

**Untersuchung von Ionen-Molekül-  
und Ion-Ion-Reaktionen  
in der Gasphase mit einem  
Ionen Cyclotron Resonanz Massenspektrometer**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie)  
der Universität Bremen

vorgelegt von

Robert Malek

Bremen  
1999

erster Gutachter: Prof. Dr. Karl-Peter Wanczek  
zweiter Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Schröder, Ph D

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 13. Dezember 1999

# Inhalt

	Seite
<b>1. Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
1.1 Einführung zur ICR-Massenspektroskopie	4
<b>2. Theoretischer Teil</b>	<b>6</b>
2.1 Analytische Darstellungen für das elektrische Potential innerhalb verschiedener ICR-Zellen	6
2.1.1 Geschlossene zylindrische ICR-Zellen mit geteilten Trappingelektroden	7
2.1.2 Geschlossene zylindrische ICR-Zellen mit ungeteilten Trappingelektroden	12
2.1.3 Offene zylindrische ICR-Zellen	12
2.1.4 Quaderförmige und kubische ICR-Zellen	13
2.2 Ausgewählte Beispiele für Potentiale innerhalb von ICR-Zellen	16
2.2.1 Zylindrische ICR-Zellen	16
2.2.1.1 Die gewöhnliche zylindrische ICR-Zelle	16
2.2.1.2 Zylindrische ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden	17
2.2.1.3 Offene ICR-Zelle	28
2.2.2 Kubische ICR-Zelle	30
2.3 Dynamik gespeicherter Teilchen	32
2.3.1 Bewegungsgleichungen für Ladungen in der ICR-Zelle	32
2.3.2 Lösungen der Bewegungsgleichungen	33
2.3.2.1 Bewegung im idealen quadrupolaren elektrischen Feld	33
2.3.2.2 Die radiale Bewegung von Ionen im nichtidealen elektrischen Feld	35
2.3.2.3 Die Trapping-Schwingung im nichtidealen elektrischen Feld	52

<b>3.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>63</b>
3.1	Übersicht	63
3.2	Vakuumsysteme	66
3.2.1	Vakuumsystem für die Untersuchung leichtflüchtiger Substanzen	63
3.2.2	Vakuumsystem für die Untersuchung schwerflüchtiger Substanzen	67
3.3	ICR-Zellen	68
3.3.1	Geschlossene zylindrische ICR-Zelle mit ungeteilten Trappingelektroden	69
3.3.2	Zylindrische ICR-Zelle mit Gittern vor den Trappingelektroden	70
3.3.3	Zylindrische ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden	72
3.4	Ansteuerung der Trappingelektroden	72
3.5	Anregung der Trappingschwingung	74
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>76</b>
4.1.	Ergebnisse mit besonderen experimentellen Techniken	76
4.1.1	Anregung der Trappingschwingung	76
4.1.1.1	Entfernung von Elektronen aus der Zelle	77
4.1.1.2	Anregung von Ionen zur Herbeiführung von Ion-Ion-Reaktionen	78
4.1.2	Ladungsauswahl	82
4.2.	Experimente mit gleichzeitiger Speicherung positiver und negativer Ladungen	85
4.2.1	Einige Eigenschaften der ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden im Vergleich zur Zelle mit Gitterelektroden	85
4.2.1.1	Signal-zu-Rausch-Verhältnis und Auflösung	85
4.2.1.2	Bestätigung der vorhergesagten Ionenbahnen	89

4.2.2	Kühlung durch Stoß von Teilchen mit entgegengesetzten Ladungen	92
4.2.3	Auswirkungen der Stoßkühlung negativer Teilchen	99
4.2.3.1	Galliumchlorid	99
4.2.3.2	Perchlorbenzol	101
4.2.4	Selektive Auslöschung von Ionen bei gleichzeitiger Speicherung	102
4.3	Verschiebungen der effektiven Cyclotronfrequenz in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz	104
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
	<b>Anhang</b>	<b>111</b>
A 1	Berechnung des Potentials in einer quaderförmigen ICR-Zelle	111
A 2	Transformation der Bewegungsgleichungen für ein Ion in der ICR-Zelle auf komplexe Koordinaten	113
A 3	Eigenfrequenzen des Duffing-Oszillators	115
A 4	Beispiele einiger Simulationen	116
A 5	Nullstellen der Besselfunktion $J_0$	120
A 6	Koeffizienten $B_m$ der Reihenentwicklungen	121
A 6.1	Geschlossene zylindrische Zelle mit ungeteilten Trappingelektroden	121
A 6.2	Geschlossene zylindrische Zelle mit geteilten Trappingelektroden	122
A 7	Weitere Konstanten	123
A 8	Beispielprogramm für Trapping-Steuerung	124
A 9	Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge	125
A 10	Quellen	127
A 11	Verwendete Symbole	132



# 1. Einleitung

ICR-Spektroskopie ist ein massenspektroskopisches Verfahren mit zunehmender Verbreitung. Die Grundlagen des Verfahrens sind in zahlreichen Übersichtsartikeln dargestellt [1, 2, 3, 4, 5].

In dieser Arbeit wird ein neuer Aspekt der ICR-Spektroskopie behandelt: die gleichzeitige Speicherung positiver und negativer Ionen in einer ICR-Zelle.

Ausgehend von einem Vorläufer, den Y. Wang vorstellte [6, 7] und dessen Eigenschaften untersucht wurden [8, 9], ist in dieser Arbeit eine neue ICR-Zelle zur gleichzeitigen Speicherung positiver und negativer Ionen entwickelt worden. Diese hat günstigere Eigenschaften für Experimente mit gleichzeitig gespeicherten positiven und negativen Ionen als die bisherige Zelle von Wang.

Gemeinsam ist allen ICR-Zellen zur gleichzeitigen Speicherung positiver und negativer Ionen das Vorhandensein eines Doppelmuldenpotentials entlang der Symmetrieachse, in dem ortsabhängig positive oder negative Ionen gespeichert werden. Bei geeigneter Wahl der Parameter können Potentialtöpfe auch sozusagen »ineinandergestellt« werden. Das heißt beispielsweise, dass innerhalb eines Potentialtopfes zur Speicherung negativer Ionen eine Verzerrung des Potentials existiert, in der positive Ionen gespeichert werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird der theoretische Hintergrund zur Speicherung von Ionen in der neuen ICR-Zelle und zu den Auswirkungen ihres besonderen Potentials auf die Eigenfrequenzen gespeicherter Ladungen dargestellt. Anregungen von Ionen werden detailliert behandelt, soweit sie Auswirkungen auf die Untersuchung von Ion-Ion-Wechselwirkungen haben.

Für das Verständnis der in der neuen ICR-Zelle beobachteten Verschiebungen der Cyclotronfrequenz wurden theoretische Methoden erarbeitet. Diese sind auch für andere ICR-Zellen gültig, insbesondere für die gebräuchlichen zylindrischen oder kubischen Zellen zur Speicherung nur positiver oder nur negativer Ionen. Daher wird sowohl im theoretischen, als auch später im experimentellen Teil auf diese Zellen eingegangen. Dabei werden Effekte nichtidealer elektrischer Felder auf die gemessenen Cyclotronfrequenzen beschrieben. Einen Schwerpunkt bildet dabei

die Betrachtung der Abhängigkeit der detektierten effektiven Cyclotronfrequenz von der Anregungsfrequenz und -intensität in zylindrischen Zellen, die mit einem einfachen Modell erklärt werden kann.

Es wird gezeigt, dass die hier entwickelten Methoden auf alle ICR-Zellen anwendbar sind, unabhängig von ihrer tatsächlichen Geometrie. Insbesondere gelten die vorhergesagten Frequenzen für alle Ionenbewegungen, bei denen das Symmetriezentrum der Bewegung mit dem Symmetriezentrum der ICR-Zelle zusammenfällt. Dies ist in der Praxis keine Einschränkung, da fast alle gängigen Experimente diese Bedingung erfüllen.

Das Potential innerhalb der beschriebenen Zellen wird in - jeweils der Symmetrie der Zelle angepasste - Reihen entwickelt. Die Koeffizienten werden bestimmt und die Potentiale numerisch ausgewertet. Besonders bei komplexeren elektrischen Potentialen ist es notwendig, rund 15 bis 20 Glieder der Reihen zu berücksichtigen, um die nötige Genauigkeit zu erhalten.

Mit Hilfe dieser Reihenentwicklungen können die in Messungen erwarteten Frequenzen für alle Ionen vorhergesagt werden, deren Bahnen die obengenannte Symmetriebedingung erfüllen. Dies ist für exakte Massenbestimmungen unverzichtbar.

Im Gegensatz zu vorangehenden Arbeiten anderer Autoren [10, 11, 12] wird nicht bis zu niedrigen Ordnungen um das Zentrum der Zelle entwickelt und die Bewegung mit Störungstheorie ermittelt, sondern ein ortsabhängiger Ansatz gewählt, in dem die Frequenzen nach einigen Annahmen über die Bewegung der Ionen direkt aus ortsabhängigen linearen Differentialgleichungen berechnet werden können. So verbessern sich die Vorhersagen für Ionen, die weit vom Zentrum der Zelle entfernt sind.

In einem gesonderten Abschnitt wird die Trappingschwingung in einer ICR-Zelle für gleichzeitige Speicherung positiver und negativer Ionen untersucht. Anhand der Analogie dieser Bewegungen zum Duffing-Oszillator bzw. zum Pendel lassen sich Anregungsfrequenzen sowohl anschaulich verstehen, als auch praktisch berechnen.

Gemäß den theoretischen Modellen werden experimentelle Techniken zur Untersuchung von Ion-Ion- und Ion-Elektron-Wechselwirkungen entwickelt. Dies sind insbesondere Anregungen der Trappingschwingung, um Ionen oder Elektronen selektiv zu löschen oder anzuregen, Ladungsauswahl während der Experimente sowie Auswertungen von Frequenzverschiebungen, um zwischen verschiedenen Bahnen von Ionen innerhalb der ICR-Zelle zu unterscheiden, und den Einfluss der Bahn der Ionen auf ihre Reaktionen zu bestimmen.

Als Anwendungsbeispiel für die neuen Methoden werden die Kühlung von Ladungen mittels entgegengesetzt geladener Ionen und Ladungsübertragungsreaktionen untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf Ladungsauslöschung bzw. Rekombination.

## **1.1 Einführung zur ICR-Massenspektroskopie**

Herzstück eines Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometers ist eine statische elektromagnetische Ionenfalle. In einem starken Magnetfeld - hier 7 Tesla - werden Ionen durch die Lorentz-Kraft auf Kreisbahnen senkrecht zu den Feldlinien des magnetischen Feldes gehalten. Diese Kreisbewegung heißt Cyclotronbewegung. Mit einem elektrischen Feld werden die Ionen am Entweichen aus der Speicherzelle entlang den elektrischen Feldlinien gehindert. Im Idealfall wird zur Speicherung ein quadrupolares elektrisches Feld eingesetzt. Dies kann zum Beispiel mit hyperbolischen Elektroden erzeugt werden. In der Praxis weicht das elektrische Feld allerdings sehr stark von dieser Idealvorgabe ab.

Für Ionen, die in der Speicherzelle gespeichert sind, ist die Frequenz der Cyclotronbewegung eine charakteristische Größe. Sie ist proportional zur Ladung und umgekehrt proportional zur Masse der Ionen. Es gibt weitere Bewegungen von Ionen in der Zelle mit weiteren Eigenfrequenzen, die vom elektrischen Feld abhängen. Im idealen quadrupolaren Feld sind diese Eigenfrequenzen nicht vom Aufenthaltsort der Ionen innerhalb der ICR-Zelle abhängig.

In der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, dass das Magnetfeld im Bereich der ICR-Zelle homogen ist, und dass es parallel zur z-Achse verläuft. Bei zylindrischen ICR-Zellen ist diese z-Achse gleichzeitig die Symmetrieachse der Speicherzelle und ihres elektrischen Potentials.

Die Elektroden, die das elektrische Speicherfeld erzeugen, sind - leicht verallgemeinert - eine Ringelektrode sowie zwei sogenannte Trappingelektroden, die senkrecht zu den magnetischen Feldlinien stehen.

Die Masse der gespeicherten Ionen wird in der Regel bestimmt, indem mit einer Radiofrequenz-Einstrahlung die Cyclotronbewegung angeregt wird. Dies findet entweder »schmalbandig« bei der Resonanzfrequenz eines einzelnen Ions statt, oder »breitbandig«, indem über einen Teil des Frequenzspektrums mit konstanter Feldstärke angeregt wird.

Die tatsächlich beobachteten Frequenzen hängen dabei vom elektrischen Feld ab. Gleichzeitige Speicherung positiver und negativer Ionen findet im Prinzip unter gleichen Bedingungen statt, nur dass ein anderes elektrisches Feld für die Speicherung benötigt wird.

---

Ansonsten gelten für Speicherung, Anregung und Detektion die gleichen Prinzipien wie für ICR-Spektroskopie mit Speicherung von nur positiven *oder* negativen Ionen. Nur werden einige Annahmen unhaltbar, die in der ICR-Spektroskopie bei Berechnung der Frequenzen üblich sind.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Analytische Darstellungen für das elektrische Potential innerhalb verschiedener ICR-Zellen

Für die Vorhersage detektierter Cyclotronfrequenzen und für das Verständnis der Bahnen von Ionen, sowie möglicher Stöße zwischen Teilchen in der ICR-Zelle ist es notwendig, das elektrische Feld innerhalb der Zelle zu bestimmen. Dies ist die Lösung der Laplace-Gleichung  $\Delta\Phi = 0$ . Für Zellen mit verschiedenen Symmetrien werden jeweils angepasste Reihenentwicklungen des Potentials beschrieben. Andere Untersuchungen gehen von einem idealen quadrupolaren Feld  $\Phi(x, y, z) = x^2 + y^2 - 2z^2$  aus (in Zylinderkoordinaten  $\Phi(\rho, \varphi, z) = \rho^2 - 2z^2$ ) und versuchen dann, die Abweichungen als Störungen zu behandeln. Da die in dieser Arbeit untersuchten Zellen Felder produzieren, die im Regelfall weit vom idealen quadrupolaren Feld abweichen, wird dieser Versuch gar nicht erst unternommen. Stattdessen wird das Feld in eine der jeweiligen Situation angepasste, im Prinzip unendliche Reihe entwickelt, die dann für konkrete Berechnungen abgebrochen wird, wenn weitere Glieder der Reihe Beiträge liefern, die kleiner sind als für Messungen zugänglich ist. Zusätzlich hat sich gezeigt, dass die hier gewählte Vorgehensweise nicht nur bei stark nichtidealen Fällen notwendig ist, sondern auch für das Verständnis der Vorgänge in bisher nach der idealen Vorstellung berechneten Zellen Vorteile bietet. Die Vereinfachungen, um Aussagen über die detektierten Frequenzen oder die Speicherung machen zu können, werden dann an anderer Stelle vorgenommen. Im Folgenden werden die Reihenentwicklungen für die in der Praxis wichtigsten FT-ICR-Zellen beschrieben, und zwar für kubische bzw. quaderförmige Zellen, sowie für geschlossene und offene Zellen mit verschiedenen Elektrodenanordnungen. Zellen mit hyperbolischen Elektroden, die in der Teilchenphysik häufig sind, werden hier nicht beschrieben. Diese sogenannten Penning-Fallen werden mit der Vorgabe konstruiert, dem idealen quadrupolaren Feld möglichst nahe zu kommen. Für sie sind die üblichen Entwicklungen in führender Ordnung angemessen.

### 2.1.1 Geschlossene zylindrische ICR-Zellen mit geteilten Trappingelektroden

Das Potential  $\Phi$  innerhalb geschlossener zylindersymmetrischer ICR-Zellen mit geteilten Trappingelektroden lässt sich als Fourier-Bessel-Reihe darstellen [13, S. 128 f] [9]. Der Fall einer Zelle mit Anregungs- und Detektionselektroden auf verschiedenen Potentialen wurde von Kofel et al. [27] behandelt. Die Geometrie einer Zelle mit geteilten Trappingelektroden ist in Abbildung 1 dargestellt.

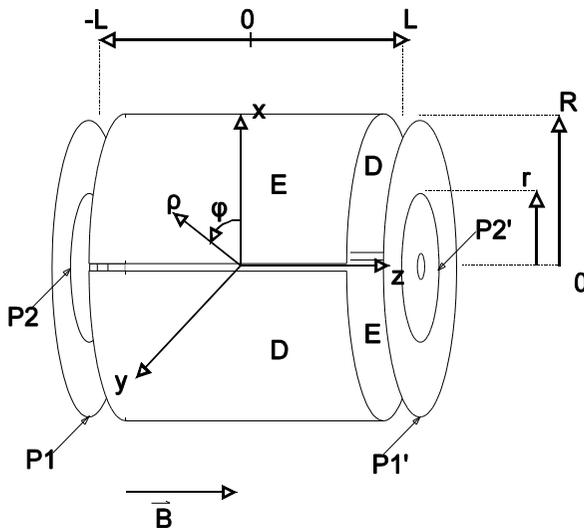


Abbildung 1: Zylindersymmetrische Zelle mit geteilten Trappingelektroden

Die Unterteilung des zylindrischen Mantels in Anregungs- (E wie Excitation) und Detektions- Elektroden (D) wird zunächst vernachlässigt, ebenso der schmale Spalt zwischen Mantel und Deckel des Zylinders und das kleine Loch im Zentrum des Deckels, das mit einem Gitter versehen ist, um einen Elektronenstrahl durch das Zentrum der Zelle leiten zu können. Der Deckel ist jeweils in zwei Bereiche eingeteilt, eine innere Scheibe  $P2$  bzw.  $P2'$  mit Radius  $r$  und einen darum laufenden Ring  $P1$  bzw.  $P1'$  mit innerem Radius  $r$  und Außenradius  $R$ . Der Koordinaten-

ursprung liegt im Symmetriezentrum der Zelle, die Länge der Zelle ist entsprechend  $2L$ . Angepasste Koordinaten sind Zylinderkoordinaten  $(\rho, \varphi, z)$ .

Nach [13, S. 128 f.] lässt sich das Potential in einem geschlossenen Zylinder mit einer Potentialverteilung  $V(\rho, \varphi)$  auf einem der Deckel bestimmen. Dies lässt sich leicht an die hier gegebene Situation anpassen. Ich folge zunächst der Darstellung aus [8]:

Die Laplace Gleichung lautet in Zylinderkoordinaten:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Phi}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0 \quad (1)$$

Der Separationsansatz  $\Phi(\rho, \varphi, z) = P(\rho) \cdot S(\varphi) \cdot Z(z)$  liefert mit den Separationskonstanten  $k$  und  $v$  drei unabhängige Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} - k^2 Z = 0 \quad (a) ; \quad \frac{d^2 S}{d\varphi^2} + v^2 S = 0 \quad (b) ;$$

$$\frac{d^2 P}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dP}{d\rho} + \left( k^2 - \frac{v^2}{\rho^2} \right) P = 0 \quad (c)$$

Unter den Nebenbedingungen Rotationsymmetrie, Eindeutigkeit, Endlichkeit für  $\rho = 0$ ,  $\Phi(R) = 0$ , ergeben sich die Lösungen (nach [8]):

$$Z(z) = e^{\pm kz} \quad (a) ; \quad S(\varphi) = 1 \quad (b)$$

$$P(\rho) = C J_0(k\rho) \quad (c)$$

Dabei folgt insbesondere Gleichung (3.b) aus der Forderung der Rotationsymmetrie, die sich auch dahingehend auswirkt, dass in (3.c) nur  $J_0$  in Frage kommt. Damit ferner auf dem Zylindermantel das Potential verschwindet ( $\Phi(R) = 0$ ), ist die Bedingung

$$k = k_m = \frac{s_m}{R} ; \quad m \in \mathbb{N} \quad (4)$$

mit den Nullstellen  $s_m$  der Besselfunktion  $J_0$  notwendig.

Für das Potential  $\Phi$  ergibt sich dann insgesamt die Fourier-Bessel-Reihenentwicklung

$$\Phi = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} A_m J_0(k_m \rho) e^{k_m z} \quad (5)$$

deren Koeffizienten  $A_m$  durch die Gleichung

$$V(\rho, \varphi) = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} A_m e^{k_m L} J_0(k_m \rho) \quad (6)$$

aus dem Potential  $V(\rho, \varphi)$  auf den Deckflächen bestimmt werden.

Ist das Potential auf dem Zylindermantel  $V_0 = 0$  [V] und *symmetrisch* zum Koordinatenursprung mit dem Potential  $V_1$  auf P1 und P1' sowie dem Potential  $V_2$  auf den Elektroden P2 und P2', ergibt sich für das Potential innerhalb der Zelle folgende Gleichung [8]:

$$\Phi = \sum_{m=1}^{\infty} B_m \cosh(k_m z) J_0(k_m \rho) \quad (7)$$

Die Koeffizienten der Reihe werden aus folgender Gleichung bestimmt:

$$B_m = 2 \frac{\frac{r}{R} (V_2 - V_1) J_1\left(\frac{r}{R} s_m\right) + V_1 J_1(s_m)}{s_m \cosh\left(\frac{L}{R} s_m\right) J_1^2(s_m)} \quad (8)$$

Für die von mir verwendete Zelle mit  $2r = R = L$  lässt sich dies weiter vereinfachen:

$$B_m = \frac{(V_2 - V_1) J_1(\frac{1}{2} s_m) + 2 V_1 J_1(s_m)}{s_m \cosh(s_m) J_1^2(s_m)} \quad (9)$$

Bei geeigneten Werten von  $V_1$  und  $V_2$  lassen sich so gleichzeitig positive und negative Ionen innerhalb einer ICR-Zelle speichern. Mit  $V_1 = 10$  und  $V_2 = -1$  ergibt sich zum Beispiel ein deutliches Doppelmuldenpotential. Beispiele sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

Sind P1 und P1' sowie P2 und P2' *nicht symmetrisch* eingestellt, ist die Reihenentwicklung etwas aufwendiger. Zunächst wird nach [13] das Potential für den

Fall berechnet, dass die Potentiale auf den Elektroden überall Null sind, außer auf einer der beiden Trappingelektroden. Dann werden die beiden Reihen nach dem Superpositionsprinzip addiert:

Mit  $\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$  ergibt sich für das Potential die Darstellung

$$\Phi = \sum_{m=1}^{\infty} (C_m J_0(k_m \rho) \sinh(k_m(z+L)) + D_m J_0(k_m \rho) \sinh(k_m(z-L))) \quad (10)$$

auf den Deckflächen gilt für  $V(z = -L)$  bzw.  $V'(z = L)$ :

$$\begin{aligned} V(\rho, \varphi) &= \sum_{m=1}^{\infty} D_m J_0(k_m \rho) \sinh(k_m(-L)) \\ V'(\rho, \varphi) &= \sum_{m=1}^{\infty} C_m J_0(k_m \rho) \sinh(k_m(L)) \end{aligned} \quad (11)$$

Die Koeffizienten der Reihe sind

$$\begin{aligned} D_m &= -2 \frac{\frac{r}{R}(V_2 - V_1) J_1\left(\frac{r}{R} s_m\right) + V_1 J_1(s_m)}{s_m \sinh\left(\frac{2L}{R} s_m\right) J_1^2(s_m)} \\ C_m &= 2 \frac{\frac{r}{R}(V_2' - V_1') J_1\left(\frac{r}{R} s_m\right) + V_1' J_1(s_m)}{s_m \sinh\left(\frac{2L}{R} s_m\right) J_1^2(s_m)} \end{aligned} \quad (12)$$

Für  $2r = R = L$  ergibt sich die Vereinfachung

$$\begin{aligned} D_m &= - \frac{(V_2 - V_1) J_1(\frac{1}{2} s_m) + 2V_1 J_1(s_m)}{s_m \sinh(2s_m) J_1^2(s_m)} \\ C_m &= \frac{(V_2' - V_1') J_1(\frac{1}{2} s_m) + 2V_1' J_1(s_m)}{s_m \sinh(2s_m) J_1^2(s_m)} \end{aligned} \quad (13)$$

Diese Konfiguration wird benötigt, wenn Ladungen aus der Zelle entfernt werden. Außerdem gilt sie für das Anregungsfeld der Trappingresonanz (Abschnitte 2.3.2.3 und 3.2.1).

Alle diese Entwicklungen erfordern eine hohe Genauigkeit bei der Berechnung. Gute Ergebnisse sind bei Berechnung mit 20 und mehr gültigen Dezimalstellen und bei Entwicklung bis  $m > 20$  zu erzielen.

Alle oben dargestellten Reihen können in Taylor-Reihen konvertiert werden. Da es sich dabei um keine angepasste Entwicklung handelt und die Taylor-Entwicklung darauf abzielt, auf dem Rand einer Hyperkugel möglichst konstante Genauigkeit zu erzielen, ist die Konvergenz dieser Taylor-Reihen für Randgebiete der Zelle recht langsam. Dies wird besonders deutlich für  $(\rho, z) \rightarrow (R, L)$ . Für  $\sqrt{\rho^2 + z^2} \rightarrow \min(R, L)$  ist die Konvergenz der Taylor-Reihen jedoch erwartungsgemäß gut. Die Reihen haben bei Entwicklung um den Punkt  $(\rho = 0, z = 0)$  die Gestalt

$$\Phi = \sum_{\substack{i+j \leq t \\ i+j=0}} T_{ij} z^i \rho^j + O_t(\rho, z) \quad (14)$$

mit

$$T_{ij} = \frac{1}{i!j!} \frac{\partial^{i+j}\Phi}{\partial \rho^i \partial z^j}(0,0) \quad (15)$$

Obige Darstellung der Taylor-Reihe lässt sich mit elementaren Umformungen aus [14, 3.1.6.3, S. 279] ableiten.

Für diese Untersuchung wurden die Koeffizienten aller Entwicklungen je nach gewünschter Genauigkeit mit Maple V R4 [15] auf einer Sun Ultrasparc Creator I Workstation oder auf einem Pentium II - PC mit der Studentenversion von Maple berechnet. Hinreichend genaue Ergebnisse erhält man für  $t > 15$ . Der Vorteil von Taylor-Entwicklungen gegenüber der Verwendung von Fourier-Bessel-Reihen liegt in erster Linie in der deutlichen Verringerung der Rechenzeit, wenn viele Funktionswerte berechnet werden müssen.

## 2.1.2 Geschlossene zylindrische ICR-Zellen mit ungeteilten Trappingelektroden

Geschlossene ICR-Zellen mit ungeteilten Trappingelektroden lassen sich als Spezialfall der obenstehenden Entwicklung behandeln. Es wird  $V = V_1 = V_2$  und  $V' = V_1' = V_2'$  mit beliebigem  $r < R$  gewählt. Die obenstehende Gleichung (8) für die Koeffizienten vereinfacht sich für den symmetrischen Fall und eine Zelle mit  $R = L$  zu

$$B_m = \frac{2V}{s_m \cosh(s_m) J_1(s_m)} \quad (16)$$

Dies kann mit der Gleichung (7) für das Potential zusammengefasst werden zu

$$\Phi = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2V \cosh(k_m z) J_0(k_m \rho)}{s_m \cosh(s_m) J_1(s_m)} \quad (17)$$

Diese Gleichung ist äquivalent zu der bekannten Darstellung in [10]. Sie hat jedoch den Vorteil, dass die Koeffizienten  $B_m$  der Entwicklung nicht für jede Größe der Zelle neu berechnet werden müssen.

## 2.1.3 Offene zylindrische ICR-Zellen

Das Potential innerhalb einer offenen ICR-Zelle ist nach [16] durch

$$\Phi(\rho, z) = \frac{V}{2} - V \left( \frac{H-C}{H} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(\gamma_k C)}{k I_0(\gamma_k R)} \cos(\gamma_k z) I_0(\gamma_k \rho) \right), \quad \gamma_k = \frac{k\pi}{H} \quad (18)$$

gegeben. Dabei wurden einige einfache Korrekturen bereits eingearbeitet. Die Koordinaten und Maße sind in Abbildung 2 dargestellt.

Werden zusätzliche Korrektorelektroden angebracht, lassen sich auch in offenen Zellen gleichzeitig positive und negative Ionen speichern.

Die Taylor-Entwicklung lässt sich bei Bedarf wie in den Gleichungen (14, 15) berechnen.

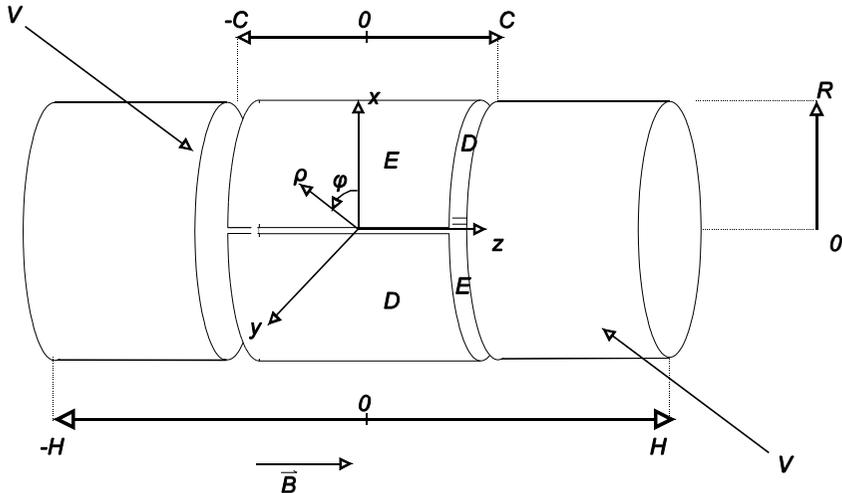


Abbildung 2: Offene ICR-Zelle ohne Korrektorelektroden

## 2.1.4 Quaderförmige und kubische ICR-Zellen

Das Potential einer quaderförmigen ICR-Zelle, wie in Abbildung 3 dargestellt, kann nach einigen Umformungen (Anhang) aus der Darstellung in [13] gewonnen werden.

Als Beispiel wird der Fall behandelt, in dem die Trappingelektroden quadratisch mit Ausmaßen  $2K \cdot 2K$  sind. Sind die Potentiale auf den vier Seitenelektroden Null, und auf den beiden Trappingelektroden  $V_1$  und  $V_2$ , lässt sich das Potential im Inneren in eine Fourier-Reihe entwickeln.

Die Koeffizienten sind

$$E_{ij} = \frac{16 V_1}{\pi^2 I J \sinh\left(\frac{\pi L}{K} \sqrt{I+J}\right)}$$

$$F_{ij} = \frac{16 V_2}{\pi^2 I J \sinh\left(\frac{\pi L}{K} \sqrt{I+J}\right)} \quad (19)$$

$$\text{mit: } I \equiv 2i + 1, J \equiv 2j + 1$$

Bei Verwendung eines kartesischen Koordinatensystems ist die Reihendarstellung

$$\Phi = \sum_{i,j=0}^{\infty} E_{ij} \sin\left(\frac{(i+1/2)\pi}{K}(x+K)\right) \sin\left(\frac{(j+1/2)\pi}{K}(y+K)\right) \sinh\left(\frac{\pi}{K}\sqrt{(i+1/2)(j+1/2)}(z+L)\right) - \sum_{i,j=0}^{\infty} F_{ij} \sin\left(\frac{(i+1/2)\pi}{K}(x-K)\right) \sin\left(\frac{(j+1/2)\pi}{K}(y-K)\right) \sinh\left(\frac{\pi}{K}\sqrt{(i+1/2)(j+1/2)}(z-L)\right) \quad (20)$$

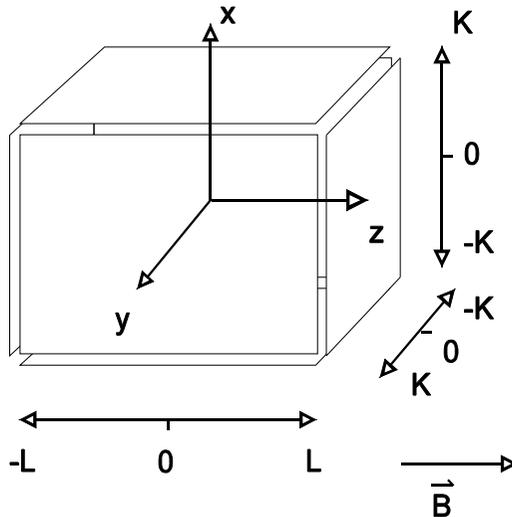


Abbildung 3: Quaderförmige ICR-Zelle

Sind Zylinderkoordinaten gewünscht, schreibt man  $\rho \cos(\varphi)$  anstelle  $x$  und  $\rho \sin(\varphi)$  anstelle  $y$ . Eventuelle Taylor-Entwicklungen lassen sich aus den für 3 Dimensionen erweiterten Gleichungen (14, 15) bestimmen. Ein wesentlicher Nachteil kubischer Zellen lässt sich schon aus Gleichung (20) erkennen: Die Potentialverteilung ist nicht rotationssymmetrisch. Das bedeutet, dass Ionen, die sich auf einer Kreisbahn um die Achse  $z = 0$  bewegen, verschiedene Potentiale durchlaufen und dementsprechend auch unterschiedliche elektrische Felder erfahren.

## **2.2      Ausgewählte Beispiele für Potentiale innerhalb von ICR-Zellen**

Mit den vorstehenden Gleichungen lassen sich die Potentiale innerhalb verschiedener ICR-Zellen berechnen und grafisch darstellen. Einige Folgerungen für die Eigenschaften lassen sich schon aus der Potentialverteilung ableiten. Im Abschnitt »Dynamik gespeicherter Teilchen« werden dann Eigenschaften der Zellen beschrieben, die mittelbar von der Potentialverteilung abhängen.

### **2.2.1      Zylindrische ICR-Zellen**

Zunächst gehe ich nur auf die »gewöhnliche« geschlossene zylindrische ICR-Zelle ein und dann auf einige Spezialfälle mit geteilten Trappingelektroden.

#### **2.2.1.1      Die gewöhnliche zylindrische ICR-Zelle**

Das Potential wird nach Gleichung (17) berechnet. Der Verlauf hängt im Prinzip nur vom Aspektverhältnis  $L/R$  der Zelle ab. Die Abbildung 4 zeigt den typischen Verlauf. Die leichte Welligkeit am Rande ist eine typische Eigenschaft der Fourier-Bessel-Entwicklung. Am Einsetzen der Welligkeit lässt sich erkennen, dass die Rechnung mit 30 Dezimalstellen bis zur 24. Ordnung auf einem Gebiet bis ca.  $0,95 L$  und  $0,95 R$  gute Ergebnisse liefert. Für die Darstellung wurde eine Zelle mit  $L/R = 1$  ausgewählt, wie sie in der Arbeitsgruppe Wanczek häufig verwendet wird.

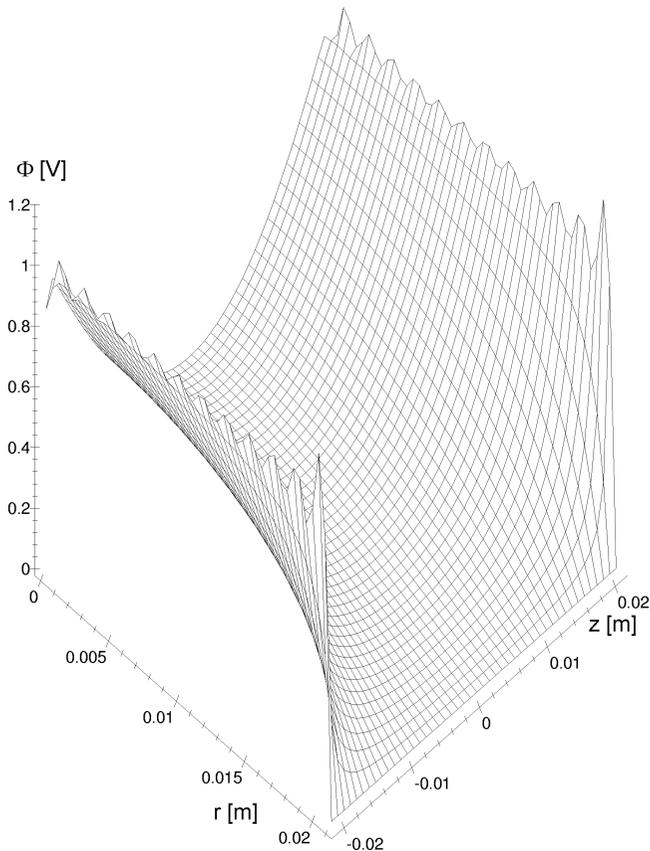


Abbildung 4: Potential innerhalb einer ICR-Zelle, Fourier-Bessel-Entwicklung bis  $n=24$ , Trappingpotential 1 V

### 2.2.1.2 Zylindrische Zelle mit geteilten Trappingelektroden

Zylindrische Zellen mit geteilten Trappingelektroden können das gleiche Potential liefern wie Zellen mit durchgehenden Trappingelektroden, wenn die Spannungen auf den Teilelektroden gleich sind. Bei unterschiedlichen Potentialen gibt es verschiedene Konfigurationen:

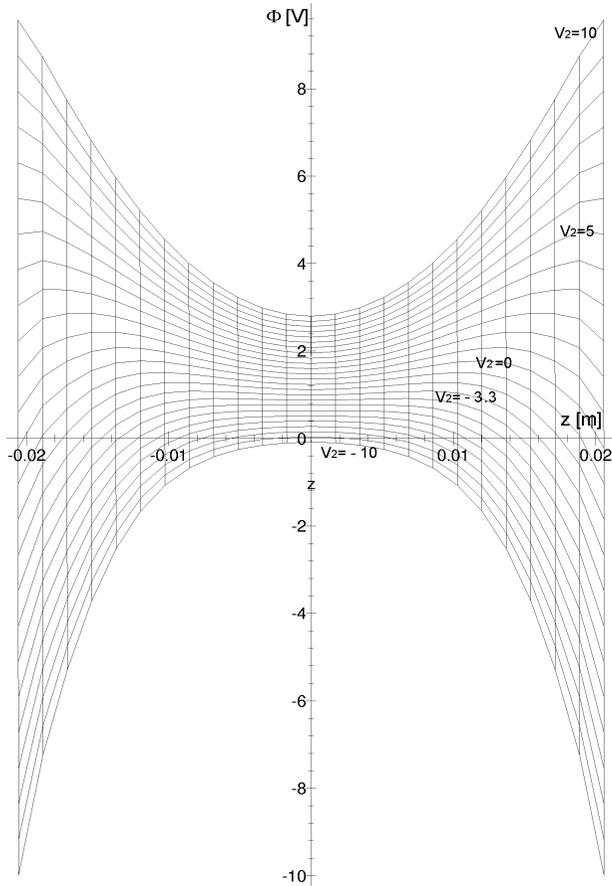


Abbildung 5: Potentialverlauf bei verschiedenen Werten für die Spannung an den inneren Elektroden

- Das Potential entlang der Symmetrieachse bleibt vom Charakter her eine einfache Mulde, das Feld ist je nach den angelegten Spannungen entweder dem idealen quadrupolaren Feld ähnlicher oder weicht davon stärker ab als bei ungeteilter Elektrode.
- Es bildet sich ein Doppelmuldenpotential. Dabei entsteht im Zentrum der Zelle eine Potentialbarriere, die je nach Ladung der Ionen auch als umgekehrter Potentialtopf aufzufassen ist. Was für positiv geladene Teilchen

eine Barriere darstellt, ist für negativ geladene ein Potentialtopf und umgekehrt.

Die verschiedenen Möglichkeiten sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Diese Grafiken beschränken sich auf den Bereich, der mit herkömmlichen Digital-Analog-Wandler-Karten erreicht werden kann. Marktüblich sind Ausgangsspannungen bis maximal  $\pm 10$  [V].

Abbildung 6 zeigt die Tiefe des zusätzlichen inneren Potentialtopfes - soweit einer vorhanden ist - in Abhängigkeit von der Spannung an den Trappingelektroden. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Bereich, in dem eine zusätzliche Mulde auftaucht, auf die Fläche zwischen den Geraden  $V_1/V_2 = a$  und  $V_1/V_2 = b$  begrenzt ist. Es ist  $a \approx 3,5$  und  $b \approx -3,5$ . Die Kammlinie markiert jeweils die Spannungen, bei denen der Rand des zusätzlichen inneren Potentialtopfes den Rand der Zelle erreicht und damit das zusätzliche Potential plötzlich verschwindet. Der stetige Übergang von Potentialtiefen  $\Delta\Phi = 0$  zu von Null verschiedenen Werten markiert das Auftauchen der zusätzlichen Mulde im Zentrum der Zelle.

In Abbildung 7 ist die Potentialdifferenz zwischen dem Rand und dem Extremwert des äußeren Potentialtopfes für die verschiedenen Spannungen aufgetragen. Erwartungsgemäß zeigen sich Abweichungen von bilinearem Verhalten bei Änderung der Trappingspannungen nur in dem Spannungsbereich, in dem ein Doppelmuldenpotential auftritt.

Für gleichzeitige Speicherung positiver und negativer Teilchen ist besonders das Auftreten von Doppelmuldenpotentialen interessant. Dabei ist wichtig, die Tiefe der Potentiale und ihren Verlauf zu kennen.

Bei Betrachtung der Grafiken fällt auf, dass die Potentiale bei gegebenem Verhältnis  $V_2/V_1$  vom Charakter her identisch sind. Nur die Tiefe der Potentialtöpfe und die Höhe der Barriere skalieren proportional zur Erhöhung von  $V_2$  und  $V_1$  bei gleichem Verhältnis. Das heißt, es genügt zum weiteren Verständnis, bei gegebenem  $V_1$  (äußere Elektrode)  $V_2$  (innere Elektrode) zu variieren und auf diese Weise die Potentialverläufe bei verschiedenen Quotienten  $V_2/V_1$  zu untersuchen.

In Abbildung 5 ist für verschiedene Werte von  $V_2$  der Potentialverlauf abgebildet. Um  $V_2/V_1 = 0$  existieren Doppelmuldenpotentiale. Diese setzen bei  $V_2 \approx -4$  in der Mitte ein, und die inneren Potentialmulden werden dann immer tiefer und ausgehnter, bis sie schließlich bei  $V_2 \approx 4$  den Rand der Zelle erreichen.

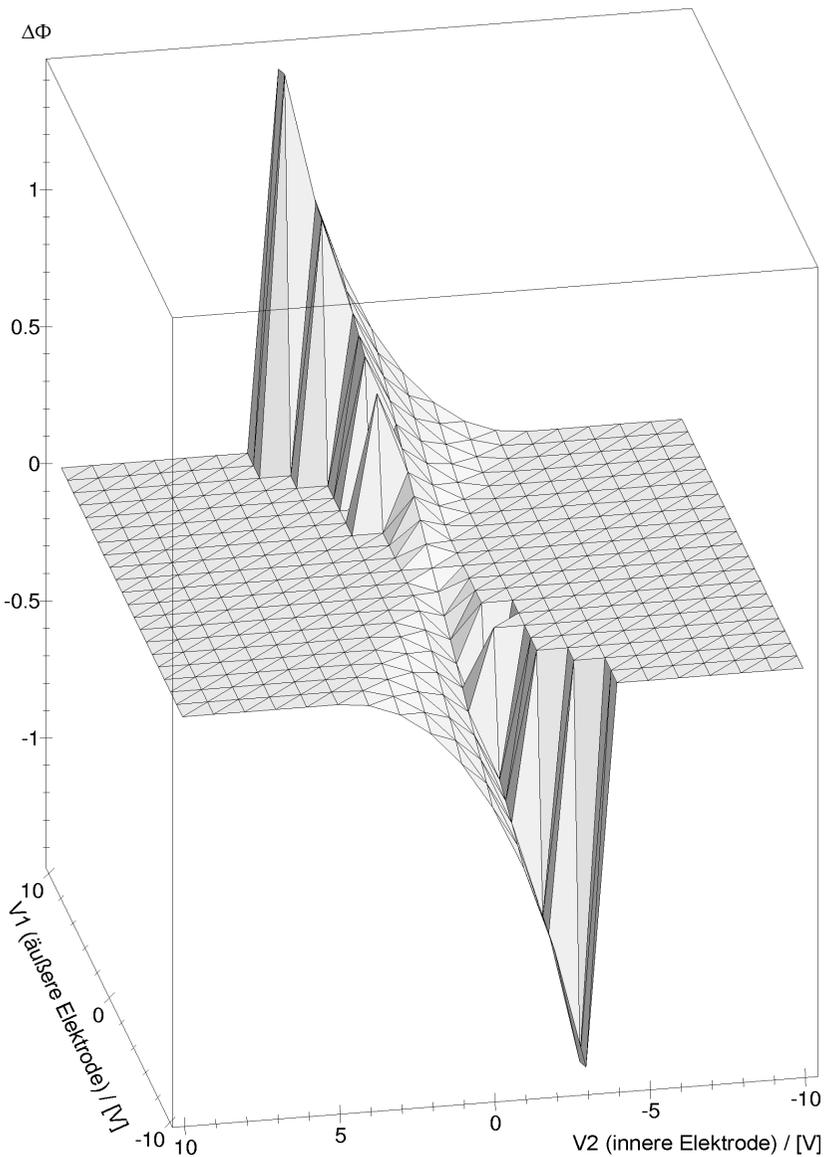


Abbildung 6: Tiefe des inneren Potentialtopfes bei verschiedenen Potentialen.  $\Delta\Phi = 0$  symbolisiert ein Fehlen des inneren Potentialtopfes.

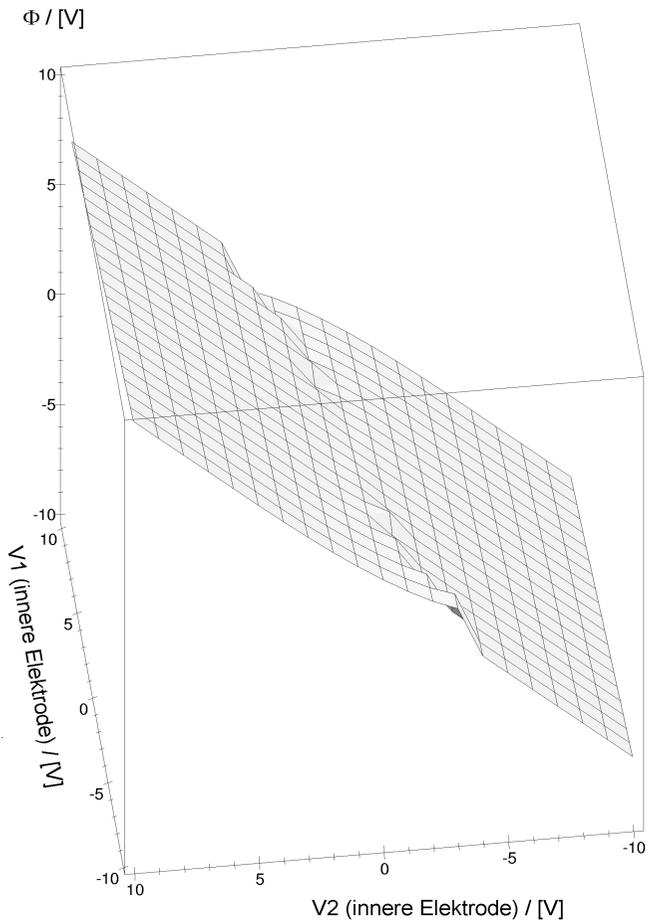


Abbildung 7: Tiefe des äußeren bzw. einzigen Potentialtopfes in Abhängigkeit der beiden Trappingspannungen.

Weiterhin fällt auf, dass das Potential bei Abwesenheit der Barriere in der Mitte für  $V_2 > 0$  vom Term zweiter Ordnung in  $z$  dominiert wird, für  $V_2 < 0$  dagegen offensichtlich Terme höherer Ordnung in  $z$  dominieren. Das Potential ist dadurch in der Mitte deutlich abgeflacht.

Da die Tiefe der Potentialtöpfe und die Höhe der Barriere in der Mitte von praktischer Bedeutung sind, wurden diese Werte mit hoher Genauigkeit berechnet. Das Ergebnis der Rechnung (Reihenentwicklung bis  $n=24$ , 40 Dezimalstellen) ist in Abbildung 8 dokumentiert.

$V_1$  wurde konstant bei 10 V gehalten. Für den Wertebereich von  $V_2$ , in dem Doppelmuldenpotentiale auftreten können, sind dort die Tiefe des inneren und des äußeren Potentialtopfes aufgetragen. Zur Verdeutlichung wurde das Vorzeichen für den äußeren Topf umgekehrt.

Daraus lässt sich für die zylindrische ICR-Zelle mit bei  $r = \frac{1}{2}R$  geteilten Trappingelektroden ablesen, dass der innere Potentialtopf bei  $V_2/V_1 = -0,45$  in der Mitte beginnt sich herauszubilden, und dass er bei  $V_2/V_1 = 0,36$  den Rand der Zelle erreicht. Bei  $V_2/V_1 = 0,16$  sind die beiden äußeren Potentialtöpfe und der innere Potentialtopf gleich tief.

Auch ohne die Bewegungsgleichungen von Ionen in dem Feld dieser ICR-Zelle zu lösen, lassen sich die möglichen Bahnen von Ionen in Klassen einteilen. Die Klasseneinteilung hängt dabei von den Trappingspannungen ab. Dabei ist berücksichtigt, dass das Verlassen der Zelle in radialer Richtung durch ein Magnetfeld verhindert wird.

Es wird also nur die Bewegung eines Teilchens im Potential entlang der Symmetrieachse ( $\rho = 0$ ) für die verschiedenen Verhältnisse  $\chi = V_2/V_1$  betrachtet. Ferner muss aus Symmetriegründen zwischen  $V_1 > 0$  und  $V_1 < 0$  unterschieden werden. Ist das Potential im Zentrum der Zelle  $\Phi_0 = \Phi(\rho = 0, z = 0)$ , und bei Auftreten von weiteren Extremstellen  $S$  an den Stellen  $\pm s$  (also Existenz eines Doppelmuldenpotentials) dort  $\Phi_s = \Phi(\rho = 0, z = s)$ , gelten folgende Definitionen für die Tiefen der Potentialtöpfe:

$$\Delta\Phi_{\text{außen}} = \begin{cases} V_2 - \Phi_s, & \text{falls } \exists S \\ V_2 - \Phi_0, & \text{falls } \nexists S \end{cases}, \quad \Delta\Phi_{\text{innen}} = \begin{cases} \Phi_s - \Phi_0, & \text{falls } \exists S \\ 0, & \text{falls } \nexists S \end{cases} \quad (21)$$

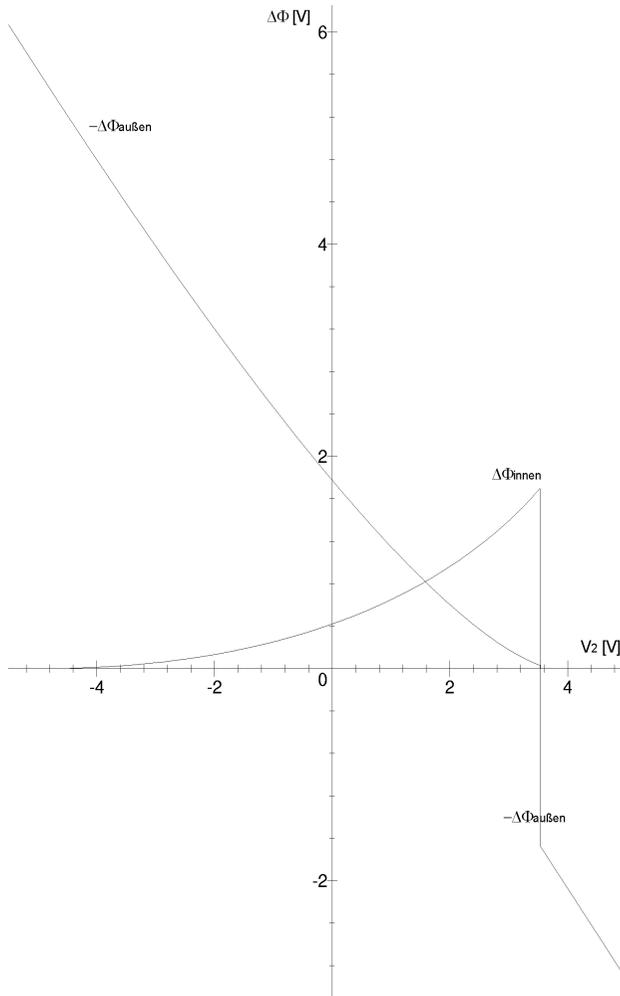


Abbildung 8: Tiefe des inneren und des äußeren Potentialtopfes bei  $V_1 = 10$  V und variablem  $V_2$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Ich verwende in der Tabelle den in der Literatur gebräuchlichen Begriff »nested trap« für eine Ionenfalle, bei der gleichsam mehrere Fallen ineinandergestellt

sind. Hier zum Beispiel sind dies in einer großen, die ganze ICR-Zelle einnehmenden Falle für positive Ionen drei kleinere Fallen, zwei für positive Ionen außen, die nahtlos in die umgebende Falle übergehen und eine für negative Ionen in der Mitte.

In Analogie dazu führe ich den Begriff »neighbouring traps« für den Fall ein, dass die äußeren Potentialtöpfe kleiner sind als der innere Potentialtopf und somit die umgebende Falle fehlt.

**Tabelle 1:** Mögliche Bahnen von Ionen bei verschiedenen Potentialen

Spannungen	positive Ionen	negative Ionen
$V_1 > 0, \chi < -0.45$ (gewöhnliche Falle)	keine stabilen Bahnen	stabile Bahnen für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{außen}}$
$V_1 > 0, -0.45 < \chi < 0.16$ (Doppelmuldenpotential »nested traps«)	stabile Bahnen im Zentrum der Zelle für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{innen}}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• stabile Bahnen in den seitlichen Töpfen für <math> E  &lt;  \Delta\Phi _{\text{innen}}</math>;</li> <li>• stabile Bahnen durch die gesamte Zelle für <math>\Delta\Phi_{\text{innen}} &lt;  E  &lt;  \Delta\Phi _{\text{außen}}</math></li> </ul>
$V_1 > 0, 0.16 < \chi < 0.36$ (Doppelmuldenpotential »neighbouring traps«)	stabile Bahnen im Zentrum der Zelle für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{innen}}$	stabile Bahnen in den seitlichen Töpfen für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{innen}}$
$V_1 > 0, 0.36 < \chi$ (gewöhnliche Falle)	stabile Bahnen für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{außen}}$	keine stabilen Bahnen
$V_1 < 0, \chi < -0.45$ (gewöhnliche Falle)	stabile Bahnen für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{außen}}$	keine stabilen Bahnen
$V_1 < 0, -0.45 < \chi < 0.16$ (Doppelmuldenpotential »nested traps«)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• stabile Bahnen in den seitlichen Töpfen für <math> E  &lt;  \Delta\Phi _{\text{innen}}</math>;</li> <li>• stabile Bahnen durch die gesamte Zelle für <math> \Delta\Phi _{\text{innen}} &lt;  E  &lt;  \Delta\Phi _{\text{außen}}</math></li> </ul>	stabile Bahnen im Zentrum der Zelle für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{innen}}$
$V_1 < 0, 0.16 < \chi < 0.36$ (Doppelmuldenpotential, »neighbouring traps«)	stabile Bahnen in den seitlichen Töpfen für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{innen}}$	stabile Bahnen im Zentrum der Zelle für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{innen}}$
$V_1 < 0, 0.36 < \chi$ (gewöhnliche Falle)	keine stabilen Bahnen	stabile Bahnen für $ E  <  \Delta\Phi _{\text{außen}}$

Als typisches Beispiel ist der Potentialverlauf in der gesamten Zelle bei an den Trappingelektroden anliegenden Spannungen  $V_1 = 10 \text{ V}$ ,  $V_2 = -1 \text{ V}$  dargestellt (Abbildung 9).

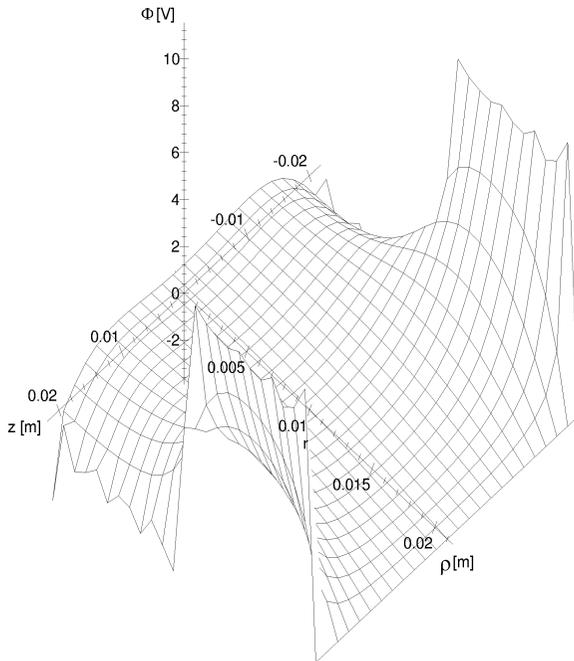


Abbildung 9: Potential in einer zylindrischen ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden. Innere Elektrode:  $-1 \text{ V}$ , äußere Elektrode  $+10 \text{ V}$

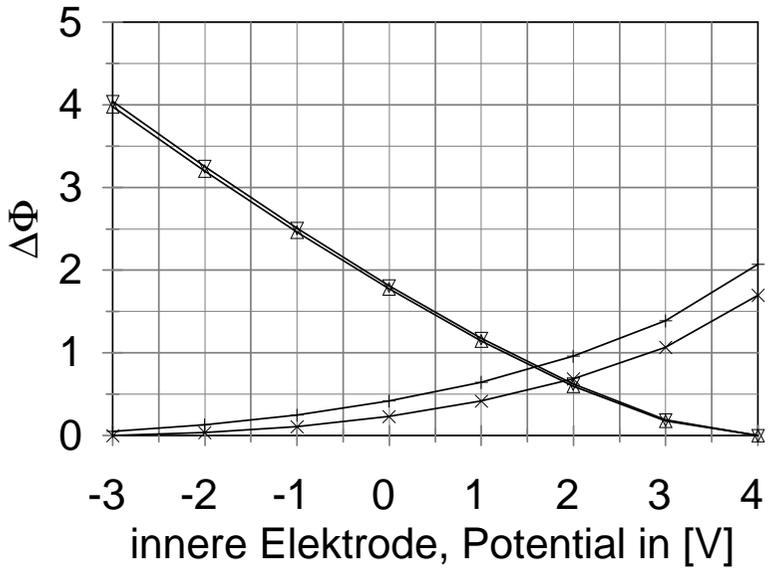
In der Abbildung sind die drei Potentialtöpfe entlang der  $z$ -Achse zu erkennen. Für  $z = \pm 0,021 \text{ [m]}$  ist das Potential jeweils gleich der Spannung der Trappingelektroden. Der Sprung des Potentials am Übergang von äußerer zu innerer Trappingelektrode ist sehr deutlich zu erkennen. Der mittlere Potentialtopf weitet sich mit wachsendem  $\rho$  aus und nimmt für  $\rho > r$  die gesamte Zelle ein. Dies bedeutet für die praktische Anwendung, bei der die Ionen in der Regel entlang  $\rho = 0$  erzeugt werden, dass für die Detektion negativer Ionen eine Anregung über  $\rho = r$  hinaus zu vermeiden ist. Wenn größere Anregungsradien für Ionen in den

äußeren Potentialtöpfen gewünscht sind, ist also nach Alternativen zu suchen. Diese werden im experimentellen Teil erläutert. Andererseits erreichen die Ionen, wenn gleichzeitige Detektion gewünscht ist und nur auf kleine Cyclotronradien angeregt wird, einen Bereich, in dem die Potentialtöpfe deutlich tiefer sind. Dies beugt axialen Verlusten während der Anregung vor.

Der so berechnete Potentialverlauf wurde auch durch numerische Berechnungen mit SIMION [17] bestätigt. Ergebnisse des Vergleichs der Potentialtiefen bei verschiedenen Trappingspannungen sind in Tabelle 2 und Abbildung 10 dargestellt. Die Ergebnisse stimmen für den äußeren Potentialtopf sehr gut überein. Der innere Potentialtopf wird von SIMION kleiner »eingeschätzt«. Dies kann mit der von SIMION verwendeten Methode zur iterativen Lösung der Laplace-Gleichung zusammenhängen, die bei Potentialdurchgriffen problematisch ist. Die Abweichungen sind aber so gering, dass sie experimentell keine Auswirkungen haben.

Tabelle 2: Vergleich der mit SIMION und Maple ermittelten Potentialtiefen in [V]

SIMION		Maple	
außen	innen	außen	innen
-4.0447	0.0034	-3.9821	0.0551
-3.2582	0.0369	-3.2027	0.1326
-2.5124	0.1111	-2.4643	0.2512
-1.8161	0.2346	-1.7754	0.4192
-1.1814	0.4199	-1.1485	0.6493
-0.6281	0.6871	-0.6035	0.9612
-0.1929	1.0712	-0.1777	1.39244
0	1.6982	0	2.0716



▽ Simion, außen    × Simion, innen

△ Maple, außen    + Maple, innen

Abbildung 10: Vergleich der mit Maple (Reihenentwicklung) und Simion (iterative Lösung der Laplace-Gleichung) ermittelten Potentialtiefen bei konstantem  $V_1 = 10$  für verschiedene Werte von  $V_2$

### 2.2.1.3 Offene ICR-Zelle

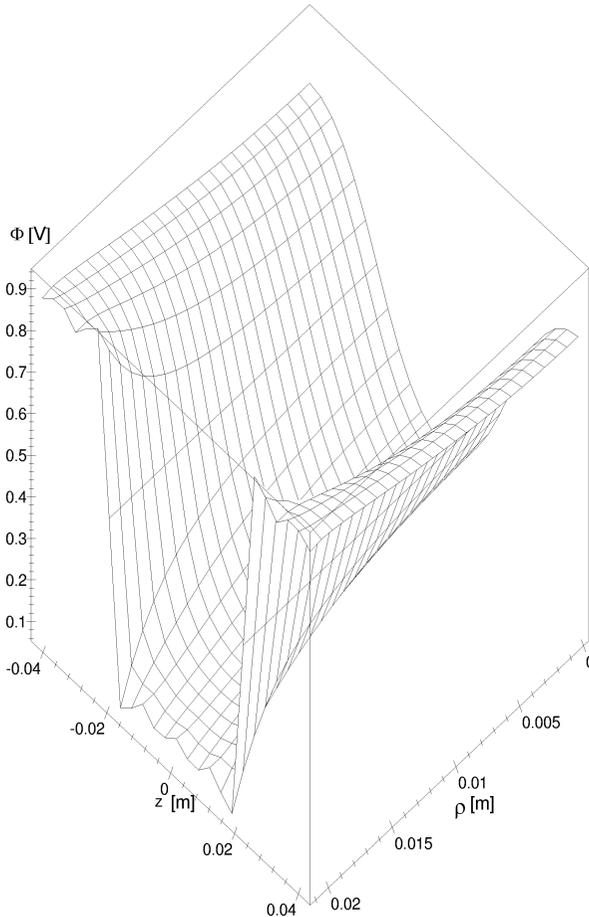


Abbildung 11: Potential in einer offenen ICR-Zelle

Das Potential in einer offenen ICR-Zelle weist einige Besonderheiten auf. Zunächst ist zu bemerken, dass die Zelle in der Regel zweimal so lang ist wie eine gewöhnliche zylindrische oder kubische ICR-Zelle. Sollen die Ionen im gleichen  $z$ -Intervall gespeichert werden wie bei den geschlossenen Zellen, ist an den

Trappingelektroden eine doppelt so hohe Spannung notwendig. Definiert man das Aspektverhältnis  $\alpha$  der ICR-Zellen als

- $\alpha_{\text{zyl}} = L/R$  für eine geschlossene Zelle,
- $\alpha_{\text{off}} = C/R$  für eine offene Zelle,
- $\alpha_{\text{kub}} = L/K$  für eine kubische Zelle,

so benötigt die offene Zelle bei gleichem Aspektverhältnis zweimal soviel Raum entlang der Symmetrieachse wie die geschlossenen Zellen. Die Wahl des oben genannten Aspektverhältnisses ist in [16] ausführlich begründet. Ein weiteres Argument für diese Wahl hängt mit einer Besonderheit der offenen Zelle zusammen. An der Stelle  $z = C$  befindet sich eine Knotenfläche. Der Potentialverlauf ist dort ebenso konstant wie bei einer geschlossenen ICR-Zelle an der Trappingelektrode. Eine offene ICR-Zelle mit den Maßen  $C = R = \frac{1}{2}H$  ist also einer geschlossenen zylindrischen Zelle mit den Maßen  $L = R$  sehr ähnlich, wenn bei der offenen Zelle das doppelte Trappingpotential gewählt wird.

Ebenso wie sich bei einer geschlossenen zylindrischen Zelle die Trappingelektroden teilen lassen, um gleichzeitig positive und negative Ionen zu speichern oder eine Korrektur des Potentials vorzunehmen, lassen sich bei offenen Zellen verschiedene Korrektorelektroden anbringen mit den gleichen Effekten.

Detaillierte Ausführungen zu Korrektorelektroden bei einer geschlossenen zylindersymmetrischen ICR-Zelle gibt es in einer Arbeit von Inoue et al. [18]. Die Auswirkungen von Korrektorelektroden auf dem Zylindermantel können nach Ansätzen von Jackson [13] oder Kofel [27] berechnet werden. Die Auswirkungen von Korrektorelektroden bei offenen Zellen wurden von Gabrielse, Laude et al. beschrieben [19, 20, 21].

## 2.2.2 Kubische ICR-Zelle

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der kubischen ICR-Zelle und den zylindrischen Zellen ist die fehlende Rotationssymmetrie bei der kubischen Zelle. Dies führt dazu, dass Ionen mit großen Cyclotronradien sich durch Bereiche mit verschiedenem Potential bewegen, selbst wenn das Zentrum der Rotation bei  $(0, 0)$  liegt. Als Beispiel ist das Potential innerhalb einer kubischen ICR-Zelle in den Ebenen  $y = 0$  und  $x = y$  dargestellt. Die Reihe wurde bei  $i = j = 6$  abgebrochen. Mit zunehmendem Radius weichen die Potentiale für  $y = 0$  und  $y = x$  immer mehr voneinander ab. Auf der diagonal liegenden Fläche  $y = x$  sind die Potentiale jeweils etwas höher, da bei gleichem Radius der Abstand zu den Seitenelektroden größer ist als auf der Fläche  $y = 0$ .

Es fallen eine Reihe von Gemeinsamkeiten der verschiedenen ICR-Zellen auf. Verwendung einer ICR-Zelle und Konstruktion stehen in engem Zusammenhang. Insbesondere werden gegebenenfalls Korrektorelektroden immer mit den gleichen Zielen eingesetzt. So sind die verschiedenen ICR-Zellen weitgehend äquivalent. Der einzige deutliche Unterschied ergibt sich, wenn statt einer Ionensorte gleichzeitig positive und negative Ionen gespeichert werden sollen. Das dafür nötige Doppelmuldenpotential ist wesentlich von den anderen Potentialen verschieden. Die Ähnlichkeiten sind letzten Endes darauf zurückzuführen, dass mit einer geeigneten Potentialverteilung auf einer *beliebigen* geschlossenen Oberfläche *jedes* physikalisch mögliche Potential auch erzeugt werden kann. Dies liegt daran, dass elektrische Potentiale die Laplace-Gleichung erfüllen müssen.

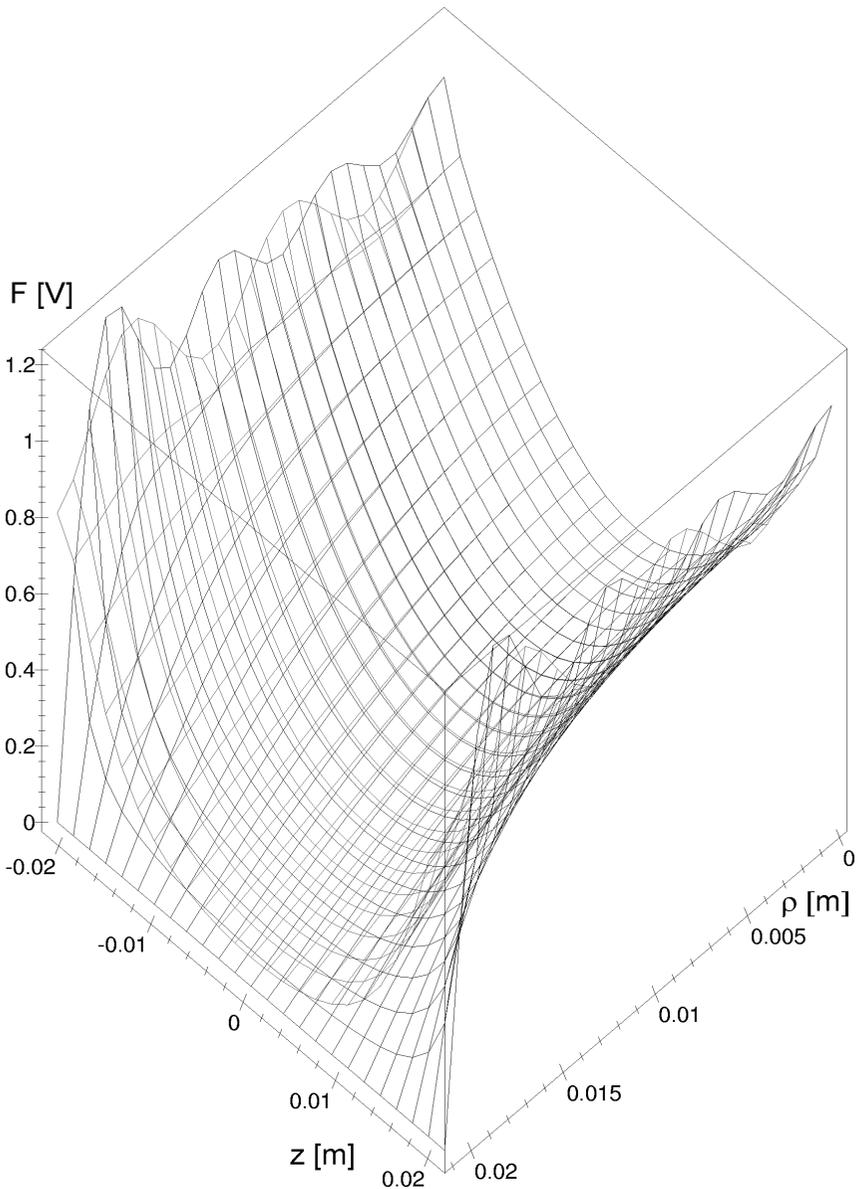


Abbildung 12: Potential in einer kubischen ICR-Zelle; »diagonal« (obere Fläche) verläuft das Potential anders als horizontal

## 2.3 Dynamik gespeicherter Teilchen

In diesem Abschnitt wird - ausgehend von der idealen Penning-Falle mit quadrupolarem elektrischem Feld - die Bewegung von geladenen Teilchen in ICR-Zellen beschrieben.

Zunächst werden die allgemeingültigen Bewegungsgleichungen dargestellt. Dann werden - auf Basis der im vorangegangenen Kapitel berechneten Potentiale - für verschiedene ICR-Zellen, deren Potential deutlich vom idealen quadrupolaren Potential abweicht, die Eigenfrequenzen gespeicherter Ladungen untersucht. Es zeigt sich, dass die mit diesen Methoden gewonnenen Informationen auch auf gebräuchliche zylindrische ICR-Zellen anwendbar sind. In einem gesonderten Abschnitt wird die Bewegung von Ionen im Doppelmuldenpotential betrachtet.

### 2.3.1 **Bewegungsgleichungen für Ladungen in der ICR-Zelle**

Die Bewegung eines Teilchens mit Ladung  $Q$  und Masse  $m$  in der ICR-Zelle wird durch das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  und die magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}$  beeinflusst. Die Bewegungsgleichung lautet in Vektorschreibweise [1]:

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = Q\mathbf{E} + Q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (22)$$

Das Magnetfeld ist für Experimente in der ICR-Spektroskopie in guter Näherung homogen. Den üblichen Konventionen entsprechend wird es parallel zur z-Achse angenommen, also  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ . Durch Übergang zu komplexen Koordinaten für die x-y-Ebene kann die Bewegungsgleichung in zwei Teilgleichungen aufgeteilt werden:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\rho}{dt^2} + i\omega_c \frac{d\rho}{dt} - \frac{QE_r(\rho, z)}{m} &= 0 \\ \frac{d^2z}{dt^2} - \frac{QE_z(\rho, z)}{m} &= 0 \end{aligned} \quad (23)$$

Die Koordinatentransformation ist im Anhang skizziert. In der obigen Gleichung

sind folgende Abkürzungen gewählt worden:

- $\omega_c = \frac{qB}{m}$ : ideale Cyclotronfrequenz. Dies ist die Lösung der obigen Gleichung in  $\rho$  für  $E_r(\rho, z) = 0$
- $E_r(\rho, z) = -\frac{d}{d\rho}\Phi$ : radiale Komponente des elektrischen Feldes
- $E_z(\rho, z) = -\frac{d}{dz}\Phi$ : axiale Komponente des elektrischen Feldes

Dabei wird in der Regel insbesondere Zylindersymmetrie des elektrischen Feldes angenommen, also  $E_r(\rho, z) = E_r(|\rho|, z)$ .

Dieses System (23) von Differentialgleichungen ist separierbar, wenn  $E_r(\rho, z)$  nur von  $r$  abhängt und  $E_z(\rho, z)$  nur von  $z$ . Dies gilt für eine Falle, in der das elektrische Feld ideal quadrupolar ist. In der Regel kann diese Vereinfachung aber nicht angenommen werden. Unter bestimmten Bedingungen ist die Separation aber dennoch sinnvoll und führt zu wertvollen Ergebnissen. Dies gilt insbesondere für »kleine Massen«, die ich hier als  $m \ll qB^2/\varepsilon_r$  definiere.

## 2.3.2 Lösungen der Bewegungsgleichungen

Die Gestalt der Lösungen der vorstehenden Bewegungsgleichungen (23) hängt in erster Linie vom elektrischen Feld, also von  $E_r(\rho, z)$  und  $E_z(\rho, z)$  ab. Im Folgenden werden zunächst die üblichen Lösungen untersucht und dann Verallgemeinerungen für kompliziertere elektrische Felder erarbeitet.

### 2.3.2.1 Bewegung im idealen quadrupolaren elektrischen Feld

Das ideale quadrupolare elektrische Feld ist der negative Gradient des Potentials

$$\Phi = -\frac{1}{2}\varepsilon_r\rho^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_z z^2 \quad (24)$$

In physikalischer Literatur (z. B. : [22, 30]) wird gern die spezielle Gestalt

$$\Phi = \frac{U}{2r_0^2}(x^2 + y^2 - 2z^2) \quad (25)$$

gewählt. Die Darstellung (24) ist allgemeiner und daher für die weiteren Untersuchungen besser geeignet. Aus (24) ergibt sich für das elektrische Feld:

$$E_r = -\frac{d}{d\rho}\Phi = \varepsilon_r \rho, \quad E_z = -\frac{d}{dz}\Phi = \varepsilon_z z \quad (26)$$

Dabei haben, damit die Laplace-Gleichung  $\Delta\Phi = 0$  erfüllt ist,  $\varepsilon_r$  und  $\varepsilon_z$  stets entgegengesetzte Vorzeichen. Außerdem gilt in dieser Darstellung offensichtlich:

$$\varepsilon_r = \frac{d}{d\rho}E_r = -\frac{d^2}{d\rho^2}\Phi, \quad \varepsilon_z = \frac{d}{dz}E_z = -\frac{d^2}{dz^2}\Phi \quad (27)$$

Die Ausdrücke für  $E_r$  und  $E_z$  werden in die Bewegungsgleichungen eingesetzt:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\rho}{dt^2} + i\omega_c \frac{d\rho}{dt} - \frac{Q\varepsilon_r|\rho|}{m} &= 0 \\ \frac{d^2z}{dt^2} - \frac{Q\varepsilon_z z}{m} &= 0 \end{aligned} \quad (28)$$

Die Lösungen lassen sich mit dem Ansatz  $\rho = Ae^{\lambda t}$ ,  $z = Be^{\mu t}$  ermitteln. Details zum Lösungsverfahren können der Literatur [14, 23] entnommen werden. Die charakteristischen Polynome der Differentialgleichungen sind

$$\begin{aligned} \lambda^2 + i\omega_c \lambda - \frac{Q\varepsilon_r}{m} &= 0 \\ \mu^2 - \frac{Q\varepsilon_z}{m} &= 0 \end{aligned} \quad (29)$$

Die Lösungen dieser Gleichungen sind die Eigenwerte der Differentialgleichungen. Diese Eigenwerte sind aufgrund der Eulerschen Beziehung  $e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x)$  gleichzeitig (bis auf einen Faktor  $i$ ) die für Messungen in der ICR-Spektroskopie interessierenden Frequenzen:

$$\begin{aligned}
 i\lambda_1 &= \omega'_c = \frac{1}{2} \left( \omega_c + \sqrt{\omega_c^2 - \frac{4Q\varepsilon_r}{m}} \right) \approx \omega_c - \frac{Q\varepsilon_r}{m\omega_c} \\
 i\lambda_2 &= \omega'_m = \frac{1}{2} \left( \omega_c - \sqrt{\omega_c^2 - \frac{4Q\varepsilon_r}{m}} \right) \approx \frac{Q\varepsilon_r}{m\omega_c} \\
 i\mu &= \omega_z = \sqrt{\frac{\varepsilon_z Q}{m}}
 \end{aligned} \tag{30}$$

Diese Frequenzen werden gewöhnlich effektive Cyclotronfrequenz ( $\omega'_c$ ), Magnetronfrequenz ( $\omega'_m$ ) und Trappingfrequenz ( $\omega_z$ ) genannt.

Die Bewegungen sind Cycloiden in  $\rho$ -Richtung und eine harmonische Schwingung in  $z$ -Richtung.

### 2.3.2.2 Die radiale Bewegung von Ionen im nichtidealen elektrischen Feld

Ein reales Potential  $\Phi$  ist in der Regel nicht ideal quadrupolar im Sinne von Gleichung (24). Die Potentiale wurden im vorherigen Kapitel für verschiedene gebräuchliche ICR-Zellen berechnet. Um das Zentrum der Zelle lässt sich  $\Phi$  jedoch immer in eine Potenzreihe bis zur zweiten Ordnung entwickeln, und es gilt dann, damit die Laplace-Gleichung erfüllt bleibt, stets  $\varepsilon_z = -2\varepsilon_r$ . Die Gleichungen (30) sind also prinzipiell für kleine Auslenkungen von Ionen aus der Ruhelage bei  $x = y = z = 0$  gültig.

In der Regel wird die effektive Cyclotronfrequenz mit dieser Näherung für Ionen berechnet, die sich genau im Zentrum der Zelle aufhalten. Dieses Szenario ist aufgrund der kinetischen Energie der Ionen eine oft unzulässige Vereinfachung. Das Ion schwingt durch einen Teilbereich der Zelle und bewegt sich dabei durch das ortsabhängige Potential. Da die Trappingschwingung langsam ist gegen die Cyclotronbewegung, ist es eine annehmbare Näherung, die Cyclotronfrequenz als zeitabhängig zu interpretieren und in Abhängigkeit vom Aufenthaltsort zu berechnen. Insbesondere befindet sich ein Ion, das entlang der  $z$ -Achse schwingt, die meiste Zeit in der Nähe der beiden Umkehrpunkte der Bewegung. Ferner haben

Ionen während der Detektion eine Bahn mit größerem Radius  $\rho$ , den ich zunächst als zeitlich konstant annehme. Diese Effekte treten besonders deutlich bei kleinen ICR-Zellen oder Zellen für simultane Speicherung von positiven und negativen Ionen zutage. Sie sind aber groß genug, um die Kalibrierung kommerzieller FT-ICR für hohe Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse zu beeinflussen.

Für größere Radien oder größere Auslenkungen in  $z$ -Richtung wird die quadrupolare Näherung für das elektrische Feld schnell unzureichend. Als Beispiel ist der radiale Verlauf des elektrischen Potentials in einer zylindrischen ICR-Zelle ohne Korrektorelektroden an der Stelle  $z = 0$  in Abbildung 13 dargestellt.

Diese Abweichung von der idealisierenden Theorie bedeutet, dass für größere Cyclotronradien die Frequenzen verschoben sind. Für die Detektion ist es wünschenswert, auf größere Radien anzuregen, denn dann sind die Ladungen dichter an den Elektroden und das Signal-zu-Rausch Verhältnis wird günstiger. Daher ist dieser Effekt auch für »normale« Messungen an einfachen ICR-Zellen bedeutend. Bei stark nichtidealen ICR-Zellen, bei simultaner Speicherung und bei sehr kleinen ICR-Zellen wird er besonders deutlich.

Zur Betrachtung der effektiven Cyclotronfrequenz wird das elektrische Feld in eine Potenzreihe entwickelt. Dabei wird statt der Entwicklung um die Stelle  $\rho = 0$  für größere Cyclotronradien um die Stelle  $(\rho, z) = \zeta$  entwickelt. Diese Entwicklung ist immer dann gültig, wenn das Symmetriezentrum der Bewegung mit dem Symmetriezentrum der ICR-Zelle übereinstimmt, wenn sich also auf einer Kreisbahn des Ions das elektrische Feld nicht ändert.

Das elektrische Feld, entwickelt bis zur ersten Ordnung um  $\zeta$  ist:

$$E_r = E_c + \rho \frac{d}{d\rho} E_r \Big|_{\zeta} + \dots = \frac{d}{d\rho} \Phi \Big|_{\zeta} + \rho \frac{d^2}{d\rho^2} \Phi \Big|_{\zeta} + \dots = E_c + \rho \epsilon_r' \quad (31)$$

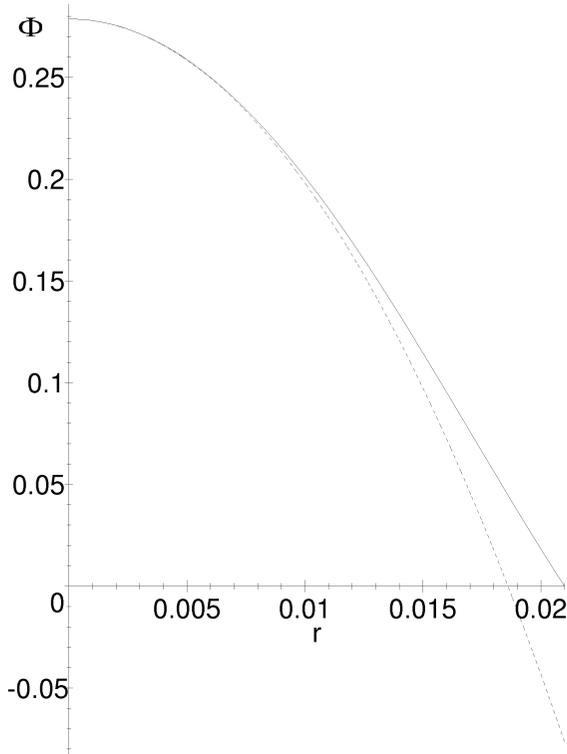


Abbildung 13: Tatsächlicher (durchgezogene Linie) und durch ein ideales quadrupolares Feld genäherter (gestrichelt) Verlauf des Potentials in einer zylindrischen ICR-Zelle

Verwendet man diesen Ausdruck für die Bewegungsgleichung (28), erhält man

$$\begin{aligned} \frac{d^2\rho}{dt^2} + i\omega_c \frac{d\rho}{dt} - \frac{Q(E_c + \varepsilon_r'|\rho|)}{m} &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{d^2\rho}{dt^2} + i\omega_c \frac{d\rho}{dt} - \frac{Q\varepsilon_r'|\rho|}{m} &= \frac{QE_c}{m} \end{aligned} \quad (32)$$

Diese inhomogene lineare Differentialgleichung hat das gleiche Fundamentalsystem wie die homogene Gleichung. Eine partikuläre Lösung der inhomogenen Differentialgleichung ist  $\rho = E_c/\varepsilon_r'$ . Die neue Lösung unterscheidet sich also nur um eine Konstante von der bekannten für ein Ion im Zentrum der Zelle. Die

interessierenden Frequenzen sind also genauso zu berechnen wie im homogenen Fall:

$$\begin{aligned} i\tilde{\lambda}_1 = \omega_c'' &= \frac{1}{2} \left( \omega_c + \sqrt{\omega_c^2 - \frac{4Q\varepsilon_r'}{m}} \right) \approx \omega_c - \frac{Q\varepsilon_r'}{m\omega_c} \\ i\tilde{\lambda}_2 = \omega_m'' &= \frac{1}{2} \left( \omega_c - \sqrt{\omega_c^2 - \frac{4Q\varepsilon_r'}{m}} \right) \approx \frac{Q\varepsilon_r'}{m\omega_c} \end{aligned} \quad (33)$$

Da die effektive Cyclotronfrequenz  $\omega_c''$ , die die Messgröße der ICR-Spektroskopie ist, sich von der idealen Cyclotronfrequenz nur um die Magnetronfrequenz  $\omega_m''$  unterscheidet, wird im Folgenden stets die Magnetronfrequenz behandelt. Um sie ist die effektive Cyclotronfrequenz gegenüber der idealen verschoben.

Effektive Cyclotronfrequenz und Magnetronfrequenz für ein Ion, das sich auf einer Kreisbahn mit Radius  $r_c$  um die Achse mit  $\rho = 0$  bewegt, werden demnach genauso berechnet wie im idealen Falle, nur dass statt der negativen zweiten radialen Ableitung des Potentials an der Stelle Null die zweite radiale Ableitung des Potentials an der Stelle  $\zeta$  zu nehmen ist, um die Magnetronfrequenz zu berechnen.

Der geringe Unterschied in der Formel hat allerdings erhebliche Auswirkungen in der Praxis:

Die Magnetronfrequenz ändert sich erheblich mit der Cyclotronenergie und mit der Position entlang der z-Achse. Dies führt unter anderem dazu, dass während einer Anregung die effektive Cyclotronfrequenz keine Konstante ist. Aus resonanter Anregung wird daher automatisch stets nichtresonante Anregung, wenn der Bahnradius wächst. Insbesondere wenn die Anregungsamplituden klein, und damit die Anregungszeiten lang sind, führt dies zu ungewollter »Sustained off Resonance Excitation« (SORI, vgl. [25]) SORI wurde zur Stoßaktivierung von Ionen eingeführt und ist hier ein ungewollter Seiteneffekt. Die Eigenschaften solcher Off-Resonance-Anregungen sind Gegenstand verschiedener Untersuchungen [25, 1]. Es ergibt sich ohne Rechnung aus der Anschauung, dass ein Ion bei Anregung mit einer bestimmten Frequenz in weitem Rahmen eine Bahn finden kann, deren Eigenfrequenzen mit der Irradiationsfrequenz übereinstimmen. Es wird die axiale Auslenkung erreicht, für die die Resonanzbedingung mit dem

Anregungsfeld erfüllt ist.

Dies führt dazu, dass die detektierte Masse in einem Hochauflösungsexperiment mit Anregung bei nur einer Frequenz von der Anregungsfrequenz abhängt. Die nötige Energie wird durch nichtlineare Kopplungen zwischen Cyclotron-, Magnetron- und Trappingbewegung bereitgestellt [27]. Über die Frequenzänderungen bei der Trappingschwingung während der Detektion kann gemittelt werden [10], der Signalschwerpunkt liegt bei der Frequenz, die an den Umkehrpunkten der Bewegung berechnet wird. Die Messung beeinflusst also das Ergebnis. Zur Illustration ist die zu erwartende Magnetronfrequenz für verschiedene typische ICR-Zellen als Funktion des Radius in Abbildung 14 und den darauffolgenden Grafiken aufgetragen. Dabei wurden verschiedene Positionen entlang der Symmetrieachse berücksichtigt.

Für alle im Folgenden dargestellten ICR-Zellen wurden  $\alpha=1$  und L bzw. C = 21 mm sowie ein Trappingpotential von 1 V gewählt.

In *geschlossenen zylindrischen Zellen* wird der Term  $\varepsilon_r$  durch Differenzieren der Entwicklung des Potentials  $\Phi(\rho, z)$  (vgl. Kapitel 2.1.1) in eine Fourier-Bessel-Reihe bestimmt. Nur für kleine bis mittlere Radien darf vereinfacht werden, wie in der Approximation in der zweiten Zeile der Gleichung angegeben:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \rho^2} = \sum_{m=1}^{\infty} B_m k_m \cosh(k_m z) k_m \left( J_0(k_m \rho) - \frac{J_1(k_m \rho)}{k_m \rho} \right) \\ &\approx -\frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} B_m k_m \cosh(k_m z) \end{aligned} \quad (34)$$

( $k_m$ : m-te Nullstelle von  $J_0$  / Radius der Zelle,  $J_0, J_1$  Besselfunktionen erster Art,  $B_m$  Parameter der Reihenentwicklung).

Die Differentiationsregeln für Besselfunktionen können dem Buch von Watson [24] entnommen werden.

Numerisch ist es günstig, diese Reihe in eine Taylor-Reihe zu transformieren. Man erhält

$$\varepsilon_r \approx \sum_{\substack{i+j < l \\ i+j=0}}^{i+j < l} T_{ij} z^i \rho^j + O_l(\rho, z) \quad (35)$$

Diese Reihe wird wegen der Gestalt von (34) zweckmäßig direkt aus der Taylor-Entwicklung des Potentials durch zweifache Differentiation nach  $\rho$  gewonnen (Der Entwicklungsparameter  $\rho$  steht im Nenner, es kann also nicht ohne Grenzwertbildung um  $\rho = 0$  entwickelt werden). Für diese Untersuchung wurden die  $k_m$ ,  $B_m$  und  $T_{ij}$  mit Maple V R4 auf einer Sun Ultrasparc Creator1 Workstation berechnet. Hinreichend genaue Ergebnisse erhält man für  $n, t > 15$ .

Es gibt eine geringe radiale Abhängigkeit der Magnetronfrequenz im Zentrum der Zelle. Wann immer allerdings die Energie der Trappingschwingung erhöht wird - sei es thermisch oder durch gewollte oder ungewollte Anregung [2, 26, 27, 28], gelangen die Ionen in Bereiche, bei denen die Magnetronfrequenz eine wesentlich stärkere Abhängigkeit vom Radius zeigt. Die Magnetronfrequenzen können dabei mehr als zehnmals so groß sein wie im Zentrum der Zelle. Die Konsequenz ist - wie oben angedeutet - dass bei Anregung der Ionen auf größere Radien eine Kopplung zwischen Cyclotronbewegung und Trappingbewegung je nach Anregungsfrequenz eine Kühlung oder Erhitzung verursachen kann und somit die detektierte effektive Cyclotronfrequenz stark verschoben wird. Im Experimentaltail wird dieser Effekt wieder aufgegriffen (Abschnitt 4.3). Bei kleinen ICR-Zellen sind alle diese Effekte noch wesentlich deutlicher, da die Magnetronfrequenz proportional zu  $1/L^2$  ist.

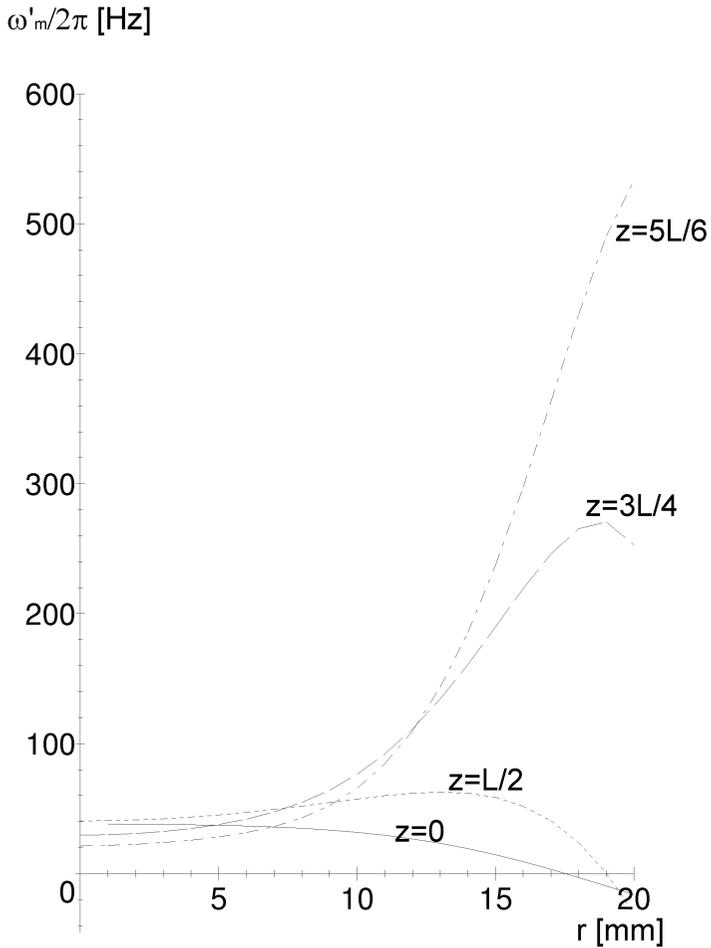


Abbildung 14: Radiale Abhängigkeit der erwarteten Magnetronfrequenz an verschiedenen Positionen in einer geschlossenen zylindrischen ICR-Zelle

In *kubischen ICR-Zellen* ist der Effekt ähnlich. Die Gleichung für  $\varepsilon_r$  ist

$$\begin{aligned} \varepsilon_r = & -\frac{1}{K^2} \sum_{i,j=0}^{\infty} E_{ij} \cos^2 \varphi I^2 \pi^2 \sin\left(\frac{I\pi}{K}(r \cos \varphi + K)\right) \sin\left(\frac{J\pi}{K}(r \sin \varphi + K)\right) \sinh\left(\frac{\pi}{K}\sqrt{IJ}(z+L)\right) \\ & -\frac{1}{K^2} \sum_{i,j=0}^{\infty} E_{ij} \sin^2 \varphi J^2 \pi^2 \sin\left(\frac{I\pi}{K}(r \cos \varphi + K)\right) \sin\left(\frac{J\pi}{K}(r \sin \varphi + K)\right) \sinh\left(\frac{\pi}{K}\sqrt{IJ}(z+L)\right) \\ & +\frac{1}{K^2} \sum_{i,j=0}^{\infty} F_{ij} \cos^2 \varphi I^2 \pi^2 \sin\left(\frac{I\pi}{K}(r \cos \varphi + K)\right) \sin\left(\frac{J\pi}{K}(r \sin \varphi + K)\right) \sinh\left(\frac{\pi}{K}\sqrt{IJ}(z+L)\right) \\ & +\frac{1}{K^2} \sum_{i,j=0}^{\infty} F_{ij} \sin^2 \varphi J^2 \pi^2 \sin\left(\frac{I\pi}{K}(r \cos \varphi + K)\right) \sin\left(\frac{J\pi}{K}(r \sin \varphi + K)\right) \sinh\left(\frac{\pi}{K}\sqrt{IJ}(z+L)\right) \end{aligned} \quad (36)$$

Es ist deutlich in Abbildung 15 zu erkennen, dass die Anharmonizität des Feldes in einer kubischen ICR-Zelle etwas größer ist als in einer zylindrischen. Ferner (hier nicht grafisch dargestellt, vgl. Abbildung 12) ist der Wert  $\varepsilon_r'$  in einer kubischen Zelle auf der Umlaufbahn eines Ions mit größerem Cyclotronradius nicht konstant. Dies führt zu einer Modifikation der Differentialgleichung (32). Statt eines konstanten Terms rechts in der unteren Gleichung, ist dort jetzt eine periodische Funktion mit Periode  $4\omega_c'$ .

Um den Effekt einzuschätzen, kann der Störterm in eine  $\cos$ -Reihe bis zur ersten Ordnung entwickelt werden. Die Lösung der neuen Differentialgleichung hat dann [23] die Gestalt

$$\rho(t) \propto a_1 \cos(\omega_c' t) + a_2 \cos(\omega_m' t) - a_3 \cos(4\omega_c' t) - a_4 \cos(4\omega_m' t) \quad (37)$$

Bei Fouriertransformation bedeutet dies, dass im Spektrum Signale bei der 4. Harmonischen von Cyclotronfrequenz und Magnetronfrequenz auftauchen.

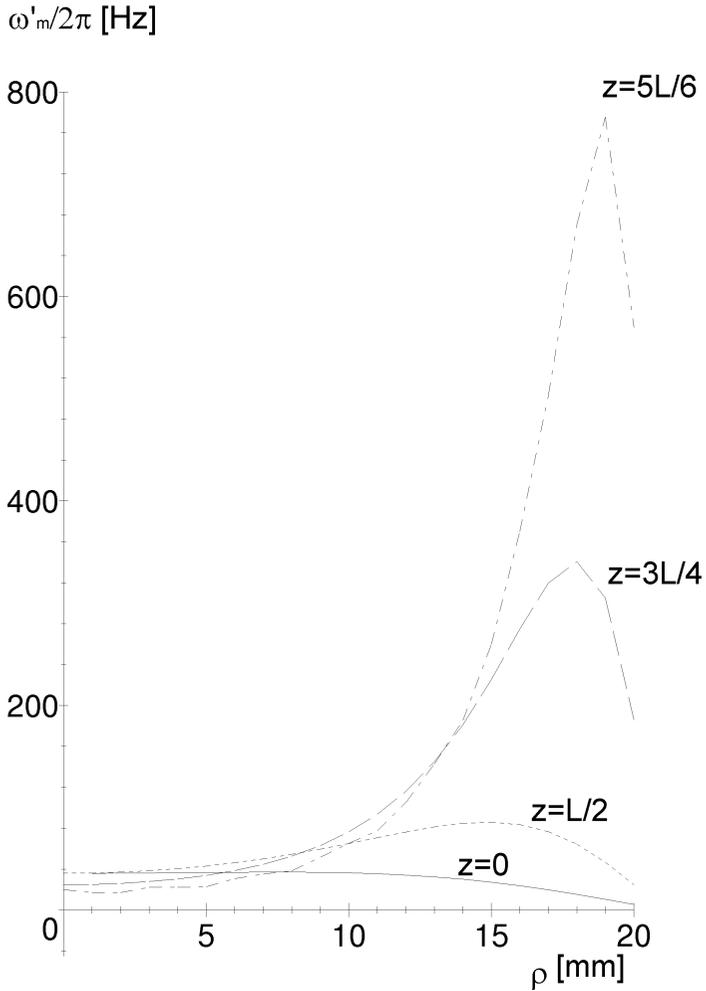


Abbildung 15: Magnetronfrequenzen in einer kubischen ICR-Zelle

In *offenen ICR-Zellen* ist die Situation erwartungsgemäß ähnlich wie in geschlossenen Zellen.

Besonderheiten gibt es allerdings, wenn Ionen entlang der z-Achse in den Bereich  $z \geq L$  gelangen (hier ist L in Analogie zu den geschlossenen Zellen als Längenparameter der Zelle eingeführt; es gelte  $L \equiv C = \frac{1}{2}H$ ). Für  $z = L$  ist die Magnetronfrequenz Null, unabhängig vom Radius. Dies ist allerdings experimentell nicht auszunutzen, da bei kleinen Abweichungen die Magnetronfrequenz mit dem Radius stark ansteigt. Für  $z > L$  ergibt sich praktisch eine Spiegelung des Verhaltens an der  $\omega_m' = 0$  - Achse.

Es lässt sich also zusammenfassen, dass für alle gebräuchlichen Zellgeometrien die Magnetronfrequenz vom Radius abhängt und besonders stark von der Position entlang der z-Achse.

Aufgrund der großen Ähnlichkeiten kann aus den Untersuchungen an einer Zelle auf das Verhalten aller ICR-Zellen mit nichtidealer Geometrie geschlossen werden.

Bei Anregungen der Cyclotronfrequenz liegt zunächst eine Differentialgleichung mit periodischer Störung vor. Während der Detektion ist die Zeitevolution im Falle eines idealen quadrupolaren Feldes die der ungestörten Differentialgleichung. Im deutlich nichtidealen Feld werden aber - im Gegensatz zum sonst gewöhnlich behandelten idealen oder nahezu idealen Fall - durch die Anregung die Bahnparameter der Ionen so gesetzt, dass sie sich in der Zelle auf Bahnen bewegen, deren Eigenfrequenzen sich der Anregungsfrequenz soweit wie möglich annähern. Dadurch entstehen überraschend große Abweichungen von der nach den bisher üblichen Näherungen erwarteten effektiven Cyclotronfrequenz. Dies hängt damit zusammen, dass insbesondere in den "Ecken" der ICR-Zelle sehr starke elektrische Felder vorhanden sind. Off-Resonance-Anregungen fokussieren Ionen also in bestimmten Bereichen der Zelle, wobei vereinfacht gesagt, die Ionen umso weiter aus dem Zentrum der Zelle herausbefördert werden, als die Anregungsfrequenz von der Resonanzfrequenz im Zentrum der Zelle abweicht. Sobald die Anregungsfrequenz außerhalb des Wertebereiches für Resonanzanregungen liegt, ist die Situation über einen gewissen Parameterbereich unkalulierbar. Bei großen Abweichungen wird wieder die Frequenz, die für das Zentrum der Zelle gilt, für die Zeitevolution entscheidend.

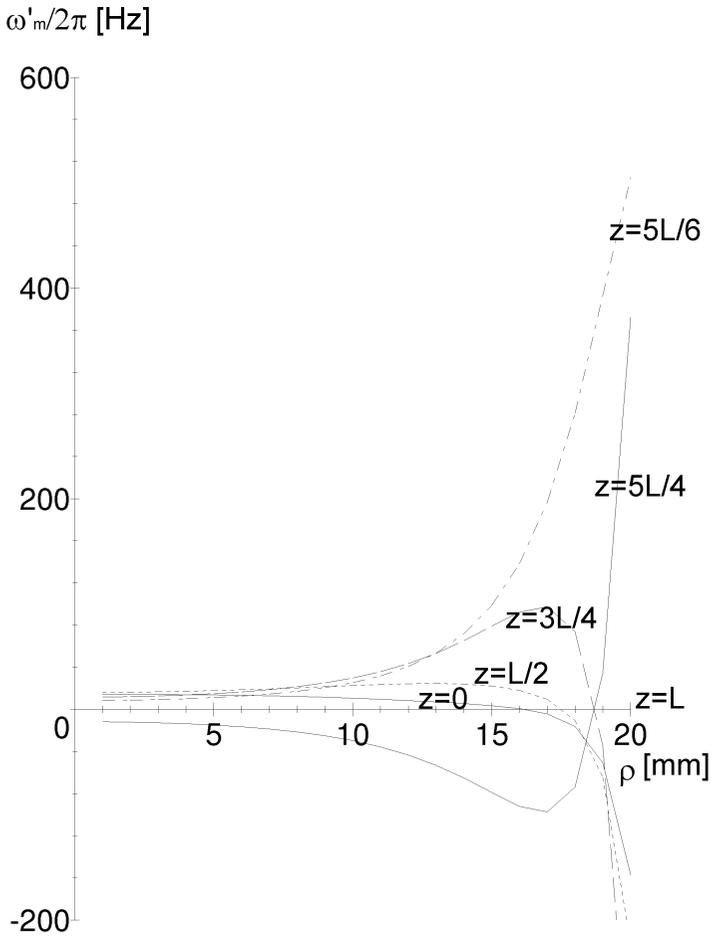


Abbildung 16: Magnetronfrequenzen in offenen Zellen.

Bei geschlossenen zylindrischen ICR-Zellen mit geteilten Trappingelektroden sind die Abweichungen wesentlich komplizierter.

Sind die Trappingspannungen so gewählt, dass gleichzeitig positive und negative

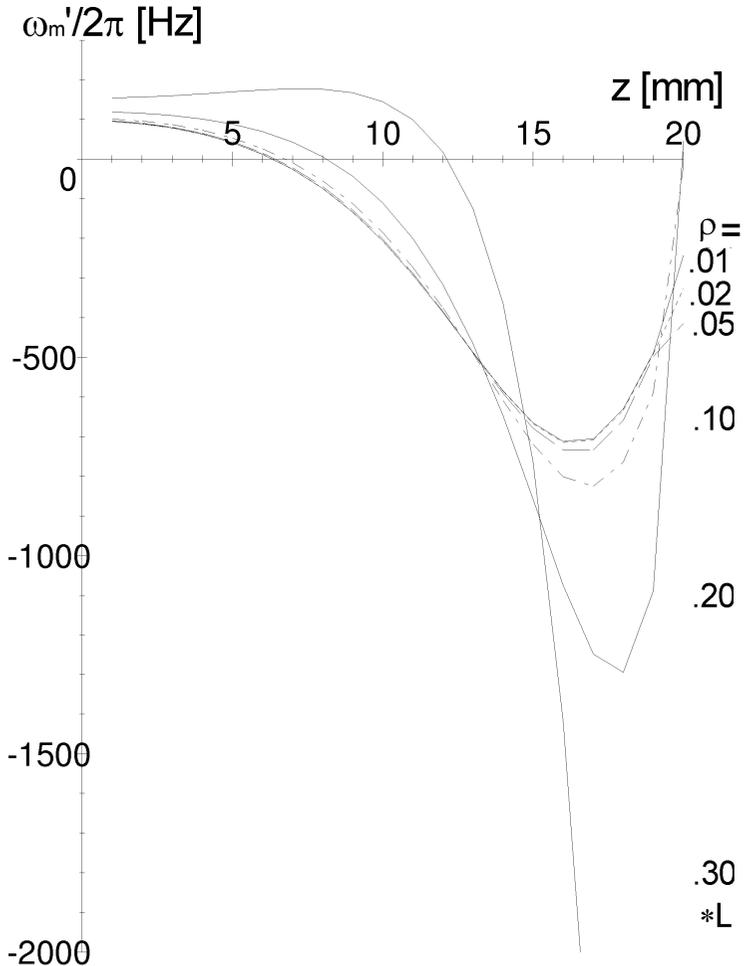


Abbildung 17: Variation der Magnetronfrequenz mit der Position von Ionen entlang der z-Achse in einer Zelle für simultane Speicherung positiver und negativer Ionen

Ionen gespeichert werden können, ergeben sich entlang der Symmetrieachse starke Variationen der Magnetronfrequenzen. Der ortsabhängige Parameter  $\varepsilon_r$  wird gewonnen wie in Formel (34) beschrieben. In Abbildung 17 ist für verschiedene Cyclotronradien die Variation der Magnetronfrequenz in z-Richtung dargestellt. Zunächst fällt auf, dass die zu erwartenden Frequenzen vielfach größer sind als in »normalen« Zellen. Sie sind eher den Frequenzen in kleinen Zellen ähnlich, was sich anschaulich damit erklären lässt, dass 3 Fallen entlang der Symmetrieachse aufgereiht und dementsprechend klein sind. Für Ionen im Zentrum der Zelle (hier: positive Ionen) sind die Magnetronfrequenzen relativ niedrig und steigen auch nur geringfügig mit dem Radius.

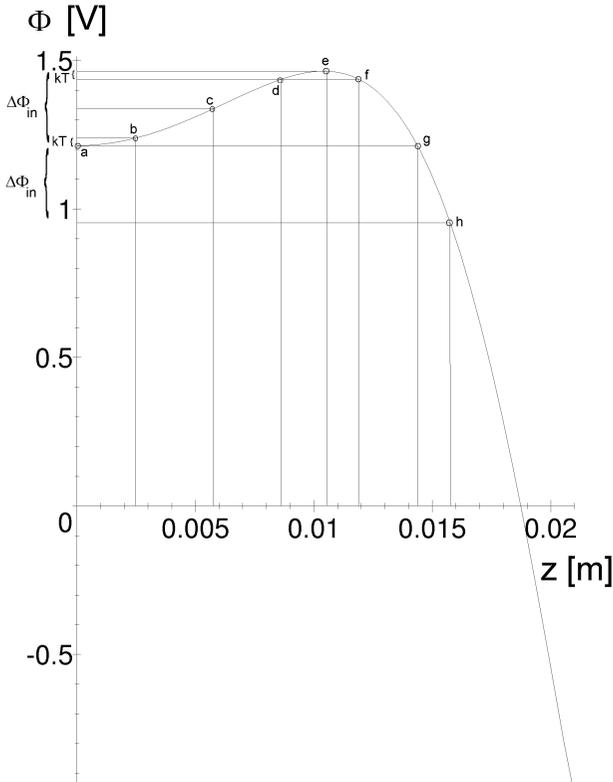


Abbildung 18: Potential und wichtige Positionen entlang der z-Achse. Symbole sind im Text erläutert (S. 48)

Für Ionen in den Seitentöpfen (hier: negative Ionen) sind die Magnetronfrequenzen vielfach höher. Sie steigen mit dem Radius und zum Rand der Zelle hin stark an.

Für den Potentialverlauf bei simultaner Speicherung positiver und negativer Ladungen sind in Abbildung 18 einige wichtige Punkte entlang der z-Achse markiert:

- a Zentrum der Zelle, Minimum ( $z_{\min}, \Phi_{\min}$ ) = (0, 1.213) des Potentialtopfes für positive Ionen
- b Bereich für positive Ionen mit  $E = kT$ : (0.0025, 1.239)
- c Mitte zwischen Minimum des Topfes für positive Ionen und Minimum des Topfes für negative Ionen (0.0058, 1.338)
- d Innere Begrenzung des Bereiches für negative Ionen mit  $E = kT$  (0.0087, 1.438)
- e Minimum des Potentialtopfes für negative Ionen (Maximum der Potentialkurve) (0.0104, 1.464)
- f Äußere Begrenzung des Bereiches für negative Ionen mit  $E = kT$  (0.0118, 1.438)
- g Ort auf gleichem Potential wie der Mittelpunkt der Zelle; aus der Perspektive der negativen Ionen Höhe der Potentialbarriere in der Mitte: (0.0143, 1.213)
- h Beispielpunkt für negative Ionen mit hoher Energie, diese würden bereits die ganze Zelle durchfliegen (0.0157, 0.962)

Die radialen Abhängigkeiten der Magnetronfrequenz zu diesen Positionen sind in Abbildung 19 aufgetragen. Zunächst ist noch einmal deutlich zu erkennen, dass die Magnetronfrequenzen für positive und negative Ionen stark unterschiedlich sind. Ferner fällt auf, dass es für negative Ionen jeweils einen Radius  $\rho$  gibt, bei dem die Magnetronfrequenz Null wird.

In der Grafik wurden nur Radien kleiner  $r$  berücksichtigt ( $r$ : Radius der inneren-Trappingelektrode), da nur in diesem Radiusbereich gleichzeitige Speicherung von positiven und negativen Ionen möglich ist.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass sich an den Magnetronfrequenzen ablesen lässt, wo sich die Ionen aufhalten, ob negative Ionen am Rand der Zelle in den Nebenminima sind oder sich durch die ganze Zelle bewegen.

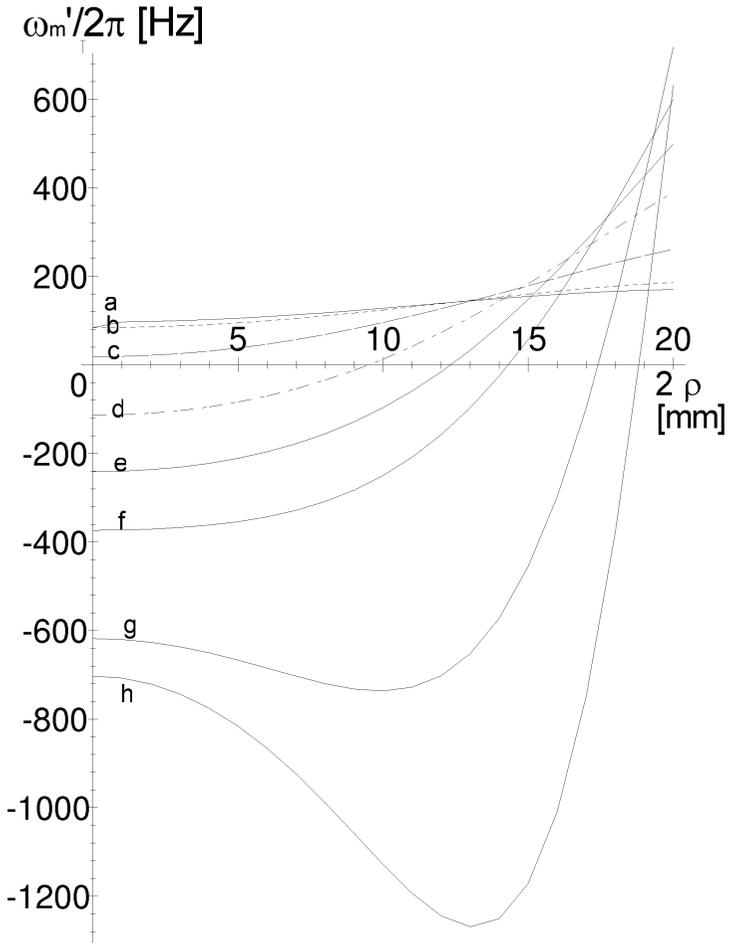


Abbildung 19: radialer Verlauf der Magnetronfrequenz an verschiedenen Orten in einer Zelle für gleichzeitige Speicherung von positiven und negativen Ionen. Vgl. Abb. 18 und Text.

## Vergleich der verschiedenen Zellen

Die geschlossene ICR-Zelle hat den Vorteil der guten Berechenbarkeit von Potential und Frequenzen, da als Näherung nur notwendig ist, die Reihenentwicklung nach einer endlichen Zahl von Gliedern abzurechnen. Im Gegensatz dazu müssen bei der Gitterzelle (vgl. Experimenteller Teil) Durchgriffe geschätzt oder mit sehr hohem Aufwand berechnet werden.

Die offene Zelle wird für Berechnungen üblicherweise in eine umgebende geschlossene Zelle "eingebaut" oder es werden periodische Randbedingungen angenommen. Beide Verfahren führen zu leichten Unsicherheiten bei der Potentialbestimmung. Die Vorteile der offenen Zelle sind gute Erreichbarkeit des Inneren für Laser, Ioneneinschuss und ähnliches, sowie besseres Evakuieren.

Den Ioneneinschuss betreffend bestätigt diese Arbeit klar, dass bei nichtidealen Zellen große Auslenkungen der Ionen von der Symmetrieachse nicht erwünscht sind (vgl. [28 b]). Dann ist aber auch ein (möglichst) kleines Loch im Zentrum der Trappingelektroden einer geschlossenen Zelle ausreichend, um Ionen einzulassen und damit ein übliches Argument für die offene Zelle entkräftet.

Offene Zellen brauchen in z-Richtung viel Platz. Der ist oft nicht vorhanden.

Die verschiedenen Zelltypen sind im Wesentlichen äquivalent, insbesondere wenn zusätzliche Korrektorelektroden eingesetzt werden. Das ist mit dem Gaußschen Satz der Elektrodynamik leicht zu begründen. Nur die kubische Zelle fällt etwas heraus, da sie geringere Symmetrie aufweist.

Besondere Vorteile der kubischen ICR-Zellen - außer vielleicht der einfacheren Herstellung - sind nicht erkennbar. Ihre Nachteile sind:

- größere Abweichungen der effektiven Cyclotronfrequenz
- geringerer nutzbarer Radius bei gleichem Außenradius
- Verteilung des Signals auf Seitenbanden bei Vielfachen der Cyclotronfrequenz und dadurch geringeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Die verstärkten Harmonischen können allerdings erwünscht sein. Ferner hat die kubische Zelle einige Vorteile, wenn das Massenspektrum durch Fourier-Transformation aus dem Transienten erzeugt wird, da sie einem Kondensator ähnlicher ist als die zylindrischen Zellen.

In der Praxis wird angestrebt, große Cyclotronradien zu erzielen. Daher ist für Präzisionsmessungen ein möglichst ideales quadrupolares Feld beinahe zwingend erforderlich. Abweichungen haben eine chaotische Dynamik und damit fast unvorhersagbare Wanderungen des Signals bei großen Cyclotronradien zur Folge. Das gewünschte Feld lässt sich mit Korrektorelektroden oder mit speziellen angepassten Elektrodenkonfigurationen herstellen. Diese sind

- hyperbolische Elektroden
- besondere Elektrodenanordnungen mit Elektroden aus Widerstandsdraht, wie sie von Wang et al. vorgeschlagen wurden [29].

### 2.3.2.3 Die Trapping-Schwingung im nichtidealen elektrischen Feld

Im idealen quadrupolaren Feld ist die Trapping-Schwingung eine einfache harmonische Oszillation mit der bereits in Gleichung (30) gegebenen Frequenz. Bei kleinen Abweichungen vom idealen quadrupolaren elektrischen Feld bekommt man anstelle eines harmonischen Oszillators einen anharmonischen. Die Auswirkungen sind ausführlich in einem Review von Brown und Gabrielse dargestellt [2]. Im Folgenden werden die Auswirkungen des besonderen Potentialverlaufs in einer ICR-Zelle zur gleichzeitigen Speicherung von positiven und negativen Ionen auf die Trapping-Bewegung untersucht.

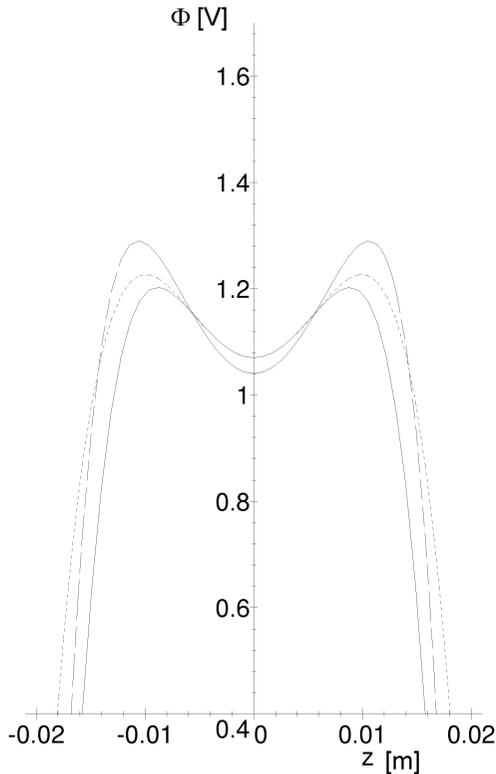


Abbildung 20: Äußere Elektrode 10 V, innere Elektrode -2 V

Aus den Abbildungen 20-22 ist ersichtlich, dass das Trapping-Potential für positive Ionen ein einfaches Muldenpotential ist, das sich nach der anharmonischen Theorie oder bei kleinen Auslenkungen um die Ruhelage nach der idealisierenden Theorie beschreiben lässt.

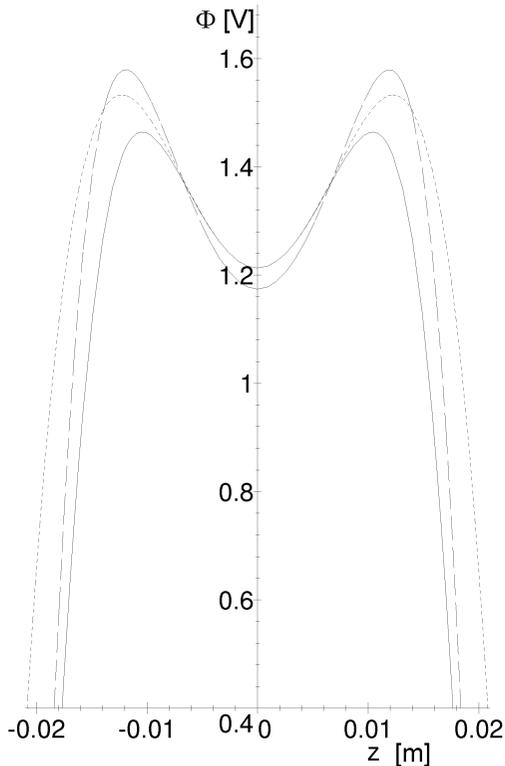


Abbildung 21: Äußere Elektrode 10 V, innere Elektrode -1 V

Das Trapping-Potential für negative Ionen dagegen ist ein Doppelmuldenpotential. Die einfachste Näherung dafür ist ein Polynom vierter Ordnung:

$$\Phi(z, r = \text{const}) = az^4 + bz^2 + c \quad (38)$$

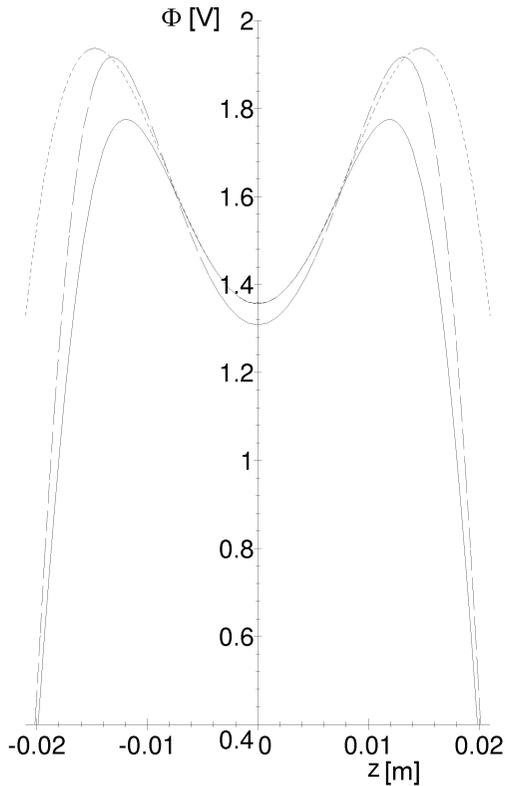


Abbildung 22: Äußere Elektrode 10 V, innere Elektrode 0 V

In den Abbildungen 20, 21 und 22 werden das tatsächliche Potential und die Näherung für einige typische Kombinationen von Trappingspannungen bei einer geschlossenen zylindrischen ICR-Zelle mit geteilten Trapping-Elektroden miteinander verglichen. Es sind jeweils das genaue Potential entlang der Symmetrieachse der ICR-Zelle (durchgezogene Linie, Gl. (7) ff.), die Näherung durch ein Polynom 4. Grades (kurz gestrichelte Linie) sowie das Potential bei einem Radius von vier mm eingezeichnet. Deutlich ist zu erkennen, dass diese Näherung - insbesondere für die flacheren inneren Potentialtöpfe bei  $V_2 = -2\text{V}$  und  $V_2 = -1\text{V}$  - den Verlauf des Potentials qualitativ gut und auch quantitativ akzeptabel wiedergibt. Bei  $V_2 = 0\text{V}$  ist die Näherung etwas schlechter.

Für andere ICR-Zellen, die die gleichzeitige Speicherung positiver und negativer Ionen ermöglichen, lässt sich die im Folgenden dargestellte Theorie ebenfalls verwenden. Denn allen ist die Speicherung in einem Doppelmuldenpotential gemeinsam, und zumindest der qualitative Verlauf wird durch die Näherungsgleichung (38) korrekt wiedergegeben. Damit ist die hier entwickelte Theorie der Anregung auch für die ICR-Zelle mit vorgeschalteten Gitterelektroden [7, 8, 9], für offene Zellen [19] und für Kombinationen dieser Zelltypen [31] geeignet.

Der Vorteil einer Anregung der Ionen in den äußeren Potentialtöpfen ist, dass diese dann zwar Energie gewinnen und die Potentialbarriere in der Mitte der Zelle überwinden können, dass sie dann aber - bei hinreichend schwacher Anregung - nicht die Zelle verlassen, sondern weiterhin im wesentlich tieferen äußeren Potentialtopf gespeichert bleiben.

Als Beispiel für die Berechnungen wird eine zylindrische ICR-Zelle mit geteilten Trapping-Elektroden benutzt. Insbesondere ist  $R/r = 2$  und  $R = L$ .

Gemäß dem vorigen Kapitel ist das genäherte Potential entlang der  $z$ -Achse dann in der Näherung als Polynom vierten Grades durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Phi(z, \rho = 0) \approx \sum_{m=1}^{\infty} B_m \left( 1 + \frac{s_m^2}{2L^2} z^2 + \frac{s_m^4}{24L^4} z^4 \right) \quad (39)$$

Die Formel für die Koeffizienten  $B_m$  ist im Kapitel 2.1.1 Gleichung (9) angegeben. Die ersten Nullstellen  $s_m$  der Besselfunktion  $J_0$  sind im Anhang tabelliert, ebenso die Werte  $B_m$  für einige typische Betriebsspannungen.

Die Hamilton-Funktion für ein geladenes Teilchen mit Masse  $m$  und Ladung  $Q$  in diesem Potential lautet:

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m} + Q\Phi(z, r=0) \approx \frac{p^2}{2m} + \left( Q \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_m s_m^2}{2L^2} \right) z^2 + \left( Q \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_m s_m^4}{24L^4} \right) z^4 \quad (40)$$

Dabei wurde der Nullpunkt der Energie willkürlich als der Wert der Extremstelle im Zentrum der Zelle gesetzt, um den konstanten Term in  $\Phi$  zu eliminieren.

Durch eine geeignete *kanonische Transformation* kann  $H$  in eine einfachere

Gestalt überführt werden. Gewünscht ist eine einfachere Gestalt des kanonischen Potentials  $V = Q\Phi$ . In der Notation nach Goldstein [32] wird dafür eine Erzeugende Funktion des Typs  $F_2$  benötigt.

Zunächst wird abgekürzt geschrieben:

$$\alpha \equiv -Q \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_m s_m^2}{2L^2}; \quad \beta \equiv \sqrt{Q \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_m s_m^4}{24L^4}} \quad (41)$$

Die Hamilton-Funktion hat mit diesen Abkürzungen die Form

$$H = \frac{p^2}{2m} - \alpha z^2 + \beta^2 z^4 \quad (42)$$

Ferner setze ich

$$m_o = \frac{m}{\beta}; \quad S = \frac{\alpha}{2\beta} \quad (43)$$

Die Erzeugende der Transformation ist

$$F_2 = \sqrt{\beta} z p_o \quad (44)$$

Sie definiert gleichzeitig den neuen Impuls  $p_o$ . Es gilt

$$\frac{\partial F_2}{\partial t} = 0 \quad (45)$$

also ist die neue Hamilton-Funktion  $H_o$  gleich der alten:

$$H_o = H \quad (46)$$

Der Zusammenhang zwischen alten und neuen Koordinaten und Impulsen ist gegeben durch

$$\begin{aligned} p &= \frac{\partial F_2}{\partial z} \\ x_o &= \frac{\partial F_2}{\partial p_o} \end{aligned} \quad (47)$$

Es gilt also:

$$p = \sqrt{\beta} p_o \Rightarrow p_o = \frac{p}{\sqrt{\beta}} \quad (48)$$

und

$$x_o = \sqrt{\beta}z \quad (49)$$

Die transformierte Hamiltonfunktion hat demnach die einfache Gestalt

$$H_o = H = \frac{p_o^2}{2m_o} - 2Sx_o^2 + x_o^4 \quad (50)$$

Das Potential ist nach dieser Transformation einparametrig, es hängt nur noch von S ab.

Zur Veranschaulichung ist das Potential in Abbildung 23 dargestellt. Die Aufenthaltsbereiche von Ionen mit höchstens thermischer Energie  $E = kT$  sind schraffiert dargestellt. Exemplarisch wurde eine Konfiguration mit negativen Ladungen

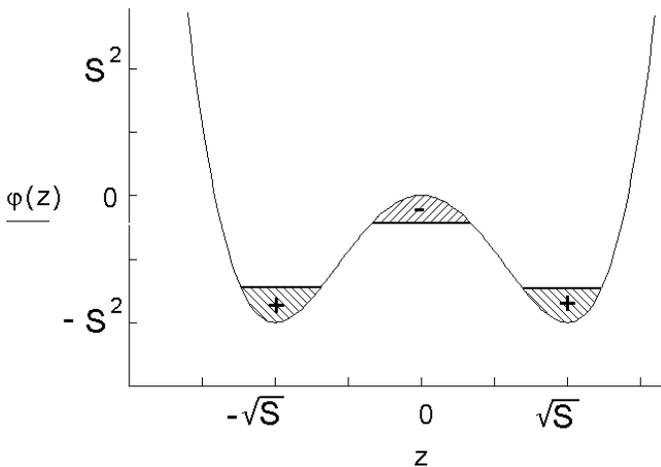


Abbildung 23: Potentialverlauf in generalisierten Koordinaten. Aufenthaltsorte thermischer Ionen sind schraffiert eingezeichnet.

im Zentrum der Zelle gewählt. In den neuen Koordinaten liegen die beiden seitlichen Potentialtöpfe bei  $\pm\sqrt{S}$ . Die Potentialbarriere liegt bei  $(z = 0, V = 0)$ . Die Tiefe der Potentialtöpfe ist  $S^2$ . Je nach dem tatsächlichen Wert von  $S^2$  sind die

positiven und negativen Ionen bei gegebener Temperatur gut getrennt oder haben gemeinsame Speicherbereiche.

Die neue Hamiltonfunktion  $H_0$  ist bereits gut untersucht. Es handelt sich um den sogenannten Duffing-Oszillator. Dessen Verhalten mit und ohne Anregung ist von Reichl in [33] und [34] behandelt.

Wesentliche Aspekte der Bewegung von Ionen in diesem Potential können schon diskutiert werden ohne die Bewegungsgleichungen aufzustellen. Im Phasenraumdiagramm für die generalisierten Koordinaten  $x_0$  und  $p_0$  können die wichtigsten Bahnen identifiziert werden. Dazu werden in die Gleichung (50) verschiedene Werte für  $H$  eingesetzt. Da  $H$  nicht explizit zeitabhängig ist, ist  $H$  die Energie  $E_0$  der Ionen. Danach wird die Gleichung nach  $p_0$  aufgelöst.

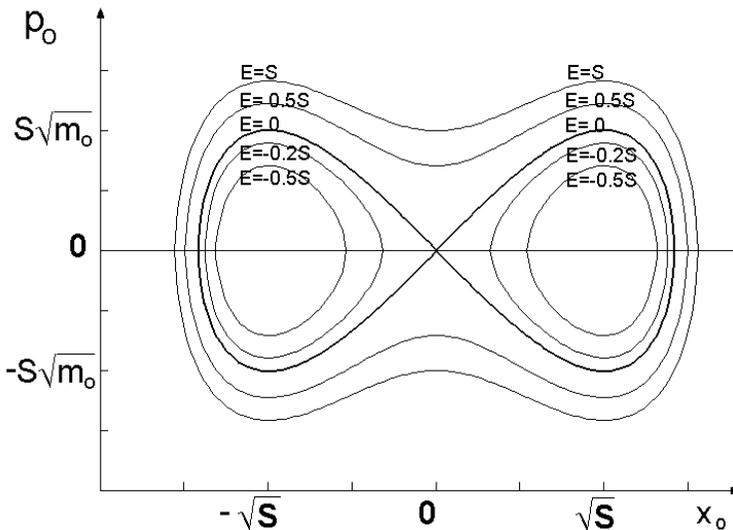


Abbildung 24: Phasenraumdiagramm für Ionen im Doppelmuldenpotential. Die Separatrix zwischen Ionen, die in den Töpfen gespeichert sind und Ionen, die sich in der ganzen Zelle bewegen, ist mit der 8-förmigen dickeren Linie dargestellt.

Die Bahnkurven im Phasenraum für verschiedene Energien sind in Abbildung 24 dargestellt. Ionen mit Energien kleiner Null sind in den Potentialtöpfen gefangen. Ionen mit Energie über Null bewegen sich auf elongierten Bahnen durch die

gesamte Zelle. Die Separatrix (Energie  $E_o = H = 0$ ) entspricht Ionen, die sich in labilem Gleichgewicht gerade oben auf der Potentialbarriere bei  $z = 0$  befinden. Die Eigenfrequenzen für die Schwingungen der Ionen können in beiden erkennbaren Fällen berechnet werden. Nach Reichl [33] sind sie:

$$\omega_{in} = \frac{\pi\sqrt{2}\sqrt{S+\sqrt{S^2+E_o}}}{\sqrt{m_o} K\left(\sqrt{\frac{2\sqrt{S^2+E_o}}{S+\sqrt{S^2+E_o}}}\right)} \quad (51)$$

und

$$\omega_{out} = \frac{\pi\sqrt{S+\sqrt{S^2+E_o}}}{\sqrt{2m_o\frac{S+\sqrt{S^2+E_o}}{2\sqrt{S^2+E_o}}} K\left(\sqrt{\frac{S+\sqrt{S^2+E_o}}{2\sqrt{S^2+E_o}}}\right)} \quad (52)$$

$K$  ist ein vollständiges Elliptisches Integral erster Art. Im Anhang sind die Frequenzen noch einmal in anderer Schreibweise angeben, die sich näher an die Quelle [33] anlehnt. Die hier gegebenen Formeln lassen sich leicht durch Einsetzen daraus ermitteln.

Das sich so ergebende Spektrum für die Trapping-Schwingung ist in Abbildung 25 dargestellt. Die Grafik wurde mit Mathcad 3.0 [35] berechnet. Das Elliptische Integral wurde numerisch bestimmt nach der Formel

$$K(k) = \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{1-t^2}\sqrt{1-k^2t^2}} dt \quad (53)$$

Das Argument  $k$  der Funktion  $K$  wird in der Regel Modulo genannt. Nähere Informationen zu den elliptischen Integralen sind in der Spezialliteratur zu finden [z. B.: 36, 37].

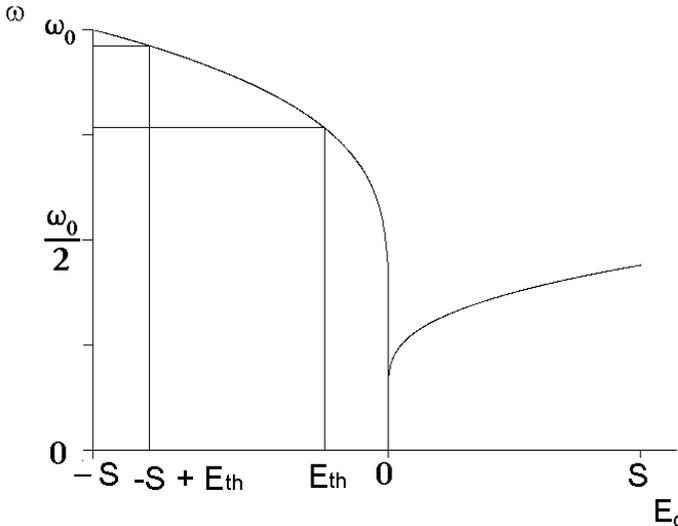


Abbildung 25: Frequenzen im Doppelmuldenpotential. Der linke Zweig stellt die Frequenzen von Ionen dar, die in den seitlichen Potentialtöpfen gefangen sind. Der rechte zeigt die Frequenzen für Ionen, die sich durch die gesamte Zelle bewegen.

Die Frequenz  $\omega_0$  ist die Frequenz eines Teilchens mit sehr geringer Energie, sie lässt sich durch harmonische Näherung bestimmen, wenn das Potential um  $\pm S$  entwickelt wird.

Für höhere Energien fallen die Frequenzen ab, bei der Energie der mittleren Potentialbarriere geht  $\omega$  gegen  $0$ . Bei höheren Energien steigt  $\omega$  wieder an, bei  $S$  erreicht sie den Wert  $\omega/2$ . Die Separatrix trennt freie und getrappte Bewegung. Ein Übergang scheint daher nicht möglich. Ähnlich wie bei der radialen Anregung führt die Energieerhöhung bei einer Anregung der Trappingschwingung im Doppelmuldenpotential zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Tatsächlich ist ein Überwinden der Potentialbarriere jedoch möglich. Reichl et al [34] haben gezeigt, dass bei Einstrahlung einer einzigen Frequenz ein Durchdringen der Potentialbarriere bereits möglich ist:

Das Anregungsfeld führt zu einem Störungsterm in der Hamiltonfunktion:

$$H_o^* = \frac{p_o^2}{2m} - 2Sx_o^2 + x_o^4 + Z\cos(\omega_p t) \quad (54)$$

Diese Störung führt zu chaotischer Dynamik der Ionen. Die Bewegung der Ionen ist chaotisch in dem Sinne, dass es nicht möglich ist, vorherzusagen, ob ein Ion, das in einem der beiden Potentialtöpfe gestartet ist, zu einer bestimmten späteren Zeit  $t$  in demselben Potentialtopf ist oder im anderen. Da die neue Hamiltonfunktion explizit von der Zeit abhängt, ist die Energie keine Konstante der Bewegung mehr. Ionen können also durch Wechselwirkung mit dem Anregungsfeld Energie aufnehmen oder abgeben.

Anhand eines Poincaré-Schnittes aus dem Artikel von Reichl [34] kann die neue Situation gut erläutert werden:

Der Schnitt (Abbildung 26) zeigt die Zeitevolution eines einzelnen Ions bei Anregung mit  $0,96 \omega_o$ . Jeweils nach einer Periode der Anregungsfrequenz ist die Position des Ions als Punkt im Diagramm aufgetragen. Deutlich ist zu sehen, dass das Ion Aufenthaltsorte in der gesamten Zelle haben kann. Dies bedeutet, dass positive und negative Ionen bei Anregung mit dieser Frequenz durchmischt werden und miteinander reagieren können.

Es kann gezeigt werden [33], dass der Duffing-Oszillator, als der ein Ion in einer Zelle für gleichzeitige Speicherung positiver und negativer Ionen hier behandelt wird, sich nur durch eine kanonische Transformation von einem Pendel unterscheidet. Das Überwinden der Potentialbarriere hat dabei die gleiche Bedeutung wie das »Überschlagen« eines Pendels über den oberen Ruhepunkt. Aus diesem Grunde bietet es sich an, in Analogie zum Pendel für die Bewegung von Ionen, die in den seitlichen Töpfen gespeichert sind, den Begriff *Libration* zu verwenden, und die Bewegung von Ionen, die sich in der gesamten Zelle auf elongierten Bahnen bewegen (vgl. 2.2.1.2), als *Rotation* zu bezeichnen. Trotz der unterschiedlichen praktischen Fragestellung haben diese beiden Begriffe hier denselben physikalischen Gehalt wie in der Astronomie, wo sie häufiger gebraucht werden.

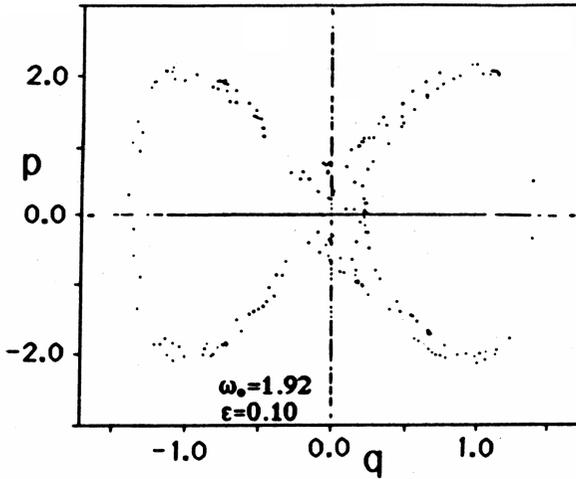


Abbildung 26: Chaotische Resonanz eines Ions. Anregungsfrequenz ist das 0,96-fache der Resonanzfrequenz von Ionen in Ruhelage in den seitlichen Potentialtöpfen. Die Potentialbarriere wird durchdrungen [aus Reichl et al.1984 [34]].

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1. Übersicht

Für die Experimente wurde ein umgebauter Prototyp eines Bruker Spektrospin CMS-47 Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometers verwendet. Das Massenspektrometer ist mit einem supraleitenden Magneten ausgerüstet. Die magnetische Flussdichte im homogenen Bereich des Magnetfeldes ist  $B = 7$  Tesla. Das System wird von einem Aspect 3000 Mikrocomputer gesteuert.

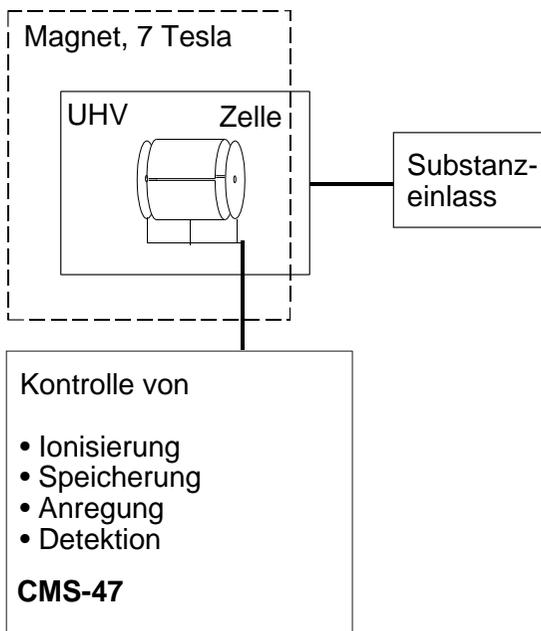


Abbildung 27: Blockschaltbild des unmodifizierten Massenspektrometers

Die Steuerungs-Software in der Version 6-1989 stammt vom Hersteller des Spektrometers.

Die Steuerungs-Software steuert die Anregung und Detektion von Ionen und in der gewöhnlichen Konfiguration des Spektrometers auch die Speicherung von Ionen. Zusätzlich können einige Geräteparameter wie Ionisierungsenergie bei Elektronenstoßionisation und Leistung der Zellheizung gesteuert werden. Ferner stellen Gerät und Software einige zusätzliche TTL-Steuerpulse zur Verfügung, die zur Kommunikation mit anderen Geräten genutzt werden können.

Die eigentliche Mess- und Speicherzelle befindet sich im Ultrahochvakuum bei ca.  $10^{-7}$  Pa. Für diese Arbeit standen verschiedene Vakuumsysteme zur Verfügung, in die die Messzelle jeweils nach Bedarf eingebaut wurde. Ein Blockdiagramm für das Massenspektrometer in seiner Standardkonfiguration ist in Abbildung 27 abgebildet.

Für diese Arbeit wurden einige Teile des Massenspektrometers verändert. Die spezielle Speicherzelle mit geteilten Trappingelektroden für die gleichzeitige Speicherung von positiven und negativen Ionen stellt den Kern dieser Modifikationen dar. Für den Betrieb der Zelle und für die speziellen Experimente damit waren weitere Änderungen nötig:

- Durch die Teilung der Trappingelektroden sind zusätzliche Versorgungsspannungen nötig, die zeitabhängig gesteuert werden müssen. Dafür wurde eine Steuerung mit einem Personal-Computer und Digital-Analog-Wandlern entwickelt.
- Für Experimente mit Anregungen der Trappingschwingung ist eine Hochfrequenz-Wechselspannung auf den Trappingelektroden notwendig. Diese wurde mit kommerziellen Frequenzgeneratoren realisiert.

Das System mit diesen Änderungen ist im Blockdiagramm 28 dargestellt.

Die einzelnen Komponenten des Systems und die Modifikationen werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

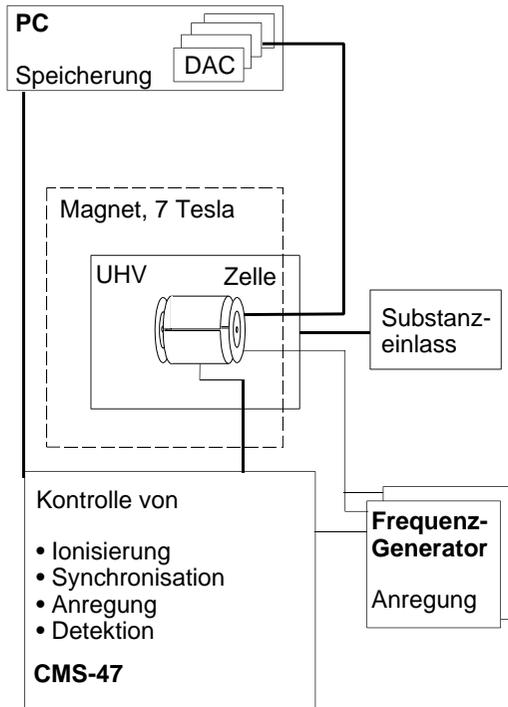


Abbildung 28: Für die Experimente mit simultaner Speicherung von positiven und negativen Ionen modifizierte Messapparatur

## **3.2 Vakuumsysteme**

Für diese Arbeit wurden zwei verschiedene Vakuumsysteme eingesetzt. Bei beiden wird das Ultrahochvakuum von einer Öldiffusionsspumpe (Varian VHS 600, Nennsaugleistung  $600 \text{ l s}^{-1}$ ) erzeugt. Als Vorpumpe dient eine Drehschieberpumpe (Edwards, Nennsaugleistung  $12 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ). Der Enddruck im Ultrahochvakuum liegt bei ca.  $10^{-7} \text{ Pa}$ . Zur Erzielung eines ölfreien Vakuums befindet sich zwischen Rezipient und Pumpe ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Kryobaffle. Dadurch wird die effektive Saugleistung der Diffusionspumpe auf ca.  $300 \text{ l s}^{-1}$  reduziert. Die Vakuumsysteme sind als Ganzes auf Rollwagen montiert. Die vorn in einem Rohr montierte ICR-Zelle ist über elektrische Durchführungen mit der Elektronik verbunden. Ein Vakuumsystem ist für die Untersuchung gasförmiger und leichtflüchtiger Substanzen optimiert, das andere für die Untersuchung fester bzw. schwerflüchtiger Substanzen.

Die Druckmessung erfolgt bei beiden Systemen mit Bayard-Alpert Ionisations-Vakuummessröhren im Ultrahochvakuum und mit Pirani-Druckmessröhren im Vorvakuum.

### **3.2.1 Vakuumsystem für die Untersuchung leichtflüchtiger Substanzen**

Bei dem Vakuumsystem für die Untersuchung leichtflüchtiger Substanzen werden die zu untersuchenden Substanzen über Leckventile aus dem Vorvakuumbereich in das Ultrahochvakuum (UHV) eingelassen, in dem sich die ICR-Zelle befindet. Dabei können die folgenden Einlassmethoden einzeln und kombiniert eingesetzt werden:

- Über Leckventile werden Gase aus direkt damit verbundenen Substanzbehältern in das UHV eingelassen. Die Partialdrücke können sehr fein justiert werden und sind bei Flüssigkeiten oder großen Gasvolumina über längere Zeiträume konstant.
- Mit Hilfe eines computergesteuerten Ventilsystems können weitere Substanzen in definierten Mengen über ein Vorvakuumssystem in das UHV einge-

lassen werden. Die Details des Einlasssystems sind andernorts beschrieben [38, 39].

Der Vorvakuumbereich wird von Drehschieber- und Turbomolekularpumpen (Balzers TPU 100,  $100 \text{ l s}^{-1}$ ) evakuiert. Typische Drücke sind in Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3: Drücke im Vakuumsystem für die Untersuchung leichtflüchtiger Substanzen

Ort	Zustand	Druck
Ultrahochvakuumssystem	Basisdruck ohne Einlass	$10^{-7} \text{ Pa}$
Ultrahochvakuumssystem	während Einlass und Messung	$10^{-6} \text{ Pa}$
Ultrahochvakuumssystem	während Druckpulsen, z. B. für Reaktionen oder Stoßkühlung	$10^{-5} - 10^{-4} \text{ Pa}$
Vorvakuumssystem	Basisdruck	$10^{-2} \text{ Pa}$
Vorvakuumssystem	während Substanzeinlass	$10^0 \text{ Pa}$
Substanzbehälter	befüllt mit Gasen oder Flüssigkeiten	$10^3 \text{ Pa}$

### 3.2.2 Vakuumsystem für die Untersuchung schwerflüchtiger Substanzen

Für die Untersuchung schwerflüchtiger Substanzen steht ein spezielles Vakuumsystem zur Verfügung. Dieses ist zum einen mit einem permanenten Einlass über Leckventile ausgerüstet. Um auch schwerflüchtige Flüssigkeiten und sogar leichtflüchtige Feststoffe auf diesem Wege einlassen zu können, sind die Einlasswege besonders kurz gehalten. Um aggressive Substanzen - z. B. Galliumchlorid - einlassen zu können, wurden einige Kupferdichtungen gegen in der Werkstatt der Universität gefertigte Aluminiumdichtungen ausgetauscht.

Zusätzlich steht für den Einlass schwerflüchtiger Feststoffe eine Schubstange zur Verfügung. Dort kann vorn ein Tiegel mit Substanzen angebracht werden. Dies ermöglicht die Messung von organischen Substanzen wie Ferrocen und Perchlorbenzol und von anorganischen Substanzen wie z. B. Quecksilberjodid.

Typische Drücke sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4: Typische Drücke im Vakuumsystem für die Untersuchung schwerflüchtiger Substanzen

Ort	Zustand	Druck
Ultrahochvakuumsystem	Basisdruck ohne Einlass	$10^{-7}$ Pa
Ultrahochvakuumsystem	während Einlass durch Leckventil	$10^{-6}$ Pa
Ultrahochvakuumsystem	während Einlass mit Schubstange	$10^{-6} - 10^{-5}$ Pa
Vorvakuumsystem	Basisdruck	$10^{-2}$ Pa
Vorvakuumsystem	während Substanzeinlass: Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe	$10^0 - 10^3$ Pa

### 3.3 ICR-Zellen

Bei den Experimenten für diese Untersuchung wurden verschiedene geschlossene zylindrische ICR-Zellen benutzt. Für alle gelten die Gleichungen in Abschnitt 2.1. Die verschiedenen eingesetzten Typen sind

- zylindrische ICR-Zelle mit ungeteilten Trappingelektroden
- zylindrische ICR-Zelle mit Gittern vor den Trappingelektroden
- zylindrische ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden

### 3.3.1 Geschlossene zylindrische ICR-Zelle mit ungeteilten Trappingelektroden

Diese Zelle ist die übliche ICR-Zelle für Messungen von jeweils positiven *oder* negativen Ionen. Mit ihr wurden die Messungen zur Orts- und Anregungsabhängigkeit der detektierten effektiven Cyclotronfrequenz durchgeführt. Die Zelle hat die Dimensionen  $L = R = 21$  [mm].

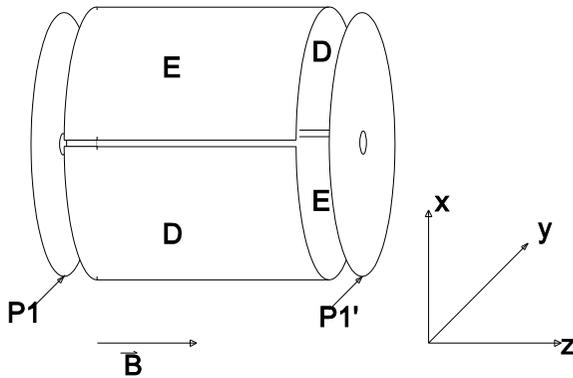


Abbildung 29: Geschlossene zylindrische ICR-Zelle

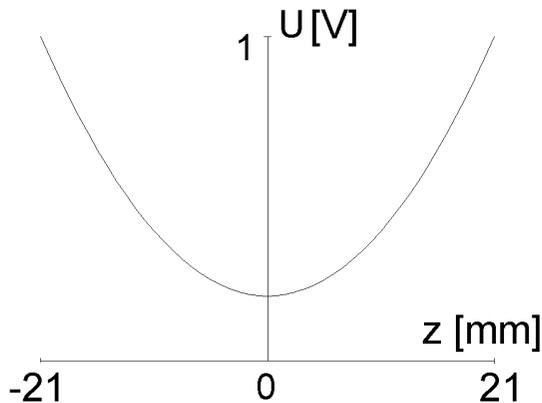


Abbildung 30: Potential in zylindrischer Zelle, Trappingspannung 1 V

Diese Zelle ist in Abbildung 29 dargestellt.

Die Löcher in den beiden Trappingelektroden sind mit feinen Netzen überspannt, so dass zwar der Elektronenstrahl zur Ionisation passieren kann, aber kaum Potentialdurchgriffe von aussen zu erwarten sind.

Der Potentialverlauf darin ist in Abbildung 30 skizziert. Entlang der Symmetrieachse ist der Potentialverlauf in guter Näherung eine Parabel. Der gesamte Verlauf des Potentials findet sich im Theorieteil (2.2.1.1).

### 3.3.2 Zylindrische ICR-Zelle mit Gittern vor den Trappingelektroden

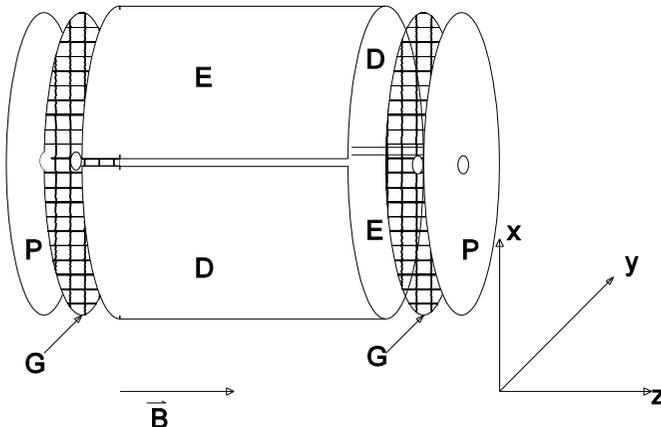


Abbildung 31: Speicherzelle nach Wang mit zusätzlichen Gitterelektroden vor den Trappingelektroden

Mit dieser Zelle wurde die neue ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden verglichen.

Der Entwurf geht auf Y. Wang zurück [7].

Das Gitter besteht aus Stahldrähten von 0,25 mm Durchmesser. Die Gitterkonstante des Gitters ist 1,33 mm. Der Durchmesser des Loches im Zentrum der Gitterelektrode ist 4 mm. Der Abstand zwischen Gitter und Trappingelektrode beträgt 1,5 mm. Die Dimensionen der Zelle sind  $R = L = 21$  mm,  $r = 2$  mm.

Die Zelle wurde mit Gitterspannung 0,5 V und Trappingspannung -10 V betrieben. Das effektive Ersatzpotential ist ca. 0,3 V für das Gitter mit der dahinter liegenden Elektrode und -1 V für den Potentialdurchgriff durch das Loch im Gitter. Dann gelten für das Potential im Inneren die Formeln für ICR-Zellen mit geteilten Trappingelektroden.

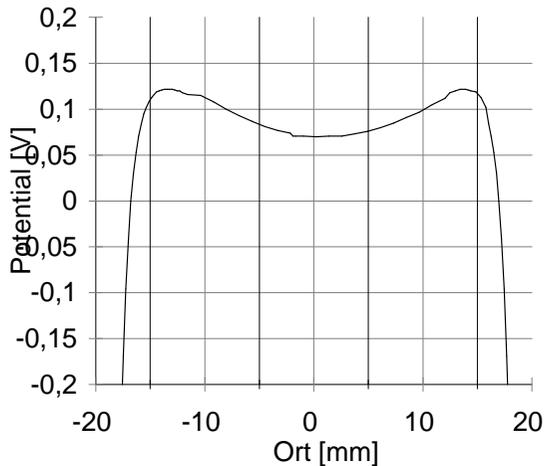


Abbildung 32: Potential in der zylindrischen Zelle mit zusätzlichen Gitterelektroden

Die Speicherung in dieser Zelle war bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen [8, 9]. Das Potential entlang der Symmetrieachse (Abbildung 32) ist sehr flach im Zentrum und verläuft dann am Rande sehr steil. Dies hängt mit dem geringen Durchmesser des Loches im Zentrum der Gitterelektroden zusammen.

### **3.3.3 Zylindrische ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden**

Diese Zelle ist in den Kapiteln 2.1.1 und 2.2.1.2 ausführlich dargestellt. Die von mir verwendete Zelle hat die Dimensionen  $R = L = 21$  mm,  $r = 10,5$  mm. Das Potential für einige typische Trappingspannungen wurde dort ebenfalls grafisch dargestellt.

Die Elektroden der Zelle sind aus Stahlblech, montiert auf Halteringen aus Vespel. Einseitig ist eine Zellheizung aus einem Rheniumheizdraht angebracht. Die ICR-Zelle wurde nach den Berechnungen in der Werkstatt des Fachbereiches 2 der Universität Bremen hergestellt. Das gewählte Verhältnis  $R/r$  ist ein Kompromiss zwischen großem nutzbaren Zellradius, möglichst günstigem Feldverlauf und preisgünstig verfügbaren stabilen Versorgungsspannungen für die Trappingelektroden.

### **3.4 Ansteuerung der Trappingelektroden**

Die ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden benötigt für die zusätzlichen Elektroden zusätzliche Versorgungsspannungen. Diese müssen sehr präzise festzulegen sein, um Asymmetrien des elektrischen Feldes im Inneren der ICR-Zelle zu vermeiden. Das zur Verfügung stehende Massenspektrometer ist für die Steuerung dieser zusätzlichen Elektroden nicht ausgerüstet. Daher wurde eine Steuerung der Trappingspannungen mit einem Personal-Computer entwickelt.

Das Anforderungsprofil an die Steuerung war:

- Ansteuerung von insgesamt vier Trappingelektroden, reproduzierbar mit einer Genauigkeit von ca. 1 mV
- Synchronisation mit der Experiment-Steuerung des Massenspektrometers
- Flexibles Ändern der Trappingspannungen während des Experiments ohne Verlust der Synchronisation mit dem Microcomputer, der das Experiment steuert, Zeitauflösung im Millisekunden-Bereich

Zur Realisierung wurden folgende Geräte eingesetzt:

- IBM-kompatibler Personal-Computer mit Intel 386-Prozessor
- zwei 2-Kanal Digital-Analog-Wandler Karten für den PC (Kolter-Elektronik)
- Multifunktionskarte mit Digital-Analog-Wandler und TTL-Ein-Ausgängen (Kolter-Elektronik)
- Tiefpassfilter zum Ausfiltern der PC-typischen hochfrequenten Störungen

Die Steuerungssoftware wurde in der Programmiersprache C<sup>++</sup> selbst entwickelt. Sie läuft unter dem Betriebssystem MS-DOS. Das Programm stellt eine Anwenderschnittstelle zur Verfügung, an der mit einer Scriptsprache die Steuerbefehle für das Experiment eingegeben werden können.

Neben programmtechnischen Grundfunktionalitäten wie Laden von Scripten, Starten und Anhalten von Steuersequenzen, Kommentaren in Scripten und beliebig tief verschachtelbaren Programm-Schleifen, sind das die folgenden Grundfunktionen für die Experimentsteuerung:

- Warten auf ein Synchronisationssignal vom Aspect 3000 Microcomputer auf einer TTL-Leitung
- Variation der Trappingspannungen stufenweise oder entlang von Geraden mit Zeitauflösung von 1 ms und Abweichungen unter 1 ms auch nach Minuten eigenständiger Laufzeit
- Definition der Ereignis-Zeitpunkte relativ zu den beiden Grundereignissen »Programmstart« und »Synchronisationssignal«

Ein Beispielscript ist im Anhang 8 wiedergegeben.

### 3.5 Anregung der Trappingschwingung

Für Anregungen der Trappingschwingung ist das CMS 47 Massenspektrometer ebenfalls nicht ausgerüstet. Daher wurden für diesen Zweck Frequenzgeneratoren eingesetzt. Es standen ein Wavetek 164 und ein Wavetek 178 Frequenzgenerator zur Verfügung. Beide wurden jeweils bei festgelegter Frequenz mittels eines Signals vom CMS 47 ein- und ausgeschaltet. Das Modell 164 ist ein Analog-Gerät und kann über den gesamten Frequenzbereich von 0 bis 10 MHz auf diese Art angesteuert werden. Das digitale Modell 178 ermöglicht diesen sogenannten »gated mode« nur bis 200 kHz Anregungsfrequenz. Mit beiden Geräten gemeinsam ist so während einer Experimentsequenz die Anregung oder Löschung von Elektronen (Frequenzen im MHz-Bereich) und Ionen einer Masse (Frequenzen im kHz Bereich) möglich. Die Einkopplung der Signale auf die Trappingelektroden erfolgte durch einen Hochpass-Filter (Abbildung 33).

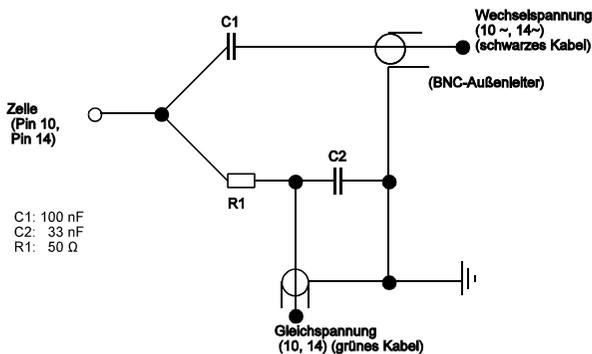


Abbildung 33: Anschluss der Frequenzgeneratoren über einen Hochpass-Filter

Zunächst wurde eine vorhandene Einkopplung benutzt, die nur auf eine Trappingelektrode wirkte. Aufgrund der experimentellen und theoretischen Ergebnisse wurde später ein Leistungsteiler eingesetzt (Mini-Circuits ZSCJ-2-2, 2-Wege, Phasenverschiebung der Ausgänge gegeneinander:  $180^\circ$ ). Das Signal wurde damit mit um  $\pi$  verschobener Phase auf die beiden gegenüberliegenden inneren

Trappingelektroden (P2, P2') eingespeist. Dies ist entscheidend bei Vorhandensein eines Doppelmuldenpotentials, da sonst die Anregung nicht auf beide Potentialtöpfe gleichermaßen wirkt.

Die Frequenzabhängigkeit der Übertragung von den Signalgeneratoren durch den Leistungsteiler und die Einkopplung wurde untersucht:

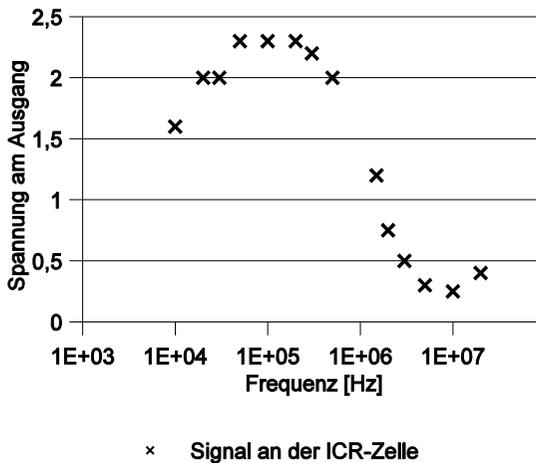


Abbildung 34: Abhängigkeit des hinter Leistungsteiler und Hochfrequenz-einkopplung gemessenen Anregungssignals von der Frequenz

Bei konstanter Senderleistung (Ausgangsspannung des Senders im Leerlauf 3,5 V) wurde die Frequenz variiert und das Signal an der ICR-Zelle mit einem Oszilloskop gemessen. Der optimale Arbeitsbereich der Kombination aus Leistungsteiler und Einkopplung liegt bei 100 kHz. Bei 10 MHz ist die Spannung an der ICR-Zelle bereits auf 10% abgefallen. Der Verlauf der Kurve wird vorwiegend durch den Leistungsteiler beeinflusst.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Ergebnisse mit besonderen experimentellen Techniken

Die gleichzeitige Speicherung von positiven und negativen Ionen erfordert einige besondere experimentelle Techniken, die in der ICR-Spektroskopie sonst nicht gebräuchlich sind. Dies sind:

- Die Auswahl von nur positiven oder nur negativen Ladungen am Ende des Experiments, um die Ladung von Ionen zu bestimmen, die nur bei simultaner Speicherung auftreten, oder gegebenenfalls das Verhältnis zwischen positiven und negativen Ionen zu bestimmen, wenn sich zwei Signale überlagern.
- Die Anregung der Trappingschwingung, um Ionen anzuregen oder zu löschen. Diese Anregung wird auch benutzt, um gespeicherte Elektronen zu löschen.

#### 4.1.1 Anregung der Trappingschwingung

Die Anregung der Trappingschwingung kann wie oben erwähnt zur Ejektion von Elektronen oder Ionen aus der Zelle oder zur Herbeiführung von Reaktionen verwendet werden. Das Ergebnis hängt in erster Linie von der Intensität des eingestrahnten Signals und von der verwendeten Frequenz ab.

Wie bereits ausführlich diskutiert und aus Abbildung 25 ersichtlich, gibt es für diese Anregungen keine scharfen Frequenzen. Ferner sind Anregungen auch mit Harmonischen der Eigenfrequenzen für Ionen der entsprechenden Energie möglich. Die Anregungsfrequenzen für die Experimente wurden nach den Gleichungen (51) und (52) berechnet und mit SIMION [17] simuliert. Einige typische Beispiele für Simulationen sind im Anhang 4 dargestellt.

#### 4.1.1.1 Entfernung von Elektronen aus der Zelle

Der einfachste und gleichzeitig häufigste Fall einer Resonanz-Anregung der Trappingschwingung von Ladungen ist die Ejektion von Elektronen.

Bei Trappingspannungen von -2 V innen und 10 V außen ist die Resonanzfrequenz für Elektronen ca. 3,8 MHz, bei -1 V auf der inneren Elektrode ist sie ca. 4,6 MHz. Berechnet wurde hier die für die endgültige Löschung entscheidende Frequenz  $\omega_{\text{out}}$ . Die Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{in}}$  für Elektronen, die in den inneren Potentialtöpfen gespeichert sind, ist doppelt so hoch. Die Libration wird auf der ersten Oberfrequenz angeregt. Um den Löschungserfolg zu verstärken, hat es sich bewährt, mit einem »Sägezahn« anzuregen. Diese Anregung hat den Vorteil, dass alle geradzahigen Vielfachen der Grundfrequenz mit angeregt werden. Da das Potential stark anharmonisch ist, hängt der Löschungserfolg im Wesentlichen von der Stärke der Anregung ab. Das Signal von SF<sub>6</sub>, das durch Elektroneneinfang von Elektronen mit der Energie 0 eV gebildet wird, hängt dann direkt von der Anregungsamplitude für die Elektronen ab. Wird zunächst die Elektronenquelle 0,2 s eingeschaltet und danach 0,1 s die Trappingschwingung der Elektronen angeregt, ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 5: Ejektion von Elektronen

Bedingungen	keine Anregung	Anregung mit 1,5 V p-p (entspr. 0,22 V auf der Trappingelektrode)	Anregung mit 5 V p-p (entspr. 0,75 V auf der Trappingelektrode)
Detektiertes SF <sub>6</sub>	55,1	34	13,2

SF<sub>6</sub> ist nicht völlig gelöscht, da während der Zeit, in der die Elektronenquelle eingeschaltet ist, bereits SF<sub>6</sub> gebildet wurde.

#### 4.1.1.2 Anregung von Ionen zur Herbeiführung von Ion-Ion-Reaktionen

Die Anregung der Trappingschwingung von Ionen kann benutzt werden, um Ion-Ion-Reaktionen herbeizuführen. Dafür sind die in den seitlichen Potentialtöpfen gespeicherten Ionen gut geeignet. Durch eine wohldosierte Resonanzanregung können sie zu Bewegungen durch die gesamte Zelle angeregt werden ohne verloren zu gehen. In den hier vorgestellten Experimenten sind dies jeweils negative Ionen. Angeregt wird mit ungefähr dem 0,9-fachen der Frequenz  $\omega_m$  aus Gleichung (51). Dies ist geeignet, eine chaotische Dynamik einzuführen, wie in 2.3.2.3 gezeigt wurde.

Diese Anregungen wurden jeweils mit SIMION [17] simuliert, um die Effektivität zu prüfen. Gleichzeitig kann so sichergestellt werden, dass unerwünschte Löschungen von positiven Ionen durch Resonanzanregung nicht stattfinden.

Wegen der komplexen Zusammenhänge war es notwendig, jedes Experiment exakt mit den anwesenden Ionen und gewünschten Resonanzfrequenzen zu simulieren.

Die Abbildungen 35 und 36 zeigen die Auswirkungen der Anregung negativer Ionen mit ihrer Trapping-Resonanz-Frequenz am Beispiel von Argon und Schwefelhexafluorid. Im Spektrum 35 sind  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{SF}_5^-$  und  $\text{SF}_6^-$  simultan gespeichert. Das Spektrum 36 zeigt die veränderten Intensitäten bei Irradiation mit 12,7 kHz. Die negativen Ionen werden angeregt. Dies führt zu Ladungsaustauschreaktionen. Daraus resultierend sind nach der Anregung die Signalintensitäten von positiven und negativen Ionen gleichermaßen verringert. Die Verluste sind auf Ion-Ion Reaktionen zurückzuführen. Andere Mechanismen wurden durch Simulationen und Vergleichsmessungen ausgeschlossen.

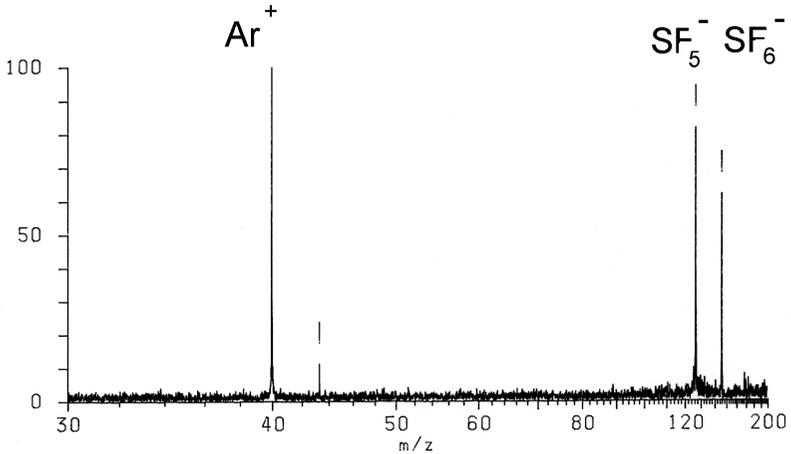


Abbildung 35: Spektrum von Argon und Schwefelhexafluorid ohne Resonanzanregung

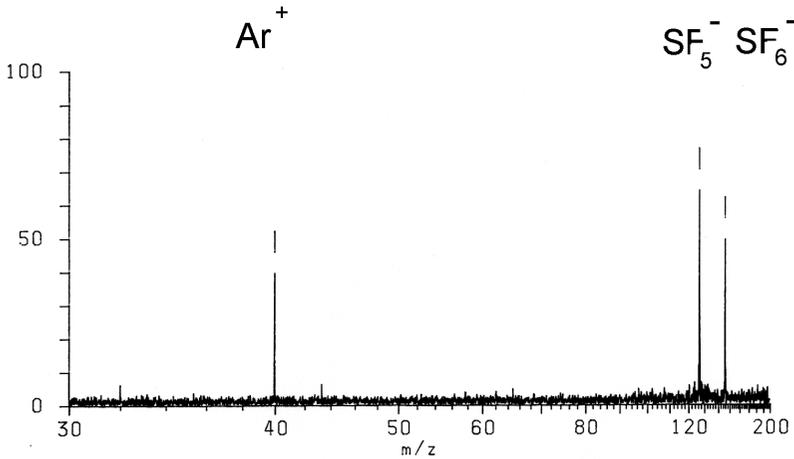


Abbildung 36: Spektrum von Argon und Schwefelhexafluorid bei Resonanzanregung mit 12,7 kHz. Die Intensitäten von  $\text{Ar}^+$  und  $\text{SF}_5^-$  und  $\text{SF}_6^-$  haben abgenommen.

Mit dieser Methode lassen sich auch Untersuchungen zu chemischen Reaktionen durchführen: Es wurde beobachtet, dass Perchlorbenzol mit Restwasser im Vakuumsystem (vgl. Abschnitte über Stoßkühlung) unter Bildung von  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}^-$  reagiert. Um den Einfluss von Hydroxid-Anionen auf diese Reaktion zu untersuchen, wurde die Trappingschwingung von  $\text{OH}^-$  angeregt.  $\text{OH}^-$  ist mit dem für diese Untersuchungen verwendeten Massenspektrometer aufgrund technischer Beschränkungen nicht direkt detektierbar. Daher sind die durch Anregungen zu gewinnenden Hinweise wichtig. Es zeigt sich, dass bei Anregung mit der Resonanzfrequenz von  $\text{OH}^-$  (30 kHz, 0,1 V p-p) das Signal von  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  deutlich zurückgeht (Abbildungen 37 und 38).  $\text{C}_6\text{Cl}_6^+$  reagiert also mit dem offenbar reichlich vorhandenen  $\text{OH}^-$  unter Ladungsaustausch. Ferner führt die Resonanzanregung dazu, dass  $\text{Cl}^-$  und - in geringen Mengen -  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}^-$  entsteht.

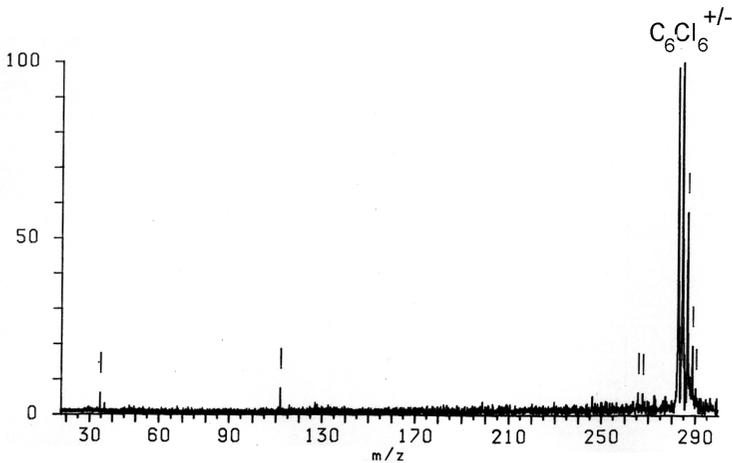
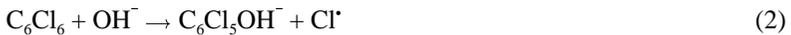


Abbildung 37: Massenspektrum von Perchlorbenzol, Simultane Speicherung positiver und negativer Ionen

Neben der Möglichkeit, dass diese Ionen direkt aus Ion-Ion-Reaktionen gebildet werden, lassen sich die folgenden Reaktionswege formulieren:





Entsprechend der kinetischen Methode [40] lässt sich aus den relativen Signalintensitäten der geladenen Produkte aus (1) und (2) ableiten, dass die Elektronenaffinität von Cl größer ist als die von  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ . In der Literatur [41] konnte ich neben der Elektronenaffinität (EA) von Chlor die Elektronenaffinität für das - immerhin grob ähnliche -  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$  finden. Die Werte sind:

- EA (Cl) = 3,6
- EA ( $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ ) = 2,8

Die Signalverteilung in Spektrum 38 entspricht also den Erwartungen.

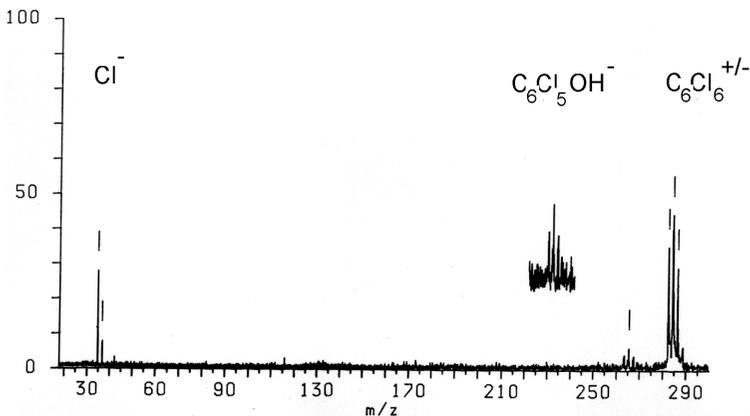


Abbildung 38: Massenspektrum von Perchlorbenzol nach Resonanzanregung von  $\text{OH}^-$ ; Es entstehen  $\text{Cl}^-$  und etwas  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}^-$ ; letzteres ist im Ausschnitt vergrößert dargestellt.

## 4.1.2 Ladungsauswahl

Das Konzept der Ladungsauswahl beruht darauf, während des Experiments von simultaner Speicherung auf Speicherung nur positiver oder nur negativer Ionen umzuschalten. Ein Beispielprogramm für diese Aufgabe ist im Anhang abgedruckt. Um die Ejektion effektiv zu gestalten, sind dabei gelegentlich Asymmetrien des Feldes wünschenswert. Die Zwischenstufen bei der Ejektion können nach Gleichung (13) berechnet werden. Mit dieser Methode lassen sich die Ladungen simultan gespeicherter Ionen bestimmen. Ein weiterer Vorteil ist, dass gegebenenfalls Spektren mit höherer Auflösung auch nach simultaner Speicherung aufgenommen werden können. Ferner ist die Empfindlichkeit nach der Umschaltung zur »normalen« Speicherung größer, da zu größeren Cyclotronradien angeregt werden kann.

Als Beispiel ist die Identifikation der Ladungen in einem Spektrum von Gallium(III)-chlorid aufgeführt.

Abbildung 39 zeigt die simultan gespeicherten positiven und negativen Ionen.

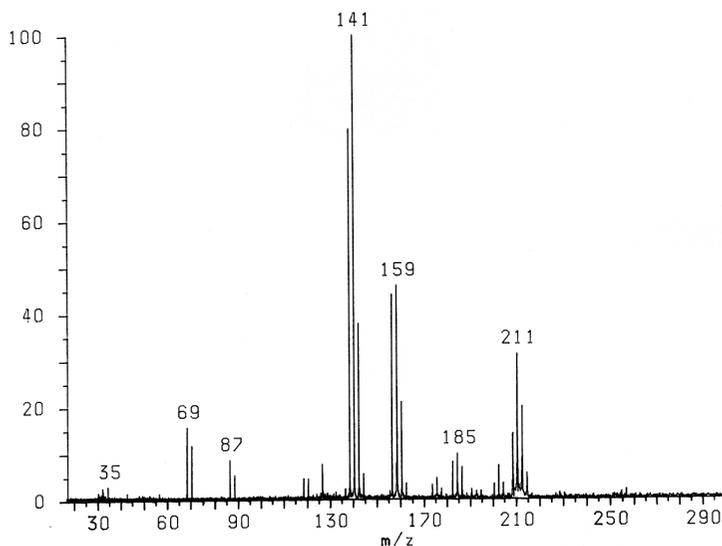


Abbildung 39: Gallium(III)-chlorid, simultane Speicherung; beschriftete Peaks von links nach rechts: Cl, Ga, GaOH, GaCl<sub>2</sub>, GaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, GaBrCl, GaCl<sub>4</sub>

Das Signal  $m/z$  185 stammt von Spuren von Brom, die sich aus einer vorhergegangenen Messreihe noch in der Apparatur befanden.

Durch Ladungsauswahl können die Ladungen der einzelnen Peaks bestimmt werden. Die Spektren wurden unter identischen Bedingungen aufgenommen, nur dass unmittelbar vor der Detektion die positiven (Abbildung 40) oder negativen (Abbildung 41) Ladungen aus der Zelle entfernt wurden.

Die Ladungsauswahl erfolgt nahezu verlustfrei.

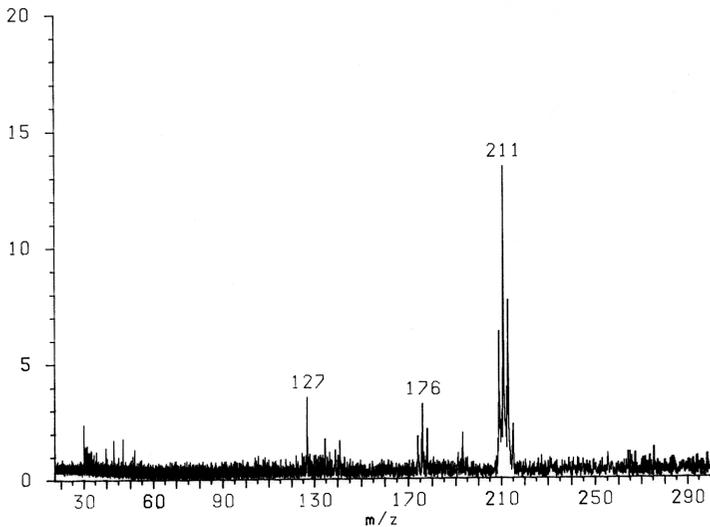


Abbildung 40: Negative Ionen aus Spektrum 40:  $\text{GaCl}_3^-$ ,  $\text{GaCl}_4^-$

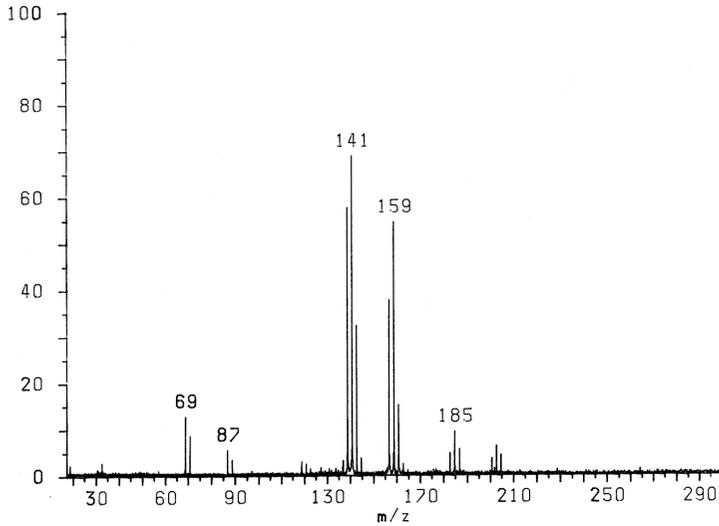


Abbildung 41: Positive Ionen aus Spektrum 40. Beschriftete Peaks von links nach rechts:  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{GaOH}^+$ ,  $\text{GaCl}_2^+$ ,  $\text{GaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{GaBrCl}^+$

## **4.2 Experimente mit gleichzeitiger Speicherung positiver und negativer Ladungen**

### **4.2.1 Einige Eigenschaften der ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden im Vergleich zur Zelle mit Gitterelektroden**

Die ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden für die gleichzeitige Speicherung von positiven und negativen Ionen wurde als Verbesserung der ICR-Zelle mit Gitterelektroden vor den Trappingelektroden konstruiert. Sie hat die folgenden Vorteile:

- Zur Ermittlung des Potentials im Inneren der Zelle sind keine Annahmen notwendig. Es lässt sich direkt aus der Geometrie und den Spannungen der Elektroden berechnen.
- Durch geeignete Wahl des Teilungsverhältnisses der Elektroden lässt sich sowohl der Verlauf des Potentials als auch der nutzbare Anteil der Zelle wesentlich vergrößern.

#### **4.2.1.1 Signal- zu-Rausch-Verhältnis und Auflösung**

In der für diese Arbeit konstruierten ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden steht für Experimente mit gleichzeitiger Speicherung positiver und negativer Ionen der mehr als 5-fache Radius und damit ein fast 30 mal so großes Volumen zur Verfügung als in der Zelle mit Gitterelektroden.

Ferner kann die Tiefe des inneren Potentialtopfes in einem wesentlich größeren Bereich variiert werden. In der Gitterzelle konnte mit bestenfalls 0,05 Volt effektiver Potentialtiefe gearbeitet werden. Die neue Zelle erlaubt bis zu 0,8 V, wenn innerer und äußerer Potentialtopf gleich tief sind. Gearbeitet wird meist mit effektiven Potentialtiefen von ca. 0,2 - 0,1 V.

Durch diese Veränderung ergeben sich eine Reihe praktischer Verbesserungen:

- Ionen können länger gespeichert werden, da sie nicht mehr durch ihre thermische Energie verloren gehen.
- In den tieferen und ausgedehnteren Potentialtöpfen können mehr Ionen gespeichert werden.
- Der maximale Cyclotronradius, der bei gleichzeitiger Detektion positiver und negativer Ionen erreicht werden kann, ist wesentlich größer.

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das sowohl vom Cyclotronradius als auch von der Anzahl der gespeicherten Ionen abhängt, verbessert sich dadurch wesentlich. Zur Demonstration sind zwei unter sonst identischen Bedingungen mit der Gitterzelle und der verbesserten Zelle aufgenommene Spektren abgebildet (Abbildungen 42 und 43). Sie zeigen gleichzeitig gespeicherte negative Ionen ( $\text{SF}_6^-$ ,  $\text{SF}_5^-$ ) und positive Ionen ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{SF}_5^+$ ,  $\text{SF}_3^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ). In der Gitterzelle liegt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis um 20:1, in der neuen bei ungefähr 500:1. Der Unterschied in der detektierten Signalintensität lässt sich auch gut am mit aufgezeichneten Signal des Mittelwellensenders Radio-Bremen erkennen (935,7 kHz, »m/z = 115,8 u«, der 300 kW Sender lag rund 1 km vom Labor entfernt). Das Signal des Senders erzeugt bei Messungen mit der Gitterzelle einen der intensivsten Peaks im Spektrum, bei der neuen Zelle ist es kaum zu erkennen, wenn auf den intensivsten Peak normiert ist.

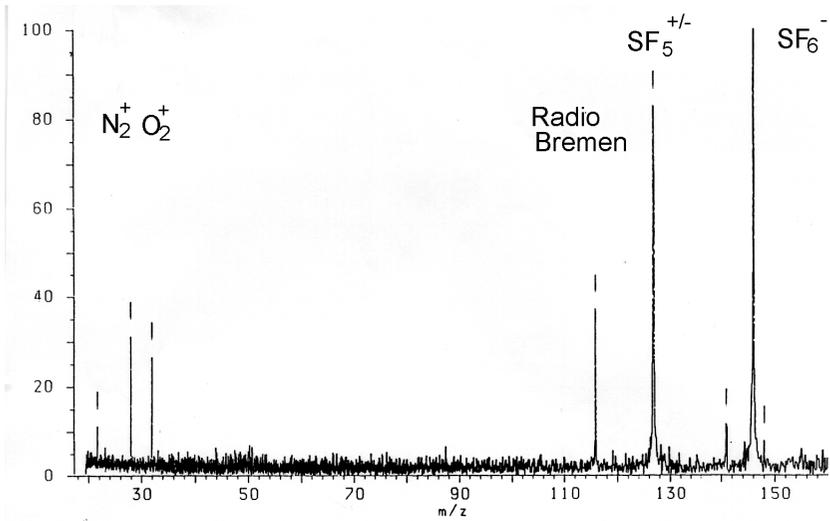


Abbildung 42: Simultane Speicherung mit Gitterzelle

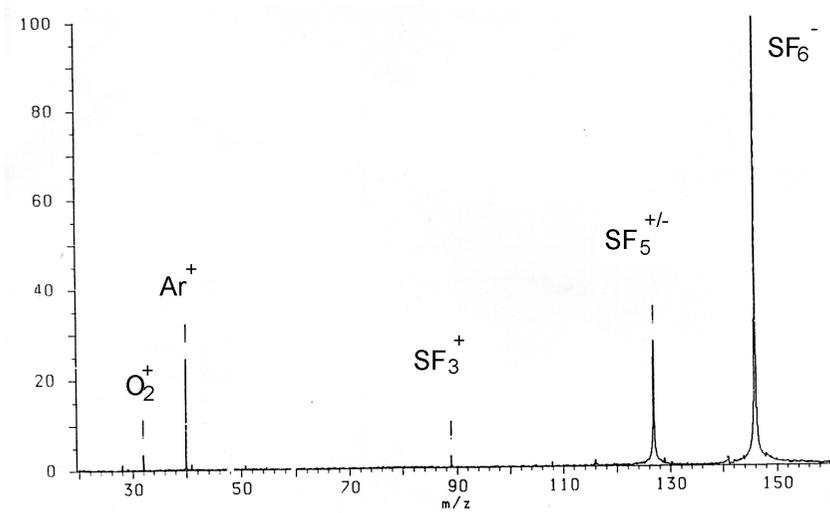


Abbildung 43: Simultane Speicherung mit neuer ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden

Mit der neuen ICR-Zelle lassen sich auch in Schmalbandspektren wesentlich bessere Ergebnisse erzielen:

Abbildung 44 zeigt ein sorgfältig optimiertes hochaufgelöstes Spektrum bei simultaner Speicherung mit der Gitterzelle. Dort sind  $SF_5^+$  (linker Peak) und  $SF_5^-$  (die beiden Signale rechts) aufgelöst. Die Trennung von  $SF_5^+$  und  $SF_5^-$  ist wegen des großen Unterschiedes der Magnetronfrequenzen (und damit der Verschiebung der effektiven Cyklotronfrequenz gegenüber der idealen) zwischen positiven und negativen Ionen möglich. Die tatsächliche Auflösung liegt bei ca.  $m/\Delta m = 125\,000$ . Die Aufspaltung des Signals von  $SF_5^-$  in ein Dublett ist auf eine Asymmetrie der Trappingspannungen von ca. 1 mV zurückzuführen. Zu beachten ist auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

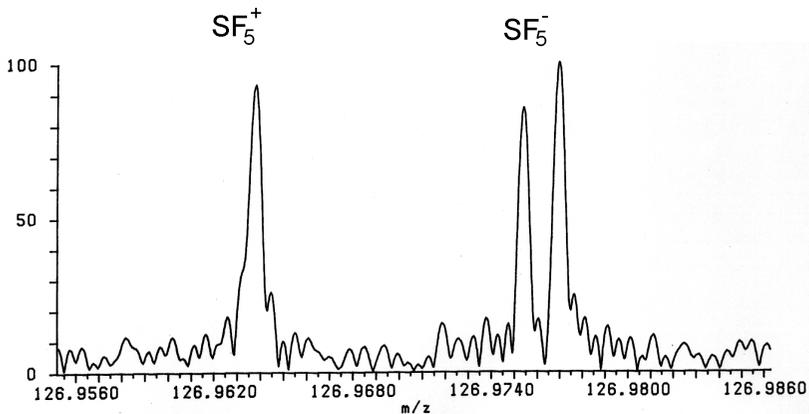


Abbildung 44: Hochauflösungsspektrum mit Gitterzelle

Abbildung 45 zeigt zum Vergleich ein Hochauflösungsspektrum mit der ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden bei simultaner Speicherung positiver und negativer Ionen. Es handelt sich um das Signal von  $SF_6^-$ . Die Auflösung beträgt  $m/\Delta m = 65\,000$ . Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist so gut, dass die Seitenbanden bei  $(\omega_c' + \omega_m' = \omega_c)$  zu erkennen sind. Anhand dieses Spektrums lassen sich auch die im Theoretischen Teil vorhergesagten Bahnen für Ionen im Doppelmuldenpotential und die zugehörigen Frequenzen bestätigen.

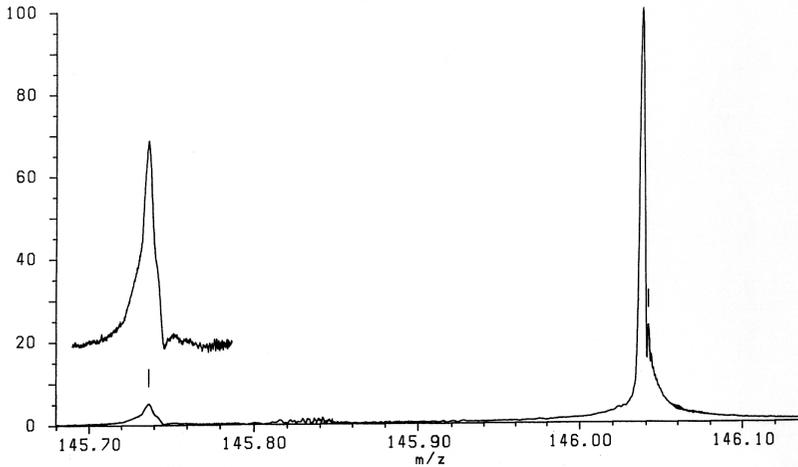


Abbildung 45: Hochauflösungsspektrum von  $\text{SF}_6^-$  mit Seitenbanden, aufgenommen mit der neuen ICR-Zelle bei simultaner Speicherung

#### 4.2.1.2 Bestätigung der vorhergesagten Ionenbahnen

Durch Auswertung eines hochaufgelösten Spektrums, in dem die Seitenbanden gut erkennbar sind, lassen sich die Magnetronfrequenzen von Ionen exakt bestimmen.

Durch die Anregung wird in erster Linie die Cyclotronbewegung angeregt. Das Ion bewegt sich dann auf einer Kreisbahn um das Zentrum der Zelle. Die Umlauffrequenz ist die effektive Cyclotronfrequenz  $\omega_c'$ . Durch die gleichzeitig vorhandene Magnetronbewegung ist das Signal mit der Magnetronfrequenz  $\omega_m'$  moduliert. Entsprechend sind im Spektrum die effektive Cyclotronfrequenz sowie Linearkombinationen von effektiver Cyclotronfrequenz und Magnetronfrequenz zu erkennen. Diese Seitenbanden sind - entsprechend dem kleineren Magnetronradius - deutlich schwächer als das Signal bei  $\omega_c'$ .

Abbildung 45 zeigt als Hauptpeak das Signal von  $\text{SF}_6^-$  bei der effektiven Cyclotronfrequenz (rechts im Spektrum). Links ist ein deutlich kleinerer Satellit

zu sehen (darüber in 10-facher Vergrößerung). Der Abstand zwischen Satellit und Hauptpeak ist 1700 Hz. Zwischen den beiden Peaks befindet sich ein Bereich mit vielen sehr kleinen Peaks dicht nebeneinander.

Das Spektrum wurde mit der ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden aufgenommen. Die Potentiale waren -2 V auf den inneren Elektroden und +10 V auf den äußeren Elektroden. Der Druck war ca.  $10^{-6}$  Pa, der Anregungsradius ca. 5 mm.

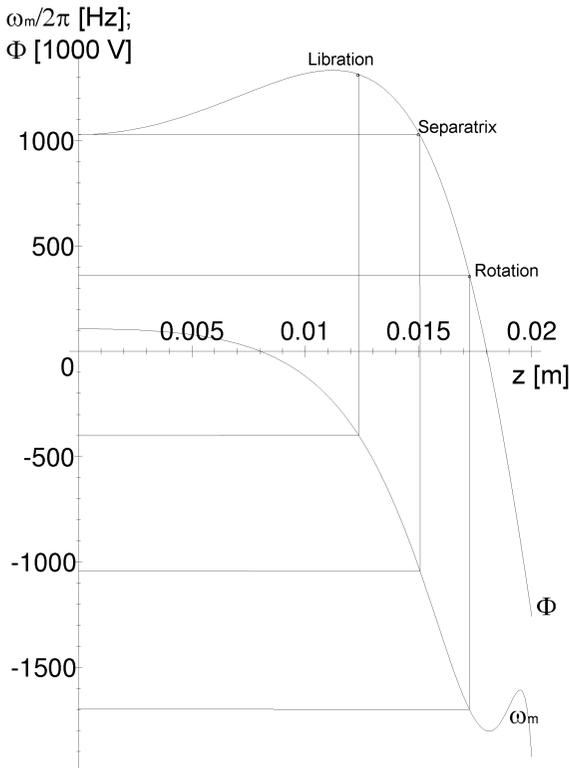


Abbildung 46: Potential (1000-fach vergrößert) und Magnetronfrequenzen als Funktion der z-Koordinate zur Auswertung von Abbildung 45

Nach den Formeln im Abschnitt 2.3.2.2 kann die Ortsabhängigkeit der Magnetronfrequenz berechnet werden und damit der Abstand zwischen der Seitenbande und dem Hauptpeak. In Abbildung 46 sind die erwartete Magnetronfrequenz und das Potential (letzteres 1000-fach vergrößert) als Funktion der z-Position aufgetragen.

Aus der Darstellung ermittelt man:  $z \approx 0,017$  [m] für den Bereich, in dem die Ionen, die die Seitenbande erzeugen, sich vorwiegend aufhalten. Diese Ionen befinden sich also auf einer elongierten Bahn durch die ganze Zelle.

Bei  $m/z = 145,82$  befinden sich eine Reihe stark »verschmierter« Signale. Der Abstand zu  $\omega_c$  ist 400 Hz. Die zugehörige Position ist  $z \approx 0,012$  [m]. Dies ist also das - vermutlich durch Stöße mit positiven Ionen - stark verbreiterte Signal von in den seitlichen Potentialtöpfen gespeicherten Ionen.

Sowohl die Bahnen mit »Rotationsbewegung« als auch die Bahnen mit »Librationsbewegung« für negative Ionen sind also experimentell bestätigt.

Für positive Ionen wurden Spektren von zentral gespeichertem Argon aufgenommen.

Die dort ermittelte Seitenbande in 150 Hz ist in guter Übereinstimmung mit der vorhergesagten Magnetronfrequenz für zentral gespeicherte Ionen.

## 4.2.2 Kühlung durch Stoß von Teilchen mit entgegengesetzten Ladungen

Die ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden kann so betrieben werden, dass negative Ladungen eine Librationsbewegung in den seitlichen Töpfen ausführen oder sich durch die ganze Zelle bewegen und positive Ionen im Zentrum der Zelle gespeichert werden.

Negative Ionen, die sich durch die gesamte Zelle bewegen, passieren dabei zwangsläufig das Zentrum der Zelle und treten so mit den dort gespeicherten positiven Ionen in Wechselwirkung.

Ein Ergebnis dieser Ion-Ion-Wechselwirkung ist die Kühlung negativ geladener Teilchen an den positiven Ladungen im Zentrum der Zelle. Dieser Effekt ist dem »sympathetic cooling« ähnlich, bei dem positive Ladungen mit Elektronen gekühlt werden [42].

Diese Kühlung wird im folgenden Experiment dargestellt:

An der inneren Elektrode der Zelle liegt ein Potential von -1 [V], an der äußeren + 10 [V]. Dies führt dazu, dass für zentral gespeicherte positive Ionen der Potentialtopf ca. 0,25 [V] tief ist. Die maximale Potentialtiefe für negative Ionen beträgt ca. 2,5 [V]. Das bedeutet, dass die Trappingbewegung von Ionen im Zentrum der Zelle eine maximale kinetische Energie von 0,25 eV haben kann, andernfalls gehen die positiven Ionen verloren. Die Trappingbewegung negativer Ionen hat eine maximale kinetische Energie von 2,5 eV. Bis ca. 0,25 eV führen sie eine Librationsbewegung in den seitlichen Potentialtöpfen aus, bei 0,25 bis 2,5 V bewegen sich die negativen Ionen durch die gesamte Falle.

Für das Experiment wurde  $\text{GaCl}_3$  in einem Tiegel an einer Schubstange direkt bis in die Nähe der ICR-Zelle gebracht. Der Dampfdruck von  $\text{GaCl}_3$  ist groß genug, dass Moleküle in die Gasphase übergehen. Der Druck während des Experiments war ungefähr  $5 \cdot 10^{-6}$  Pa. Die Ionenerzeugung erfolgte durch Elektronen-Ionisierung mit der an der Zelle eingebauten Elektronenquelle bei 90 eV. Positive Ionen wurden durch Elektronenstoß, negative durch Elektroneneinfang gebildet.

Ein typisches Spektrum mit simultan gespeicherten positiven und negativen Ionen ist in Abbildung 47 dargestellt.

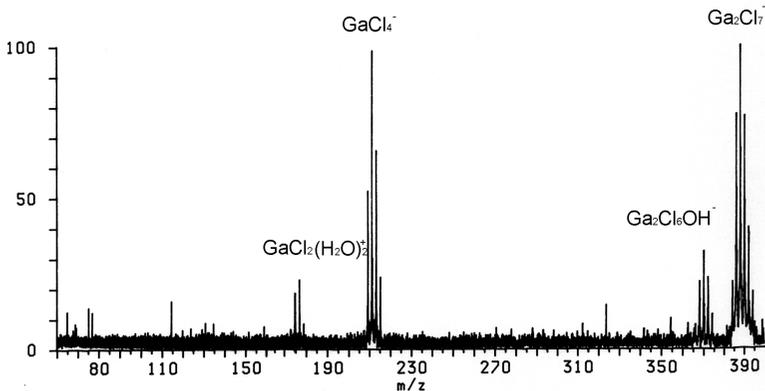


Abbildung 47: Spektrum von Galliumchlorid bei simultaner Speicherung. Wasser ist ebenfalls vorhanden.

Das Spektrum zeigt die Ionen  $[\text{GaCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]^+$  ( $m/z \approx 177$ ),  $\text{GaCl}_4^-$  ( $m/z \approx 211$ ),  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{OH})]^-$  ( $m/z \approx 370$ ) und  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  ( $m/z \approx 388$ ).

Es wurden für verschiedene Wartezeiten nach der Ionisierung Spektren aufgenommen. Ferner wurde mit Spektren verglichen, bei denen nur negative oder nur positive Ionen gespeichert wurden. Dabei fiel auf, dass sich die detektierte Masse negativer Ionen systematisch mit der Speicherzeit änderte. Aufgrund der Struktur der Anionen und der kontinuierlichen Verschiebung als Funktion der Speicherzeit, konnte Dissoziation von Wasserstoff aus dem Molekül ausgeschlossen werden, da es dann sprunghafte Änderungen um jeweils eine Masse gegeben hätte. Es handelt sich um einen rein physikalischen Effekt.

Die Zeitabhängigkeit der detektierten Masse ist für  $\text{GaCl}_4^-$  und  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  in Abbildung 48 dargestellt. Deutlich ist die Verschiebung des Signals um beinahe drei Massen für kurze Wartezeiten nach der Ionisierung zu erkennen. Die stärkere Verschiebung für die höhere Masse lässt vermuten, dass die Verschiebungen im Frequenzraum ähnlich sind. Daher wurden die relativen Frequenzverschiebungen gegenüber der idealen Cyclotronfrequenz  $\omega_c$  berechnet und ebenfalls grafisch aufgetragen.

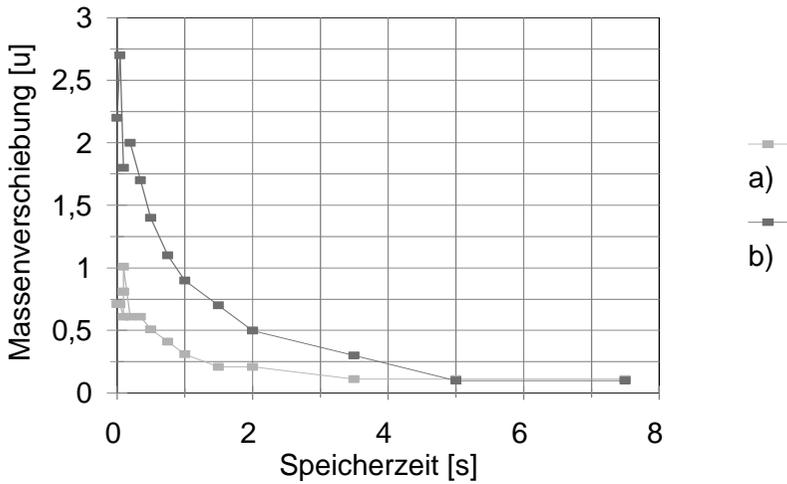


Abbildung 48: Massenverschiebung von  $\text{GaCl}_4$  (a) und  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7$  (b) als Funktion der Speicherzeit.

Die Frequenzverschiebungen sind in Abbildung 49 aufgetragen.

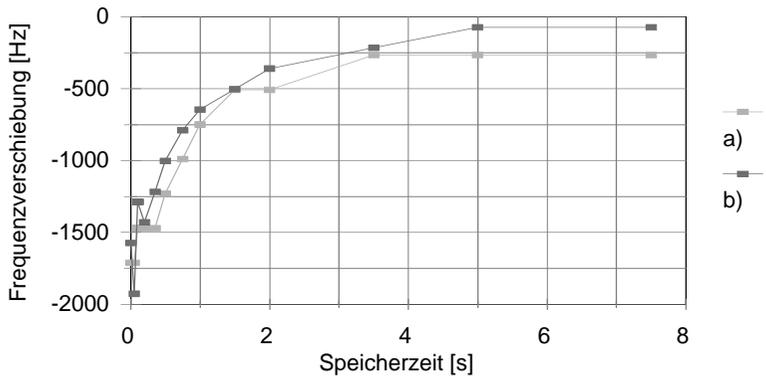


Abbildung 49: Frequenzverschiebung von  $\text{GaCl}_4$  (a) und  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7$  (b) als Funktion der Speicherzeit.

Durch Vergleich mit den im vorigen Abschnitt dargestellten Daten zur Magnetronfrequenz lässt sich schon ohne Rechnung vermuten, dass es sich um die Kühlung von relativ hochenergetischen Ionen von einer Rotationsbewegung zur Librationsbewegung handelt (maximal ist in der Zelle eine Energie möglich, die der Temperatur von  $3 \cdot 10^4$  K entspricht).

Zur genaueren Untersuchung wurden - wie im vorigen Abschnitt - die Ortsabhängigkeiten von Potential und Magnetronfrequenz als Funktion der Position entlang der z-Achse aufgetragen.

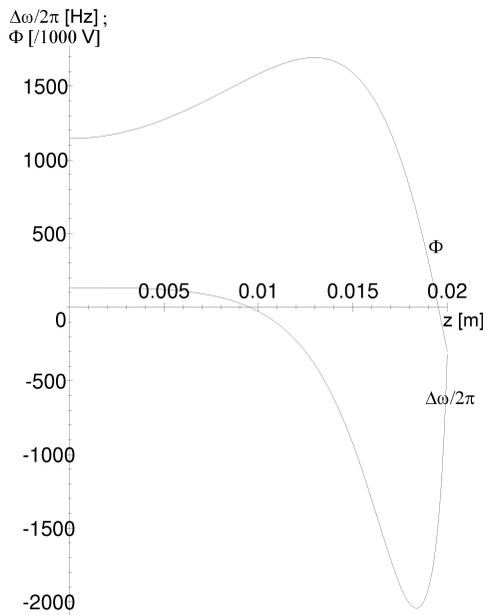


Abbildung 50: Frequenzverschiebung als Funktion der Position entlang der z-Achse

Aus diesem Diagramm (Abbildung 50) wurden die Energien der Ionen als Funktion der Zeit bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 51 wiedergegeben.

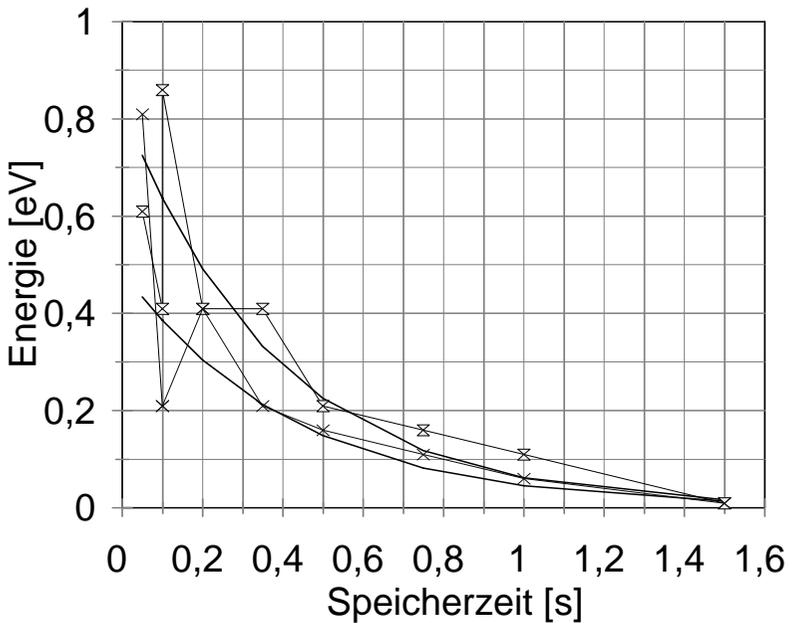


Abbildung 51: Energieverlust während der Speicherung.  $\text{GaCl}_4^-$  (obere Kurve) und  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  (untere Kurve)

Da der Radius der Ionen nicht sehr genau bestimmt werden kann, ist die Angabe der Energie mit einigen Unsicherheiten behaftet. Es ist allerdings deutlich zu erkennen, dass die negativen Ionen bei gleichzeitiger Speicherung positiver Ionen sehr effektiv gekühlt werden. Die Auswirkungen auf die Spektren sind in den folgenden Abschnitten dargestellt.

Die Ursache für die anfänglich hohe Energie der Ionen liegt in der Art ihrer Erzeugung:

Die negativen Ionen entstehen durch Elektroneneinfang. Dieser findet in der Regel bei Energien zwischen 0 und 0,5 eV statt. Die Verteilung der Energie der für die Ionisierung verwendeten Elektronen ist eine Maxwell-Verteilung mit

Schwerpunkt bei 90 eV. Die Elektronen aus dem niederenergetischen Teil der Verteilung mit Energien bis 2,5 eV werden in der Falle gespeichert. Sie schwingen mit ihrer Eigenfrequenz durch die Zelle. Am Umkehrpunkt, direkt vor den Elektroden, ist ihre gesamte Energie potentielle Energie, und die kinetische Energie ist Null, so dass sie von den Molekülen eingefangen werden können. Negative Ionen werden also systematisch am Rande der Zelle erzeugt. Befinden sich im Zentrum der Zelle positive Ionen, werden negative Ionen sehr schnell durch die Wechselwirkung mit ihnen gekühlt. Reaktionen sind am wahrscheinlichsten, wenn die Relativgeschwindigkeit von positiven und negativen Ionen gerade um Null liegt, da für den Streuquerschnitt gilt:  $\sigma \propto 1/v$  [43].

Zum Vergleich wurde die Frequenzverschiebung negativer Ionen ohne Speicherung positiver Ionen, in einem genähert quadrupolaren Potential, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 52 dargestellt.

Ein Blick auf die berechneten Magnetronfrequenzen (Abbildung 53) zeigt, dass

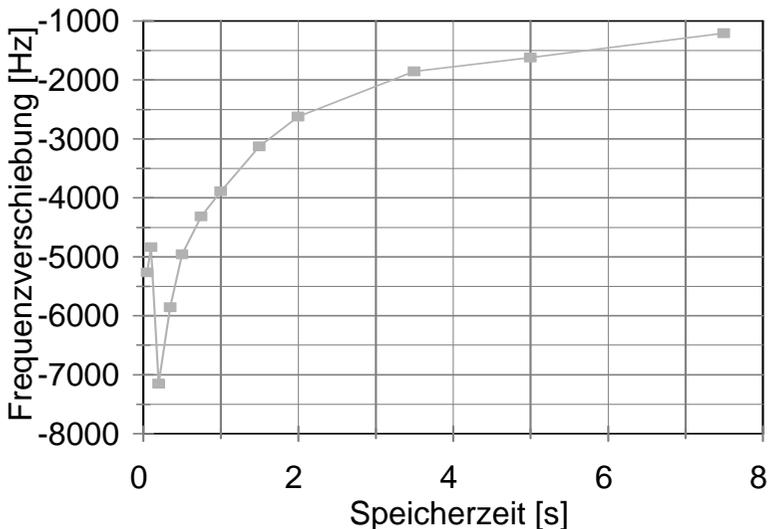


Abbildung 52: Frequenzverschiebungen negativer Ionen ( $\text{GaCl}_4^-$ ) bei Speicherung von nur negativen Ionen

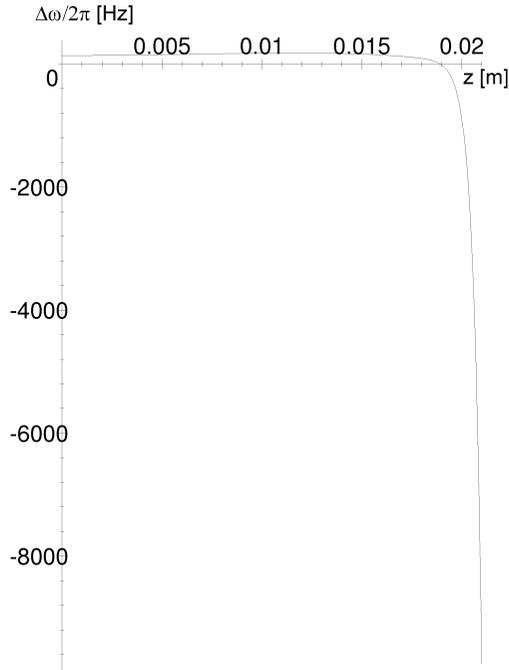


Abbildung 53: Magnetronfrequenzen für negative Ionen in zylindrischer Zelle als Ortsfunktion

die gemessenen sehr hohen Frequenzverschiebungen nur am äußersten Rand der Zelle vorkommen.

Mit anderen Worten: Befinden sich keine positiven Ladungen im Zentrum der Zelle, verbleiben die negativen Ionen am Rand der ICR-Zelle, sie werden so gut wie gar nicht gekühlt.

Die Kühlung von Ionen mit Ionen entgegengesetzter Ladung ist also wesentlich effektiver als die Kühlung mit Stoßgas.

### 4.2.3 Auswirkungen der Stoßkühlung negativer Teilchen

Die oben beschriebene Kühlung hat nicht nur Auswirkungen auf die detektierten Frequenzen, sie beeinflusst auch die Reaktionen in der ICR-Zelle.

Bildung und Reaktionen negativer Ionen werden stark beschleunigt. Dies kann an den Beispielen Galliumchlorid und Perchlorbenzol deutlich gezeigt werden.

#### 4.2.3.1 Galliumchlorid

Galliumchlorid wurde unter den bereits oben beschriebenen Bedingungen untersucht. Spektren mit simultaner Speicherung und Speicherung von nur negativen Ionen wurden jeweils abwechselnd bei gleichen Speicherzeiten aufgezeichnet. Ohne die gleichzeitige Speicherung positiver Ionen wurden wesentlich geringere Gesamtintensitäten erzielt.

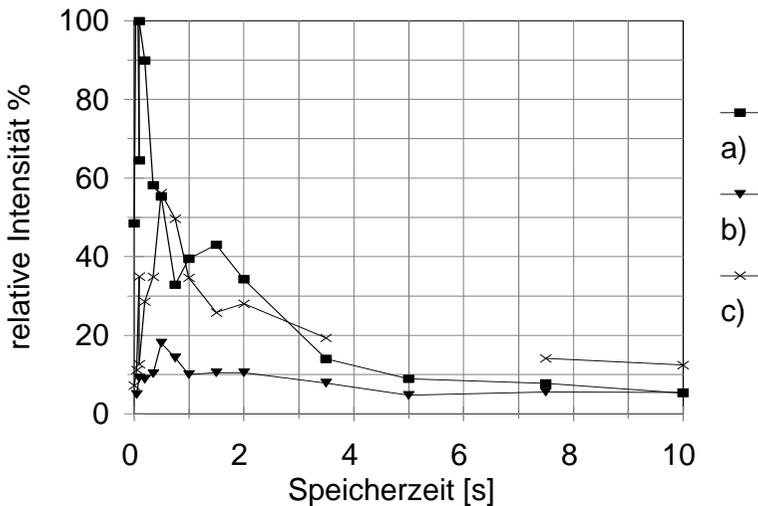


Abbildung 54: Negative Ionen  $\text{GaCl}_4^-$ (a),  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$ (c),  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6\cdot\text{OH}^-$  (b). Intensität in Abhängigkeit von der Speicherzeit bei gleichzeitiger Speicherung mit positiven Ionen

In Abbildung 54 sind die Intensitäten für simultan mit positiven Ionen gespeicherte negative Ionen dargestellt, in Abbildung 55 die für allein gespeicherte negative Ionen.

Die Menge negativer Ionen in der Zelle ist bei simultaner Speicherung bei kurzen Speicherzeiten wesentlich größer. Dies ist auf die effektive Kühlung von Elektronen zurückzuführen. Nach kurzer Zeit nimmt die Gesamtintensität negativer Ionen sehr stark ab. Das ist der Zeitraum, in dem die negativen Ionen durch Stöße mit den zentral gespeicherten positiven Ionen abgekühlt werden. Während dieser Zeit gehen also rund 90 % der negativen Ionen durch Ladungsaustausch verloren. Ab einer Speicherzeit von ca. 2 s stagnieren die relativen Intensitäten der negativen Ionen. Von diesem Zeitpunkt an sind sie so kalt, dass sie in den beiden äußeren Potentialtöpfen gespeichert sind und keinen Kontakt mehr zu den positiven Ionen haben.

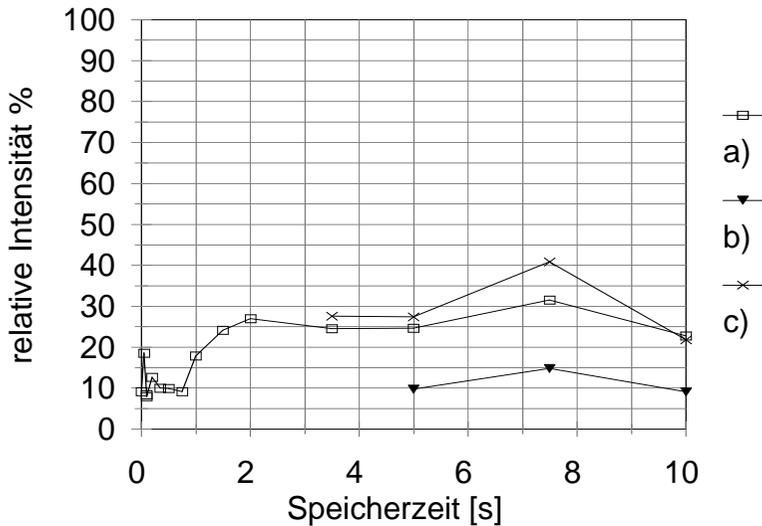


Abbildung 55: negative Ionen  $\text{GaCl}_4^-$ (a),  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$ (c),  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{OH}^-$  (b). Intensität in Abhängigkeit von der Speicherzeit bei Speicherung nur negativer Ionen

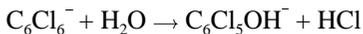
Befinden sich im Zentrum der Zelle keine positiven Ladungen, ist die Gesamtintensität negativer Ionen wesentlich geringer. Die negativen Ionen entstehen erst nach und nach durch Elektroneneinfang, und die Intensitäten lassen auch nach 10 Sekunden Speicherung nicht nach. Sehr deutlich ist der Effekt auch bei  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  und  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6\cdot\text{OH}^-$ , die durch Ionen-Molekül-Reaktionen entstehen. Bei simultaner Speicherung sind sie sofort im Spektrum zu finden und erreichen ihre maximale Intensität bereits nach 0,5 Sekunden. Ohne die gleichzeitig gespeicherten positiven Ionen tauchen  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$  und  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6\cdot\text{OH}^-$  erst nach einigen Sekunden im Spektrum auf. Nach 10 Sekunden Speicherzeit geht die Signalintensität etwas zurück. Diese Abnahme ist allerdings kein Effekt von Ionenverlusten aus der Falle, sondern auf eine Abnahme des Galliumchloridvorrates zurückzuführen.

#### 4.2.3.2 Perchlorbenzol

Perchlorbenzol wurde - wie Galliumchlorid - in einem Tiegel in das Vakuumsystem eingeführt. Bei gleichzeitiger Speicherung positiver und negativer Ionen tritt das Ion  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}^-$  in den Spektren auf. Ein Beispielspektrum ist in Abbildung 56 dargestellt. Es zeigt Perchlorbenzol und das Pentachlorbenzolhydroxyd-Anion. Die Ladung dieses nur bei simultaner Speicherung auftauchenden Ions konnte durch Ladungsselektion am Ende der Speicherzeit bestimmt werden.

Nachdem die Ladung und die Zusammensetzung identifiziert waren, konnte das Ion auch bei Speicherung nur negativer Ionen erzeugt werden, indem Ferrocen als Elektronenfänger eingesetzt und hinreichend lange gewartet wurde.

Die Reaktionsgleichung ist also:



Aufgrund der Ergebnisse im vorigen Abschnitt und des Fehlens von  $\text{Cl}^-$  im Spektrum, ist die Entstehung des Ions aus dem neutralen Molekül und  $\text{OH}^-$  unwahrscheinlich.

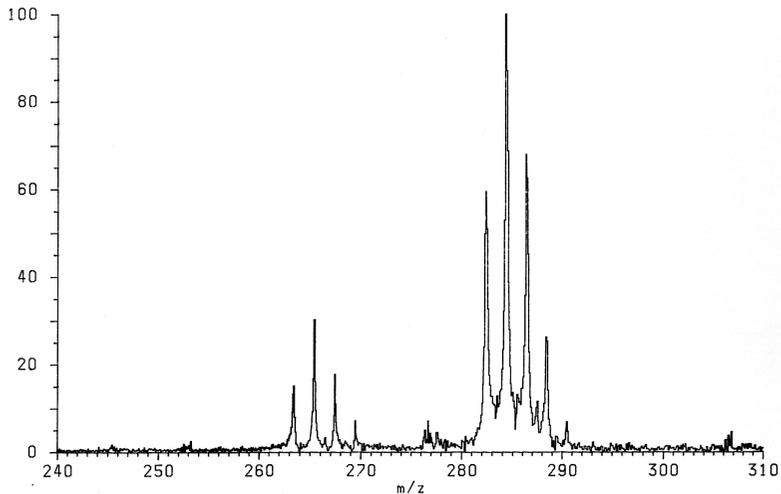


Abbildung 56:  $C_6Cl_6^-$  und  $C_6Cl_5OH^-$

#### 4.2.4 Selektive Auslöschung von Ionen bei gleichzeitiger Speicherung

Obwohl die Signalintensitäten für positive Ionen bei gleichzeitiger Speicherung von positiven und negativen Ionen nur geringfügig zurückgehen, fehlen bei simultaner Speicherung gegenüber Spektren mit Speicherung nur positiver Ionen eine Reihe Signale von positiven Ionen. Ein Überblick ist in Tabelle 6 gegeben.

Vorbehaltlich einer präziseren chemischen Würdigung lassen die fehlenden Signale den Schluss zu, dass bei gleichzeitiger Speicherung von positiven und negativen Ionen der Ladungsaustausch in Konkurrenz zu Konsekutivreaktionen tritt, hier insbesondere zum Austausch von Cl mit OH. Einige komplexere Hydrolyseprodukte des  $GaCl_3$  sind noch nicht zugeordnet worden.

Tabelle 6: Peakliste

+	-	+/-	Name
	69	69	Ga
	87		GaOH
	137		?GaCl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	141	141	GaCl <sub>2</sub>
	155		GaCl(OH) <sub>3</sub>
	159	159	GaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
		176	GaCl <sub>3</sub>
		177	GaCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	185		GaBrCl
	205		GaBrCl·H <sub>2</sub> O
		211	GaCl <sub>4</sub>
	215		
	229		
	293		
	334		Ga <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> OH
	368	370	Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> OH
	389	388	Ga <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>

### **4.3 Verschiebungen der effektiven Cyclotronfrequenz in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz**

In Kapitel 2.3.2.2 wurde die Problematik behandelt, dass die Anregungsfrequenz Auswirkungen auf die detektierte effektive Cyclotronfrequenz haben kann, wenn die Felder in der ICR-Zelle stark nichtideal sind.

Dieser Effekt wurde an Argon bei einem Druck von  $10^{-6}$  Pa näher untersucht.

Für die Untersuchungen wurde eine geschlossene zylindrische ICR-Zelle mit ungeteilten Trappingelektroden eingesetzt. Die Trappingspannung betrug 1 V.

Tatsächlich treten Verschiebungen des Signals in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz auf, wenn zu großen Cyclotronradien angeregt wird.

Bei geringen Anregungsenergien ist die detektierte effektive Cyclotronfrequenz noch unabhängig von der Anregungsfrequenz. In der Nähe des Zentrums der Zelle sind die elektrischen Feldgradienten relativ gering und konstant.

Bei einer Untersuchung der Abhängigkeit der effektiven Cyclotronfrequenz von der Anregungsintensität (Abbildung 57) - und damit vom Cyclotronradius - fallen

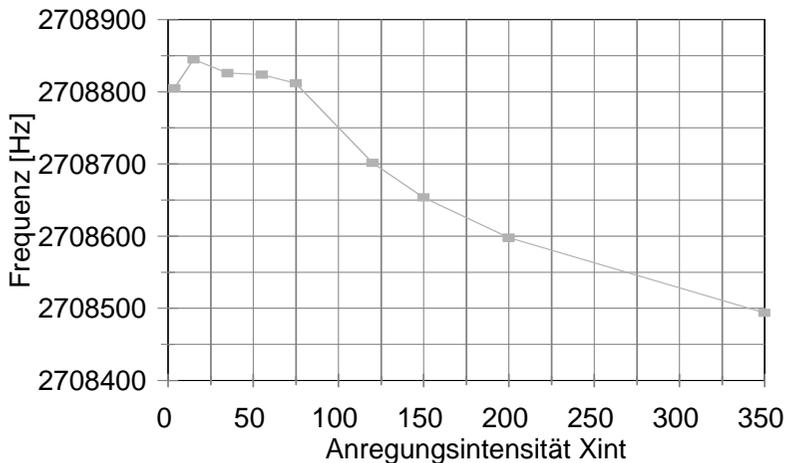


Abbildung 57: Frequenzverschiebung von Argon bei Erhöhung der Anregungsintensität

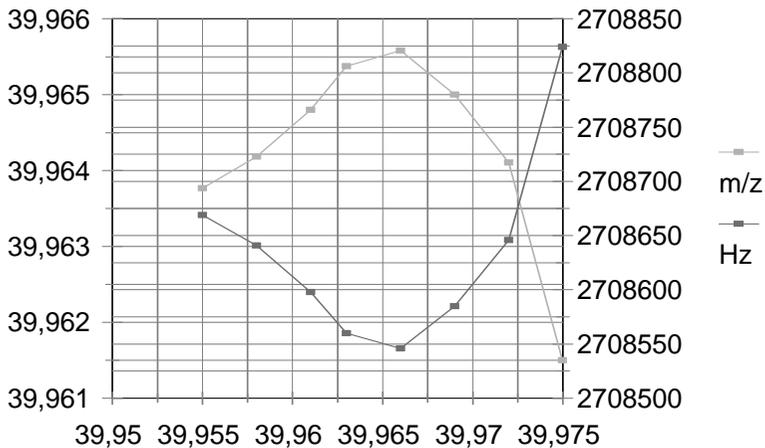


Abbildung 58: Detektierte effektive Cyclotronfrequenz und daraus berechnete Masse von Argon in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz.

erste Anomalien auf:

Die effektive Cyclotronfrequenz sollte - wenn die axiale Position der Ionen ungefähr im Zentrum der Zelle ist - mit der Anregungsintensität nur geringfügig, um etwa bis zu 50 Hz steigen. Die radiale Abhängigkeit wurde in Kapitel 2.3.2.2 berechnet und ist in Abbildung 14 dargestellt. Im Zentrum der Zelle würde entsprechend die Kurve für  $z = 0$  gelten. Stattdessen wird ein Abfall der effektiven Cyclotronfrequenz beobachtet. Bei Betrachtung der entsprechenden Grafik (Abbildung 14) im Theorieteil zeigt sich, dass diese Frequenzen eindeutig darauf zurückzuführen sind, dass die Ionen die meiste Zeit am Rande der Zelle verbringen. Nur dort kommen die Magnetronfrequenzen vor, mit denen diese Frequenzverschiebungen zu erklären sind. Die Energie, um in diese Position zu gelangen, gewinnen die Ionen aus dem Anregungsfeld. In einer nichtidealen ICR-Zelle sind die Cyclotronbewegung und die Trappingbewegung gekoppelt [27]. Energie kann also zwischen den beiden Bewegungen übertragen werden. Die Ionen schwingen dann in  $z$ -Richtung durch die Zelle. Da ein schwingendes

Teilchen die meiste Zeit an den Umkehrpunkten der Bewegung verbringt, wird der Schwerpunkt des ICR-Signals bei der Frequenz detektiert, die den Verhältnissen im Umkehrpunkt entspricht.

Der Effekt einer Anregung mit verschiedenen Frequenzen ist in Abbildung 58 dargestellt. Argon wurde bei gleichbleibender Anregungsintensität mit verschiedenen Frequenzen angeregt. Die Resonanzfrequenz ist eindeutig abhängig von der Anregungsfrequenz, und die Abweichungen sind überraschend groß:

Die maximale und die minimale detektierte effektive Cyclotronfrequenz liegen rund 350 Hz auseinander. Das ist 10 mal so viel wie die für das Zentrum der Zelle berechnete Magnetronfrequenz. Um die Resonanzbedingung für ein Anregungsfeld zu erfüllen, bewegen sich die Ionen in der ICR-Zelle also an den Ort, der der Anregungsfrequenz am besten entspricht. Bei Präzisionsmassenbestimmungen kann das problematisch sein. Insbesondere bei größeren Abweichungen der Anregungsfrequenz von der idealen Cyclotronfrequenz wird das Ergebnis innerhalb eines gewissen Frequenzbereiches unkalkulierbar. Im Spektrum äußert sich dies z. B. in Signalaufspaltungen.

## **5. Zusammenfassung und Ausblick**

Diese Arbeit geht von einer ICR-Zelle aus, bei der den Trappingelektroden jeweils ein Gitter vorgeschaltet ist, das auf anderem Potential liegt.

In meiner Diplomarbeit [8] habe ich die Speicherung in dieser Zelle untersucht. Bei geeigneter Wahl der Potentiale an den Elektroden speichert diese ICR-Zelle gleichzeitig positive und negative Ladungen. Ursprünglich wurde angenommen, dass negative Ionen das auf positivem Potential liegende Gitter passieren und dann von der dahinter befindlichen auf negativem Potential liegenden Elektrode zurückgeworfen werden.

Tatsächlich beruht die gleichzeitige Speicherung positiver und negativer Ionen auf anderen Tatsachen: Im Zentrum der Gitterelektrode wurde aufgrund empirischer Erfahrungen [6] ein Loch ausgespart. Der Potentialdurchgriff an diesem Loch führt zu einem Doppelmuldenpotential in der ICR-Zelle. Ich konnte zeigen, dass der Potentialverlauf für die gleichzeitige Speicherung positiver und negativer Ionen verantwortlich ist, und dass die Gitter entgegen der ursprünglichen Annahme nicht durchquert werden.

Ausgehend davon wurde eine verbesserte ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden konstruiert. Sie macht insbesondere einen wesentlich größeren Teil des Volumens der ICR-Zelle für die Speicherung von Ionen nutzbar. Dies hat unter anderem deutliche Auswirkungen auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und weitere experimentelle Parameter, wie in dieser Arbeit gezeigt wird.

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis konnte auf das rund 25-fache verbessert werden. Die bei simultaner Speicherung erzielbare Auflösung hat sich verbessert. Durch die einfachere Elektrodenstruktur sind Anregungsfrequenzen und effektive Cyclotronfrequenzen gut vorhersagbar geworden. Dadurch werden Experimente zur Ion-Ion-Wechselwirkung wesentlich aussagekräftiger.

Im Zuge der Arbeit wurde ein komplettes Instrumentarium zur Manipulation gleichzeitig gespeicherter positiver und negativer Ionen geschaffen. Ladungsauswahl, Umschaltung zwischen verschiedenen Speichermodi, Anregung von Ionen

in axialer und radialer Richtung, Mischung und Entmischung der Ladungen sind die wesentlichen Verfahren für Experimente mit gleichzeitig gespeicherten positiven und negativen Ladungen.

An Beispielen wurden die wichtigsten experimentellen Techniken demonstriert. Mit der Ladungsauswahl am Ende eines Experiments können den Signalen in Spektren von gleichzeitig gespeicherten positiven und negativen Ionen die Vorzeichen der Ladung zugeordnet werden. Dies ist besonders von Bedeutung, wenn bei gleichzeitiger Speicherung Ionen gefunden werden, die sonst nicht in den Spektren auftauchen.

Wechselwirkungen können auf verschiedenen Wegen herbeigeführt werden: durch Verringerung der Potentialtiefe, durch Anregung der Trappingschwingung negativer Ionen oder durch Erzeugung von Ionen am »richtigen« Ort. Alle drei Fälle wurden untersucht. Die Rahmenbedingungen bestimmen, welches Verfahren gewählt wird. In möglichen zukünftigen Experimenten mit extern erzeugten Ionen gewinnt zum Beispiel die Anregung der Trappingschwingung an Bedeutung.

Der theoretische Hintergrund zur Anregung der Trappingschwingung wurde ausführlich untersucht. Die Theorie des Duffing-Oszillators wurde angewendet. Diese Theorie und die Analogie zum Pendel ermöglichen nicht nur die Klassifizierung der Bahnen von Ionen als verallgemeinerte Librations- oder Rotationsbewegungen, sondern auch die Vorausberechnung von Resonanzfrequenzen zur Löschung oder Anregung von Ionen.

Die Entfernung von Elektronen und die durch Anregungen der Trappingschwingung induzierte Rekombination von Argon und  $\text{SF}_6$  wurden untersucht.

Mit der Anregung der Trappingschwingung von  $\text{OH}^-$  konnte die Herkunft des Ions  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}^-$  geklärt werden, das bei simultaner Speicherung positiver und negativer Ionen von Perchlorbenzol entdeckt wurde. Es entsteht aus  $\text{C}_6\text{Cl}_6^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Diese Reaktion wird durch Kühlung negativer Teilchen an positiven Ionen ermöglicht. Stoßkühlung von Elektronen an positiven Ionen begünstigt die Entstehung von  $\text{C}_6\text{Cl}_6^-$  so stark, dass rund zehnmal so viele Ionen zur Verfügung stehen. Ferner wird die Entstehungszeit wesentlich verkürzt.  $\text{C}_6\text{Cl}_6^-$  steht bei gleichzeitiger Speicherung mit positiven Ionen gleich nach der Ionisierung in

großen Mengen zur Verfügung. Die Reaktion wird durch die Kühlung der Anionen weiter beschleunigt.

Am Beispiel des Gallium(III)-chlorids wurde der Übergang von Rotation zu Libration gespeicherter negativer Ionen mit seinen experimentellen Auswirkungen demonstriert. Durch Vergleichen der beobachteten effektiven Cyclotronfrequenzen mit berechneten Werten für Ionen an verschiedenen Orten der Zelle konnte nachgewiesen werden, dass zu Beginn des Experiments die Ionen auf elongierten Bahnen durch die gesamte Zelle eine (verallgemeinerte) Rotationsbewegung durchführen. Stöße mit im Zentrum der Zelle gespeicherten positiven Ionen kühlen negativ geladene Teilchen sehr effektiv. Erwartungsgemäß finden bei hohen Energien vorwiegend elastische Stöße statt. Bei sinkender Energie, wenn der Übergang von der Rotation zur Libration erfolgt, wird der dominierende Effekt die Rekombination. Die beobachteten Ionenzahlen gehen schlagartig zurück. Wenn der Übergang zur Libration im gesamten Ensemble von negativen Ionen stattgefunden hat, stellt sich eine konstante Gleichgewichtspopulation ein. Ferner wurde beobachtet, dass Ion-Ion-Wechselwirkungen mit Ion-Molekül-Reaktionen konkurrieren. Mehrstufige Ion-Molekül-Reaktionen positiver Ionen wurden unterdrückt.

Die theoretischen Methoden, die zur Berechnung der effektiven Cyclotronfrequenzen in der ICR-Zelle mit geteilten Trappingelektroden entwickelt wurden, sind von allgemeiner Bedeutung. Sie gelten für alle ICR-Zellen. Mit den neuen Methoden können z. B. auch Irregularitäten bei Hochauflösungsexperimenten in den gebräuchlichen ICR-Zellen erklärt werden. Dies wird am Beispiel von Off-Resonance-Anregungen von Argon demonstriert. Die detektierte effektive Cyclotronfrequenz hängt bei hohen Anregungsenergien von der Anregungsfrequenz ab. Die Ortsabhängigkeit der effektiven Cyclotronfrequenz und Kopplungen zwischen den Bewegungen, die den drei Eigenfrequenzen der Bewegung von Ionen im Feld einer ICR-Zelle zugeordnet sind (effektive Cyclotronfrequenz, Magnetronfrequenz, Trappingfrequenz), sorgen dafür, dass über einen weiten Parameterbereich stabile Bahnen für verschiedene Anregungsfrequenzen gefunden werden, die dann zu einer Zeitevolution der freien Bewegung führen, die deutlich von der Zeitevolution der Bewegung um das Zentrum der Zelle abweicht.

Auf der Basis der gewonnenen Erkenntnisse über die elektrischen Felder im Inneren der ICR-Zelle und ihre Auswirkungen auf die Dynamik von gespeicherten Ionen können Speicherung, Anregung und Detektion in der ICR-Massenspektroskopie optimiert werden.

Die für die gleichzeitige Speicherung positiver und negativer Ionen erarbeiteten Verfahren weisen den Weg zu Experimenten mit höher geladenen Ionen. Dann können geladene Produkte von Ladungsaustausch oder anderen Stoßprozessen, wie zum Beispiel Dissoziation nach Stoß mit einem entgegengesetzt geladenen Teilchen direkt beobachtet werden.

## Anhang

### A 1 Berechnung des Potentials in einer quaderförmigen ICR-Zelle

Das Potential in einem Quader, bei dem eine Seitenfläche auf dem Potential  $\Phi = V(x,y)$  liegt, und die anderen auf  $\Phi = 0$ , ist nach [13] durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Phi(x,y,z) = \sum_{m,n=1}^{\infty} A_{mn} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{b}y\right) \sinh\left(\pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}z\right) \quad (\text{A } 1)$$

Die Fourier-Koeffizienten  $A_{mn}$  werden nach der Gleichung

$$A_{nm} = \frac{4}{ab \sinh\left(\pi\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}c\right)} \int_0^a dx \int_0^b dy V(x,y) \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{b}y\right) \quad (\text{A } 2)$$

bestimmt.

Für den in dieser Arbeit betrachteten Fall mit Kantenlängen  $a = b = 2K$  und  $c = 2L$  und konstantem Potential  $V$  auf der Fläche, erhält man durch Integration:

$$A_{nm} = \begin{cases} \frac{16V}{nm\pi^2 \sinh\left(2\pi L \sqrt{\frac{n^2 + m^2}{(2K)^2}}\right)} & \text{für } n, m \text{ ungerade} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A } 3)$$

Die Reihe kann mit  $n = 2i + 1$ ,  $m = 2j + 1$  unnummeriert werden. Zusammen mit einer Verschiebung des Koordinatenursprungs in den Mittelpunkt der Zelle ergibt sich:

$$\Phi = \sum_{i,j=0}^{\infty} A_{ij} \sin\left(\frac{(i+1/2)\pi}{K}(x+K)\right) \cdot \sin\left(\frac{(j+1/2)\pi}{K}(y+K)\right) \cdot \sinh\left(\frac{\pi}{K}\sqrt{(i+1/2)(j+1/2)}(z+L)\right) \quad (\text{A } 4)$$

mit Koeffizienten

$$A_{ij} = \frac{16V}{(2i+1)(2j+1)\pi^2 \sinh\left(\frac{\pi L}{K}\sqrt{(2i+1)(2j+1)}\right)} \quad (\text{A } 5)$$

Diese Reihen können nach dem Superpositionsprinzip addiert werden, wenn auf mehreren Elektroden Potentiale liegen.

## A 2 Transformation der Bewegungsgleichungen für ein Ion in der ICR-Zelle auf komplexe Koordinaten

Die Bewegungsgleichung in Vektorschreibweise lautet

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = Q\mathbf{E} + Q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (\text{A } 6)$$

mit

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v} = \frac{d}{dt}\mathbf{x} \quad (\text{A } 7)$$

ergibt sich durch Ausmultiplizieren des Vektorproduktes:

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \frac{Q}{m} \begin{pmatrix} E_x(x,y,z) \\ E_y(x,y,z) \\ E_z(x,y,z) \end{pmatrix} + \frac{QB}{m} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} y \\ -x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A } 8)$$

Wenn  $E_z$  nicht von  $x$  und  $y$  abhängt, ist die  $z$ -Komponente unabhängig von den anderen beiden Komponenten. Es lässt sich dann für die  $x$ - und  $y$ -Komponenten verkürzt schreiben:

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} - \frac{QB}{m} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} y \\ -x \end{pmatrix} - \frac{Q}{m} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{A } 9)$$

Nun wird substituiert:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi \\ i\eta \end{pmatrix} \equiv r \quad (\text{A } 10)$$

Es ist leicht einzusehen, dass die zugehörigen Differentiale lauten:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\xi}{dt}; \quad \frac{dy}{dt} = i \frac{d\eta}{dt} \quad (\text{A } 11)$$

Die Gleichung (A 9) lautet also, wenn das  $\mathbb{R}^2$  auf  $\mathbb{C}$  abgebildet wird:

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} \xi \\ i\eta \end{pmatrix} - \frac{QB}{m} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta \\ i\xi \end{pmatrix} - \frac{Q}{m} \begin{pmatrix} E_\xi \\ iE_\eta \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{A } 12)$$

Da die Komponenten unterscheidbar sind, lässt sich effizient schreiben:  
 $r = x + iy$ , also:

$$\frac{d^2}{dt^2}(\xi + i\eta) - \frac{QB}{m} \frac{d}{dt}(\eta - i\xi) - \frac{Q}{m}(E_\xi + E_\eta) = 0 \quad (\text{A 13})$$

Der mittlere Term wird mit  $i$  erweitert. Dabei gilt  $1/i = -i$  :

$$\frac{QB i}{m} \frac{d}{dt}(-i(\eta - i\xi)) = \frac{QB i}{m} \frac{d}{dt}(-i\eta + i^2\xi) = -\frac{QB i}{m} \frac{d}{dt}(\xi + i\eta) \quad (\text{A 14})$$

Die Vertauschung von  $x$ - und  $y$ -Koordinate lässt sich also durch das »Ausklammern« von  $i$  aus dem mittleren Ausdruck beheben. Die gesamte Gleichung lautet also jetzt:

$$\frac{d^2}{dt^2}(\xi + i\eta) + i \frac{QB}{m} \frac{d}{dt}(\xi + i\eta) - \frac{Q}{m}(E_\xi + E_\eta) = 0 \quad (\text{A 15})$$

Mit den Abkürzungen  $r = x + iy$  und  $\omega_c = QB/m$  lässt sich dies schreiben als:

$$\frac{d^2}{dt^2}r + i\omega_c \frac{d}{dt}r - \frac{QE_r}{m} = 0 \quad (\text{A 16})$$

In dieser Form ist die Differentialgleichung wesentlich leichter und eleganter zu lösen, als das System von zwei gekoppelten Differentialgleichungen.

### A 3 Eigenfrequenzen des Duffing-Oszillators

Die Frequenzen im inneren (in) und äußeren (out) Potentialtopf sind gegeben durch

$$\dot{\Theta}_{in} = \frac{\sqrt{2} f \pi}{\sqrt{m_o} K(\kappa_{in})} \quad ; \quad \dot{\Theta}_{out} = \frac{h \pi}{\sqrt{2m_o} \kappa_{out} K(\kappa_{out})} \quad (\text{A 17})$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen vorgenommen:

$$\begin{aligned} f^2 &= h^2 = S + \sqrt{S^2 + E_o} \\ e^2 &= S - \sqrt{S^2 + E_o} \\ g^2 &= -S + \sqrt{S^2 + E_o} \end{aligned} \quad (\text{A 18})$$

Die Moduli  $\kappa_{in}$  und  $\kappa_{out}$  sind mit diesen Abkürzungen

$$\kappa_{in}^2 = \frac{f^2 - e^2}{f^2} \quad ; \quad \kappa_{out}^2 = \frac{h^2}{h^2 + g^2} \quad (\text{A 19})$$

Die kanonische Transformation wurde so gewählt, dass Energien und Frequenzen ohne Umrechnungen oder Rücktransformation benutzt werden können. Die Gleichungen im Kapitel über Dynamik entstehen aus den obenstehenden Gleichungen durch Einsetzen.

## A 4 Beispiele einiger Simulationen

Wie im experimentellen Teil erwähnt, wurden alle Experimente durch Simulationen mit SIMION [17] begleitet. Exemplarisch sind hier Grafiken von einigen dieser Simulationen abgedruckt. Abbildung A 1 ist ein typisches 3-dimensionales Bild einer Simulation. Die Zelle ist an drei Ebenen »aufgeschnitten«. Auf den Schnittflächen sind jeweils Äquipotentiallinien eingezeichnet. Die Abstände der Äquipotentiallinien sind logarithmisch. Im Zentrum der Zelle sind ein kleiner Ring und eine zigarrenförmige schwarze Einzeichnung zu erkennen. Der Ring ist eine typische Trajektorie für ein (positives) Ion im Zentrum der Zelle, die »Zigarre« ist die Trajektorie eines negativen Ions auf elongierter Bahn (Rotation).

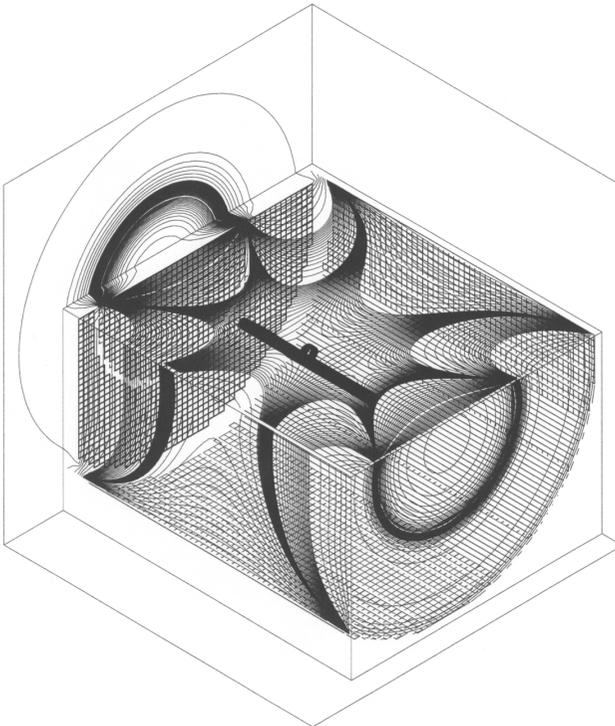


Abbildung A 1: Dreidimensionale Darstellung einer Simulation

Die Abbildungen A 2 und A 3 sind typische Beispiele für Experimente mit Anregungen der Trapping-Schwingung. Bild A 2 zeigt eine erfolgreiche Anregung ohne Löschungen von Ionen, Bild A 3 zeigt eine Anregung, bei der Ionen verloren gehen.

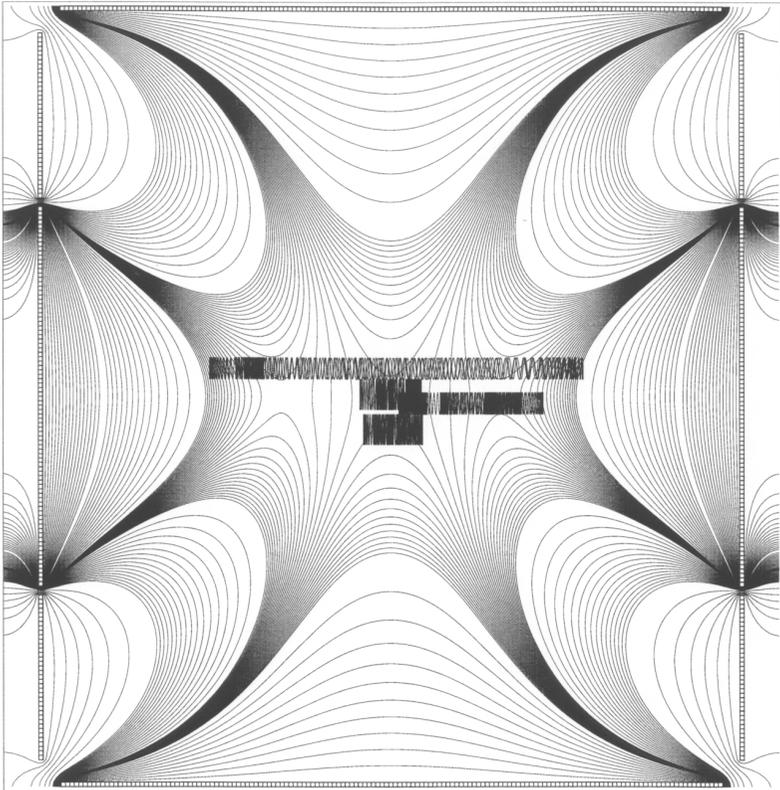


Abbildung A 2: Zwei zentral gespeicherte Ionen (Mitte), ein Ion mit Librationsbewegung (rechts), eines mit Rotationsbewegung (Bahn durch alle drei Potentialtöpfe). Die Ionen haben jeweils etwas Cyclotronenergie, damit die Bahnen deutlicher zu erkennen sind.

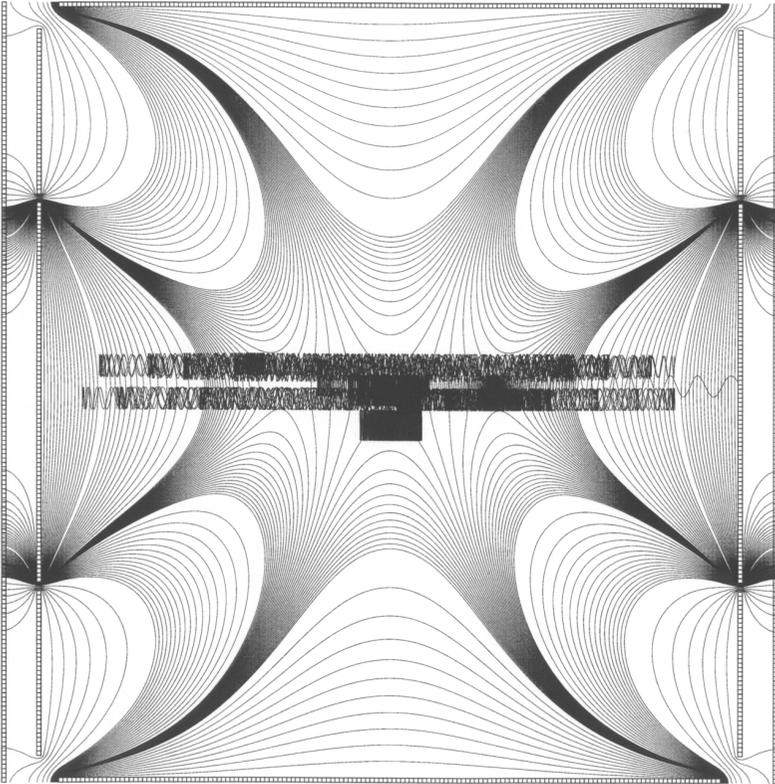


Abbildung A 3: Anregung, bei der ein zentral gespeichertes Ion die Zelle verlässt, dessen Resonanzfrequenz gleich der Resonanzfrequenz der beiden Ionen mit Rotationsbewegungen ist.

In der letzten Abbildung ist die Löschung eines Ensembles von Elektronen dargestellt. Im Meldungsfenster werden die Löschzeiten und weitere Parameter angezeigt.



## A 5 Nullstellen der Besselfunktion $J_0$

m :  $s_m$

1 : 2.40482555769577276862163187932645464312424490914596713570  
2 : 5.52007811028631064959660411281302742522186547878290985375  
3 : 8.65372791291101221695419871266094668556579523127535561889  
4 : 11.7915344390142816137430449119254589220229246996954467032  
5 : 14.9309177084877859477625939973886822079158501156330281587  
6 : 18.0710639679109225431478829756181765602489867470013260864  
7 : 21.2116366298792589590783933505263068361818089759763998327  
8 : 24.3524715307493027370579447631789071845693726751489270224  
9 : 27.4934791320402547958772882346074145465295688605496220109

10 : 30.634606468431975117549578926854232737273571629178147190  
11 : 33.775820213573568684238546346714728023932705742566816548  
12 : 36.917098353664043979769493063272952636485702585576036716  
13 : 40.058425764628239294799307373994472910347961951990124158  
14 : 43.199791713176730357524072728743422170876097920882252857  
15 : 46.341188371661814018685788879112849174650148505260363437  
16 : 49.482609897397817173602761533178272269702237753038620089  
17 : 52.624051841114996029251285380391573300120332932686894160  
18 : 55.765510755019979311683492773461830631375339755204692353  
19 : 58.906983926080942132834406634615685585658088855756154611

20 : 62.048469190227169882852500264650952323815383766250904602  
21 : 65.189964800206860440636033742512316225656567704776838658  
22 : 68.331469329856798270992303839984378036847621222726818319  
23 : 71.472981603593732825063073856129700553371893825788564465  
24 : 74.614500643701837883820540469335554203020853784372736276  
25 : 77.756025630388055037739371891233693265083562216138356170  
26 : 80.897555871137627863772143490873052856874725969661721292  
27 : 84.039090776938190157879638347997955127712589417405545882  
28 : 87.180629843641153651261805069048608848672129946455843296  
29 : 90.322172637210480055717766777627908914486121572577686774

## A 6 Koeffizienten $B_m$ der Reihenentwicklungen

### A 6.1 Geschlossene ICR-Zelle mit ungeteilten Trappingelektroden

Trappingpotential  $V = 1$  [V]

(m)	$B_m$
(1)	2,86917951e-01
(2)	-8,53004466e-03
(3)	2,97096090e-04
(4)	-1,10444326e-05
(5)	4,25148469e-07
(6)	-1,67256111e-08
(7)	6,67845475e-10
(8)	-2,69562053e-11
(9)	1,09699077e-12
(10)	-4,49308215e-14
(11)	1,84986859e-15
(12)	-7,64881497e-17
(13)	3,17397009e-18
(14)	-1,32109306e-19
(15)	5,51316921e-21
(16)	-2,30599374e-22
(17)	9,66457281e-24
(18)	-4,05765167e-25
(19)	1,70628139e-26
(20)	-7,18521168e-28

## A 6.2 Geschlossene zylindrische Zelle mit geteilten Trappingelektroden

	<b>Potentiale</b>		
<b>m</b>	<b>-2, 10, 10, -2 V</b>	<b>-1, 10, 10, -1 V</b>	<b>0, 10, 10, 0 V</b>
(1)	1,21479516e+00	1,35266052e+00	1,49052588e+00
(2)	-1,48888573e-01	-1,43589562e-01	-1,38290552e-01
(3)	4,15584034e-03	4,05710038e-03	3,95836043e-03
(4)	-2,61020436e-05	-3,31305671e-05	-4,01590907e-05
(5)	2,68826803e-06	2,81853608e-06	2,94880414e-06
(6)	-2,96081427e-07	-2,85345984e-07	-2,74610541e-07
(7)	9,04884004e-09	8,85130793e-09	8,65377582e-09
(8)	-6,10312657e-11	-7,84088314e-11	-9,57863970e-11
(9)	7,15232831e-12	7,47045992e-12	7,78859153e-12
(10)	-7,97806043e-13	-7,68764558e-13	-7,39723072e-13
(11)	2,48559323e-14	2,43261618e-14	2,37963912e-14
(12)	-1,70567465e-16	-2,20093634e-16	-2,69619804e-16
(13)	2,09266318e-17	2,18277209e-17	2,27288100e-17
(14)	-2,34888189e-18	-2,26323282e-18	-2,17758375e-18
(15)	7,37942918e-20	7,22390752e-20	7,06838585e-20
(16)	-5,10264675e-22	-6,59908764e-22	-8,09552852e-22
(17)	6,40897877e-23	6,68027827e-23	6,95157777e-23
(18)	-7,21977242e-24	-6,95626236e-24	-6,69275230e-24
(19)	2,27884202e-25	2,23112863e-25	2,18341525e-25
(20)	-1,58247402e-27	-2,04936882e-27	-2,51626363e-27

## A 7 Weitere Konstanten

Elementarladung  $Q = 1,6021892 \text{ E-}19$

Atomare Masseneinheit  $u = 1,6605655 \text{ E-}27$

Elektronenmasse  $m_e = 9.1091 \text{ E-}31$

Gerätekonstanten:

Protonen-Cyclotron-Resonanz HFRE = 108 251 377,46 Hz

Magnetfeld

Sollwert  $B \approx 7,02 \text{ T}$

Aktuell:  $B = 7,04927 \text{ T}$

(23.01. 1995):  $B = 7,06817 \text{ T}$

$QB/(2\pi \cdot u) = 108\,248\,563,068$

Taylor-Entwicklung des Potentials für Berechnungen der Trappingschwingung:

Spannungen	a	b	2* ELQ-Frequenz
-2 10 10 -2	-3170.815629	-16005880.46	7517177.191
-1 10 10 -1	-4248.400022	-14110019.11	8701256.946

## A 8 Beispielprogramm für Trappingsteuerung

<u>Programm</u>	<u>Bemerkungen</u>
rem	<i>Kommentar</i>
rem angelehnt an zgpm in Potentialen,	
rem löscht negativer Ionen	
rem nach 2tem Trigger-Signal	
rem	
sttl 1 b1	<i>Setzen einer TTL-Leitung</i>
rem	
const (-1)1	<i>Einstellung von Standardwerten</i>
const (10)2	<i>für simultane Speicherung</i>
const (10)3	
const (-1)4	
loop	<i>Beginn Schleife für Experiment</i>
trig	<i>Warten auf Signal vom Aspect 3000</i>
rem	
const [1](-8)1	<i>Löschung aller Ionen aus der Zelle</i>
const [2](-8)2	<i>zu Beginn jedes Scans</i>
const [3](10)3	
const [4](10)4	
const [45](-1)1	<i>Wiederherstellung des Potentials</i>
const [46](10)2	<i>zu einer festgelegten Zeit</i>
const [47](10)3	
const [48](-1)4	
trig	<i>Warten auf Signal für Beginn der</i>
rem	<i>Ladungsauswahl</i>
rem	
ramp [40,90] (10, 2) 2	<i>Umschaltung auf positive</i>
ramp [50,100] (10,2) 3	<i>Potentiale</i>
ramp [01, 40] (-1, 2) 1	
ramp [2, 40] (-1, 2) 4	
endl	<i>Sprung zum Schleifenbeginn</i>

## A 9 Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

### Veröffentlichungen

R. Malek, K. P. Wanczek: FT-ICR-Spectrometry with simultaneous trapping of positive and negative ions;  
International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 157/158 (1996)  
199-214

R. Malek, K. P. Wanczek: Trapping and Excitation of Ions in a Double Well Potential;  
Rapid Comm. Mass Spectrom., Vol. 11, 1616-1618 (1997)

R. Malek, K. P. Wanczek: Nested Ion Traps and their Effects on Ion Storage and Excitation;  
in E. J. Karjalainen, A. E. Hesso, J. E. Jalonen, U. P. Karjalainen; Adv. Mass Spectrom., 14, Tampere, Finland, 25-29 August 1997

### Vorträge

R. Malek, Y. Wang, K. P. Wanczek: Gleichzeitige Speicherung und Detektion positiver und negativer Ionen in einer ICR Zelle; Verhandl. DPG (VI) 29, MS 3.3, S. 518 (1994)

R. Malek, K. P. Wanczek: Dynamik gleichzeitig gespeicherter positiver und negativer Ionen in einer ICR Zelle; Verhandl. DPG (VI) 30, MS 3.2, S. 283 (1995)

R. Malek, K. P. Wanczek: Ionenspeicherung und Anregung im Doppelmuldenpotential; Verhandl. DPG (VI) 32, MS 1.1, S. 255 (1997)

R. Malek, K. P. Wanczek: Trapping and Excitation of Ions in a Double Well Potential; Proc. 45<sup>th</sup> ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics, Palm Springs, CA, 1997, p. 390

### **Posterbeiträge**

M. Paul, R. Malek, Y. Wang, K. P. Wanczek: Pulse Sequences for the Study of Simultaneously Trapped Positive and Negative Ions with ICR Spectrometry; Proc. 41<sup>st</sup> ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics, San Francisco, CA, 1993, p. 707

R. Malek, Y. Wang, K. P. Wanczek: Simultaneous Trapping of Positive and Negative Ions in an ICR Cell; 13<sup>th</sup> IMSC, Budapest, Hungary, p. 183

R. Malek, K. P. Wanczek: A New ICR- Cell for Simultaneous Trapping of Positive and Negative Ions; Proc. 43<sup>rd</sup> ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics, Atlanta, GA, 1995, p. 1095

R. Malek, K. P. Wanczek: Ion-Ion-Chemistry of Halogenated Compounds, Studied with ICR; Proc. 46<sup>th</sup> ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics, Orlando, FL, 1998

## A 10 Quellen

- 1 Marshall, A. G.; Verdun, F. R.: Fourier Transforms in NMR, Optical and Mass Spectrometry; Elsevier, Amsterdam 1990
- 2 Brown, L. S.; Gabrielse, G.: Geonium Theory: Physics of a Single Electron or Ion in a Penning Trap; Rev. Modern Physics 58, 1 (1986) 233-311
- 3 Wanczek, K. P.: Ion Cyclotron Resonance Spectrometry: A Review of Instrumentation and Theory; Dyn. Mass Spectrom. 6 (1981) 14-33
- 4 Guan, S.; Wahl, M. C.; Wood, T. D.; Marshall, A. G.: Enhanced Mass Resolving Power, Sensitivity, and Selectivity in Laser Desorption Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry by Ion Axialisation and Cooling; Anal. Chem. 65, 13 (1993) 1753-1757
- 5 Wanczek, K. P.: ICR Spectrometry - a Review of New Developments in Theory, Instrumentation, and Applications I. 1983-1986; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 95 (1989) 1-38
- 6 Wang, Y.: A Fundamental Study of Magnetical and Electrical Ion Traps; Dissertation, Bremen 1992
- 7 Wang, Y.; Wanczek, K. P.: A New ICR-Cell for Simultaneous Trapping of Positive and Negative Ions; Rev. Sci. Instrum. 64,4 (1993) 883-889
- 8 Malek, R.: Diplomarbeit: Speicherverhalten von Ionen-Cyclotron-Resonanz-Zellen nach Wang; Universität Bremen 1994
- 9 Malek, R.; Wanczek, K. P. : FT-ICR Spectrometry with Simultaneous Trapping of Positive and Negative Ions; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 157/158 (1996) 199-214
- 10 Gorshkov, M. V.; Nikolaev, E. N.: Optimal Cyclotron Radius for High Resolution FT-ICR-Spectrometry; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 125 (1993) 1-8

- 11 Gerz, Ch.; Wilsdorf, D.; Werth, G.: A High Precision Penning Trap Mass Spectrometer; Nucl. Instrum. Methods Phys. Research B47 (1990) 453-461
- 12 Kretzschmar, M.: A Theory of Anharmonic Perturbations in a Penning Trap; Z. Naturforsch A 45 (1990) 965-978
- 13 Jackson, J. D. : Klassische Elektrodynamik, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin 1983
- 14 Bronstein, Semendjajew: Taschenbuch der Mathematik, 23. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun 1987
- 15 Maple V R4, Waterloo Maple Inc. 1996
- 16 Kuhnen, F.; Spieß, I.; Wanczek, K. P.: Theoretical Comparison of Closed and Open ICR Cells; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 167 (1997) 761-769
- 17 Dahl, D. A.: SIMION 3D, Ver. 6.0; Vertrieb: Princeton Electronics 1995
- 18 Naito, Y.; Fujiwara, M.; Inoue, M.: Improvement of the Electric Field in the Cylindrical Trapped-Ion Cell; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 120 (1992) 179-192
- 19 Vartanian, V. H.; Laude, D. A.: Simultaneous Trapping of Positive and Negative Ions Using a Nested Open Ended Trapped Ion Cell in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry; Organic Mass Spectrom. 29,11 (1994) 692-694
- 20 Gabrielse, G.; Haarsma, L. Rolston, S. L.: Open Endcap Penning Traps for High Precision Experiments; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 88 (1989) 319-332
- 21 Vartanian, V. H.; Hadjarab, F.; Laude, D. A.: Open Cell Analog of the Screened Trapped-Ion Cell Using Compensation Electrodes for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 151 (1995) 175-187

- 22 Paul, W. ; Raether, M.: Das elektrische Massenfilter; Z. Physik 140 (1955) 262-273
- 23 Aulbach, B.: Gewöhnliche Differentialgleichungen; Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg 1997
- 24 Watson, G. N.: Theory of Bessel Functions; Cambridge 1962
- 25 a) Fujiwara, M.; Naito, Y.: Simulation for Internal Energy Depositing in SORI Collisional Activation Using Monte Carlo Method; in Karjalainen, E. J. et al. (Hrsg.) Advances in Mass Spectrometry, Vol. 14, Elsevier, Amsterdam 1998  
b) Gauthier, J. W.; Trautman, T. R.; Jacobson, D. B.: Sustained Off-Resonance Irradiation for Collision-Activated Dissociation Involving Fourier Transform Mass Spectrometry. Collision-Activated Dissociation Technique, that Emulates Infrared Multiphoton Dissociation; Anal. Chim. Acta, 246,1 (1991) 211-225
- 26 Engelmoor, P.: Entwicklung einer Ionenfalle mit neuer Elektrodengeometrie für elektrische, magnetische und kombinierte Betriebsweise; Dissertation, Bremen, 1996
- 27 Kofel, P.; Allemann, M.; Kellerhals, H. P.; Wanczek, K. P.: Coupling of Axial and Radial Motions in ICR Cells During Excitation; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 74 (1986) 1-12
- 28 a) Allemann, M.; Kofel, P.; Kellerhals, H. P.; Wanczek, K. P.: Ejection of Low-Mass Charged Particles in High Magnetic Field ICR Spectrometers; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes; 75 (1987) 47-54  
b) Kofel, P.; Allemann, M.; Kellerhals, H.; Wanczek, K. P.: External Generation of Ions in ICR-Spectrometry; Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 65 (1985) 97-103
- 29 Wang, Y.; Wanczek, K. P.: Generation of an Exact Three-Dimensional Quadrupole Electric Field and Superposition of a Homogenous Electric Field Within a Common Closed Boundary with Application to Mass Spectrometry; Z. Chem. Phys. 94 (1993) 2647-2652

- 30 Hübner, K.; Klein, H.; Lichtenberg, Ch.; Marx, G.; Werth, G.: Instabilities of Ion Confinement in a Penning trap; *Europhys. Lett.* 37,7 (1997) 459-463
- 31 Zubarev, R. A.; Kelleher, N. L.; McLafferty, F. W.: Electron Capture Dissociation of Multiply Charged Protein Cations. A Nonergodic Process; *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3265-3266
- 32 Goldstein, H. : *Klassische Mechanik*; 10. korrigierte Auflage, Aula-Verlag, Wiesbaden 1989
- 33 Reichl, L. E.: *The Transition to Chaos In Conservative Classical Systems: Quantum Manifestations*; Institute for Nonlinear Science, Springer Verlag Berlin 1992
- 34 Reichl, L. E.; Zheng, W. M: Field-induced barrier penetration in the quartic potential; *Physical Review A* 29,4 (1984) 2186-2193
- 35 Mathcad 3.0; Mathsoft Inc.
- 36 Byrd, P. F.; Friedman, M. D.: *Elliptical Integrals for Scientists and Engineers*; 2. korrigierte Auflage; *Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen*, Bd. 67; Springer Verlag, Berlin 1971
- 37 Abramowitz, M. ; Stegun, I. : *Handbook of Mathematical Functions*; Dover Publications Inc., New York, 1965
- 38 Paul, M.; Malek, R.; Wang, Y.; Wanczek, K. P. : Pulse Sequences for the Study of Simultaneously Trapped Positive and Negative Ions with ICR-Spectrometry; 41st ASMS Conference on Mass Spectrometry 1993
- 39 Paul, M.: *Dissertation »ICR-Spektrometrische Untersuchung der Ion-Molekül-Reaktionen von Nichtmetallfluoriden«*; Bremen 1992
- 40 Decouzon, M.; Gal, J. F.; Herreros, M.; Maria, P. C.; Murrell, J.; Todd, J. F. J.: On the Use of the Kinetic Method for the Determination of Proton Affinities by Fourier-transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry; *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 10 (1996) 242-245

- 41 Weast, R., C. (ed.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1st Student Edition, CRC Press, Boca Rota, FL 1987
- 42 Hall, D. S.; Gabrielse, G.: Electron Cooling of Protons in a Nested Penning Trap; Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1962-1965
- 43 McDaniel, E. W.: Collision Phenomena in Ionized Gases; New York (Wiley & Sons) 1964

## A 11 Verwendete Symbole

a	Koeffizient bei Approximation des Potentials entlang der z-Achse durch ein Polynom
$A_m$	Koeffizienten für Reihenentwicklungen von Potentialen ohne Spezialisierung
$A_{ij}$	Koeffizienten für quaderförmige Zelle, so unnummeriert, dass alle Koeffizienten von Null verschieden sind
b	Koeffizient bei Approximation des Potentials entlang der z-Achse durch ein Polynom
$\mathbf{B}, \vec{B}$	Magnetfeld
B	z- Komponente bzw. Betrag des Magnetfelds
$B_m$	Koeffizienten der Fourier-Bessel-Entwicklung des Potentials einer geschlossenen rotationssymmetrischen ICR-Zelle, bei Inversionssymmetrie im Koordinatenursprung
c	Koeffizient bei Approximation des Potentials entlang der z-Achse durch ein Polynom
C	Halbe Länge des Innenrings einer offenen zylindrischen Zelle
C	(Integrations-) Konstante in Gl. (3)
$C_m, D_m$	Koeffizienten der Fourier-Bessel-Entwicklung des Potentials einer geschlossenen rotationssymmetrischen ICR-Zelle, bei fehlender Inversionssymmetrie im Koordinatenursprung
D	Detektionselektrode
$\mathbf{E}$	elektrisches Feld
E	Anregungselektrode (Excitation)
E	Energie
$E_o$	Energie in transformierter Hamilton-Funktion
$E_c$	konstantes Glied bei Reihenentwicklung des Feldes um $\zeta$
$E_r$	radiales elektrisches Feld (- $d\Phi/d\rho$ )
$E_z$	axiales elektrisches Feld (- $d\Phi/dz$ )
$E_{ij}, F_{ij}$	Koeffizienten der Reihenentwicklung für eine quaderförmige Zelle, Trappingelektroden auf verschiedenem Potential
$\mathbf{F}$	Kraft

$F_2$	Erzeugende Funktion der kanonischen Transformation in Kapitel 2.3.2.3
H	halbe Gesamtlänge einer offenen zylindrischen Zelle
H	Hamilton-Funktion
$H_o$	transformierte Hamilton-Funktion
$I_0$	modifizierte Besselfunktion erster Art
$J_0, J_1$	Besselfunktionen erster Art
k	Separationskonstante bei Separation von Gleichung (1)
$k_m$	Nullstellen der Besselfunktion $J_0$ dividiert durch den Zellradius R
K	halbe Höhe/Breite einer quaderförmigen Zelle
K	vollständiges elliptisches Integral erster Art, vgl. Gleichung (53)
L	Länge einer ICR-Zelle, quaderförmig oder geschlossen zylindrisch
m	Masse eines Teilchens
$m_o$	kanonische Masse nach Transformation
$O_t$	Restglied bei Taylor-Entwicklung bis zum Grad t
p	Impuls
$p_o$	kanonischer Impuls nach Transformation
P	radius-abhängiger Teil bei Separation von Gleichung (1)
P1	äußere Trappingelektrode
P2	innere Trappingelektrode
Q	Ladung eines Teilchens
r	Radius der inneren Trappingelektrode bei Zelle mit geteilten Trappingelektroden
R	Außenradius einer geschlossenen zylindrischen Zelle
S	winkelabhängiger Teil bei Separation von Gleichung (1)
S	Skalierungskonstante für transformierte Hamilton-Funktion ( $\alpha/2\beta$ )
$s_m$	Nullstellen der Besselfunktion $J_0$
t	Zeit
t	Parameter
$T_{ij}$	Koeffizienten bei (2-Dimensionaler) Taylor-Entwicklung
v	Geschwindigkeit
$V, V_\alpha$	Potentiale auf den Trappingelektroden; Indizes $\alpha$ je nach Bedarf
$V_1$	Potential an der äußeren Trappingelektrode

$V_2$	Potential an der inneren Trappingelektrode
$x, y$	kartesische Koordinaten
$z$	$z$ -Koordinate, in der Regel parallel zum magnetischen Feld
$Z$	axial-abhängiger Teil bei Separation von Gleichung (1)
$\alpha$	Aspektverhältnis der ICR-Zellen
$\alpha$	Abkürzung für Hamilton-Funktion, vgl. Gleichung (41)
$\beta$	Abkürzung für Hamilton-Funktion, vgl. Gleichung (41)
$\gamma_k$	Koeffizient in Gleichung (18)
$\varepsilon_r$	Linearisierungsfaktor des elektrischen Feldes: $\varepsilon_r = d^2\Phi/d\rho^2$
$\varepsilon_z$	Linearisierungsfaktor des elektrischen Feldes: $\varepsilon_z = d^2\Phi/dz^2$
$\rho$	radiale Koordinate bei Zylinderkoordinaten, bei komplexen Koordinaten: $\rho \equiv  r $
$\varphi$	Winkel bei Zylinderkoordinaten
$\Phi$	Potential innerhalb der ICR-Zelle
$\lambda$	Eigenwert, Differentialgleichung für radiale Bewegung der Ionen
$\mu$	Eigenwert, Differentialgleichung für axiale Bewegung der Ionen
$\nu$	Separationskonstante bei Separation von Gleichung (1)
$\omega_c$	ideale Cyclotronfrequenz $\omega_c = QB/m$
$\omega_c'$	effektive Cyclotronfrequenz
$\omega_m'$	Magnetronfrequenz
$\omega_z$	Trappingfrequenz
$\chi$	Quotient $V_2/V_1$