

**Thermodynamik des induzierten  
Desorptionsprozesses in der  
Massenspektrometrie**

**Elektronisches Management wissenschaftlicher Dokumente  
und Modellierung der Prozesse im Plume**

Diplomarbeit im  
Studiengang Diplom-Physik

vorgelegt von  
**Thomas Severiens**  
aus Weener (Ems)

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. Dr. Eberhard R. Hilf  
Zweiter Gutachter: Dr. Wilfried Tuszynski

Oldenburg, 22. 06. 1999

## Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Einleitung</b>                                    | <b>1</b>  |
| <b>1 Experimentelle Grundlagen</b>                   | <b>2</b>  |
| 1.1 Was sind PDMS und MALD-I ?                       | 2         |
| 1.2 Startgeschwindigkeitsmessung                     | 5         |
| 1.3 Größe des Plume                                  | 7         |
| <b>2 Theoretische Grundlagen</b>                     | <b>9</b>  |
| 2.1 Grundgleichungen der Hydrodynamik                | 9         |
| 2.1.1 Grundgleichungen                               | 9         |
| 2.1.1.1 Kontinuitätsgleichung                        | 9         |
| 2.1.1.2 Eulergleichung                               | 10        |
| 2.2 Navier-Stokessche Gleichung                      | 11        |
| 2.3 Stoßfronten                                      | 13        |
| 2.3.1 Was sind Stoßfronten?                          | 13        |
| 2.3.2 Typen von Unstetigkeitsstellen                 | 14        |
| 2.4 Supersonic-Jet-Expansion                         | 17        |
| <b>3 Prozesse im Plume</b>                           | <b>20</b> |
| 3.1 Motivation, Idee                                 | 20        |
| 3.2 Modellierung des Plume                           | 21        |
| 3.3 Clusterbildung während der Expansion             | 25        |
| 3.4 Möglichkeiten einer experimentellen Verifikation | 27        |
| <b>4 Ausblick</b>                                    | <b>31</b> |
| <b>5 Methoden der Literatur-Recherche</b>            | <b>32</b> |
| 5.1 Moderne Methoden der Literatur-Recherche         | 33        |
| 5.1.1 PhysDoc  | 34        |
| 5.1.2 MyMetaMaker                                    | 37        |
| 5.1.3 Web-Upload-Form-Interface WUFI                 | 37        |
| 5.1.4 Professional Homepages                         | 39        |
| 5.1.5 PhysDep und MetaPhys                           | 40        |
| <b>Verwendete Literatur</b>                          | <b>42</b> |
| <b>Danksagung</b>                                    | <b>46</b> |
| <b>Erklärung</b>                                     | <b>47</b> |

**Abbildungsverzeichnis**

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Druckverteilung hinter einer Überschalldüse . . . . .  | 1  |
| 2  | Schematische Darstellung des PDMS und MALD-I Aufbaus . . . . .   | 3  |
| 3  | Schematische Darstellung eines linearen TOF-Aufbaus mit zwei-<br>stufiger Ionen-Beschleunigung . . . . . | 5  |
| 4  | Verdichtungsstoß in einer Strömung um eine Kante . . . . .   | 15 |
| 5  | Schlierenbild einer Supersonic-Jet-Expansion . . . . .   | 17 |
| 6  | Druckverteilung hinter einer Überschalldüse . . . . .  | 22 |
| 7  | Expansion aus einer MALD-I-ähnlichen Düse . . . . .  | 23 |
| 8  | Flugzeitspektrum von Insulin bei variiertem Laserintensität . . . . .                                    | 29 |
| 9  | Flugzeitänderung als Funktion der Laserintensität . . . . .  | 30 |
| 10 | Aufteilung des Dokumentenraumes . . . . .  | 33 |
| 11 | Funktionsschema von WUFI . . . . .   | 38 |

# Einleitung

DER WEG IST DAS ZIEL

LAO-DSE

Für die Time-of-Flight Massenspektrometrie hat Lao-dse sicherlich eine besondere Bedeutung. In den ersten vier Kapiteln dieser Arbeit wird die Idee einer erweiterten Modellierung der Desorptions-Massenspektrometrie vorgestellt. Diese versucht zu beschreiben, was die Analyt-Teilchen auf dem Weg von der Probe zum Detektor erfahren. Vorgestellt wird eine hydrodynamische Modellierung des Desorptionsprozesses als Überschall-Expansion. Es werden erste Indizien, die für diese Modellierung sprechen, vorgestellt. Gleichzeitig werden auch die Grenzen des Modells aufgezeigt, insbesondere durch den Vergleich von PDMS mit MALD-IMS.

Kapitel fünf beschreibt moderne Entwicklungen des Fachinformations-Managements, motiviert u.a. durch die besonderen Probleme der Literatur-Recherche für diese Arbeit. Hier interessiert nicht der Weg hin zu einer Information, dieser sollte einfach, vollständig und zuverlässig sein. Ziel ist vielmehr die Information selbst.

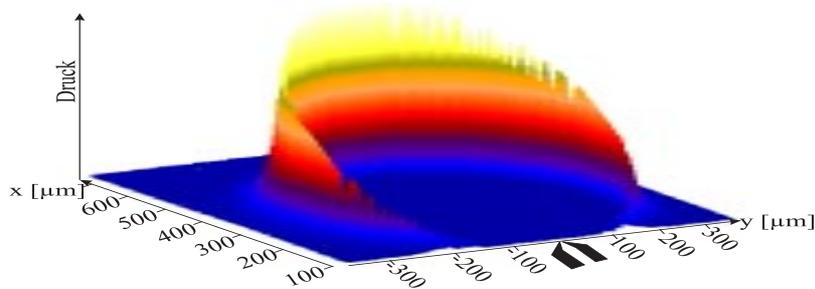


Abbildung 1: Druckverteilung hinter einer Überschalldüse: Zu erkennen sind die relativ äquibare „Zone of Silence“ und die extreme Dichtezunahme in der Schockwelle. Schlecht zu erkennen ist der Druckabfall direkt hinter der Düse. Die „zackige“ Struktur der Stoßwelle ist ein Artefakt der Berechnungsmethode aus Kapitel 3.2 — die physikalische Druckverteilung ist die glatte Einhüllende.

# 1 Experimentelle Grundlagen: Desorptionsmassenspektrometrie

## 1.1 Was sind PDMS und MALD-I ?

Seit der Erfindung der  $^{252}_{98}\text{Cf}$ -PDMS (Plasma-Desorptions-Massen-Spektrometrie) [50] im Jahre 1974 wird diese Methode vielfach verwendet, um große ( $m/z \gg 1.000$  Dalton) Biomoleküle zu untersuchen. Seit 1988 bietet die verwandte MALD-I MS (Matrix-unterstützte Laser-Desorptions-Ionisations Massen-Spektrometrie) [30] sogar einen Weg, thermisch und energetisch empfindliche, große ( $m/z$  bis in die Größenordnung von  $10^5$  Dalton) Biomoleküle zu untersuchen.

Das Besondere an den beiden Verfahren PDMS und MALD-I ist, daß die zu untersuchenden Moleküle in einer festen Probe in die Meßapparatur gegeben werden. Ziel ist es, die sehr empfindlichen großen Moleküle schonend direkt von der festen in die Gasphase zu desorbieren. Dabei sollen die Moleküle weder thermisch zerstört werden noch miteinander verkleben (genauer: Oligomere bilden); also möglichst als einfach geladene, intakte Ionen in die Gasphase übergehen, um anschließend beschleunigt und nach ihrer Masse sortiert nachgewiesen zu werden.

Um die Moleküle zum Übergang in die Gasphase anzuregen, wird Energie räumlich und zeitlich punktuell in der Meßprobe deponiert. Bei der PDMS wird diese Energie durch Beschuß mit einem hochenergetischen Primär-Ion, im Falle der MALD-I mit einem besonders intensiven kurzen Laser-Puls übertragen.

Als Quelle der hochenergetischen Primär-Ionen ( $\approx \text{MeV}$  pro Nukleon) wird bei der PDMS meist ein  $^{252}_{98}\text{Cf}$ -Präparat verwendet. Das  $^{252}_{98}\text{Cf}$  [41],[39] spaltet sich zu einem geringen Teil ( $\approx 3\%$ ) spontan. Der Rest zerfällt unter Emission eines Alpha-Teilchens in  $^{248}_{96}\text{Cm}$ , das sich seinerseits mit relativ großer Wahrscheinlichkeit spontan spaltet. Der Rest zerfällt abermals unter Abgabe eines Alpha-Teilchens zu  $^{244}_{94}\text{Pu}$ , das sich wiederum mit großer Wahrscheinlichkeit spontan spaltet. Wesentlich ist, daß  $^{252}_{98}\text{Cf}$  einerseits mit 2,645 Jahren eine Halbwertszeit hat, die einen kommerziellen Vertrieb ermöglicht, andererseits die Zerfallsreihe mit relativ großer Wahrscheinlichkeit einen spontanen Zerfall enthält. Bei einem spontanen Zerfall verlassen die beiden Spaltfragmente wegen der Impulserhaltung die Ionenquelle in entgegengesetzter Richtung. Bei meßtechnisch verwendbaren Spaltungen fliegt ein Fragment durch die zu vermessende Probe (siehe Abbildung 2), während das andere Fragment einen Meßimpuls im Start-Detektor auslöst. Als Start- und Stopp-Detektor verwendet man entweder einen entsprechend präparierten Photomultiplier oder, was moderner ist, eine Multi-Channel-Plate MCP, die wesentlich kürzere Totzeiten hat, somit mehr Messungen pro Zeit erlaubt.

Idealerweise wird die Versuchsgeometrie so gewählt, daß sich die Ionenquelle genau in der Mitte zwischen Start-Detektor und Meßprobe befindet. Somit registriert

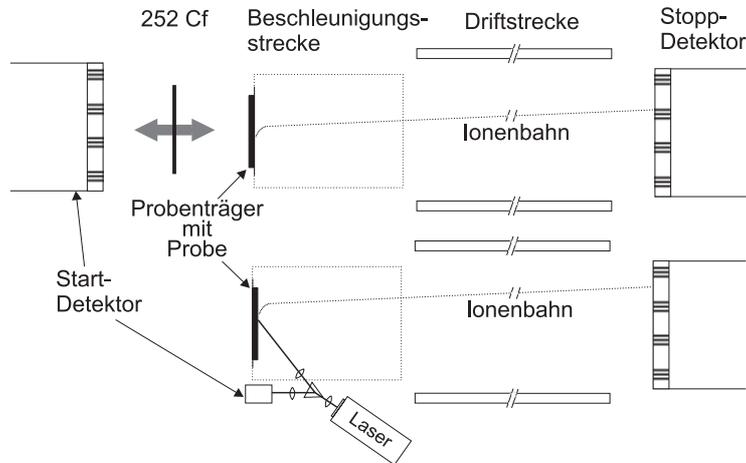


Abbildung 2: Schematische Darstellung des PDMS-Aufbaus im oberen Teil und des MALDI-Aufbaus im unteren Teil.

der Start-Detektor genau den Zeitpunkt, zu dem ein kleiner Teil der kinetischen Energie des komplementären Spaltfragmentes in der Meßprobe deponiert wird. Der genaue Mechanismus des Phasenüberganges wird seither in mannigfaltigen Modellen zu erklären versucht (zusammengefaßt u.a. in [27], [52]). Molekulardynamik-Rechnungen [6] zeigen, daß bei der PDMS Oberflächenwellen abseits des Primär-Ionen-Durchschlag-Kanales die großen Moleküle regelrecht von der Probenoberfläche „schütteln“. Die so in die Gasphase gelangten Moleküle werden in der Gaswolke, die dem Primär-Ionen-Durchschlags-Kanal entströmt, zu einem sehr kleinen Teil ionisiert und anschließend in dem anliegenden elektrischen Feld beschleunigt.

Für die mittlere Geschwindigkeit  $v$  der Ionen am Ende der Beschleunigungsstrecke gilt

$$v = \sqrt{\frac{2zU}{m}} \quad , \quad (1)$$

wobei für die Flugzeit  $t$  der Ionen durch die feldfreie Driftstrecke der TOF-Apparatur (time-of-flight) gilt

$$t = \ell \cdot \sqrt{\frac{m}{2zU}} \quad , \quad (2)$$

mit  $\ell$  der Länge der *Driftstrecke* – die Länge der Beschleunigungsstrecke ist in dieser Gleichung als insgesamt vernachlässigbar angenommen –  $m$  der *Masse* und  $z$  der *Ladung* des Ions, das auf der Beschleunigungsstrecke die *Beschleunigungsspannung*  $U$  durchlaufen hat. Eine Berechnung der Gesamtflugzeit folgt in Kapitel 1.2. Unterscheid- und identifizierbar sind die Ionen letztlich durch die

$\sqrt{m/z}$ -Aufspaltung.

So vorteilhaft und einfach das PDMS-Verfahren in der Praxis ist, so hat es doch entscheidende Einschränkungen: Einerseits führt die statistische Verteilung der Energiedepositions-Orte in der Probe nicht zu einer optimalen Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Probe, andererseits erlaubt es die PDMS in Kombination mit TOF-MS, große Moleküle zu untersuchen, diese sind aber bei einer maximalen Masse von (in der Größenordnung) 10.000 Dalton regelrechte „Leichtgewichte“ unter den Biomolekülen. Als Energiequelle, die eine gezielte Verteilung der Energie auf der Probenoberfläche erlaubt, liegt daher die optische Anregung mit Laserlicht nahe (LDMS). Jedoch ist der Wirkungsgrad der Anregung recht schlecht, da die Analyt-Moleküle das verwendete Licht möglichst nicht absorbieren dürfen (sonst würden sie thermisch zerstört), somit in der Probe zuwenig Energie deponiert wird, als das sich effektiv Oberflächenwellen bilden könnten, entsprechend zur PDMS. Während bei resonanter Anregung ein Teil der Energie in Photodissoziationskanäle fließt, wäre bei nicht-resonanter Anregung die notwendige Energiedichte um eine Desorption herbeizuführen im Bereich der Plasma-Erzeugung, was aber eine Zerstörung großer Moleküle verursachen würde (Ablation).

Der Durchbruch der LDMS kam 1991 [24], als Franz Hillenkamp und Michael Karas bei der Probenpräparation die Analyt-Moleküle mit einer großen Konzentration (100:1 bis 50.000:1) kleiner, gut absorbierender „Matrix-Moleküle“ mischten (MALD-I MS). Die Matrix-Moleküle sorgen schon in der festen oder auch flüssigen Probe für eine Vereinzelnung der Analyt-Moleküle, was im Experiment eine drastische Reduzierung der beobachteten Dimere (und höherer Oligomere) im Gegensatz zur Matrix-freien LDMS zur Folge hat. Außerdem kann man die verwendete Laserlicht-Wellenlänge so wählen, daß die Energie resonant von den Matrix-Molekülen absorbiert wird, bei entsprechender Auswahl der Matrix jedoch nicht von den Analyt-Molekülen [4].

Modelliert wird die zerstörungsfreie Anregung der Analyt-Moleküle weitestgehend durch das „Bottleneck Model“ [53], [52]. Danach regt das Laserlicht nur die Matrix, nicht die Analyt-Moleküle an, die nur schwach über Van-der-Waals-Kräfte an die Matrix-Moleküle gebunden sind. Die Bindungen zwischen Matrix und Analyt reißen durch Oberflächenwellen sehr schnell ab, noch bevor viel Energie auf das Analyt-Molekül übertragen werden kann. Somit werden weitestgehend kalte Analyt-Moleküle desorbiert.

## 1.2 Startgeschwindigkeitsmessung bei der Desorptionsmassenspektrometrie

Der größte Fortschritt der letzten Jahre in dem Bestreben, die Massenauflösung der MALD-I MS immer weiter zu verbessern, ist sicherlich die *Delayed Extraction* (DE) [16]. Bei der DE können sich die der Probe entströmenden Teilchen zunächst ungestört ausbreiten, bevor dann nach einer Verzögerungszeit  $\tau$  ein elektrisches Feld angelegt wird, welches die Ionen beschleunigt (DE-TOF).

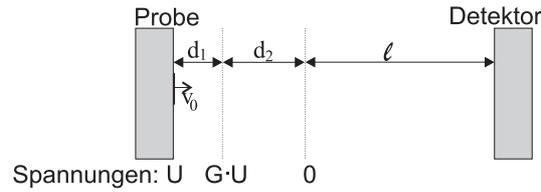


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines linearen TOF-Aufbaus mit zweistufiger Ionen-Beschleunigung, wie für die beschriebene DE verwendet. Eingezeichnet sind außerdem die anliegenden Spannungen. Es gilt  $G < 1$ . Abbildung nach [28].

Die interessanteste neuere Anwendung der DE im Sinne dieser Arbeit ist die Bestimmung der mittleren axialen Startgeschwindigkeit  $v_0$  eines Teilchens bei der MALD-I [28]. Die Gesamtflugzeit  $t$  eines Teilchens in einem linearen DE-TOF-Aufbau gemäß Abbildung 3 setzt sich dabei aus den Flugzeiten  $\tau + t_1$  und  $t_2$  durch die beiden Beschleunigungsstrecken  $d_1$  und  $d_2$  sowie der Flugzeit  $t_3$  durch die Driftstrecke der Länge  $\ell$  zusammen. Für die einzelnen Flugzeiten gilt dabei

$$t_1 + t_2 = \frac{\sqrt{2m}}{z} \left( \frac{\sqrt{T_1} - \sqrt{T_0}}{(1-G)U/d_1} + \frac{\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}}{GU/d_2} \right) \quad (3)$$

$$t_3 = \ell \sqrt{\frac{m}{2T_2}} \quad .$$

Dabei ist  $U$  die Gesamt-Beschleunigungsspannung und  $GU$  der Anteil am ersten Gitter. Wesentlich ist, daß bei der DE für die kinetischen Energien gilt  $T_0 \neq 0$ ,  $T_1 \neq z(1-G)U$  und entsprechend  $T_2 \neq zU$ . Für  $T_1$  und  $T_2$  ist die Abweichung gegeben durch  $mv_0^2/2 - xz(1-G)U/d_1$ , wobei  $z$  die Strecke ist, die das Teilchen während der Verzögerungszeit  $\tau$  feldfrei driftet, also bevor das Beschleunigungsfeld im ersten Beschleunigungsabschnitt eingeschaltet wird. Für  $T_0$  gilt folglich  $mv_0^2/2$ .

Setzt man dies alles in Gleichung (3) ein, wobei gilt  $t^* := t - \tau = t_1 + t_2 + t_3 - \tau$  und sortiert den entstehenden sehr langen Ausdruck um, so erhält man

$$t^* = \left( \ell_e + \frac{v_0 \tau}{2d_1} h \right) \left( \frac{m}{2zU} \right)^{1/2} - \frac{d_1 v_0 m}{(1-G)zU} - h \left( \frac{v_0^2}{2(1-G)} \right) \left( \frac{m}{2zU} \right)^{3/2}, \quad (4)$$

wobei  $\ell_e$ , eine Art effektiver Länge der Apparatur ist, und  $h$  nur von der Geometrie des Meßaufbaus und der Aufteilung der Bescheinigungsspannung  $U$  auf die beiden Beschleunigungsstrecken, also von  $G$  abhängt

$$\begin{aligned} \ell_e &= \ell + \frac{2d_2}{1 + (1-G)^{1/2}} + \frac{2d_1}{(1-G)^{1/2}} \\ h &= (1-G)\ell + \frac{2(1-G)^{1/2}d_2}{1 + (1-G)^{1/2}} - \frac{2d_1}{(1-G)^{1/2}}. \end{aligned}$$

Ableitung von Gleichung (4) nach der Verzögerungszeit  $\tau$  ergibt in erster, für die verfügbare Meßgenauigkeit vollkommen ausreichender Näherung

$$t^{*-1} \frac{dt^*}{d\tau} \approx \frac{hv_0}{2d_1 \ell_e}. \quad (5)$$

Die linke Seite dieser Gleichung beschreibt die Änderung der Flugzeit als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$ . Die Flugzeit  $t^*$  beginnt mit dem Einschalten der Beschleunigungsspannung. Beachtet werden sollte, daß Gleichung (5) nur für  $t \gg \tau$  und  $T_2 \gg T_0$ , also  $U \gg 0$  bzw.  $U \ll 0$  gilt. Insbesondere setzt diese Modellierung voraus, daß sich die expandierende Teilchenwolke zum Zeitpunkt  $\tau$  hinreichend verdünnt hat, so daß die Teilchen nach Einschalten der Extraktionsspannung  $GU$  nicht mehr wesentlich durch Kollisionen untereinander abgebremst werden.

Messungen [28] zeigen, daß die Startgeschwindigkeit von MALD-I Analyt-Molekülen bei 300 bis 550 m/s liegt und fast ausschließlich von der verwendeten Matrix abhängt. Die Matrix-Ionen sind etwas (15-40%) schneller, kleine Analyt-Teilchen „schwimmen“ regelrecht mit den Matrix-Teilchen mit. Insbesondere ist die Startgeschwindigkeit unabhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lasers. Die Tatsache, daß die Startgeschwindigkeit unabhängig von der deponierten Energie ist, sondern lediglich vom Matrixmaterial abhängt, deutet bereits auf einen explosionsgetriebenen Desorptionsprozeß hin, bei dem die Schallgeschwindigkeit des Matrixmaterials die bestimmende Größe für die Geschwindigkeit der Desorption ist und die Energiedeposition nur die Menge desorbierten Materials bestimmt.

Mit der DE steht damit ein nutzbares Werkzeug zur Verfügung, um  $v_0$  zu messen. Damit wird die jahrelange Spekulation über diesen Wert wohl beendet sein, der in der Literatur vor 1996 mit einer sehr großen Bandbreite angegeben wird und meist theoretischen Rechnungen entstammt: ([54], S. 2392) nennt Werte zwischen 250 und 1140 m/s, während ([18], S. 582) mit Werten zwischen 710 und 910 m/s (je nach Ionenladung) schon eine vermeintliche Genauigkeit suggeriert.

### 1.3 Größe des Plume

*Plume* (nach dem französischen Wort *plumet* für Hutfeder) bezeichnet ursprünglich in der Geologie einen Aufstrom von Gestein, der heißer also leichter ist als der umliegende Erdmantel, in etwa 100 km Tiefe zu einigen Prozent aufschmilzt und somit vulkanische Eruptionen verursachen kann ([43], S. 16). Der Begriff wurde anschließend u.a. auf den induzierten Desorptionsprozeß übertragen. Hier bezeichnet man als Plume jenen Bereich der Gasphase, in dem sich die aus der Probe herausgelösten Teilchen in relativ großer Dichte aufhalten, bevor sie schließlich entweder auf die Probe zurückfallen oder sich im Vakuum von Beschleunigungs- und Driftstrecke (siehe auch Abbildung 2) verdünnen.

Rechnungen und Messungen der Teilchendichte im MALD-I-Plume zeigen, daß es sich hier um ein relativ dichtes Gas handelt. Vertes gibt Werte in der Größenordnung von  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  als maximale Plumedichte an [54]. Die Plumedichte hängt dabei wesentlich von der deponierten Laser-Energie, also der Strahlungsdichte ab. Der Teilchenfluß von der Oberfläche in den Plume wächst linear mit der Strahlendichte, erreicht allerdings bei sehr starker Bestrahlung eine Sättigung ([54], S. 2392). Der Durchmesser des MALD-I-Plumes dürfte in der Größenordnung des Durchmessers des Laser-Fokus liegen, also beispielsweise  $100 \mu\text{m}$  [32].

Der Durchmesser des PDMS-Plumes hingegen ist deutlich kleiner. Tombrello berichtet anhand phänomenologischer Rechnungen „The holes ... have radii between 20 and 1000 Å...“ [49]. In den GSI-Nachrichten 6/96 sind Oberflächen abgebildet, die Durchschuß-Kanäle von MeV-Ionen zeigen. Der Durchmesser der geschädigten Bereiche in der Gitterstruktur (einfacher Spur genannt) liegt zwischen 10 und 100 nm [55]. Allerdings zeigen Molekulardynamik-Rechnungen [6], daß die Analyt-Teilchen insbesondere in einem engen Bereich um die heiße Spur intakt desorbiert werden, so daß wir den tatsächlichen PDMS-Plume-Durchmesser größer annehmen können, als die primäre Spur. Diese Annahme wird u.a. durch Contact Mode Scanning Force Microscopy Aufnahmen von bestrahlten Oberflächen bestätigt [19]. Auch zeigt der Artikel aus den GSI-Nachrichten Abbildungen von Oberflächen, die rund um die eigentliche Spur eine Art Krater zeigen. Der Durchmesser dieser Krater ist bis zu  $5 \mu\text{m}$  groß.

Der Durchmesser der Spur hängt insbesondere von der spezifischen Energie des Primär-Ions (Projektile) und vom beschossenen Material (Target) ab. Je nach Energie des Primär-Ions dominieren zwei verschiedene Prozesse die Wechselwirkung des Projektils mit dem Target. Das *nukleare Abbremsen* des Projektils erreicht „ein Maximum bei etwa 1 keV pro Nukleon“ Energie des ([55], S. 13) des Projektils. Beim nuklearen Abbremsen führen elastische Stöße des Projektils direkt mit den Target-Atomen zu einer Zerstörung der Gitterstruktur. Im Target resultieren hieraus entweder einzelne Defektcluster oder lange amorphe Bereiche [49]. „Bei Ionenenergien oberhalb von 100 keV überwiegt die Wechselwirkung mit den

Elektronen der Targetatome“ ([55], S. 14). Folglich nennt man diesen Prozeß *elektronisches Abbremsen*. Bei Ionenenergien von etwa 1 MeV hat diese Wechselwirkung ihr Maximum. Die somit in der Spur freiwerdenden Elektronen verbreiten sich in Kaskaden im Gitter, wo es entweder zu Coulomb- oder zu thermischen Explosionen kommt. Man unterscheidet in der Literatur oftmals zwischen dem *Infratrack*, als dem Bereich, der direkt Kontakt mit dem Projektil hat, und dem *Ultratrack*, jenem Bereich, der nur indirekt geschädigt wird. Kammer schätzt die vom Projektil deponierte Energie auf  $10\text{eV}/\text{Å}$  ([29], S. 15). Die hieraus resultierende  $\delta$ -Elektronendichte erfordert deren Betrachtung als gekoppeltes Vielteilchensystem. Kammer nähert die Beschreibung im wesentlichen durch ein expandierendes Elektronenplasma [29]. Dieser Plasma kühlt allerdings sehr schnell ( $10^{-10}$  s [55]) wieder ab und hinterläßt eine amorphe Spur.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundgleichungen der Hydrodynamik

Die Hydrodynamik ist eine *makroskopische* Theorie der Bewegung von Flüssigkeiten. Makroskopisch heißt hier insbesondere auch, daß nur die Dynamik von Mittelwerten dynamischer Größen über Gebiete, die sehr groß sind gegenüber dem Molekülabstand, behandelt wird. „Die Flüssigkeit wird als ein Kontinuum angesehen, d.h. als ein von Masse stetig gefüllter Raum“ ([20], S. 1). Mit Flüssigkeiten sollen im folgenden immer auch Gase gemeint sein, deren Teilchendichte hinreichend groß ist. Die Theorie der Gase geringerer Dichte ist die Gaskinetik.

Im folgenden benutzen wir das natürliche Einheitensystem.  $\partial_{pp}^s \varrho$  ist die zweite partielle Ableitung von  $\varrho$  nach  $p$  bei konstantem  $s$ .

#### 2.1.1 Grundgleichungen (nach Landau [34])

In Kapitel 3 werden die Prozesse im Plume wesentlich aufgrund empirischer Windkanalgleichungen modelliert. Um die dort Verwendung findenden Gleichungen plausibilisieren zu können, ist zuvor die Herleitung einiger hydrodynamischer Grundlagen unerlässlich.

**2.1.1.1 Kontinuitätsgleichung** Sei  $\varrho$  die Dichte der Flüssigkeit. Dann gilt für die Masse  $m$  in einem Volumenelement  $V_0$

$$m = \int_{V_0} dV \varrho \quad .$$

Durch die Oberfläche fließe pro Zeiteinheit die Flüssigkeitsmenge

$$\oint_{\partial V_0} d\underline{f} \varrho \underline{v} \quad , \text{ wobei } d\underline{f} \text{ parallel zur äußeren Normalen ist,}$$

aus  $V_0$  heraus. Also gilt wegen der Massenerhaltung

$$\oint_{\partial V_0} d\underline{f} \varrho \underline{v} = -\partial_t \int_{V_0} dV \varrho \quad .$$

Das Oberflächenintegral läßt sich nun nach dem Gaußschen Satz als Volumenintegral schreiben. Da die in  $V_0$  enthaltene Masse erhalten bleiben soll, folgt sofort

$$\int dV [\partial_t \varrho + \operatorname{div}(\varrho \underline{v})] = 0 \quad .$$

Dies soll natürlich für jedes beliebige Volumenelement  $dV$  gelten; folglich muß schon der Integrand gleich Null sein

$$\partial_t \varrho + \operatorname{div}(\varrho \underline{v}) = 0 \quad . \quad (6)$$

Gleichung (6) ist die *Kontinuitätsgleichung*, die nichts anderes besagt, als daß sich die Masse in einem Volumenelement nur dadurch ändert, daß Masse durch die Oberfläche hinein- bzw. herausfließt. Die Gleichung beschreibt also die Massenerhaltung in der Hydrodynamik vollkommen analog zur Ladungserhaltung in der Elektrodynamik ([26], S. 36 ff.).

**2.1.1.2 Eulergleichung** Gegeben sei wieder ein Volumenelement  $dV$ . Man betrachtet jetzt die Gesamtheit der auf  $dV$  wirkenden Kräfte. Diese ist gerade das Integral des auf die Oberfläche von  $dV$  wirkenden Druckes, also

$$- \oint_{\partial V_0} d\underline{f} p = - \int_{V_0} dV \operatorname{grad} p \quad .$$

Es wirkt also auf jedes Volumenelement  $dV$  in der Flüssigkeit die Kraft  $-\operatorname{grad} p$ . Nach Newton kann man die Kraft als

$$\varrho d_t \underline{v} = -\operatorname{grad} p \quad (7)$$

schreiben, weil  $\varrho$  die Masse pro Volumenelement  $dV$  ist.

Bleibt noch die Transformation von den mitbewegten auf die ortsfesten Koordinaten, was hier aber nicht explizit vorgerechnet werden soll, und in der Literatur unter dem Stichwort der *substanziellen Ableitung* zu finden ist. Es ergibt sich

$$d_t \underline{v} = \partial_t \underline{v} + (\underline{v} \nabla) \underline{v} \quad .$$

Setzt man dies in die Beziehung (7) ein, so findet man

$$\partial_t \underline{v} + (\underline{v} \nabla) \underline{v} = -\frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} p \quad . \quad (8)$$

Diese nicht-lineare Bewegungsgleichung ist die *Eulergleichung*. In der gegebenen Form ist diese allerdings auf ideale Flüssigkeiten beschränkt, also nicht auf Vorgänge anwendbar, bei denen Reibung oder Wärmeleitung eine Rolle spielen. Während die Kontinuitätsgleichung die Massenerhaltung in der Hydrodynamik wiedergibt, leistet die Eulergleichung entsprechendes für die Impulserhaltung.

## 2.2 Navier-Stokessche Gleichung

Betrachtet man allgemeiner Prozesse mit Energiedissipation, in denen also Reibung oder Wärmeleitung eine thermodynamische Irreversibilität des Prozesses bewirken, so muß man in die Bewegungsgleichungen der idealen Flüssigkeit zusätzliche Terme einfügen. Die so erweiterte Eulergleichung ist die Navier-Stokessche Gleichung. Vor der eigentlichen Herleitung der Navier-Stokesschen Gleichung, zunächst ein kurzer Ausflug zur Berechnung des Impulsstromes, um anschließend das eigentliche Ziel um so eleganter ansteuern zu können.

Der Impuls pro Volumeneinheit ist  $\varrho v$ . Dann ist die Änderungsgeschwindigkeit des Impulses gegeben durch

$$\partial_t(\varrho v_i) = \varrho \cdot \partial_t v_i + \partial_t \varrho \cdot v_i \quad , \quad (9)$$

wobei die Indizes  $i, k, \dots$  über die drei Richtungskomponenten laufen. Die Kontinuitätsgleichung (6) in dieser Tensorschreibweise lautet

$$\partial_t \varrho = -\partial_{x_k}(\varrho v_k) \quad . \quad (10)$$

Entsprechend lautet die Eulergleichung (8)

$$\partial_t v_i = -v_k \cdot \partial_{x_k} v_i - \frac{1}{\varrho} \cdot \partial_{x_i} p \quad . \quad (11)$$

Wenn man jetzt die Kontinuitäts- und die Eulergleichung in die Definition der Impulsänderung (9) einsetzt, so erhält man

$$\partial_t(\varrho v_i) = -\varrho \cdot v_k \cdot \partial_{x_k} v_i - \partial_{x_i} p - v_i \cdot \partial_{x_k}(\varrho v_k) = -\partial_{x_i} p - \partial_{x_k}(\varrho \cdot v_i \cdot v_k) \quad . \quad (12)$$

Definiert man jetzt noch den offensichtlich symmetrischen Tensor  $\Pi_{ik}$  als

$$\Pi_{ik} := p\delta_{ik} + \varrho v_i v_k \quad , \quad (13)$$

so findet man schließlich

$$\partial_t(\varrho v_i) = -\partial_{x_k} \Pi_{ik} \quad . \quad (14)$$

Dies besagt, daß die Impulsänderung im gegebenen Volumenelement  $V$  gerade durch den senkrecht durch die Oberfläche  $\partial V$  aus  $V$  herausfließenden Impulsstrom gegeben ist. Somit entspricht Gleichung (14) also der Eulergleichung (8).  $\Pi_{ik}$  ist der Tensor der reversiblen Impulsstromdichte.

Der irreversible, „zähe“ Impulstransport wird durch einen zusätzlichen Term  $\sigma'_{ik}$ , dem *zähen Spannungstensor*, in Definition (13) eingebracht. Es gilt also

$$\Pi_{ik} := p\delta_{ik} + \varrho v_i v_k - \sigma'_{ik} \quad , \quad (15)$$

wobei der Tensor

$$\sigma_{ik} := -p\delta_{ik} + \sigma'_{ik} \quad (16)$$

*Spannungstensor* heißt. Die allgemeine Gestalt von  $\sigma'_{ik}$  für isotrope Flüssigkeiten läßt sich leicht herleiten, wenn man sich klar macht, daß innere Reibung nur dann auftritt, wenn sich die Volumenelemente mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Man nimmt in erster Näherung an, daß der Impulsübertrag zwischen den Volumenelementen nur von der ersten Ableitung  $\partial_{x_k} v_i$  abhängt. Da für eine konstant fließende Flüssigkeit, also  $\underline{v} = \text{const}$ ,  $\sigma'_{ik}$  verschwinden soll, müssen also alle Terme in  $\sigma'_{ik}$  von  $\partial_{x_k} v_i$  abhängen. Weiterhin soll  $\sigma'_{ik}$  auch bei einer gleichförmigen Rotation verschwinden, entsprechend muß also  $\sigma'_{ik}$  die Linearkombinationen  $\partial_{x_k} v_i + \partial_{x_i} v_k$  enthalten. Die allgemeinste Form eines Tensors zweiter Stufe, der allen obigen Bedingungen genügt, ist nach Landau und Lifschitz ([34], S. 58)

$$\sigma'_{ik} = \eta \left( \partial_{x_k} v_i + \partial_{x_i} v_k - \frac{2}{3} \delta_{ik} \partial_{x_l} v_l \right) + \zeta \delta_{ik} \partial_{x_l} v_l \quad . \quad (17)$$

Dank der vorausgesetzten Isotropie der Flüssigkeit sind  $\eta$  und  $\zeta$  skalare Größen, *Zähigkeitskoeffizienten* genannt. Addiert man jetzt die Ortsabhängigkeit des zähen Spannungstensors zur rechten Seite der Eulergleichung (8), so ergibt sich die allgemeine Form der Bewegungsgleichung für eine zähe Flüssigkeit

$$\begin{aligned} \rho (\partial_t v_i + v_k \partial_{x_k} v_i) = & \quad (18) \\ -\partial_{x_i} p + \partial_{x_k} \left\{ \eta \left( \partial_{x_k} v_i + \partial_{x_i} v_k - \frac{2}{3} \delta_{ik} \partial_{x_l} v_l \right) \right\} + \partial_{x_i} (\zeta \partial_{x_l} v_l) \quad . \end{aligned}$$

Nimmt man  $\eta$  und  $\zeta$  als ortsunabhängig, also insbesondere unabhängig von Druck und Temperatur an, dann vereinfacht sich Gleichung (18) und läßt sich schreiben als

$$\rho [\partial_t \underline{v} + (\underline{v} \nabla) \underline{v}] = -\text{grad } p + \eta \Delta \underline{v} + \left( \zeta + \frac{\eta}{3} \right) \text{grad div } \underline{v} \quad . \quad (19)$$

Dies ist die *Navier-Stockes*-sche Gleichung, die Eulergleichung für kompressible Flüssigkeiten mit Energiedissipation.

## 2.3 Stoßfronten<sup>1</sup>

### 2.3.1 Was sind Stoßfronten?

Bisher haben wir alle hydrodynamischen Größen als stetig angenommen. Wenn wir jedoch Gasströmungen betrachten, die sich genauso schnell oder schneller als der Schall in der Gasströmung bewegen, so haben diese Eigenschaften, die sie grundsätzlich von Unterschall-Strömungen unterscheiden. Gase verhalten sich bei diesen Geschwindigkeiten, wie sehr zähe Flüssigkeiten. „Die kinetische Zähigkeit eines Gases ist . . . von der Größenordnung des Produktes der freien Weglänge  $l$  der Moleküle mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit“ ([34], S. 402).

Die unterschiedlichen Charakteristiken von Unter- und Überschallströmungen werden deutlich, wenn wir uns die Ausbreitung einer kleinen Störung in der Strömung verdeutlichen: Die Information über die Störung kann sich nur mit der Schallgeschwindigkeit  $c$  ausbreiten. Bei Unterschallströmungen  $\frac{v}{c} < 1$ , mit  $v$  der Geschwindigkeit des Gases, kann sich die Information über die Störung in alle Richtungen ausbreiten, am langsamsten entgegen der Gasströmungsrichtung mit  $c - v > 0$ .  $\frac{v}{c}$  ist die sogenannte *Machzahl*  $M$ ,  $c$  ist die Informationsgeschwindigkeit, hier also die Schallgeschwindigkeit. Im Gegensatz dazu kann sich die Information bei einer Überschallströmung mit  $M > 1$  nur innerhalb eines Kegels (Mach-Kegel genannt) parallel zur Gasströmung ausbreiten. Dies bedeutet insbesondere, daß die nachströmenden Gasteilchen quasi „taub“ auf die Störung treffen. Hierdurch treten in Überschallströmungen Unstetigkeitsflächen auf, die im folgenden charakterisiert werden sollen.

Die Massenerhaltung wird gewährleistet durch die Voraussetzung, daß der Massenstrom vor und hinter der Unstetigkeitsfläche gleich sein soll. Im folgenden soll die Normale der Unstetigkeitsfläche in  $x$ -Richtung zeigen. Der Index 1 soll die Größen auf der einen, der Index 2 jene auf der anderen Seite der Unstetigkeitsfläche bezeichnen.

Im folgenden benutzen wir zur Vereinfachung die Schreibweise

$$[\rho v_x] := \rho_1 v_{1x} - \rho_2 v_{2x} \quad . \quad (20)$$

„Die eckige Klammer steht also für die Differenz des Ausdruckes in der Klammer genommen zu beiden Seiten der Unstetigkeitsfläche“ ([20], S. 207).

Damit gilt für den Massenstrom  $j_x := \rho v_x$  durch die Unstetigkeitsfläche hindurch

$$[\rho v_x] = 0 \quad . \quad (21)$$

---

<sup>1</sup>Unter „Stoßfront“ wollen wir im folgenden nur die Unstetigkeitsfläche selbst, speziell Dekompressionsstoßfronten (wie in 2.3.2 erläutert) ohne die nachfolgende Gasströmung verstehen. In der Literatur ist keine einheitliche Definition feststellbar.

Die Erhaltung des Energiestromes ist gegeben durch

$$[\varrho v_x (\frac{1}{2} \underline{v}^2 + w)] = 0 \quad , \quad (22)$$

mit  $w$  als der spezifischen Enthalpie. Die Tatsache, daß in dieser Gleichung die spezifische Enthalpie  $w$  und nicht einfach die spezifische innere Energie  $\varepsilon$  steht hat eine einfache physikalische Bedeutung.  $w = \varepsilon + p/\varrho$  enthält nicht nur die transportierte innere und kinethische Energie, sondern auch die Volumenarbeit, die von den Kräften, also dem Druck  $p$  an der Flüssigkeit geleistet wird.

Schreiben wir Definition (13) in vektorieller Form

$$\underline{\Pi} \cdot \underline{n} = p\underline{n} + \varrho \underline{v}(\underline{v} \cdot \underline{n}) \quad ,$$

wobei  $\underline{n}$  der Einheitsvektor auf  $\partial \underline{v}$  ist, so sehen wir, daß dank der Koordinatenwahl  $\underline{n} = \underline{e}_x$  die Impulserhaltung an der Unstetigkeitsfläche in x-Richtung gegeben ist durch

$$[p + \varrho v_x^2] = 0 \quad . \quad (23)$$

Parallel zur Unstetigkeitsfläche wird die Impulserhaltung durch

$$[\varrho v_y v_x] = 0 \quad \text{und} \quad [\varrho v_z v_x] = 0 \quad (24)$$

ausgedrückt.

Die Gleichungen (21) bis (24) beschreiben die Unstetigkeitsflächen vollständig. Mit ihnen lassen sich verschiedene Typen von Unstetigkeitsflächen unterscheiden:

### 2.3.2 Typen von Unstetigkeitsstellen

Als erster Typ einer Unstetigkeitsstelle wird die *tangentiale Unstetigkeit* vorgestellt. Bei diesem Typ tritt keine Masse durch die Unstetigkeitsfläche hindurch. Es gilt  $\varrho_1 v_{1x} = \varrho_2 v_{2x} = 0$ . Da  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  verschieden von Null sein müssen, sind also die x-Komponenten der Geschwindigkeit gleich Null, somit auch die weiteren Bedingungen (22) bis (24) hinfällig, da trivial erfüllt.

Beim zweiten Typ einer Unstetigkeitsstelle strömt Masse durch die Unstetigkeitsfläche hindurch. Also sind  $v_{1x}$  und  $v_{2x}$  endlich. Folglich können wir (24) umformen in

$$\varrho_1 \cdot v_{1x} \cdot v_{1y} - \varrho_2 \cdot v_{2x} \cdot v_{2y} = \varrho_1 \cdot v_{1x} (v_{1y} - v_{2y}) = 0 \quad . \quad (25)$$

Vollkommen analog ergibt sich aus (24) auch die Stetigkeit der Strömungsgeschwindigkeit in z-Richtung, so daß also gilt

$$[v_y] = 0 \quad \text{und} \quad [v_z] = 0 \quad . \quad (26)$$

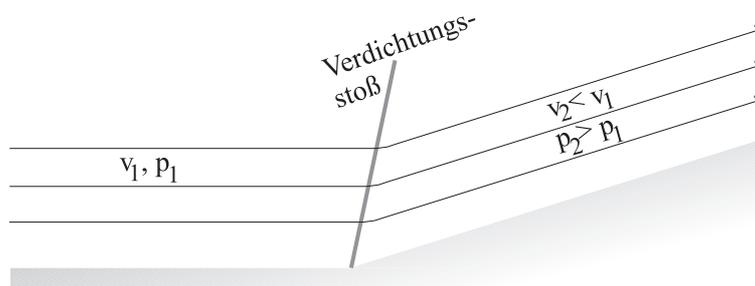


Abbildung 4: Verdichtungsstoß in einer Strömung um eine Kante.

Hiermit vereinfacht sich die Bedingung für den Energiestrom dahingehend, daß wir in (22) den Ausdruck  $\underline{v}^2$  durch dessen x-Komponente  $v_x^2$  ersetzen können. Wählen wir zusätzlich das Koordinatensystem so, daß dieses mit der Strömung parallel zur Unstetigkeitsfläche „mitschwimmt“ und der Massenstrom  $\underline{j}$  immer positiv ist<sup>2</sup>, so können wir allgemein  $v_x$  wieder durch  $\underline{v}$  ersetzen. Dann gilt für die Unstetigkeitsfläche

$$\varrho_1 \cdot \underline{v}_1 = \varrho_2 \cdot \underline{v}_2 \equiv \underline{j} \quad , \quad (27)$$

$$p_1 + \varrho \cdot \underline{v}_1^2 = p_2 + \varrho \cdot \underline{v}_2^2 \quad , \quad (28)$$

$$w_1 + \frac{1}{2} \underline{v}_1^2 = w_2 + \frac{1}{2} \underline{v}_2^2 \quad ([34], \text{S. 416}). \quad (29)$$

Solche Unstetigkeitsflächen bezeichnet man als *Stoßwellen* oder *Stoßfronten*. Die Gleichungen (27) bis (29) sind die Bedingungen von *Rankine* und *Hugoniot*. Da die Stoßwelle nicht zwangsläufig stationär sein muß, unterscheidet man noch *Kompressions-* und *Dekompressionswellen*, die sich entweder in das Gebiet größerer oder kleinerer Dichte bewegen.

Für die Änderung der thermodynamischen Zustandsgrößen an der Stoßwelle gilt nach (29)

$$w_1 - w_2 + \frac{1}{2}(\varrho_1^{-1} + \varrho_2^{-1})(p_2 - p_1) = 0 \quad , \quad (30)$$

und wegen  $\varepsilon = w - p\varrho^{-1}$  gilt für die spezifische innere Energie entsprechend

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \frac{1}{2}(\varrho_1^{-1} - \varrho_2^{-1})(p_1 + p_2) = 0 \quad . \quad (31)$$

Nach (30) und (31) gilt für die Änderung der spezifischen Entropie an der Stoßwelle  $s_2 > s_1$ , was den 2. Hauptsatz der Thermodynamik widerspiegelt. Da

<sup>2</sup>Stationäre Stoßwellen, die senkrecht zur Massenstromrichtung stehen, werden als *gerader Verdichtungsstoß* bezeichnet.

$w = w(p, s)$  können wir (30) für kleine  $p_2 - p_1$  und  $s_2 - s_1$  entwickeln

$$w_2 - w_1 = \partial_{s_1}^{p_1} w(s_2 - s_1) + \partial_{p_1}^{s_1} w(p_2 - p_1) + \quad (32)$$

$$\frac{1}{2} \partial_{p_1 p_1}^{s_1} w(p_2 - p_1)^2 + \frac{1}{6} \partial_{p_1 p_1 p_1}^{s_1} w(p_2 - p_1)^3$$

$$= T_1(s_2 - s_1) + \frac{1}{\varrho_1}(p_2 - p_1) - \quad (33)$$

$$\frac{1}{2\varrho_1^2} \partial_p^s \varrho(p_2 - p_1)^2 + \frac{1}{6} \left\{ \frac{2}{\varrho_1^3} (\partial_p^s \varrho)^2 - \frac{1}{\varrho_1^2} \partial_{pp}^s \varrho \right\} (p_2 - p_1)^3$$

Entwickeln wir parallel  $\varrho_2$ , setzen dies in (30) ein und vergleichen die beiden Terme miteinander, so erhalten wir

$$(s_2 - s_1) = (12T_1)^{-1} \left\{ \frac{2}{\varrho_1^3} (\partial_p^s \varrho)^2 - \frac{1}{\varrho_1^2} \partial_{pp}^s \varrho \right\} (p_2 - p_1)^3 \quad ([20], \text{S. 221}). \quad (34)$$

Dieser Gleichung kann man entnehmen, daß die Änderung der spezifischen Entropie sehr klein ist gegenüber der Änderung des Druckes. Außerdem folgt  $p_2 > p_1$ , wie bereits in Abbildung 4 angedeutet.

## 2.4 Supersonic-Jet-Expansion

„The geometric structure and the local properties of a supersonic jet of polyatomic molecules cannot be described accurately by means of simple models“ ([47], S. 35). Zucrow und Hoffmann beschreiben allerdings ein Modell des „isentropic flow“, isentropischen<sup>1</sup> Flusses, das die lokalen Zustandsgrößen des überexpandierenden Gases zumindest in der *Zone of Silence* beschreibt [58].

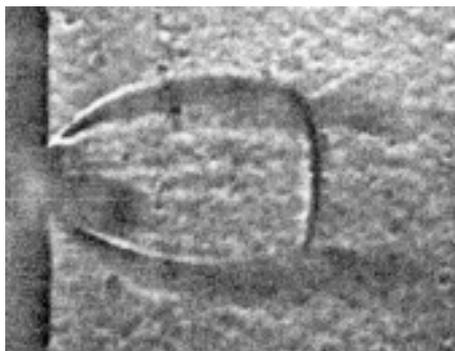


Abbildung 5: Schlierenbild einer rotationssymmetrischen Supersonic-Jet-Expansion (aus Bier und Schmidt [10], S. 494).

Im folgenden gilt die verbreitete Abkürzung  $\gamma := c_p/c_v$ .<sup>2</sup> Dann lassen sich nach dem Modell des isentropischen Flusses die lokalen Variablen Temperatur  $T$ , Teilchenzahldichte  $N$  und Betrag der Geschwindigkeit  $|\underline{v}|$  innerhalb der Zone of Silence berechnen. Den Rand der Zone of Silence, den Gültigkeitsbereich dieser Gleichungen, bestimmen wir mit einem kleinen Trick: Wir haben eine isentropische Strömung vorausgesetzt. Damit diese auch an der Stoßwelle der Gleichung (34) genügt, darf  $p_1$  nicht wesentlich von  $p_2$  abweichen. Schlierenbilder [10] und Raman-Messungen [47] zeigen sogar, daß die Bedingung  $p_1 = p_2$  für den Ort der Stoßwelle die Natur sehr gut beschreibt. Dies erscheint für stationäre Stoßwellen auch logisch, da verschiedene Drücke auf beide Seiten eine resultierende Kraft auf die Stoßwelle ausüben und diese wandern lassen würde.

Mit  $F := 1 + \frac{M^2(\gamma-1)}{2}$  gilt für die thermodynamischen Größen in der Zone of Silence [58]

$$\begin{aligned} T &= \frac{T_0}{F} && \text{Temperatur} \\ N &= N_0 F^{\frac{1}{1-\gamma}} && \text{Teilchenzahldichte} \\ |\underline{v}| &= M \left( \frac{\gamma T_0}{W F} \right)^{\frac{1}{2}} && \text{Betrag der Geschwindigkeit} \end{aligned}$$

<sup>1</sup>Bei einer isentropischen Bewegung bleibt die spezifische Entropie erhalten. In diesem Fall nimmt die Eulergleichung (8) die einfache Form  $\partial_t \text{rot} \underline{v} = \text{rot}(\underline{v} \times \text{rot} \underline{v})$  an.

<sup>2</sup>Das Verhältnis der Wärmekapazitäten  $\gamma$  heißt *Polytropenexponent*.

mit  $W$  der Molekülmasse des Gases,  $T_0$  und  $N_0$  der statischen Temperatur und statischen Dichte in der Düse. Diese Gleichungen werden im folgenden noch plausibilisiert werden.

Im Fall einer achsensymmetrischen Expansion läßt sich die Machzahl entlang der Symmetrieachse nach einer empirischen Gleichung berechnen, die aus Windkanal-Experimenten gewonnen wurde [38]

$$M = \tilde{x}^{\gamma-1} \left( a + \frac{b}{\tilde{x}} + \frac{d}{\tilde{x}^2} + \frac{e}{\tilde{x}^3} \right) \quad (35)$$

mit  $\tilde{x} := \frac{x}{D} \geq \frac{1}{2}$  als relativem Düsenabstand und

$$\begin{aligned} a &= 16,5404 - 15,8215\gamma + 4,7018\gamma^2 \\ b &= -15,6286 + 15,1459\gamma - 3,7335\gamma^2 \\ d &= 13,1705 - 14,4312\gamma + 4,0591\gamma^2 \\ e &= -3,4116 + 3,7898\gamma - 1,0720\gamma^2 \quad . \end{aligned}$$

Berechnen kann man nach Tejeda ([47], S. 35) ebenfalls die Teilchendichte abseits der Symmetrieachse

$$\frac{N(R, \Theta)}{N(R, 0)} = \cos^2 \left( \frac{\pi\Theta}{17,0230 - 16,1334\gamma + 4,5346\gamma^2} \right) \quad (36)$$

mit  $R$  als Abstand des Punktes von der Symmetrieachse und  $\Theta$  als Winkel der Symmetrieachse mit der Verbindungslinie zwischen Düsenmitte und dem beschriebenen Punkt. Aus der Teilchenzahldichte  $N$  läßt sich somit  $F$  berechnen. Damit ist wiederum die Berechnung der Machzahl  $M$  in dem Punkt möglich und somit die Bestimmung von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit einfach. Dichte und Temperatur wiederum bestimmen den Druck  $p$ , der wiederum bei gegebenem Restgasdruck  $p_r$ , also dem Druck des umgebenen Gases, ermöglicht, den Ort der Stoßwelle abzuschätzen.

Den von Stoßwellen eingeschlossenen Bereich mit  $M > 1$  nennt man die *Zone of Silence*, weil hier das Gas laminar strömt. Die Turbulenz-Freiheit ist eine Folge der Zähigkeit des überschallschnell strömenden Gases. Der senkrechte Verdichtungsstoß ist die *Machscheibe*. An der Stoßwelle „hören“ die Gasteilchen erstmals das umgebende Restgas. Hierdurch entsteht ein sehr dichter und heißer Bereich, dessen Tiefe mit der Intensität der Stoßwelle wächst ([34], S. 452).

Die empirischen Gleichungen (35) bis (36) entstammen Fits von beobachteten Expansionen in Windkanälen. Evident ist, daß es sich hierbei um eine sehr stark nach vorn gerichtete Strömung handelt. Beobachtungen zeigen aber, daß diese für  $D = 300\mu\text{m}$  [47] genauso gute Beschreibungen liefern wie für  $D$  in der

Größenordnung vieler tausend Kilometer [9]. Die Gleichungen für  $T$ ,  $N$ , und  $|\underline{v}|$  sollen hier kurz plausibilisiert werden.

$$T = \frac{T_0}{F} = \frac{T_0}{1 + \frac{M^2(\gamma-1)}{2}}$$

Diese Gleichung gibt die Entwicklung der Temperatur bei der Expansion an. Daß die Strömungstemperatur proportional zur Temperatur vor Beginn der Expansion ist, ist trivial. Die  $M^2$  im Nenner spiegeln die enorme Abkühlung bei der Expansion wider. Daß diese abhängig von der Wärmekapazität des Gases ist, wird durch den Faktor  $\gamma^{-1}$  ausgedrückt.

$$N = N_0 F^{\frac{1}{1-\gamma}} = \frac{N_0}{F^{\frac{1}{\gamma-1}}}$$

Diese Gleichung beschreibt die Entwicklung der Teilchenzahldichte in der Expansion. Die Linearität in  $N_0$  ist wieder trivial. Da  $1 < \gamma < 2$ ,<sup>‡</sup> ist der Exponent von  $F$  größer als 1. Dies zeigt, daß die Teilchenzahldichte noch schneller abnimmt als die Temperatur.

$$|\underline{v}| = M \left( \frac{\gamma T_0}{WF} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Quadrieren wir diese Gleichung und schieben das  $W$ , die Molekülmasse, auf die andere Seite des Gleichheitszeichens, dann sieht sie schon sehr nach jener der kinetischen Energie aus

$$W \underline{v}^2 = M^2 \cdot \frac{\gamma T_0}{F} .$$

Wir sehen, daß die Geschwindigkeit der Teilchen mit der Expansion, also mit  $M$  zunimmt, gebremst durch deren träge Masse  $W$ . Auch sehen wir, daß die Geschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt und umso schneller wächst, je weniger Energie in thermische Kanäle fließt.

---

<sup>‡</sup> $\gamma$  ist maximal für einatomige Gase, also Edelgase und beträgt für diese  $\gamma = 5/3$ . Außerdem gilt  $c_p > c_v$ .

## 3 Simulation des Plume durch Umskalieren von Ergebnissen aus Überschall-Düsen-Experimenten

### 3.1 Motivation, Idee

Wie in Kapitel 2.4 dargestellt, handelt es sich bei der Überschall-Düsen-Expansion um ein Phänomen, das über sehr viele Größenordnungen skalierbar ist. Tejada et al. [47] berichten über ein Meßverfahren, mittels Raman-Spektroskopie Dichte und Strömungstemperatur auch in kleinen Düsen mit  $D \approx 300\mu\text{m}$  zu messen. Diese Messungen bestätigen die Annahme der Skalierbarkeit bis in diese Größenordnung frappierend, woraufhin sich die interessante Frage stellt, wie weit zu kleineren Düsendurchmessern sich dieses Phänomen noch skalieren läßt.

Bereits 1993 schreiben J.Y. Zhang et al. in einem leider wenig zitierten Artikel „...it appears that a supersonic jet model can be used to characterize the gas expansion process, at least for the ...laser-induced desorption of small neutral molecules ...“ ([57], S. 2818).

Für die MALD-I MS schreibt Martin „Das verzögerte Einsetzen der Photonenemission könnte als ein Hinweis auf Prozesse in einer Gasphase aufgefaßt werden...“ ([36], S. 55). Dies motiviert, die bei der Desorption entstehende Gasphase näher zu verstehen und zu beschreiben. Seit 1997 gibt es mit der DE eine Technik, die Startgeschwindigkeit der Teilchen in der MALD-I zu bestimmen [28]. Messungen von Startgeschwindigkeiten und ihrer Abhängigkeit von experimentellen Parametern deuten dabei bereits auf einen explosionsgetriebenen Prozeß hin (Kapitel 1.2).

Die Startgeschwindigkeit  $v_0$  der Teilchen ist sicher größer als die Schallgeschwindigkeit, also  $M > 1$  in der frühen Entwicklungsphase des MALD-I Plume.

Eine weitere interessante Fragestellung ist, ob der für die MALD-I angenommene Prozeß der Bildung und Strukturierung eines Plume auch auf die PDMS anwendbar ist. Die Beantwortung verlangt abermals ein Herunterskalieren des Modells um mindestens zwei Größenordnungen, von einem vermuteten Plumedurchmesser in der Größenordnung  $100\mu\text{m}$  für die MALD-I auf einen Plumedurchmesser<sup>4</sup> von maximal  $5\mu\text{m}$  der PDMS (Kapitel 1.3). Dies ist von besonderem Interesse, weil vermutete PDMS-Plume Photonen [51] sich als nicht Stoßwellen-verursacht herausgestellt haben [12], sich also PDMS- und MALD-I-Plume offensichtlich phänomenologisch grundlegend zu unterscheiden scheinen.

---

<sup>4</sup>Der Durchmesser des Ultratracks beträgt maximal  $5\mu\text{m}$  gegenüber 10 bis 100 nm Durchmesser des Infratracks. Vermutlich ist die PDMS-Plume also wesentlich kleiner,  $5\mu\text{m}$  nur eine obere Abschätzung.

### 3.2 Modellierung des Plume

Setzen wir diese Idee, die MALD-I- und PDMS-Plumbildung als Überschalldüsen-Expansion zu modellieren, im folgenden konkret um. Wir verwenden das in Kapitel 2.4 beschriebene System von Gleichungen, um die Entwicklung der thermodynamischen Größen in der Zone of Silence, sowie den Ort der Stoßwellen zu bestimmen.

Die Annahme einer rotationssymmetrischen Düse vereinfacht die Betrachtung wesentlich und steht im Fall der PDMS im Einklang mit dem Experiment (das Spaltfragment fliegt senkrecht durch die Probe). Für die MALD-I MS ist diese Annahme wesentlich problematischer, da hier bekannt ist, daß die Teilchen mit einer leichten Neigung in die Richtung des Anregungslaserstrahls aus der Probe strömen [3], dieser aber meist in einem flachen Winkel auf die Probe trifft. Somit wird sich kein vollkommen symmetrischer Plume ausbilden, dessen Asymmetrie den hier für symmetrische Düsen modellierten Effekt aber nicht wesentlich stört. Die Rotationssymmetrie der Expansion erlaubt es, die Berechnung der thermodynamischen Größen statt in einem drei-dimensionalen Raum, lediglich für einen zwei-dimensionalen Schnitt durchzuführen.

Die Struktur der Expansion ist entscheidend von der Form der Schockwellen bestimmt; deren Form ist aber immer gleich [10]. Somit genügt es, die eigentlichen Rechnungen auf die Entwicklung der thermodynamischen Größen entlang der Symmetrieachse der Expansion zu beschränken. Die Berechnung des zweidimensionalen Schnittes durch die Expansion ist für den Druck in Abbildung 1 und 6 dargestellt. Diese Abbildungen vermitteln zwar einen Eindruck von der Form der entstehenden Schockwellen, tragen aber keine wesentliche zusätzliche Information gegenüber der ein-dimensionalen Rechnung und Darstellung in Abbildung 7. Berechnen wir jetzt Temperatur  $T$ , Teilchenzahldichte  $N$  und Druck  $p = N \cdot T$  für eine Düse, deren Parameter denen der MALD-I nachempfunden sind, also  $D = 100 \mu\text{m}$ ,  $T_0 = 600 \text{ K}$  und  $N_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Wir wählen hier bewußt einen geringeren Wert der Dichte, als die in Kapitel 1.3 von Vertes [54] zitierten  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , da es sich hierbei um die maximale Dichte handelt, die erst in der Stoßfront erreicht wird. Wir lassen ein Gas aus zwei-dimensionalen Molekülen (hier:  $\text{CO}_2$ ) mit  $\gamma = 5/3$  expandieren.

Würde man dieses Modell in der bisherigen Form auf Düsen, die der PDMS nachempfunden sind anwenden, also  $D = 1 \mu\text{m}$  und hohen Werten für  $T_0$ , da die Temperatur in dem PDMS-Plasma-Track hinreichend hoch ist, um ein Elektronenplasma zu bilden, dann würden wir zunächst einmal sehr ähnliche Resultate finden, wie für die MALD-I, nur eben räumlich verkleinert. Im Falle der PDMS-Expansion würde die Rechnung aber nicht den tatsächlichen Effekt beschreiben [12]. Der Grund hierfür ist einfach zu verstehen und wird in Kapitel 3.3 noch eingehender erläutert werden: Damit sich das expandierende Gas in der Zone of

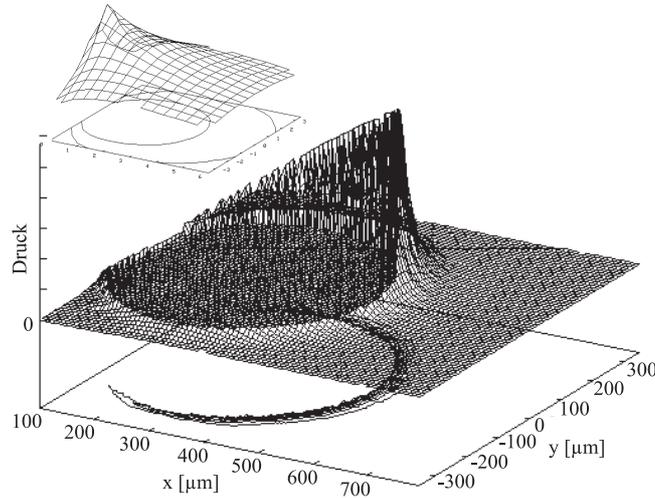


Abbildung 6: Druckverteilung hinter einer Überschalldüse mit  $D = 100\mu\text{m}$ ,  $\gamma = 1,3$  entspricht  $\text{CO}_2$ ,  $T_0 = 600\text{K}$  und  $N_0 = 10^{17}\text{cm}^{-3}$ . Der obere Ausschnitt zeigt die Expansion direkt hinter der Düse in die Zone of Silence hinein. Eine farbige Visualisierung dieser Rechnung findet sich in Abbildung 1.

Silence abkühlen kann, müssen die Teilchen hinreichend oft stoßen. Insbesondere muß die mittlere freie Weglänge  $l$  der Moleküle im Gas wesentlich kleiner sein als die Dimension der Gaswolke, damit überhaupt die Randbedingungen einer zähen, turbulenzfreien Überschallströmung gegeben sind.

Berechnen wir die mittlere freie Weglänge der Teilchen

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2} \cdot N \cdot \sigma_0} \quad \text{mit} \quad (37)$$

$$\sigma_0 = \pi \cdot r_m^2 \quad \text{dem totalen Streuquerschnitt}$$

und  $r_m$  als Radius der Moleküle. Berechnen wir weiterhin die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle

$$v_{\text{rms}} + |\underline{v}| := \sqrt{|\underline{v}_t|^2 + |\underline{v}|^2} = \sqrt{\frac{3T}{W}} + |\underline{v}| \quad ([26], \text{S. 316}),^5 \quad (38)$$

mit  $|\underline{v}_t|$  der thermischen und  $|\underline{v}|$  der makroskopischen Geschwindigkeit der Teil-

<sup>5</sup>Achtung: Eigentlich steht hier  $v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{W}}$ , womit die Einheiten dann auch offensichtlich stimmen. Wegen der Wahl des natürlichen Einheitensystems gilt  $k = 1$ .

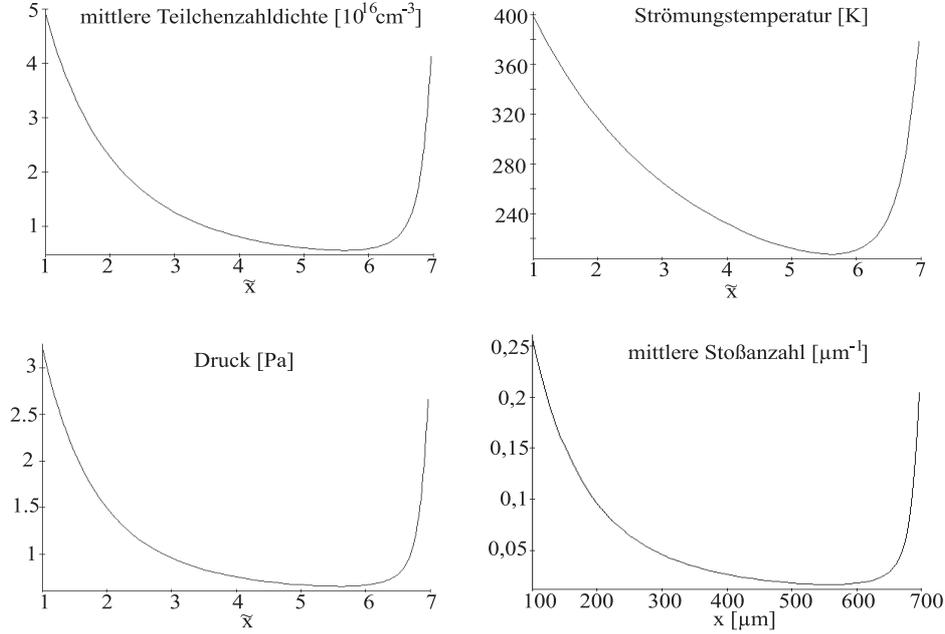


Abbildung 7: Expansion eines  $\gamma = 5/3$ -Gases mit Molekrlradius  $r_m = 4,5 \cdot 10^{-11}$  m aus einer Düse mit  $D = 100 \mu\text{m}$ ,  $N_0 = 10^{17} \text{cm}^{-3}$  und  $T_0 = 600 \text{K}$ . Die Expansion erfolgt in ein Restgas mit dem Druck  $p_r = 0,1 \text{Pa}$ . Die mittlere Anzahl Stöße eines Teilchens in der Zone of Silence errechnet sich zu 41.  $\tilde{x} = x/D$  ist der relative Düsenabstand; die Stoßfront bildet sich hier also in etwa  $650 \mu\text{m}$  Abstand von der Probenoberfläche.

chen, so gibt der Quotient  $l/v_{\text{rms}}$  die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen an. Damit beträgt die mittlere Anzahl Stöße pro Strecke

$$\frac{v_{\text{rms}}}{l \cdot |\underline{v}|} = \sqrt{6\pi} \frac{r_m^2}{\sqrt{\gamma}} \cdot \sqrt{\frac{TF}{M^2 T_0}} \quad (39)$$

Die mittlere Gesamtanzahl Stöße bis zur Stoßfront ist das Integral dieser Kurve. Für alle makroskopischen Überschall-Expansionen, die eine Stoßwelle ausbilden, ergibt sich eine mittlere Anzahl von Stößen, die größer als 30 ist. Im Falle der PDMS allerdings errechnet sich die mittlere Anzahl von Stößen eines Teilchens während der Expansion in ein dünnes Restgas (bis zu dem Punkt, an dem die Überschall-Expansion in eine Unterschall-Expansion übergeht) zu 7. Damit ist das Gas der PDMS-Plume offensichtlich zu dünn, die Düse zu klein, als daß sich eine Stoßwelle ausbilden kann.

Bleibt noch zu klären, was denn überhaupt eine Stoßwelle in der MALD-I-Plume

bewirkt:

- Die Stoßwelle ist ein heißer Bereich, in dem die in der Expansion „eingefrorenen“ Analyt-Moleküle chemisch reagieren, evtl. auch zerbrechen können.
- In der Stoßwelle können neutrale Teilchen ionisiert werden.
- Unter Versuchsbedingungen, die für das Entstehen einer Stoßwelle optimal sind, können thermische Photonen entstehen.

### 3.3 Clusterbildung während der Expansion

Ein wichtiges Indiz bei einer experimentellen Verifikation des in Kapitel 3.2 vorgestellten Modells der Desorptions-Plume könnte der Grad der Verclustering der Matrix-Teilchen untereinander sein.

Bei der Expansion der Teilchen aus der Düse ist deren thermische Energie unabhängig voneinander, also Boltzmann-verteilt. Beim Ausströmen des Gases stoßen die Teilchen einander, wobei thermische, zufällig gerichtete Energie in nicht-thermische, in Flußrichtung gerichtete Energie umgewandelt wird. Dies führt zu einer sehr effektiven Abkühlung des Gases [35], teilweise bis in den Bereich weniger Kelvin [17]. Daß bei Expansionen mit großen Expansionsverhältnissen  $p_d/p_r$  Clusterbildung eine wesentliche Rolle spielt, ist in jedem Windkanal feststellbar: Bei Verwendung feuchter Luft, kondensieren Wassertröpfchen sehr effektiv.

Böndgen beschreibt Modelle zur Berechnung der Clusterbildung in adiabatischen Gasströmen [13].

Im folgenden soll vereinfachend angenommen werden, daß der wesentliche Anteil der Clusterbildung über den Monomerenkanal fließt, sich also Monomere zu Dimeren und Dimere nur mit Monomeren zu Trimeren usw. verbinden. Das Verclustern von Oligomeren untereinander wird vernachlässigt, was bei geringer Clusterbildungsrate  $C$  und großem Monomerenüberschuß auch keine wesentliche Einschränkung darstellt. Auch zerfallen Cluster nur durch Abgabe einzelner Teilchen.

$$\begin{aligned} \partial_t f_g = & \sum_{g'+g''=g} A \cdot f_{g'} f_{g''} + \sum_{g'>g} B \cdot f_{g'} \\ & - \sum_{g+g'=g''} A \cdot f_{g'} f_g - \sum_{g',g} B \cdot f_{g'} \end{aligned} \quad (40)$$

mit  $f_g$  der Anzahl der Cluster der Atomzahl  $g$ . A und B sind Anlagerungs- bzw. Zerfallsraten.

Mit der Annahme, daß zu Beginn des Prozesses im wesentlichen ein Monomeren-Gas vorliegt, dem (für kleine Cluster etwas gewagten) Übergang zu einem kontinuierlichen  $g$ , sowie der asymptotischen Gleichgewichts-Clustergrößen-Verteilung  $n(g)$  erhält Böndgen [13] die Differential-Gleichung

$$\partial_t f(g, t) = \partial_g \left( C(g) \cdot n(g) \cdot \partial_g \left( \frac{f}{n} \right) \right) . \quad (41)$$

Dies ist die *Zeldovich-Differentialgleichung*. Hierin ist  $C = A \cdot f_1$ . Die Lösung kann nur numerisch erfolgen; hierzu sind aus den berechneten (siehe Abbildung 7) Funktionen (Monomeren)-Dichte  $n(x)$ , Druck  $p(x)$  und Temperaturverlauf  $T(x)$ ,

mittels der Geschwindigkeitsverteilung  $v(x)$  die Stoßhäufigkeiten von Monomeren zu bestimmen und für ein mit dem Teilchen mitschwimmendes Koordinatensystem die Differentialgleichung (41) numerisch zu lösen. Böldgen hat für einfache Fälle (eindimensionale Strömung) je nach Randbedingungen bereits sehr verschiedenartige Lösungen erhalten.

### 3.4 Möglichkeiten einer experimentellen Verifikation

In Kapitel 3.3 wurde bereits eine Möglichkeit vorgestellt, wie man durch Einbau entsprechender Abschälblenden das in 3.2 vorgestellte Modell für die MALD-I verifizieren kann. Leider ist dieser Weg der Überprüfung schwer zu gehen, da die Abschälblenden sehr klein dimensioniert sein müßten, um der Dimension der Düse, hier also der Desorptionsfläche, dem Laserfocus angepaßt zu sein. Außerdem dürfte die Abschälblende den Anregungslaserstrahl nicht verdecken.

Es gibt allerdings eine Reihe von Parametern, die im Experiment variiert werden können und Einfluß auf Existenz und Intensität einer entstehenden Schockwelle haben:

- Expansionsverhältnis: Hier kann entweder der Druck  $p_r$  des Restgases in der Apparatur oder aber Dichte und Temperatur, also Anzahl und kinetische Energie der aus der Probe strömenden Teilchen, variiert werden. Letzteres läßt sich durch Variation der Laserintensität erreichen. Ein erster Test als Vorversuch wird im folgenden noch vorgestellt werden.
- Anfangstemperatur  $T_0$ : Diese läßt sich durch Änderung der Anregungswellenlänge variieren. Bei resonanter Absorption durch die Matrixmoleküle ist die pro Teilchen deponierte Energie am größten, also die Temperatur der Matrix-Teilchen maximal [28]. Mit der Energiedeponierung wächst auch der Teilchenstrom von der Probenoberfläche, dieser erreicht allerdings ab einer bestimmten Deponierung eine Sättigung. Die Startgeschwindigkeit  $v_0$  ist laut Messungen von Juhasz et al. unabhängig von der Anregungswellenlänge ([28], S. 210).
- Düsendurchmesser: Der Durchmesser des Laserfocus bei konstant gehaltener Energiedeponierung pro Fläche entspricht der Änderung des Düsendurchmessers  $D$  bei ansonsten konstanten Parametern. Dies führt allerdings lediglich zu einer Umskalierung des gesamten Effektes bei gleich intensivem Dichtestoß, wird somit wenig Aussagekraft über den Effekt selbst haben, es sei denn, es gelingt eine so exakte Focusierung des Lasers, daß  $D$  in die Größenordnung der PDMS-Tracks kommt.

Angedacht wurde, einen Qualitätsfaktor  $Q$  zu definieren, der die „Sichtbarkeit“ der Machscheibe beschreiben sollte.  $Q$  wäre damit eine Funktion von:

- $x$  als *Abstand* der Machscheibe von der Probe. Optimal sollte sich der Dichtestoß in geringer Entfernung von der Materialquelle befinden. Dichtestöße in großer Entfernung sind weniger intensiv.

- $T(x)$  als *Temperaturverlauf* im Dichtestoß.  $Q$  sollte umso größer sein, je prägnanter der Temperaturverlauf in der Schockwelle ist, also beispielsweise  $Q = Q(\partial_{xx}T)$ .
- $\rho(x)$  als *Teilchenzahldichteverteilung* im Dichtestoß, mit  $Q = Q(\partial_{xx}\rho)$ .

Die letzten beiden Parameter beschreiben die Intensität des Dichtestoßes. Da aber in einem zur Massenbestimmung optimierten Aufbau die Existenz einer Machscheibe ungewünscht und die so ermittelten Versuchsparemeter voraussichtlich jenseits einer sinnvollen Nutzung vorhandener Apparaturen gelegen hätten, wurde auf die systematische Absuchung des Parameterraumes nach optimalen  $Q$  verzichtet und in Kapitel 3.2 die Beschreibung des Effektes auf die realisierbaren Versuchsparemeter begrenzt.

Es wurden erste Tests gemacht, inwiefern sich die Variation der Laserintensität bei ansonsten konstanten Versuchsparemetern auf die Laufzeit verschieden schwerer Teilchen auswirkt.

Dazu wurde eine Mischprobe präpariert, die mit Angiotensin 2 und bov. Insulin klar identifizierbare Massen-Peaks über einen großen Massenbereich liefert. Als Matrix wurde 4-hcca-Zimtsäure verwendet. Diese Probe wurde anschließend mittels MALD-I MS vermessen und die Flugzeitspektren so justiert, daß die ersten Matrix-Signale deckungsgleich lagen. Anschließend wurden möglichst viele Massen-Peaks in ihrer Kanalnummer, die der Flugzeit proportional ist, bestimmt und die jeweils vier Spektren verglichen, die bei unterschiedlichen Laserintensitäten aufgenommen wurden. Diese Messungen wurden inklusive Probenpräparation dreimal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Probenpräparation und die Durchführung der Messungen erfolgten durch J. Schonowski mit Geräten der Arbeitsgruppe Molekül- und Biophysik.

Bei großer Laserintensität werden die Massen-Peaks breiter und entsprechend die Bestimmung ihres Schwerpunktes schwieriger, was die Breite der entsprechenden Fehlerbalken in Abbildung 9 erklärt. Weiterhin zeigen die Messungen, daß mit zunehmender Laserintensität die Teilchen länger für die Flugstrecke aus der Probe zum Detektor gebrauchen. Dieser Effekt ist umso stärker, je schwerer die Teilchen sind.

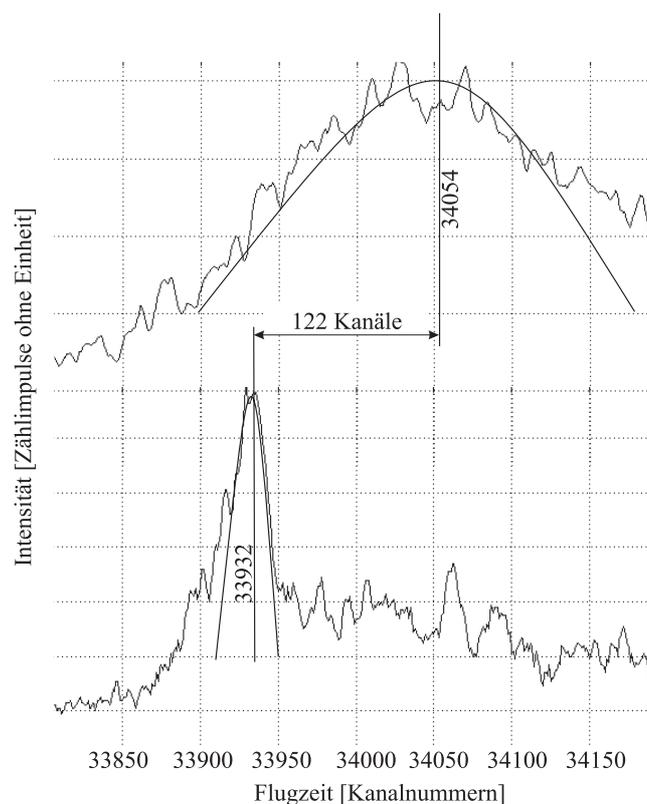


Abbildung 8: Flugzeitspektrum von Insulin bei variiertem Laserintensität gemessen mit „Non-DE“-MALD-I. Mischprobe von 20% Angiotensin 2 und 80% bov. Insulin in 4-hcca-Zimtsäure. Beide Spektren entstanden an der gleichen Probe (Ausschnitt nur Insulin-Peak). Unteres Spektrum an der Schwellintensität von Insulin, oberes Spektrum bei etwa doppelter Schwellintensität.

Eine mögliche Interpretation dieser Messungen könnte das Auftreten einer Stoßwelle oberhalb einer bestimmten Laserintensität sein. Diese bildet sich mit dem Strom vieler kleiner, neutraler Teilchen aus der Probe. Die kleinen, leichten Ionen werden im anliegenden elektrischen Feld so stark beschleunigt, daß sie vor der sich bildenden Stoßwelle wegfliegen. Große, schwere und somit träge Ionen hingegen erfahren nur eine geringe Beschleunigung durch die anliegende Spannung. Diese Ionen spüren somit noch die sich bildende Schockfront der neutralen Teilchen und werden mit größerer Wahrscheinlichkeit hier mehrfach gestoßen, was ihre Flugstrecke verlängert. Die großen Ionen werden also doppelt gebremst: Einerseits müssen sie durch ein dichteres Gas fliegen als die kleinen Ionen, weil sie die Schockfront zu einem späteren Zeitpunkt passieren, andererseits haben sie auch noch den größeren Streuquerschnitt.

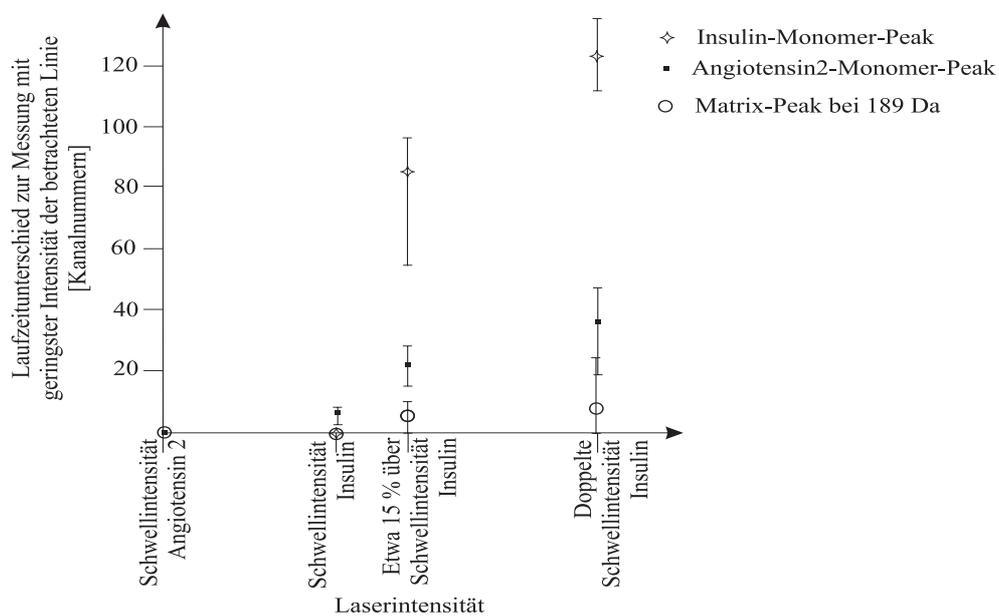


Abbildung 9: Flugzeitänderung bei Variation der Laserintensität. Dargestellt ist die Änderung der Flugzeit der Ionen als Funktion der Laserintensität gegenüber der Messung, bei der die betreffende Linie bei geringster Laserintensität beobachtbar ist. Aufgetragen für die Linien von bov. Insulin ( $\approx 5734$  Da), Angiotensin 2 ( $\approx 1046$  Da) und einem Matrixsignal bei etwa 189 Da.

## 4 Ausblick

Neben einer experimentellen Verifikation der Modellierung der Bildung des MALD-I-Plume durch Überschall-Düsen-Expansion erscheinen einige Erweiterungen des Modells sinnvoll.

Das größte Problem der hier vorgestellten Modellierung ist, daß ein gepulster, hoch dynamischer Prozeß durch einen statischen, sich im Gleichgewicht befindlichen Prozeß beschrieben wird. Während die in Kapitel 2.4 vorgestellten und in Kapitel 3.2 angewendeten Gleichungen den Zustand der Expansion aus einer Düse mit konstantem Teilchenfluß beschreiben, wird bei der MALD-I nach Beginn des Ausströmens von Teilchen aus der festen Probe zunächst das Restgas aus dem Bereich vor der Probe verdrängt. Vermutlich bewegt sich eine intensivierende Schockwelle von der Probe aus in ihre Gleichgewichtslage hinein, die in 3.2 berechnet wird. Hier wird sich die Schockwelle nur so lange halten können, wie ein ausreichender Teilchenstrom aus der Probe erfolgt, anschließend löst sich die Schockwelle vermutlich auf. Insbesondere die Frage, ob der Teilchenstrom aus der Probe überhaupt hinreichend lange anhält, damit sich die Schockwelle in ihrer Gleichgewichtslage ausbilden kann, ist noch ungeklärt.

Möglich ist eine Molekuldynamische Beschreibung des Expansionsprozesses, ausgehend von den von D. Gloski und H. Stamerjohanns gerechneten Modellierungen der Expansion aus kleinen Behältern. Eine Beschreibung des sich dynamisch entwickelnden Plume mittels empirisch-analytischer Gleichungen erscheint hingegen sehr aufwendig.

Um nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Beschreibung der Prozesse im Plume zu ermöglichen, sind die Asymmetrie der MALD-I-Expansion [3] und die verschiedenen Startgeschwindigkeiten von Matrix- und Analyt-Teilchen [28] zu beachten.

Einer der faszinierenden Aspekte der Supersonic-Jet-Expansion ist, daß sich ein identisches Phänomen über eine enorme Größenskala hinweg beobachten läßt: Angefangen bei extragalaktischen Teilchenströmen [9], deren Radiosignale sich mit genau der gleichen Modellierung erklären lassen, die ursprünglich für den Bau von Überschall-Windkanälen mit wenigen Dezimetern Durchmesser empirisch gewonnen wurden. Experimentell nachgewiesen wurde der gleiche Effekt bei Düsen mit nur 300  $\mu\text{m}$  Durchmesser [47]. Daß man die Dimension von Düse, Gasstrom und Stoßwelle noch weiter verkleinert vorfindet, darauf deuten die vorgestellten Indizien hin. Allerdings ist auch schon deutlich ersichtlich, daß das Modell damit sicher am unteren Rand seiner Skalierung angekommen ist; bei noch kleineren Dimensionen wird die „Körnigkeit“ der Materie zu relevant, als daß man hier noch klassisch thermodynamisch, geschweige denn hydrodynamisch rechnen könnte.

## 5 Methoden der „intelligenten“ Literatur-Recherche

### Oder die Antwort auf die Frage, warum dieses Kapitel zu dieser Arbeit gehört

In Bezug auf die Beschaffung vorhandener Informationsquellen („Recherche“) teilen sich die ersten vier Kapitel dieser Arbeit in zwei Schwerpunkte. Auf der einen Seite Recherchen zu PDMS und MALDI-MS, auf der anderen Seite die Suche nach Veröffentlichungen zur Supersonic-Jet-Expansion oder allgemeiner zur Überschall-Hydrodynamik und Gaskinetik. Gerade der letzte Teil der Literatursuche ist aber ein typisches Beispiel dafür, daß wir immer noch in einer Bibliotheks-Welt „sub-optimaler“ Systeme leben. Das Problem der Recherche wird sehr schnell klar, wenn man sich vor Augen führt, daß Forschungen zu diesem Themenbereich fast ausschließlich bis in die Mitte 70er Jahren betrieben wurden, damals insbesondere zum Bau von Überschall-Flugzeugen und Ultra-Zentrifugen zur Isotopentrennung. Beide Forschungsschwerpunkte wurden in den 70er Jahren drastisch reduziert, gleichzeitig sind viele Publikationen zu kleinen Überschall-Düsen (Supersonic-Nozzles) bis heute militärische Verschlusssachen, weil sie für die Isotopentrennung relevant sind.

Wie die Arbeit zeigt, gibt es aber auch öffentlich zugängliche Quellen. Gerade diese seltenen Literaturquellen sollten, so könnte man glauben, optimal erschlossen sein, was sich jedoch schnell als Trugschluß herausstellt. Beispielfähig möchte ich die Wirren und Wendungen bei der Suche nach Zucrow und Hoffmann ([58]) beschreiben: In der Universitätsbibliothek Oldenburg, so ließ sich schnell herausfinden, ist dieses Buch nicht vorhanden. PICA gab jedoch den Hinweis, daß es in der Bereichsbibliothek Physik der Universität Göttingen vorhanden sei. Per Fernleihe bestellt war es nach drei Wochen immer noch nicht geliefert. Da ich ohnehin zu diesem Zeitpunkt in Göttingen war, bin ich also selbst in die Bibliothek gegangen, um hier meinen Fernleihschein an eine Pinnwand geheftet vorzufinden und in dem Regal, da wo eigentlich das ersehnte Buch stehen sollte, einen Pappschieber: „vermißt“. Weitere Recherche ergab, daß das Buch an der RU-Groningen vorhanden ist. Da internationale Fernleihe angeblich nicht möglich und Groningen nicht weit ist, bin ich nach Groningen gefahren. Hier mußte man mir allerdings eröffnen, daß das Buch zwar im Katalog steht, jedoch nicht öffentlich zugänglich ist, da es Eigentum der niederländischen Gas-Gesellschaft ist. Man bot freundlicherweise an, aus einem Exemplar an der TU-Delft mir maximal 20 Seiten zu fotokopieren und kostenlos zuzusenden, was auch binnen vier Tagen geschah. Diese lange Erzählung zeigt, daß wissenschaftliche Quellensuche schlecht ablaufen kann. Eigentlich erwartet man bei aktueller Literatur einen zügigen Zugriff auf die Dokumente. Insbesondere macht dieses Beispiel aber auch sehr deutlich, daß

gerade fehlende Informationen über Zugriffsrechte und -möglichkeiten unnötig Zeit und Geld kosten und Forschung aufhalten und behindern. Solche Informationen werden heute unter dem Stichwort *Terms and Conditions* zusammengefaßt. Diese sind genauso wichtige *MetaDaten*<sup>1</sup> des Dokumentes, wie bibliographische Information, also Angaben über Autoren, Titel, Erscheinungsdatum etc.

## 5.1 Moderne Methoden der Literatur-Recherche

Heute steht ein Großteil der in der Physik aktuell erscheinenden Publikationen elektronisch zur Verfügung, teilweise neben einer gedruckten Version. Fast alle in Theoretischer Physik erscheinenden Artikel werden zunächst auf dem XXX Eprint-Server in Los Alamos<sup>2</sup> publiziert, bevor sie dann auch traditionell referiert in Zeitschriften verschiedener Verlage erscheinen. Alle wichtigen Verlage (beispielsweise IoPP, APS, Springer, Elsevier) bieten ihre Produkte sowohl elektronisch als auch in gedruckten Zeitschriften an; einige Zeitschriften erscheinen ausschließlich elektronisch.<sup>3</sup> Neben diesen traditionellen Dokumenten bietet das WWW auch eine Fülle weiterer Dokumente, die zwar relevante Informationen enthalten können, aber für traditionelles Publizieren ungeeignet sind, wie beispielsweise Diplomarbeiten, Institutsberichte (vgl. [55]) etc.

Ein optimales Recherchesystem sollte alle diese Dokumententypen und -quellen<sup>4</sup> kennen und verbinden und den Nutzer zur gesuchten Information leiten. Zur Beurteilung von Retrievalsystemen gibt es Standardmaßzahlen (nach Womser-Hacker [56]).

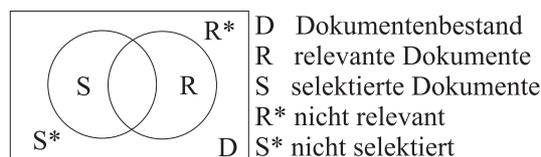


Abbildung 10: Aufteilung des Dokumentenraumes. Abbildung nach Henzler [22].

|                    | relevant          | nicht-relevant      |
|--------------------|-------------------|---------------------|
| nachgewiesen       | $a := R \cap S$   | $b := R^* \cap S$   |
| nicht-nachgewiesen | $c := R \cap S^*$ | $d := R^* \cap S^*$ |

<sup>1</sup>Die eigentümliche Schreibweise von MetaDaten hat sich mittlerweile genauso eingebürgert wie die von RaumZeit.

<sup>2</sup><http://xxx.lanl.gov> Der Anteil der Dokumente aus Mathematik, Computer-Science und Experimentalphysik wächst stetig.

<sup>3</sup>Nur noch elektronisch erscheinen: ZPhys-e, PhysRev E, NJP u.a.

<sup>4</sup>Auch lokale Bibliotheks-Kataloge sollten in ein solches System integrierbar sein.

Leider ist  $c$ , also die Anzahl der zwar relevanten aber nicht-nachgewiesenen Dokumente, nur schwer zu ermitteln. Als *Recall* bezeichnet man die Fähigkeit des Systems, die relevanten Dokumente aufzudecken

$$r = \frac{a}{a + c} .$$

Ein weiteres Maß ist die *Precision*, die die Genauigkeit beziehungsweise die Rückhaltquote des Systems beschreibt

$$p = \frac{a}{a + b} .$$

Schließlich gibt es noch die Ausfallquote oder *fallout ratio*, also das Verhältnis der irrelevant gefundenen zu allen irrelevanten Dokumenten im Datenbestand

$$f = \frac{b}{b + d} ,$$

die erstaunlicherweise für praktisch kein System null ist.

Weitere verbreitete Kombinationsmaße sind

- ◇ relevance balance =  $(a + c) \cdot (b + d)$
- ◇ retrieval balance =  $(a + b) \cdot (c + d)$
- ◇ search destillation =  $(ad - bc)$  .

TREC (Text REtrieval Conferences)<sup>5</sup> veranstaltet jährlich einen Wettbewerb für Retrieval-Systeme, der seit 1992 zu einem erheblichen Know-How-Gewinn auf diesem Gebiet geführt hat. Leider zeigen die Definitionen der Standardmaße schon, daß viele Zusammenhänge noch nicht verstanden sind und noch erheblicher Forschungsbedarf in diesem frühen Zustand dieser Wissenschaft besteht.

### 5.1.1 PhysDoc

Deutlich wird, daß eine wichtige Voraussetzung zum Aufbau eines guten Retrieval-Systems ist, daß der Dokumentenbestand  $D$  nicht mit irrelevanten Dokumenten unnötig „aufgebläht“ wird. Dies bedeutet, daß der Dokumentenbestand möglichst optimal den Bedürfnissen des Nutzers entsprechen muß.

PhysDoc<sup>6</sup> ist konzipiert als eine Einordnung der verteilten Sammlungen von sogenannten *grauen* Physikdokumenten. Dies sind potentiell relevante Dokumente, die sich jedoch nicht für die traditionellen Publikationswege eignen, für die der Instituts-eigene WWW-Server einen idealen Publikationsweg bietet. Beispiel

<sup>5</sup><http://trec.nist.gov>

<sup>6</sup><http://www.physik.uni-oldenburg.de/EPS/PhysNet/physdoc.html>

für ein solches Dokument ist die Literaturquelle [55], ein Artikel in den GSI-Nachrichten, der sich als interessante Quelle herausstellte, jedoch in keinem klassischen Katalogsystem oder bei STN verzeichnet ist. PhysDoc jedoch findet den Artikel.

Zum Aufbau dieses Dienstes, wurden die Links möglichst zentraler Publikationsseiten auf den Institutsservern – die also Links auf möglichst viele relevante Dokumente auf dem Server enthalten – in Handarbeit zusammengetragen. Anschließend wird ein Sammelroboter „Gatherer“, wir nehmen Harvest, in regelmäßigen Zeitabständen gestartet, um die so erfaßten Dokumente einzusammeln, und die von ihnen verlinkten Dokumente, und ggf. die von dort verlinkten. . . , bis die Web-Server-abhängig eingestellte Suchtiefe erreicht ist. Die gesammelten Dokumente werden „on-the-flight“ in ASCII-Text umgewandelt. Anschließend wird versucht, automatisiert Informationen, wie Autor, Titel, Abstract, etc., zu extrahieren. Dann werden die Texte um *Stopwörter*<sup>7</sup> bereinigt und als SOIF-Objekte (Standard-Object-Interchange-Format) abgespeichert. Aus den SOIF-Objekten werden anschließend Einträge in einer Glimpse-Datenbank generiert. Die eigentliche Datenbank enthält die *inversen Objekte* und einen Link auf das korrespondierende SOIF-Objekt, das seinerseits wiederum einen Link auf das beschriebene Objekt, beispielsweise eine Webseite oder ein Postscript-Dokument enthält. In inversen Objekten ist die Rolle von Worten und deren Positionen im Text quasi vertauscht. Aufgereiht stehen die im Text enthaltenen Worte (z.B. in alphabetischer Reihenfolge), jedem dieser Worte sind eine oder mehrere Positionen im Text zugeordnet. Insbesondere eine vorgeschaltete Grundformen-Reduktion erlaubt somit eine sehr effektive Abarbeitung von Suchanfragen der Form: „Ist dieses Wort in dem Objekt enthalten?“ Boolesche Anfragen (and, or, not) lassen sich ebenfalls schnell anhand der inversen Objekte beantworten. Lediglich Mehrwort-Matches benötigen ein spezielles, nachgeschaltetes Modul der Datenbank.

Das beschriebene Verfahren, also das Holen des Dokumentes, das Zusammenfassen und Abspeichern in einer Datenbank benötigt unnötig viel Netz-Resourcen. Wesentlich effektiver ist es, die Dokumente lokal zu sammeln, und nur noch die SOIF-Objekte auszutauschen. Genau dies gelang uns im Projekt PhysNet<sup>8</sup> mit insgesamt (zur Zeit) 27 verteilt an Standorten anderer Physik-Institutionen laufenden Systemen.

PhysDoc verwendet als Nutzeragenten den „Harvest-Broker“, der die Nutzeranfragen in Datenbank-Queries umwandelt, die Anfrage Syntax überprüft, die Query an die Datenbank schickt, Antworten der Datenbank sammelt, in ein nutzerfreundliches Format konvertiert und, ggf. zusammen mit Fehlermeldungen, auf

---

<sup>7</sup>Stopwörter sind jene Worte, die so häufig und unspezifisch für ein Dokument sind, daß eine Suche nach ihnen bei einem idealen Retrieval-System zu dem Ergebnis R=S=D führen würde. Beispiele sind: und, oder, der, . . .

<sup>8</sup><http://www.physik.uni-oldenburg.de/EPS/PhysNet> oder einfacher <http://i.am/physnet>

der Nutzerschnittstelle ausgibt. Glimpse, die in PhysDoc verwendete Datenbank, erlaubt es nicht nur, im gesamten Objekt nach einer Textentsprechung zu suchen, sondern erlaubt auch die feldweise Suche. Der PhysDoc Nutzeragent konnte so programmiert werden, daß gezielte Anfragen nach Autor, Titel und dem gesamten Objekt, sowie deren Verknüpfung mit Booleschen Operatoren, möglich sind. Leider sind nur sehr wenige Dokumente hinreichend gut mit einem Markup versehen, als daß sich automatisierbar Informationen wie Autor und Titel erschließen lassen. Algorithmen der Art: „Der Titel des Dokumentes ist die erste Textzeile, die größer als 12pt gesetzt ist“ helfen nur begrenzt und liefern auch relativ häufig eine falsche Zuordnung. Ohnehin stellen sich allzu enge Bindungen an die Syntax der Dokumente oft als kurzlebig heraus; spätestens beim nächsten Versions-Update des Dokumentenviewers sind syntaktische Bindungen oftmals hinfällig: DOC sei als abschreckender „Zoo“ von Dokumentenformaten genannt. HTML und  $\text{\LaTeX}$  hingegen bieten ein gut nutzbares Markup, leider findet sich auch hier der Titel nicht immer im `<title>`-Feld, sondern oftmals als `<center><h1> . . .`

Schon sehr bald nachdem PhysDoc lief, wurde deutlich, daß fehlendes oder uneinheitliches Markup der Schwachpunkt des Systems war und einer Verbesserung der Retrieval-Qualität im Wege stand. Glücklicherweise handelt es sich dabei um ein generelles Problem aller Suchmaschinen und Katalogsysteme, so daß schon bald, nachdem dieses Problem sich herauskristallisiert hatte, ein internationaler Standard erfunden wurde, der berechtigte Hoffnung zur Lösung des Problems gibt: Dublin<sup>9</sup>-Core. Der Standard<sup>10</sup> besteht aus mittlerweile 15 Wörtern, deren Semantik genauestens festgelegt ist. Diese genauer qualifizierbaren Wörter dienen als definierte Feldnamen zur bibliographischen Beschreibung von Objekten mittels MetaDaten. Die beschriebenen Objekte müssen dabei nicht zwangsläufig elektronischer Natur sein, sondern können durchaus greifbar sein. Hier ein Beispiel, wie eine Zeile der Beschreibung der Mona-Lisa bezüglich ihres Schöpfers aussehen könnte:

```
<META NAME="DC.Creator.name" CONTENT="Leonardo da Vinci">
```

Die Verallgemeinerung von „DC.Author“ hin zu „DC.Creator“, erfolgt auf der 3. DC-Folgekonferenz, zeigt, wie breit die Anwendbarkeit dieses Standards ist. Die Relevanz der deutschen Beteiligung an der Dublin-Core Initiative kommt u.a. dadurch zum Ausdruck, daß die nächste DC-Konferenz in Der Deutschen Bibliothek in Frankfurt(Main) stattfinden wird.

---

<sup>9</sup>Dublin in Ohio ist Sitz von OCLC, dem größten amerikanischen Bibliotheksverbund, und der Ort, an dem dieser Standard erdacht wurde.

<sup>10</sup>Dublin-Core ist festgelegt im RFC 2413. RFCs (requests for comment) sind eine der Standardisierungsinstanzen des Internet.

### 5.1.2 MyMetaMaker

Um PhysDoc optimal nutzen zu können, ist also eine vollständige und korrekte Beschreibung der Dokumente mit MetaDaten notwendig. Da die Dokumente selbst in der Regel nicht in einem Dateiformat vorliegen, das es erlaubt, MetaDaten einzufügen, ist es sinnvoll, jedem Dokument eine HTML-Datei zuzuordnen, die das eigentliche Dokument beschreibt und wie ein Schatten begleitet; sie wird auch *Shadow-File* genannt. Dieses Shadow-File enthält die MetaDaten in den Meta-Tags, also für einen normalen WWW-Browser unsichtbar. Zusätzlich kann diese Datei das Dokument auch für den Nutzer lesbar beschreiben und beispielsweise auf verschiedene Versionen des Dokumentes verweisen. Versionen können sich dabei sowohl inhaltlich, wie auch im Dateiformat oder in ihren Zugriffsrechten voneinander unterscheiden, dennoch hält das Shadow-File alle wie eine Klammer zusammen. Von einer Publikationsliste<sup>11</sup> aus reicht also der Link auf das Shadow-File; der Leser kann sich dann entscheiden, ob und welche Version des Volltextes er herunterladen und lesen will.

Die vollständige und korrekte Beschreibung eines Objektes ist dabei, wie obige Beispielzeile zeigt, schreibintensiv und setzt detaillierte Kenntnisse von HTML und Dublin-Core voraus. Da dies keinem Autor zuzumuten ist, haben wir zusammen mit R. Schwänzl und J. Plümer vom Fachbereich Mathematik in Osnabrück ein CGI-Skript programmiert, das die Autoren bei der Erzeugung von Shadow-Files unterstützt: *MyMetaMaker – MMM*.<sup>12</sup>

MMM besteht aus drei HTML-Eingabe-Formen, die den Autoren in verständlicher Sprache durch die bibliographische Beschreibung des Dokumentes führen. Der Autor trägt die notwendigen Daten im Klartext ein bzw. wählt aus Listen die entsprechenden Werte aus (z.B. bei der Dokumentensprache). Die HTML-Seite mit den Dublin-Core MetaDaten wird vom Skript erzeugt. Die fertige HTML-Seite kann dann an der entsprechenden Stelle auf dem lokalen WWW-Server abgespeichert werden.

Inzwischen wird MMM u.a. auch in einem mexikanisch-amerikanischen Museums-Projekt<sup>13</sup> eingesetzt.

### 5.1.3 Web-Upload-Form-Interface WUFI

MMM ist zwar schnell und einfach zu bedienen und benötigt keinerlei Software-Installation auf dem Rechner des Autors, allerdings wird es nur von wenigen Autoren akzeptiert, da es uns noch nicht gelungen ist, ihnen den langfristigen Nutzen

---

<sup>11</sup>Als ein Beispiel einer so strukturierten Publikationsliste: <http://www.physik.uni-oldenburg.de/Docs/THEO3/publications/>

<sup>12</sup><http://www.physik.uni-oldenburg.de/EPS/mmm/>

<sup>13</sup>„The Medieval Miniature Compendium Project, Libraries and Art in the Media“, <http://mmc.unam.mx>

zu vermitteln. Im Marketing ist seit langem bekannt, daß sich der Hauptnutzen eines Produktes schlecht verkaufen läßt, wenn man nicht zusätzlich mit einem Nebennutzen wirbt. Diese Lehre haben wir zusammen mit J. Hellmers auch aus MMM gezogen und ein neues „Produkt“ WUFI<sup>14</sup> entwickelt. Prinzipiell macht WUFI dasselbe wie MMM, nur ist die HTML-Form auf sieben statt drei Seiten verteilt. Allerdings erlaubt es WUFI, sofern es auf einem WWW-Server am Institut des Autors installiert ist, das Dokument direkt von der lokalen Festplatte des Autors auf den WWW-Server heraufzuladen. Um dennoch die Sicherheit des WWW-Servers zu gewährleisten, haben wir uns ein zweistufiges Upload-Verfahren überlegt. MetaDaten erzeugen und uploaden darf jeder Autor. Sichtbar werden die Dokumente von außerhalb des eigenen Institutes aber erst, nachdem diese von einer mit der Aufgabe vom Institut betrauten Person, dem „DocMaster“ freigeschaltet werden. Eine detailliertere Unterscheidung der Rollen von Autor, Uploader, DocMaster und Pfleger eines Dokumentes machte die Entwicklung von WUFI spannend. WUFI erhielt schließlich eine gegenüber MMM deutlich verbesserte Hilfsfunktion, funktioniert aber, wegen der verwendeten Upload-Funktion aus dem CGI.pm Perl-Modul nur unter Netscape zuverlässig.

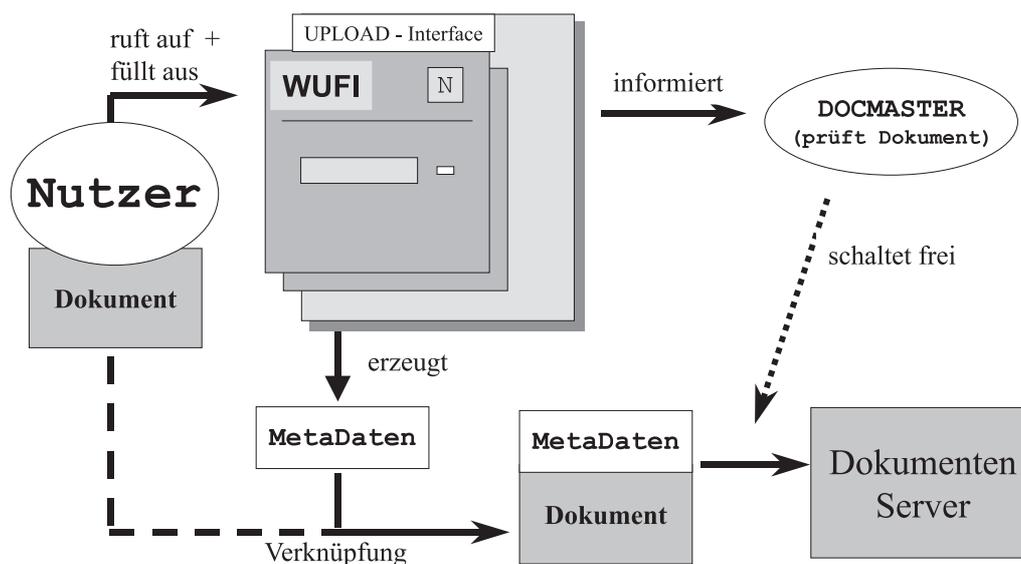


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Funktionsweise von WUFI

Geplant ist, WUFI von HTML-kodiertem Dublin-Core auf RDF-Code umzustellen. RDF<sup>15</sup> ist eine XML-basierte MetaDaten-Syntax, die auch die Schachtelung

<sup>14</sup><http://www.physik.uni-oldenburg.de/EPS/wufi/>

<sup>15</sup>RDF – Resource Description Framework: <http://www.w3c.org/rdf>

von Objekten erlaubt, was bisher im linearen HTML nicht möglich ist. Versucht man beispielsweise in HTML-kodierten MetaDaten ein Dokument mit mehreren Autoren zu beschreiben und ordnet dabei jedem Autor eine Telefonnummer zu, so lassen sich keine Bezüge zwischen Autornamen und Telefonnummern kodieren; dies wird erst mit den zusätzlichen Strukturen von RDF möglich sein. Im gleichen Zuge soll WUFI um die Möglichkeit erweitert werden, die Authentizität von Dokument und MetaDaten sicherzustellen.

#### 5.1.4 Professional Homepages

Die beiden vorgestellten Tools MMM und WUFI erlauben es, Publikationen mit MetaDaten zu qualifizieren. In manchen Fällen jedoch sind nicht Dokumente, sondern Wissenschaftler und deren Arbeitsgebiete das Objekt des Interesses. Besonders interessant könnte solch ein Dienst sein, wenn man einen Kollegen sucht, der auf einem speziellen Themengebiet arbeitet, oder man alle Kollegen des eigenen Arbeitsgebietes sucht, um diese zu einer Tagung einzuladen usw.

Zusammen mit J. Plümer vom Fachbereich Mathematik in Osnabrück habe ich eine WWW-Form entwickelt, die es Wissenschaftlern erlaubt, ihre WWW-Homepage mit entsprechenden MetaDaten anzureichern, zu professionalisieren. *PHP – Professional HomePage* heißt dieser Dienst.<sup>16</sup> Entsprechend der 15 Wörter des Dublin-Core zur bibliographischen Qualifizierung gibt es auch hier einen Standard: *v-Card*. Festgelegt sind auch hier Schlüsselwörter, diesmal in RFC 2426. PHP erlaubt es, neue Homepages anzulegen oder bereits vorhandene zu pflegen. Beim Neuanlegen von Homepages funktioniert PHP vollkommen analog zu MMM. Zur Pflege von Homepages ist es möglich, vorhandene Seiten durch Angabe von deren URL einzulesen. Dabei wird zunächst der nicht-MetaDaten-tragende Rumpf der Seite abgeschnitten und zwischengespeichert. Er wird später zusammen mit dem überarbeiteten Header wieder ausgegeben, so daß die Homepage im Browser unverändert erscheint. Im Header der zu pflegenden Seite werden in allen Meta-Tags die Feldnamen und deren Content ausgelesen. Anschließend werden ggf. veraltete Feldnamen auf den aktuellen Stand gebracht; hierzu dient eine Versionstabelle der Feldnamen. Anschließend erscheinen alle Seiten der PHP-Eingabe-Form, wie bei der Neuerstellung einer Homepage, jedoch sind die Felder, soweit möglich, mit Vorgabewerten der alten Homepage bereits ausgefüllt. Danach wird der Header mit den ggf. überarbeiteten Feldeinträgen neu erzeugt. MetaDaten-Felder, deren Namen PHP unbekannt sind, die also von anderen Anwendungen stammen, werden wie der Seitenrumpf auch zwischengespeichert und unverändert in den neuen Header eingefügt.

Die MetaDaten, die PHP erzeugt, lassen sich in die beiden Gruppen Kontakt-

---

<sup>16</sup><http://www.physik.uni-oldenburg.de/EPS/PHP/>

informationen (also Adresse, Telefonnummer, Email, etc.) und Tätigkeitsgebiete aufteilen. Die Tätigkeitsgebiete werden mit den fachspezifischen Klassifikationssystemen beschrieben, für die Physik also mittels PACS.

Die so qualifizierten Homepages lassen sich anschließend mit der PHP-Suchmaschine finden. Diese ist speziell an die PHP-MetaDaten angepaßt. Da der Aufbau einer Datenbank mit allen auf den PHP-qualifizierten Homepages vorhandenen Daten politisch ungewollt und rechtlich kritisch ist, wird nur ein kurzzeitiger (maximale Speicherdauer zwei Wochen) Zwischenspeicher angelegt. Anschließend werden die Daten erneut aus der Homepage gelesen. Somit verbleibt die Kontrolle über die Daten beim Eigentümer der Homepage.

Inwiefern es möglich ist, die auf den PHP-qualifizierten Homepages vorhandenen Adressdaten vor der unberechtigten Nutzung in beispielsweise kommerziellen Adressdatenbanken zu schützen, soll Gegenstand weiterer interdisziplinärer Forschungen sein. Ideen, die PHP umgekehrt zur Ablehnung von Kommunikation, als eine Art „Robinson-Liste“ zu nutzen, werden zur Zeit diskutiert.

Als weitere mit MetaDaten zu beschreibende Objekte kommen neben Publikationen und persönlichen Homepages noch Institutionen und Fachbereiche in Betracht. An der Qualifizierung von Fachbereichs-Homepages wird derzeit gearbeitet. Hier stellt sich allerdings das Fehlen eines internationalen Standards als hinderlich dar. Ein erstes Projekt, die sogenannte „MathNet-Page“ ist nach Einschätzung der Beteiligten ungünstig verlaufen. Da offensichtlich ist, daß Professional-Homepages für Institutionen noch eine lange Entwicklungszeit benötigen werden, wurde vorweg eine Datenbank erstellt, die die wesentlichen Informationen, wie beispielsweise Postadressen und Ansprechpartner der europäischen Physik-Institutionen enthält.<sup>17</sup>

### 5.1.5 PhysDep und MetaPhys

Bereits jetzt lassen sich administrative Informationen von Instituts-Homepages suchen. Hierzu haben wir den Dienst *PhysDep* geschaffen. PhysDep besteht zu einem wesentlichen Teil aus Linklisten aller Physik-Institutionen weltweit. Diese werden weitestgehend in Handarbeit erstellt und gepflegt. Zusätzlich bietet PhysDep eine Suchfunktionalität über alle Physik-Homepages weltweit. Alle Physik-Server, auf denen ein Harvest-System läuft, sind sogar in voller Suchtiefe erfaßt.

Die Zukunft wird sicherlich Systemen gehören, die viele der beschriebenen Einzelfunktionalitäten vereinigen. Auf Seiten der Suchmaschinen werden dies die sogenannten Meta-Suchmaschinen sein. Diese halten keinen eigenen Datenbestand vor, sondern reichen die Nutzeranfrage an andere, „richtige“ Suchmaschinen weiter und werten deren Antworten aus, indem sie diese gewichten und in ein einheitli-

---

<sup>17</sup><http://www.physik.uni-oldenburg.de/EPS/PhysNet/db/input.html>

ches Layout bringen. Durch den somit effektiv größeren Datenbestand und die oft ausgeklügelten Ranking-Verfahren erreichen diese Suchmaschinen häufig bessere Werte für Precision und Recall, als die eigentlichen Suchmaschinen. Beispiele sind MetaGer<sup>18</sup> und das leider nicht öffentliche MetaWorld<sup>19</sup>, die den Bereich der deutschsprachigen bzw. aller Webseiten abdecken. Für die Physik wurde von P. Borrmann *MetaPhys*<sup>20</sup> entwickelt, eine Suchmaschine, die die gleichzeitige Suche nach Publikationen in PhysDoc, LANL-XXX und vielen Datenbanken von Verlagen ermöglicht.

---

<sup>18</sup><http://meta.rrzn.uni-hannover.de>

<sup>19</sup><http://metaworld.rrzn.uni-hannover.de>

<sup>20</sup><http://www.physik.uni-oldenburg.de/metaphys>

## Literatur

- [1] ABRAHAM, Oommen; BINN, Jack H.; DEBOER, Barry G. ; STEIN, Gilbert D.: Gasdynamics of very small Laval nozzles. In: *Phys. Fluids* 24 (1981), Nr. 6, S. 1017–1031
- [2] ADAMSON, T. C.; NICHOLLS, J. A.: On the Structure of Jets From Highly Underexpanded Nozzles Into Still Air. In: *Journal of the Aero/Space Sciences* 29 (1959), S. 16–24
- [3] AKSOUH, Farouk; CHAURAND, Pierre; DEPRUN, Claude; DELLA-NEGRA, Serge; HOYES, John; BEYEC, Yvon L. ; PINHO, Roberto R.: Influence of the Laser Beam Direction on the Molecular Ion Ejection Angle in Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 9 (1995), S. 515–518
- [4] BAHR, U.; KARAS, M. ; HILLENKAMP, F.: Analysis of biopolymers by Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) mass spectrometry. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 348 (1994), S. 783–791
- [5] BANSAL, Jawahar L.: *Näherungsweise Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in laminaren Überschallgrenzschichten bei Ausblasen eines leichten Gases*, Dissertation, Universität Göttingen, 1969
- [6] BARGHORN, K.; HILF, E. R.: Low energy cluster impact simulated by molecular dynamics; angular distribution of sputtering yield and impact under various impact angles. In: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys Res. B* 88 (1994), S. 196–201
- [7] BARTELL, Lawrence S.: Supplementary Analyses in Diffraction Studies of Clusters. Computer Modeling of Nucleation and Growth. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), Nr. 12, S. 5102–5109
- [8] BAUMANN, Robert P.: *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*. 1. New York : Macmillan Publishing Company, 1992
- [9] BEGELMAN, Mitchell C.; BLANDFORD, Roger D. ; REES, Martin J.: Theory of extragalactic radio sources. In: *Rev. Mod. Phys.* 56 (1984), Nr. 2, S. 255–351
- [10] BIER, Konrad; SCHMIDT, Berndt: Zur Form der Verdichtungsstöße in frei expandierenden Gasstrahlen. In: *Zeitschrift für angewandte Physik* 13 (1961), Nr. 11, S. 493–500
- [11] BITTO, Herbert: *Zeitaufgelöste Spektroskopie im Überschallmolekülstrahl: Dynamik und Quantum Beats von Propinal*, Dissertation, Universität Zürich, 1984
- [12] BLANKENSHIP, J. F.; VANSTIPDONK, M. J. ; SCHWEIKERT, E. A.: Time-correlated luminescence from MeV projectile impacts. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 119 (1996), S. 583–586
- [13] BÖNDGEN, Roland: *Bildung adiabatischer Cluster in adiabatischen Gasströmungen*, Diplomarbeit, TH Darmstadt, 1985
- [14] BRONSTEIN, Ilja N.; SEMENDJAJEW, Konstantin A.: *Taschenbuch der Mathematik*. 25. Stuttgart, Leipzig : B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1991
- [15] BRONSTEIN, Ilja N.; SEMENDJAJEW, Konstantin A.: *Taschenbuch der Mathematik, Ergänzende Kapitel zu*. 6. Stuttgart, Leipzig : B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1991
- [16] BROWN, Robert S.; LENNON, John J.: Mass Resolution Improvement by Incorporation of Pulsed Ion Extraction in a Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Linear Time-of-Flight Mass Spectrometer. In: *Analytical Chemistry* 67 (1995), S. 1998–2003

- [17] CAMPARGUE, R.: Progress in Overexpanded Supersonic Jets and Skimmed Molecular Beams in Free-Jet Zones of Silence. In: *The Journal of Physical Chemistry* 88 (1984), Nr. 20, S. 4466–4474
- [18] CHAN, T.-W. D.; THOMAS, Ioan; COLBURN, A. W. ; DERRICK, Peter J.: Initial velocities of positive and negative protein molecule-ions produced in matrix-assisted ultraviolet laser desorption using a liquid matrix. In: *Chemical Physics Letters* 222 (1994), S. 579–585
- [19] ERIKSSON, J.; ROTTLE, J.; REIMANN, C. T. ; SUNDQVIST, B. U. R.: Fast-Ion-Induced Surface Tracks in Bioorganic Films. In: *Electronic Sputtering from Organic Surfaces*. Dissertation, Uppsala University, 1997
- [20] GREINER, Walter; STOCK, Horst: *Theoretische Physik*. Bd. 2A : Hydrodynamik. 3. Frankfurt am Main : Harri Deutsch, Thun, 1987
- [21] HAHN, Georg: *Der Einfluß der Grenzschicht auf die Existenz stoßloser örtlicher Überschallgebiete*, Dissertation, TH Stuttgart, 1963
- [22] HENZLER, Rolf G.: *Information und Dokumentation*. Springer, 1992
- [23] HILL, Terrell L.: Thermodynamics of Small Systems. In: *The Journal of Chemical Physics* 36 (1962), Nr. 12, S. 3182–3197
- [24] HILLENKAMP, Franz; KARAS, Michael: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Biopolymers. In: *Analytical Chemistry* 63 (1991), Nr. 24, S. 1193–1202
- [25] HUANG, Kerson: *Statistical Mechanics*. 2. New York : Wiley, 1987
- [26] JACKSON, John D.: *Klassische Elektrodynamik*. 2. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1993
- [27] JOHNSON, R. E.: Models for matrix-assisted laser desorption and ionization: MALDI. In: BAER, T. (Hrsg.); NG, C. Y. (Hrsg.) ; POWIS, I. (Hrsg.): *Large Ions: Their Vaporization, Detection and Structural Analysis*, 1997
- [28] JUHASZ, Peter; VESTAL, Marvin L. ; MARTIN, Stephen A.: On the Initial Velocity of Ions Generated by Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization and its Effect on the Calibration of Delayed Extraction Time-of-Flight Mass Spectra. In: *J Am Soc Mass Spectrom* 8 (1997), S. 209–217
- [29] KAMMER, Hans F.: *Elementary Electronic Processes in Electronic Sputtering*, Dissertation, Carl von Ossietky Universität Oldenburg, 1991
- [30] KARAS, Michael; HILLENKAMP, Franz: Laser Desorption Ionization of Proteins with Molecular Masses Exceeding 10.000 Daltons. In: *Analytical Chemistry* 60 (1988), Nr. 20, S. 2299
- [31] KIRKWOOD, John G.: *Theory of Liquids*. New York : Gordon and Breach, 1968 (Documents on Modern Physics)
- [32] KOCH, Karsten. private Email. Juni 1999
- [33] KROTHAPALLI, Anjaneyulu; SMITH, Charles A.: *Recent Advances in Aerodynamics*. 1. New York : Springer-Verlag, 1986
- [34] LANDAU, L. D.; LIFSCHITZ, E. M.: *Hydrodynamik*. 5. Berlin : Akademie Verlag, 1991 (Lehrbuch der Theoretischen Physik)

- [35] DE LANGE, Pieter: *Cold Molecules in a Supersonic Expansion*, Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen, 1989
- [36] MARTIN, Dietrich: *Spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen zur Laserdesorption bei 1064 nm*, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 1996
- [37] MIKHAILOV, G. K.; PARTON, V. Z.: *Super- and Hypersonic Aerodynamics and Heat Transfer*. 1. Boca Raton, Florida : CRC Press Inc., 1993
- [38] MILLER, D. R.: In: SCOLES, G. (Hrsg.): *Atomic and Molecular Beam Methods*, 1988
- [39] MISICU, Serban: Semi-Microscopical Description of the Scission Configuration in the Cold Fission of  $^{252}\text{Cf}$ . In: *E-Print nucl-th/9906007* (1999)
- [40] MÜLLER, Bernhard: *Berechnung abgelöster laminarer Überschallströmungen um nichtangestellte stumpfe Rotationskörper*, Dissertation, TH Aachen, 1985
- [41] PFENNIG, G.; KLEWE-NEBENIUS, H. ; SEELEMANN-EGGEBERT, W. Karlsruher Nuklidkarte. 1995
- [42] REIF, Frederick: *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. 3. Berlin : Walther de Gruyter, 1987
- [43] RITTER, Joachim; CHRISTENSEN, Ulrich ; ACHAUER, Ulrich: Die Suche nach dem Eifel-Plume. In: *Spektrum der Wissenschaft* (1998), September, S. 16 ff.
- [44] SCHIMPKE, Bernd: *Elastische Streuexperimente mit Überschall-Molekularstrahlen*, Dissertation, TU Braunschweig, 1970
- [45] SCHLAUF, Michael: *UV-VIS Absorption von im Überschalldüsenstrahl synthetisierten Quecksilberclustern*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg/Lahn, 1989
- [46] SPURK, Joseph H.: *Fluid Mechanics*. 1. Berlin : Springer-Verlag, 1997
- [47] TEJEDA, G.; MATÉ, B.; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, J. M. ; MONTERO, S.: Temperature and Density Mapping of Supersonic Jet Expansion Using Linear Raman Spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 76 (1996), Januar, Nr. 1, S. 34–37
- [48] TIETSCH, Wolfgang: *Fensterloses Gastarget auf der Basis einer gasdynamisch gebündelten rotationssymmetrischen Überschallströmung*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe - Universität, Frankfurt a. M., 1976
- [49] TOMBRELLO, T. A.: Getting off the Track. In: *Radiation Measurements* 28 (1997), Nr. 1–6, S. 89–96
- [50] TORGERSON, D. F.; SKOWRONSKI, R. P. ; MACFARLANE, R. D.: New Approach to the Mass Spectroscopy of Non-Volatile Compounds. In: *Biochemical and Biophysical Research Communications* 60 (1974), Nr. 2, S. 616–621
- [51] TUSZYNSKI, Wilfried; KOCH, Karsten ; HILF, Eberhard R.: Sample and plume luminescence in fast heavy ion induced desorption. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 107 (1996), S. 160–164
- [52] VERTES, Akos: Laser Desorption of Large Molecules: Mechanisms and Models. In: STANDING, K. G. (Hrsg.); ENS, W. (Hrsg.): *Methods and Mechanisms for Producing Ions from Large Molecules*, 1991, S. 275–286

- [53] VERTES, Akos; GIJBELS, R. ; LEVINE, R. D.: Homogeneous Bottleneck Model of Matrix-assisted Ultraviolet Laser Desorption of Large Molecules. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 4 (1990), Nr. 6, S. 228–233
- [54] VERTES, Akos; IRINYI, György ; GIJBELS, Renaat: Hydrodynamic Model of Matrix-Assisted Laser Desorption Mass Spectrometry. In: *Analytical Chemistry* 65 (1993), September, Nr. 17, S. 2389–2393
- [55] Was bewirken schnelle Ionen in Festkörpern? In: BRAUN-MUNZINGER, Peter (Hrsg.) [ u.a. ]: *GSI-Nachrichten*. GSI Darmstadt, 1996 ( 6), S. 13–16
- [56] WOMSER-HACKER, Christa: Evaluierung im Information Retrieval. In: *Herbstschule Information Retrieval*. Schwerte, 1998
- [57] ZHANG, Jian-Yun; NAGRA, Davinder S. ; LI, Liang: Molecular Cooling and Supersonic Jet Formation in Laser Desorption. In: *Analytical Chemistry* 65 (1993), Nr. 20, S. 2812–2818
- [58] ZUCROW, Maurice J.; HOFFMAN, Joe D.: *Gas Dynamics*. 2. New York : Wiley, 1976

## **Danksagung**

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. Dr. Eberhard R. Hilf bedanken für die unermüdliche, konstruktive Betreuung und Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Peter Borrmann möchte ich danken für die Findung und Bereitstellung des interessanten Themas.

Karsten Koch und Joachim Schonowski danke ich für die unzähligen Gespräche, die mir einen Einblick in die experimentellen Details von PDMS und MALD-I vermittelten. Joachim Schonowski danke ich insbesondere für die freundliche Durchführung der in Kapitel 3.4 vorgestellten MALD-I-Experimente.

Frau Kerstin Zimmermann und Herrn Peer Hempel danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

# Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt habe.

Oldenburg, 22. Juni 1999

Thomas Severiens

