druck an den Rändern des Strahls steigt. Bei den gemessenen Strahlprofilen würde sich das in einem breiteren, aber flacheren Gauß-Profil äußern, jedoch keinen Einfluss auf den minimalen Druck haben.

Der Grund für den unterschiedlichen Basisdruck ist wahrscheinlich eine systematische Abweichung des Signals, die durch die Geometrieänderung des Sensors verursacht wird. Da die Vakuummeterkonstante aus zeitlichen und technischen Gründen nur ein Mal innerhalb einer geschlossenen Messreihe⁴ gemessen wird, könnten die Geometrieänderungen des Sensors während der Messungen zu einer Änderung der Vakuummeterkonstanten führen und dadurch den berechneten Druck verfälschen. Zusätzlich könnten ein externes Magnetfeld oder eine Spannungsschwankung der Betriebsgeräte die Baseline des gemessenen Ionenstroms während einer Messung anheben oder absenken. Da der gemessene Ionenstrom je nach dem Druck in der Messkammer ($(2 - 7) \cdot 10^{-7}$ mbar) im Bereich von $(0.7-2.7) \cdot 10^{-9}$ A liegt, ist dieser für die induktive Einkopplung der Störsignale sehr anfällig und es würden schon leichte Schwankungen des Stroms den berechneten Druck sichtbar verändern und dadurch trotz der Offsetkorrektur die Verschiebung der Basisdrücke der einzelnen Profile zueinander erklären. Trotz der mehrfachen Optimierung des Aufbaus der Sensorapparatur war es in diesem Messbereich des Ionenstroms nicht möglich, alle Fehlerquellen abzuschirmen. Aufgrund dieser Einflüsse kann es zwischen den einzelnen Messreihen zu einer Verschiebung der berechneten Druckprofile zueinander kommen, welche die direkte Vergleichbarkeit der Profile untereinander erschweren.

Eine kostengünstige und schnelle Lösung dieses Problems war im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich, sodass der Sensor in diesem Aufbau weiterhin eingesetzt wird und durch die Normierung der Messwerte auf den Hintergrunddruck und die Anpassung versucht wird ein annehmbares Ergebnis zu erzielen.

Die Anpassung der einzelnen 2D-Druckprofile liefert, wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben, die Halbwertsbreite des Strahls, den Druck in der Strahlmitte und die Druckkraft auf die Strahlquerschnittsfläche. Da die Halbwertsbreite der 2D-Anpassung unterschiedliche Werte für die Profile entlang der x- und y- Achse liefert, wird als experimentell bestimmte Strahlbreite der Mittelwert aus diesen beiden Werten genommen. Das Integral der Peaks hat die Einheit

³ Im Fall eines präzisen Ionisations-Vakuummeters ist der Basisdruck gleich null.

⁴ Als geschlossene Messreihe wird eine Messreihe definiert bei der die Apparatur unverändert bleibt und lediglich die physikalischen Eigenschaften des Systems verändert werden wie zum Beispiel der Vordruck.

mbar·mm². Um den experimentell bestimmten Wert mit dem theoretisch berechneten Wert, der die Einheit Newton hat, vergleichen zu können, wird der experimentell bestimmte Wert in mbar·mm² mit 10⁻⁴ multipliziert und dadurch auf die Einheit Newton gebracht.

Die experimentell bestimmten Werte des Strahl *FWHM* (Strahlbreite), $p_{exp,mitte}$ (Druck in der Strahlmitte) und D (Druckkraft) des Strahls bei $p_0 = 40$ mbar und $x_{D-sk} = 15$ mm für $z = 270, 306, 345$ und 382 mm mit dem durch die Anpassung erhaltenen Fehler sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite *FWHM*, des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft der gemessenen Druckprofile des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 40$ mbar und $x_{D-sk} = 15$ mm für $z = 270, 306, 345$ und 382 mm.

z / mm	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	D / N
270	71.8 ± 0.8	$(3.83 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$	$(2.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-8}$
306	69.3 ± 1.5	$(2.67 \pm 0.02) \cdot 10^{-8}$	$(1.43 \pm 0.02) \cdot 10^{-8}$
345	94.8 ± 2.5	$(2.47 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$	$(2.14 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$
382	164.0 ± 5.8	$(4.10 \pm 0.20) \cdot 10^{-8}$	$(1.21 \pm 0.11) \cdot 10^{-8}$

Bei der Betrachtung der Tabelle 4 fällt auf, dass die Halbwertsbreite des Strahls mit der Ausnahme bei $z = 306$ mm mit zunehmendem z ansteigen. Die experimentell bestimmte Strahlbreite bei $z = 382$ mm ist jedoch um 25 mm größer als die untersuchte xy-Ebene (100 × 100 mm Fläche). Folglich ist nicht der gesamte Strahlquerschnitt auf der untersuchten xy-Fläche abgebildet, was das Vorgehen bei der Auswertung negativ beeinflusst und zu Fehlern in den experimentell bestimmten Strahlparametern führt. Diese Vermutung spiegelt sich auch in den Werten des Drucks in der Strahlmitte und des Integrals des Gauß-Profiles bei $z = 382$ mm wider. Die Höhe des Peaks $p_{exp,mitte}$, die dem Druck in der Strahlmitte entspricht, sollte gemäß der Theorie eines Molekularstrahls mit steigendem Abstand von der Düse abnehmen. Dieses Verhalten wird jedoch nicht bei $z = 382$ mm beobachtet. Die Druckkraft innerhalb der Strahlquerschnittsfläche entlang der Expansionsrichtung wird laut der Theorie zwar anders verteilt, bleibt jedoch mit dem Abstand zur Düse konstant. Das experimentell bestimmte Integral des Gauß-Peaks, das der Druckkraft des Strahls entspricht, nimmt mit wachsendem Abstand von der Düse ab, bis er dann bei dem Abstand $z = 345$ mm leicht ansteigt und bei $z = 382$ mm sogar um eine Größenordnung größer als der Ausgangswert ist. Den experimentellen Ergebnissen kann entnommen werden, dass der aufgenommene Datensatz bei $z = 382$ mm sehr stark fehlerbehaftet ist und aus diesem Grund bei der Betrachtung der Ergebnisse ausgeschlossen wird.

Die fehlende Konstanz in der berechneten Druckkraft und die Schwankung der Strahlbreite liefern erste Hinweise auf die Abweichung des Strahls von dem erwarteten Verhalten eines Molekularstrahls. Um eine effektive Aussage über die Art des untersuchten Strahls tätigen zu können, werden theoretische Werte des basierend auf dem Aufbau der Apparatur erwarteten Molekularstrahls berechnet. Die Werte für die Strahlbreite $d_{St} \equiv FWHM$, des Drucks in der Strahlmitte $p_{mitte} \equiv p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft $F_s \equiv D$ innerhalb des Strahlquerschnitts werden nach dem Vorgehen aus dem Kapitel 3.2.5 berechnet und sind in Tabelle 5 dargestellt. Aufgrund der kritischen Justage der Position des Skimmers und des Sensors im System wird ein großzügiger Fehler für die Genauigkeit von deren Position zur Düse angenommen (siehe Kapitel 3.2.5). Bei der Berechnung des theoretischen Drucks in der Strahlmitte und der Druckkraft spielen diese Messfehler bei dem betrachteten Abstand z eine untergeordnete Rolle und ergeben nach der Fehlerfortpflanzung einen irrelevant kleinen Fehler, sodass diese als fehlerfrei angenommen werden.

Bei dem Vergleich der experimentell und theoretisch bestimmten Werte muss beachtet werden, dass aufgrund des Aufbaus⁵ des Sensors der experimentell bestimmten Werte nicht dem erwarteten Wert an der Position z entspricht, sondern einem über die Länge $\Delta(z+30 \text{ mm})$ gemittelten Wert. Aus diesem Grund wird bei der theoretischen Berechnung der Wert für z und $z+30 \text{ mm}$ berechnet und daraus der Mittelwert gebildet.

Tabelle 5: Die theoretisch berechnete Strahlbreite d_{St} , der Druck in der Strahlmitte p_{mitte} und die Druckkraft F_s für den Molekularstrahls des Düse-Skimmer-MB-Systems mit $p_0 = 40 \text{ mbar}$ und $x_{D-Sk} = 15 \text{ mm}$ für den Abstand $z = 270, 306, 345$ und 382 mm von der Düse.

z / mm	d_{St} / mm	p_{mitte} / mbar	F_s / N
270	19.0 ± 4.3	$1.77 \cdot 10^{-6}$	$2.38 \cdot 10^{-9}$
306	21.4 ± 4.9	$1.39 \cdot 10^{-6}$	$2.38 \cdot 10^{-9}$
345	24.0 ± 5.5	$1.10 \cdot 10^{-6}$	$2.38 \cdot 10^{-9}$
382	26.5 ± 6.1	$9.06 \cdot 10^{-7}$	$2.38 \cdot 10^{-9}$

Die theoretisch erwartete Strahlbreite, die sich aus der Konfiguration des Düse-Skimmer-Aufbaus ergibt, zeigt trotz der Berücksichtigung der Ungenauigkeit des Wertes eine Abweichung von bis zu 259 % von den experimentell bestimmten Strahlbreiten. Bei der Einschätzung der Genauigkeit des experimentell bestimmten Werts der Strahlbreite muss aufgrund der Bauform

⁵ Das Beschleunigungsgitter ist ein 30 mm langer Zylinder mit einem Durchmesser von 10 mm, der parallel zu der Strömungsrichtung eingebaut wird.

des Sensors eine Ortsauflösung von 10 mm berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung der Ortsauflösung des Sensors würde eine Abweichung der Strahlbreite von maximal 20 mm ergeben, was die Abweichung zu dem theoretischen Wert auf lediglich 200 % absenkt. Der experimentell bestimmte Druck in der Strahlmitte ist mehrere Größenordnungen kleiner als der theoretisch erwartete Wert. Die experimentell bestimmten Werte der Druckkraft sind um eine Größenordnung höher als der theoretisch erwartete Wert. Die zu hohe Druckkraft im Vergleich zum theoretischen Wert ist physikalisch unlogisch und könnte von einer falschen Offsetkorrektur herrühren. Deswegen wurden mehrere Vorgehen bei der Offsetkorrektur getestet, die jedoch keine signifikante Verringerung der experimentell bestimmten Druckkraft bewirkt haben. Die Unstimmigkeiten innerhalb der experimentell bestimmten Werte und die Abweichung dieser von den theoretisch erwarteten Größen können mehrere Gründe haben:

- Die Sensitivität und die Auflösung des Ionisations-Vakuummeters sind für den Nachweis des Strahls nicht geeignet.
- Die Auswertungsmethode oder die Messwerte sind fehlerbehaftet.

Zur systematischen Überprüfung der möglichen Fehlerquellen wird als erstes das Molekularstrahlverhalten in Abhängigkeit von dem Druck untersucht.

4.1.2 Einfluss des Vordrucks auf das Strahlprofil

Um die bisherigen Ergebnisse zu verifizieren werden bei gleich bleibendem Aufbau Strahlprofile mit einem Vordruck von 80 und 120 mbar betrachtet. Die Änderung des Vordrucks führt nach [66,67,86] zu einer leichten Verbreiterung des Molekularstrahls, wobei die in dieser Versuchsreihe verwendeten Vordrücke zu klein sind, um signifikante Änderungen der Strahlbreite zu verursachen. Die Verdopplung bzw. Verdreifachung des Vordrucks würde entsprechend Gleichung (3.6) zu einer äquivalenten Erhöhung des Drucks in der Strahlmitte führen.

Die korrigierten 2D-Druckprofile bei $p_0 = 80$ und 120 mbar sind in

Abbildung 19 bzw.

Abbildung 20 dargestellt. Die experimentell bestimmten Strahlparameter werden wieder nach dem Vorgehen aus Kapitel 3.2.5 bestimmt und sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 aufgeführt.

Die erhaltenen 2D-Druckprofile zeigen ebenfalls eine Asymmetrie des Strahls mit Abweichungen der Halbwertsbreite entlang der x- und y-Achse. Die Offsetkorrektur der 2D-Druckprofile ergibt, wie bei der Messung mit dem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar, keinen einheitlichen Basisdruck und führt bei manchen 2D-Druckprofilen zu negativen Werten.

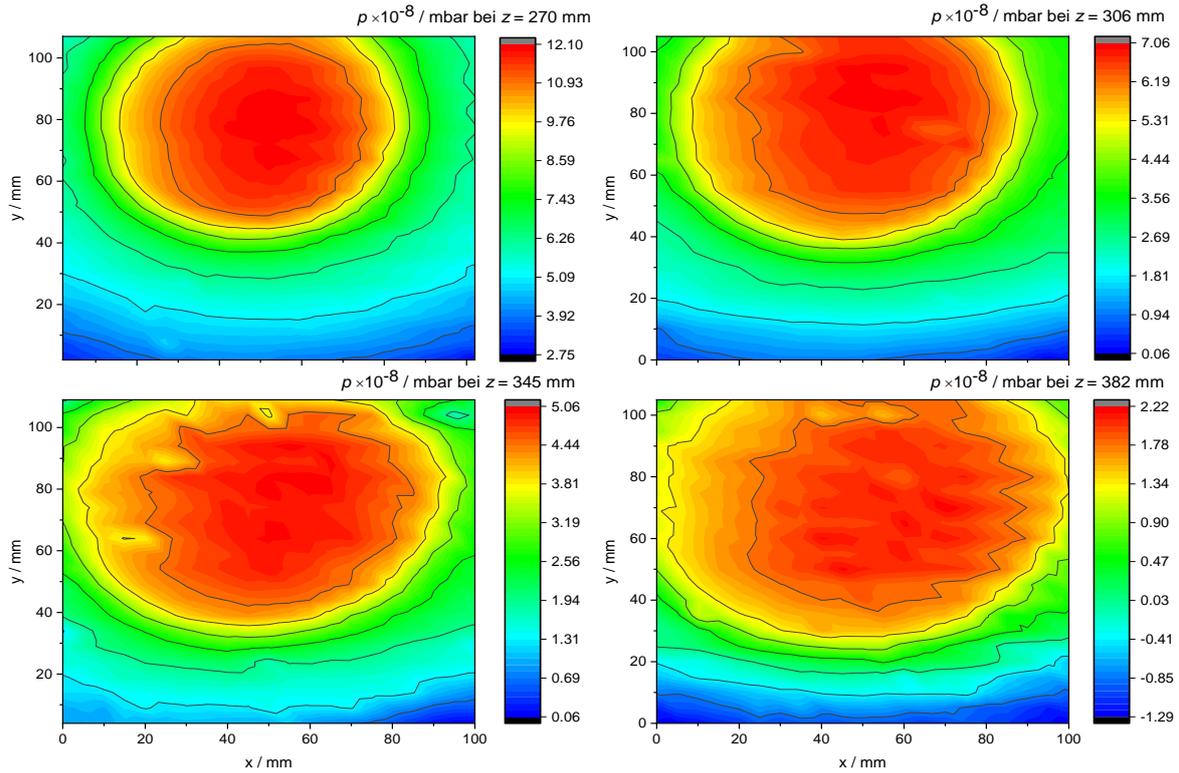


Abbildung 19: 2D-Druckprofile des Strahls des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 80$ mbar, $x_{D-Sk} = 15$ mm und den Abständen zur Düsenspitze $z = 270, 306, 345$ und 382 mm.

Die Druckprofile des Strahls bei $p_0 = 80$ mbar zeigen, dass die Erhöhung des Vordrucks wie erwartet zu einem Anstieg der Strahlintensität führt. Wie schon bei der Messreihe zuvor ist der Basisdruck des Strahlprofils bei $z = 382$ mm geringer als der gemessene Hintergrunddruck, was bei der Offsetkorrektur zu negativen Druckwerten führt.

Tabelle 6: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$, des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft der gemessenen Druckprofile des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 80$ mbar und $x_{D-Sk} = 15$ mm für $z = 270, 306, 345$ und 382 mm.

z / mm	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	D / N
270	86.9 ± 0.7	$(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$	$(8.56 \pm 0.08) \cdot 10^{-8}$
306	100.6 ± 1.0	$(7.50 \pm 0.04) \cdot 10^{-8}$	$(8.60 \pm 0.09) \cdot 10^{-8}$
345	103.1 ± 1.2	$(5.35 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$	$(6.40 \pm 0.08) \cdot 10^{-8}$
382	323.5 ± 50.8	$(1.87 \pm 0.53) \cdot 10^{-7}$	$(2.18 \pm 1.29) \cdot 10^{-8}$

Werden die experimentell bestimmten Parameter des Strahls bei $p_0 = 80$ mbar betrachtet, fällt auf, dass die Halbwertsbreite schon bei $z = 306$ mm größer als die untersuchte xy-Fläche ist

und dadurch die 2D-Anpassung ungenau ist, was sich auch an der Größe der Anpassungsfehler bemerkbar macht. Die bestimmten Halbwertsbreiten entlang der Expansionsachse scheinen bis auf den Wert bei $z = 382$ mm in sich konsistent zu sein. Der Druck in der Strahlmitte nimmt mit der Entfernung von der Düse erwartungsgemäß ab. Bei den experimentell bestimmten Werten für die Druckkraft fällt auf, dass für die ersten beiden Abstände diese näherungsweise gleich bleiben, im weiteren Verlauf des Strahls jedoch stark abnehmen. Der theoretisch berechnete Druck in der Strahlmitte würde nach Gleichung (3.6) das Doppelte des Wertes aus Tabelle 6 entsprechen und damit immer noch eine Abweichung von einer Größenordnungen von dem theoretischen Wert besitzen. Der theoretische Wert für die Druckkraft unter Berücksichtigung der parallelen Temperaturkomponente T_{\parallel} des Strahls bei $p_0 = 80$ mbar entspricht $F_s = 3.25 \cdot 10^{-9}$ N und ist damit immer noch um eine Größenordnung kleiner als der experimentell bestimmte Wert.

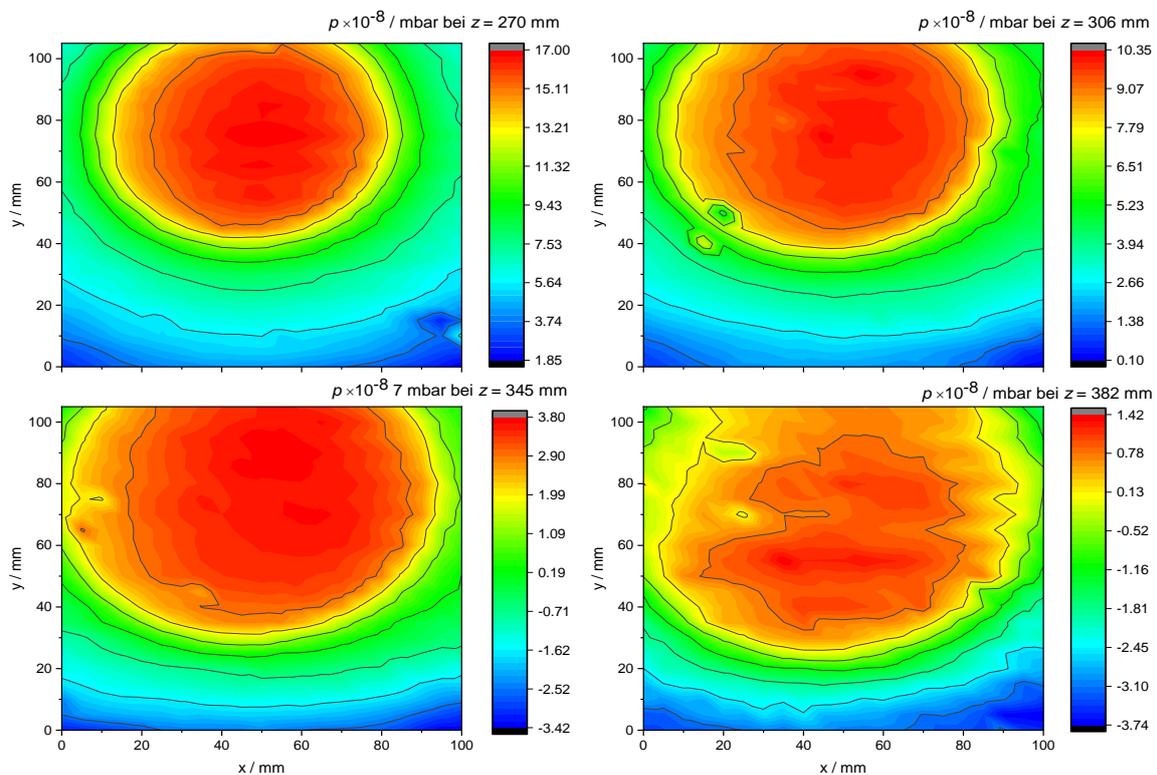


Abbildung 20: 2D-Druckprofile des Strahls des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 120$ mbar, $x_{D-sk} = 15$ mm und Abständen zur Düsen Spitze $z = 270, 306, 345$ und 382 mm.

Die Druckprofile aus

Abbildung 20 haben wie erwartet eine höhere Intensität in der Strahlmitte als die Druckprofile bei $p_0 = 40$ mbar und 80 mbar. Die Messwerte scheinen aber stark fehlerbehaftet zu sein. Die Offsetkorrektur der Druckprofile um den Hintergrunddruck führt bei den Druckprofilen bei

$z = 345$ und 382 mm zu negativen Basisdrücken. Die Offsetkorrektur führt bei dem Druckprofil bei $z = 382$ mm zusätzlich dazu, dass die Anpassung der Daten an die Gauß-Funktion nicht konvergiert und keine Strahlparameter berechnet werden können.

Tabelle 7: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$, des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft D der gemessenen Druckprofile des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 120$ mbar und $x_{D-sk} = 15$ mm für $z = 270, 306, 345$ und 382 mm.

z / mm	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	D / N
270	87.7 ± 0.7	$(1.63 \pm 0.09) \cdot 10^{-7}$	$(1.42 \pm 0.01) \cdot 10^{-7}$
306	98.4 ± 1.0	$(1.09 \pm 0.06) \cdot 10^{-7}$	$(1.20 \pm 0.01) \cdot 10^{-7}$
345	110.5 ± 1.4	$(7.92 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$	$(1.09 \pm 0.03) \cdot 10^{-7}$
382	/	/	/

Die experimentell bestimmten Strahlparameter der Druckprofile bei $p_0 = 80$ mbar weisen das gleiche Verhalten wie die Strahlprofile zuvor auf. Der Druck in der Strahlmitte und die Druckkraft sinken mit dem Abstand z , während die Strahlbreite zunimmt. Die Größe der experimentell bestimmten Strahlparameter ändert sich nicht signifikant, um einen sinnvollen Vergleich mit den theoretischen Werten zu ergeben. Aus diesem Grund wird lediglich das Verhalten der gemessenen Druckprofile untereinander verglichen und bewertet, ohne dabei weiter auf die theoretischen Werte einzugehen.

Für den visuellen Vergleich der Abhängigkeit des Strahls von dem Vordruck werden die 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte für unterschiedliche p_0 bei gleichem z zusammen aufgetragen.

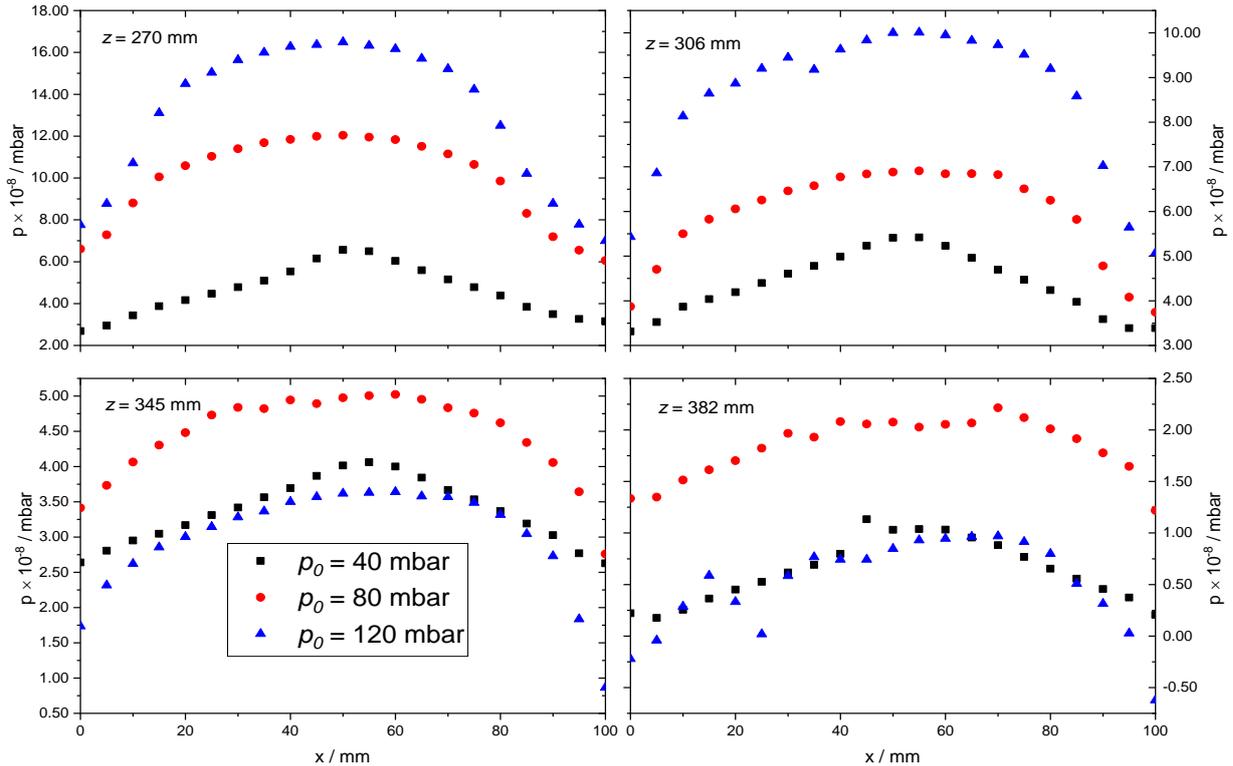


Abbildung 21: Vergleich der 1D-Druckprofile der Strahlmitte des Düse-Skimmer-MB-Systems mit $x_{D-Sk} = 15$ mm bei $p_0 = 40$ (Quadrate, schwarz), 80 (Kreise, rot) und 120 mbar (Dreiecke, blau) zusammengefasst durch den jeweiligen Abstand z .

Die 1D-Druckprofile aus der Abbildung 21 weisen bei $z = 270$ und 306 mm einen konsistenten Zusammenhang zwischen dem Vordruck und dem Verlauf der Strahlprofile auf. Mit steigendem Vordruck steigt der Druck in der Strahlmitte ebenfalls an. Bei den 1D-Druckprofilen bei $z = 345$ und 382 mm scheint der Basisdruck des Profils bei $p_0 = 120$ mbar im Vergleich zu den beiden anderen Datenreihen nach unten verschoben zu sein. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die durch die Offsetkorrektur verursachte Verschiebung des Basisdrucks in den negativen Wertebereich, die auch bei $p_0 = 40$ und 80 mbar bei dem Abstand $z = 382$ mm (Abbildung 16 und Abbildung 19) beobachtet wurde.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Datenreihen in Abhängigkeit von dem Vordruck werden die experimentell bestimmte Halbwertsbreite $FWHM$, der Druck in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und die Druckkraft D in Abhängigkeit von dem Vordruck für $z = 270$, 306 und 345 mm in Abbildung 22, Abbildung 23 und Abbildung 24 dargestellt.

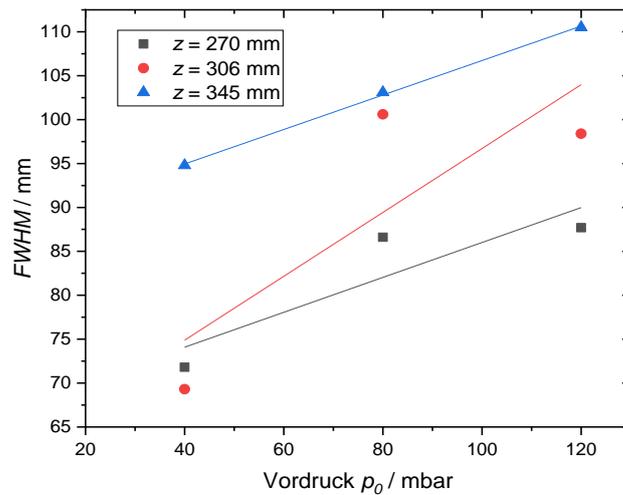


Abbildung 22: Die Halbwertsbreite $FWHM$ des Strahls in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 bei drei Abständen von der Düse $z = 270, 306$ und 345 mm.

Bei dem Vergleich der experimentell bestimmten Halbwertsbreite wird erwartet, dass sich die Strahlbreite mit der Erhöhung des Vordrucks bei konstanten Abstand z nicht signifikant ändert. Bei allen drei Vordrücken wird ein Anstieg der Halbwertsbreite des Strahls beobachtet. Bei Abständen von der Düse $z = 306$ und 345 mm sinkt die Strahlbreite bei $p_0 = 120$ mbar jedoch wieder. Die lineare Anpassung der Datenreihen für $z = 270, 306$ und 345 mm liefert auch keinen konstanten Anstieg der Halbwertsbreiten mit dem Vordruck, sodass keine Aussage über die Konsistenz der erhaltenen Werte gemacht werden kann.

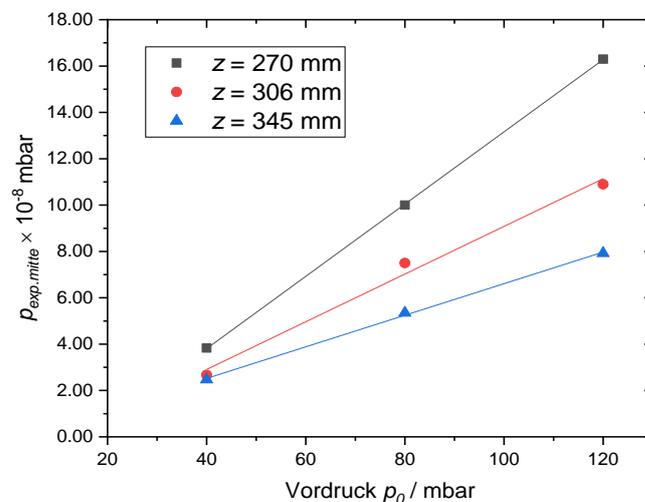


Abbildung 23: Der Druck in der Strahlmitte $p_{exp,mittle}$ des Strahls in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 bei drei Abständen von der Düse $z = 270, 306$ und 345 mm.

Ein Anstieg des Drucks in der Strahlmitte mit der Erhöhung des Vordrucks kann in Abbildung 23 beobachtet werden. Dieser entspricht jedoch bei allen drei Abständen z nicht der erwarteten Verdopplung bzw. Verdreifachung des Drucks. Bei $z = 270$ mm führt die Erhöhung des Vordrucks von 40 auf 80 mbar zu einem 2.5-fachen Anstieg des Drucks in der Strahlmitte und die Erhöhung auf 120 mbar hat einen 4-fachen Anstieg zur Folge. Bei dem Abstand $z = 306$ mm ist ein fast 3-facher Anstieg des Drucks in der Strahlmitte bei der Erhöhung des Vordrucks von 40 auf 80 mbar zu erkennen. Die Erhöhung des Drucks sollte ein Druckprofil bei allen Abständen z um einen gleichen Faktor verändern. Es wird also erwartet, dass innerhalb der Datenreihen $z = 270$, 306 und 345 mm der Verlauf der betrachteten Größe in Abhängigkeit von dem Vordruck gleich bleibt. Die lineare Anpassung des Strahls in der Druckmitte liefert bei allen drei Datenreihen eine unterschiedliche Steigung. Es wird beobachtet, dass bei kleinerem z der Druck in der Strahlmitte stärker von dem Vordruck beeinflusst wird.

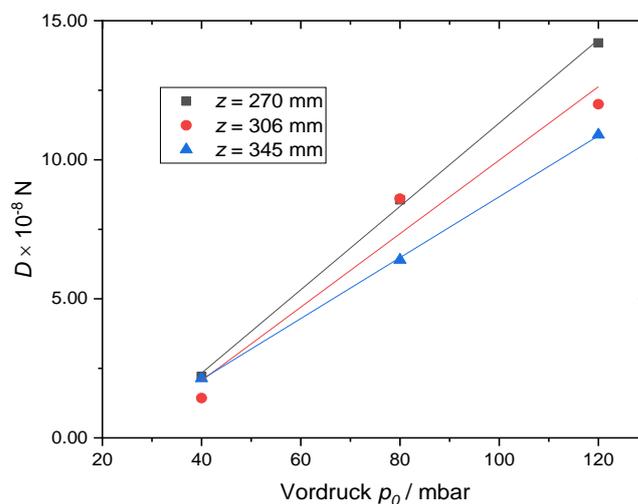


Abbildung 24: Die Druckkraft D des Strahls in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 bei drei Abständen von der Düse $z = 270$, 306 und 345 mm.

Die experimentell bestimmte Druckkraft für die verschiedenen Vordrücke zeigt einen unerwartet hohen Anstieg durch die Erhöhung des Vordrucks. Da die Druckkraft von der parallelen Temperaturkomponente beeinflusst wird und diese von dem Vordruck abhängt, wird die Druckkraft, um diese qualitativ vergleichen zu können, auf die jeweilige erwartete parallele Temperaturkomponente skaliert. Die Skalierung sollte zu einer Verdopplung bzw. Verdreifachung der Druckkraft bei $p_0 = 80$ und 120 mbar führen. Die Skalierung der Druckkraft bei $z = 270$ mm zeigt eine Verdopplung zwischen den Werten von $p_0 = 80$ mbar und $p_0 = 120$ mbar, ergibt aber

einen 10- bis 15-fachen Anstieg im Vergleich zu der Druckkraft bei $p_0 = 40$ mbar. Der Vergleich der Entwicklung der Druckkraft bei $z = 270, 306$ und 345 mm zeigt ebenfalls keine vergleichbare Änderung untereinander.

Die bisherigen Ergebnisse konnten keinen eindeutigen Beweis für die Existenz eines Molekularstrahls innerhalb der untersuchten Apparatur liefern. Sowohl der erwartete Verlauf des Strahls entlang der Expansionsachse als auch eine Änderung des Verhaltens des Strahls in Abhängigkeit von dem Vordruck konnten nicht beobachtet werden.

In der Apparatur zur Erzeugung eines Molekularstrahls ist der Abstand zwischen der Düse und dem Skimmer ein wichtiger Parameter, der die Strahlbreite und die Strahlintensität beeinflusst [18,29,67]. Zur weiteren Quantifizierung des Strahls wird bei dem Aufbau der Apparatur der Düse-Skimmer-Abstand variiert.

4.1.3 Einfluss des Düse-Skimmer-Abstands auf das Strahlprofil

Das untersuchte Molekularstrahl-System entspricht aufgrund des Aufbaus und der experimentellen Bedingungen einer Anderson-Fenn-Quelle. Wie in Kapitel 2.3.4.1 beschrieben, führt die Änderung des Düse-Skimmer-Abstands bei gleich bleibender Entfernung zwischen der Düse und dem Sensor zur Änderung der Strahlbreite. Dabei sollte die Strahlintensität, die lediglich von dem Abstand z abhängt, unverändert bleiben [19,29,62]. Die beobachtete Druckkraft des Strahls würde sich aufgrund der Änderung des Raumwinkels ebenfalls ändern. Zur Überprüfung dieser Annahme werden der Düse-Skimmer-Abstand auf $x_{D-sk} = 10$ und 5 mm verändert und die erhaltenen Druckprofile miteinander verglichen. Bei der Kürzung des Düse-Skimmer-Abstands wird ein Anstieg des Hintergrunddrucks in der Expansionskammer beobachtet. Durch die Offsetkorrektur der Messdaten auf den Hintergrunddruck wird der Unterschied zwischen den einzelnen Messreihen theoretisch ausgeglichen und die Vergleichbarkeit der Messreihen untereinander wird dadurch gewährleistet.

Bei der Änderung des Düse-Skimmer-Abstands auf 10 mm und einem Vordruck von 40 mbar wird ebenfalls der Verlauf des Strahls entlang der Expansionsachse untersucht. Die 2D-Strahlprofile wurde bei $z = 270, 299, 354$ und 406 mm detektiert. In Abbildung 25 sind die berechneten 2D-Druckprofile des Strahls bei $x_{D-sk} = 10$ mm und $z = 270, 299, 354$ und 406 mm dargestellt.

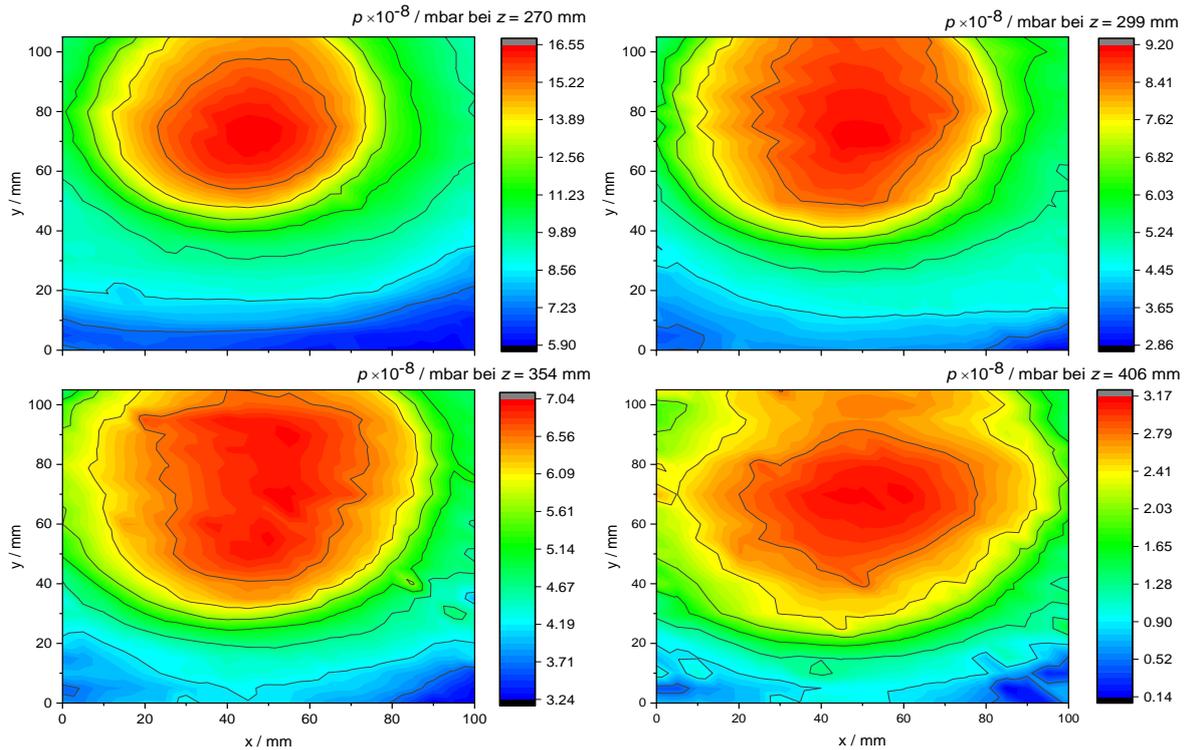


Abbildung 25: 2D-Druckprofile des Strahls des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 40$ mbar, $x_{D-Sk} = 10$ mm für $z = 270, 299, 354$ und 406 mm.

Die 2D-Druckprofile aus der Abbildung 25 weisen keinen deutlichen optischen Unterschied zu den bis jetzt untersuchten Strahlverläufen auf. Bei allen Abständen z ist eindeutig ein Strahlprofil zu erkennen. Der Druck in der Strahlmitte nimmt, wie bis jetzt immer beobachtet, mit dem Abstand von der Düse ab, während die Strahlbreite zunimmt. Die 2D-Profile besitzen eine starke Asymmetrie, besonders bei $z = 406$ mm und weisen einen Anstieg der Strahlintensität im Vergleich zu dem Strahlprofil bei $x_{D-Sk} = 15$ mm auf. In Tabelle 8 sind die experimentell bestimmten Strahlparameter der Gauß-Anpassung der 2D-Druckprofile des Strahlverlaufs bei $p_0 = 40$ mbar und $x_{D-Sk} = 10$ mm für $z = 270, 299, 354$ und 406 mm aufgeführt.

Tabelle 8: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$, des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft D der 2D-Druckprofile des Strahls des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 40$ mbar und $x_{D-Sk} = 10$ mm für $z = 270, 299, 354$ und 406 mm.

z / mm	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	D / N
270	87.1 ± 0.8	$(1.07 \pm 0.01) \cdot 10^{-7}$	$(9.23 \pm 0.08) \cdot 10^{-8}$
299	95.7 ± 0.9	$(6.60 \pm 0.04) \cdot 10^{-8}$	$(6.85 \pm 0.08) \cdot 10^{-8}$
354	100.7 ± 1.2	$(4.06 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$	$(4.67 \pm 0.06) \cdot 10^{-8}$
406	109.0 ± 1.5	$(3.13 \pm 0.02) \cdot 10^{-8}$	$(4.22 \pm 0.06) \cdot 10^{-8}$

Die Halbwertsbreite entlang des Strahlverlaufs steigt erwartungsgemäß an, während der Druck in der Strahlmitte mit dem Abstand z sinkt. Die experimentell bestimmte Druckkraft sinkt, wie bis jetzt immer beobachtet, mit zunehmendem Abstand von der Düse. Der Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten (Tabelle 9) liefert keine Übereinstimmung der Strahlparameter. Die theoretisch erwartete Strahlbreite steigt zwar mit der Verkürzung des Düse-Skimmer-Abstands an, weicht jedoch von den experimentell bestimmten Werten unter der Berücksichtigung der Ortsauflösung des Sensors von 10 mm immer noch um 110 % ab. Es wird auch keine nennenswerte Erhöhung des Drucks in der Strahlmitte beobachtet, sodass der theoretisch berechnete Druck immer noch einen Unterschied von einer bis zwei Größenordnungen zu den experimentell bestimmten Werten aufweist.

Tabelle 9: Die theoretisch berechnete Strahlbreite d_{St} , der Druck in der Strahlmitte p_{mitte} und die Druckkraft F_s eines Strahls bei $p_0 = 40$ mbar und $x_{D-Sk} = 10$ mm für $z = 270, 299, 354$ und 406 mm.

z / mm	d_{St} / mm	p_{mitte} / mbar	F_s / N
270	28.5 ± 4.3	$1.77 \cdot 10^{-6}$	$5.35 \cdot 10^{-9}$
299	31.4 ± 4.9	$1.45 \cdot 10^{-6}$	$5.35 \cdot 10^{-9}$
354	36.9 ± 5.5	$1.05 \cdot 10^{-6}$	$5.35 \cdot 10^{-9}$
406	42.1 ± 6.1	$8.06 \cdot 10^{-7}$	$5.35 \cdot 10^{-9}$

Für den visuellen Vergleich des Einflusses des Düse-Skimmer-Abstands auf das Strahlprofil werden die 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte für $p_0 = 40$ mbar und $z = 270$ mm für die Düse-Skimmer-Abstände $x_{D-Sk} = 5, 10$ und 15 mm in Abbildung 26 zusammen dargestellt.

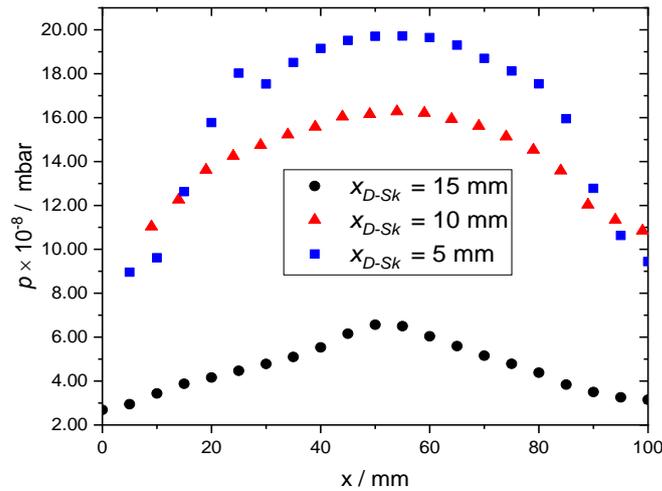


Abbildung 26: Vergleich der 1D-Druckprofile der Strahlmitte des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 40 \text{ mbar}$ und $z = 270 \text{ mm}$ für $x_{D-Sk} = 5$ (Quadrate, blau), 10 (Dreiecke, rot) und 15 mm (Kreise, schwarz).

Schon bei dem optischen Vergleich der Strahlprofile des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $p_0 = 40 \text{ mbar}$ und bei $x_{D-Sk} = 5, 10$ und 15 mm ist sichtbar, dass trotz der Offsetkorrektur und des gleichen Abstands z zu der Düse der Basisdruck der Druckprofile nicht übereinstimmt und kein direkter Vergleich der Strahlintensität zwischen den einzelnen Messungen möglich ist. Auch eine Aussage über die Änderung der Strahlbreite ist nur anhand der Abbildung 26 nicht möglich. Um eine Aussage über den Einfluss des Düse-Skimmer-Abstands auf das Strahlprofil zu treffen, werden die experimentell bestimmten Strahlparameter aus Tabelle 10 herangezogen. Bei dem Vergleich der Strahlbreiten ist keine eindeutige Tendenz erkennbar. Nach Gleichung (2.40) wird bei einer Anderson-Fenn-Quelle erwartet, dass die Strahlbreite mit steigendem Düse-Skimmer-Abstand abnimmt. Die Strahlbreite bei $x_{D-Sk} = 15 \text{ mm}$ weist zwar die geringste Strahlbreite im Vergleich zu den Strahlbreiten bei $x_{D-Sk} = 5$ und 10 mm auf, bei $x_{D-Sk} = 5 \text{ mm}$ ist jedoch ein Abnahme der Strahlbreite bezogen auf den Wert bei $x_{D-Sk} = 10 \text{ mm}$ zu beobachten.

Tabelle 10: Zusammenfassung der experimentell bestimmten Strahlparameter Halbwertsbreite $FWHM$ und des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mittle}$ der 2DGauß-Anpassung der Druckprofile bei $p_0 = 40 \text{ mbar}$ und $z = 270 \text{ mm}$ in Abhängigkeit von dem Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} .

x_{D-Sk} / mm	15	10	5
$FWHM / \text{mm}$	71.8 ± 0.8	87.1 ± 0.8	83.5 ± 0.6
$p_{exp,mittle} / \text{mbar}$	$(3.83 \pm 0.03) \cdot 10^{-8}$	$(1.07 \pm 0.01) \cdot 10^{-7}$	$(2.20 \pm 0.01) \cdot 10^{-7}$

Die theoretisch berechneten Werte der Strahlbreite von $d_{St} = 57.0$ mm, 28.5 mm und 19.0 mm bei $x_{D-sk} = 5, 10$ und 15 mm zeigen eine deutliche Änderung der Breite in Abhängigkeit von dem Düse-Skimmer-Abstand, der in den experimentell bestimmten Werten nicht erkennbar ist. Bei dem Vergleich des experimentell bestimmten Drucks in der Strahlmitte fällt ein Anstieg der Strahlintensität mit der Verkürzung des Abstands x_{D-sk} auf. Dieses Verhalten wird zwar in der Theorie erwartet ([18,29,67]), sollte aber bei einem niedrigen Druck in der Zwischenkammer $p_I < 10^{-2}$ mbar nur schwach ausgeprägt sein. Da bis jetzt für die verwendeten experimentellen Bedingungen keine Referenzwerte vorliegen, kann keine zuverlässige Aussage über die erwartete Abhängigkeit der Strahlintensität von dem Düse-Skimmer-Abstand gemacht werden. Anhand der Ergebnisse von Beijerinck, Wolf oder Buckland [35,67,87] kann jedoch der Abfall des Drucks in der Strahlmitte von über 50 % bei einer Änderung von $x_{D-sk} = 5$ mm als zu hoch eingeschätzt werden.

Das beobachtete Verhalten des untersuchten Strahls bei der Änderung des Vordrucks und der Änderung des Düse-Skimmer-Abstands entspricht nicht dem Verhalten eines Molekularstrahls. Der Vergleich der experimentell bestimmten Werte mit den theoretischen Werten lieferte auch keine Übereinstimmung. Der naheliegende Grund für diese Beobachtung ist, dass der Skimmer den Strahl aus der Zwischenkammer nicht extrahiert, sondern als neuer Startpunkt der Expansion fungiert. Diese Annahme würde die Abweichung der experimentell bestimmten Strahlbreite von dem theoretischen Wert erklären, da diese nicht mehr nach Gleichung (2.40) berechnet werden kann. Außerdem müsste der Druck in der Zwischenkammer als Vordruck für die betrachtete Expansion angenommen werden. Bei einem Druck in der Zwischenkammer von $p_I = 1.1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einem Durchmesser der Skimmeröffnung $d_{Sk} = 1$ mm entspricht die neue berechnete Knudsen-Zahl $Kn = 64$. Unter dieser Bedingung bildet sich keine neue Überschallexpansion aus und der Strahl kann als effusiv angesehen werden. Der erhöhte Druck in der Strahlmitte ergibt sich lediglich durch die geometrische Kollimation, die durch den verwendeten Aufbau des Skimmer-Flanschs bedingt wird. Da der Skimmer-Flansch zu der Expansionskammer eine Öffnung von ca. 100 mm hat, würde das die experimentell bestimmten Strahlbreite bei $z = 270$ mm erklären. Ein neuer Startpunkt der Expansion würde auch die Änderung des Drucks in der Strahlmitte mit der Änderung von x_{D-sk} erklären.

Dieser Fall kann durch zwei Gründe verursacht werden. Zum einen kann der Skimmer falsch justiert oder von der Form ungeeignet sein, sodass er nicht einen Teil des Molekularstrahls in die Expansionskammer extrahiert, sondern eine Probe aus der Zwischenkammer. Zum anderen

kann aufgrund der Düse-Skimmer-Konfiguration (Abbildung 9) und der für Molekularstrahl-experimente [87–89] üblichen, vergleichbar langen konischen Düse, die Pumpgeometrie beeinflusst werden und dies kann dazu führen, dass der Druck in der Düse wesentlich höher als der gemessene Druck in der Zwischenkammer ist. Ein hoher Druck in der Düse würde die freie Molekularstrahlausbreitung beeinträchtigen und zur Ausbildung von Schockstrukturen in der Düse führen (Kapitel 2.3.3), sodass der Skimmer bei der üblichen Position in dem MBMS-Aufbau keine Probe aus dem Molekularstrahl extrahiert. Dies würde, wie schon oben erklärt, die geringe Intensität des Strahls erklären.

Würden die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse der Strahlintensität $p_{exp,mittle} = 3.83 \cdot 10^{-8}$ mbar (bei $p_0 = 40$ mbar, $x_{D-sk} = 15$ mm und $z = 270$ mm) des getesteten MB-Systems auf das konventionelle MBMS-System übertragen werden, würde dies bedeuten, dass bei einem Druck in der Expansionskammer von $p_2 = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar lediglich 8% des vom Detektor ermittelten Signals vom Strahl stammen und der Rest durch die Teilchen in der Kammer bedient wird.

Um eine genaue Aussage über die Qualität der Messungen und die Art des Strahls in dem MB-System machen zu können werden jedoch noch weitere Untersuchungen durchgeführt.

4.2 Charakterisierung des Strahls eines Systems ohne Skimmer

Wie schon erwähnt ist die Justage des Skimmers ein kritischer Faktor und könnte dafür verantwortlich sein, dass der Molekularstrahl nicht in die Expansionskammer extrahiert wird. Aus diesem Grund wird das erzeugte Molekularstrahlprofil ohne den Einsatz des Skimmers untersucht. Der experimentelle Aufbau entspricht dem Aufbau des Düse-Skimmer-MB-Systems (Abbildung 9) mit dem Unterschied, dass der Skimmer-Flansch nicht vorhanden ist und sich dadurch ein System mit zwei Kammern ergibt. Das Entfernen des Skimmers führt zu einer Änderung des Drucks in der Expansionskammer, wobei alle anderen experimentellen Bedingungen in der Apparatur gleich bleiben und Tabelle 2 und Tabelle 3 entnommen werden können. Die 2D-Druckprofile des Strahls wurden bei $z = 151$, 208 und 278 mm untersucht. Der minimal realisierbare Abstand zwischen der Düsenspitze und dem Sensor wird erneut durch den Aufbau der Apparatur begrenzt ($z_{min} = 151$ mm). Der maximale Abstand wird mit $z = 278$ mm gewählt um das Strahlprofil mit dem Profil des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $z = 270$ mm verglei-

chen zu können. Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit des Strahlprofils werden zwei unterschiedliche Vordrücke realisiert ($p_0 = 40$ und 80 mbar). Der Druck in der Expansionskammer p_2 steigt bei $p_0 = 40$ mbar auf $p_2 = 1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar und bei $p_0 = 80$ mbar auf $p_2 = 4.3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Da in beiden Fällen $p_0/p_2 > 2.1$ ist, sind mit den Knudsen-Zahlen Kn aus Tabelle 2 die Bedingungen für die Ausbildung eines Molekularstrahls gegeben. Der resultierende Hintergrunddruck der Expansionskammer ist kleiner als 10^{-2} mbar, sodass sich keine Schockstrukturen um den Strahl ausbilden und die *Barrel-Shock* und die *Machscheibe* bei der Messung nicht berücksichtigt werden müssen. Das Fehlen des Skimmers hat jedoch den Nachteil, dass die Strahlbreite nicht mehr nach Gleichung (2.40) abgeschätzt werden kann. Die Abbildung der Strahlquerschnittsfläche auf der untersuchten xy -Ebene kann aus diesem Grund nicht bei allen z gewährleistet werden. Dies hat zu Folge, dass das in Kapitel 3.2.5 festgelegte Vorgehen bei der Gauß-Anpassung der 2D-Druckprofile nicht zwangsläufig die gesamte Strahlquerschnittsfläche berücksichtigt. Das führt zu Fehlern bei der Bestimmung der Strahlbreite, der Strahlintensität und der Druckkraft. Um den Fehler zu kompensieren wird folgendes Vorgehen gewählt:

Es wird angenommen, dass das direkt hinter dem Düsenausgang bei $z = 151$ mm gemessene 2D-Druckprofil den kompletten Strahlquerschnitt abbildet und die Auswertung wie gewohnt vorgenommen werden kann. Die experimentell bestimmte Halbwertsbreite dieser Anpassung wird dann als die theoretische Strahlbreite angenommen und verwendet, um den Öffnungswinkel des Strahls α mittels des Strahlensatzes zu berechnen.

$$2 \tan \alpha = \frac{d_{St}}{z} \quad (4.1)$$

Da bei der Überschallexpansion die Düse als Quelle einer radialen Strömung angesehen wird [64], kann anhand des bestimmten Winkels des Strahls die theoretisch erwartete Strahlbreite an jeder weiteren z -Position berechnet werden.

Bei der Anpassung der Druckprofile, die weiter als 151 mm von der Düsen spitze entfernt sind⁶, wird bei der Anpassung mit der 2D-Gauß-Funktion anstatt des f_0 -Parameters die berechnete Halbwertsbreite als ein fester Wert gesetzt. Die Anpassung liefert dann den Druck in der Strahlmitte und die Druckkraft des Strahlquerschnitts. Die Erwartung an die experimentell bestimmten Werte mit der Änderung des Abstands z und des Vordrucks entspräche denen des Düse-Skimmer-Systems. Bei der Berechnung der theoretischen Druckkraft F_s muss aufgrund der Abwesenheit des Skimmers der Raumwinkel vernachlässigt werden und die Strahlbreite dann mittels des berechneten Strahlwinkels ermittelt werden.

⁶ Der Wert $z = 151$ mm wird empirisch anhand der untersuchten Messdaten festgelegt.

Die 2D-Druckprofile des Strahls bei $z = 151, 208$ und 278 mm und die 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte bei $p_0 = 40$ mbar sind in Abbildung 27 dargestellt. Da der Druck in der Strahlmitte bei einem Aufbau des Systems nach Anderson und Fenn nicht von dem Skimmer beeinflusst wird [61], darf sich der Druck bei gleichen experimentellen Bedingungen durch die Abwesenheit des Skimmers nicht verändern. Die experimentellen Bedingungen im Reservoir bei dieser Messung entsprechen den Messungen im Düse-Skimmer-System.

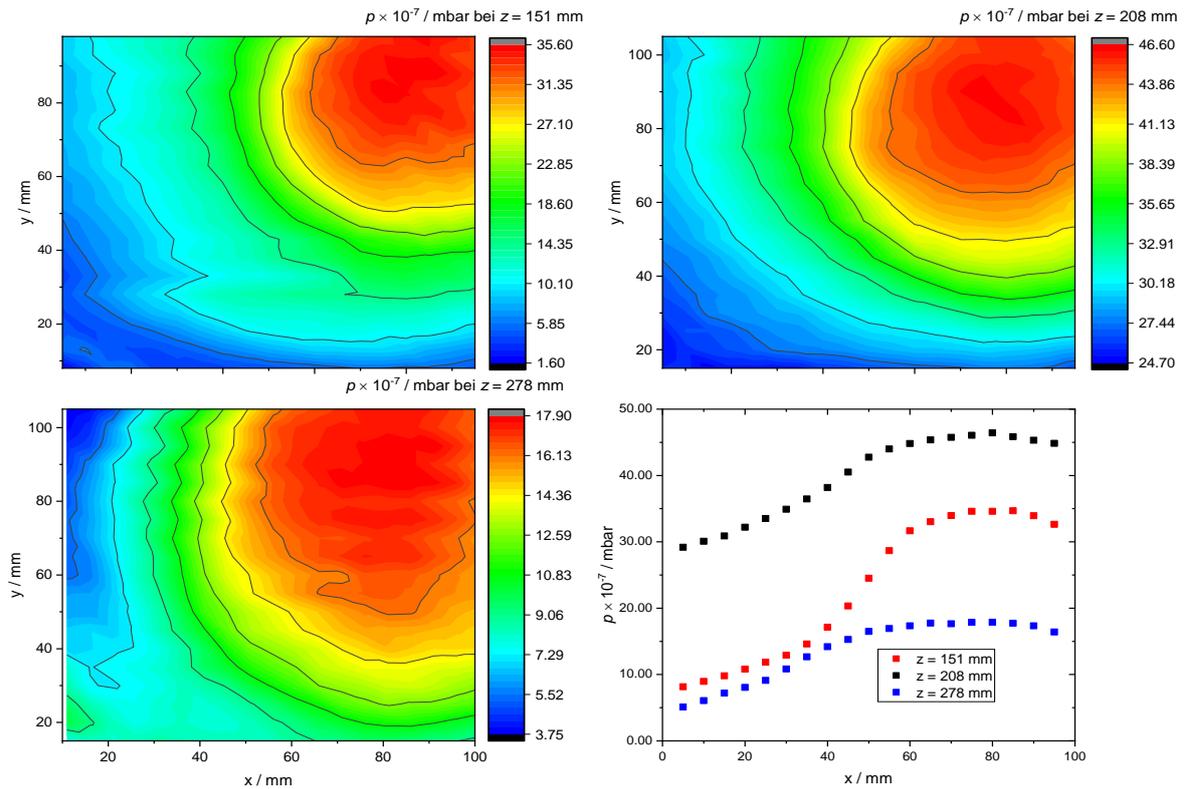


Abbildung 27: 2D-Druckprofile des Strahls des Systems ohne Skimmer bei $p_0 = 40$ mbar für $z = 151, 208,$ und 278 mm und deren 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte.

Trotz der Offsetkorrektur der Druckprofile sind in der Abbildung 27 Unregelmäßigkeiten in dem Druckverlauf entlang der Ausbreitungsrichtung der Expansion erkennbar. Das Druckprofil bei $z = 208$ mm weist einen Versatz des gesamten Druckprofils zu höheren Werten im Vergleich zu den Profilen bei $z = 151$ und 278 mm auf. Die Form des Profils scheint jedoch dem allgemeinen Strahlverlauf zu entsprechen. Es wird also angenommen, dass dieser Versatz durch die fehlerhafte Offsetkorrektur verursacht worden ist und der gemessene Strahlverlauf den erwarteten Strahlverlauf widerspiegelt. Die Anpassung des 2D-Druckprofils bei $z = 151$ mm nach

der Auswerteroutine liefert, wie schon zuvor beobachtet, unterschiedliche Ergebnisse der Halbwertsbreite entlang der x- und y- Achse. Zur Bestimmung der Strahlbreite wird wieder der Mittelwert aus der Halbwertsbreite der x- und y-Achse verwendet. Die erhaltene *FWHM* von 94.7 mm liefert nach (4.1) einen Strahlöffnungswinkel von $\alpha = 34.82^\circ$. Der berechnete Winkel liefert die Strahlbreite von $d_{St} = 130.4$ mm für das Strahlprofil bei $z = 208$ mm und $d_{St} = 174.3$ mm für $z = 278$ mm. Das Einsetzen der berechneten Strahlbreite als festen Anpassungsparameter liefert dann den experimentell bestimmten Druck in der Strahlmitte und die Druckkraft innerhalb des Strahlquerschnitts. In Tabelle 11 sind die experimentell bestimmten Parameter des Strahls des Systems ohne Skimmer für $p_0 = 40$ mbar angegeben.

Tabelle 11: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite *FWHM*, des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft D des Strahl des Systems ohne Skimmer bei der Anpassung mit der vorgegebenen Strahlbreite (mit Stern gekennzeichneten *FWHM*) für den Vor- druck von $p_0 = 40$ mbar bei Abstand $z = 151, 208$ und 278 mm von der Düsen- spitze.

z / mm	151	208	278
<i>FWHM</i> / mm	94.7 ± 1.5	130.4^*	174.3^*
$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	$(3.37 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$	$(2.82 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$	$(2.42 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$
D / N	$(3.53 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$	$(5.36 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$	$(8.30 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$

Der resultierende Druck in der Strahlmitte sinkt wie erwartet mit wachsendem Abstand z von der Düsen- spitze. Der beobachtete Anstieg der Druckkraft mit steigendem Abstand z ist inner- halb eines Strahlverlaufs ohne Schockfronten unmöglich. Außerdem liefert die experimentelle Auswertung einen Wert für die Druckkraft, der den theoretisch erwarteten Wert, wie schon bei den Auswertungen zuvor, um eine Größenordnung übersteigt. Bei dem Vergleich des experi- mentell bestimmten Drucks in der Strahlmitte mit den theoretisch erwarteten Werten aus Ta- belle 12 fällt auf, dass die theoretischen Werte bei $z = 151$ und 208 mm größer als die experi- mentell bestimmen sind. Bei $z = 278$ mm fällt jedoch der experimentell bestimmte Wert größer als der theoretische Wert aus. Dies lässt auf einen ungleichmäßigen Verlauf des Drucks in der Strahlmitte schließen und entspricht nicht dem erwarteten Druckverlauf aus Gleichung (3.8).

Tabelle 12: Die theoretisch berechneten Werte der Strahlbreite d_{St} , des Drucks in der Strahlmitte p_{Smitte} und der Druckkraft F_s innerhalb des Strahlquerschnitts für den Strahl des Systems ohne Skimmer bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar.

z / mm	151	208	278
d_{St} / mm	/	130.4	174.3
p_{mitte} / mbar	$5.29 \cdot 10^{-6}$	$2.90 \cdot 10^{-6}$	$1.67 \cdot 10^{-6}$
F_s / N	$6.81 \cdot 10^{-7}$	$6.81 \cdot 10^{-7}$	$6.81 \cdot 10^{-7}$

Dieses inkonsistente und ungewöhnliche Verhalten des Drucks in der Strahlmitte lässt Zweifel an der Richtigkeit der Auswertungsmethode entstehen.

Die Grundannahme dieser Auswertung basiert auf der Genauigkeit der Messwerte bei $z = 151$ mm. Ein Messfehler bei dieser Messung würde zu einer falschen Strahlbreite und damit zu einem falschen Strahlöffnungswinkel führen, was die Auswertung bei $z = 208$ und 278 mm stark verfälschen würde. Um diesen möglichen Fehler zu quantifizieren wurde das Strahlprofil bei $z = 151$ mm mehrmals gemessen. Die experimentell bestimmten Strahlparameter sowie die berechneten Öffnungswinkel sind in der Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$, des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft D des Strahlprofils für 3 Messungen des Systems ohne Skimmer bei $p_0 = 40$ mbar und $z = 151$ mm.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
$FWHM / \text{mm}$	94.7 ± 1.5	95.4 ± 1.0	86.6 ± 0.6
$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	$(3.37 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$	$(3.93 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$	$(3.71 \pm 0.01) \cdot 10^{-6}$
D / N	$(3.53 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$	$(4.05 \pm 0.06) \cdot 10^{-6}$	$(3.07 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$
$\alpha / ^\circ$	34.82	35.06	32.00

Die Messungen zeigen eine Abweichung von bis zu 3° des bestimmten Strahlöffnungswinkels α . Daraus resultiert ein Fehler für die nach Gleichung (4.1) berechneten Strahlbreiten der ersten Messung von bis zu 10 mm bei $z = 208$ mm und 15 mm bei $z = 278$ mm. Wird diese Abweichung bei der 2D-Gauß-Anpassung beachtet, liefert dies sowohl bei dem Druck in der Strahlmitte als auch der Druckkraft keine signifikant bessere Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Werten. Das legt den Schluss nahe, dass die Vorgehensweise bei der Anpassung der Strahlprofile für die Bestimmung der Strahlparameter ungeeignet ist.

Wird bei der Anpassung des Strahlprofils bei allen Abständen z die Auswerteroutine aus dem Kapitel 3.2.5 verwendet (Tabelle 14), spiegeln die bestimmten Strahlparameter auch nicht das

erwartete Molekularstrahlverhalten wider. Die experimentell bestimmten Halbwertsbreiten steigen nicht wie erwartet linear mit dem Abstand von der Düse. Der experimentell bestimmte Druck in der Strahlmitte zeigt die erwartete, konsistente Abnahme mit dem steigenden Abstand von der Düse.

Tabelle 14: Die experimentell bestimmten Werte Halbwertsbreite $FWHM$, des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft D des Strahlprofils des Systems ohne Skimmer mittels der Auswerterroutine (Kap.3.3.2) bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar bei Abstand $z = 151, 208$ und 278 mm von der Düsenspitze.

z / mm	151	208	278
$FWHM / \text{mm}$	94.7 ± 1.5	90.2 ± 1.0	108.5 ± 2.5
$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	$(3.37 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$	$(2.25 \pm 0.01) \cdot 10^{-6}$	$(1.47 \pm 0.01) \cdot 10^{-6}$
D / N	$(3.53 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$	$(2.07 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$	$(1.87 \pm 0.05) \cdot 10^{-6}$

Der bestimmte Druck in der Strahlmitte zeigt zwar die erwartete Tendenz, weicht jedoch weiterhin um bis zu 35 % von dem theoretisch bestimmten Werten ab. Bei dem Vergleich der experimentell bestimmten Strahlintensitäten bei $z = 278$ mm für diesen Aufbau ($1.47 \cdot 10^{-6}$ mbar) und der Strahlintensitäten bei $z = 270$ mm für das Düse-Skimmer-System ($3.83 \cdot 10^{-8}$ mbar), ist ein Anstieg des Drucks um zwei Größenordnungen zu erkennen. Die Strahlintensität bei $z = 278$ mm soll jedoch laut der Theorie ähnlich der Strahlintensität des Düse-Skimmer-MB-Systems bei $z = 270$ mm sein. Dies ist ein weiteres Indiz, das für den ungünstigen Düse-Skimmer-Aufbau spricht. In dem Verlauf des Strahls entlang der Expansionsachse wird innerhalb der experimentell bestimmten Strahlquerschnittsfläche der Abfall der Druckkraft beobachtet was darauf hindeutet, dass die experimentell definierte Strahlquerschnittsfläche nicht der tatsächlichen Fläche entspricht und entweder die Auswertung oder der Sensor ungenau sind.

4.2.1 Einfluss des Vordrucks auf das Strahlprofil des Systems ohne Skimmer

Zur Überprüfung der vermuteten Fehlerquellen bei der Messung und Auswertung wurde zusätzlich die Druckabhängigkeit des Strahlprofils untersucht. Der Druck in der Brennerkammer wurde von $p_0 = 40$ auf 80 mbar erhöht. Nach der Theorie wird erwartet, dass sich der Druck in der Strahlmitte und die Druckkraft verdoppeln.

Das gemessene 2D-Strahlprofil liefert bei der Anpassung des Druckprofils mithilfe der bestimmten Strahlbreite ebenfalls keine sinnvollen Ergebnisse. Das Druckprofil bei $z = 208$ mm wies eine ungewöhnlich starke Asymmetrie auf und lieferte ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.851$, das auf eine schlechte Übereinstimmung der Messwerte mit der 2D-Gauß-Anpassung hindeutet. Das 2D-Druckprofil bei $z = 278$ mm enthielt nach der Normierung überwiegend negative Druckwerte. Das Wiederholen der Messungen lieferte keine Änderung der Messwerte. Aus diesem Grund wurden die Druckabhängigkeit des Strahlprofils lediglich bei $z = 151$ mm betrachtet. Die 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte bei $z = 151$ mm für $p_0 = 40$ und 80 mbar sind in der Abbildung 28 dargestellt. Die Auswertung der Druckprofile wird nach dem üblichen Auswerteverfahren (Kapitel 3.2.5) durchgeführt.

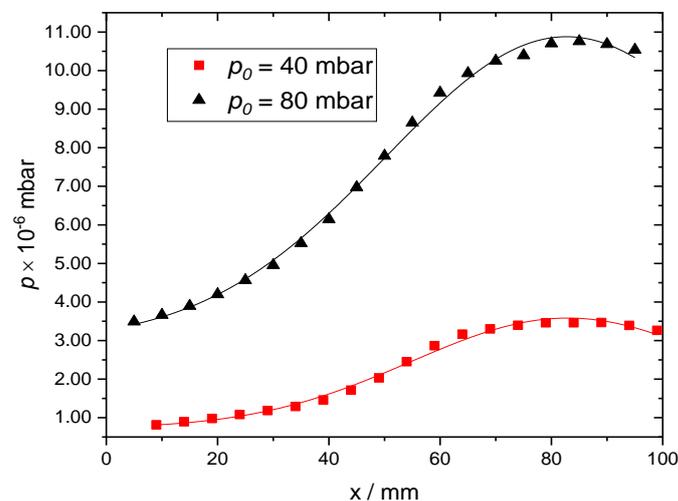


Abbildung 28: 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte $z = 151$ mm des Systems ohne Skimmer bei Vordrücken von $p_0 = 40$ (Quadrat, rot) und 80 mbar (Dreiecke, schwarz).

In Abbildung 28 ist der Unterschied in der Signalstärke sofort sichtbar. Es fällt jedoch auf, dass der Basisdruck der beiden Messungen trotz der Normierung voneinander abweicht. Werden die experimentell bestimmten Strahlparameter bei $p_0 = 40$ und 80 mbar untereinander verglichen (Tabelle 15), ist die erwartete Druckabhängigkeit des Strahls nicht feststellbar. Der Druck in der Strahlmitte sowie die Druckkraft des Strahls bei $p_0 = 80$ mbar besitzen einen fast dreifach so hohen Wert wie der Strahl bei $p_0 = 40$ mbar. Dies entspricht ungefähr einem Faktor von 3,3, um den der statische Druck durch die Erhöhung des Vordrucks steigt. Die Druckkraft, skaliert auf die jeweilige parallele Temperaturkomponente des Strahls, zeigt auch nicht die erwartete

Verdopplung des Werts bei der Verdopplung des Vordrucks. Lediglich die experimentell bestimmte Strahlbreite zeigt für ein Düse-System erwartetes Verhalten und wird nach der Erhöhung des Vordrucks größer.

Tabelle 15: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$, des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft D des Strahlprofils des Systems ohne Skimmer bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ und 80 mbar bei $z = 151$ mm.

p_0 / mbar	40	80
$FWHM$ / mm	94.7 ± 1.5	102.4 ± 1.8
$p_{exp,mitte}$ / mbar	$(3.37 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$	$(9.38 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$
D / N	$(3.53 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$	$(1.11 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$

Die Untersuchung des Strahlprofils bei einem Aufbau ohne Skimmer brachten nicht die gewünschte Klarheit über die Art des Strahls oder die Eignung des Sensors für die Untersuchung des Strahlprofils. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die untersuchte xy -Ebene bei den einstellbaren Sensorabständen nicht die komplette Strahlquerschnittsfläche abbildet und dadurch die genaue Definition eines y_0 nicht möglich macht. Das wiederum führt zu einer ungenauen Anpassung und dementsprechend zu den Fehlern in den experimentell bestimmten Strahlparametern. Zusätzlich wird bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar und $z = 151$ mm zwischen dem Druck in der Strahlmitte und dem Druck in der Expansionskammer ein Unterschied von lediglich $5 \cdot 10^{-6}$ mbar erwartet. In diesem Druckbereich liegt der detektierte Ionenstrom bei 10^{-9} A. Dieser Bereich des Ionenstroms reagiert, wie schon in Kapitel 3.2.5 erwähnt, sehr empfindlich auf äußere Einflüsse und kann dadurch die Sensitivität und Auflösung des Sensors begrenzen. Zusätzlich erschweren die Signalschwankungen des Sensors die Bestimmung des Basisdrucks und können zusätzliche Beiträge zu den Fehlern der Messwerte liefern. Bedingt durch den Aufbau der Apparatur ist sowohl die Erweiterung der untersuchten xy -Fläche als auch die Minimierung des Abstands z nicht möglich.

Um eine klare Aussage über die Qualität der Messungen mittels des Ionisations-Vakuummeters tätigen zu können, wird ein neuer Aufbau des Systems realisiert.

4.3 Modifikation des Düsenflanschs

Wie schon oben erwähnt ist der bis jetzt verwendete Aufbau des Systems ein ungünstiges Untersuchungsobjekt zu Strahlcharakterisierung. Zum einen befindet sich der mögliche Messort sehr weit von Düsen Spitze entfernt. Zum anderen ist das Loch in der verwendeten Quarzdüse aufgrund des manuellen Aufteilens nicht unbedingt symmetrisch, was zur Generierung unsymmetrischer Strahlprofile führen kann. Außerdem erfolgt die Expansion des Molekularstrahls in einer 50 mm langen konischen Quarzdüse, die aufgrund der Geometrie schlechter als eine Lochblende gepumpt werden kann.

Aus diesem Grund wurde ein neuer Düsenflansch angefertigt, der die Positionierung des Sensors in einem Abstand von $z \approx 14$ mm von der Düsenöffnung ermöglicht. Der neue Aufbau der Apparatur (Aluflansch-System) ist in der Abbildung 29 dargestellt.

Der neue Düsenflansch wurde aus Aluminium angefertigt. Die Düse besteht ebenfalls aus Aluminium und ist flach zur Seite der Brennerkammer in den Flansch integriert. Zur Seite der Expansionskammer hat die Düse einen Öffnungswinkel von 45° . Die Länge der Düse beträgt 12 mm und diese hat einen Öffnungsdurchmesser von $400 \mu\text{m}$.

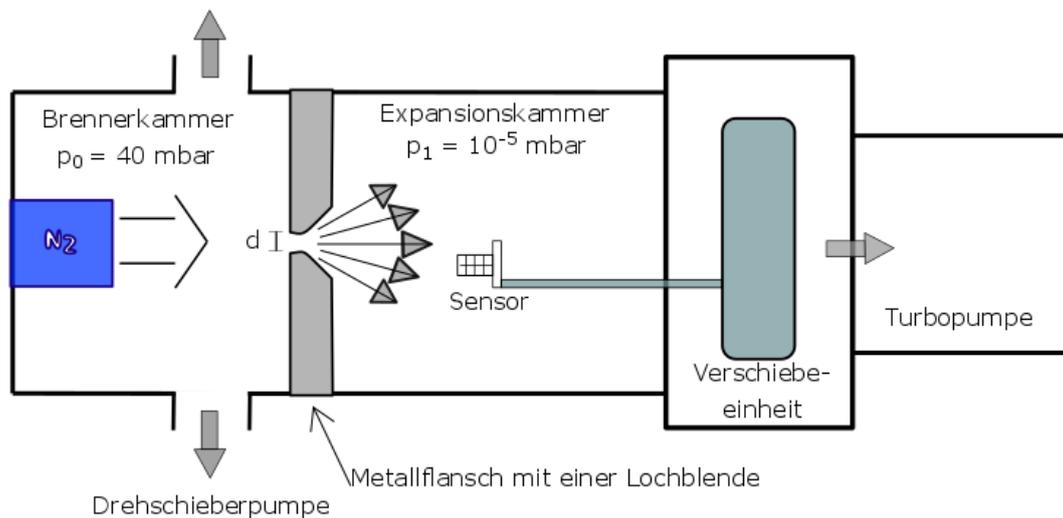


Abbildung 29: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Untersuchung des Molekularstrahls bestehend aus der Brennerkammer, die durch einen Aluminiumflansch mit einer integrierten Aluminium-Düse mit der Expansionskammer verbunden ist.

Die Systemparameter, die durch die Konfiguration des Systems bestimmt werden, sind in der Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Die Knudsen-Zahl Kn , der Druck der Expansionskammer p_2 in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 und das Druckverhältnis des Drucks der Brenner- und Expansionskammer p_0/p_2 für den Aufbau des Aluflansch-Systems.

p_0 / mbar	p_2 / mbar	Kn	p_0 / p_2
40	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$4.42 \cdot 10^{-3}$	$3.08 \cdot 10^5$
80	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$2.21 \cdot 10^{-3}$	$2.35 \cdot 10^5$

Der neue Aufbau erfüllt alle theoretischen Voraussetzungen um einen Molekularstrahl zu erzeugen und ermöglicht den Einsatz des Sensors in unmittelbarer Nähe von der Düsenspitze. Der Druck in der Expansionskammer ist kleiner als 10^{-2} mbar, sodass sich im System keine Schockstruktur um den Strahl ausbilden kann und auf diese bei den Messungen keine Rücksicht genommen werden muss. Die terminale Mach-Zahl Ma_T , die Position der *Quitting Surface* x_{QS} und die parallele Temperaturkomponente T_{\parallel} des erwarteten Molekularstrahls wurden, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, berechnet und sind in der Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Die terminale Machzahl Ma_T , die Position der *Quitting Surface* x_{QS} und die parallele Temperaturkomponente T_{\parallel} berechnet für die experimentellen Bedingungen aus der Tab.18 für den jeweiligen Vordruck p_0 .

Vordruck p_0 / mbar	Ma_T	x_{QS} / mm	T_{\parallel} / K
40	6.3	1.65	33
80	8.1	3.04	20

Die *Quitting Surface* befindet sich in der Düse, sodass die Positionierung des Sensors unmittelbar nach der Düse keinerlei Einbußen an Strahlintensität mit sich bringt. Es wurden Messungen des 2D-Strahlprofils bei $z = 14$ und 120 mm und bei Vordrücken von $p_0 = 40$ und 80 mbar durchgeführt. Da sich die Strahlintensität mit dem Abstand von der Düsenspitze sich über eine immer größer werdende Fläche verteilt und die Strahlbreite zunimmt, ermöglicht die nahe Sensorposition eine bessere Auflösung des Strahlprofils. Zusätzlich ergibt die Verwendung einer Düse mit größerem Düsenöffnungsdurchmesser einen höheren Massenfluss und damit einen höheren Druck in der Strahlmitte ($z = 14$ mm $\rightarrow p_{\text{mitte}} = 1.86 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Das 2D-Druckprofil bei $p_0 = 40$ mbar und $z = 18$ mm ist in der Abbildung 30 dargestellt.

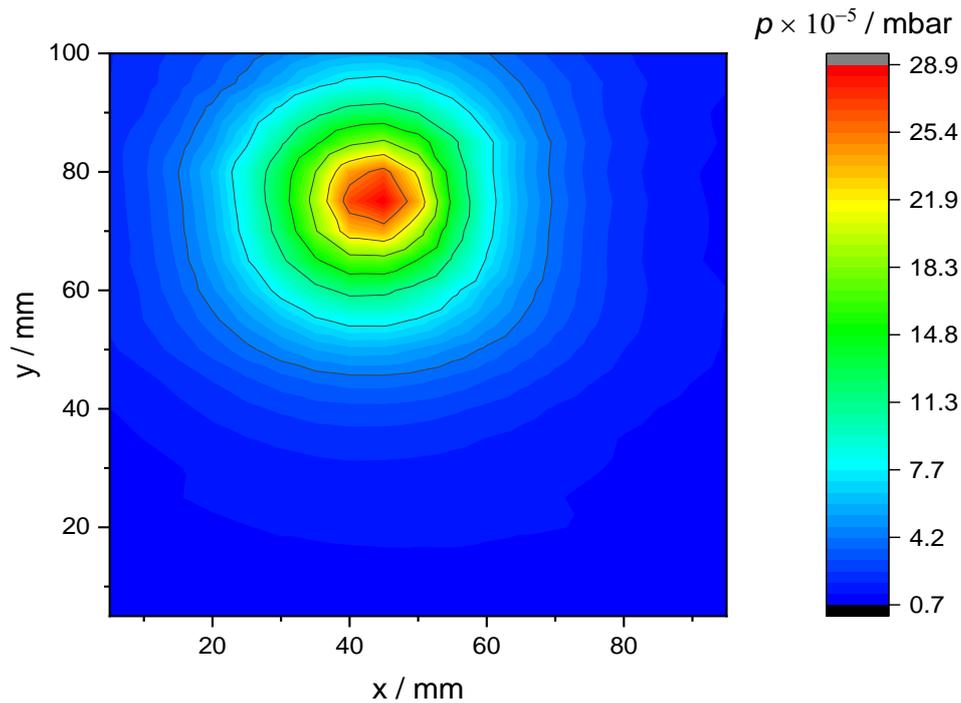


Abbildung 30: 2D-Druckprofil des Strahls des Aluflansch-Systems bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar und einem Abstand von der Düse von $z = 14$ mm.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Strahlquerschnitt von dem Rest der Kammer abhebt. Der Druck in der Strahlmitte liegt zwei Größenordnungen über dem Basisdruck der Kammer. Der relativ hohe Druck innerhalb des Strahls (10^{-4} mbar) im Vergleich zu dem Hintergrunddruck ermöglicht eine bessere Auflösung des Profils. Da die Auswertemethode mit der definierten Strahlbreite keine sinnvollen Ergebnisse liefert, wird bei der Auswertung der Strahlprofile bei $z = 14$ und 120 mm wieder nach dem Muster aus dem Kapitel 3.2.5 vorgegangen. Durch die Anpassung mit der 2D-Gauß-Funktion wird die Strahlmitte experimentell zu $x = 43$ mm und $y = 75$ mm bestimmt. Das Residuum der Anpassung liefert eine geringe und gleichmäßige Abweichung der Messwerte von der Anpassungsfunktion mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.959$, was den optischen Eindruck eines symmetrischen Strahls bekräftigt. Das führt zu der Schlussfolgerung, dass die Asymmetrie des Strahls aus dem vorherigen Kapitel auf die Quarzdüse zurück zu führen ist. Außerdem liefert dieses Ergebnis, eine bessere Vorstellung bezüglich der möglichen Ortsauflösung des Ionisations-Vakuummeters. Das 2D-Strahlprofil bei $z = 14$ mm zeigt nach der Erhöhung des Vordrucks auf $p_0 = 80$ mbar einem ähnlichen Verlauf, der sich lediglich in einer höheren Strahlintensität unterscheidet. Die Strahlprofile bei $z = 120$ mm bei beiden Vordrücken haben eine größere Strahlbreite, weisen jedoch eine sehr

geringe Strahlintensität auf, die sich kaum von dem Hintergrunddruck abhebt. Um einen direkten Vergleich der Strahlprofile zu haben werden die 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte für beide Vordrücke und Abstände $z = 14$ und 120 mm in der Abbildung 31 zusammengefasst. Die aus den 2D-Strahlprofilen experimentell bestimmten Strahlparameter der Messungen an dem Aluflansch-System werden in der Tabelle 18 gegeben. Die dazugehörigen theoretischen Werte sind nach dem gleichen Vorgehen wie in Kapitel 4.3 berechnet und sind in Tabelle 19 dargestellt.

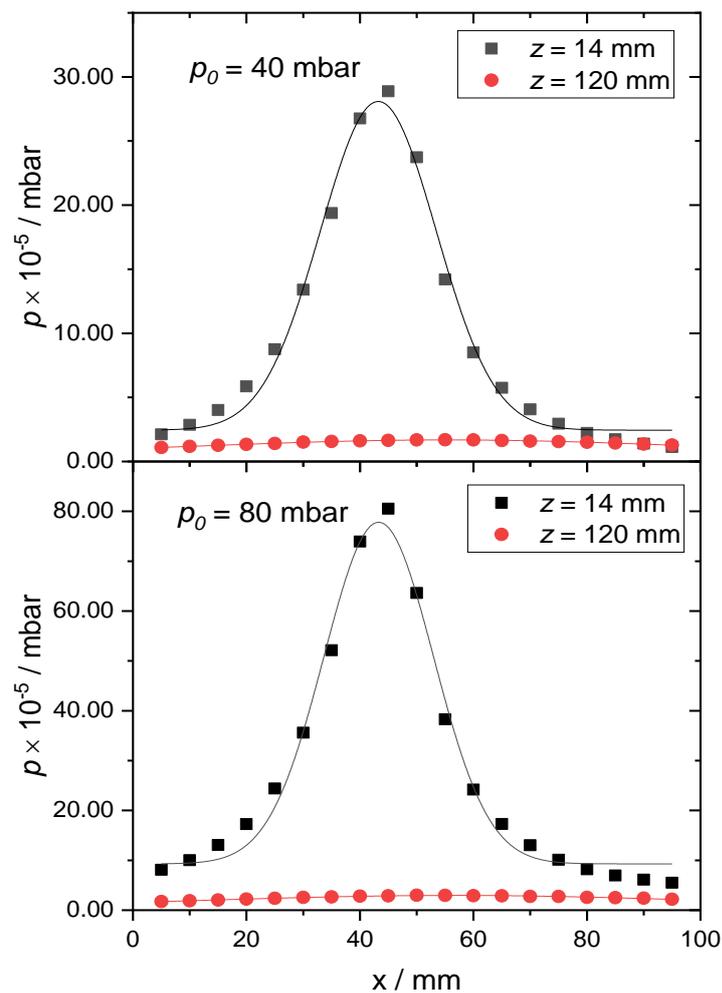


Abbildung 31: 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte des Aluflansch-Systems bei $z = 14$ (Quadrate, schwarz) und 120 mm (Kreise, rot) bei den Vordrücken von $p_0 = 40$ (oben) und 80 mbar (unten).

In Abbildung 31 ist sowohl für den Vordruck von 40 mbar als auch für den Vordruck von 80 mbar bei $z = 14$ mm eine gute Übereinstimmung des Druckprofils mit dem Verlauf der

Gauß-Funktion sichtbar. Die beiden Strahlprofile bei $z = 120$ mm sind in dieser Darstellung aufgrund der geringen Strahlintensität kaum von dem Basisdruck zu unterscheiden. Es fällt wieder auf, dass der Basisdruck bei $z = 120$ mm geringer als der Basisdruck bei $z = 14$ mm ist, obwohl theoretisch erwartet wird, dass aufgrund der Aufweitung des Strahls der Druck in der Strahlmitte sinkt, während er gleichzeitig an den Strahlränder zunimmt.

Bei der Betrachtung der experimentell ermittelten Werte der Strahlbreite bei $z = 14$ mm fällt auf, dass unter Berücksichtigung der Fehler kaum ein Unterschied der Strahlverbreitung in Abhängigkeit von dem Vordruck erkennbar ist.

Tabelle 18: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$, des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ und der Druckkraft D des Strahls des Aluflansch-System bei $z = 14$ und 120 mm für den jeweiligen Vordruck p_0 .

p_0 / mbar	$FWHM$ / mm	$p_{exp,mitte}$ / mbar	D / N
$z = 14$ mm			
40	32.8 ± 0.4	$(2.27 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$	$(2.74 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$
80	33.9 ± 0.5	$(5.92 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$	$(7.73 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$
$z = 120$ mm			
40	94.0 ± 1.5	$(8.98 \pm 0.09) \cdot 10^{-6}$	$(9.69 \pm 0.30) \cdot 10^{-6}$
80	92.2 ± 1.1	$(2.56 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$	$(2.45 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$

Bei der Betrachtung der Strahlbreiten für $z = 120$ mm wird sogar bei dem höheren Vordruck eine geringere Strahlbreite beobachtet. Dieses Verhalten hat keinen physikalischen Hintergrund und liegt im Rahmen des Anpassungsfehlers. Die anhand der Messwerte berechneten Strahlöffnungswinkel der Abstände $z = 14$ und 120 mm zeigen einen deutlichen Unterschied zueinander. Der Strahlöffnungswinkel bei $z = 120$ mm ist im Vergleich zu dem Öffnungswinkel des Strahls bei $z = 14$ mm sogar deutlich kleiner geworden. Dieses Verhalten kann auftreten wenn die Düsen Spitze nicht eine Punktquelle für die radiale Strömung ist. Die Verdopplung des Vordrucks zeigt bei $z = 14$ mm einen Anstieg des Drucks in der Strahlmitte auf das 2.6-fache des Drucks in der Strahlmitte bei $p_0 = 40$ mbar. Der Druckanstieg in der Strahlmitte ist bei $z = 120$ mm sogar drei Mal höher als der Ausgangswert.

Der Vergleich des experimentell bestimmten Drucks in der Strahlmitte mit den theoretisch berechneten Werten zeigt bei $z = 14$ mm eine Abweichung der Werte um eine bis zwei Größenordnungen voneinander. Da bei diesem Abstand das komplette Strahlprofil abgebildet zu sein

scheint, kann die Abweichung von den theoretischen Werten nicht durch einen möglichen Fehler bei der Auswertung begründet werden. Der Fehler der experimentell bestimmten Werte muss aus dem Fehler der Messwerte resultieren. Der zu niedrige Druck in der Strahlmitte könnte von der schlechten Ortsauflösung des Sensors herrühren. Das Beschleunigungsgitter des Ionisations-Vakuummeters hat einen Durchmesser von 10 mm. Das bedeutet, dass sich der detektierte Ionenstrom aus den Ionen ergibt, die sich innerhalb dieser Fläche befinden, und der berechnete Druck dem Mittelwert des Drucks diese Fläche entspricht. Bei einem schmalen Molekularstrahl würde dies zu einem scheinbar geringeren Druck in der Strahlmitte führen. Die Geometrie des Sensors würde auch die zu hohe Druckkraft erklären. Die Auflösung von 10 mm würde zu einer Verbreiterung der tatsächlichen Strahlbreite führen und dadurch eine größere Strahlquerschnittsfläche implizieren, was wiederum in eine größere Druckkraft ergeben würde.

Tabelle 19: Die theoretisch berechneten Werte des Strahlöffnungswinkels α , des Drucks in der Strahlmitte p_{mitte} und der Druckkraft F_s innerhalb der Strahlquerschnittsfläche für das Alufansch-System bei $z = 14$ und 120 mm zusammengefasst durch den jeweiligen Vordruck p_0 .

p_0 / mbar	α / °	p_{mitte} / mbar	F_s / N
$z = 14$ mm			
40	84.6	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$6.85 \cdot 10^{-6}$
80	86.2	$2.04 \cdot 10^{-2}$	$8.3 \cdot 10^{-6}$
$z = 120$ mm			
40	41.5	$2.03 \cdot 10^{-4}$	$6.85 \cdot 10^{-6}$
80	40.7	$4.06 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-6}$

Die Abweichung der theoretischen Werte bei $z = 120$ mm von den experimentell bestimmten Werten wurde aufgrund des großen Abstands von der Düse erwartet. Da bei diesem Aufbau keine Kollimation des Strahles erfolgt, kann bei der Auswertung dieser 2D-Druckprofile die Berücksichtigung der kompletten Strahlquerschnittsfläche nicht gewährleistet werden, was zu Fehlern in allen experimentell bestimmten Parametern führen würde.

Fazit der Molekularstrahluntersuchungen mittels des Ionisations-Vakuummeters

Die Messungen mit dem selbstgebauten Ionisations-Vakuummeter liefern für das Düse-Skimmer-MB-System keinen eindeutigen Nachweis für einen Molekularstrahl. Die Untersuchungen der Abhängigkeit der Strahlparameter des Düsen-Skimmer-MB-Systems von den experimentellen Bedingungen haben nicht das erwartete Molekularstrahlverhalten wiedergespiegelt. Es wurde nicht die theoretisch erwartete Änderung der Strahlbreite von dem Düse-Skimmer-Abstand festgestellt. Die Änderung des Vordrucks ergab auch nicht die für ein Molekularstrahl erwarteten Änderungen des Strahlprofils.

Das System ohne Skimmer erwies sich aufgrund des Aufbaus als ein ungünstiges Untersuchungsobjekt zur Strahlcharakterisierung. Untersuchungen des Strahlprofils ergaben keine Übereinstimmung der Ergebnisse mit den theoretischen Werten, lieferten jedoch in sich konsistente Ergebnisse. Die Verkürzung des Düse-Sensor-Abstands mittels des neuen Düsenflanschs (Aluflansch-System) erleichterte die Auswertung und zeigte, dass das Ionisations-Vakuummeter durchaus eine vernünftige Wiedergabe der Strahlprofile ermöglicht. Die Ergebnisse des Ionisations-Vakuummeters hatten jedoch trotzdem keine Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Werten gezeigt, was wahrscheinlich der schlechten Ortsauflösung geschuldet ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Ionisations-Vakuummeter eine für den Molekularstrahlbereich schlechte Ortsauflösung hat und anfällig für Störsignale ist, was zu den Abweichungen der Messwerte von den theoretisch erwarteten Werten führt. Tendenziell liefert es jedoch in sich konsistente Ergebnisse. Dies legt den Schluss nah, dass die bei der Untersuchung des Düse-Skimmer-Systems erhaltenen Diskrepanzen von dem Molekularstrahlverhalten, nicht auf den Sensor, sondern auf den Aufbau zurückzuführen sind. Dieses Ergebnis bekräftigt die in Kapitel 4.1.3 aufgestellte Vermutung, dass in dem konventionellen MBMS-System die Probe nicht in Form eines Molekularstrahls vorliegt.

5. Staudrucksonde als Detektor zur Untersuchung des Molekularstrahls mit geringer Teilchendichte

Zur weiteren Untersuchung und Charakterisierung eines Molekularstrahls wurde eine Staudrucksonde als Detektor bei gleich bleibender Konstruktion des Systems herangezogen. Das Staudruckrohr als Detektor für Molekularstrahluntersuchungen wurde schon in zahlreichen Fällen verwendet [64,88,90]. In den aufgeführten Studien wurde stets ein Molekularstrahl mit hoher Teilchendichte untersucht, sodass die Eignung dieses Sensors für die Untersuchung eines Molekularstrahlsystems mit geringer Teilchendichte geprüft werden musste. Um aus den Messungen mit der Staudrucksonde zusätzliche Informationen zu erhalten, wurde darüber hinaus eine statische Drucksonde eingesetzt. In folgenden Kapitel werden die experimentelle Realisierung sowie das Vorgehen und die Auswertung der Messungen beschrieben. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Untersuchung des Molekularstrahls in dem Aluflansch- und dem Düse-Skimmer-System mittels der Staudrucksonde vorgestellt.

5.1 Experimenteller Aufbau der Staudrucksonde

In dem Kapitel 2.4.2 wurde der Aufbau sowie der theoretische Hintergrund der Staudrucksonde bereits ausführlich diskutiert. Die Staudrucksonde sowie die statische Drucksonde wurden von der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt und sind in der Abbildung 32 dargestellt.

Die Staudrucksonde wurde aus Edelstahl angefertigt. Das Rohr hat eine Länge von 30 mm und einen Innen- bzw. Außendurchmesser von 6/4 mm. An der Seite des Rohrs ist eine Halterung angebracht, die dessen Befestigung an der Verschiebeeinheit ermöglicht. Vorne hat das Rohr eine 1 mm große Öffnung und nach hinten einen Swagelok-Anschluss (1/8 Zoll). Für die Gesamtdruckmessungen in der Apparatur wird die Rohröffnung senkrecht zur Expansionsausbreitungsrichtung befestigt.

Die statische Drucksonde hat die gleichen Maße wie die Staudrucksonde und wird auf die gleiche Art in die Apparatur eingebaut. Der Unterschied zu der Staudrucksonde ist, dass das Rohr

keine Öffnung an der Vorderseite besitzt, sondern sechs Öffnungen die seitlich um das Rohr herum verteilt sind (Durchmesser = 1 mm) und die sich in 5 mm Entfernung von der Rohrspitze befinden. Für die Messungen des statischen Drucks in der Apparatur wird das Rohr mit der geschlossenen Spitze senkrecht zu Expansionsausbreitungsrichtung befestigt.

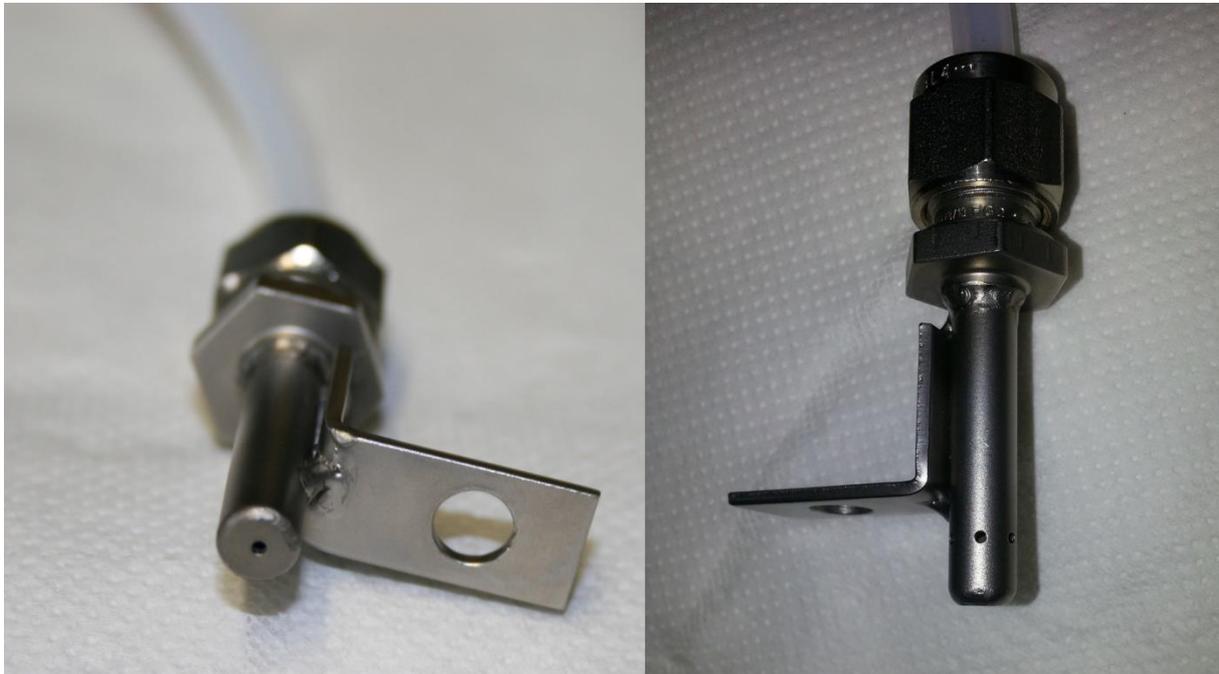


Abbildung 32: links: Foto der Staudrucksonde. Vorne ist die Öffnung zur Messung des Staudrucks; rechts: Foto der statische Drucksonde. An der Seite des Rohrs sind die Löcher zur Messung des statischen Drucks zu erkennen.

Die beiden Rohre werden mittels der Swagelok-Verbindung über einen flexiblen Teflon-Schlauch mit einem in sich geschlossenen ITR 90-Drucksensor verbunden. Da das Staudruckrohr mit dem ITR 90-Drucksensor mit dem Vakuumsystem lediglich über die Öffnungen der Röhre verbunden ist, entspricht der Gleichgewichtsdruck im Rohr dem Gesamtdruck bzw. dem statischen Druck in der Apparatur.

5.1.1 Optimierung der Messungen der Staudrucksonde

Als erstes wurde der Staudrucksensor in das Aluflansch-System aus der Abbildung 29 eingebaut. Um einen Vergleich mit den Messergebnissen des Ionisations-Vakuummeters ziehen zu können, wurde der Staudrucksensor in einem Abstand $z = 11$ mm von der Düsen Spitze positioniert. Aufgrund der Sensorgeometrie konnte mit dem Staudrucksensor nicht genau der gleiche Abstand wie im Falle des Ionisations-Vakuummeters eingehalten werden.

Die ersten Testmessungen wurden bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar und $p_2 = 1.3 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt. Das Vorgehen bei den Messungen ist das gleiche wie bei denen mit dem Ionisations-Vakuummeter. Nach jedem Umbau wird zuerst ein 2D-Druckprofil gemessen um die Strahlmitte zu bestimmen. Während der 2D-Messung wird zuerst die y-Position fest eingestellt und an dieser Position der zugängliche Bereich der x-Koordinate abgerastert. Anschließend wird die nächste gewünschte y-Position angesteuert und wieder der zugängliche Bereich der x-Koordinate abgerastert. Während der Messungen wird der Sensor entlang der x-Koordinate abwechselnd von links nach rechts und von rechts nach links bewegt.

Das erste gemessene 2D-Druckprofil des Strahls bei 40 mbar Vordruck in einem Abstand $z = 11$ mm ist in der Abbildung 33 dargestellt. Es fällt sofort auf, dass das Druckprofil verschwommen aussieht, sodass keine genaue Bestimmung der Strahlmitte möglich ist. Die Verzerrung des Profils entlang der x-Achse scheint abwechselnd nach rechts und links bei Änderung der y-Koordinate aufzutreten. Dieses Verhalten könnte durch die wechselnde Bewegungsrichtung des Sensors bei zu kurzen Verweilzeiten erklärt werden. Da der neue Sensor eine geschlossene Bauform besitzt, wird eine bestimmte Zeit gebraucht um nach einer Verschiebung zu einem Gleichgewichtsdruck in dem Rohr zu gelangen.

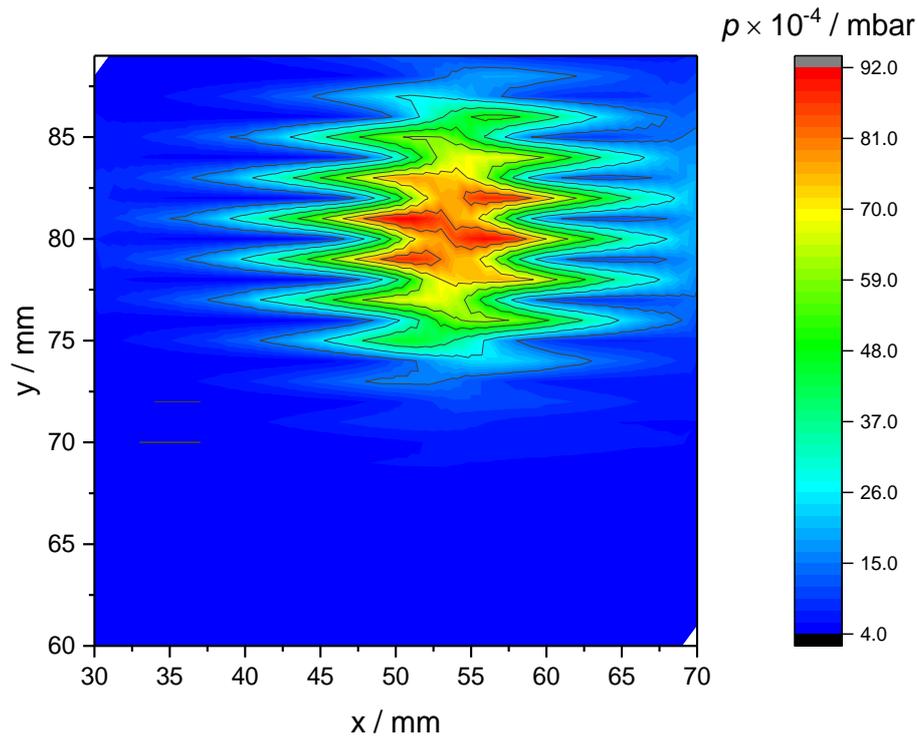


Abbildung 33: 2D-Druckprofil des Strahls des Aluflansch-Systems bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar in einem Abstand $z = 11$ mm, gemessen mit einer Staudrucksonde bei einer Verweilzeit von 3 s.

Die bis Dato bei den Messungen des Ionisations-Vakuummeters verwendete Verweilzeit $t_m = 3$ s, also die Zeit zwischen den Verschieben des Sensors und der Detektion des Werts, scheint nicht ausreichend zu sein, damit sich der Druck im Staudrucksensor dem Druck an der neuen Position anpasst. Um die Auswirkungen dieses Verhaltens auf die Genauigkeit der Messergebnisse zu testen und einen optimalen Kompromiss zwischen der Messdauer und der Qualität der gemessenen Werte zu erhalten, werden Verweilzeiten von $t_m = 3, 10$ und 60 Sekunden untersucht. Die Auswirkung der Verweilzeit auf das Druckprofil ist in der Abbildung 34 dargestellt.

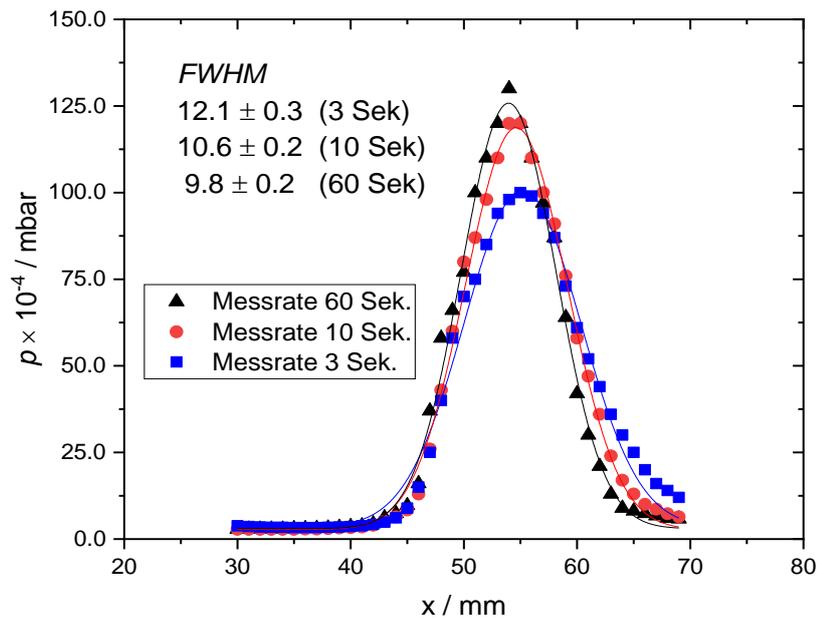


Abbildung 34: 1D-Druckprofil des Aluflansch-Systems bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar in einem Abstand $z = 11$ mm von der Düsenspitze aufgenommen bei Verweilzeiten von $t_m = 3$ (Quadrate, blau), 10 (Kreise, rot) und 60 Sekunden (Dreiecke, schwarz).

Die Änderung der Verweilzeit zeigt einen Einfluss auf die Form und die Position des detektierten Druckprofils. Mit der Erhöhung der Verweilzeit weist das Druckprofil des Strahls eine geringere Halbwertsbreite sowie eine höhere Maximalintensität auf. Eine zu geringe Verweilzeit verursacht eine bis zu 25 % niedrigere Strahlintensität und eine bis zu 20 % größere Strahlbreite. Verweilzeiten von 3 und 10 Sekunden bieten dem Sensor nicht genug Zeit, um den Druck in dem Rohr dem Druck an der neuen Position anzupassen, sodass der detektierte Druck von dem Wert an der vorherigen Position beeinflusst wird und je nach Bewegungsrichtung größer oder kleiner ausfällt. Dadurch wird die Position der Strahlmitte nach links oder rechts entlang der x-Achse verschoben und verursacht ein unsymmetrisches 2D-Druckprofil. In Abbildung 35 ist dieses Verhalten anhand des Vergleichs der Strahlprofile bei fester y-Position und der abwechselnden Bewegungsrichtungen des Sensors entlang der x-Koordinate bei Verweilzeiten von 10 und 60 Sekunden gezeigt.

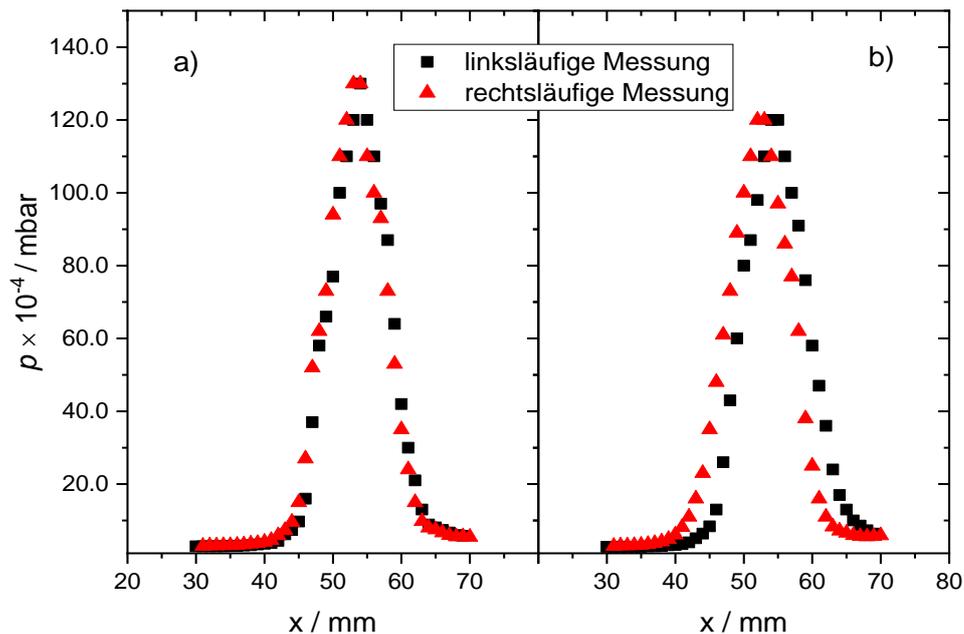


Abbildung 35: 1D-Druckprofile des Strahls einer linksläufigen (Quadrate, schwarz) und rechtsläufigen (Dreiecke, rot) Messung bei einer festen y-Position a) mit einer Verweilzeit von 60 Sekunden und b) einer Verweilzeit von 10 Sekunden.

Bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden wird die Position der Strahlmitte abhängig von der Bewegungsrichtung des Sensors um 2 mm verschoben. Bei einer Verweilzeit von 60 Sekunden sind keine signifikanten Unterschiede der detektierten Druckprofile erkennbar. In allen zukünftigen Messungen des Staudruckrohrs wird eine Verweilzeit von 60 Sekunden gewählt. Durch die Verweilzeit von 60 Sekunden benötigt das Abrastern einer 40×40 mm Fläche in 2 mm Schritten eine Gesamtmesszeit von 7 Stunden. Dazu muss noch die Zeit für die Messung der statischen Drucksonde dazu gerechnet werden. Aus diesem Grund kann das Vorgehen der Aufnahme der Messwerte des Ionisations-Vakuummeters nicht übernommen werden. Das genaue Vorgehen ist in Kapitel 5.1.2 beschrieben.

Die 1D-Druckprofile scheinen trotz der Verweilzeit von 60 Sekunden eine unsymmetrische Form des Strahlverlaufs auf der äußeren rechten Seite aufzuweisen. Dieses Verhalten ist schon in Abbildung 35 a) deutlich erkennbar. Wird der Druck als dekadischer Logarithmus aufgetragen, ist die Asymmetrie des Profils noch deutlicher erkennbar. Eine solche Auftragung ist in der Abbildung 36 dargestellt. Die Bewegungsrichtung des Sensors scheint dabei keinen Einfluss auf diese Anomalie des Profilverlaufs zu haben. Bei beiden Bewegungsrichtungen des Sensors entspricht die rechte Seite des gemessenen Druckprofils mehr dem Verlauf einer Lorenz- als einer Gauß-Funktion.

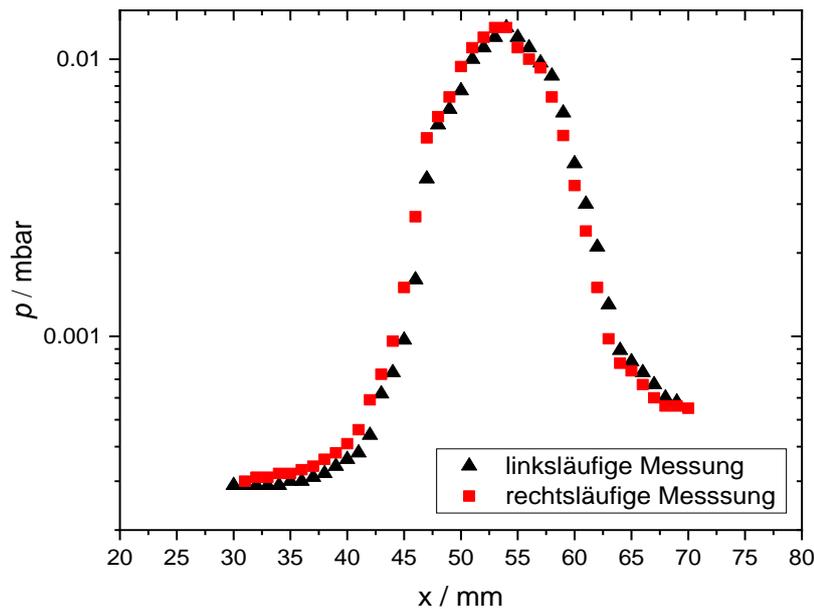


Abbildung 36: Logarithmische Auftragung der links-(Quadrate, rot) und rechtsläufig (Dreiecke, schwarz) gemessenen Druckprofile bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar in einem Abstand $z = 11$ mm mit der Verweilzeit $t_m = 60$ s

Die möglichen Gründe der Asymmetrie des Profils sind die Asymmetrie der Düse oder des Sensors. Um die Asymmetrie der Düse auszuschließen, wird der Flansch mit der eingebauten Düse 180 Grad um die eigene Achse gedreht. Im Falle einer unsymmetrischen Düse würde das gemessene Druckprofil spiegelverkehrt aussehen.

Zur Überprüfung des Einflusses der Sensorform auf die gemessene Strahlform wird ein Staudruckrohr mit einer konischen Spitze konstruiert. Alle Abmessungen des konischen Sensors entsprachen den Abmessungen des bisher verwendeten Sensors.

Das Strahlprofil wird nach jeder oben erwähnten Modifikation wie üblich vermessen, wobei darauf geachtet wird, dass die experimentellen Bedingungen bei den Messungen untereinander vergleichbar sind. Die gemessenen 1D-Druckprofile des Strahls in der Standard-Konfiguration der Messapparatur, der Apparatur mit der 180°-Drehung der Düse und bei zusätzlicher Messung mit einem konischen Staudruckrohr sind in der Abbildung 37 dargestellt. Die Messungen wurden bei einem Vordruck von $p_0 = 80$ mbar und einem Abstand von $z = 11 \pm 2$ mm aufgenommen. Da jede dieser Messungen mit einem Umbau der Apparatur verbunden war, wurde die effektive Strahlmitte bei jeder Messung neu bestimmt und die einzelnen Profile aufeinander skaliert.

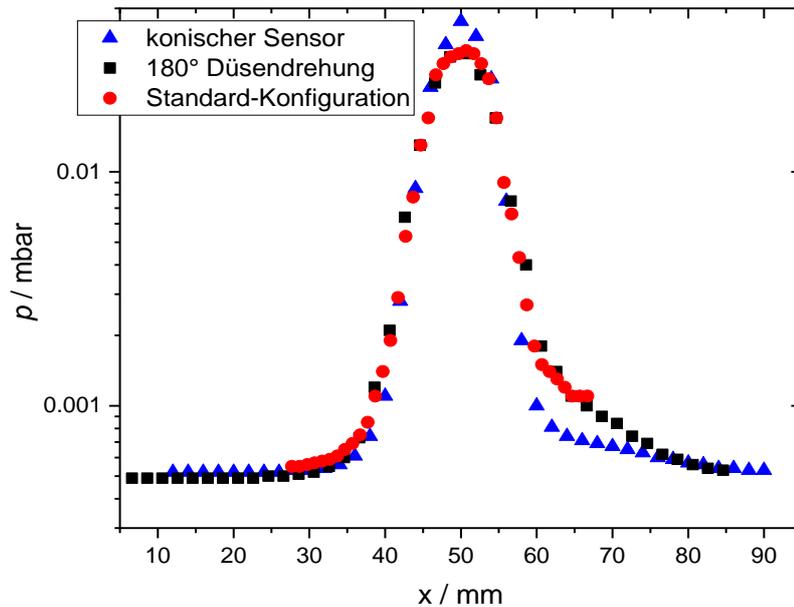


Abbildung 37: Vergleich der gemessenen Strahlprofile in der Standardkonfiguration des Aufbaus der Messapparatur (Kreise, rot), bei einer um 180° gedrehten Düse (Quadrate, schwarz) und der Messung mittels eines konischen Staudruckrohrs (Dreiecke, blau). Alle Messungen wurden bei gleichen experimentellen Einstellungen durchgeführt.

Aus der Abbildung 37 kann entnommen werden, dass die Düse nicht für die Asymmetrie des Strahls verantwortlich ist. Das Strahlprofil nach der 180°-Drehung der Düse um die eigene Achse liefert ein zu der Standard-Konfiguration identisches Profil. Die Änderung der Geometrie des Staudruckrohrs dagegen zeigt einen eindeutigen Einfluss auf das Druckprofil des Strahls. Der Grund für die scheinbare Asymmetrie des Strahls scheint somit an der Form des eingesetzten Staudruckrohrs zu liegen. Eine Erklärung dafür ist, dass Gasteilchen an der flachen Spitze des Rohrs in den Strahl gestreut werden und dadurch die laminare Strömung stören. Ist der Sensor nicht zu 100 % senkrecht zu Strömung befestigt, erfolgt die Streuung an der flachen Spitze rechts und links von der Rohröffnung nicht gleichmäßig und verursacht eine scheinbare Asymmetrie des Strahls. Wird der Sensor mit einer konischen Spitze eingesetzt, vermindert sich durch diese Streuung an der Spitze des Sensors und damit die Störung des Strahls. In Abbildung 37 ist dieser Effekt deutlich sichtbar. Durch das Einsetzen des konischen Sensors wird die Asymmetrie auf der rechten Seite deutlich vermindert, jedoch nicht vollständig behoben. Das liegt wahrscheinlich an einer leicht geneigten Position des Sensors in Richtung der Strömung. Dieses Verhalten ist durch die Bauweise der Verschiebeeinheit begründet und kann nicht

ohne großen Aufwand behoben werden, sodass eine leichte Asymmetrie des Strahls bei der Auswertung hingenommen wird.

Allgemein betrachtet liefert die Staudrucksonde eine gute Reproduzierbarkeit der Messwerte und ermöglicht damit einen besseren Vergleich der einzelnen Messreihen untereinander. Außerdem ist mit der Staudrucksonde eine Ortsauflösung von 1 mm möglich, was im Vergleich mit der Ortsauflösung des Ionisations-Vakuummeters von 10 mm eine wesentlich bessere Auflösung der Strahlprofile ermöglicht. Ein weiterer Vorteil der Staudrucksonde ist, dass der Druck direkt gemessen wird, sodass für die Berechnung eines 2D-Druckprofils keine Kalibration oder Umrechnung der Messwerte nötig ist. Dadurch entfällt die Offsetkorrektur auf den Hintergrunddruck, die bei der Auswertung manchmal zur negativen Drücken geführt hat.

5.1.2 Experimentelles Vorgehen und Datenauswertung

Die Steuerung des Messsystems und die automatische Protokollierung der Messwerte werden wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben mittels des selbst programmierten LabVIEW-Programms realisiert. Das Programm wird jedoch an den neuen Sensor angepasst. Während der Messung werden jetzt simultan die momentane Sensorposition, der Druck in der Sonde und der Druck in den Kammern detektiert. Bei allen folgenden Untersuchungen wird ein Staudruckrohr mit konischer Spitze eingesetzt.

Aufgrund der notwendigen Verweilzeit von 60 Sekunden und der daraus resultierenden Dauer der Messungen wird ein zeitsparendes Vorgehen bei den Messungen und der Auswertung festgelegt. Für die Auswertung verwertbare 2D-Druckprofile können aus zeitlichen Gründen nicht wie bislang für alle Messungen aufgenommen werden. Aus diesem Grund wird folgendes Vorgehen gewählt:

- Nach jedem Umbau wird zur Bestimmung der Strahlmitte ein 2D-Druckprofil bei einer Verweilzeit von 3 Sekunden mit einer Staudrucksonde aufgenommen.
- Danach werden einige 1D-Druckprofile in der Nähe der vermuteten Strahlmitte mit einer Verweilzeit von 60 Sekunden aufgenommen.
- Anschließend wird ein statischer Drucksensor in den gleichen Aufbau eingebaut und die Messungen des Staudrucksensors werden mit dem statischen Drucksensor wiederholt.

Aufgrund des notwendigen Umbaus der Apparatur für den Sensoraustausch muss darauf geachtet werden, dass die experimentellen Bedingungen in der Kammer bei beiden Messreihen

vergleichbar sind. Dazu zählen der Druck in der Expansionskammer p_2 und der Abstand des Sensors von der Düse z .

Dieses Vorgehen bei den Messungen bedingt auch eine neue Auswertestrategie der Messwerte. Da keine verwertbaren 2D-Druckprofile aufgenommen werden können, begrenzt sich die Auswertung auf die 1D-Druckprofile. Die Auswertung wird folgendermaßen durchgeführt:

- Das 1D-Druckprofil der Staudrucksonde aus der Strahlmitte aufgenommen mit $t_m = 60$ s wird um den dazugehörige 1D-Druckprofil der statischen Drucksonde korrigiert. Das erhaltene Druckprofil entspricht dann dem dynamischen Druck der Strömung.
- Das normierte 1D-Druckprofil der Staudrucksonde wird mit einer 1D-Gauß-Funktion angepasst. Diese liefert die Halbwertbreite $FWHM$ und die Höhe h des Peaks, die wie bei der Auswertung der Messwerte des Ionisations-Vakuummeters der Strahlbreite d_s und dem Druck in der Strahlmitte p_{mitte} entsprechen.

Bei dem Vergleich des Druckprofils des Ionisations-Vakuummeters und der Staudrucksonde muss darauf geachtet werden, dass der Staudruck nicht dem reellen Druck in dem Strahl entspricht. Der Druck in der Staudrucksonde ist zusätzlich von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig und ist deswegen höher als der reelle Druck und muss für einen Vergleich der absoluten Teilchendichte mit einem Korrekturfaktor umgerechnet werden. Wird jedoch lediglich das tendenzielle Verhalten der Druckprofile durch eine Parameteränderung betrachtet, kann dies ohne eine Umrechnung für eine Aussage über die Strahleigenschaften benutzt werden. Die Ortsauflösung des Sensors ist davon nicht betroffen, sodass ein problemloser Vergleich der Strahlbreiten erfolgen kann.

Dadurch, dass lediglich die 1D-Druckprofile aufgenommen werden geht die Information der Druckkraft auf den Strahlquerschnitt verloren. Außerdem wird wegen der langen Verweilzeit eine geringere Datenmenge aufgenommen und dementsprechend für die Anpassung verwendet, was zu Ungenauigkeiten bei der Anpassung führen könnte. Ein Vorteil des neuen Sensors ist dagegen der größere zugängliche Messbereich ($1000-10^{-7}$ mbar), der sich durch die Kombination des Pirani-Vakuummeters⁷ und des Ionisations-Vakuummeters in dem ITR 90 Drucksensor ergibt. Dadurch können auch Untersuchungen an einer Campargue-Quelle mit einem hohen Umgebungsdruck ($p > 10^{-2}$ mbar) durchgeführt werden.

⁷ Das Pirani-Vakuummeter ist ein Wärmeleitungs-Vakuummeter für die Messung von Feinvakuum, das auf dem Prinzip der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung von Gasen basiert [73].

5.2 Charakterisierung des Strahls erzeugt durch das Aluflansch-System mittels eines Staudrucksensors

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Messungen mit dem Staudruckrohr nach dem in dem Kapitel 5.1.2 bestimmten Vorgehen durchgeführt. Als erstes wurden Untersuchungen des Strahls erzeugt durch das Aluflansch-System durchgeführt und mit den Ergebnissen der Ionisations-Vakuummeter-Messungen verglichen. Des Weiteren wurde der Verlauf des Strahls in der kompletten Expansionskammer untersucht, indem Druckprofile bei verschiedenen Abständen von $z = 11, 24$ und 105 mm von der Düsen Spitze aufgenommen wurden. Anschließend wurde der Einfluss des Vordrucks auf das Strahlprofil untersucht. Dabei wurden zusätzlich die Drücke der Zwischenkammer variiert, um so einen Strahl umgeben von Schockstrukturen und einen frei expandierenden Strahl beobachten zu können.

5.2.1 Vergleich der Druckprofile des Strahls erhalten mittels des Ionisations-Vakuummeters und der Staudrucksonde

Mittels der Staudrucksonde wurde das Strahlprofil des Aluflansch-Systems bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar in einem Abstand $z = 11$ mm von der Düsen Spitze untersucht. Die normierten 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte, gemessen mit der Staudrucksonde ($z = 11$ mm) und mit dem Ionisations-Vakuummeter ($z = 14$ mm), sind vergleichend in Abbildung 38 zusammen dargestellt.

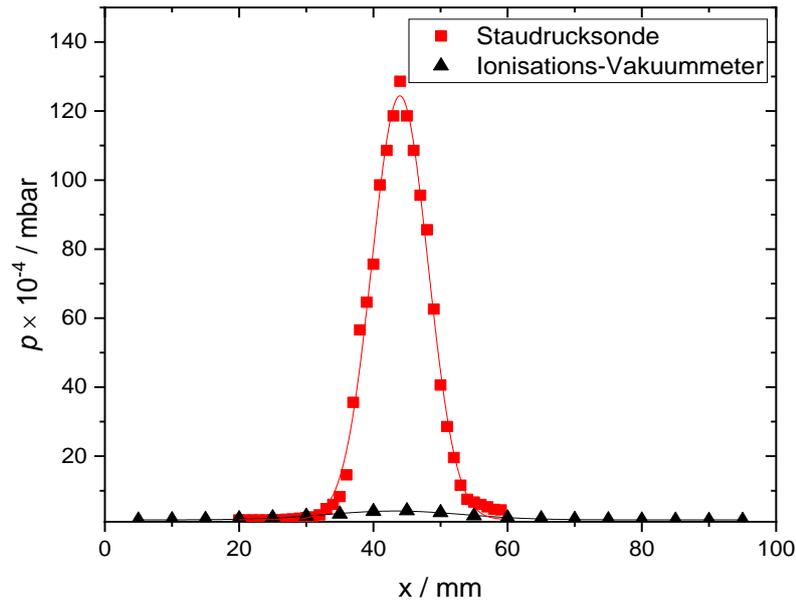


Abbildung 38: 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte des Strahls des Aluflansch-Systems, die bei $p_0 = 40$ mbar mittels des Ionisations-Vakuummeters ($z = 14$ mm) (Dreiecke, schwarz) und der Staudrucksonde ($z = 11$ mm) (Quadrate, rot) gemessen wurden.

In Abbildung 38 ist auf den ersten Blick ein Intensitätsunterschied zwischen den beiden Profilen zu erkennen. Dieser war, wie schon in Kapitel 5.1.2 erklärt, aufgrund des unterschiedlichen Funktionsprinzips der Sensoren zu erwarten. Die Strömungsgeschwindigkeit trägt bei dem Staudrucksensor zu der Erhöhung des tatsächlichen Drucks, während die schlechte Ortsauflösung von 10 mm bei dem Ionisation-Vakuummeter die maximale Strahlintensität herabsetzt. Zusätzlich tragen die unterschiedlichen Abstände z von der Düse zum Intensitätsunterschied bei. Bei dem Vergleich der experimentell bestimmten Parameter des Strahls für die beiden Sensoren (Tabelle 20) fällt auf, dass die mittels des Ionisations-Vakuummeters bestimmte Strahlbreite von $d_{St} = 32.8$ mm etwa drei Mal so hoch wie die mittels des Staudrucksensors bestimmte Strahlbreite von $d_{St} = 9.8$ mm ist. Eine Berechnung der theoretischen Strahlbreite ist für einen Aufbau ohne Skimmer nicht möglich, sodass kein Vergleich mit den theoretisch erwarteten Werten durchgeführt werden kann. Mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, dass die Ortsauflösung durch die Staudrucksonde wesentlich höher als die des Ionisations-Vakuummeters ist.

Tabelle 20: Die experimentell bestimmten Halbwertsbreiten $FWHM$ und der Druck in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ des Strahls des Auflansch-Systems bei $p_0 = 40$ mbar gemessen mittels zwei unterschiedlicher Sensoren (Ionisations-Vakuummeter und Staudrucksonde) sowie das Integral A der Profile.

	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	$A / \text{mbar} \cdot \text{mm}$
Ionisations-Vakuummeter	32.8 ± 0.4	$(2.27 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$	$7.63 \cdot 10^{-3}$
Staudrucksonde	9.8 ± 0.2	$(1.22 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	0.128

Anhand der Ergebnisse aus dem Kapitel 4 wurde angenommen, dass die Abweichung von den theoretisch erwarteten Werten des mittels des Ionisations-Vakuummeters wiedergegebenen Strahlprofils mitunter von der schlechten örtlichen Auflösung herrührt, die absolute Teilchendichte jedoch in guter Näherung wiedergibt.

Unter der Annahme, dass die tatsächliche Strahlbreite von der Staudrucksonde, die eine Ortsauflösung von 1mm hat, richtig wiedergegeben wird, kann dann die Korrektur des Druckprofils des Ionisationsvakuummeters erfolgen. Die Druckprofile aufgenommen mit den beiden Sensoren, sowie das berechnete Profil sind in Abbildung 39 dargestellt.

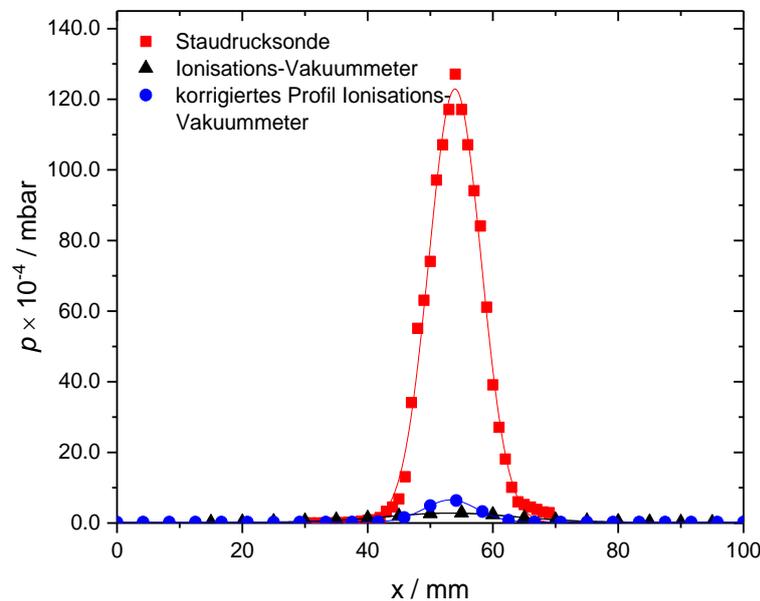


Abbildung 39: 1D-Druckprofile aus der Strahlmitte des Strahls des Auflansch-Systems, die bei $p_0 = 40$ mbar mittels des Ionisations-Vakuummeters ($z = 14$ mm) (Dreiecke, schwarz) und der Staudrucksonde ($z = 11$ mm) (Quadrate, rot) gemessen wurden sowie das korrigierte Profil des Ionisations-Vakuummeters (Kreise, blau).

Die Umrechnung liefert eine höhere Intensität des Profils in der Strahlmitte, die sich immer noch stark von dem Profil der Staudrucksonde unterscheidet. Eine Umrechnung würde für den Druck der Staudrucksonde einen Faktor von 0.052 implizieren.

Tabelle 21: Die angenommene Strahlbreite d_{St} und der daraus berechnete Druck in der Strahlmitte $p_{k,mitte}$ des Strahls des Aluflansch-Systems bei $p_0 = 40$ mbar des Druckprofils des Ionisations-Vakuummeters sowie der theoretisch berechnete Wert des Druck in der Strahlmitte p_{mitte} .

$z = 11$ mm	d_{St} / mm	p / mbar
Ionisations-Vakuummeter korrigiert	9.8	$6.29 \cdot 10^{-4}$ ($p_{k,mitte}$)
Theoretischer Wert	/	$3.03 \cdot 10^{-2}$ (p_{mitte})

Der korrigierte Werte des Drucks in der Strahlmitte des Druckprofils der Staudrucksonde unterscheidet sich immer noch um 2 Größenordnungen von dem theoretischen Wert (Tabelle 21). Es existiert eine Reihe von Gründen, mit der die Abweichung vom theoretischen Wert begründet werden kann. Zum einen muss beachtet werden, dass die Größe z experimentell bestimmt und damit fehlerbehaftet ist. Es wird, wie in Kapitel 3.2.5 bestimmt, eine Ungenauigkeit von $\Delta z = \pm 2$ mm angenommen. Unter dieser Voraussetzung ist ein Vergleich mit den theoretischen Werten bei $z = 11$ mm nicht zwangsweise korrekt. Der theoretische Wert für den Druck in der Strahlmitte bei $z = 13$ mm beträgt $p_{mitte} = 2.16 \cdot 10^{-2}$ mbar. Außerdem muss beachtet werden, dass der für die Berechnung verwendete geometrische Düsendurchmesser aufgrund der Grenzschichten nicht zwangsläufig dem effektivem Düsendurchmesser entspricht [19]. Der effektive Düsendurchmesser d_{eff} ist proportional zu der Reynolds-Zahl Re und dem geometrischen Düsendurchmesser d und kann nach Beijerinck und Verster [19] folgendermaßen berechnet werden:

$$d_{eff} = d(1 - cRe^{-\frac{1}{2}}) \quad (5.1)$$

Die Konstante c hat nach der Kontinuumstheorie einen Wert von etwa 0.5 [19]. Die Reynolds-Zahl kann über die Knudsen-Zahl Kn des Reservoirs als

$$Re = \left(\sqrt{\pi} \frac{16}{5} \right) f(\gamma) Kn^{-1} \quad (5.2)$$

ausgedrückt werden. Der mittels Gleichung (5.1) berechnete effektive Düsendurchmesser bei $p_0 = 40$ mbar entspricht $d_{eff} = 389$ μm . Bei dem Abstand $z = 13$ mm von der Düse würde der effektive Düsendurchmesser einen theoretischen Druck in der Strahlmitte von

$p_{mitte} = 2.04 \cdot 10^{-2}$ mbar ergeben. Die Berücksichtigung dieser Fehlerquellen erklärt trotzdem nicht eine Abweichung von zwei Größenordnungen. Da die Berechnung des Drucks in der Strahlmitte unter der Annahme gemacht worden ist, dass das Ionisations-Vakuummeter die Teilchendichte im Strahl korrekt bestimmt, könnte ein Fehler der Messwerte des Ionisations-Vakuummeters der Grund für die Abweichung sein. In diesem Fall würde der Umrechnungsfaktor für den Druck der Staudrucksonde ebenfalls fehlerbehaftet sein.

Beim Vergleich der beiden Sensoren untereinander kann eindeutig gesagt werden, dass die Staudrucksonde eine bessere Ortsauflösung als das Ionisations-Vakuummeter ermöglicht. Mit der Staudrucksonde kann zwar nicht ohne weitere aufwendige Kalibrierung eine Aussage über die Gesamtteilchenzahl im Strahl getätigt werden, die tendenzielle Beschreibung der Strahleigenschaften und die genaue Ortsauflösung kann jedoch getätigt werden.

Für eine Einschätzung der Qualität der Staudrucksonde als ein Mittel zur Molekularstrahluntersuchung wurden weitere Untersuchungen, die in nächsten Kapiteln folgen, durchgeführt.

5.2.2 Untersuchungen des Strahlverlaufs entlang der Expansionskammer des Aluflansch-Systems mittels der Staudrucksonde

Zur weiteren Untersuchung der Staudrucksonde als ein Mittel zur Molekularstrahlcharakterisierung wurde der Strahlverlauf, wie bei den Messungen mit dem Ionisations-Vakuummeter (Kapitel 4.1.1), entlang der Expansionsrichtung untersucht. Es wurden Druckprofile bei $z = 11$, 24 und 105 mm (Abbildung 40) untersucht.

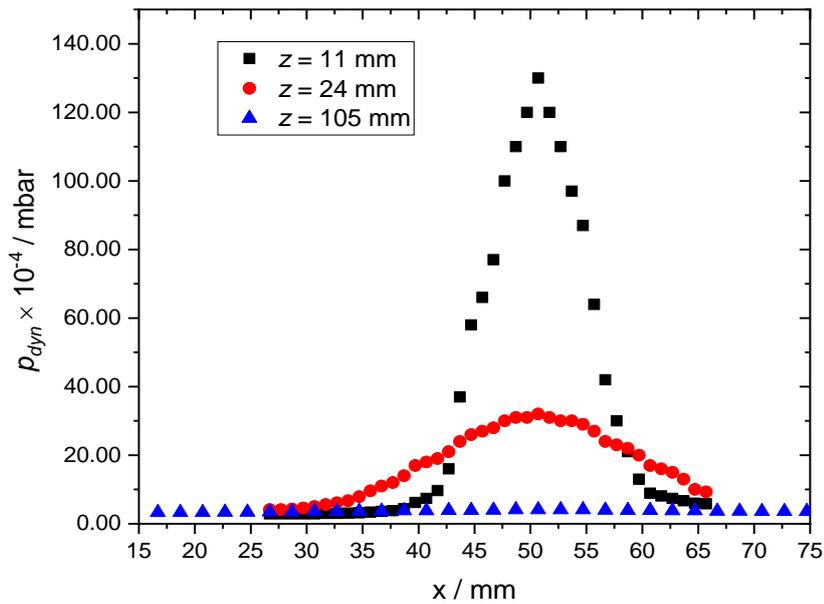


Abbildung 40: Die normierten 1D-Druckprofile des Strahls des Aluflansch-Systems bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar und den Abständen zur Düse $z = 11$ (Quadrate, schwarz), 24 (Kreise, rot) und 105 mm (Dreiecke, blau).

Wie erwartet wird eine Abnahme des Drucks in der Strahlmitte mit wachsendem Abstand z beobachtet. Das Druckprofil des Strahls bei $z = 105$ mm unterscheidet sich noch kaum von dem Hintergrunddruck. Die experimentell bestimmten Halbwertsbreiten der Druckprofile $FWHM$ (Tabelle 22) spiegeln die erwartete Aufweitung des Strahls wider. Wird mithilfe der bestimmten Halbwertsbreiten nach Gleichung (4.1) der Öffnungswinkel des Strahls bestimmt, stimmen diese für die Druckprofile des Strahls bei $z = 11$ mm (24.0°) und 24 mm (23.1°), unter Berücksichtigung der Fehler von $FWHM$ und z , gut überein. Unter der Annahme eines Strahlöffnungswinkels α von 23.5° weicht der berechnete Öffnungswinkel des Strahlprofils bei $z = 105$ mm (9.5°) deutlich von diesem Wert ab. Da sich der Strahlöffnungswinkel bei einer korrekten Beschreibung des Strahlverlaufs nicht ändert, wird vermutet, dass das gemessene Strahlprofil bei $z = 105$ mm stark fehlerbehaftet ist. Aus diesem Grund wird dieses in der weiteren Diskussion nicht mitberücksichtigt.

Tabelle 22: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$ und des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mittle}$ der 1D-Druckprofile des Aluflansch-Systems sowie der theoretisch berechnete Strahlöffnungswinkel α und der Druck in der Strahlmitte p_{mitte} bei $p_0 = 40$ mbar zusammengefasst für den jeweiligen Abstand von der Düse z .

z / mm	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mittle} / \text{mbar}$	$\alpha / ^\circ$	p_{mitte} / mbar
11	9.8 ± 0.2	$(1.22 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	24.0 ± 2	$2.82 \cdot 10^{-2}$
24	20.5 ± 0.3	$(2.83 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	23.1 ± 2	$5.83 \cdot 10^{-3}$
105	35.2 ± 2.2	$(7.86 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	9.5 ± 2	$3.01 \cdot 10^{-4}$

Da ein direkter Vergleich der Drücke in der Strahlmitte aufgrund der Messmethode nicht erlaubt ist, wird die tendenzielle Entwicklung des Drucks in der Kammer betrachtet. Es fällt auf, dass der Druck in Abhängigkeit von z um fast den gleichen Faktor, wie bei den theoretischen Werten, sinkt. Der Theorie nach wird erwartet, dass der Druck in der Strahlmitte bei der Änderung des Abstands z von 11 auf 24 mm um einen Faktor von 4.8 sinkt. Bei den experimentell bestimmten Werten wird eine Abnahme des Werts um einen Faktor von 4.3 beobachtet. Diese Abweichung kann der unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.2.1 diskutierten Fehlerquellen als akzeptabel angenommen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Staudrucksonde den Strahlverlauf des Aluflansch-Systems bei kurzen Distanzen von der Düse gut beschreibt. Bei größeren Abständen zu der Düse ist jedoch die Sensitivität des Sensors nicht ausreichend, um diesen korrekt wiederzugeben.

5.2.3 Untersuchung des Einflusses des Vordrucks auf das Strahlprofil des Aluflansch-Systems mittels der Staudrucksonde

Um den Einfluss des Vordrucks auf das Profil des Strahls zu untersuchen, wurde der Vordruck variiert. Es wurden Vordrücke zwischen 40 und 300 mbar eingestellt, wobei der Druck in der Expansionskammer zwischen 0.1 und 10^{-4} mbar liegt. Die experimentellen Einstellungen und die daraus resultierenden strömungsbeschreibenden Größen sind in Tabelle 23 aufgeführt. Bei einem Druck in der Expansionskammer größer als 10^{-2} mbar, wird davon ausgegangen, dass sich innerhalb der Dimensionen der Apparatur Schockstrukturen ausbilden, die den Strahl effektiv beeinflussen. Der Strahl wird somit an den Seiten vom *Barrel-Shock* und entlang der Expansionsrichtung von der *Machscheibe* begrenzt. Hinter der *Machscheibe* entspricht der Druck dem Hintergrunddruck der Kammer [18,64,69]. Ist der Druck in der Expansionskammer

kleiner als 10^{-2} mbar wird angenommen, dass sich der Strahl weit über die *Machscheibe* hinaus frei ausbreiten kann ohne von den Schockstrukturen begrenzt zu werden und sich allmählich dem Hintergrunddruck anpasst [29,64].

Tabelle 23: Die Knudsen-Zahl Kn , der Druck der Expansionskammer p_2 in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 , das Druckverhältnis dieser beiden Drücke p_0/p_2 für das Aluflansch-System sowie die Position der *Machscheibe* x_m bei dem Betrieb des Systems als Campargue-Quelle (Camp).

p_0 / mbar	p_2 / mbar	Kn	p_0/p_2 / mbar	x_m / mm
40	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^5$	-
80	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^5$	-
120	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^5$	-
120 (Camp)	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^3$	24
300 (Camp)	0.1	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^3$	15

Tabelle 23 kann entnommen werden, dass bei allen Untersuchungen des Strahls im Aluflansch-System die experimentellen Bedingungen die theoretischen Voraussetzungen zur Ausbildung eines Molekularstrahls erfüllen.

Die 1D-Druckprofile des Strahls des Aluflansch-Systems im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle bei $z = 11$ mm und bei unterschiedlichen Vordrücken $p_0 = 40, 80$ und 120 mbar sind in Abbildung 41 dargestellt. Bei der Erhöhung des Vordrucks wird nach der Theorie ein Anstieg der Strahlintensität erwartet. Bis jetzt wurde immer angenommen, dass bei einer Verdopplung des Vordrucks eine Verdopplung des Drucks in der Strahlmitte vorliegt. Diese Überlegung ist zwar nach Gleichung (3.4) richtig, dabei wird jedoch nicht der effektive Radius der Düse berücksichtigt, der ebenfalls von dem Vordruck abhängt (Gleichung (5.1)). Zusätzlich muss bei dem Vergleich der Druckprofile die Form und das Funktionsprinzip der neuen Sonde berücksichtigt werden. Der Einfluss des Vordrucks auf das Strahlprofil muss also zukünftig genauer betrachtet werden.

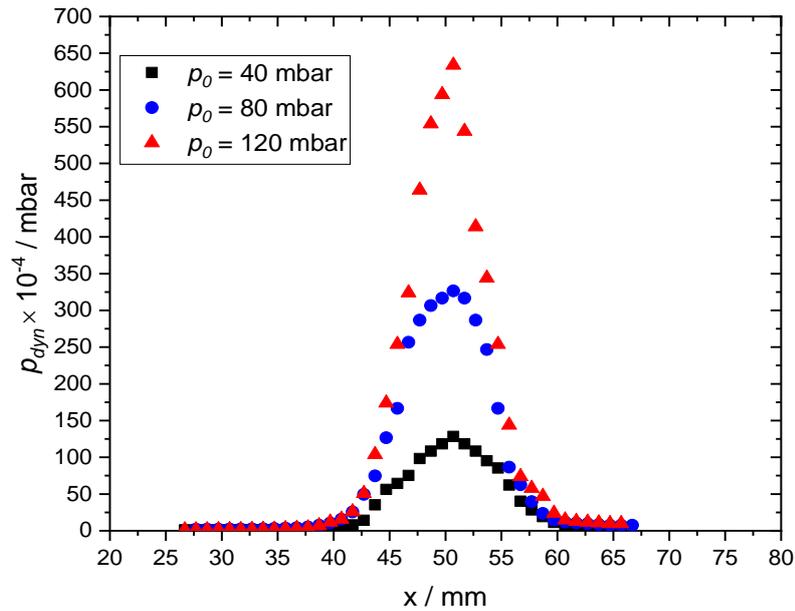


Abbildung 41: Vergleich der normierten 1D-Druckprofile des Strahls des Aluflansch-Systems im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle bei $z = 11$ mm für verschiedene Vordrücke $p_0 = 40$ (Quadrate, schwarz), 80 (Kreise, blau) und 120 mbar (Dreiecke, rot).

Die Änderung des Vordrucks scheint optisch keinen signifikanten Einfluss auf die Strahlbreite zu haben. Dafür ist wie erwartet eine deutliche Änderung der Strahlintensität sichtbar. Die experimentell bestimmten Strahlparameter (Halbwertsbreite $FWHM$ und Druck in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$) nach der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Auswertung und der theoretisch berechnete Druck in der Strahlmitte p_{mitte} sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$ und des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ der 1D-Druckprofile des Aluflansch-Systems sowie der theoretisch berechnete Druck in der Strahlmitte p_{mitte} bei $z = 11$ mm zusammengefasst für den jeweiligen Vordruck p_0 .

p / mbar	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	p_{mitte} / mbar	Abweichung $p_{mitte} / \%$
40	9.8 ± 0.2	$(1.22 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	$2.82 \cdot 10^{-2}$	56
80	8.8 ± 0.2	$(3.38 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$	$5.82 \cdot 10^{-2}$	42
120	7.7 ± 0.1	$(6.01 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$	$8.79 \cdot 10^{-2}$	31

Mit Verdopplung bzw. Verdreifachung des Vordrucks wird eine bis zu 20 % geringere experimentell bestimmte Halbwertsbreite des Strahls $FWHM$ als bei dem Vordruck von 40 mbar beobachtet. Der experimentell bestimmte Druck in der Strahlmitte $p_{exp,mittle}$ steigt bei der Änderung des Vordrucks von 40 auf 80 mbar um das 2.5-Fache des ursprünglichen Werts. Bei der Änderung des Vordrucks auf 120 mbar entspricht der experimentell bestimmte Wert dem 5-Fachen des Drucks in der Strahlmitte bei $p_0 = 40$ mbar. Bei dem Vergleich der experimentell bestimmten Drücke in der Strahlmitte mit den theoretisch erwarteten Werten fällt auf, dass sich mit steigendem Vordruck der experimentell bestimmte Wert zunehmend dem theoretisch erwarteten Wert annähert. Bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar entspricht die Abweichung vom theoretischen Wert 56 %. Bei der Erhöhung des Vordrucks auf 80 mbar beträgt die Abweichung vom theoretischen Wert lediglich 42 % und bei einem Vordruck von 120 mbar nur noch 31 %. Da bei der Berechnung der theoretischen Werte der effektive Düsenradius berücksichtigt wurde, wird erwartet, dass die Abweichung des experimentell bestimmten Werts vom theoretischen Druck in der Strahlmitte konstant mit der Erhöhung des Vordrucks sein sollte. Dieses Verhalten wird jedoch nicht beobachtet. Eine Erklärung für unterschiedlich große Abweichungen von den theoretischen Werten könnte die Betriebsart des ITR 90 Drucksensors liefern. Das Umschalten zwischen dem Pirani-Vakuummeter und dem Ionisations-Vakuummeter als Druckdetektor erfolgt bei $2.4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Dies bedeutet, dass bei der Messung des Druckprofils des Strahls bei $p_0 = 40$ mbar lediglich das Ionisations-Vakuummeter als Sensor fungiert. Bei der Detektion der beiden anderen Druckprofile wird während der Messung zwischen dem Pirani-Vakuummeter und dem Ionisations-Vakuummeter hin und her geschaltet. Der Wechsel zwischen diesen beiden Detektionsmethoden des Drucks könnte der Grund für die ungleichmäßige Abweichung der experimentell bestimmten Messwerte von dem theoretischen Wert sein.

Bei der Betrachtung des Strahls des Aluflansch-Systems im Betrieb als Campargue-Quelle müssen bei der Interpretation der Ergebnisse die Schockstrukturen des Strahls beachtet werden. In Abbildung 42 sind die 1D-Druckprofile des Strahls des Aluflansch-Systems im Betrieb als Campargue-Quelle bei $z = 11$ und 24 mm für $p_0 = 120$ und 300 mbar abgebildet. Tabelle 23 kann entnommen werden, dass sich die *Machscheibe* des Strahls bei $p_0 = 120$ mbar in einem Abstand von 24 mm von der Düse befindet. Der Theorie nach liegt also das gemessene Druckprofil bei $z = 24$ mm an der Grenze zu dem Bereich der *Machscheibe*. Bei einem Vordruck von $p_0 = 300$ mbar ist die *Machscheibe* 15 mm von der Düsen Spitze entfernt, sodass bei $z = 24$ mm die Messung hinter der *Machscheibe* erfolgt und der gemessene Druck dem Hintergrunddruck in der Kammer entsprechen sollte [18,29,88].

Der Durchmesser der *Barrel-Shocks* bzw. der *Machscheibe* d_M ist für $p_0/p_2 = 10^3$ [64,88] als

$$d_M = 0.48x_M \quad (5.3)$$

definiert.

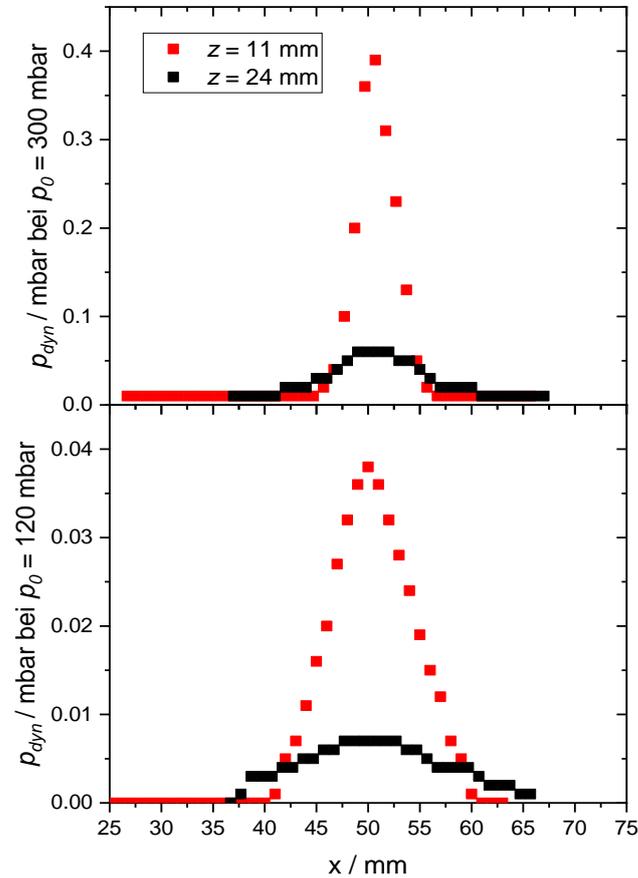


Abbildung 42: Die normierten 1D-Druckprofile des Strahls einer Campargue-Quelle des Aluflansch-Systems für zwei Vordrücke $p_0 = 120$ (unten) und 300 mbar (oben) bei Abständen zur Düse von $z = 11$ (rot) und 24 mm (schwarz).

Werden die Druckprofile des Strahls des Aluflansch-Systems bei $p_0 = 300$ mbar betrachtet (Abbildung 42, oben), fällt auf, dass bei einem Abstand von $z = 24$ mm immer noch ein Gauß-Verlauf des Druckprofils sichtbar ist. Dieses Verhalten ist überraschend, da sich der Sensor in diesem Abstand bei dem Betrieb als Campargue-Quelle hinter der *Machscheibe* befindet und somit der gemessene Druck dem Hintergrunddruck entsprechen sollte. Bei hohem Druck in der Expansionskammer könnte das beobachtete Druckprofil bei $z = 24$ mm durch Verdichtungsstöße mit den Gasteilchen der Expansionskammer zustande kommen. Bei dem Vergleich des experimentell bestimmten Drucks in der Strahlmitte mit dem theoretisch berechneten Wert ($2.27 \cdot 10^{-1}$ mbar) fällt auf, dass dieser entgegen des bis jetzt beobachteten Verhaltens den theo-

retischen Wert übersteigt. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die Formel für die theoretische Berechnung des Drucks aus der Strahlmitte nach Ashkenas und Sherman [64] für den Druckverlauf einer flachen Lochblende als Düse aufgestellt wurde. Spätere Ergebnisse haben jedoch gezeigt, dass die Düsenform entscheidend für den Verlauf der Teilchendichte in der Strahlmitte mit der Entfernung von der Düse ist [83,91]. Untersuchungen haben belegt, dass konische Düsen schon nach wenigen Düsendurchmessern ($d/z > 3$) eine höhere Teilchendichte in der Strahlmitte als flache Lochblenden aufweisen. In dieser Arbeit wurden bei allen Messungen konische Düsen verwendet. Die Messwerte haben jedoch bis jetzt immer zu einem kleineren Druck in der Strahlmitte als nach Gleichung (3.5) berechnet geführt. Dies kann damit erklärt werden, dass der positive Effekt der konischen Düse auf die Teilchendichte ab einem bestimmten Vordruck die oben erwähnten Verlustprozesse der Strahlintensität überwiegt und somit der gemessene Druck in der Strahlmitte den erwarteten Wert übersteigt. Die Höhe des Druckanstiegs in der Strahlmitte wird von dem Vordruck und dem Öffnungswinkel der Düse bestimmt [83]. Bis jetzt existiert jedoch keine Gleichung zur Beschreibung des Verlaufs des Drucks in der Strahlmitte in Abhängigkeit von der Entfernung z für konische Düsen. Deswegen wird trotz dieser Beobachtung der Vergleich der Messwerte mit dem nach Gleichung (3.5) berechneten Druck weiterhin als sinnvoller Richtwert benutzt.

Tabelle 25: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$ und des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ der 1D-Druckprofile des Aluflansch-Systems im Betrieb als Campargue-Quelle bei $z = 11$ und 24 mm für den jeweiligen Vordruck p_0 .

p_0 / mbar	$z = 11 \text{ mm}$		$z = 24 \text{ mm}$	
	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$
120	9.6 ± 0.1	$(3.60 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	17.7 ± 0.5	$(7.01 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
300	4.3 ± 0.1	$(3.77 \pm 0.05) \cdot 10^{-1}$	9.3 ± 0.4	$(5.08 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$

Die experimentell bestimmte Breite des Strahls bei $p_0 = 300$ mbar und bei $z = 11$ mm beträgt $d_{St} = 4.3$ mm (Tabelle 25). Unter der Betrachtung der Breite der *Barrel-Shocks* (Gleichung (5.3)) ist dieser Wert realistisch.

Der Strahl bei $p_0 = 120$ mbar entspricht mehr dem nach der Theorie erwarteten Verhalten. Der experimentell bestimmte Druck in der Strahlmitte von $p_{exp,mitte} = 3.6 \cdot 10^{-2}$ mbar liegt aufgrund der Streuung der Hintergrund- und Strahlteilchen an der Sensorspitze unterhalb des theoretisch

erwarteten Werts von $p_{mitte} = 8.79 \cdot 10^{-2}$ mbar. Die Strahlbreite von 9.6 mm ist unter der Betrachtung der Breite der *Barrel-Shocks* ($d_M = 11.5$ mm) ebenfalls realistisch. Das Gauß-Strahlprofil bei $z = 24$ mm liegt knapp auf der erwarteten Grenze zur *Machscheibe* (Tabelle 23).

Es wird erwartet, dass an dieser Stelle noch ein Druckprofil des Strahls vorhanden ist, dieses sich jedoch aufgrund der Nähe der *Machscheibe* von dem theoretisch erwarteten Profil unterscheidet. Dies ist an der zu hohen Halbwertsbreite im Vergleich zu den Ausmaßen der Schockstruktur zu erkennen.

Wird das Druckprofil des Strahls des Aluflanschs-Systems bei $p_0 = 120$ mbar im Betrieb als Campargue-Quelle mit dem Druckprofil des Strahls der Anderson-Fenn-Quelle verglichen (Abbildung 43), spiegeln die Ergebnisse die oben diskutierte Problematik der Staudrucksonde wider.

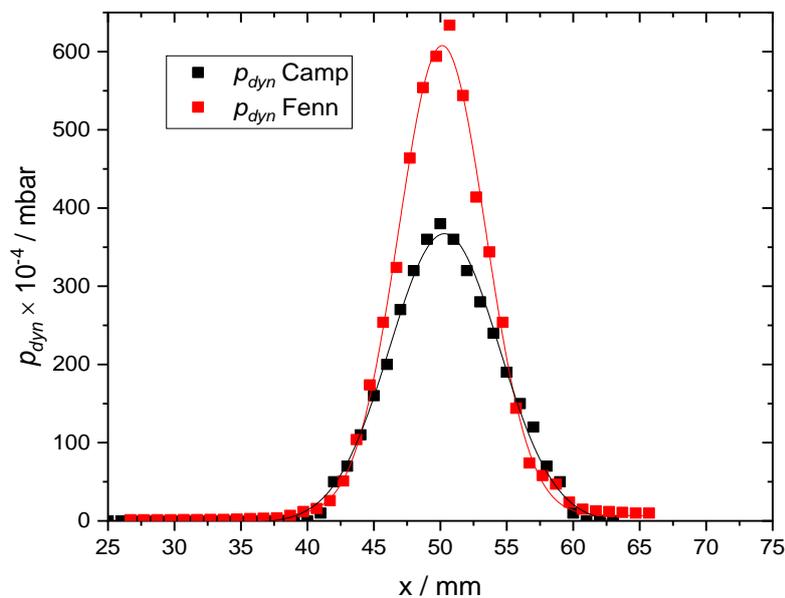


Abbildung 43: Vergleich der normierten 1D-Druckprofile des Strahls des Aluflanschs-Systems einer Campargue-Quelle (schwarz) und einer Anderson-Fenn-Quelle (rot) bei einem Vordruck von $p_0 = 120$ mbar in einem Abstand $z = 11$ mm.

Theoretisch ist die Strahlintensität lediglich von den Bedingungen im Reservoir abhängig, sodass in beiden Betriebsmodi des Molekularstrahls bei gleichem Abstand von der Düse die gemessene Strahlintensität gleich sein muss. Die Strahlintensität der Campargue-Quelle fällt jedoch geringer aus als die Strahlintensität der Anderson-Fenn-Quelle. Diese Beobachtung zeigt, dass die Staudrucksonde als invasive Messtechnik Einfluss auf die gemessene Strahlintensität

hat. Der höhere Hintergrunddruck p_2 führt zu vermehrter Streuung der Gasteilchen an der Sensorspitze, die die Strahlintensität um 38 % herabsetzt. Die um 20 % größere Halbwertsbreite des Strahls der Campargue-Quelle kann ebenfalls durch die vermehrte Streuung an der Sensorspitze erklärt werden.

5.2.4 Untersuchungen des Einflusses der Düsengeometrie auf das Strahlprofil des Aluflansch-Systems mittels der Staudrucksonde

Da zahlreiche Untersuchungen gezeigt haben, dass die Form der Düse die Strahlgeometrie und die Strahlintensität beeinflusst [83,92,93], und die Ergebnisse der Untersuchung des Molekularstrahls bei $p_0 = 300$ mbar auch darauf hindeuten, erfolgte eine Überprüfung dieses Verhaltens. Dafür wurde zusätzlich zu der konischen Düse eine Lochblende als Strahlquelle untersucht. Das wurde realisiert, indem der Aluflansch mit der flachen Seite der Düse in Richtung der Expansionskammer eingebaut wurde. Dadurch wurde die Geometrie der Düse in Expansionsrichtung des Strahls verändert, während der Durchmesser der Düsenöffnung gleich blieb. Da die Positionierung des Sensors entlang der z -Achse einen Fehler von $\Delta z = \pm 2$ mm aufweist, wurden für eine gute Vergleichbarkeit der Strahlprofile untereinander die 1D-Strahlprofile des Lochblenden-Aufbaus vor und hinter der z -Position des 1D-Druckprofils der konischen Düse untersucht. Dadurch kann gewährleistet werden, dass das Ergebnis des Vergleichs zwischen den beiden Aufbauten eindeutig ist. Ergebnisse von Even [83] haben gezeigt, dass die Verwendung einer konischen Düse zu einem langsameren Abfall der Strahlintensität mit wachsendem Abstand zur Düse z führt. In diesem Fall muss das Strahlprofil der Lochblende bei gleichem Abstand eine geringere Strahlintensität als der Strahl einer konischen Düse aufweisen. Der Vergleich der Druckprofile dieser beiden Düsen bei einem Vordruck von $p_0 = 120$ mbar und einem Abstand $z = 11$ mm für die konische Düse und $z = 9$ und 11 mm für die Lochblende sind in Abbildung 44 dargestellt.

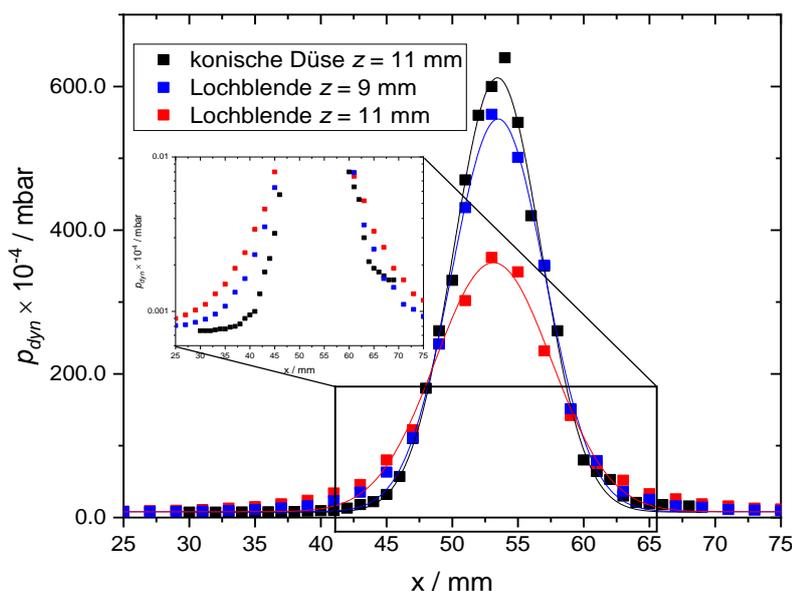


Abbildung 44: Vergleich der 1D-Druckprofile des Strahls des Aluflansch-Systems erzeugt durch eine konische Düse bei $p_0 = 120$ mbar und $z = 11$ mm (schwarz) und durch eine Lochblende bei $p_0 = 120$ mbar und $z = 9$ (blau) und 11 mm (rot).

Die von der Staudrucksonde detektierten 1D-Druckprofile des Strahls der Lochblende und der konischen Düse (Abbildung 44) zeigen eindeutige Unterschiede in ihrem Verlauf. Sowohl bei einem Abstand von $z = 11$ mm (Abweichung von 43 %) als auch bei einem Abstand von $z = 9$ mm (Abweichung von 4.5 %) hat das Druckprofil der Lochblende eine geringe Strahlintensität als das Druckprofil der konischen Düse. Außerdem zeigt die Vergrößerung des unteren Bereichs der Druckprofile eine Verbreiterung des Strahls entlang der x-Achse. Die Strahlbreite der Lochblende zeigt bei $z = 11$ mm ($d_{St} = 10.2$ mm) eine Abweichung von 32 % und bei $z = 9$ mm ($d_{St} = 8.3$ mm) eine Abweichung von 8 % von der Strahlbreite der konischen Düse ($d_{St} = 7.7$ mm). Dieses Ergebnis bestätigt Evens Aussage [83], dass die konische Düse einen schmaleren Strahl mit höherer Intensität generiert und zeigt zusätzlich die gute räumliche Auflösung der Staudrucksonde bei Molekularstrahluntersuchungen.

Die Untersuchungen des Strahls mittels der Staudrucksonde zeigen, dass die Staudrucksonde eine sehr gute Ortsauflösung des Druckprofils ermöglicht. Die experimentell bestimmten Werte des Drucks in der Strahlmitte und der Strahlbreite zeigen für unterschiedliche Messreihen in sich ein konsistentes Verhalten. Mit diesem Aufbau des Detektors scheinen zwar die Messungen der absoluten Werte schwierig, der Nachweis des Molekularstrahls und die tendenzielle Charakterisierung jedoch als sehr gut realisierbar.

5.3 Untersuchungen des Strahls eines Düse-Skimmer-MB-Systems mittels einer Staudrucksonde

Im nächsten Schritt wurde der Staudrucksensor in das Düse-Skimmer-MB-System aus Abbildung 9 eingebaut. Dieser Aufbau entspricht der Probeentnahme des MBMS-Systems der Arbeitsgruppe der Physikalischen Chemie I der Universität Bielefeld, weswegen die Charakterisierung des Strahls in diesem Aufbau von besonderem Interesse ist. Die experimentellen Bedingungen sowie die theoretischen Parameter des Molekularstrahls dieser Apparatur sind bereits in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegeben.

Der Staudrucksensor wurde, wie schon das Ionisations-Vakuummeter, in einem Abstand von $z = 270$ mm zur Düse eingebaut. Zur Charakterisierung des Molekularstrahls wurden der Düse-Skimmer-Abstand ($x_{D-sk} = 5, 10, 15$ mm) und der Vordruck ($p_0 = 40, 80, 120$ und 300 mbar) im Laufe der Messungen variiert. Wie schon in Kapitel 5.1.2 beschrieben, wurden alle Messungen mit dem statischen Drucksensor wiederholt.

Nach dem Einbau des Staudrucksensors in die Apparatur wurde festgestellt, dass der Druck innerhalb des statischen Druckrohrs um zwei Größenordnungen höher liegt als der Hintergrunddruck. In Abbildung 45 sind die Druckprofile des Staudrucksensors und des statischen Drucksensors bei $z = 270$ mm und $x_{D-sk} = 5$ mm für $p_0 = 40$ und 80 mbar dargestellt.

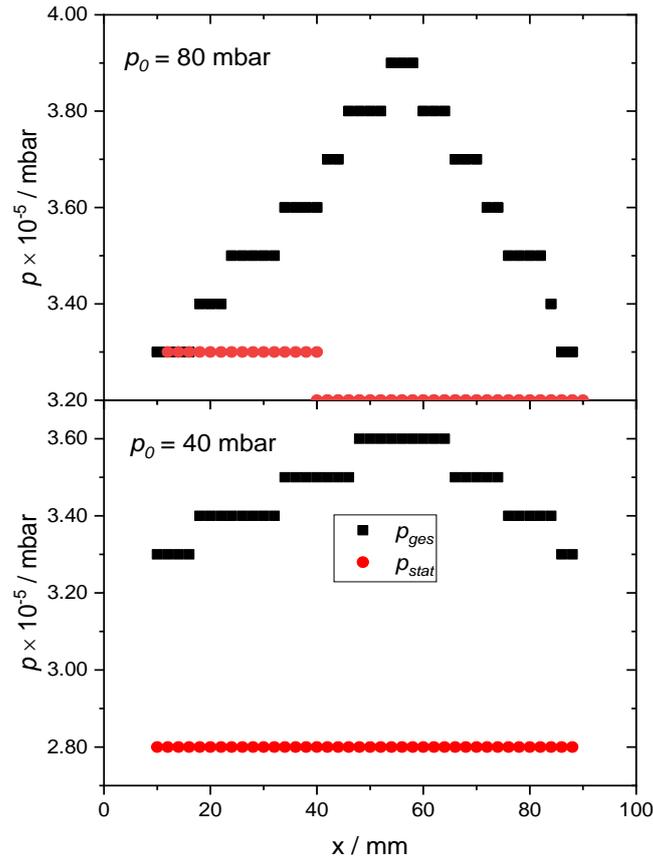


Abbildung 45: 1D-Druckprofile des Gesamtdrucks (schwarz) und des statischen Drucks (rot) des Düse-Skimmer-MB-Systems für Vordrücke $p_0 = 40$ (unten) und 80 mbar (oben) bei einem Abstand zur Düse von $z = 270$ mm.

Der minimale Druck des Profils des Gesamtdrucks $p_{ges,min}$ und der statische Druck p_{stat} sind wesentlich höher als der Hintergrunddruck in der Expansionskammer p_2 (Tabelle 26). Der minimale Druck des Gesamtdrucks wird statistisch aus dem Verlauf des Druckprofils der Staudrucksonde bestimmt. Bei der Betrachtung der Druckprofile des Strahls bei $p_0 = 40$ mbar fällt sogar auf, dass sich der statische Druck ($2.8 \cdot 10^{-5}$ mbar) vom minimalen Druck des Gesamtdrucks ($3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar) unterscheidet. Des Weiteren kann Tabelle 26 entnommen werden, dass der minimale Druck des Gesamtdrucks bei beiden Vordrücken von $p_0 = 40$ und 80 mbar konstant bleibt. Dies führt zu der Annahme, dass der Ruhedruck der Staudrucksonde⁸ nicht kleiner als $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar werden kann. Wird das System bei $p_0 = 1$ mbar betrieben, bestätigt sich diese Vermutung. Also muss bei der weiteren Auswertung der Druckprofile des Strahls bei

⁸ Als der Ruhedruck wird im Zusammenhang mit der statischen und der Staudrucksonde der Druck innerhalb der Sonden ohne Anwesenheit von Strömung im System bezeichnet. Dieser sollte im Idealfall bei beiden Sonden gleich sein und dem Druck in der Messkammer entsprechen.

$p_0 = 40$ mbar für eine sinnvolle Auswertung der statische Druck von $p_{stat} = 3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar angenommen werden.

Tabelle 26: Zusammenfassung der Werte des Drucks in der Expansionskammer p_2 sowie des statischen Drucks p_{stat} und minimalen Druck des Gesamtdrucks $p_{ges,min}$ der statischen und Staudrucksonde in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 .

p_0 / mbar	40	80
p_2 / mbar	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
p_{stat} / mbar	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
$p_{ges,min}$ / mbar	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$

Wird trotz der Abweichungen der gemessenen Drücke die Auswertung der Druckprofile nach dem Schema aus Kapitel 5.1.2 durchgeführt, ergibt sich für den Vordruck von $p_0 = 40$ mbar eine Halbwertsbreite von $FWHM = 42.0 \pm 1.8$ mm und einem Druck in der Mitte des Gaußprofils von $p_{exp,mitte} = (2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ mbar. Das Druckprofil des Strahls bei einem Vordruck von $p_0 = 80$ mbar liefert eine Halbwertsbreite von $FWHM = 39.7 \pm 1.2$ mm und den Druck in der Strahlmitte von $p_{exp,mitte} = (5.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ mbar. Beide Halbwertsbreiten sind um ca. 20 % schmaler als die erwartete Strahlbreite von 54 mm. Die Übereinstimmung ist im Vergleich zu den in Kapitel 4.1 erhaltenen Werten zwar sehr gut, für eine Ortsauflösung von 1 mm jedoch als zu hoch anzusehen. Der experimentell bestimmte Druck in der Strahlmitte ist dagegen für beide Strahlen höher als der theoretisch erwartete Wert von $p_{mitte} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar ($p_0 = 40$ mbar) und $p_{mitte} = 3.9 \cdot 10^{-6}$ mbar ($p_0 = 80$ mbar). Der zu hohe Ruhedruck scheint zu einer Erhöhung des gemessenen Drucks zu führen. Der Theorie aus dem Kapitel 2.4.2 nach würde ein zu hoher Ruhedruck dazu führen, dass der statische Druck nicht gleich dem Hintergrunddruck in der Expansionskammer gesetzt werden kann. Allerdings sollte der dynamische Druck durch die Normierung nicht verfälscht werden. Der bis zu 45 % höhere experimentell bestimmte Druck in der Strahlmitte widerspricht dieser Annahme und führt zu der Frage, ob der zu hohe Ruhedruck zu Ungenauigkeiten in den experimentell bestimmten Strahlparametern führt oder ob der untersuchte Strahl in diesem Aufbau kein Molekularstrahl ist und der Vergleich mit den theoretischen Werten deswegen keine sinnvollen Ergebnisse liefert.

Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde intensiv versucht den Grund des zu hohen Ruhedrucks zu identifizieren und zu beseitigen. Mehrere Versuche, die hier nicht näher erläutert werden, haben als Grund für den zu hohen Ruhedruck Undichtigkeiten in der Staudruckkammer

identifiziert. Das Saugvermögen der Staudruckkammer, der durch die Saugleistung der Turbopumpe und dem Öffnungsdurchmesser der Sonden bedingt ist, scheint nicht ausreichend zu sein, um der Undichtigkeit der Staudruckkammer entgegenzuwirken. Die vorgenommenen Maßnahmen zur Senkung des Ruhedrucks (Abdichtung der Staudruckkammer/Erhöhung der Öffnungsdurchmesser der Sonden) haben leider keinen positiven Effekt gezeigt. Zur effektiven Senkung des Ruhedrucks müsste die Staudruckkammer umgebaut und zusätzlich mit einer Molekularpumpe versehen werden. Diese Maßnahme ist jedoch zeitaufwendig und kostspielig. Deswegen wird zuerst getestet (Kapitel 5.3.1 und 5.3.2), ob trotz des zu hohen Ruhedrucks mit den Ergebnissen der Staudrucksonde eine gute Beschreibung des Strahls möglich ist und die Abweichungen der experimentell bestimmten Werte zu den theoretischen Werten am Aufbau des MB-Systems liegen.

5.3.1 Druckabhängigkeit des Strahlprofils des Düse-Skimmer-MB-Systems

Die Untersuchungen der Apparatur und des Sensors haben gezeigt, dass für eine bessere Auflösung des Strahls des Düse-Skimmer-MB-Systems die Kammer des Staudruckrohrs mit dem Drucksensor umgebaut und separat gepumpt werden muss. Aus diesem Grund ist der direkte Vergleich des experimentell bestimmten Drucks in der Strahlmitte mit den theoretischen Werten nicht möglich. Da diverse Vormessungen (Kapitel 5.2) gezeigt haben, dass der Sensor zwar die absoluten Werte nicht optimal beschreibt, den Strahlverlauf jedoch in guter Näherung wiedergibt, werden die Strahlparameter variiert und das Verhalten des Strahls mit dem theoretisch erwarteten Verhalten verglichen.

Als erstes wird der Vordruck des Strahls variiert und dabei die Änderung des Strahlprofils beobachtet. Zusätzlich wird der Druck in der Zwischenkammer erhöht, sodass der Strahl als Campargue-Quelle betrieben wird und die resultierenden Druckprofile werden mit denen der Anderson-Fenn-Quelle verglichen. Wie schon in Kapitel 2.3.4 beschrieben, ist je nach Betriebsmodus des Molekularstrahls (Anderson-Fenn-/Campargue-Quelle) die Skimmergeometrie und -position für die Strahlintensität und -struktur von großer Bedeutung. Der Molekularstrahl des Düse-Skimmer-MB-Aufbaus würde bei gleichen experimentellen Bedingungen (p_0 , x_{D-sk} , d_{sk} , z und d) für die beiden Betriebsmodi unterschiedliche Strahlprofile aufweisen. Durch den Vergleich der Druckprofile der beiden Betriebsmodi untereinander kann eine Aussage über die

Art des Strahls vorgenommen werden ohne einen Vergleich des gemessenen Drucks mit den theoretisch erwarteten Werten vorzunehmen.

Die experimentellen Einstellungen des Düse-Skimmer-MB-Systems als Campargue-Quelle und die daraus resultierenden strömungsbeschreibenden Größen sind in Tabelle 27 aufgeführt. Die experimentellen Einstellungen und die strömungsbeschreibenden Größen des Düse-Skimmer-MB-Systems im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle sind bereits in Tabelle 2 und Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 27: Der Druck in der Zwischenkammer p_1 und der Expansionskammer p_2 in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 , das Druckverhältnis des Vordrucks und des Zwischenkammerdrucks p_0/p_1 für das Düse-Skimmer-MB-System sowie die Position der *Machscheibe* x_m und die optimale Skimmerposition $x_{Sk,mm}$ bei dem Betrieb des Systems als Campargue-Quelle.

p_0 / mbar	p_1 / mbar	p_2 / mbar	p_0/p_1	x_m / mm	$x_{Sk,mm}$ / mm
40	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^3$	3.4	0.5
80	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$8.6 \cdot 10^{-7}$	$8.0 \cdot 10^3$	4.8	0.8
120	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$6.0 \cdot 10^3$	4.2	0.9
300	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^4$	6.5	1.6

Der Betrieb des Düse-Skimmer-MB-Systems als Campargue-Quelle mit einem Düse-Skimmer-Abstand von $x_{D-Sk} = 5$ mm ist bei Vordrücken von $p_0 = 40-120$ mbar nicht möglich, da bei diesem Aufbau der Skimmer den Strahl hinter der *Machscheibe* extrahiert (Tabelle 27). In diesem Fall wird die Skimmerspitze als ein neuer Startpunkt der Expansion betrachtet, der bedingt durch den niedrigen Druck im Vergleich zu dem Öffnungsdurchmesser des Skimmers, einen effusiven Strahl in die Expansionskammer generiert. Bei diesem Aufbau des Düse-Skimmer-MB-System wird also kein Molekularstrahl generiert und das erwartete Druckprofil unterscheidet sich radikal von dem Druckprofil des Molekularstrahls [60],[83]. Bei einem Vordruck von $p_0 = 300$ mbar ist der Betrieb des Düse-Skimmer-Systems bei $x_{D-Sk} = 5$ mm als Campargue-Quelle möglich. In diesem Fall wird der Strahl in der Nähe von der *Machscheibe* extrahiert, sodass die Strahlintensität der Campargue-Quelle [29,94] im Vergleich zur Anderson-Fenn-Quelle [35] stark beeinträchtigt wird. Die 1D-Druckprofile des Düse-Skimmer-MB-Systems im Betrieb als effusive Quelle bzw. Campargue-Quelle sowie als Anderson-Fenn-Quelle sind für $z = 270$ mm und $x_{D-Sk} = 5$ mm bei $p_0 = 40, 80, 120$ und 300 mbar in Abbildung 46 dargestellt.

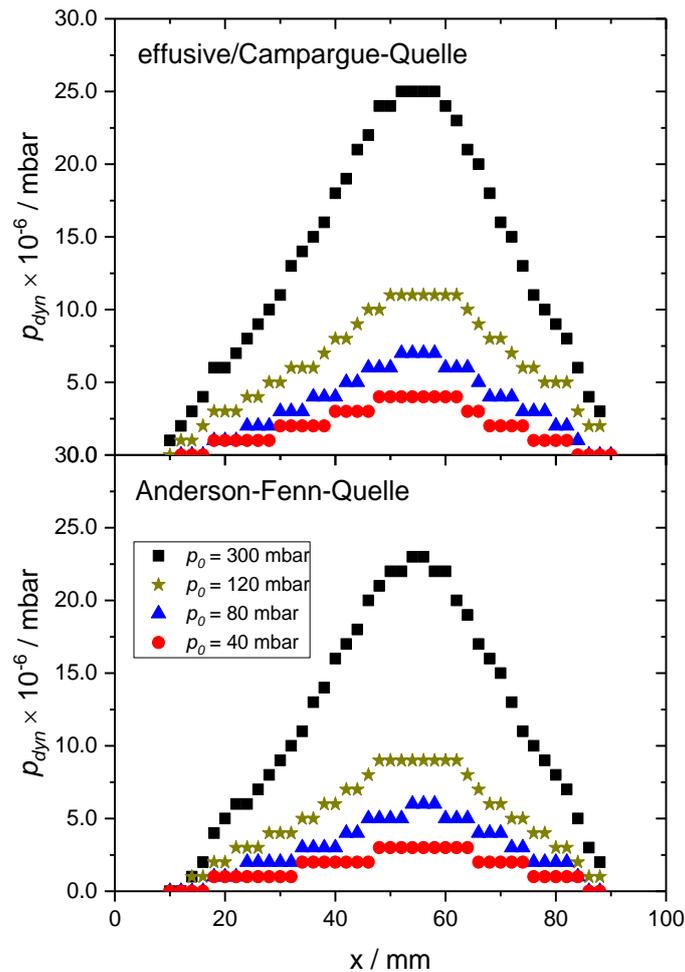


Abbildung 46: Die normierten 1D-Druckprofile des Düse-Skimmer-MB-Systems im Betrieb als effusive/Campargue-Quelle (oben) und Anderson-Fenn-Quelle (unten) für $z = 270$ mm und $x_{D-sk} = 5$ mm bei Vordrücken von $p_0 = 40$ (Kreise, rot), 80 (Dreiecke, blau), 120 (Sterne, grün) und 300 mbar (Quadrate, schwarz).

Optisch betrachtet weisen die Druckprofile dieser Betriebsmodi keinen erkennbaren Unterschied des beobachteten Strahls auf. Auch die experimentell bestimmten Parameter (Tabelle 28) liefern für die effusive/Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle ähnliche Werte für die Strahlintensität und Strahlbreite. Die Breite des Strahls der Anderson-Fenn-Quelle sollte nach Gleichung (2.40) $d_{st} = 54$ mm betragen. Im Betrieb des Systems als Campargue-Quelle bei Vordrücken von $p_0 = 40$, 80 und 120 mbar wird bei dem Aufbau ein effusiver Strahl generiert, weswegen die Strahlbreite lediglich von der Geometrie des Skimmers bedingt wird und für jeden Skimmer individuell bestimmt werden muss. Die experimentell bestimmten Halbwertsbreiten für die Vordrücke $p_0 = 40$, 80, 120 und 300 mbar weisen keine Abhängigkeit von dem Vordruck oder dem Betriebsmodus der Molekularstrahlquelle auf und liegen alle mit einer maximalen Abweichung von 5 % bei einer Strahlbreite von 41 mm.

Tabelle 28: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$ und des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ der 1D-Druckprofile des Düse-Skimmer-MB-Systems im Betrieb als effusive/Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle bei $z = 270$ mm und $x_{D-Sk} = 5$ mm für den jeweiligen Vordruck p_0 .

p_0 / mbar	$p_{exp,mitte}$ / mbar	$FWHM$ / mm	$p_{exp,mitte}$ / mbar	$FWHM$ / mm
	Effusive/Campargue-Quelle		Anderson-Fenn-Quelle	
40	$(4.00 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	37.2 ± 1.3	$(2.90 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	42.0 ± 1.8
80	$(7.15 \pm 0.30) \cdot 10^{-6}$	42.3 ± 2.6	$(5.49 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	39.7 ± 1.2
120	$(1.08 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	43.0 ± 1.0	$(9.00 \pm 0.20) \cdot 10^{-6}$	42.7 ± 0.9
300	$(2.38 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$	41.7 ± 0.5	$(2.23 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	41.4 ± 0.5

Der Vergleich der experimentell bestimmten Strahlbreite der Anderson-Fenn-Quelle weist eine Abweichung von 25 % von der theoretisch erwarteten Strahlbreite von $d_{St} = 54$ mm auf. Diese Abweichung könnte zwar mit der Ungenauigkeit der Messwerte oder der schlechten Auflösung aufgrund des zu hohen Ruhedrucks begründet werden, jedoch spricht die gleiche Halbwertsbreite des effusiven Strahls bei $p_0 = 40, 80$ und 120 mbar und im Betrieb als Campargue-Quelle bei $p_0 = 300$ mbar gegen dieses Argument. Die Ähnlichkeit der experimentell bestimmten Strahlbreiten der beiden Betriebsmodi deutet darauf hin, dass bei diesem Düse-Skimmer-MB-Aufbau in beiden Fällen ein effusiver Strahl direkt aus der Zwischenkammer extrahiert wird. Dafür spricht auch der Vergleich der experimentell bestimmten Strahlintensitäten. Die Strahlintensität der effusiven Quelle ist entgegen der Theorie bei Vordrücken von $p_0 = 40, 80$ und 120 mbar höher als die Strahlintensität der Anderson-Fenn-Quelle. Dieses Verhalten ist ein weiteres Indiz dafür, dass in beiden Fällen kein Molekularstrahl aus der Brennerkammer, sondern ein effusiver Strahl aus der Zwischenkammer generiert wird. Da bei der Anderson-Fenn-Quelle der Zwischenkammerdruck (10^{-4} mbar) geringer als bei der Campargue-Quelle (10^{-2} mbar) ist, würde im Fall des Expansionsstarts aus der Zwischenkammer der Teilchenstrom, der von den Ausgangsbedingungen abhängt, bei der Anderson-Fenn-Quelle geringer als bei der Campargue-Quelle sein. Auch bei dem Vergleich der Druckprofile des Düse-Skimmer-MB-Systems bei einem Vordruck von 300 mbar, bei welchem beide Strahlsysteme theoretisch einen Teil des Molekularstrahls in die Expansionskammer extrahieren, ist kein deutlicher Unterschied der Profile untereinander und zu den Profilen des effusiven Strahls zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die experimentell bestimmte Strahlbreite in allen drei Fällen (effusiver Strahl bei $p_0 = 40, 80$ und 120 mbar bzw. Campargue-Quelle bei

$p_0 = 300$ mbar und Anderson-Fenn-Quelle) sehr ähnliche Strahlbreiten aufweisen. Die Strahlintensität des effusiven Strahls und des Strahls aus der Campargue-Quelle ist entgegen der Theorie des Molekularstrahls größer als die Strahlintensität der Anderson-Fenn-Quelle. Diese Ergebnisse implizieren, dass die in Kapitel 4.1.3 aufgestellte Vermutung, dass aufgrund der schlechten Pumpgeometrie der Düse oder der schlechten Justage des Skimmers kein Molekularstrahl mehr vorliegt und der in der Expansionskammer beobachtete Strahl einem effusiven Strahl entspricht, zutrifft.

5.3.2 Einfluss des Düse-Skimmer-Abstands auf das Druckprofil des Strahls gemessen mittels der Staudrucksonde

Um diese Hypothese zu untermauern, wird zusätzlich die Änderung des Strahlprofils der Anderson-Fenn-Quelle in Abhängigkeit des Düse-Skimmer-Abstands betrachtet. Bei einem Düse-Skimmer-System im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle wird nach Gleichung (2.40) erwartet, dass mit steigendem Düse-Skimmer-Abstand x_{D-sk} die Strahlbreite des Molekularstrahls sinkt. Um den Molekularstrahl innerhalb des untersuchten Düse-Skimmer-MB-Systems nachzuweisen, wurde der Düse-Skimmer-Abstand auf $x_{D-sk} = 10$ und 15 mm eingestellt und dabei die Änderung des Strahlprofils im Vergleich zu dem Druckprofil bei $x_{D-sk} = 5$ mm beobachtet. Der Sensor befindet sich bei allen drei Konfigurationen in einem Abstand von $z = 270$ mm von der Düse. Bei allen Düse-Skimmer-Abständen wurde zusätzlich der Vordruck variiert ($p_0 = 40, 80, 120$ und 300 mbar). Da die Änderung des Vordrucks bei einem definierten Düse-Skimmer-Abstand x_{D-sk} immer eine vergleichbare Änderung des Druckprofils zur Folge hat, wird beispielhaft der Vergleich der normierten 1D-Druckprofile für $x_{D-sk} = 5, 10$ und 15 mm und einen Abstand von $z = 270$ mm für einen Vordruck von $p_0 = 300$ mbar (Abbildung 47) dargestellt.

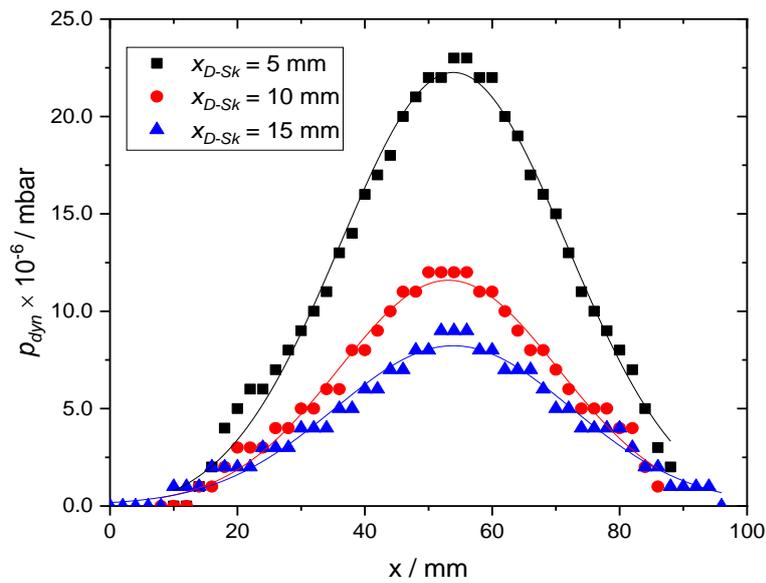


Abbildung 47: Die normierten 1D-Druckprofile des Düse-Skimmer-MB-Systems im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle bei einem Vordruck von $p_0 = 300$ mbar bei einem Abstand von $z = 270$ mm für $x_{D-Sk} = 5$ (Quadrat, schwarz), 10 (Kreis, rot) und 15 mm (Dreieck, blau).

In Abbildung 47 ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität des Strahls mit wachsendem Düse-Skimmer-Abstand abnimmt, während die Strahlbreite nahezu gleich bleibt. Dieses Verhalten kann bei allen getesteten Vordrücken mit steigendem Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} beobachtet werden. Die Halbwertsbreite der 1D-Druckprofile bei Variation von p_0 und festem Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} bleibt in guter Näherung immer konstant und bewegt sich zwischen 41-46 mm, sodass eine Halbwertsbreite für die Strahlbreite für alle Vordrücke angegeben werden kann. Der gemittelte Wert für die Halbwertsbreite des Strahls bei $x_{D-Sk} = 10$ mm beträgt $d_{St} = 42$ mm mit einer Abweichung der einzelnen Werte von maximal 10 %. Die gemittelte Halbwertsbreite von $d_{St} = 46$ mm bei $x_{D-Sk} = 15$ mm weist eine maximale Abweichung der einzelnen Werte von 17 % auf. Die zunehmende Abweichung der individuellen Halbwertsbreiten vom Mittelwert mit steigendem Düse-Skimmer-Abstand liegt in der abnehmenden Strahlintensität der Druckprofile und der damit verbundenen schlechteren Auflösung sowie Auswertung des gemessenen Druckprofils begründet. Die experimentell bestimmte gemittelte Halbwertsbreite sowie die theoretisch erwartete Strahlbreite in Abhängigkeit vom Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Die experimentell bestimmten gemittelten Halbwertsbreiten $FWHM$ (mitt.), sowie die theoretisch berechneten Strahlbreiten d_{St} des Düse-Skimmer-MB-Systems für die Düse-Skimmer-Abstände $x_{D-Sk} = 5, 10$ und 15 mm.

x_{D-Sk} / mm	15	10	5
$FWHM$ (mitt.) / mm	46 ± 8	42 ± 4	41 ± 2
d_{St} / mm	18 ± 4	27 ± 4	54 ± 4

Die experimentell bestimmte gemittelte Halbwertsbreite der Druckprofile nimmt mit zunehmenden Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} leicht zu. Mit der Berücksichtigung des Messfehlers kann jedoch angenommen werden, dass die Strahlbreite konstant bleibt. Dieses Verhalten ist für einen Molekularstrahl eines Düse-Skimmer-Aufbaus im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle untypisch. Die erwartete Abnahme der Strahlbreite wird nicht beobachtet, was die Vermutung eines effusiven Strahls in der Expansionskammer erhärtet. Die Konstanz der experimentell bestimmten Strahlbreiten deckt sich mit der im Fall eines effusiven Strahls erwarteten gleichbleibenden Strahlbreite, die für alle experimentellen Bedingungen lediglich durch die Skimmergeometrie bedingt wird. Die Abnahme der Strahlintensität mit wachsendem Düse-Skimmer-Abstand würde ebenfalls für einen effusiven Strahl sprechen.

Bei dem Düse-Skimmer-MB-System wurden bei $x_{D-Sk} = 10$ und 15 mm ebenfalls Druckprofile im Betrieb als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle betrachtet. Bei Düse-Skimmer-Abständen von $x_{D-Sk} = 10$ und 15 mm und den experimentellen Bedingungen aus Tabelle 27 wird im Betrieb des Systems als Campargue-Quelle die Probe weit hinter der *Machscheibe* (ca. 3-6 mm) des Molekularstrahls entnommen, sodass der Skimmer stets einen effusiven Strahl in die Expansionskammer extrahiert. Die erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.2.3 und werden deswegen an dieser Stelle nur kurz besprochen. Die Messungen liefern wie zuvor für beide Betriebsmodi sehr ähnliche Druckprofile. Die Auswertung ergibt für den effusiven Strahl und den Molekularstrahl erneut die gleiche Halbwertsbreite. Die Strahlintensität bei dem Betrieb als Campargue-Quelle fällt bei beiden Düse-Skimmer Abständen höher aus als im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle. Wie schon zuvor erwähnt, ist dieses Verhalten nur dann plausibel, wenn bei beiden Betriebsarten ein effusiver Strahl beobachtet wird.

Die Übereinstimmung der Strahlprofile der beiden Betriebsmodi und die Konstanz der Strahlbreite bei unterschiedlichen Düse-Skimmer-Abständen ist ein deutlicher Beweis für die Abwesenheit des Molekularstrahls in der Expansionskammer. Der Düse-Skimmer-Aufbau ist also wie vermutet der Grund für die Beobachtung eines effusiven Strahls in der Expansionskammer und ist damit für die Messungen an dem konventionellen MBMS-System ungünstig.

Wie schon zum Schluss des Kapitels 4.1.3 erwähnt, würde dieses Ergebnis bedeuten, dass aufgrund der geringen Intensität und breiten Auffächerung des Strahls nur ein geringer Teil des Signals durch den Strahl bedingt ist und der Großteil durch die Teilchen in der Kammer zustande kommt. Wird die in Kapitel 5.2.1 verwendete Korrektur des Druckprofils des Ionisations-Vakuummeters durch die aus dem Profil erhaltene Strahlbreite der Staudrucksonde durchgeführt, würde der Druck in der Strahlmitte einen Wert von $p_{exp,mittle} = 5.75 \cdot 10^{-8}$ mbar betragen. Bei einem Druck in der Expansionskammer von $p_2 = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar beträgt der Anteil des Strahls zum Gesamtdruck lediglich 11.5 %.

5.4 Neue Einheit zur Änderung des Düse-Skimmer-Abstands entlang der z -Achse

Die Änderung des Düse-Skimmer-Abstands hat sich als eine sinnvolle Technik zum Nachweis eines Molekularstrahls erwiesen (siehe Kapitel 5.3.2). Die Änderung des Düse-Skimmer-Abstands ist jedoch immer mit einem umfangreichen Umbau der Apparatur verbunden, der zu einer Änderung des Hintergrunddrucks oder zu einer Veränderung der Düse-Skimmer-Ausrichtung zueinander führen kann. Das erschwert den Vergleich der einzelnen Messungen untereinander. Zusätzlich ist jeder Umbau mit einem hohen Zeitaufwand verbunden. Um zukünftige Messungen mit der Änderung des Düse-Skimmer-Abstands zu erleichtern, wurde ein Gerät zur Verschiebung des Skimmers im Vakuum entlang der z -Achse (Skimmer-Verschiebeeinheit) eigenständig geplant und in Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld konstruiert. Ein Foto der Skimmer-Verschiebeeinheit, eingebaut in die Zwischenkammer, sowie dessen vergrößerte Aufnahme sind in Abbildung 48 dargestellt.

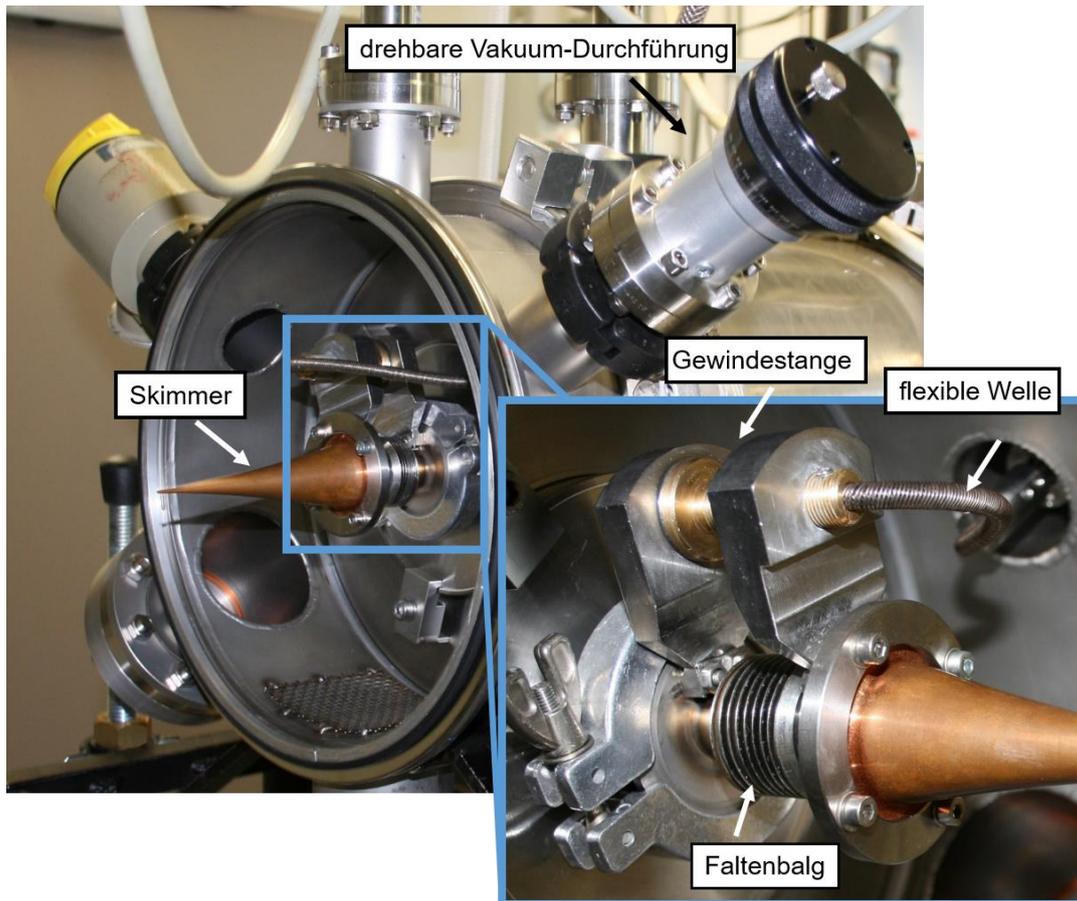


Abbildung 48: Fotografien der Skimmer-Verschiebeeinheit, eingebaut in die Zwischenkammer und eine vergrößerte Aufnahme der Verschiebeeinheit.

Das Gerät besteht aus einem Faltenbalg, der durch das Herein- und Herausdrehens einer Gewindestange zusammengedrückt oder auseinandergezogen wird. An dem Faltenbalg wird der Skimmer befestigt, der durch das Zusammenfallen oder Auseinanderziehen des Balgs entlang der z-Achse bewegt wird. Das Verschieben im Vakuum wird durch eine drehbare Vakuumdurchführung und eine flexible Welle realisiert. Die Welle wird im Vakuumsystem als Verbindung zwischen der Gewindestange des Faltenbalgs und der Vakuumdurchführung eingesetzt, wodurch das Drehen der Gewindestange mittels der Vakuumdurchführung von außerhalb des Vakuumsystems ermöglicht wird. Durch die Abmessung der Skimmer-Verschiebeeinheit ist die mögliche Verschiebung des Skimmers auf 8 mm begrenzt.

5.5 Modifikation des Düse-Skimmer-MB-Systems

Die Untersuchungen des Düse-Skimmer-MB-Systems mittels der Staudrucksonde haben gezeigt, dass das Düse-Skimmer-MB-System ungeeignet für die Ausbildung eines Molekularstrahls ist (siehe Kapitel 5.3). Der Grund dafür kann die Pumpgeometrie in der Düse oder der verwendete Skimmer sein. Zur Überprüfung dieser Hypothese wird statt des Kupferskimmers ein konventioneller Nickelskimmer der Firma Beam Dynamics eingesetzt. Der Nickelskimmer hat einen Öffnungsdurchmesser von 800 μm , eine Länge von 25.4 mm und einen Innen-/Außenöffnungswinkel von 25°/30°. In Abbildung 49 ist ein Foto des Nickelskimmers, eingebaut in die Skimmer-Verschiebeeinheit, zu sehen.

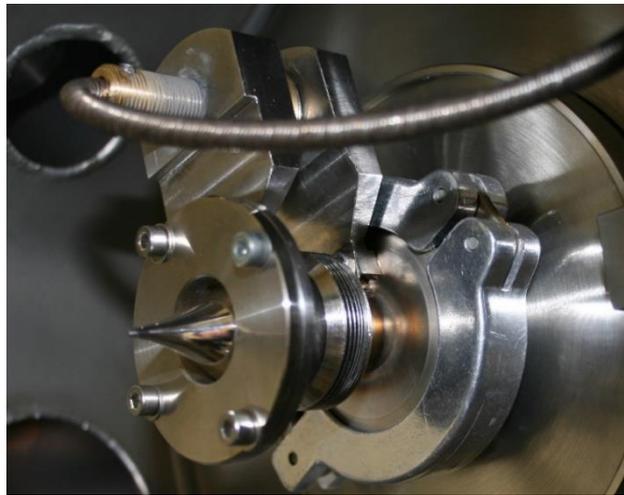


Abbildung 49: Fotografie des in die Skimmer-Verschiebeeinheit eingebauten Nickelskimmers.

Der neue Nickelskimmer kann durch einen kleinen Umbau der Skimmerbefestigung problemlos an die Verschiebeeinheit in der Zwischenkammer angebracht werden. Aufgrund der kleineren Länge des neuen Nickelskimmers im Vergleich zum Kupferskimmer entspricht der neue minimal einstellbare Düse-Skimmer-Abstand $x_{D-sk} = 80$ mm. Zwar ist der Düse-Skimmer-Abstand bei dem Betrieb des MB-Systems als Anderson-Fenn-Quelle nicht limitiert, die Intensität des Strahls wird jedoch bei endlichem Druck in der Zwischenkammer aufgrund der Streuung der Strahlteilchen an den Hintergrundteilchen mit wachsendem Düse-Skimmer-Abstand minimiert [29]. Zusätzlich schränkt der neue Nickelskimmer-Aufbau durch eine räumliche Blockade das Saugvermögen der Zwischenkammerpumpe in der Düse ein. Aus diesen Gründen wird der Düse-Skimmer-MB-Aufbau (Abbildung 9) modifiziert. Statt des bis dato verwendeten Quarzdüsenflansch wird der Alufansch mit der Aluminiumdüse (Abbildung 29) eingebaut und

dadurch die Variation des Düse-Skimmer-Abstands zwischen 5 und 13 mm ermöglicht. Der Einsatz des Aluflanschs in dem neuen Düse-Skimmer-MB-Aufbau (Aludüse-Nickelskimmer-MB-Aufbau) reduziert zusätzlich den minimalen Düse-Sensor-Abstand auf $z = 141$ mm. Durch diesen Umbau wird zusätzlich die Pumpgeometrie der Düse verändert, sodass ein direkter Vergleich mit dem ursprünglichen MB-System, der ausschließlich auf den Skimmer bezogen ist, nicht möglich ist. Der Aufbau wird jedoch dazu benutzt die Qualität der Staudrucksonde zur Charakterisierung von Molekularstrahlen zu validieren. Die Modifikation des Düse-Skimmer-MB-Aufbau bewirkt aufgrund der veränderten Öffnungsdurchmesser der Düse von $d = 400 \mu\text{m}$ und des Skimmers von $d_{sk} = 800 \mu\text{m}$, die Änderung der experimentellen Bedingungen in der Apparatur und damit die Änderung einiger Parameter des Molekularstrahls. In Tabelle 30 sind die neuen experimentellen Parameter der Apparatur aufgeführt.

Tabelle 30: Die Knudsen-Zahl Kn , der Druck der Zwischen- p_1 und Expansionskammer p_2 in Abhängigkeit von dem Vordruck p_0 und das Druckverhältnis des Drucks der Brenner- zur Zwischenkammer p_0/p_1 für das Aludüse-Nickelskimmer-MB-System.

p_0 / mbar	Kn	p_1 / mbar	p_2 / mbar	p_0/p_1
40 (Fenn)	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$2.35 \cdot 10^4$
40	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$2.00 \cdot 10^3$
80	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$2.00 \cdot 10^3$
120	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$2.18 \cdot 10^3$
300	$5.9 \cdot 10^{-4}$	0.1	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$3.00 \cdot 10^3$

Der Betrieb der Apparatur als Anderson-Fenn-Quelle ist aufgrund der begrenzten Pumpleistung der Zwischenkammerpumpe lediglich für einen Vordruck von $p_0 = 40$ mbar möglich. Die theoretischen Strahlparameter des Molekularstrahls des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems in Abhängigkeit vom Vordruck und dem Druck in der Zwischenkammer sind in Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 31: Die terminale Machzahl Ma_T , die Position der *Quitting Surface* x_{QS} , die parallele Temperaturkomponente $T_{||}$, die Position der *Machscheibe* x_m und die optimale Skimmerposition $x_{Sk,mm}$ berechnet für die experimentellen Bedingungen aus Tabelle 30 für den jeweiligen Vor- druck p_0 .

p_0 / mbar	Ma_T	x_{QS} / mm	$T_{ } / \text{K}$	x_m / mm	$x_{Sk,mm} / \text{mm}$
40 (Fenn)	6.3	1.65	33	/	/
40	6.3	1.65	33	12.0	3.6
80	8.1	3.04	20	12.0	4.6
120	9.3	0.85	17	12.5	5.4
300	12.9	1.95	9	14.7	8.2

5.6 Charakterisierung des Strahls des neuen Aludüse-Nickel- skimmer-MB-Systems

Nach dem Umbau des Düse-Skimmer-MB-Systems wurde im nächsten Schritt überprüft, ob der neue Nickelskimmer eine Verbesserung für die Generierung eines Molekularstrahls dar- stellt. Da sich die Änderung des Düse-Skimmer-Abstands bisher als sinnvolle, verlässliche Me- thode zum Nachweis des Molekularstrahls erwiesen hat und die neue Skimmer-Verschiebeein- heit die Durchführung dieser Messung erleichtert, wird dieses Vorgehen beim neuen Aludüse- Nickelskimmer-MB-System zur Charakterisierung des Strahls genutzt. Der neue Aufbau er- möglicht jetzt nicht nur eine sinnvolle Untersuchung des Molekularstrahls im Betrieb als An- derson-Fenn-Quelle, sondern auch als Campargue-Quelle.⁹ Der Strahl der beiden Betriebsmodi des Systems wird untersucht und die erhaltenen Druckprofile miteinander verglichen. Anhand dieser Ergebnisse wird der Nutzen der Modifikation des MB-Systems beurteilt und die Eignung der Staudrucksonde als Sensor zum Nachweis eines Molekularstrahls vorgenommen.

⁹ Die Abmessungen des neuen Düse-Skimmer-Aufbaus ermöglichen bei einem Betrieb des Systems als Campar- gue-Quelle eine Extraktion der Probe innerhalb der Schockstrukturen des Strahls.

5.6.1 Der Verlauf der Strahlintensität des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems im Betrieb als Campargue-Quelle in Abhängigkeit von der Düse-Skimmer-Position

Wie schon in Kapitel 2.3.4.2 beschrieben, existiert beim Betrieb des Systems als Campargue-Quelle nur eine optimale Skimmerposition $x_{Sk,mm}$, bei der die Strahlintensität ihr Maximum erreicht. In einem MB-System, betrieben als Campargue-Quelle, liefert die Änderung der Skimmerposition, bei gleichbleibendem Abstand des Sensors, einen typischen Verlauf der Strahlintensität (Abbildung 6). Die Position des Intensitätsmaximums ist dabei von dem Düsendurchmesser d und dem Vor- und Hintergrunddruck p_0 und p_1 abhängig [18,67] und kann mit Gleichung (2.41) berechnet werden. Durch die Möglichkeit der Änderung des Düse-Skimmer-Abstands mittels der neuen Skimmer-Verschiebeeinheit kann der Intensitätsverlauf des Strahls für das untersuchte System schnell und unkompliziert gemessen und mit dem erwarteten Intensitätsverlauf eines Molekularstrahls verglichen werden. Bei diesem Vorgehen muss die experimentell bestimmte Strahlintensität zum Nachweis des Molekularstrahls nicht mit der theoretisch erwarteten Strahlintensität verglichen werden, da nur der Verlauf selbst von Interesse ist. Dadurch kann die Ungenauigkeit der Druckmessung mittels der Staudrucksonde außer Acht gelassen werden. Der Düse-Skimmer-Abstand kann in dem Aludüse-Nickelskimmer-Aufbau zwischen $x_{D-Sk} = 6$ und 13 mm variiert werden. Die Untersuchungen der Strahlintensität in Abhängigkeit vom Düse-Skimmer-Abstand wurden bei vier verschiedenen Vordrücken durchgeführt ($p_0 = 40, 80, 120$ und 300 mbar). Während dieser Messungen betrug der Abstand des Sensors zur Düse immer $z = 141$ mm. Aus Tabelle 31 kann die theoretisch erwartete optimale Skimmerposition $x_{Sk,mm}$ in Abhängigkeit vom Vordruck des MB-Systems entnommen werden. Da der Bereich in dem der Skimmer entlang der z-Achse bewegt werden kann zwischen $z = 6$ und 13 mm liegt, wird der Theorie nach erwartet, dass ein Intensitätsmaximum in den gemessenen Profilen lediglich bei dem Strahl mit einem Vordruck von $p_0 = 300$ mbar beobachtet werden kann. Bei dem Betrieb des Systems bei den Vordrücken $p_0 = 40, 80$ und 120 mbar liegt die optimale Skimmerposition bei $x_{Sk,mm} < 6$ mm und kann deswegen in dem gemessenen Intensitätsverlauf nicht beobachtet werden.

Wie schon bei den Messungen aus Kapitel 5.3 beobachtet, wird eine Abweichung des statischen Drucks ($p_{stat} = 1.6 \cdot 10^{-5}$ mbar) und des minimalen Drucks des Profils des Gesamtdrucks ($p_{ges,min} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ mbar) zum Hintergrunddruck in der Expansionskammer ($p_2 = 1.6 \cdot 10^{-6}$ mbar)

beobachtet. Eine beispielhafte Auftragung des statischen Druckprofils und des Profils des Gesamtdrucks des Strahls bei $p_0 = 40$ mbar und $x_{D-Sk} = 6$ mm des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Aufbaus sind in Abbildung 50 dargestellt.

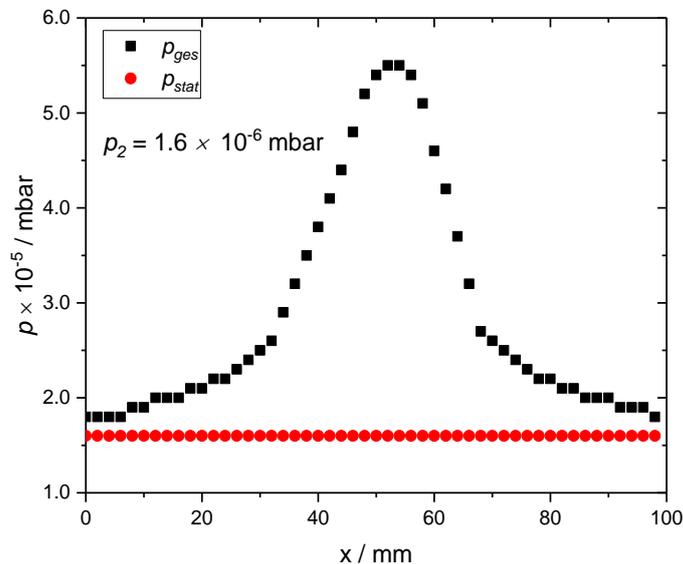


Abbildung 50: Die 1D-Druckprofile des Gesamtdrucks (Quadrat, schwarz) und des statischen Drucks (Kreis, rot) des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems im Betrieb als Campargue-Quelle für den Vordruck $p_0 = 40$ mbar und Düse-Skimmer-Abstand $x_{D-Sk} = 6$ mm bei einem Abstand zur Düse von $z = 141$ mm.

Die Auswertung der Druckprofile wird trotz der Abweichung von dem Hintergrunddruck nach dem üblichen Vorgehen aus Kapitel 5.1.2 vorgenommen. Die Auswertung der 1D-Druckprofile des Strahls im Betrieb als Campargue-Quelle zeigt keine Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Profile vom Düse-Skimmer-Abstand. Es wird lediglich eine Erhöhung der Strahlbreite in Abhängigkeit vom Vordruck beobachtet (Tabelle 32). Die Konstanz der Halbwertsbreite der Druckprofile in Abhängigkeit vom Düse-Skimmer-Abstand weist darauf hin, dass die Strahlbreite bei diesem MB-Aufbau für den Fall als Campargue-Quelle nicht durch den Strahlensatz beschrieben wird.

Tabelle 32: Die experimentell bestimmten gemittelten Halbwertsbreiten $FWHM$ (mitt.) des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems im Betrieb als Campargue-Quelle bei einem Abstand von $z = 141$ mm für den jeweiligen Vordruck p_0 .

p_0 / mbar	40	80	120	300
$FWHM$ (mitt.) / mm	25.5 ± 1.1	28.3 ± 1.4	30.6 ± 1.7	34.6 ± 0.5

Der experimentell bestimmte Druck in der Strahlmitte der gemessenen 1D-Druckprofile wird als ein Maß für die Strahlintensität verwendet. Die Auftragung der gemessenen Strahlintensität in Abhängigkeit von dem Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} bei einem Abstand zur Düse von $z = 141$ mm ist für die Vordrücke $p_0 = 40, 80, 120$ und 300 mbar in Abbildung 51 dargestellt.

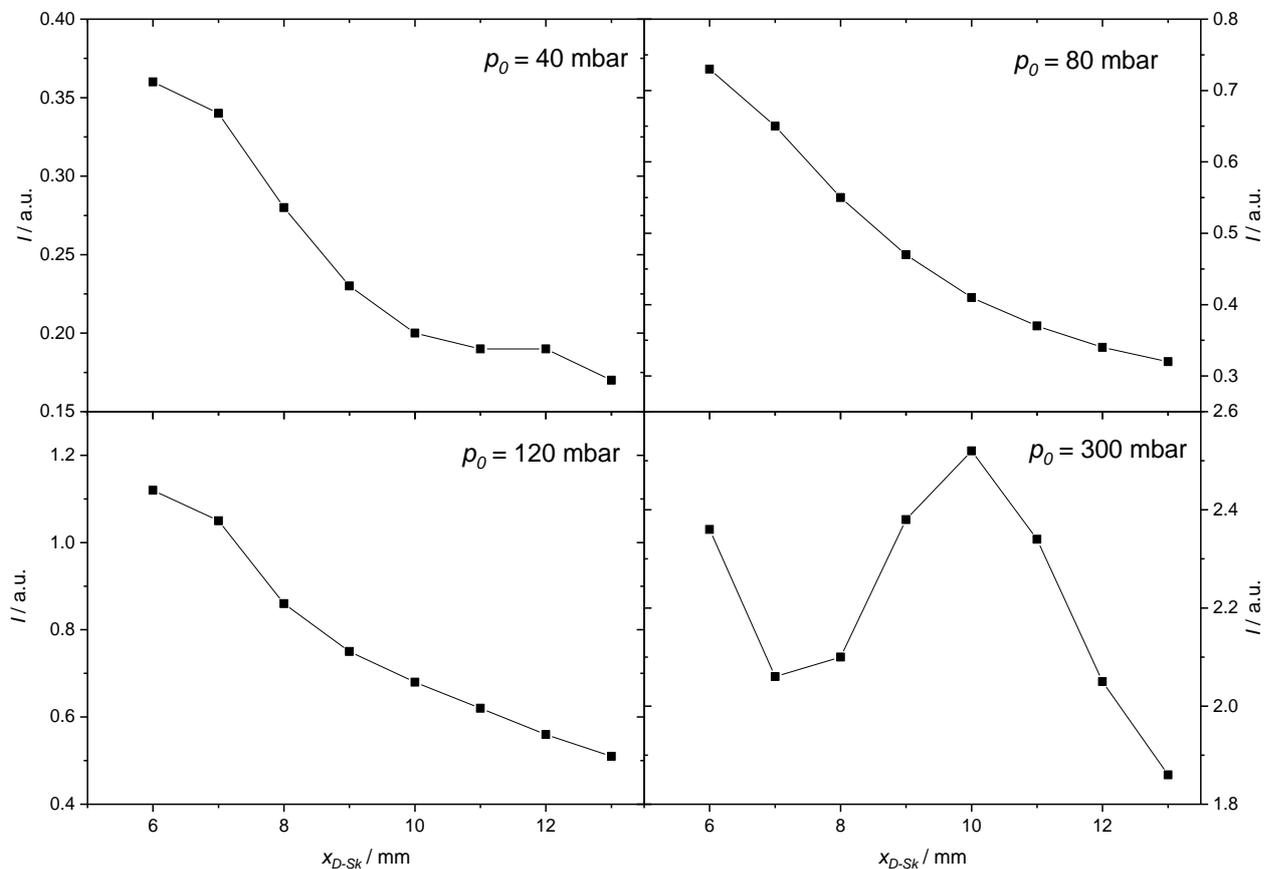


Abbildung 51: Der Verlauf der Strahlintensität des Aludüse-Nickelskimmer-Systems im Betrieb als Campargue-Quelle in Abhängigkeit vom Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} bei einem festen Abstand des Sensors zur Düse von $z = 141$ mm für die Vordrücke $p_0 = 40, 80, 120$ und 300 mbar.

In Abbildung 51 ist bei den Vordrücken $p_0 = 40, 80, 120$ mbar wie erwartet kein Intensitätsmaximum im Profilverlauf zu sehen. Es wird lediglich ein Abfall der Strahlintensität mit steigendem Düse-Skimmer-Abstand beobachtet. Der Abfall der Strahlintensität nach dem Überschreiten des Maximums wird von dem Hintergrunddruck der Kammer und der Nähe zu der diffusen Umgebung der *Machscheibe* bedingt. Je höher der Hintergrunddruck ist, desto steiler fällt die Strahlintensität ab. Dies wird durch die Zunahme der Gasteilchen in der Umgebung verursacht, die den Strahl auf dem Weg zum Skimmer durch Streuung abschwächen [29][94]. Wird der Verlauf der Strahlintensität für $p_0 = 40, 80$ und 120 mbar linear angepasst, kann der Anpassung entnommen werden, dass mit steigenden Vordrücken die Strahlintensität stärker abfällt. Da die Erhöhung des Vordrucks zur Erhöhung des Zwischenkammerdrucks und damit zum Anstieg der Anzahl der Hintergrundmoleküle führt, entspricht dieses Verhalten den theoretischen Erwartungen. Der Intensitätsverlauf des Strahls bei $p_0 = 300$ mbar spiegelt den erwarteten Verlauf einer Campargue-Quelle aus Abbildung 6 wider. In dem Profilverlauf ist deutlich ein Intensitätsmaximum zu erkennen. Die optimale Skimmerposition wird grafisch bestimmt und liegt bei $x_{Sk,mm} = 10$ mm. Die von Campargue [67] bestimmte Gleichung (2.41) für die Berechnung der optimalen Skimmerposition ergibt für den untersuchten Aufbau mit $p_0 = 300$ mbar einen Wert von $x_{Sk,mm} = 8.2$ mm. Die Abweichung der experimentell bestimmten optimalen Skimmerposition vom theoretischen Wert kann zum einen durch den Messfehler von $\Delta x_{D-Sk} = \pm 2$ mm (siehe Kapitel 3.2.5) begründet werden. Zum anderen muss beachtet werden, dass die optimale Skimmerposition mitunter durch die Düsengeometrie beeinflusst wird [67]. Die Messungen von Beijerinck et al. [67] haben deswegen für Gleichung (2.41) einen Vorfaktor von 0.15 ergeben. Wird der theoretische Wert mit diesem Vorfaktor gewichtet, liegt die optimale Skimmerposition bei $x_{Sk,mm} = 9.8$ mm und entspricht damit dem experimentell bestimmten Wert. Die Tatsache, dass ein für einen Molekularstrahl typischer Verlauf der Strahlintensität in Abhängigkeit von dem Düse-Skimmer-Abstand beobachtet werden konnte, spricht zum einen dafür, dass der neue Aludüse-Nickelskimmer-MB-Aufbau einen Molekularstrahl generiert. Zum anderen ist es ein eindeutiger Beweis, dass sich die Staudrucksonde als ein Mittel zur Molekularstrahlcharakterisierung sehr gut eignet. Zur weiteren Stützung dieser Aussage wird der Molekularstrahl im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle untersucht (Kapitel 5.6.2).

5.6.2 Charakterisierung des Strahls des Aludüse-Nickelskimmer-Systems als Anderson Fenn-Quelle

Bei dem Betrieb des Systems als Anderson-Fenn-Quelle wird wie in Kapitel 5.6.1 die Änderung des Druckprofils in Abhängigkeit von dem Düse-Skimmer-Abstand untersucht. Im Fall eines Molekularstrahls wird eine Änderung der Strahlbreite mit der Änderung des Düse-Skimmer-Abstands erwartet. Die 1D-Druckprofile des Aludüse-Nickelskimmer-Systems werden bei $z = 141$ mm und $p_0 = 40$ mbar untersucht. Es werden sechs Druckprofile bei den Düse-Skimmer-Abständen x_{D-sk} zwischen 6 und 13 mm untersucht. Die 1D-Druckprofile dieses Aufbaus in Abhängigkeit vom Düse-Skimmer-Abstand und die aus der Gauß-Anpassung dieser Profile erhaltenen Parameter $FWHM$ und $p_{exp,mittle}$ in Abhängigkeit von dem Düse-Skimmer-Abstand sind in Abbildung 52 dargestellt.

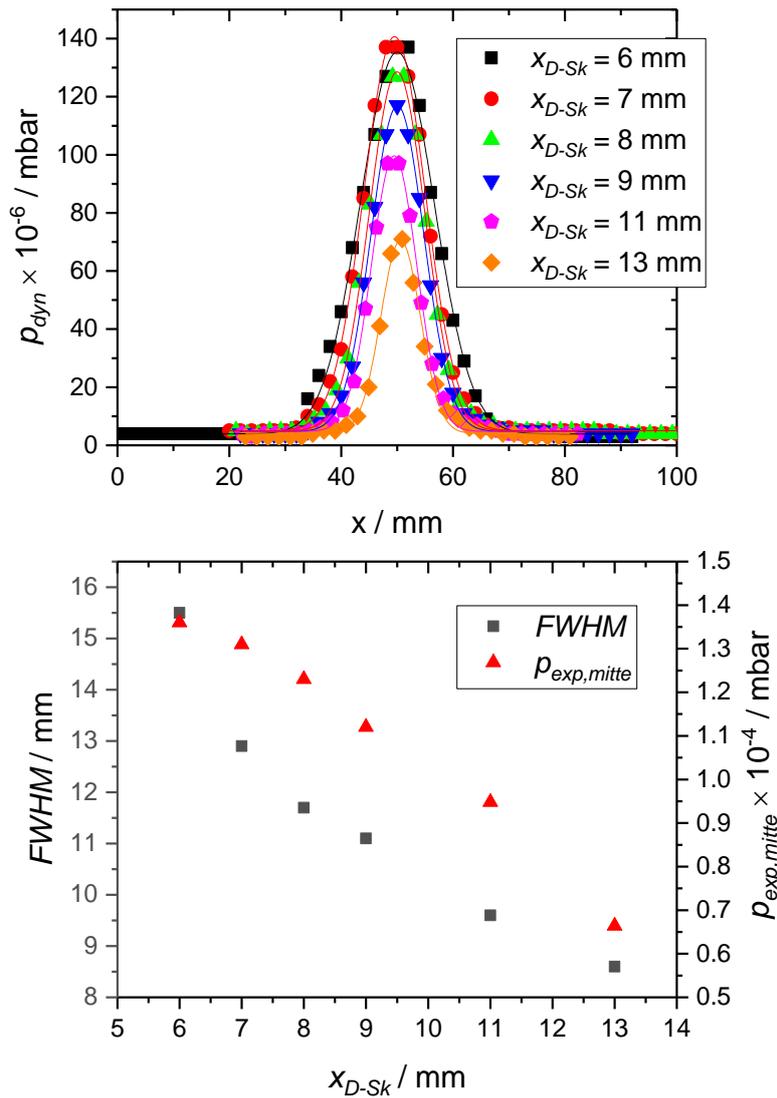


Abbildung 52: Die normierten 1D-Druckprofile des Strahls (oben) des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar und einem Abstand zur Düse von $z = 141$ mm für $x_{D-Sk} = 6$ (schwarz), 7 (rot), 8 (grün), 9 (blau), 11 (magenta), 13 mm (orange) und die aus der Gauß-Anpassung dieser Profile erhaltenen Parameter $FWHM$ und $p_{exp,mitte}$ in Abhängigkeit von dem Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} (unten).

Die untere Auftragung aus Abbildung 52 zeigt eine eindeutige Abhängigkeit der Strahlbreite von dem Düse-Skimmer-Abstand. Mit dem steigendem Abstand nehmen die Strahlbreite und der Druck in der Strahlmitte ab. Beide Verhaltensweisen spiegeln das erwartete Verhalten eines Molekularstrahls wider. Der Abfall der Strahlintensität wird, wie schon in Kapitel 5.6.1 erklärt, mit der Streuung der Strahlteilchen an den Gasteilchen des Hintergrundsdrucks der Zwischenkammer auf der Strecke zum Skimmer verursacht. Die experimentell bestimmten Drücke in der Strahlmitte der Anderson-Fenn-Quelle (Tabelle 33) zeigen eine deutliche Einbuße der Strahlintensität mit zunehmendem Düse-Skimmer-Abstand und bestätigen damit diese Annahme. Wie

schon in Kapitel 2.3.4.1 erklärt, wird beim Molekularstrahl einer Anderson-Fenn-Quelle die Abnahme der Strahlbreite mit wachsendem Düse-Skimmer-Abstand x_{D-Sk} erwartet. Die experimentell bestimmten Halbwertsbreiten $FWHM$, der Druck in der Strahlmitte $p_{exp,mittle}$ und die theoretisch berechneten Strahlbreiten d_{St} sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$ und des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mittle}$, sowie die theoretisch berechneten Strahlbreiten d_{St} des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems bei einem Vordruck von $p_0 = 40$ mbar bei einem Abstand von $z = 141$ mm für Düse-Skimmer-Abstände $x_{D-Sk} = 6, 7, 8, 9, 11$ und 13 mm.

x_{D-Sk} / mm	6	7	8	9	11	13
$p_{exp,mittle} / \text{mbar}$	$1.36 \cdot 10^{-4}$	$1.31 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$9.48 \cdot 10^{-5}$	$6.64 \cdot 10^{-5}$
$FWHM / \text{mm}$	15.5 ± 0.2	12.9 ± 0.1	11.7 ± 0.1	11.1 ± 0.1	9.6 ± 0.1	8.6 ± 0.2
d_{St} / mm	18.8 ± 3.1	16.1 ± 2.3	14.1 ± 1.8	12.5 ± 1.4	10.2 ± 1.0	8.7 ± 0.7

Aus Tabelle 33 kann entnommen werden, dass die experimentell bestimmte Halbwertsbreite des Strahls mit steigendem Düse-Skimmer-Abstand abnimmt. Der Vergleich der experimentell bestimmten Werte mit den theoretisch erwarteten Strahlbreiten liefert eine gute Übereinstimmung. Die Abweichung zwischen den theoretisch und experimentell bestimmten Werten kann für die meisten Düse-Skimmer-Abstände mit dem Messfehler erklärt werden. Die größere Abweichung zwischen den Werten der Strahlbreite könnte durch die Konstruktion der Skimmer-Verschiebeeinheit verursacht sein. Da die Verschiebeeinheit nur auf einer Seite ein Gewinde besitzt, das den Faltenbalg zusammen oder auseinanderzieht, kann bei der Verschiebung eine zufällige Neigung des Skimmers nicht ausgeschlossen werden. Die Neigung des Skimmers könnte zu einer Intensitätsminimierung oder Strahlverbreiterung führen. Allgemein betrachtet spiegeln die Ergebnisse der Messung das erwartete Verhalten eines Molekularstrahls wider und liefern, wie auch schon die Ergebnisse aus Kapitel 5.6.1, den Nachweis für die Ausbildung eines Molekularstrahls im Aludüse-Nickelskimmer-MB-System. Außerdem kann aufgrund der guten Übereinstimmung der experimentell bestimmten Strahlparameter mit den theoretisch erwarteten Werten angenommen werden, dass die Staudrucksonde ein gutes Mittel zur Charakterisierung von Molekularstrahlen darstellt. Der zu hohe Ruhedruck der Staudrucksonde im Vergleich zu dem Hintergrunddruck in der Expansionskammer scheint die Auswertung der Messwerte nicht zu beeinträchtigen und das gewählte Mess- und Auswerteverfahren kann als erfolgreich validiert angesehen werden.

5.6.3 Vergleich der Molekularstrahleigenschaften des Aludüse-Nickel-skimmer-MB-Systems im Betrieb als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle

Werden die Druckprofile des Molekularstrahls im Betrieb als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle miteinander verglichen (Abbildung 53), wird ebenfalls ein für einen Molekularstrahl typisches Verhalten beobachtet.

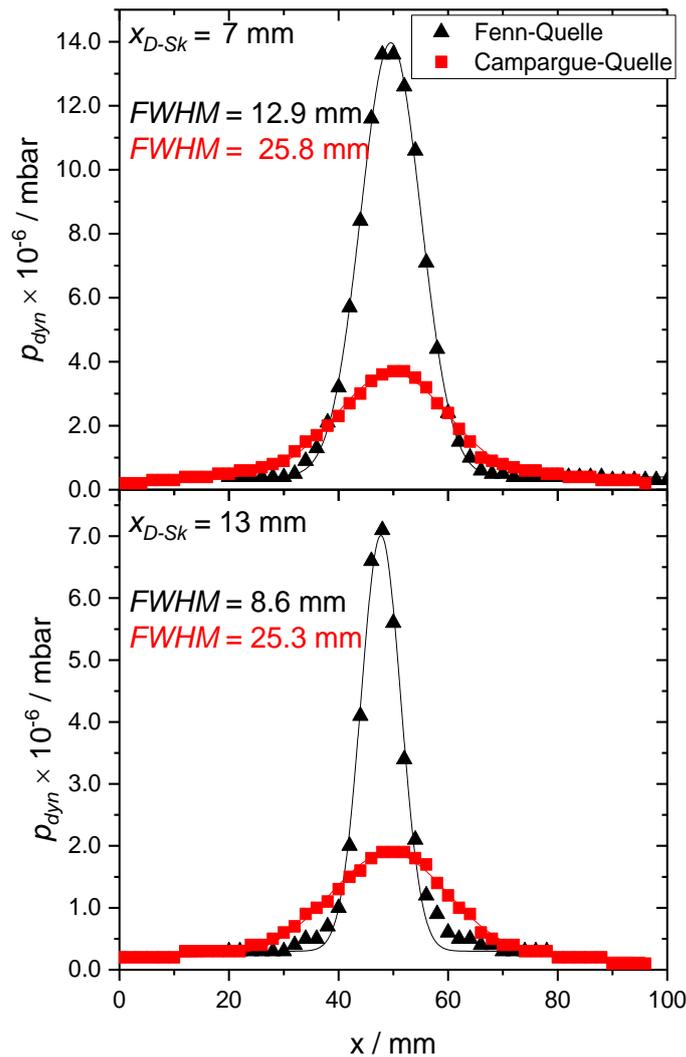


Abbildung 53: Vergleich der normierten 1D-Druckprofile des Strahls des Aludüse-Nickel-skimmer-MB-Systems im Betrieb als Campargue- (Quadrat, rot) und Anderson-Fenn-Quelle (Dreiecke, schwarz) bei $p_0 = 40$ mbar und $z = 141$ mm für einen Düse-Skimmer-Abstand von $x_{D-Sk} = 7$ mm (oben) und 13 mm (unten).

Im Betrieb des Systems als Campargue-Quelle ist die Strahlintensität stark von der Skimmergeometrie und -position abhängig. Die Schockstruktur des Strahls wird durch den Einsatz des

Skimmers gestört und führt zu vermehrter Streuung an den Skimmerwänden. Dadurch wird eine Störung des Strahls verursacht (Skimmer-Interferenz), die die Strahlintensität herabsetzt. Bei einer Anderson-Fenn-Quelle sind diese Wechselwirkungen vernachlässigbar (siehe Kapitel 2.3.4.1 und 2.3.4.2). Es wird also erwartet, dass die Strahlintensität der Anderson-Fenn-Quelle bei gleichem Düse-Skimmer-Abstand x_{D-sk} und bei gleichem Abstand von der Düse z höher ausfällt als die Strahlintensität der Campargue-Quelle. Dieses Verhalten kann in Abbildung 53 deutlich beobachtet werden. Die experimentell bestimmten Halbwertsbreiten und die Drücke in der Strahlmitte der 1D-Druckprofile aus Abbildung 53 sind in Tabelle 34 aufgeführt.

Tabelle 34: Die experimentell bestimmten Werte der Halbwertsbreite $FWHM$ und des Drucks in der Strahlmitte $p_{exp,mitte}$ der 1D-Druckprofile des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems im Betrieb als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle bei $z = 141$ mm und $p_0 = 40$ mbar für $x_{D-sk} = 7$ und 13 mm.

x_{D-sk} / mm	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	$FWHM / \text{mm}$	$p_{exp,mitte} / \text{mbar}$	$FWHM / \text{mm}$
	Campargue-Quelle		Anderson-Fenn-Quelle	
7	$(3.39 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	25.8 ± 1.3	$(1.36 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$	12.9 ± 0.1
13	$(1.69 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$	25.3 ± 2.6	$(6.64 \pm 0.01) \cdot 10^{-5}$	8.6 ± 0.2

Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Kapitel 5.3.1 zeigt die Änderung des Betriebsmodus des Molekularstrahls von der Campargue-Quelle zur Anderson-Fenn-Quelle bei beiden Düse-Skimmer-Abständen einen 4-fachen Intensitätsanstieg. Auch die Halbwertsbreite der Druckprofile weist eine Abhängigkeit von dem Betriebsmodus auf. Die Strahlbreite der Anderson-Fenn-Quelle zeigt eine Abhängigkeit vom Düse-Skimmer-Abstand und bietet, im Gegensatz zu der Campargue-Quelle, die eine konstante Strahlbreite von $d_{St} = 25.6$ mm aufweist, die Möglichkeit der Einstellung einer gewünschten Strahlbreite. Der Vergleich zeigt, dass bei dem gewählten Aufbau des Aludüse-Nickelskimmer-Systems der Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle einen Molekularstrahl mit höherer Intensität und schmalerer Divergenz als im Betrieb als Campargue-Quelle liefert.

5.6.4 Molekularstrahluntersuchungen für die Messungen an dem MBMS-System

An der Universität Bielefeld wird die Flammendiagnostik mittels der Molekularstrahl-Massenspektrometrie (MBMS-System) in Form einer Anderson-Fenn-Quelle realisiert (siehe Kapitel 2.2). Die Abmessungen des Probenahme-Aufbaus unterscheiden sich jedoch von den in Kapitel 5.6 verwendeten Größen. Bei üblichen Messungen an dem MBMS-System liegt der Düse-Skimmer-Abstand zwischen 19 und 25 mm und die Ionenquelle befindet sich 196 mm von der Düsen spitze entfernt [57][95]. Für die MBMS-Messungen sind also die Strahleigenschaften des Molekularstrahls für größere Entfernungen von der Düse und mit einem größeren Düse-Skimmer-Abstand von Interesse. Deswegen wird der Aufbau des Aludüse-Nickelskimmer-Systems so verändert, dass das für MBMS-Messungen relevante Molekularstrahlprofil auf der Höhe der Ionisationsquelle untersucht wird. Da die Befestigung des Sensors an die Verschiebeeinheit schränkt die möglichen Positionen des Sensors ein, ist die Messung des Strahlprofils bei $z = 196$ mm nicht möglich. Stattdessen wird ein Druckprofil im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle bei einem Abstand von $z = 232$ mm und einem Düse-Skimmer-Abstand von $x_{D-sk} = 19$ mm aufgenommen.

Das normierte 1D-Druckprofil des Strahls des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle bei einem Vordruck von $p_0 = 20$ mbar in einem Abstand zur Düse von $z = 232$ mm und einem Düse-Skimmer-Abstand von $x_{D-sk} = 19$ mm ist in Abbildung 54 dargestellt.

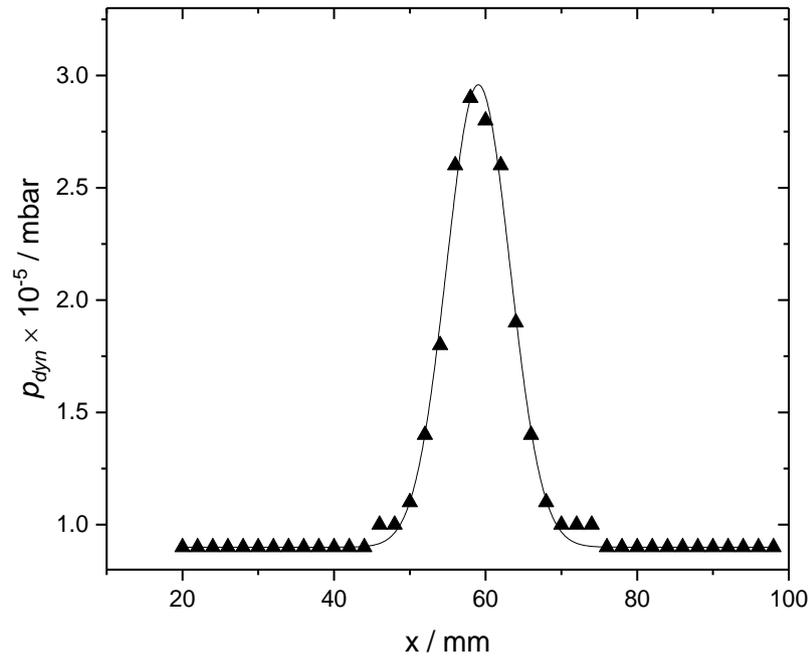


Abbildung 54: 1D-Druckprofil des Strahls des Aludüse-Nickelskimmer-Systems im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle bei $p_0 = 20$ mbar, $z = 232$ mm und $x_{d-Sk} = 19$ mm.

Auch bei einem Abstand zur Düse von $z = 232$ mm liefert die Staudrucksonde eine gute Auflösung des 1D-Druckprofils des Strahls. Auch bei diesem Abstand weist das Strahlprofil eine geringe Strahldivergenz im Vergleich zu den Strahlprofilen des MB-Aufbaus mit dem Kupferskimmer auf (Kapitel 5.3). Die geringe Strahldivergenz ist für die MBMS-Messungen wichtig, da das Ionisationsvolumen eine Breite von ca. 15 mm besitzt und ein zu breiter Strahl zum Intensitätsverlust im Signal führen würde. Werden die Strahlparameter nach dem Vorgehen aus dem Kapitel 5.1.2 bestimmt, liefern diese eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Werten. Die experimentell bestimmten und die theoretisch berechneten Strahlparameter sind in Tabelle 35 aufgeführt.

Tabelle 35: Die theoretisch und experimentell bestimmte Strahlbreite d_{st} , der Druck in der Strahlmitte p_{mitte} für den Molekularstrahl des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems bei $z = 232$ mm und $x_{D-sk} = 19$ mm für einen Vordruck von $p_0 = 20$ mbar.

	d_{st} / mm	p_{mitte} / mbar
Experimentelle Werte	9.9 ± 0.2	$(2.06 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$
Theoretische Werte	9.8 ± 0.4	$3.24 \cdot 10^{-5}$

Die experimentell bestimmte Strahlbreite spiegelt das theoretische Verhalten wider und ist mit einer Breite von 9.9 mm ideal für den MBMS-Aufbau, da der gesamte Strahl in das Ionisationsvolumen projiziert wird. Das Messergebnis zeigt, dass die Probe aus der Vorkammer als Molekularstrahl vorliegt und die Probe unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge in der Expansionskammer ($\lambda_{exp} = 44$ m) als unverändert angesehen werden kann.

Fazit der Molekularstrahluntersuchungen mittels der Staudrucksonde

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.2 haben gezeigt, dass die Staudrucksonde als Mittel zur Charakterisierung des Molekularstrahls hervorragend geeignet ist. Die räumliche Auflösung des Sensors ermöglicht eine gute Beschreibung der Strahlprofile. Aufgrund der Art des Sensors ist zwar die Bestimmung der reellen Teilchendichte nicht möglich, die tendenziellen Aussagen können jedoch getätigt werden.

Die Untersuchungen des Strahls innerhalb des Düse-Skimmer-MB-Systems (Kapitel 5.3) spiegelten im konventionellen Aufbau das Molekularstrahlverhalten nicht wider. Die Breite des untersuchten Strahls zeigte keine Abhängigkeit von dem Düse-Skimmer-Abstand. Die Druckprofile des Strahls im Betrieb als Campargue-Quelle und Anderson-Fenn-Quelle haben sich als fast identisch erwiesen. Diese Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass sich innerhalb des Düse-Skimmer-MB-Systems kein Molekularstrahl ausbildet und der Strahl im System sich effusiv ausbreitet und bestätigen damit die in Kapitel 4.1 aufgestellte Vermutung. Der Grund für das Verhalten konnte auf die schlechte Pumpgeometrie der Düse oder die Form des selbstgebauten Kupferskimmer eingeschränkt werden. Um diese Frage zu beantworten werden Messungen an dem konventionellen MBMS-System durchgeführt.

Die Untersuchungen des Strahls des neuen Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems mittels der Staudrucksonde haben eindeutig die Ausbildung eines Molekularstrahls innerhalb dieses Systems bewiesen. Der Molekularstrahl des Systems wurde im Betrieb als Campargue-Quelle und Anderson-Fenn-Quelle charakterisiert. Die bestimmten Strahlparameter lieferten sehr gute Übereinstimmungen mit den theoretisch erwarteten Werten. Der Vergleich der beiden Betriebsmodi hat gezeigt, dass der Betrieb des Aludüse-Nickelskimmer-MB-Systems als Anderson-Fenn-Quelle einen Molekularstrahl mit höherer Intensität und geringerer Strahldivergenz produziert und dieser Aufbau somit bevorzugt verwendet werden sollte.

6. Optimierung der Probeentnahme-Konfiguration des MBMS-Systems

Wie schon in Kapitel 2.2 beschrieben ist die Molekularstrahl-Massenspektrometrie eine sehr wichtige Technik zur Untersuchung von Verbrennungsprozessen [11–13]. Die Kombination der Massenspektrometrie mit der Molekularstrahltechnik gewährleistet, dass durch die Ausbildung des Molekularstrahls der Reaktionsfortschritt an der Stelle der Probenahme zum Erliegen kommt und die Unveränderlichkeit dessen Zusammensetzung bis zur Detektion gewährleistet werden kann. Ein weiterer Vorteil der Molekularstrahltechnik ist die im Vergleich zum niedrigen Druck des Vakuumsystems hohe Teilchendichte im Strahl. Zusätzlich kann aufgrund der geringen Strahlendivergenz das Ionisationsvolumen des MBMS-Systems klein gehalten werden, was die Auflösung des Systems verbessert [57]. Ein ungünstiger Aufbau eines MBMS-Systems könnte die Ausbildung des Molekularstrahls beeinflussen und so zu den Fehlern in den gemessenen Massenspektren führen. Einige Messungen an dem Synchrotron in SOLEIL mit dem Probenahme-Aufbau des MBMS-Systems der Universität Bielefeld haben in der Vergangenheit zu Zweifeln an der Ausbildung eines Molekularstrahls im System geführt. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zum Nachweis und Charakterisierung eines Molekularstrahls eingeführt und validiert. Mittels dieser Methode wurde in Kapitel 5.3 gezeigt, dass in der typischen Probenahme-Konfiguration des MBMS-Aufbaus kein Molekularstrahl ausgebildet wird. Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurde postuliert, dass der Kupferskimmer oder die eingeschränkte Pumpgeometrie der Düse ein Problem dafür sein kann. Da die Änderung der Düse beim konventionellen MBMS-System nicht folgenlos möglich ist, wird zuerst der Kupferskimmer ersetzt, um deren möglichen Störeinfluss auszuschließen. Im nächsten Schritt dieser Arbeit wird die Probenahme des MBMS-System durch den Nickelskimmer der Firma Beam Dynamics, Inc., der nachweislich zur Ausbildung eines Molekularstrahls in die Expansionskammer führt (Kapitel 5.6), modifiziert und dessen Einfluss auf die Massenspektren betrachtet. Dafür wird eine Methan-Sauerstoff-Flamme als Untersuchungsobjekt verwendet.

6.1 Das MBMS-System

In folgendem Kapitel wird kurz der Aufbau des MBMS-Systems der Universität Bielefeld erläutert. Anschließend wird die Auswertung der aufgenommenen Daten und die Durchführung der Messungen der Methan-Sauerstoff-Flamme vorgestellt.

6.1.1 Apparatives

Das allgemeine Funktionsprinzip eines Molekularstrahl-Massenspektrometers wurde bereits in Kapitel 2.2 vorgestellt. Im Folgenden wird nur ein kurzer Abriss, der für diese Arbeit wichtigsten Merkmale des MBMS-Systems der Universität Bielefeld vorgenommen. Die genaue Beschreibung der Apparatur kann der Literatur [39,82] entnommen werden. Das MBMS-System der Universität Bielefeld ist schematisch in Abbildung 55 dargestellt.

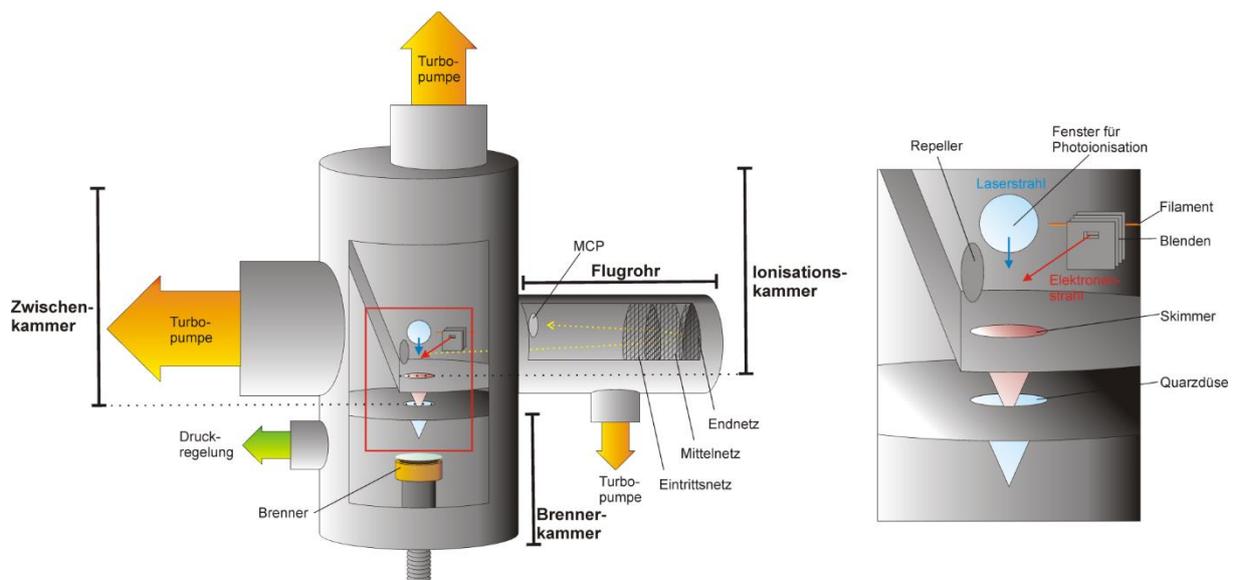


Abbildung 55: Schematische Darstellung des Aufbaus des MBMS-Systems der Universität Bielefeld mit vergrößertem Bereich der Probenahme-Einheit und der Ionisation aus [96].

Die Probenahme des MBMS-Systems entspricht dem Aufbau des für Molekularstrahluntersuchungen verwendeten MB-Systems aus Abbildung 9, sodass die erhaltenen Ergebnisse der Molekularstrahluntersuchungen auf das System gut übertragen werden können. Ein Unterschied zwischen den beiden Aufbauten ist die Lage der Kammern relativ zum Boden. Beim MBMS-System sind die einzelnen Kammern senkrecht zum Boden aufeinander aufgebaut, während die Kammern des MB-Systems horizontal zum Boden hintereinander aufgereiht sind.

Das MBMS-System besteht aus drei separat gepumpten Kammern (Brenner-, Zwischen- und Ionisationskammer). In der Brennerkammer befindet sich ein höhenverstellbarer Messing-Brenner mit einer Sinterplatte nach dem Funktionsprinzip des McKenna-Brenners [97]. Mittels dieses Brenners können Flammen bei einem Kammerdruck zwischen 20 und 950 mbar realisiert werden. Die Höhenverstellung des Brenners ermöglicht die Probenahme an unterschiedlichen Höhen über der Brenneroberfläche (Kapitel 2.1.1). Mittels einer Quarzdüse mit einem Öffnungsdurchmesser zwischen $d = 50$ und $500 \mu\text{m}$ wird eine Probe aus der Flamme entnommen. Die Quarzdüse verbindet die Brennerkammer mit der Zwischenkammer, in der Drücke in Abhängigkeit von dem Vordruck zwischen 10^{-5} und 0.1 mbar herrschen. In der Zwischenkammer befindet sich ein Kupferskimmer, der relativ zu der Düse justiert wird. Dieser leitet dann die Probe in die Ionisationskammer weiter. Die Ionisationskammer bildet die dritte Druckstufe und weist einen Druck von ca. 10^{-6} mbar auf. Die durch den Skimmer weitergeleitete Probe wird dann in einem Ionisationsvolumen von ca. 1 cm^3 Größe mittels Elektronenstoßionisation (EI) ionisiert. Die durch ein Filament aus Wolframdraht erzeugten Elektronen werden über ein System aus vier Blenden auf die gewünschte Energie beschleunigt und in einen gepulsten Elektronenstrahl überführt. Dieser wird mit der Probe gekreuzt und ionisiert die Teilchen. Die Elektronen im Strahl weisen eine thermische Energieverteilung (Halbwertsbreite, FWHM) von bis zu 1 eV [57] auf. Anschließend werden die Ionen durch einen Repeller in das Time-of-Flight Massenspektrometer beschleunigt. Dort werden sie zusätzlich durch ein Reflekttron fokussiert und zum Detektor gelenkt. Durch diesen Aufbau besitzt das MBMS-System der Universität Bielefeld eine Massenauflösung von $R_A = 4000$ [57] und erlaubt damit eine Auftrennung der Elementarzusammensetzung von Spezies mit den Atomen C, H und O nach ihrer exakten Masse.

6.1.2 Auswertung und Quantifizierung der Messdaten

Die Auswertung der Daten wurde bereits mehrmals ausführlich beschrieben [98,99] und wird daher hier verkürzt vorgestellt. Die detektierte Flugzeit der Signale wird zuerst mittels einer quadratischen Anpassung, die aus Kalibrationsmessungen erhalten wird, in das Masse/Ladungsverhältnis umgerechnet. Die erhaltenen Ionensignale werden anschließend integriert und liefern die Signalintensität S_i der jeweiligen Spezies i . Die Signalintensität der Spezies ist von dessen Molenbruch x_i abhängig und kann mit der Gleichung (6.1) beschrieben werden.

$$S_i = x_i \cdot c \cdot \varphi \cdot SW \cdot D(M_i) \cdot FKT(h) \int \sigma_i(E) \cdot f(E) dE \quad (6.1)$$

Dabei ist c eine gerätespezifische Konstante, φ die Zahl an Elektronen, SW (sweeps) die Anzahl der jeweils aufsummierten Spektren, $D(M_i)$ der Massendiskriminierungsfaktor einer Spezies, $FKT(h)$ eine temperatur- und somit höhenabhängige Gerätefunktion, $\sigma_i(E)$ der Ionisationsquerschnitt der Spezies bei der Energie E und $f(E)$ die Energieverteilung der Elektronen. Zur Minimierung des Fehlers des gemessenen Signals muss eine Isotopenkorrektur für ^{13}C - und ^{18}O -Isotope vorgenommen werden. Außerdem muss der Einfluss möglicher Fragmentierungsreaktionen auf das Signal berücksichtigt werden, indem der Beitrag zum Signal durch Fragmentierungsprodukte abgezogen wird.

Zur Vereinfachung des Signals aus Gleichung (6.1) kann dieses relativ zu einem Referenzsignal betrachtet werden. Argon, das als inertes Verdünnungsgas jeder Messung beigemischt wird, wird aufgrund der breiten Energieverteilung der Elektronen bei der Elektronenstoßionisation ebenfalls ionisiert und kann als Referenzspezies dienen. Da das Argonsignal S_{Ar} , das relativ zu dem Signal der Spezies S_i betrachtet, wird aus derselben Messung stammt, müssen die gerätespezifischen Faktoren nicht berücksichtigt werden und die energieabhängigen Faktoren werden in einem Kalibrationsfaktor $k_{i/Ar}(E)$ zusammengefasst.

$$\frac{S_i}{S_{Ar}} = \frac{x_i}{x_{Ar}} \cdot \frac{D(M_i)}{D(M_{Ar})} \cdot \frac{\int \sigma_i(E) \cdot f(E) dE}{\int \sigma_{Ar}(E) \cdot f(E) dE} = \frac{x_i}{x_{Ar}} \cdot k_{i/Ar}(E) \quad (6.2)$$

Die Quantifizierung der Signale wird in zwei Vorgehensweisen für die Haupt- und die Intermediatspezies eingeteilt. Als Hauptspezies zählen die Edukte Brennstoff (hier: CH_4) und Sauerstoff (O_2), die Produkte Wasser (H_2O), Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und das Verdünnungsgas Argon (Ar). Ein typischer Verlauf der Konzentrationen dieser Spezies mit der Höhe über dem Brenner wurde bereits in Abbildung 1 gezeigt. Die Molenbrüche der Hauptspezies werden mit Gleichung (6.2) berechnet. Die dafür benötigten Kalibrationsfaktoren werden mithilfe einer Bilanzgleichung für Edukte und Produkte und einer Messung einer definierten Kaltgasmischung aus $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{Ar}$ berechnet. Bei der Aufstellung der Bilanzgleichung wird angenommen, dass zu Beginn der Oxidation nur Brennstoff und O_2 vorliegen und nach der vollständigen Oxidation lediglich die Produkte H_2O , H_2 , CO und CO_2 vorhanden sind. Der Molenbruch des Verdünnungsgases Argon wird als die Differenz der Summe aller Molenbrüche der Hauptspezies von dem Gesamtmolenbruch von Eins für jede Höhe bestimmt.

Die Quantifizierung der Intermediate erfolgt ebenfalls mit Gleichung (6.2). Der dafür benötigte Kalibrationsfaktor einer Spezies kann auf drei Arten bestimmt werden. Die einfachste und genaueste Variante bietet die direkte Kalibration, bei der der Kalibrationsfaktor einer Spezies direkt aus einer Kaltgasmessung dieser Spezies mit Argon bestimmt wird. Diese Art der Kalibration kann jedoch nicht für thermodynamisch instabile oder radikalische Spezies durchgeführt werden. Falls eine direkte Kalibration nicht möglich ist, kann die Bestimmung des Kalibrationsfaktors über eine theoretische Abschätzung erfolgen. Zum einen kann die Berechnung des Kalibrationsfaktors über die *RICS*-Methode (*Relative Ionisation Cross Section*) [30] erfolgen, bei der angenommen wird, dass strukturell sehr ähnliche Spezies einen vergleichbaren Ionisationsquerschnitt besitzen und durch entsprechende Skalierung berechnet werden können. Zum anderen können die Faktoren durch eine Signalsimulation basierend auf der Steigung des partiellen Ionisationsquerschnitts der Spezies und der Elektronenverteilung der Elektronenenergien abgeschätzt werden (*Convolution*-Methode) [100].

Die Fehlerabschätzung der berechneten Molenbrüche der Hauptspezies ergibt einen Fehler von 10-15 %. Bei den Intermediaten wird der Fehler des Molenbruchs in dem Fall einer direkten Kalibration auf einen Faktor von 2 geschätzt, während bei der theoretischen Abschätzung der Kalibrationsfaktoren der Fehler bei einem Faktor von 2-4 liegt [56].

6.1.3 Experimentelle Durchführung

Die Methan-Sauerstoff-Flamme ist eine der einfachsten und am besten untersuchten Modellflammen in der Flammendiagnostik. Diese wurde ausgewählt um den Einfluss des Skimmers auf die Ausbildung des Molekularstrahls sowie die Beeinflussung der Produktbildung zu untersuchen. Bei allen Untersuchungen wurde eine brennstoffreiche Methan-Sauerstoff-Flamme ($\phi = 1.3$) mit einer Argon-Verdünnung von 50 % betrachtet. Die genauen Flussbedingungen sind in der Tabelle 36 aufgeführt.

Tabelle 36: Die Flussbedingungen in slm (Standard-Liter pro Minute) der untersuchten Methan-Sauerstoff-Flamme ($\phi = 1.3$) mit einer Argon-Verdünnung von 50 % bei 26 mbar.

Fluss / slm	CH ₄	O ₂	Ar	Gesamt
	0.89	1.37	2.27	4.54

Die Methan-Sauerstoff- Flamme wurde bei der Standard-Konfiguration des MBMS-Systems (Konf. 1) und nach der Modifikation mit den Nickelskimmer (Konf. 2) untersucht. Bei den Messungen betrug der Brennerdurchmesser 64 mm und Kühlwassertemperatur lag bei 60°C. Für beide Konfigurationen wurde die gleiche Quarzdüse mit einem Öffnungswinkel von 25° und einem Öffnungsdurchmesser von $d = 450 \mu\text{m}$ verwendet. Bei der ersten Konfiguration wurde der Standard-Kupferskimmer mit einem Öffnungswinkel von 32° und einen Öffnungsdurchmesser von $d_{sk} = 1.5 \text{ mm}$ verwendet. Während der Messungen betrug der Düse-Skimmer-Abstand $d_{D-sk} = 23 \text{ mm}$. Für die zweite Konfiguration wurde der Kupferskimmer durch einen Nickel-skimmer der Firma Beam Dynamics Inc. (Kapitel 5.5) ausgetauscht. Der Nickelskimmer hat einen Innen-/ Außenöffnungswinkel von 25°/30° und einen Öffnungsdurchmesser von $d_{sk} = 800 \mu\text{m}$. Aufgrund des Größenunterschieds der beiden Skimmer konnte der Nickelskimmer lediglich in einem Abstand von 40 mm von der Düse positioniert werden.

Für beide Konfigurationen wurden Messungen im Betrieb des Systems als Campargue-Quelle ($p_1 > 10^{-2}$) und Anderson-Fenn-Quelle ($p_1 < 10^{-2}$) durchgeführt.

Die Methan-Sauerstoff-Niederdruckflamme wurde bei $p_0 = 26 \text{ mbar}$ betrieben. Die Drücke der Zwischen- und Ionisationskammer und die Position der *Machscheibe* sind für beide Betriebsmodi in Tabelle 37 dargestellt.

Tabelle 37: Der Druck in der Zwischen- p_1 und Ionisationskammer p_2 und die Position der *Machscheibe* x_m der beiden Konfigurationen der Probenahme in Betrieb als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle.

	p_1 / mbar	p_2 / mbar	x_m / mm
Konfiguration 1			
Campargue-Quelle	0.15	$1.10 \cdot 10^{-5}$	3.97
Anderson-Fenn-Quelle	$3.90 \cdot 10^{-4}$	$2.40 \cdot 10^{-6}$	77.8
Konfiguration 2			
Campargue-Quelle	0.15	$1.00 \cdot 10^{-5}$	3.97
Anderson-Fenn-Quelle	$2.30 \cdot 10^{-4}$	$5.20 \cdot 10^{-7}$	10.1

Zur Identifizierung der Haupt- und Intermediatspezies in der Flamme und deren anschließende Molenbruchquantifizierung musste eine Reihe an Messungen durchgeführt werden. Zum einen wurden *Burnerscans* für Hauptspezies bei einer Ionisierungsenergie von 16 eV und für Intermediatspezies bei 12.5 eV aufgenommen. Als ein *Burnerscan* wird die Aufnahme von Massenspektren bei gleichbleibender Ionisierungsenergie für verschiedene Höhen über dem Brenner

(HAB = 0-30 mm) bezeichnet. Zum anderen wurden Kalibrationsmessungen, die sogenannten *Energyscans*, für die Kaltgase¹⁰ Methan und ein genau definiertes Gasgemisch aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Argon aufgenommen. Unter einem *Energiescan* wird die Aufnahme von Massenspektren bei einer Variation von Ionisierungsenergien (IE = 8-18 eV) und dabei gleichbleibender Höhe bezeichnet. Das genaue Vorgehen der Datenaufnahme und des Steuerungs- und Detektionsprogramms kann der Literatur [57,95] entnommen werden.

6.2 Ergebnisse der Untersuchungen der Methan-Sauerstoff-Flamme für verschiedene Probenahme-Konfigurationen

Aus Tabelle 37 ist zu erkennen, dass bei beiden Konfigurationen (Konf.1: $x_{D-sk} = 23$ mm und Konf.2 $x_{D-sk} = 40$ mm) im Betrieb des Systems als Campargue-Quelle die Probenahme hinter der *Machscheibe* erfolgt und somit kein Molekularstrahl in die Ionisationskammer extrahiert wird. Da kein Molekularstrahl mehr vorliegt, kann nicht gewährleistet werden, dass die Probe unverändert bleibt (siehe Kapitel 2.2.1). Es wird erwartet, dass die reaktiven Intermediatspezies entweder gar nicht oder in geringeren Molenbrüchen als beim Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle detektiert werden. Die Zusammensetzung der Hauptspezies soll dabei aufgrund der thermodynamischen Stabilität der Moleküle unverändert bleiben.

In den folgenden Kapiteln werden die quantifizierte Molenbruchprofile der Haupt- und Intermediatspezies der beiden Betriebsmodi untereinander verglichen. Anschließend wird der Einfluss des Skimmers auf das erhaltene Ergebnis beurteilt.

6.2.1 Hauptspezies für die Konfiguration 1 des MBMS-Systems

Wie schon in Kapitel 2.1.2 beschrieben, wird bei einer brennstoffreichen Methan-Sauerstoff-Verbrennung erwartet, dass die Edukte zu einem Großteil in Wasserstoff, Wasser, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid umgewandelt werden. Die erhaltenen Molenbruchprofile der Methan-Sauerstoff-Flamme ($\phi = 1.3$) für den Betrieb des Systems als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle sind in Abbildung 56 dargestellt. Für eine bessere Übersicht sind die Profile der Edukte mit dem Profilverlauf des Argons (oben) und der Produkte (unten) in zwei separaten

¹⁰ Als Kaltgas wird ein Gas oder Gasgemisch bezeichnet, das unverbrannt in die Ionisationskammer überführt wird.

Graphen aufgeführt. Im Verlauf der Molenbruchprofile der beiden Betriebsmodi ist wie erwartet kein signifikanter Unterschied zu sehen. Außerdem zeigen die Verläufe aller Spezies ein für eine brennstoffreiche Verbrennung typisches Verhalten (siehe Abbildung 1).

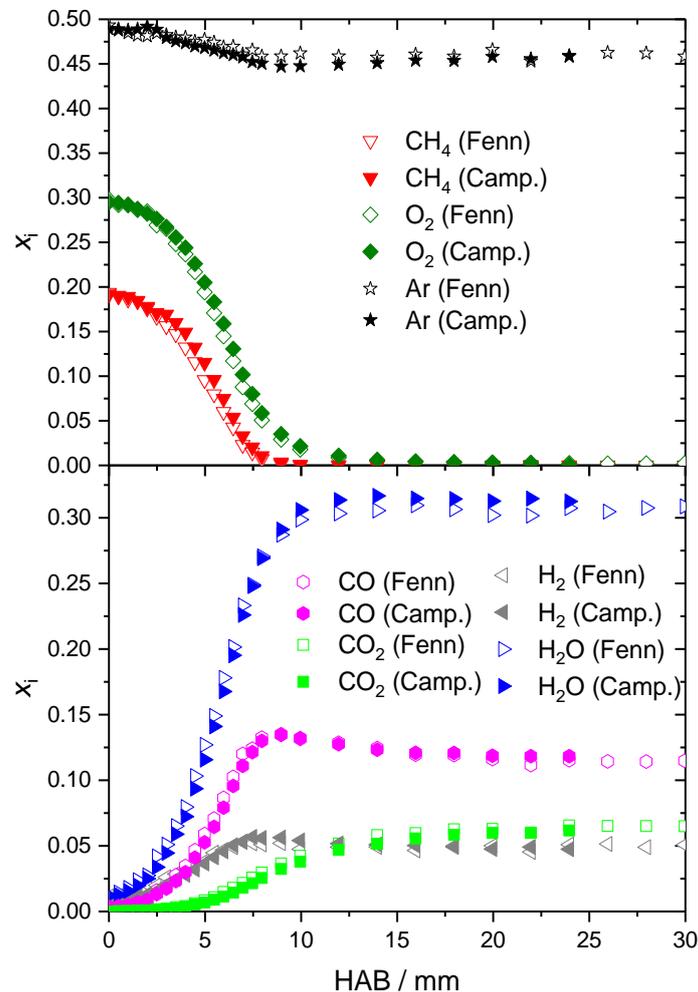


Abbildung 56: Molenbruchverlauf der Hauptspezies mit der Höhe über dem Brenner (HAB) einer Methan-Sauerstoff-Flamme mit einer Stöchiometrie von $\phi = 1.3$ im Betrieb des MBMS-Systems als Campargue (Camp.)- und Anderson-Fenn (Fenn)-Quelle. Oben: Molendruckprofile der Edukte und Argon; unten: Molenbruchprofile der Produkte.

Die Edukte Methan und Sauerstoff haben direkt an der Brenneroberfläche (HAB = 0 mm) ihre maximale Konzentration. Die Konzentration der beiden Edukte fällt schnell ab, bis sie für Methan bei HAB = 9 mm und für Sauerstoff HAB = 14 mm den Wert Null erreicht. Der vollständige Abbau der Edukte ist für brennstoffreiche Flammen typisch [38,43]. Bei einer brennstoffarmen Flamme wird im Abgas noch eine gewisse Konzentration an Sauerstoff erwartet.

Der Verlauf der Molenbrüche der Produkte spiegelt auch das erwartete Verhalten wider. Die Wasserkonzentration steigt von den Produkten als erste schnell an und erreicht bei

HAB = 12 mm den Gleichgewichtsmolenbruch. Der sofortige Anstieg der Wassermolenbruchs ist durch die H-Abstraktion an Methan durch Hydroxyl-Radikal (OH) unter Bildung von Wasser zu erklären. In brennstoffreichen Flammen zählt diese zu den schnellsten Initiationsreaktionen bei der Verbrennung [38]. Die Molenbrüche von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid steigen zunächst zu einem Maximum bei HAB = 7 und 8 mm und sinken dann auf einen Gleichgewichtsmolenbruch bei HAB = 12 und 14 mm herab. Das Absinken des Molenbruchs von Kohlenstoffmonoxid wird durch den gleichzeitigen Anstieg von Kohlenstoffdioxid begleitet, der durch die Oxidation von CO mit OH gebildet wird [51]. Erwartungsgemäß fällt der bestimmte Gleichgewichtsmolenbruch von CO im Vergleich zum CO₂ in einer brennstoffreichen Flamme höher aus [38,43]. Der Verlauf des Argon-Molenbruchs sinkt zunächst im Vergleich auf den Ausgangswert ab und erreicht bei HAB = 8 mm seinen Gleichgewichtswert.

6.2.2 Intermediatspezies für die Konfiguration 1 des MBMS-Systems

Methan-Sauerstoff-Flammen wurde in den vergangenen Jahren oft untersucht und diverse Verbrennungsmechanismen wurden postuliert [46,50,51,101]. Der Verbrennungsmechanismus und dementsprechend die Molenbrüche der detektierten Spezies sind bei gleichen Eingangsbedingungen von dem Druck [51], der Stöchiometrie [50,101] und Temperatur[47] der Flamme abhängig.

Bei der Untersuchung einer brennstoffreichen Methan-Sauerstoff-Niederdruckflamme ($\phi = 1.3$) mit einer Argon Verdünnung von 50 % wurden sechs dominante Intermediatspezies, nämlich das Methyl-Radikal (CH₃), Acetylen (C₂H₂), Vinyl-Radikal (C₂H₃), Ethylen (C₂H₄), Formaldehyd (CH₂O) und Ethan (C₂H₆) identifiziert. Im Folgenden werden die Änderungen des Profilverlaufes und des maximalen Molenbruchs dieser Spezies in Abhängigkeit von dem Betriebsmodus und der Probenahmekonfiguration näher betrachtet.

In Abbildung 57 sind die in erster Konfiguration quantifizierten Profilverläufe der Intermediatspezies mit der Höhe über dem Brenner im Betrieb der Probenahme als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle dargestellt. Anhand des Verlaufs der Intermediatspezies kann der Bereich der Reaktionszone zwischen 2 und 12 mm eingeschätzt werden.

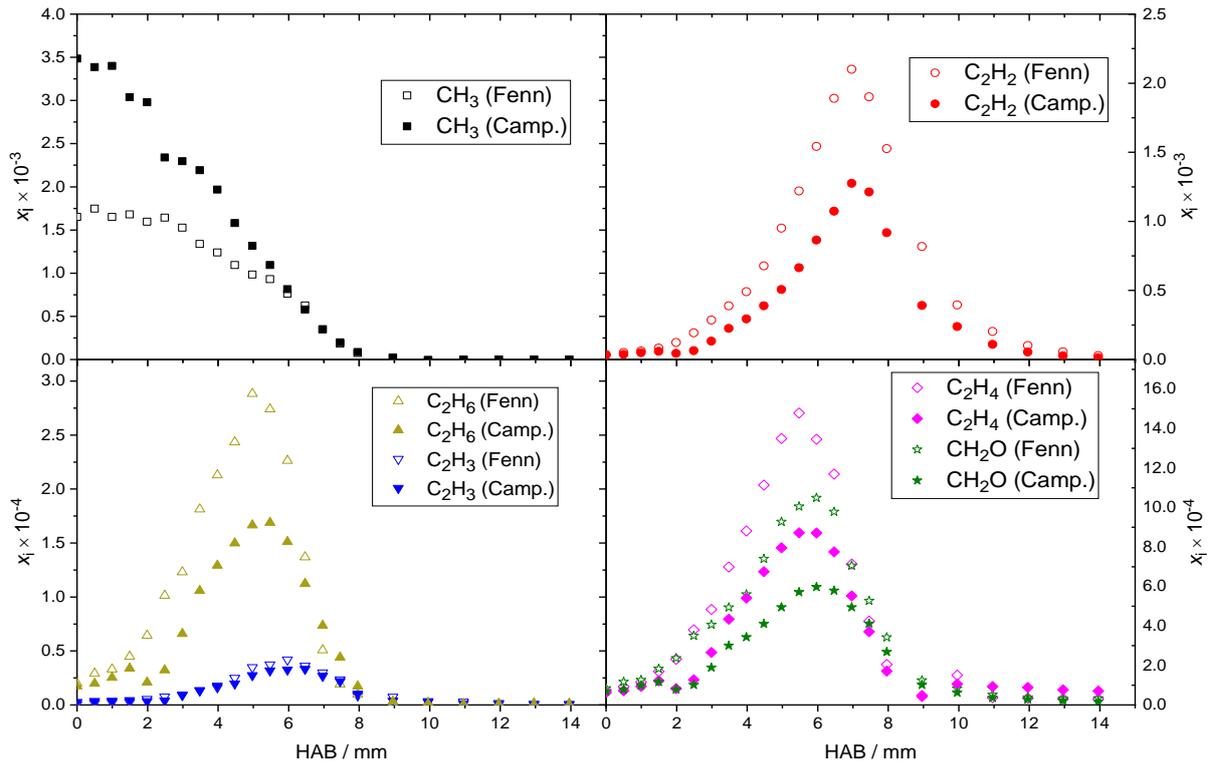


Abbildung 57: Die quantifizierten Molenbrüche der Intermediatspezies mit der Höhe über dem Brenner (HAB) einer Methan-Sauerstoff-Flamme ($\phi = 1.3$, 50 % Ar) erhalten mit den MBMS-System (Konf.1) im Betrieb der Probenahme als Campargue (Camp.)- und Anderson-Fenn-Quelle (Fenn).

Alle Molenbruchprofile der Intermediatspezies weisen einen ähnlichen Profilverlauf mit einem Unterschied der maximalen Molenbrüche in Abhängigkeit von dem Betriebsmodus auf. Für den Betrieb der Probenahme als Campargue-Quelle ergibt die Auswertung eine kleinere Maximalkonzentration der Intermediatspezies als im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle (Abbildung 57) Dieses Verhalten wird auch erwartet, da sich im Betrieb als Campargue-Quelle der Skimmer hinter der *Machscheibe* befindet (siehe Tabelle 37) und die in die Ionisationskammer weitergeleitete Probe nicht aus dem Molekularstrahl extrahiert wird. Das hat zur Folge, dass die von dem Skimmer in die Ionisationskammer extrahierte Probe keine Eigenschaften des Molekularstrahls mehr aufweist und als effusiver Strahl in das Ionisationsvolumen befördert wird. Bei einem effusiven Strahl erfahren die Moleküle auf dem Weg zur Ionisationsvolumen Stöße untereinander und mit den Apparaturwänden, wodurch die Absenkung der Molenbrüche der reaktiven Intermediatspezies bewirkt wird. Das führt dazu, dass die quantifizierten Molenbruchprofile der Intermediate nicht mehr der ursprünglichen Probezusammensetzung entsprechen und im Vergleich zu dem Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle viel kleiner ausfallen. Die

Einbußen im Molenbruch der einzelnen Intermediatspezies im Betrieb als effusiver Strahl hängen von der Stoßhäufigkeit und der Reaktivität der einzelnen Spezies ab. Es wird also erwartet, dass beim Wechsel zwischen einem effusiven und Molekularstrahl die Molenbrüche der Intermediatspezies in Abhängigkeit von ihrer Reaktivität unterschiedlich stark abfallen. In Tabelle 38 sind die maximalen Molenbrüche der einzelnen Spezies für beide Betriebsmodi und die relative Abweichung dieser Werte voneinander aufgeführt. Für das reaktive Methyl-Radikal wurde in beiden Betriebsmodi kein sinnvolles Intermediatprofil erhalten, weshalb dieses von der Diskussion vorerst ausgeschlossen wird.

Tabelle 38: Die maximalen Molenbrüche x der Intermediatspezies aus den Profilverläufen der Spezies für den Betrieb als effusive Quelle und Anderson-Fenn-Quelle und dessen relative Abweichung zueinander.

	$x(\text{C}_2\text{H}_2)$	$x(\text{C}_2\text{H}_3)$	$x(\text{C}_2\text{H}_4)$	$x(\text{CH}_2\text{O})$	$x(\text{C}_2\text{H}_6)$
Anderson-Fenn-Quelle	$2.10 \cdot 10^{-3}$	$4.10 \cdot 10^{-5}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$2.88 \cdot 10^{-4}$
Campargue-Quelle	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$3.32 \cdot 10^{-5}$	$8.70 \cdot 10^{-4}$	$5.97 \cdot 10^{-4}$	$1.69 \cdot 10^{-4}$
Relativ. Abweichung / %	39	19	41	43	41

Der Vergleich der maximalen Molenbrüche der Intermediatspezies der beiden Betriebsmodi untereinander zeigt bei allen Spezies, mit Ausnahme des Vinyl-Radikals (C_2H_3), eine relative Abweichung von ca. 40 %. Der maximale Molenbruch des Vinyl-Radikals in Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle ist in Vergleich zum Betrieb als Campargue-Quelle nur 19 % höher. Eigentlich wird erwartet, dass aufgrund der thermodynamischen Instabilität Radikale (CH_3 , C_2H_3) durch die Stöße mit anderen Molekülen und den Apparaturwänden stärker im Vergleich zu den stabilen Spezies (C_2H_2 , C_2H_4 , CH_2O und C_2H_6) abgebaut werden und bei der Änderung der Form der Probenahme vom Molekularstrahl zu einem effusiven Strahl die Molenbrüche der Radikale stärker beeinflusst werden. Die quantifizierten Molenbrüche der Intermediate der beiden Betriebsmodi spiegeln dieses Verhalten jedoch nicht wider. Der quantifizierte Molenbruch des reaktiven Vinyl-Radikals wird im Vergleich zu den anderen stabilen Intermediaten weniger stark beeinflusst. Die gleichmäßige Abnahme der Molenbrüche aller Spezies wird erwartet, wenn beide Betriebsmodi einen effusiven Strahl generieren. Da im Betrieb der Probenahme als Campargue-Quelle der Druck in der Zwischenkammer höher als der Druck in dem Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle ist (siehe Tabelle 37), ist die Teilchendichte in der Kammer und damit die Stoßhäufigkeit der Moleküle untereinander ebenfalls höher. Also wird erwartet, dass bei höheren Drücken in der Zwischenkammer die Intermediatspezies stärker auf dem Weg zum

Ionisationsvolumen abgebaut werden. Das heißt, dass die höheren Molenbrüche der Intermediatspezies beim Betrieb des Systems als Anderson-Fenn-Quelle kein Beweis für das Ausbreiten der Probe in Form eines Molekularstrahls darstellt. Die Abwesenheit des typischen Intermediatprofils des Methyl-Radikals bei der Messung im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle ist ebenfalls unerwartet. Die beiden bestimmten Molenbruchprofile des Methyl-Radikals entsprechen mehr dem Verlauf des Fragmentations des Brennstoffs. Bei der Quantifizierung des Molenbruchs wurde jedoch eine Fragmentkorrektur durchgeführt. Das Methyl-Radikal ist zwar eine sehr reaktive Spezies, bei einem Ausbreiten der Probe in Form eines Molekularstrahls sollte diese aber als eine Intermediatspezies nachweisbar sein. Frühere Untersuchungen sowie Simulationen des Reaktionsmechanismus einer vergleichbaren Methan-Sauerstoff-Flamme zeigen einen typischen Intermediatspeziesverlauf des Methyl-Radikals [51,101]. Der Vergleich der Molenbruchprofile des Methyl-Radikals der beiden Betriebsmodi zeigt außerdem, dass der maximale Molenbruch bei der Campargue-Quelle größer als bei der Anderson-Fenn-Quelle ausfällt. Bei allen anderen Spezies wurde das gegensätzliche Verhalten beobachtet. Der unerwartete Profilverlauf des Methyl-Radikals und die gleichmäßige Abnahme der Molenbrüche der Intermediatspezies im Vergleich zum effusiven Strahl deuten darauf hin, dass im Betrieb des Systems als Anderson-Fenn-Quelle mit der ersten Konfiguration die Probe nicht als ein Molekularstrahl vorliegt oder der Molekularstrahl von dem Skimmer stark gestört wird.

6.2.3 Hauptspezies für die Konfiguration 2 des MBMS-Systems

Der quantifizierte Verlauf der Molenbruchprofile der Hauptspezies einer brennstoffreichen Methan-Sauerstoff-Flamme ($\phi = 1.3$) für die zweite Probenahme-Konfiguration (Konf. 2) des MBMS-Systems im Betrieb als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle weist wie bei der ersten Konfiguration keinen Unterschied zwischen den beiden Betriebsmodi auf. Die Profile der Molenbrüche der einzelnen Spezies spiegeln das in Kapitel 6.2.1 beschriebene Verhalten der Hauptspezies wider und unterscheiden sich nur leicht von dem Verlauf der Hauptspeziesprofile der Konfiguration 1 des MBMS-Systems. Für den direkten Vergleich wurden die Hauptspeziesprofile der beiden Konfigurationen für den Betrieb des Systems als Anderson-Fenn-Quelle zusammen in Abbildung 58 dargestellt.

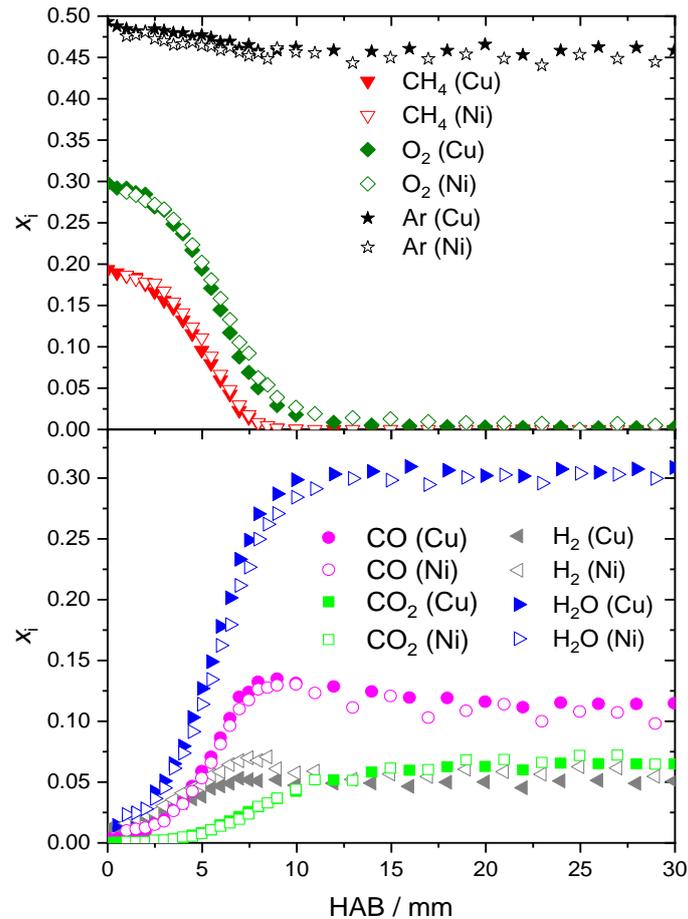


Abbildung 58: Molenbruchverlauf der Hauptspezies mit der Höhe über dem Brenner (HAB) einer Methan-Sauerstoff-Flamme mit einer Stöchiometrie $\phi = 1.3$ im Betrieb des MBMS-Systems als Anderson-Fenn-Quelle für den Probenahme-Aufbau in Konfiguration 1 (Cu-Skimmer) und Konfiguration 2 (Ni-Skimmer).

Mit der Ausnahme des Wasserstoffs zeigen alle Hauptspezies, wie erwartet, einen von den Betriebsmodus und dem Skimmer unabhängigen Verlauf und Zusammensetzung der Molenbrüche. Da die Hauptspezies thermodynamisch stabile Moleküle sind, spielt der Skimmer und die durch seine Geometrie und Position verursachten Stöße der Teilchen untereinander und mit Apparaturwänden keine signifikante Rolle der Probezusammensetzung. Die Veränderung der Probezusammensetzung der Hauptspezies kann lediglich durch die Düse verursacht werden (Kapitel 2.2.1). Da bei beiden Konfigurationen die gleiche Düse verwendet wurde, war zu erwarten, dass die Hauptspeziesprofile identisch ausfallen. Die Abweichung der beiden Verläufe des Wasserstoffprofils kann mit dem möglichen Fehler von 10-15 % (Kapitel 6.1.2) für die berechneten Molenbrüche erklärt werden. Die leichten Schwankungen der berechneten Molenbrüche bei der zweiten Konfiguration können zusätzlich durch das geringere absolute Signal aufgrund des geringeren Öffnungsdurchmessers des Nickelskimmers herrühren.

6.2.4 Intermediatspezies für Konfiguration 2 des MBMS-Systems

Bei der Untersuchung der Intermediatspezies der Methan-Sauerstoff-Flamme mit der zweiten Probenahme-Konfiguration (Konf. 2) wurden wie in Kapitel 6.2.2 sechs der dominantesten Intermediatspezies (CH_3 , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , CH_2O und C_2H_6) untersucht. Die quantifizierten Molenbruchverläufe dieser Spezies mit der Höhe über dem Brenner für den Betrieb der Probeentnahme als Campargue- und Anderson-Fenn-Quelle sind in Abbildung 59 dargestellt. Auch bei der zweiten Konfiguration der Probenahme-Einheit wird erwartet, dass beim Betrieb des Systems als Campargue-Quelle der Skimmer weit hinter der *Machscheibe* der Schockstruktur des Molekularstrahls positioniert ist (Tabelle 37). und die untersuchte Probe nicht der ursprünglichen Probe aus der Flamme entspricht. Die von dem Skimmer in die Ionisationskammer überführte Gasprobe entspricht, wie schon in Kapitel 6.2.2 erklärt, der Gaszusammensetzung der Zwischenkammer. Durch diverse Stoßprozesse entspricht die Zusammensetzung nicht mehr der Probezusammensetzung in der Flamme, da sie als effusiver Strahl in das Ionisationsvolumen befördert wurde.

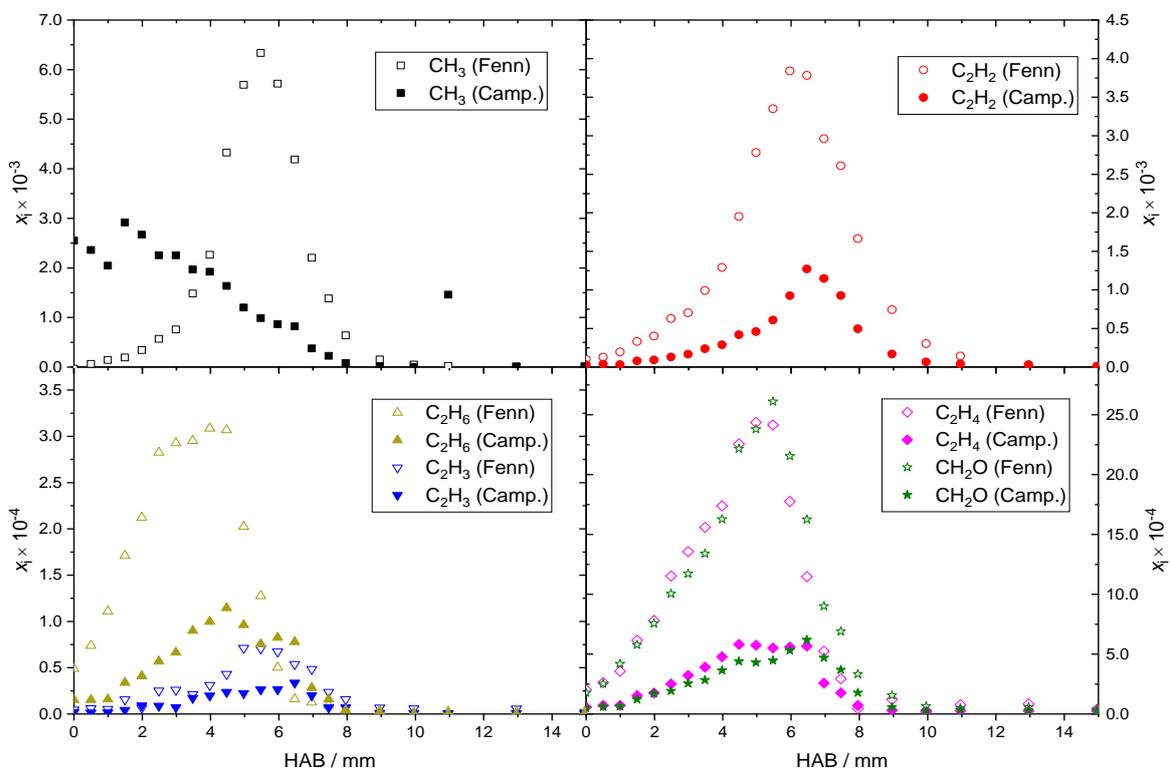


Abbildung 59: Die quantifizierten Molenbrüche der Intermediatspezies mit der Höhe über dem Brenner (HAB) in einer Methan-Sauerstoff-Flamme ($\phi = 1.3$, 50 % Ar) erhalten mit dem MBMS-System in der zweiten Probenahme-Konfiguration (Konf. 2) beim Betrieb als Campargue (Camp.)- und Anderson-Fenn (Fenn)-Quelle.

In dem Betrieb der Probenahme als Anderson-Fenn-Quelle wird davon ausgegangen, dass der Nickelskimmers den mittleren Teil des Molekularstrahls extrahiert und diesen in die Ionisationskammer überführt. In diesem Fall kann die Probezusammensetzung als unverändert zu der Zusammensetzung in der Flamme angesehen werden und damit einen Unterschied zu den Profilverläufen der Intermediatspezies in Betrieb als effusiver Strahl aufweisen.

Der erwartete Unterschied in den Profilverläufen der Intermediatspezies der beiden Betriebsmodi kann in Abbildung 59 beobachtet werden. Der Unterschied zwischen den Profilverläufen des Molenbruchs des Methyl-Radikals ist besonders auffällig. Bei dem Betrieb der Probenahme als Anderson-Fenn-Quelle kann ein typisches Intermediatprofil mit einem Anstieg des Molenbruchs, der bei $HAB = 5$ mm ein Maximum erreicht und anschließend wieder abnimmt, beobachtet werden. Der Profilverlauf des Molenbruchs des Methyl-Radikals aus dem effusiven Strahls dagegen entspricht, wie schon bei der ersten Konfiguration der Probenahme-Einheit, dem Verlauf eines Fragmentions des Brennstoffs. Bei der Quantifizierung des Methyl-Radikals wurde jedoch stets eine Fragmentkorrektur vorgenommen. Der maximale Molenbruch des Methyl-Radikals aus dem effusiven Strahls weist einen viel geringeren Wert als der maximale Molenbruch beim Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle auf. Die Detektion dieser reaktiven Intermediatspezies ist ein erstes Indiz für das Vorliegen der Gasprobe in der Form eines Molekularstrahls. Es fällt jedoch auf, dass die Änderung des Molenbruchs des reaktiven C_2H_3 -Radikals in Abhängigkeit von dem Betriebsmodus im Vergleich zu CH_3 nicht so stark wie erwartet ausfällt. Werden die Profile der anderen Intermediatspezies für beide Betriebsmodi miteinander verglichen, fällt ebenfalls ein eindeutiger Unterschied in dem maximalen Molenbruch auf. Bei dem Betrieb des Systems als Campargue-Quelle kann in Abbildung 59 ein Einbruch des Profilverlaufs des CH_3 -Radikals, C_2H_4 , CH_2O und C_2H_6 bei einer Höhe von 5-6 mm über dem Brenner beobachtet werden. Dieser Einbruch ist auf einen kurzzeitigen Anstieg des Argonsignals, der durch einen Druckstoß verursacht sein könnte, zurückzuführen und wurde korrigiert. Die maximalen Molenbrüche der einzelnen Intermediatspezies für beide Betriebsmodi und die relative Abweichung dieser Werte voneinander sind in Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39: Die maximalen Molenbrüche x der Intermediatspezies der zweiten Probenahme-Konfiguration für den Betrieb als effusive Quelle und Anderson-Fenn-Quelle und deren relative Abweichung zueinander.

	$x(\text{C}_2\text{H}_2)$	$x(\text{C}_2\text{H}_3)$	$x(\text{C}_2\text{H}_4)$	$x(\text{CH}_2\text{O})$	$x(\text{C}_2\text{H}_6)$
Anderson-Fenn-Quelle	$3.84 \cdot 10^{-3}$	$7.13 \cdot 10^{-5}$	$2.44 \cdot 10^{-3}$	$2.61 \cdot 10^{-3}$	$3.08 \cdot 10^{-4}$
Effusive Quelle	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$4.35 \cdot 10^{-5}$	$7.70 \cdot 10^{-4}$	$6.19 \cdot 10^{-4}$	$1.45 \cdot 10^{-4}$
Relativ. Abweichung / %	67	39	68	76	53

Die relative Abweichung der maximalen Molenbrüche bei dem Wechsel zwischen der Probe in Form eines Molekularstrahls und eines effusiven Strahls bewegt sich bei den Intermediatspezies zwischen 39 und 76 %. Der erwartete hohe Anstieg des Molenbruchs des reaktiven Vinyl-Radikals mit der Änderung des Strahls konnte, wie schon erwähnt, nicht beobachtet werden und weißt mit einem Anstieg von 39 % die geringste Änderung des Molenbruchs der Intermediatspezies auf. Dafür kann ein ungewöhnlich hoher Anstieg des Molenbruchs des Formaldehyds (76 %) in Abhängigkeit von der Strahlform verzeichnet werden. Ein logischer Grund für dieses Verhalten liegt nicht vor, sodass der Anstieg wahrscheinlich von der Messungenauigkeit stammt.

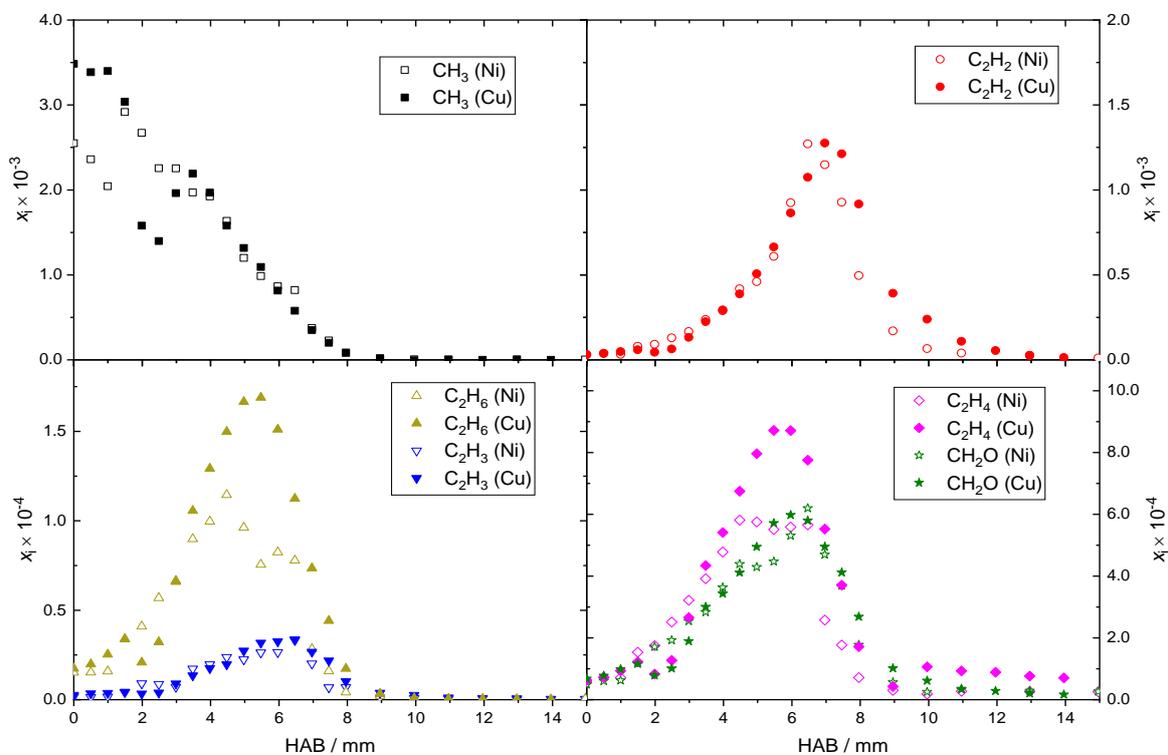


Abbildung 60: Vergleich der quantifizierten Molenbrüche der Intermediatspezies mit der Höhe über dem Brenner (HAB) in einer Methan-Sauerstoff-Flamme ($\phi = 1.3$, 50 % Ar) beim Probenahme-Aufbau in Konf. 1 (Cu-Skimmer) und Konf. 2 (Ni-Skimmer) im Betrieb als Campargue-Quelle.

Werden die Profile der Intermediatspezies der beiden Konfigurationen des Probenahme-Aufbaus im Betrieb als Campargue-Quelle (effusiver Strahl) miteinander verglichen (Abbildung 60), ist unter der Berücksichtigung des Einbruchs im Verlauf von C_2H_3 , C_2H_4 , CH_2O und C_2H_6 eine gute Übereinstimmung der quantifizierten Profilverläufe zu erkennen. Diese Beobachtung spricht eindeutig dafür, dass sich bei beiden Messungen der Skimmer außerhalb des Molekularstrahls befunden hat und die detektierte Probe der Gaszusammensetzung in der Zwischenkammer entspricht. In diesem Fall scheint die Form und Position des Skimmers keinen weiteren Einfluss auf die Probezusammensetzung zu haben.

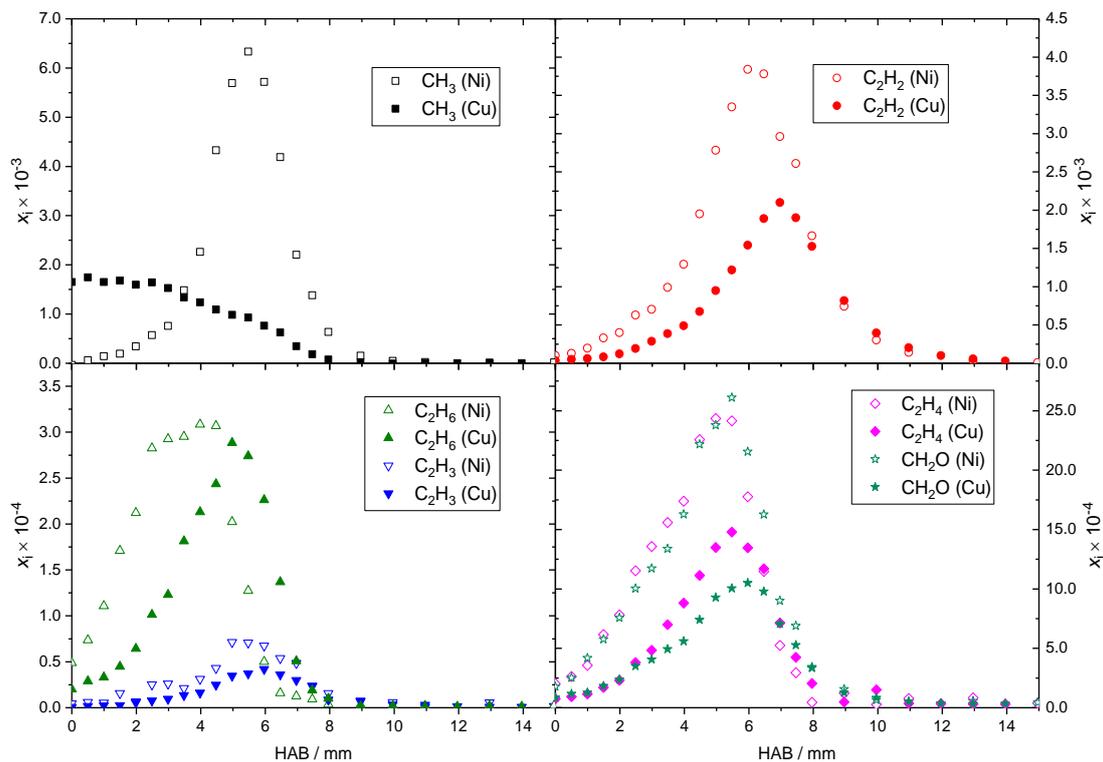


Abbildung 61: Vergleich der quantifizierten Molenbrüche der Intermediatspezies mit der Höhe über dem Brenner (HAB) in einer Methan-Sauerstoff-Flamme ($\phi = 1.3$, 50 % Ar) beim Probenahme-Aufbau in Konf. 1 (Cu-Skimmer) und Konf. 2 (Ni-Skimmer) im Betrieb als Anderson-Fenn-Quelle.

Der Vergleich der Molenbruchprofile der Intermediatspezies der beiden Konfigurationen des Probenahme-Aufbaus im Betrieb des Systems als Anderson-Quelle ist in Abbildung 61 zu sehen. Die Position des Maximums der Profilverläufe der beiden Probenahme-Konfigurationen weist bei den meisten Spezies eine Verlagerung um ca. 1 mm auf. Bei der gewählten Schrittgröße der Brennerschiebung vom 0.5 mm, liegt diese Abweichung in dem Bereich des Messfehlers ($\Delta HAB = \pm 1$ mm) und kann damit erklärt werden. Der Profilverlauf der C_2H_6 Spezies weist eine Verlagerung des Maximums um fast 2 mm und eine allgemeine Peak-Verbreiterung

auf. Ungewöhnlich ist, dass sich der maximale Molenbruch dieser Spezies nicht mit der Änderung der Probenahme-Konfiguration, wie bei den anderen Spezies beobachtet, ändert.

Bei der Konfiguration der Probenahme mit dem Kupferskimmer konnte der typische Intermediatverlauf des Molenbruchs des Methyl-Radikals, obwohl dieser laut Literatur [48,51,101] zu erwarten ist, nicht beobachtet werden, während dieser in der zweiten Konfiguration nachgewiesen werden konnte. Zusätzlich konnte ein Anstieg des maximalen Molenbruchs des CH_3 um 70 % beobachtet werden. Außerdem wird bei der Konfiguration mit dem Nickelskimmer ein höherer Molenbruch des reaktiven Vinyl-Radikals beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Nickelskimmer sich wesentlich besser als der Kupferskimmer zur Detektion von reaktiven Spezies eignet. Der Vergleich der maximalen Molenbrüche der weiteren Intermediatspezies dieser beiden Probenahme-Konfigurationen zeigt kein konsistentes Muster in der Abweichung der Werte voneinander. Während der Molenbruch von C_2H_3 , C_2H_2 und C_2H_4 durch den Einsatz des Nickelskimmers um ca. 45 % steigt, wird keine Änderung des Molenbruchs von Ethan beobachtet. Der Molenbruch von Formaldehyd dagegen steigt um 60 % an.

Der Vergleich der Molenbruchprofile der beiden Konfigurationen der Probenahme liefert keinen eindeutigen Nachweis, wie in Kapitel 5.6, dass der Kupferskimmer die Ausbildung des Molekularstrahls in der Ionisationskammer behindert. Da durch die theoretische Bestimmung der Kalibrationsfaktoren ein Fehler der quantifizierten Molenbrüche von einem Faktor 2-4 erwartet wird, kann der beobachtete Anstieg der maximalen Molenbrüche nicht eindeutig als ein Beweis für das Vorliegen eines Molekularstrahls gewertet werden.

Bei dem Vergleich der beiden Konfigurationen untereinander muss zusätzlich beachtet werden, dass sich der Düse-Skimmer-Abstand, sowie der Öffnungsdurchmesser der beiden Konfigurationen voneinander unterscheidet. Das führt zu dem, dass der Weg der Teilchen zum Skimmer bei der zweiten Konfiguration verlängert wird. Zusätzlich wird dadurch das detektierte Signal der Spezies bei beiden Skimmern unterschiedlich hoch. Wie schon in Kapitel 4.1.3 thematisiert, setzt sich das detektierte Signal aus den Teilchen des Strahls und dem Hintergrunddruck zusammen. Wird das Signal der Intermediatspezies bei der Standard-Konfiguration des MBMS-Systems für beide Betriebsmodi verglichen, fällt auf, dass dieser um den gleichen Faktor wie der Druck in der Expansionskammer steigt. Die Betrachtung des Signals dieser Messungen führt zu der Annahme, dass der Anteil des Hintergrunddrucks in der Probe dominiert. Für die Messungen mit dem Nickelskimmer kann aufgrund der geringen Signalstärke keine Aussage über den Zusammenhang zwischen dem Druck in der Expansionskammer und der Signalstärke getroffen werden.

Um eine genauere Aussage machen zu können, müssen Simulationen der Molenbruchprofile durchgeführt und mit den Messwerten verglichen werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Zusammensetzung der Probe durch den Kupferskimmer leicht verändert wird und damit die Messergebnisse und daraus postulierte Reaktionsmechanismen verfälscht werden können. Die ungleichmäßige Änderung der Molenbrüche der Intermediatspezies schließt einen systematischen Fehler bei der Messung aus und zeigt eindeutig, dass der Nickelskimmer sich besser für die Probenahme-Einheit eines MB-Systems eignet.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die MBMS-Technik ist die Methode der Wahl zur Untersuchung der Reaktionssysteme bei der Verbrennung und wird von vielen Arbeitsgruppen verwendet. Einige Messungen dieser Arbeitsgruppe ließen allerdings Zweifel an der Qualität des Molekularstrahls des MBMS-Systems der Universität Bielefeld aufkommen. Die Untersuchung des Probenahme-Aufbaus in Bezug auf die Ausbildung und Weiterleitung eines Molekularstrahls ist direkt an dem bestehenden konventionellen MBMS-Systemen nicht möglich. Aus diesem Grund wurde schon in Rahmen der Masterarbeit [37] ein System gebaut, bei dem die wichtigsten Randbedingungen mit dem bestehenden MBMS-Systemen übereinstimmen und erste Versuche zum Nachweis des Molekularstrahls mittels eines selbstgebauten Ionisations-Vakuummeters vorgenommen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dann ein System zum Nachweis und Charakterisierung von Molekularstrahlen entwickelt und ein systematisches Vorgehen der Messung und Auswertung eingeführt. Anschließend wurde diese Methode zur Untersuchung und Bewertung des Molekularstrahls des MBMS-Aufbaus der Universität Bielefeld verwendet. Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurden Modifikationen an der Probenahme vorgenommen und deren Auswirkung auf den Molekularstrahl untersucht. Die erhaltenen Erkenntnisse wurden dann auf das bestehende MBMS-System übertragen und ihre Auswirkung auf die Massenspektren untersucht.

Als ein möglicher Sensor für eine räumliche Profilauflösung der Teilchendichte innerhalb des Molekularstrahls wurde ein Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter konstruiert. Um eine optimale Auswertung zu gewährleisten, wurden diverse Konfigurationen der einzelnen Bauelemente getestet und ein bestmöglicher Aufbau realisiert (Kapitel 3.2). Nach der Einführung eines methodischen Vorgehens bei der Aufnahme und Auswertung der Messdaten wurde das Ionisations-Vakuummeter zur Untersuchung des Molekularstrahls an drei verschiedenen Systemen eingesetzt. Sowohl die Untersuchungen des Molekularstrahls eines Düse-Skimmer-Systems (Kapitel 4.1), als auch die Untersuchungen in Systemen ohne Skimmer (Kapitel 4.2 und 4.3) haben gezeigt, dass der selbstgebaute Sensor aufgrund der Fehleranfälligkeit und der schlechten räumlichen Auflösung nicht für die Charakterisierung eines Molekularstrahls geeignet ist. Stattdessen wurde eine Staudrucksonde als möglicher Sensor für Molekularstrahluntersuchung getestet. Mittels Testmessungen wurde ein optimaler Sensoraufbau und die Aufnahme und Auswertung der Daten festgelegt. Die Untersuchungen des Molekularstrahls eines Aluflansch-Sys-

tems haben gezeigt, dass sich die Staudrucksonde sehr gut als ein Sensor für Molekularstrahluntersuchungen eignet (Kapitel 5.2), sodass ein systematisches Vorgehen zur Molekularstrahlcharakterisierung von Düse-Skimmer-Systemen festgelegt wurde. Zur schnelleren Realisierung dieser Untersuchungen wurde eine Skimmer-Verschiebeeinheit geplant und in Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld konstruiert.

Mittels der Staudrucksonde wurde dann der Molekularstrahl des konventionellen Düse-Skimmer-Aufbaus des MBMS-Systems untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen haben eindeutig gezeigt, dass sich innerhalb des MBMS-Systems die Probe nicht als ein Molekularstrahl ausbreitet, sondern als ein effusiver Strahl in die Expansionskammer befördert wird und bestätigte damit die anfängliche Befürchtung bezüglich der möglichen Messungenauigkeit des MBMS-Systems. Durch einen Umbau des konventionellen Aufbaus des Düse-Skimmer-Systems konnte mittels der Staudrucksonde eindeutig die Ausbildung des Molekularstrahls nachweisen und dieser charakterisiert werden. Anhand dieser Ergebnisse konnte der Grund dieses Verhaltens auf die schlechte Pumpgeometrie der Düse oder die Form des selbstgebauten Kupferskimmer eingeschränkt werden.

Anschließend wurde das bestehende MBMS-System mit einem kommerziellen Nickelskimmer modifiziert und dessen Auswirkung auf die Massenspektren im Vergleich zu dem ursprünglichen Aufbau untersucht. Die Untersuchung der Produkte und Intermediate einer Methan-Sauerstoff-Flamme hat gezeigt, dass der Kupferskimmer die Zusammensetzung der Intermediate spezie beeinflusst und damit die Messergebnisse verfälscht. Es konnte eindeutig bewiesen werden, dass der Nickelskimmer besser für den Aufbau der Probenahme geeignet ist und im Vergleich zum Kupferskimmer für den Nachweis der reaktiven Spezie in der Flamme vorzuziehen ist. Die Ergebnisse des MBMS-Systems konnten jedoch die Ausbildung des Molekularstrahls nicht eindeutig beweisen und lassen darauf schließen, dass sich das Signal aus einer Überlagerung der Hintergrundteilchen und der Strahlteilchen ergibt. Der Anteil des Molekularstrahls scheint dabei relativ gering zu sein, was für die Messungen der stabilen Spezie nicht entscheidend, für die Quantifizierung der Radikale jedoch essentiell ist.

Ausblick

In der Zukunft kann eine Optimierung des Systems zum Nachweis und Charakterisierung des Molekularstrahls vorgenommen werden, um Strahlen mit noch geringerer Teilchendichte untersuchen zu können. Dafür müsste wie im Kapitel 5.3 beschrieben, ein Umbau der Staudruckkammer vorgenommen werden. Eine weitere Verbesserung wäre die Kombination der statischen und der Staudrucksonde. Das würde eine Erleichterung der Auswertung und eine Zeiterparnis bei den Messungen mit sich bringen. Beide Vorhaben benötigen jedoch eine längere Planungs- und Realisierungsphase und die Sonde müssen anschließend einer genauen Kalibration unterzogen werden. Der Umbau würde die Genauigkeit der Messwerte verbessern und Untersuchungen an einer Vielzahl neuer Probenahmekonfigurationen ermöglichen.

Für einen direkten Nachweis des Molekularstrahls an dem MBMS-System müssten ebenfalls weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Es könnten weitere Konfiguration der Probeaufnahme, die vorab an dem MB-System als geeignet eingestuft wurden, getestet werden. Dabei könnten Flammen als Untersuchungsobjekte verwendet werden, die mehr Intermediatspezies beinhalten, um durch den Vergleich eines umfangreicheren Speziespools fundierte Aussagen machen zu können.

Auch optische Untersuchungen, wie zum Beispiel LIF an einzelnen Molekülen, welche im Vorfeld aufgrund der benötigten experimentellen Infrastruktur ausgeschlossen worden sind, könnten für die Untersuchung der Teilchenausbreitung zum Einsatz kommen.

Literaturverzeichnis

- [1] BP. BP Statistical Review of World Energy 2018. www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf (21.05.2019, 20:21).
- [2] Umweltbundesamt. Primärenergieverbrauch 2018. www.umweltbundesamt.de/daten/energie/primaerenergieverbrauch (15.05.2019, 21:00).
- [3] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz. Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG 2017) 2014. www.gesetze-im-internet.de/eeg_2014/ (15.05.2019, 21:15).
- [4] International Energy Agency. World Energy Outlook 2018 2018. webstore.iea.org/download/summary/190?fileName=English-WEO-2018-ES.pdf (15.05.2019, 21:39).
- [5] P. A. Owusu, S. Asumadu-Sarkodie. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Eng* , 2016; 3.
- [6] Umweltbundesamt. Wie sehr beeinträchtigt Stickstoffdioxid (NO₂) die Gesundheit der Bevölkerung in Deutschland? Ergebnisse der Studie zur Krankheitslast von NO₂ in der Außenluft 2018. www.umweltbundesamt.de/sites/default/files (15.05.2019, 21:43).
- [7] A. A. Mehus, R.J. Reed, V. S. T. Lee, S. R. Littau, C. Hu, E. A. Lutz, et al. Comparison of Acute Health Effects From Exposures to Diesel and Biodiesel Fuel Emissions. *J Occup Environmantal Med*, 2015;57.
- [8] K. Kohse-Höinghaus, J.B. Jeffries. *Applied Combustion Diagnostics*. New York: Taylor and Francis; 2002.
- [9] J. Kiefer, Z. S .Li, J. Zetterberg, X. S. Bai, M. Aldén. Investigation of local flame structures and statistics in partially premixed turbulent jet flames using simultaneous single-shot CH and OH planar laser-induced fluorescence imaging. *Combust Flame*, 2008;154.
- [10] N. A. Worth, J. R. Dawson. Cinematographic OH-PLIF measurements of two interacting turbulent premixed flames with and without acoustic forcing. *Combust Flame*, 2012; 159.
- [11] K. Moshhammer, A. W. Jasper, D. M. Popolan-Vaida, Lucassen A, P. Diévert, H. Selim, et al. Detection and Identification of the Keto-Hydroperoxide (HOOCH₂OCHO) and

- Other Intermediates during Low- Temperature Oxidation of Dimethyl Ether. *J Phys Chem A*, 2015; 119.
- [12] J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp. Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes. *Combust Flame*, 1974; 23.
- [13] T. A. Cool, K. Nakajima, T. A. Mostefaoui, F. Qi, A. McIlroy, P. R. Westmoreland, et al. Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry. *J Chem Phys*, 2003; 119.
- [14] N. Lamoureux, K. Marschallek-Watroba, P. Desgroux, J. F. Pauwels, M. D. Sylla, L. Gasnot. Measurements and modelling of nitrogen species in CH₄/O₂/N₂ flames doped with NO, NH₃, or NH₃+NO. *Combust Flame*, 2017; 176.
- [15] T. Bierkandt, T. Kasper, E. Akyildiz, A. Lucassen, P. Oßwald, M. Köhler, et al. Flame structure of a low-pressure laminar premixed and lightly sooting acetylene flame and the effect of ethanol addition. *Proc Combust Inst*, 2015; 35.
- [16] A. Kantrowitz, J. Grey. A high intensity source for the molecular beam. Part I. Theoretical. *Rev Sci Instrum*, 1951; 22.
- [17] R. Campargue. *Atomic and Molecular Beams*. Springer Verlag Berlin Heidelberg; 2000.
- [18] R. Campargue. Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence. *J Phys Chem*, 1984; 88.
- [19] H. C. F. Beijerinck, N. F. Verster. Absolute intensities and perpendicular temperatures of supersonic beams of polyatomic gases. *Physica*, 1981; 111C.
- [20] D. A. King, M. G. Wells. Molecular beam investigation of adsorption kinetics on bulk metal targets: Nitrogen on tungsten. *Surf Sci*, 1972; 29.
- [21] E. Mete, I. Demiroglu, E. Albayarak, G. Bracco, S. Ellialtioglu, M. Danisman. Influence of Steps on the Tilting and Adsorption Dynamics of Ordered Pentacene Films on Vicinal Ag(111) Surfaces. *J Phys Chem C*, 2012; 116.
- [22] C. Callegari, J. Higgins, F. Stienkemeier, G. Scoles. Beam depletion spectroscopy of alkali atoms (Li, Na, K) attached to highly quantum clusters. *J Phys Chem A*, 1998; 102.
- [23] P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, U. Struckmeier, T. Zeuch, L. Seidel, L. Leon, et al. Combustion Chemistry of the Butane Isomers in Premixed Low-Pressure Flames: *Zeitschrift für Physikalische Chemie. Zeitschrift Für Phys Chemie*, 2011; 225.
- [24] G. Rouillé, S. Krasnokutski, F. Huisken, T. Henning, O. Sukhorukov, A. Staicu. Ultraviolet spectroscopy of pyrene in a supersonic jet and in liquid helium droplets. *J Chem Phys*, 2004; 120.

- [25] L. F. Gomez, E. Loginov, R. Sliter, A. F. Vilesov. Sizes of large He droplets. *J Chem Phys*, 2011; 135.
- [26] A. P. Jardine, H. Hedgeland, G. Alexandrowicz, W. Allison, J. Ellis. Helium-3 spin-echo: Principles and application to dynamics at surfaces. *Prog Surf Sci* 2009;84:323–79.
- [27] S. M. Lambrick, M. Bergin, A. P. Jardine, D. J. Ward. A ray tracing method for predicting contrast in neutral atom beam imaging. *Micron*, 2018; 113.
- [28] B. P. Fabricand, R. O. Carlson, C. A. Lee, I. I. Rabi. Molecular Beam Investigation of Rotational Transitions. II. The Rotational Levels of KBr and Their Hyperfine Structure. *Phys Rev*, 2002; 91.
- [29] D. Miller. Free Jet Sources. In: Scoles G, editor. *At. Mol. Beam Methods*, New York, Oxford: Oxford University Press; 1988.
- [30] J. C. Biordi. Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames. *Prog Energy Combust Sci*, 1977; 3.
- [31] K. Kohse-Höinghaus, A. Schocker, T. Kasper, M. Kamphus, A. Brockhinke. Combination of laser- and mass-spectroscopic techniques for the investigation of fuel-rich flames. *Zeitschrift Fur Phys Chemie*, 2005; 219.
- [32] W. Bessler, C. Schulz. Quantitative multi-line NO-LIF temperature imaging. *Appl Phys B*, 2004; 78.
- [33] M. Kamphus Resonanzverstärkte Mehrphotonen- Ionisationsmassenspektrometrie zur Analytik aromatischer Verbindungen in brennstoffreichen Flammen. Universität Bielefeld, 2004.
- [34] M. Kamphus, N.-N. Liu, B. Atakan, F. Qi, A. McIlroy. REMPI temperature measurement in molecular beam sampled low-pressure flames. *Proc Combust Inst*, 2002; 29.
- [35] J. R. Buckland, R. L. Folkerts, R. B. Balsod, W. Allison. A simple nozzle design for high speed-ratio molecular beams. *Meas Sci Technol*, 1997; 8.
- [36] L. S. Sheffield, S. O. Woo, K. D. D. Rathnayaka, I. F. Lyuksyutov, D. R. Herschbach. Production of high density molecular beams with wide velocity scanning. *Rev Sci Instrum*, 2016; 87.
- [37] E. Haffner. Aufbau und Charakterisierung eines Systems zur Untersuchung nativer Flammenionen und zur Vermessung eines Molekularstrahls. Universität Bielefeld, 2015.
- [38] I. Glassman, R. A. Yetter. *Combustion*. Fourth Edi. Elsevier; 2008.

- [39] M. Schenk, L. Leon, K. Moshhammer, P. Oßwald, T. Zeuch, L. Seidel, et al. Detailed mass spectrometric and modeling study of isomeric butene flames. *Combust Flame*, 2013; 160.
- [40] B. Lefort, A. El Bakali, L. Gasnot, J. F. Pauwels. Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas flames in rich conditions. *Fuel*, 2017; 189.
- [41] C. Zhanjun, Q. Niu, Z. Wang, H. Jin, G. Chen, M. Yao, et al. Experimental and kinetic modeling studies of low-pressure premixed laminar 2-methylfuran flames. *Proc Combust Inst*, 2017; 36.
- [42] X. Zhang, Y. Zhang, T. Li, Y. Li, J. Zou, P. Dagaut, et al. Low-temperature chemistry triggered by probe cooling in a low-pressure premixed flame. *Combust Flame*, 2019; 204.
- [43] J. Warnatz, U. Maas, R. Dibble. *Combustion*. Fourth Edi. Springer Verlag Berlin Heidelberg; 2006.
- [44] A. G. Gaydon. *The Spectroscopy of Flames*. Second Edi. London: Chapman and Hall; 1974.
- [45] EnergyFactor Europe, <https://energyfactor.exxonmobil.eu/de/news/6-charts-explain-natural-gas-will-fuel-future/> 2018. (13.04.2019, 15:24)
- [46] M. Frenklach, H. Wang, M. J. Rabinowitz. Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method-combustion of methane. *Prog Energy Combust Sci*, 1992; 18.
- [47] T. B. Hunter, H. Wang, T. A. Litzinger, M. Frenklach. The oxidation of methane at elevated pressures: Experiments and modeling. *Combust Flame*, 1994; 97.
- [48] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, et al. GRI-Mech 3.0 http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [49] J. Krüger. *Spektroskopische Charakterisierung von Verbrennungsprozessen unter besonderer Berücksichtigung von Chemilumineszenz*. Universität Bielefeld, 2014.
- [50] C.K. Westbrook, F.L. Dryer. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Prog Energy Combust Sci*, 1984; 10.
- [51] M. Musick, P. J. van Tiggelen, J. Vandooren. Experimental study of the structure of several fuel-rich premixed flames of methane, oxygen, and argon. *Combust Flame*, 1996; 105.
- [52] D. Nötzold, J. Algermissen. Chemical kinetics of the ethane-oxygen reaction part II: Pyrolysis and oxidation at temperatures around 900°K. *Combust Flame*, 1981; 40.

- [53] J. M. Levy. Higher hydrocarbon combustion 1. Primary process in fuel-rich acetylene combustion. *Combust Flame*, 1982; 46.
- [54] A. J. Dempster. A new method of positive ray analysis. *Phys Rev*, 1918; 11.
- [55] F. W. Aston. A positive ray spectrograph. *Philos Mag Ser*, 1919; 38.
- [56] L. S. Tran, J. Pieper, H. H. Carstensen, H. Zhao, I. Graf, Y. Ju, et al. Experimental and kinetic modeling study of diethyl ether flames. *Proc Combust Inst*, 2017; 36.
- [57] T. Kasper. Molekularstrahlmassenspektrometrie zur Analytik in Flammen oxygenierter Brennstoffe. Universität Bielefeld, 2006.
- [58] J. H. Gross. Massenspektrometrie. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag Berlin Heidelberg; 2013.
- [59] W. C. Wiley, I. H. McLaren. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev Sci Instrum*, 1955; 26.
- [60] J. M. Hayes. Analytical spectroscopy in supersonic expansions. *Chem Rev* 1987;87.
- [61] J. B. Fenn, J. Deckers. Molecular Beams from Nozzle Sources. *Rarefied Gas Dyn.*, vol. I, New York: 1963.
- [62] M. D. Morse. Supersonic Beam Sources. *Exp Methods Phys Sciences*, 1996; 29 B.
- [63] P. Atkins , J. de Paula. *Physikalische Chemie*. 4., vollst. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2006.
- [64] H. Ashkenas, F. S. Sherman. The Structure and Utilization of Supersonic Free Jet in Low-density Wind Tunnels. In: de Leeuw J., editor. *Rarefied Gas Dyn.*, vol. 2, New York: Academic Press; 1966.
- [65] J. B. Anderson, J. B. Fenn. Background and Sampling Effects in Free Jet Studies by Molecular Beam Measurements. 4th Int. Symp. *Rarefied Gas Dyn.*, New York: Academic Press; 1965.
- [66] U. Kruezi. Entwicklung einer Heliumstrahldiagnostik zur Messung der Elektronendichte und -temperatur mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2006.
- [67] H. C. F. Beijerinck, R. J. F. van Gerwen. Campargue-Type Supersonic Beam Sources: Absolute Intensities. Skimmer Transmission and Scaling Laws for Mono-Atomic Gases He, Ne, and Ar. *Chem Phys*, 1985; 96.
- [68] G. A. Bird. Transition regime behavior of supersonic beam skimmers. *Phys Fluids*, 1976; 19.
- [69] R. Campargue. High intensity supersonic molecular beam apparatus. *Rev Sci Instrum*, 1964; 35.

- [70] K. J. Wolf. Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallen bei der reduzierenden Druckwirbelschichtverbrennung 2003.
- [71] S. Sotier. Ionisationsvakuummeter, Vakuumtechnik Praktikum, LMU München.
- [72] Stanford Research Systems. Bayard-Alpert Ionization Gauges <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Manuals/igc100mApp.pdf> (22.03.2015, 10:51).
- [73] M. Wutz. Handbuch Vakuumtechnik. 8 Aufl. Springer Vieweg; 2004.
- [74] J. Miertusova. Reliability and accuracy of total and partial pressure measurements in the uhv pressure range under real experimental conditions. *Vacuum*, 1998; 51.
- [75] R. Langkau, W. Scobel. Physik kompakt: Fluiddynamik und Wärmelere. Vieweg; 1996.
- [76] R. W. Gentry, C. F. Giese. Ten-microsecond pulsed molecular beam source and a fast ionization detector. *Rev Sci Instrum*, 1978; 49.
- [77] D. G. Bills. Causes of nonstability and nonreproducibility in widely used Bayard-Alpert ionization gauges. *J Vac Sci Technol A*, 1994; 12.
- [78] National Instruments. LabView 8.5. 2007.
- [79] Keithley Instruments. Model 6485 Picoammeter Instruction Manual. 2001.
- [80] Oerlikon Leybold Vacuum. IONIVAC ITR 90, ITR 90 P, Instruction Sheet KA 09.420/3.02. 2008.
- [81] OriginLab. OriginPro 2017.
- [82] P. Oßwald, H. Guldenberg, K. Kohse-Höinghaus, B. Yang, T. Yuan, F. Qi. Combustion of butanol isomers - A detailed molecular beam mass spectrometry investigation of their flame chemistry. *Combust Flame*, 2011; 158.
- [83] U. Even. Pulsed Supersonic Beams from High Pressure Source: Simulation Results and Experimental Measurements. *Adv Chem*; 2014.
- [84] C. Meng, M. M. H. Janssen. Measurement of the density profile of pure and seeded molecular beams by femtosecond ion imaging. *Rev Sci Instrum*, 2015; 86.
- [85] B. D. Weaver, D. R. Frankl. Calibration of a Fenn-type nozzle beam source. *Rev Sci Instrum*, 1987; 58.
- [86] J. D. Anderson, J. B. Fenn. Velocity Distributions in Molecular Beams from Nozzle Sources. *Phys Fluids*, 1965; 8.
- [87] K. J. Wolf. Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallen bei der reduzierenden Druckwirbelschichtverbrennung. RWTH Aachen Universität, 2003.
- [88] M. Jugroot, C. P. T. Groth, B. Thomson, V. Baranov, B. Collings. Numerical investigation of interface region flows in mass spectrometers: neutral gas transport.

- J Phys D Appl Phys, 2004; 37.
- [89] S. D. Eder, B. Samelin, G. Bracco, K. Ansperger, B. Holst. A free jet (supersonic), molecular beam source with automatized, 50 nm precision nozzle-skimmer positioning. *Rev Sci Instrum*, 2013; 84.
- [90] K. W. Rogers, J. B. Wainwright, K. J. Touryan. *Impact and Static Pressure Measurements in High Speed Flows with Transitional Knudsen Numbers*. Rarefied Gas Dyn., New York: Academic Press; 1966.
- [91] K. Luria, W. Christen, U. Even. Generation and propagation of intense supersonic beams. *J Phys Chem A*, 2011; 115.
- [92] H. R. Murphy, D. R. Miller, Effects of Nozzle Geometry on Kinetics in Free-Jet Expansions. *J Phys Chem*, 1984; 88:.
- [93] D. P. DePonte, S. D. Kevan, F. S. Patton. Brightness of micronozzle helium source. *Rev Sci Instrum*, 2006; 77.
- [94] Y. K. Pilipenko. *Molecular Beams and Jets*. Moscow: 2004.
- [95] P. Oßwald. *Systematische Analyse der Verbrennungsprozesse oxygenierter Brennstoffe mittels Molekularstrahlmassenspektrometrie*. Universität Bielefeld, 2009.
- [96] U. Struckmeier. *Experimentelle Untersuchungen zur homogenisierten Niedertemperaturverbrennung*. Universität Bielefeld, 2009.
- [97] F. Migliorini, Iuliis S De, F. Cignoli, G. Zizak. How “flat” is the rich premixed flame produced by your McKenna burner?” *Combust Flame*, 2008; 153.
- [98] E. Haffner. *Massenspektrometrische Untersuchungen der Verbrennungschemie des Propens*. Universität Bielefeld, 2014.
- [99] L. Seidel, K. Moshhammer, X. Wang, T. Zeuch, K. Kohse-Höinghaus, F. Mauss. Comprehensive kinetic modeling and experimental study of a fuel-rich, premixed n-heptane flame. *Combust Flame*, 2015; 162.
- [100] T. Kasper, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, C. A. Taatjes, J. Wang, et al. Combustion chemistry of the propanol isomers - investigated by electron ionization and VUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry. *Combust Flame*, 2009; 156.
- [101] J. Warnatz. The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames. *Symp Combust*, 1981; 18.