



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΩΝ
ΤΟF - SIMS ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΟΜΗΤΗ 67P /
CHURYUMOV - GERASIMENKO ΤΗΣ
ΑΠΟΣΤΟΛΗΣ ROSETTA**

Διπλωματική Εργασία

Ανδρέου Γεώργιος

Επιβλέπωντας : Χατζηθεοδωρίδης Ηλίας, Αναπληρωτής
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα
Μάρτιος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΩΝ
ΤΟF - SIMS ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΟΜΗΤΗ 67P /
CHURYUMOV - GERASIMENKO ΤΗΣ
ΑΠΟΣΤΟΛΗΣ ROSETTA

Διπλωματική Εργασία

Ανδρέου Γεώργιος

Επιβλέποντας : Χατζηθεοδωρίδης Ηλίας, Αναπληρωτής
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Χατζηθεοδωρίδης Ηλίας, Καθηγητής Ε.Μ.Π.....(Υπογραφή)

Τριανταφυλλίδης Σταύρος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.....(Υπογραφή)

Κωστόπουλος Δημήτριος, Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.....(Υπογραφή)

Αθήνα
Μάρτιος 2019

Πίνακας περιεχομένων

Πίνακας περιεχομένων.....	I
Πίνακες.....	V
Εικόνες.....	VI
Πρόλογος.....	XI
Περίληψη.....	XII
Abstract.....	XIV
1. Εισαγωγή.....	1
2. Αποστολή Rosetta.....	2
2.1. Εισαγωγή.....	2
2.2. Η προσέγγιση του κομήτη 67P / Churyumov – Gerasimenko.....	4
2.3. Διαστημικό σκάφος της αποστολής Rosetta.....	5
2.4. Παρατηρήσεις στον κομήτη 67P και αναλύσεις στην εκλυόμενη σκόνη του κόμματος.....	6
2.5. Μετρήσεις από τον φασματογράφο μάζας COSIMA.....	7
3. Βασικές αρχές της τεχνικής Φασματομετρίας Μάζας Δευτερογενών Ιόντων (SIMS).....	9
3.1. Εισαγωγή.....	9
3.2. Ιστορικά αναδρομή.....	10
3.3. Δευτερογενή ιόντα.....	11
3.3.1. Διαδικασία Sputtering.....	11
3.3.2. Ιονισμός δευτερογενών ιόντων και αποδοτικότητα.....	11
3.3.3. Μεταιονισμός δευτερογενών ουδέτερων σωματιδίων.....	14
3.4. Διαχωρισμός των δευτερογενών ιόντων.....	15
3.4.1. Στατική και δυναμική SIMS.....	15
3.5. Εξουδετέρωση φορτίου (Charge Compensation).....	16
3.6. Ποσοτικοποίηση.....	16

3.7. Σχετικοί παράγοντες ευαισθησίας.....	17
3.8. Όρια ευαισθησίας και ανίχνευσης.....	19
3.9. Παρεμβολές μάζας (Mass Interferences).....	20
3.9.1. Ισοβαρικές παρεμβολές από νουκλίδια διαφορετικών στοιχείων.....	20
3.9.2. Υδρίδια.....	20
3.9.3. Οξειδία και υδροξείδια.....	21
3.9.4. Απλοί υδρογονάνθρακες.....	22
4. Time - of - flight (TOF) SIMS.....	24
4.1. Εισαγωγή.....	24
4.2. Τεχνική ιονισμού.....	24
4.3. Απλοποιημένο μοντέλο γραμμικού χρόνου πτήσης.....	24
4.4. Αρχές χρόνου πτήσης με ανακλαστήρα ιόντων.....	25
4.5. Επίδραση sputtering κατά την ανάλυση TOF - SIMS.....	27
4.6. Βασικές αρχές φάσματος μάζας.....	28
4.7. Ισοτοπική ταξινόμηση των στοιχείων.....	30
4.7.1. Μονο – ισοτοπικά.....	30
4.7.2. Δι – ισοτοπικά στοιχεία.....	31
4.7.3. Πολύ – ισοτοπικά στοιχεία.....	31
4.8. Στοιχειακή ανάλυση.....	31
4.8.1. Άνθρακας.....	31
4.8.2. Υδρογόνο.....	32
4.8.3. Οξυγόνο.....	32
5. Περιγραφή λειτουργίας του οργάνου COSIMA κατά της πραγματοποίηση επιτόπου αναλύσεων.....	33
5.1. Εισαγωγή.....	33

5.2. Αρχές λειτουργίας οργάνου COSIMA.....	34
5.3. Λειτουργικά στοιχεία του οργάνου COSIMA.....	38
5.3.1. Μηχανική και ηλεκτρική διάταξη.....	38
5.3.2. Μονάδα χειρισμού στόχων.....	39
5.3.3. Συλλέκτης.....	41
5.3.4. Σταθμός χημείας.....	42
5.3.5. Μικροσκόπιο COSISCOPE.....	42
5.3.6. Πρωτογενή δέσμη ιόντων.....	42
6. Βαθμονόμηση του οργάνου COSIMA για την ανίχνευση και τον χαρακτηρισμό της οργανικής ύλης του κομήτη.....	45
6.1. Εισαγωγή.....	45
6.2. Περιγραφή βαθμονόμησης TOF - SIMS και η αντιπροσωπευτικότητα ως προς το μοντέλο πτήσης.....	45
6.3. Περιγραφή οργάνου TOF - SIMS Orleans Model (OM).....	46
6.4. Αντιπροσωπευτικότητα του μοντέλου OM σε σχέση με το μοντέλο πτήσης (COSIMA).....	47
6.5. Περιορισμοί στην ερμηνεία των δεδομένων.....	49
6.6. Διαδικασία ανάλυσης των δειγμάτων.....	50
6.7. Λίστα επιλεγμένων δειγμάτων.....	50
6.8. Βάση δεδομένων φασμάτων μάζας.....	52
6.9. Τυπικά χαρακτηριστικά λειτουργίας θετικών ιόντων.....	52
6.10. Τυπικά χαρακτηριστικά λειτουργίας αρνητικών ιόντων.....	53
6.11. Οικογένεια αποτυπωμάτων στη λειτουργία θετικών ιόντων του οργάνου.....	53
6.11.1. Αλκάνια.....	53
6.11.2. Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs).....	54

6.11.3. N – ετερόκυκλες χημικές ενώσεις.....	56
6.11.4. Καρβοξυλικό οξύ.....	57
6.11.5. Πολυοξυμεθυλένιο.....	58
6.12. Οικογένεια αποτυπωμάτων στη λειτουργία αρνητικών ιόντων του οργάνου.....	60
6.12.1. Αλκάνια.....	60
6.12.2. Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs).....	61
6.12.3. N – ετερόκυκλες χημικές ενώσεις.....	62
6.12.4. Καρβοξυλικό οξύ.....	63
6.12.5. Πολυοξυμεθυλένιο.....	65
7. Λογισμικό πρόγραμμα επεξεργασίας φασμάτων μάζας spaceTOF.....	67
7.1. Εισαγωγή.....	67
7.2. Λειτουργική περιγραφή του λογισμικού προγράμματος spaceTOF.....	70
8. Ανάλυση των ληφθέντων φασμάτων μάζας από το φασματογράφο μάζας COSIMA.....	77
8.1. Αποτελέσματα επεξεργασίας φασμάτων μάζας spaceTOF από τον κόκκο Juliette.....	78
8.2. Αποτελέσματα επεξεργασίας φασμάτων μάζας spaceTOF από τον κόκκο Bonin.....	82
9. Συμπεράσματα.....	87
10. Βιβλιογραφία.....	89

Πίνακες

Πίνακας 1: Συνοπτική παρουσίαση κύριων συμβάντων της αποστολής Rosetta. [1].....	3
Πίνακας 2 : Συνοπτική παρουσίαση κύριων παραμέτρων και πόρων που χαρακτηρίζουν το όργανο COSIMA. [69].....	34
Πίνακας 3 : Λίστα μερικών ειδικών θραυσμάτων από δύο σχηματισμούς PDMS τα οποία λήφθηκαν κατά την διάρκεια της ανάλυσης TOF - SIMS. [73].....	49
Πίνακας 4 : Λίστα αναλυμένων μορίων. [73].....	52

Εικόνες

Εικόνα 1 : Ο κομήτης 67P / Churyumov – Gerasimenko φωτογραφισμένος από οριζόντια κάμερα OSIRIS της Rosetta στις 3 Αυγούστου από απόσταση 285 χλμ. με ανάλυση εικόνας 5,3 μέτρα / εικονοστοιχείο. [1].....	3
Εικόνα 2 : Όργανα που απαρτίζουν το αεροσκάφος Rosetta. [1].....	5
Εικόνα 3 : Σχηματικό διάγραμμα βομβαρδισμού της επιφάνειας του δείγματος με δέσμη πρωτογενών ιόντων. [32].....	9
Εικόνα 4 : Βομβαρδισμός με πρωτογενή δέσμη ιόντων και εκπομπή μονοατομικών και πολυατομικών σωματιδίων μαζί με ηλεκτρόνια φωτόνια και ένα μικρό ποσοστό ανακλώμενων ιόντων από τη πρωτογενή δέσμη σε βάθος δειγματοληψίας (sampling depth ~1nm) καθώς και βάθος διείσδυσης (penetration depth ~10nm). [33].....	11
Εικόνα 5 : Ο λογάριθμος των αποδόσεων δευτερογενών θετικών ιόντων συνάρτηση του δυναμικού ιονισμού. [33].....	12
Εικόνα 6 : Ο λογάριθμος των σχετικών αποδόσεων δευτερογενών αρνητικών ιόντων σε σχέση με την συγγένεια των ηλεκτρονίων. [33].....	13
Εικόνα 7 : Εκπομπή θετικών και αρνητικών ιόντων με πρωτογενή ιόντα οξυγόνου και καυσίου αντίστοιχα. [33].....	14
Εικόνα 8 : Τιμές RSF οι οποίες έχουν προκύψει από βομβαρδισμό πρωτογενούς ιόντος οξυγόνου με θετικά δευτερογενή ιόντα σε μια μήτρα πυριτίου. [33]	18
Εικόνα 9 : Τιμές RSF οι οποίες έχουν προκύψει από βομβαρδισμό πρωτογενούς ιόντος καυσίου με αρνητικά δευτερογενή ιόντα σε μια μήτρα πυριτίου. [33]	19
Εικόνα 10 : Απαιτούμενη ανάλυση μάζας για τον διαχωρισμό ισοβαρικών παρεμβολών που προκύπτουν από ισότοπα άλλων στοιχείων (επίλυση ${}^m\text{A}$ από ${}^m\text{B}$). [36].....	20
Εικόνα 11 : Απαιτούμενη ανάλυση μάζας για τον διαχωρισμό των υδριδίων (${}^{m-1}\text{A}^1\text{H}$) από τις κορυφές των στοιχείων (${}^m\text{B}$). [36]	21

Εικόνα 12 : Απαιτούμενη ανάλυση μάζας για το διαχωρισμό των οξειδίων ($m-^{16}\text{A}^{16}\text{O}$, μαύρα σημεία) και υδροξείδια ($m-^{17}\text{B}^{16}\text{O}^1\text{H}$, ανοικτά σημεία) που παρεμβαίνουν με νουκλίδια στη μάζα m . [36].....	22
Εικόνα 13 : Απαιτούμενη ανάλυση μάζας για τον διαχωρισμό των υδρογονανθράκων $^{12}\text{C}_n\ ^1\text{H}_{m-12n}$ από τις κορυφές των στοιχείων μάζας m . [36].....	23
Εικόνα 14 : Σχηματική αναπαράσταση ενός απλού και εξιδανικευμένου φασματομέτρου μάζας χρόνου πτήσης. [53].....	25
Εικόνα 15 : Σχηματική αναπαράσταση ανακλαστήρα φασματομέτρου μάζας χρόνου πτήσης (1) και τα αντίστοιχα επίπεδα δυναμικού κατά μήκος της διαδρομής (2). [55].....	27
Εικόνα 16 : Αναπαράσταση φασμάτου μάζας του υδρογονάνθρακα μεθανίου CH_4 . [55].....	30
Εικόνα 17 : Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας του οργάνου COSIMA. Η σκόνη συλλέγεται από το μπροστινό μέρος με την πρόσπτωση πάνω στο μεταλλικό στόχο. Στην συνέχεια οδηγείτε στη κάμερα μικροσκοπίου όπου και καθορίζονται η θέση των κόκκων. Με βομβαρδισμό πρωτογενών ιόντων παράγονται τα δευτερογενή ιόντα, όπου και επιταχύνονται μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου στο σωλήνα εκτροπή με ιοντικό κάτοπτρο και καταλήγουν στον ανιχνευτή ιόντων. Με την επεξεργασία αυτών εξάγονται τα φάσματα μάζας. [69].....	35
Εικόνα 18 : COSIMA μοντέλο πτήσης απαρτιζόμενο από την μονάδα διαχείρισης στόχων (TargetManipulationUnit), τη πηγή εκπομπής πρωτογενούς ιόντος ινδίου (PrimaryIndiumSources), το υποσύστημα πρωτογενούς δέσμης ιόντος (PrimaryIonBeamSubsystem), υψηλής ευκρίνειας φασματογράφο μάζας και τον ανιχνευτή ιόντων. [1, 69].....	36
Εικόνα 19 : Μονάδα τριών στόχων (1,2,3) συλλογής των προς ανάλυση σωματιδίων σκόνης λωρίδα (4) ως περιοχή αναφοράς της COSIMA. [69].....	37
Εικόνα 20 : Μονάδα χειρισμού στόχων της COSIMA. [70, 71].....	40
Εικόνα 21 : Σχηματική αναπαράσταση του υποσυστήματος πρωτογενούς ιόντος. [69].....	44
Εικόνα 22 : Υποσύστημα πρωτογενούς δέσμης ιόντος της COSIMA. [72].....	44
Εικόνα 23 : Λειτουργικά μέρη του οργάνου TOF - SIMS (OM) όπου (a) εκπομπή ιόντων, (b) θέρμανση, (c) υποσύστημα δέσμης πρωτογενών ιόντων, (d) εξαγωγή ηλεκτροδίων, (e και h)	

κάτοπτρο, (f) ανακλαστήρας ιόντων δύο φάσεων, (g) πλάκα μικροδιαύλου (ανιχνευτής), (I και s) πρωτογενής πλάκες εκτροπής, (j) ράφι στόχου, (k) σύστημα μεταφοράς στόχου, (l) θάλαμος εισαγωγής στόχου, (m) ζώνη σύνδεσης υψηλού κενού, (n) δέσμη δευτερογενών ιόντων, (p) σωλήνας πτήσης, (q) σύστημα χειρισμού x, y, z, (r) δευτερογενή κάτοπτρα, (t και u) έλικας/ συσσωρευτής, (v) πλάκα δευτερογενούς εκτροπής, (w) αναλογική έξοδος, (x) ψηφιακή έξοδος, (y) κάμερα, (z) αναλογικός και ψηφιακός διακόπτης. [73].....46

Εικόνα 24 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (PDMS) σε κενό στόχο χρυσού μετρημένο από το μοντέλο πτήσης (XM), το επίγειο μοντέλο αναφοράς (RM) και το μοντέλο της Ορλεάνης (OM). [73].....48

Εικόνα 25 : Δομή αναλυόμενων μορίων. [73].....52

Εικόνα 26 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων του μορίου hexatriacontane. Με κόκκινο και μπλε παρουσιάζονται οι εναλλαγές των πρότυπων κορυφών των ενώσεων $[C_nH_{2n-1}]^+$ και $[C_nH_{2n+1}]^+$. [73].....54

Εικόνα 27 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων πολυαρωματικού υδρογονάνθρακα υπερβενζόλιου. [73].....55

Εικόνα 28 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων οργανικού μορίου κυτοσίνης. [73]...56

Εικόνα 29 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων στεατικού οξέος. [73].....57

Εικόνα 30 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων βενζοϊκού οξέος. [73].....58

Εικόνα 31 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων πολυοξυμεθυλενίου, με τα τριγωνικά σύμβολα να παρουσιάζουν την θέση των πιο κύριων θραυσμάτων. [73].....59

Εικόνα 32 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων εξατριακοτανίου. [73].....60

Εικόνα 33 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων υπερβενζόλιου. [73].....61

Εικόνα 34 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων κυτοσίνης. [73].....62

Εικόνα 35 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων στεατικού οξέος. [73].....64

Εικόνα 36 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων βενζοϊκού οξέος. [73].....65

Εικόνα 37 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων πολυοξυμεθυλενίου. [73].....66

Εικόνα 38 : Ανάλυση δείγματος επιφάνειας x, y σε προφίλ βάθους z. [75].....68

Εικόνα 39 : Αρχικό μενού λογισμικού προγράμματος spaceTOF, στο οποίο επιλέγεται το φάσμα μάζας ALH84001 για την περιγραφή της λειτουργίας του.....	69
Εικόνα 40 : Διάγραμμα φάσης που εξήχθη από τη ανάλυση του μετεωρίτη Allan Hills 84001	70
Εικόνα 41 : Παράθυρο ατομικής (αριστερά) και μοριακής (δεξιά) βαθμονόμησης	72
Εικόνα 42 : Επιλογή του Γαλλίου ^{69}Ga για την πραγματοποίηση της βαθμονόμησης.....	72
Εικόνα 43 : Επιλογή του Μαγνησίου ^{24}Mg για την πραγματοποίηση της βαθμονόμησης.....	73
Εικόνα 44 : Διαδικασία deconvolution τριών βημάτων φάσματος μάζας Allan Hills 84001	74
Εικόνα 45 : Διαδικασία επιλογής κορυφών για την εξαγωγή ιοντικών χαρτών.....	75
Εικόνα 46 : Ιοντικοί χάρτες με χρήση διαβαθμίσεων του γκρι, για τα ατομικά ιόντα των σταθερών ισοτόπων του μαγνησίου ^{24}Mg , του ασβεστίου ^{40}Ca , του σιδήρου ^{56}Fe και του πυριτίου ^{28}Si	75
Εικόνα 47 : Χρήση βάσης δεδομένων για την απεικόνιση μοτίβων.....	76
Εικόνα 48 : Φάσμα μάζας του αναλυθέν δείγματος Juliette.....	78
Εικόνα 49 : Φάσμα μάζας του αναλυθέν υποβάθρου που αφορά το δείγμα Juliette.....	79
Εικόνα 50 : Μοριακές κατανομές υδρογονανθράκων του δείγματος Juliette και του υποβάθρου του.....	80
Εικόνα 51 : Λογαριθμική προβολή των κατανομών των υδρογονανθράκων του δείγματος Juliette.....	81
Εικόνα 52 : Λογαριθμική προβολή των κατανομών των υδρογονανθράκων του υποβάθρου που αφορά το δείγμα Juliette.....	82
Εικόνα 53 : Φάσμα μάζας του αναλυθέν δείγματος Bonin.....	83
Εικόνα 54 : Φάσμα μάζας του αναλυθέν υποβάθρου που αφορά το δείγμα Bonin.....	83
Εικόνα 55 : Μοριακές κατανομές υδρογονανθράκων του υποβάθρου του δείγματος Bonin... ..	83
Εικόνα 56 : Μοριακές κατανομές υδρογονανθράκων του δείγματος Bonin.....	84
Εικόνα 57 : Λογαριθμική προβολή των κατανομών των υδρογονανθράκων του υποβάθρου που αφορά το δείγμα Bonin.....	86

Εικόνα 58 : Λογαριθμική προβολή των κατανομών των υδρογονανθράκων του υποβάθρου που αφορά το δείγμα Bonin.....86

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο « ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΩΝ TOF - SIMS ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΟΜΗΤΗ 67P / CHURYUMOV - GERASIMENKO ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΗΣ ROSETTA » εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά την περίοδο Απριλίου του 2018 έως και τον Μάρτιο του 2019. Στη παρούσα διπλωματική εργασία η ανάπτυξη μεθοδολογιών και παρατηρήσεων πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια των φασμάτων μάζας TOF - SIMS που αποκτήθηκαν τηλεμετρικά από το διαστημικό σκάφος της αποστολής Rosetta υπό την εποπτεία της Ευρωπαϊκής Διαστημικής Υπηρεσίας (ESA). Η επεξεργασία και ερμηνεία των φασμάτων μάζας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού προγράμματος spaceTOF το οποίο δημιουργήθηκε και αναπτύχθηκε από τον κ. Χατζηθεοδωρίδη Ηλία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βαθέων τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασία, καθηγητή της σχολής των Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του ιδρύματος Ε.Μ.Π., κ. Χατζηθεοδωρίδη Ηλία, για την άψογη συνεργασία μας, τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε για την διαρκή ενημέρωση και παροχή πολύτιμων συμβουλών σε όλα τα στάδια ανάπτυξης της διπλωματικής εργασίας καθώς και για την πρόταση αυτού του τόσο ενδιαφέρον και σύγχρονου θέματος.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για όλη την στήριξη και ηθική συμπαράσταση που μου πρόσφεραν καθόλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής.

Αθήνα, Μάρτιος 2019

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει την επεξεργασία ληφθέντων φασμάτων μάζας TOF - SIMS από την αποστολή Rosetta για την ανάπτυξη μοτίβων - υπογραφών με σκοπό την εύκολη, ακριβή και μελλοντικά αυτοματοποίηση της ερμηνεία τους. Για την πραγματοποίηση της μελέτης των φασμάτων μάζας συντέλεσε καθοριστικά η χρήση του λογισμικού προγράμματος spaceTOF, το οποίο αναπτύχθηκε στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών από τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Χατζηθεοδωρίδη Ηλία.

Η μέθοδος στην οποία βασίστηκε η μελέτη της παρούσας εργασία αφορά την φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων TOF - SIMS, η οποία αποτελεί μια πολύ υψηλής ευαισθησίας τεχνική με καταστρεπτικές συνέπειες σε επίπεδο ναοκλίμακας.

Τα ληφθέντα φάσματα μάζας που μελετήθηκαν προήλθαν έπειτα από αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, από τον φασματογράφο μάζας COSIMA του διαστημικού σκάφους της αποστολής Rosetta, στην εκλύομενη σκόνη του κομήτη 67P / Churyumov – Gerasimenko, με την χρήση πρωτογενούς δέσμης ιόντων υγρού Ινδίου (^{115}In).

Με την χρήση του λογισμικού προγράμματος spaceTOF πραγματοποιήθηκαν οι ερμηνείες των φασμάτων μάζας TOF - SIMS. Καθοριστικό ρόλο έλαβαν τα εργαλεία τα οποία συνετέλεσαν για τον ακριβή προσδιορισμό και χαρακτηρισμό των κορυφών. Χαρακτηριστικά κάποια από τα εργαλεία και τις δυνατότητες του προγράμματος αφορούν την βαθμονόμηση για την σωστή αντιστοιχία των κορυφών στις αντίστοιχες μάζες τους, την τεχνική ακριβούς προσδιορισμού κορυφών για την διερεύνηση αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών λόγω παρεμβολών, την ταυτοποίηση των κορυφών μέσα από την συνεχώς αναπτυσσόμενη βάση δεδομένων, την εξαγωγή ιοντικών χαρτών για τον προσδιορισμό των ατομικών και μοριακών κατανομών καθώς και την εξαγωγή μοτίβων με την ομαδοποίηση θραυσμάτων ομοειδών ιόντων από την βάση δεδομένων για την διερεύνηση των πιθανόν αρχικών χημικών φάσεων από όπου μπορεί να προέρχονται.

Τα φάσματα μάζας που μελετήθηκαν αφορούν δύο διαφορετικές δειγματοληψίες και αναλύσεις της κομητειακής σκόνης, Juliette και Bonin, που πραγματοποιήθηκαν από τον φασματογράφο μάζας COSIMA.

Η εξέταση των συστηματικών μοτίβων που συνιστώνται από την ομαδοποίηση οργανικών θραυσμάτων όπως π.χ. οι υδρογονάνθρακες μας υποδηλώνουν την πιθανή ύπαρξη μολύνσεων είτε στον θάλαμο όπου πραγματοποιείτε η ανάλυση TOF - SIMS είτε στο ίδιο το δείγμα. Με την συστηματική επιβεβαίωση οργανικών ομοειδών ιοντικών θραυσμάτων και των αντίστοιχων αφθονιών τους οδηγούμαστε σε μοριακές ταυτοποιήσεις και κατά συνέπεια στον προσδιορισμό χημικών υπογραφών. Με την ανάπτυξη της βάσης δεδομένων θα μπορούσε μελλοντικά η χρήση χημικών υπογραφών να προωθήσουν την αυτοματοποίηση των ερμηνειών των φασμάτων μάζας.

Abstract

This diploma thesis involves the processing of received TOF - SIMS mass spectra from the Rosetta mission for the development of signature motifs for the purpose of easy, accurate and future automation of their interpretation. In order to carry out the study of mass spectra, the use of the spaceTOF program software, which was developed at the School of Mining and metallurgical Engineering, by the supervisor Professor Chatzitheodoridis Ilias, was of vital importance.

The method that the study of this project was based on, relates to TOF - SIMS secondary ion mass spectrometry, which is a highly sensitive non-destructive technique on a nanoscale level.

The obtained mass spectra were obtained from the analysis carried out by the COSIMA mass spectrometer of the Rosetta spacecraft on the 67P / Churyumov - Gerasimenko comminute dust using an Indium liquid ion beam (^{115}In).

Using the spaceTOF program software, interpretations of the TOF - SIMS mass spectra were performed. The tools that contributed to the precise determination and characterization of the peaks were of instrumental significance. Typically, some of the tools and capabilities of the program relate to the calibration for the correct match of peaks to their respective masses, the precise tipping technique for investigating overlapped peak interference ratios, the identification of peaks through the constantly growing database, the export of ion maps for the determination of atomic and molecular distributions as well as the extraction of motifs by the clustering of similar fragments from the database, for the investigation of possible initial chemical phases that they can originate from.

The mass spectra studied relate to two different samples and examinations of the county powder, Juliette and Bonin, carried out by the COSIMA mass spectrometer.

The investigation of the systematic motifs recommended by the grouping of organic fragments such as e.g. hydrocarbons indicate possible infections either in the chamber where the TOF - SIMS analysis is performed or in the sample itself. With the systematic

confirmation of organic similar ionic fragments, we can be lead to molecular identities and consequently to the determination of chemical signatures. With the development of the database, the use of chemical signatures could in the future promote the automation of mass spectral interpretations.

1. Εισαγωγή

Η φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων TOF - SIMS αποτελεί σύγχρονη τεχνική για τον προσδιορισμό της χημικής και ισοτοπικής σύστασης των επιφανειών που μελετάμε. Η δυνατότητα εκπομπής πρωτογενούς δέσμης μικρής έντασης καθώς και η ικανότητα μελέτης μιας πολύ μικρής περιοχής προέρχεται από την υψηλή ευαισθησία της μεθόδου αυτής. Λόγω της υψηλής διακριτικής ικανότητας υπάρχει η δυνατότητα ανίχνευσης και διάκρισης μοριακών ιόντων παραπλήσιων μαζών.

Στην παρούσα εργασία τα φάσματα μάζας TOF – SIMS που μελετήθηκαν προέρχονται από επιτόπου αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην εκλυόμενη σκόνη του κομήτη 67P / Churyumov – Gerasimenko από τον φασματογράφο μάζας COSIMA της αποστολής Rosetta, με τον βομβαρδισμό των δειγμάτων να προέρχεται από μια πρωτογενή δέσμης ιόντων υγρού Ινδίου (^{115}In). Οι δειγματοληψία της σκόνης πραγματοποιήθηκε κατά την διάρκεια περιστροφής του δορυφόρου Rosetta γύρω από τον κομήτη και τα δεδομένα των εξαχθέντων φασμάτων αποκτήθηκαν τηλεμετρικά. Με το λογισμικό πρόγραμμα spaceTOF το οποίο δημιουργήθηκε και αναπτύσσεται συνεχώς από τον καθηγητή κ. Χατζηθεοδωρίδη Ηλία πραγματοποιήθηκαν οι επεξεργασία και ερμηνεία των φασμάτων της παρούσας εργασίας, καθώς και η ανάπτυξη μεθοδολογιών που αποσκοπούν στην εξαγωγή ποιοτικών αποτελεσμάτων.

2. Αποστολή Rosetta

2.1. Εισαγωγή

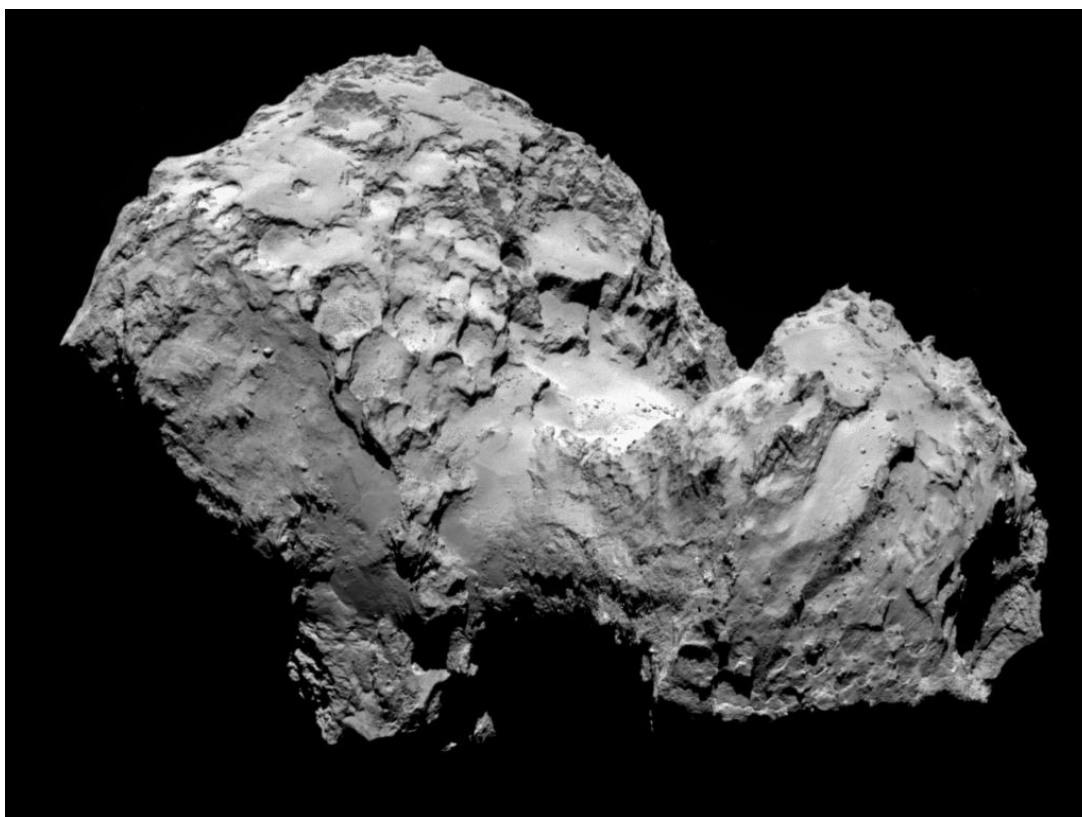
Η αποστολή Rosetta περιλάμβανε την προσέγγιση του κομήτη 67P/ Churyumov – Gerasimenko, ο οποίος ανήκει στην οικογένεια του Δία, μέσω ένταξης σε κατάλληλη τροχιά γύρω αυτόν. Η μελέτη του υλοποιήθηκε με την χρήση τηλεσκόπησης και επιτόπιων μετρήσεων. Έπειτα από ένα μακρινό ταξίδι στο Ηλιακό Σύστημα διάρκειας 10 χρόνων, η άφιξη του διαστημικού σκάφους στον κομήτη κατέστη δυνατή στις 6 Αυγούστου 2014. Το χρονικό διάστημα μεταξύ Αυγούστου και Νοεμβρίου, το διαστημικό σκάφος έχοντας αποκτήσει τροχιά περιστροφής γύρω από τον κομήτη κατάφερε να συγκεντρώσει δεδομένα τα οποία αποσκοπούσαν στον χαρακτηρισμό του περιβάλλοντος και του πυρήνα του κομήτη. Στις 12 Νοεμβρίου 2014 το Land Philae της Rosetta αναπτύχθηκε στην επιφάνεια του κομήτη. Το διαστημικό σκάφος Philae φέρει μια σειρά εργαλείων για την απεικόνιση και δειγματοληψία του πυρήνα του κομήτη. [1]

Η αποστολή εξετάστηκε για πρώτη φορά στα τέλη της δεκαετίας του '70 και αναπτύχθηκε από ένα σχέδιο επιστροφής απτών δειγμάτων με σχέδιο προσγείωσης. Εγκρίθηκε τον Νοέμβριο του 1993 από την Επιτροπή Επιστημονικού Προγράμματος ESA. Αρχικός στόχος της αποστολής ήταν η μελέτη του κομήτη 46P/ Wirtanen, αλλά λόγω του ότι η εκτόξευση θα πραγματοποιούνταν το 2004 η αποστολή άλλαξε τον κομήτη που είχε αρχικά σχεδιαστεί να προσεγγίσει σε 67P/ Churyumov – Gerasimenko. [1]

Το διαστημικό σκάφος ξεκίνησε από το Κουρου με το εμπονομαζόμενο σκάφος Ariane 5G + στις 2 Μαρτίου 2004. Για την υλοποίηση του ταξιδιού απαιτούνταν τέσσερις βαρύτητες, μία από τον Άρη και τρεις από την Γή. Η Rosetta είχε ήδη πετάξει από τον αστεροειδή 2867 Steins (το 2008) και τον 21 Lutetia (το 2010) προτού εισέλθει σε χειμερία νάρκη στο βαθύ διάστημα τον Ιούνιο του 2011. [1]

Η Rosetta πέτυχε μια σειρά σημαντικών οροσήμων το 2014. Μετά από μια προγραμματισμένη έξοδο από τη χειμερία νάρκη στις 20 Ιανουαρίου, ελέγχθηκαν όλα τα όργανα του διαστημικού σκάφους καθώς συνέχιζε το ταξίδι του στον 67P/ Churyumov – Gerasimenko. Τα πρώτα επιστημονικά αποτελέσματα αποκτήθηκαν και πριν την άφιξη του διαστημικού σκάφους στο κομήτη στις 6 Αυγούστου 2014. Η επιχείρηση συνεχίστηκε καθ' όλη

την διάρκεια του 2015, ενώ έχουν αναφερθεί πολλά νέα επιστημονικά αποτελέσματα, καθώς και επιχειρησιακά επιτεύγματα, όπως η στενή εναέρια κυκλοφορία στις 14 Φεβρουαρίου. [1]



Εικόνα 1 : Ο κομήτης 67P / Churyumov – Gerasimenko φωτογραφισμένος από οριζόντια κάμερα OSIRIS της Rosetta στις 3 Αυγούστου από απόσταση 285 χλμ. με ανάλυση εικόνας 5,3 μέτρα / εικονοστοιχείο. [1]

Συμβάντα	Ονομαστική Ημερομηνία
Εκτόξευση	2 Μαρτίου 2004
Πρώτη βοηθητική βαρύτητα της Γης	4 Μαρτίου 2005
Βοηθητική βαρύτητα του Άρη	25 Φεβρουαρίου 2007
Δεύτερη βοηθητική βαρύτητα της Γης	13 Νοεμβρίου 2007
Διασχίζει τον αστεροειδής Steins	5 Σεπτεμβρίου 2008
Τρίτη βοηθητική βαρύτητα της Γης	13 Νοεμβρίου 2009
Διασχίζει τον αστεροειδής Lutetia	10 Ιουλίου 2010
Εισάγεται σε αδρανοποίηση στο βαθύ διάστημα	8 Ιουνίου 2011
Εξάγεται από την αδρανοποίηση στο βαθύ διάστημα	20 Ιανουαρίου 2014
Ξεκινάνε οι ελιγμοί προσέγγισης	7 Μαΐου 2014
Άφιξη στον κομήτη	6 Αυγούστου 2014
Ξεκινάει η παγκόσμια χαρτογράφηση	10 Σεπτεμβρίου 2014
Παραδόσεις Αεροσκάφους	12 Νοεμβρίου 2014
Δίοδος Περιηλιού	13 Αυγούστου 2015
Τέλος αποστολής	Σεπτέμβριο 2016

Πίνακας 1: Συνοπτική παρουσίαση κύριων συμβάντων της αποστολής Rosetta.[1]

Ο κύριος στόχος της αποστολής αποτελούσε ο χαρακτηρισμός του πυρήνα του κομήτη, της χημική, ορυκτολογική και ισοτοπική σύνθεση πτητικών και πυρίμαχων υλικών, τις φυσικές ιδιότητες και τη σχέση των πτητικών και πυρίμαχων υλικών στο πυρήνα του κομήτη, την μελέτη της ανάπτυξη της κομητειακής δραστηριότητας και των διεργασιών στην επιφάνεια του πυρήνα και στο κώμα, λεπτομέρειες για την προέλευση των κομητών, τη σχέση μεταξύ των κομητών και διαστρικών υλικών και τις συνέπειες για την προέλευση του ηλιακού συστήματος. [2]

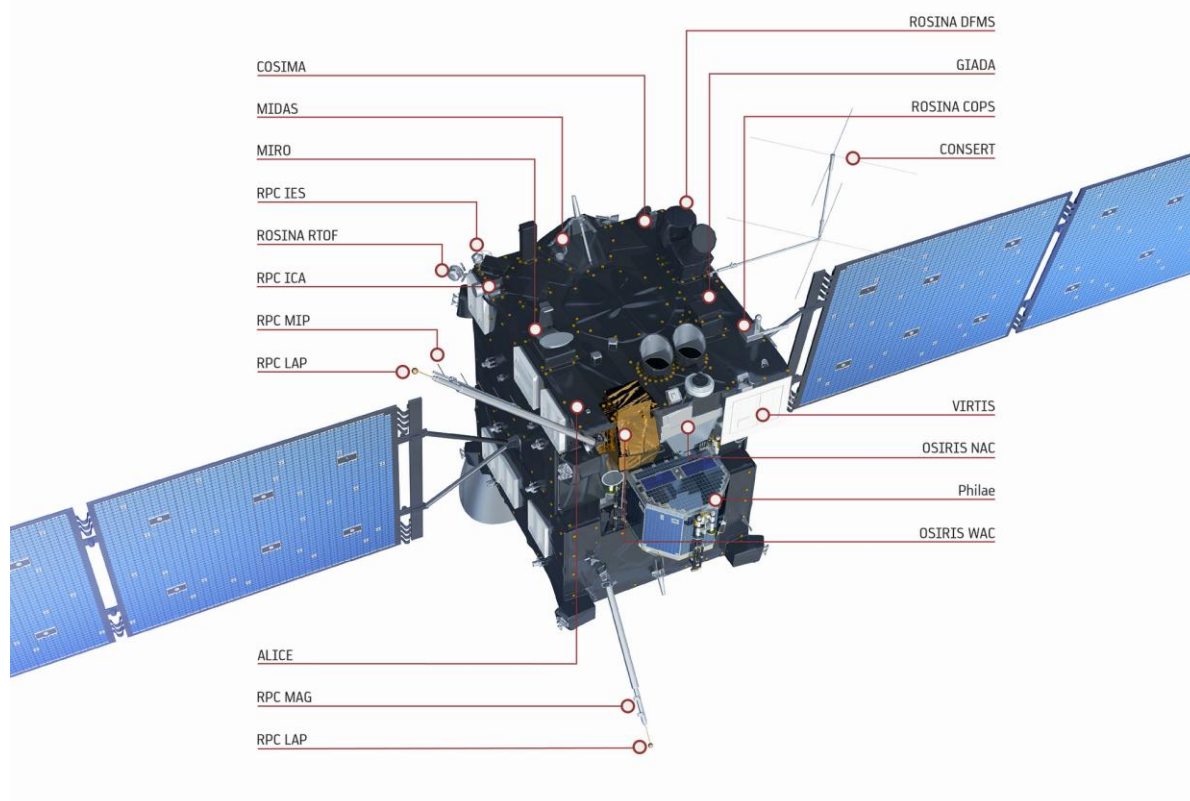
Οι κομήτες και οι αστεροειδής θεωρούνται ότι προέρχονται από σχηματισμούς εναπομείναντων υλικών πλανητών και του ηλιακού μας συστήματος. Το ενδιαφέρον μελέτης των κομητών προέρχεται από το γεγονός ότι έχουν περάσει το μεγαλύτερο μέρος της ζωής τους πολύ μακριά από τον ήλιο, διατηρώντας έτσι τα πρωταρχικά στοιχεία του ηλιακού συστήματος και παρέχοντας μια εικόνα για τη σύνθεση του διαστρικού σύννεφου που προηγείται από τον ήλιο και τους πλανήτες. [2]

2.2. Η προσέγγιση του κομήτη 67P / Churyumov – Gerasimenko

Μετά την έξοδο από την αδρανοποίηση τον Ιανουάριο του 2014, το διαστημικό σκάφος βρισκόταν περίπου 9 εκατομμύρια χιλιόμετρα από τον κομήτη και 4,49 AU από τον ήλιο. Με την έναρξη λειτουργίας των οργάνων και την σταδιακή ανάλυση του πυρήνα του κομήτη διαπιστώθηκαν έπειτα από παρατηρήσεις μια αλλαγή στη χρονική περίοδο περιστροφής από την προηγούμενη εμφάνισή του από 1300 δευτερόλεπτα έως 12,40 ώρες και την ένδειξη δραστηριότητας από τις αρχές του 2014 στα 4,3 AU, με δραστηριότητες κοντά στα αναμενόμενα επίπεδα. Μια από τις αιτίες αλλαγής της περιόδου αποτελεί η δραστηριότητα εξάχνωσης του ακανόνιστου σχήματος του πυρήνα. Τον Αύγουστο του 2014 το διαστημικό σκάφος διέσχισε σε απόσταση 100 χλμ. από τον πυρήνα με τους δύο λοβούς σε σχήμα «πάπιας» μειώνοντας την απόσταση τον Οκτώβριο στα 10 χλμ. πριν από την εγκατάσταση του διαστημοπλοίου. Κατά την περίοδο αυτή ξεκίνησε ο χαρακτηρισμός του πυρήνα και του περιβάλλοντος του κομήτη για την εύρεση κατάλληλης θέσης προσγείωση του διαστημοπλοίου Philae, η οποία θα καθόριζε τη πρώτη επιστημονική περιγραφή του κομήτη. [2,3,4,5,6,7,8]

2.3. Διαστημικό σκάφος της αποστολής Rosetta

Τα διαστημικά σκάφη Rosetta και Philae ήταν εξοπλισμένα με κατάλληλα ερευνητικά όργανα με σκοπό την κάλυψη μεγάλου ερευνητικού φάσματος πάνω στον κομήτη αλλά και το κώμα (αποτελείτε από νέφη, αέρια και σκόνη που απελευθερώνονται από τον κομήτη). Οι αναλυτικές μετρήσεις πάρθηκαν από το επιστημονικό όργανο COSIMA, δηλαδή έναν φασματογράφο μάζας δευτερογενών ιόντων και το ROSINA, που αφορά έναν φασματογράφο μάζας που συνδυάζει κάτοπτρο διπλής εστίασης με ανιχνευτή time of flight, τα οποία απαρτίζονται στο αεροσκάφος Rosetta καθώς και από το COSAC και το Ptolemy, δύο παραλλαγές χρωματογράφων αερίων και φασματογράφων μάζας, τα οποία απαρτίζουν το αεροσκάφος Philae και τα οποία πραγματοποίησαν μετρήσεις πάνω στην επιφάνεια του κομήτη. [9]



Εικόνα 2 : Όργανα που απαρτίζουν το αεροσκάφος Rosetta. [1]

2.4. Παρατηρήσεις στον κομήτη 67P και αναλύσεις στην εκλυόμενη σκόνη του κόμματος

Το γενικότερο πλαίσιο της χημείας που απαρτίζει το κομήτη 67P πηγάζουν από ειδικές παρατηρήσεις στο φυσικό περιβάλλον. Χαρακτηριστικά επικρατεί σκοτάδι με λευκαύγεια 0,06, υποδηλώνοντας σπάνια την εμφάνιση πάγου στην επιφάνεια. Επίσης ο κομήτης χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες (περίπου 75 %), με ολική πυκνότητα 500 Kg/m^3 , παρότι από φωτογραφίες του κομήτη εμφανίζεται σαν μια συμπαγή στερεά μάζα. Η αναλογία της συνολικής σκόνης στο αέριο κυμαίνεται από 10 έως 20 % κατά μάζα, με την σκόνη να πιστεύεται ότι περιέχει πάγο, ορυκτά και οργανικά. Τα κομμάτια σκόνης που δεν είναι παγωμένα περιέχουν περίπου 55 % κατά βάρος ορυκτά και 45 % οργανικά. Τα υπόλοιπα σωματίδια περιέχουν $15 \pm 6 \%$ πάγο, $5 \pm 2 \%$ Fe – σουλφίδια, $28 \pm 5 \%$ πυριτικά άλατα και $52 \pm 12 \%$ οργανικά είδη κατ'όγκο. Η σκόνη εμφανίζεται ως χνουδωτά και συμπαγή σωματίδια σύμφωνα με παρατηρήσεις, από τα τρία όργανα (GIADA, MIDAS και COSIMA), της σκόνης με κυμαινόμενη πυκνότητα από $<1 \text{ Kg/m}^3$ έως περίπου 3000 Kg/m^3 για τα συμπαγή σωματίδια. [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]

Η επιφανειακή θερμοκρασία που επικρατεί στον κομήτη αλλάζει κατά την διάρκεια κίνηση εντός της τροχιάς του. Καθώς το διαστημόπλοιο συνάντησε τον κομήτη 67 P η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ στα 3.5 AU (astronomical unit, η μέση απόσταση Γης - Ήλιου) με υψηλότερη τιμή να αγγίζει τους $+80 \text{ }^\circ\text{C}$. Ως συνέπεια της ανόδου αυτής αποτελεί η εξάχνωση των πάγων με συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσης του νερού στην ατμόσφαιρα με την σκόνη να ανυψώνεται στο διάστημα και συλλέγεται από τα όργανα μέτρησης (GIADA, MIDAS και COSIMA) προκυμμένου να αναλυθεί. Στον μετεωρίτης 67 P, σε απόσταση 2.9 AU, μετρήθηκε κατά προσέγγιση ότι έχανε 15 Kg / sec σκόνη συγκριτικά με τον πάγο που κυμαίνεται στα $3,5 \text{ Kg / sec}$. Οι θερμικοί κύκλοι που συνεπάγον την εξάχνωση του νερού οδηγούν με αυτόν το τρόπο στην μη αντιστρεπτή αποβολή του νερού από τον κομήτη ή στην συγκέντρωσή του βαθύτερα σε πιο κρύες επιφάνειες. Το φαινόμενο αυτό δυσκολεύει την παρατήρηση της συνολικής αναλογίας σκόνης – αερίων του πυρήνα. [9, 16]

2.5. Μετρήσεις από τον φασματογράφο μάζας COSIMA

Κατά το πρώιμο στάδιο σχηματισμού του ηλιακού συστήματος υπήρξε συσσώρευση κομητών μακριά από τον ήλιο σε συνθήκες ψύχους. Η σύσταση αυτών θα ήταν ικανή να αντιπροσωπεύει την σύσταση του πρωτο - ηλιακού νεφώματος μέσα στο οποίο και σχηματίστηκαν, με αναμενόμενη περιεκτικότητα σε πιο ελαφρά στοιχεία . Με υψηλή συγκέντρωση σε άνθρακα χαρακτηρίζεται το υλικό ως πρωτόγονο και αποτελεί το μητρικό σώμα των χονδριτικών μετεωριτών. Η ανάλυση στο κόμμα του κομήτη αφορούσε σωματίδια σκόνης τα οποία απελευθερώνονται με ακέραια σύσταση καθώς βρίσκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες παγωμένα και αποτελούν τα πιο παρθενικά υλικά. [17,18,19]

Η σύσταση της σκόνης παρατηρήθηκε από το όργανο COSIMA (Cometary Secondary Ion Mass Analyzer). Στην διάρκεια 26 μηνών η COSIMA κατάφερε να ανιχνεύσει πάνω από 30.000 σωματίδια σκόνης (ή θραύσματα αυτής) με μέγεθος που κυμαίνεται από 800 nm και φτάνει μέχρι την ανάλυση της κάμερα COSISCOPE 14 μm x 14 μm. Η μετρήσεις της ροής της σκόνης σε μεγάλη γωνιακή φάση (η γωνία που δημιουργείτε μεταξύ ήλιου – κομήτη – Rosetta) ακολουθεί τον κανόνα $1/d^2$, όπου d είναι η απόσταση στο κέντρο του πυρήνα, ενώ σε χαμηλή γωνιακή φάση η ροή της σκόνης εμφανίζει έντονο διασκορπισμό. Τα σωματίδια της σκόνης κατηγοριοποιούνται σε πορώδη και συμπαγή αδρανή υλικά τα οποία συλλέχθηκαν με χαμηλή ταχύτητα, λιγότερο από 10 m/s με αποτέλεσμα την αποφυγή τυχόν αλλοιώσεων των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της σκόνης. Από τα σωματίδια που συλλέχθηκαν από τη COSIMA δείχνουν μία αφρώδη πορώδη, μορφολογία όμοια με αυτή των σωματιδίων της διαπλανητικής σκόνης και των μικρομετεωριτών, τα περισσότερα εκ των οποίων συλλέχθηκαν κατακεραματισμένα υποδηλώνοντας μία σχετικά χαμηλή αντοχή εφελκυσμού εκτιμώμενη από 1 έως 2 MPa. [9, 13, 14, 15, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25]

Από τις αναλύσεις των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν από τον αναλυτή μάζας δευτερογενούς ιόντος COSIMA κατά την διάρκεια της αποστολής Rosetta προσδιορίστηκε η στοιχειακή σύνθεση της σκόνης του κομήτη 67P καθώς και των αναλογιών αφθονίας σε άνθρακα και οξυγόνο των πυρίμαχων φάσεων. Περίπου 200 από τα σωματίδια που συλλέχθηκαν με μεγέθη που κυμαίνονται από 15 – 225 μm, αναλύθηκαν επι τόπου από τη COSIMA χρησιμοποιώντας τον φασματομέτρο μάζας δευτερογενών ιόντων με διαχωρισμό ιόντων, βάση του χρόνου πτήσης. Το όργανο μετρούσε και ανάλυε τις δευτερογενής δέσμες

ιόντων που εκτοξεύονται από την επιφάνεια των κόκκων όταν αυτές βομβαρδίζονται με ενέργεια 8 keV θετικών ιόντων ινδίου. Η σύνθεση των στοιχείων των σωματιδίων της σκόνης του κομήτη 67P από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από την COSIMA δείχνουν ότι το κύριο μέρος της σύνθεσης είναι συμβατή συντελεστή τριών χονδρικών αφθονιών, εκτός του άνθρακα, ο οποίος βρίσκεται 5 φορές υψηλότερα στον κομήτη 67P. Η μέση αναλογία Na /Mg είναι σημαντικά υψηλότερη από την σύνθεση του μετεωρίτη CI (ανθρακώδης μετεωρίτης τύπου Ivuna) με το Na να βρίσκεται εμπλουτισμένο σε σχέση με τον χονδρίτη CI, ενώ το Mg βρίσκεται μειωμένο. [9, 17, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]

Υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα ανιχνεύτηκε επίσης από τη COSIMA στην σκόνη του κομήτη 67P, η οποία αποδίδεται στη παρουσία μεγάλης σε αφθονία οργανικής ύλης υψηλού μοριακού βάρους στα κομμάτια της σκόνης που συλλέχθηκαν, η οποία παρουσιάζει φασματικές ομοιότητες με αδιάλυτη οργανική ύλη εξαγμένη από ανθρακούχους μετεωρίτες και έχουν ένα συγκρίσιμο μέσο N/C ατομικής αναλογία $0,04 \pm 0,01$. Αυτό θα μπορούσε να υποδηλώνει κοινή προέλευση ή διαδικασία σχηματισμού για την οργανική ύλη σε ανθρακούχους χονδρίτες και στον κομήτη 67P, στον οποίο η οργανική ύλη φαίνεται λιγότερο τροποποιημένη με υψηλότερες αναλογίες H/C από την μετεωριτική αδιάλυτη οργανική ύλη. Αυτό υποδηλώνει λιγότερη επεξεργασία του κομήτη σε σύγκριση με το μητρικό σώμα του μετεωρίτη. Η μορφολογία του κομήτη 67P καθώς και η σύνθεσή του παρουσιάζει ομοιότητες με τα σωματίδια διαπλανητικής σκόνης η οποία συλλέχθηκε στην στρατόσφαιρα από την NASA και την ανάκτηση μικρομετεωρητών μέσα από πολικό χιόνι και πάγους. [9, 14, 26, 29, 30]

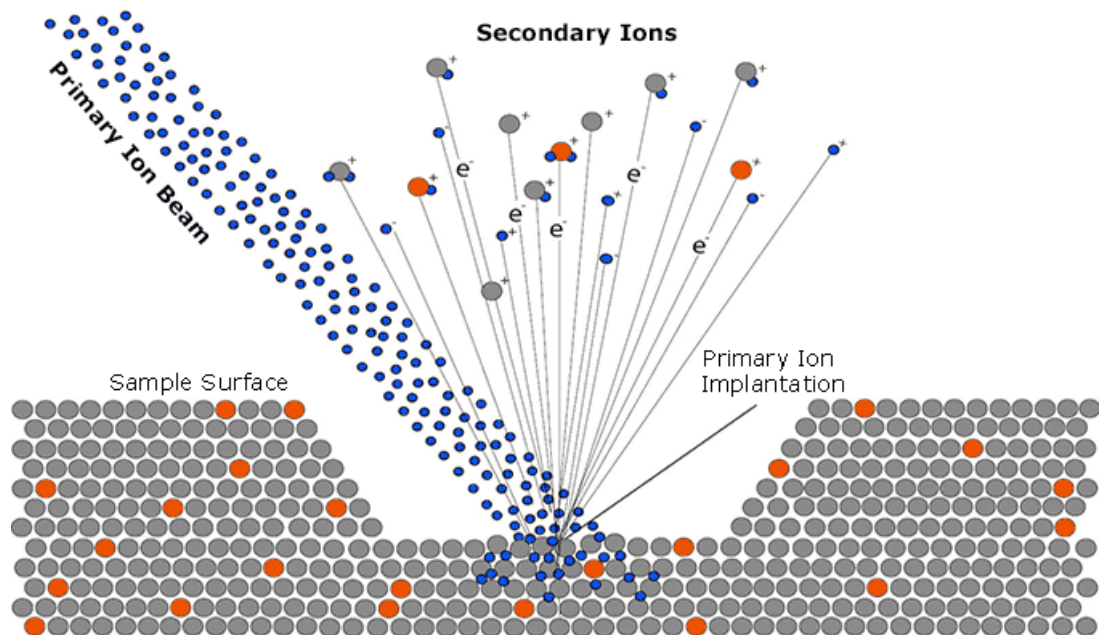
3. Βασικές αρχές της τεχνικής Φασματομετρίας Μάζας Δευτερογενών Ιόντων (SIMS)

3.1. Εισαγωγή

Η φασματομετρία μάζας δευτερογενούς ιόντος (SIMS) αποτελεί την πιο υψηλής ευαισθησίας τεχνική από όλες τις υπόλοιπες κοινά χρησιμοποιούμενες αναλύσεις με ικανότητα ανίχνευσης στοιχείων σε επιφανειακό στρώμα με συγκεντρώσεις μικρότερες από 1 ppm (part-per-billion). [31]

Στην φασματομετρική ανάλυση μάζας δευτερογενών ιόντων (SIMS) η επιφάνεια του δείγματος βομβαρδίζεται από πρωτογενή ιόντα υψηλής ενέργειας με συνέπεια την εκτόξευση ουδέτερων και φορτισμένων (θετικά ή αρνητικά) σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά απαρτίζουν είτε άτομα, είτε συστοιχίες ατόμων, είτε μοριακά θραύσματα. [31]

Η δευτερογενή εκπομπή ιόντων μας παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή, ισοτοπική και μοριακή σύνθεση της επιφάνειας που μελετάμε. Η απόδοση των δευτερογενών ιόντων επηρεάζεται από τη χημική σύσταση της περιβάλλουσας ύλης μήτρας (matrix effect, επίδραση περιβάλλοντος χημισμού) και τις συνθήκες sputtering (ιόν, ενέργεια, γωνία). [32]



Εικόνα 3 : Σχηματικό διάγραμμα βομβαρδισμού της επιφάνειας του δείγματος με δέσμη πρωτογενών ιόντων. [32]

Λόγο της φύσης της τεχνικής αυτής (βομβαρδισμού του υλικού) μπορεί να χαρακτηριστεί ως καταστροφική. Η διαδικασία του sputter οδηγεί την επιφάνεια του δείγματος σε τράχυνση λόγω των κρατήρων που προκύπτουν λόγω του βομβαρδισμού της με ιόντα. [32,33]

Για την φασματομετρική ανάλυση της μάζας στην διάταξη SIMS χρησιμοποιείτε είτε τετραπολικός αναλυτής μάζας (με μονάδα ανάλυσης μάζας), είτε αναλυτής μάζας μαγνητικού τομέα, είτε αναλυτής χρόνου πτήσης (TOF). Οι δύο τελευταίοι διακρίνονται για την υψηλή ευαισθησία και το πολύ μεγαλύτερο εύρος μάζας (παρόλο του υψηλού κόστους που κατέχουν). Οι αναλυτές TOF προτιμώνται για στατική SIMS, ενώ οι τετραπολικοί και οι μαγνητικού τομέα αναλυτές για την δυναμική SIMS. [31]

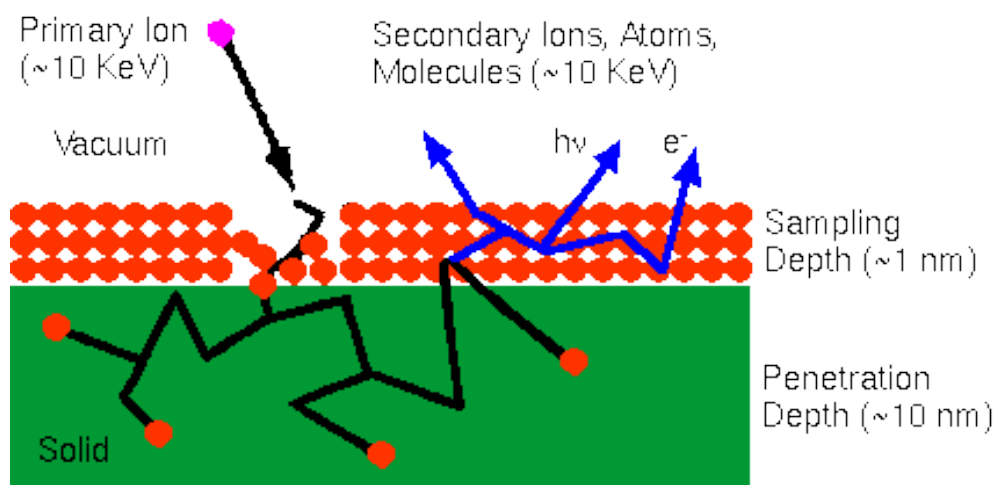
3.2. Ιστορικά αναδρομή

Ο Joseph John Thomson (1856 - 1940) εκτός της ανακάλυψης του ηλεκτρονίου το 1897, ήταν και ο πρώτος που παρατήρησε και αναγνώρισε το 1910 θετικά δευτερογενή ιόντα τα οποία παράγονται από μια στερεή επιφάνεια κατά τον βομβαρδισμό ιόντων. Με την βελτίωση των αντλιών εκκένωσης τη δεκαετία του 1940 ο Herzog και ο Viehböck πραγματοποίησαν το πρώτο πρωτότυπο πείραμα SIMS στο Πανεπιστήμιο της Βιέννης της Αυστρίας το 1949. Στα μέσα της δεκαετίας του 1950 ο Honig δημιούργησε ένα όργανο SIMS σε εργαστήρια RCA στο Princeton του New Jersey. Στις αρχές της δεκαετίας του 1960 αναπτύχθηκαν δύο οργάνων SIMS εκ των οποίων το ένα ήταν αμερικανικό έργο, υπό την ηγεσία του Liebel και του Herzog, το οποίο χρηματοδοτήθηκε από τη NASA στο GCA Corp, Massachusetts, για την ανάλυση των βράχων του φεγγαριού και το άλλο στο πανεπιστήμιο του Παρισιού - Sud στο Orsay από τον R. Castaing για τη διδακτορική διατριβή του G. Slodzian. Ένα φασματόμετρο μάζας πεδίου μαγνητικής διπλής εστίασης μαζί με τη χρήση αργού για την παραγωγή της πρωτογενής δέσμης ιόντων αποτέλεσαν την βάση για τα πρώτα αυτά όργανα. Στη δεκαετία 1970 αναπτύχθηκαν από τον K. Wittmaack και τον C. Magee, ένα όργανο SIMS εξοπλισμένα με τετραπολικούς αναλυτές μάζας. Παράλληλα ο A. Benninghoven εισήγαγε τη μέθοδο στατικής SIMS, όπου η πυκνότητα ρεύματος του πρωτεύοντος ιόντος ήταν τόσο μικρή ώστε μόνο ένα αμελητέο κλάσμα (τυπικά 1%) του πρώτου επιφανειακού στρώματος ήταν απαραίτητο για να αναλυθεί, με συνέπεια την αποφυγή ανεπιθύμητων αλλοιώσεων στην επιφάνεια του δείγματος. [34]

3.3. Δευτερογενή ιόντα

3.3.1. Διαδικασία Sputtering

Μετά από την εκπομπή πρωτογενής δέσμης στην επιφάνειας όπου μελετάτε ακολουθεί η εκπομπή μονοατομικών και πολυατομικών σωματιδίων του υλικού μαζί με ηλεκτρόνια, φωτόνια και ένα μικρό ποσοστό ανακλώμενων ιόντων από τη πρωτογενή δέσμη. Τα δευτερεύοντα σωματίδια φέρουν αρνητικό, θετικό και ουδέτερο φορτίο και έχουν κινητική ενέργεια που κυμαίνονται από μηδέν έως αρκετές εκατοντάδες eV. Οι πρωτογενή δέσμες που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν Cs +, O₂ +, O, Ar + και Ga + σε ενεργότητες μεταξύ 1 και 30 keV. Τα πρωτογενή ιόντα εμφυτεύονται και αναμιγνύονται με τα άτομα του δείγματος σε βάθη από 1 έως 10 nm. Η πρωτογενή δέσμη ιόντων κατά την πρόσπτωση πάνω στα άτομα της προς μελέτη επιφάνειας μέσω διαδοχικών δυαδικών συγκρούσεων μεταφέρουν την ενέργεια τους. Έτσι τα ενεργειακά άτομα συγκρούονται με περισσότερα άτομα και τα άτομα τα οποία ανακρούονται μέσω της επιφάνειας είναι αυτά που εκπέμπονται και αναλύονται. [33]

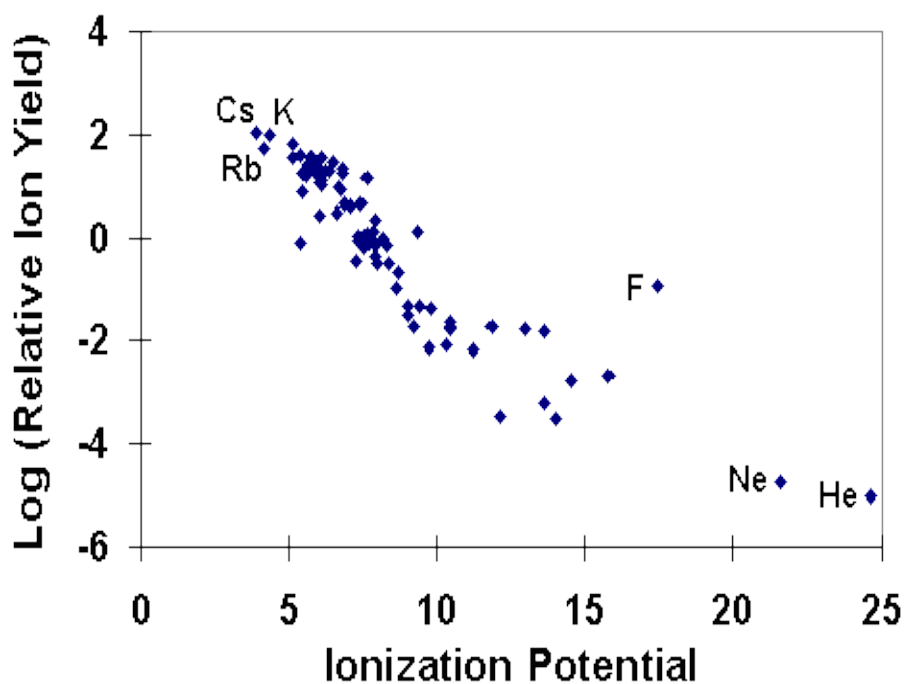


Εικόνα 4 : Βομβαρδισμός με πρωτογενή δέσμη ιόντων και εκπομπή μονοατομικών και πολυατομικών σωματιδίων μαζί με ηλεκτρόνια φωτόνια και ένα μικρό ποσοστό ανακλώμενων ιόντων από τη πρωτογενή δέσμη σε βάθος δειγματοληψίας (sampling depth ~1nm) καθώς και βάθος διείσδυσης (penetration depth ~10nm). [33]

3.3.2. Ιονισμός δευτερογενών ιόντων και αποδοτικότητα

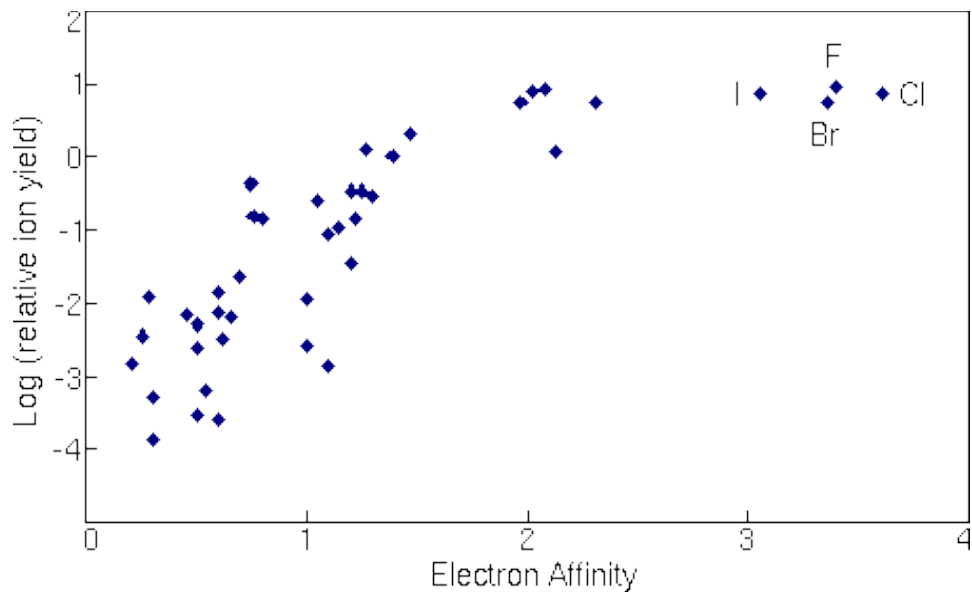
Η ενέργεια ιονισμού (δηλαδή η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα ελεύθερο, ουδέτερο άτομο) ενός στοιχείου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την παραγωγή θετικά φορτισμένων δευτερογενών ιόντων. Συνεπώς, ιόντα από μέταλλα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών σχηματίζονται πιο

αποτελεσματικά κατά την διάρκεια του sputtering. Από την άλλη πλευρά, για τα αρνητικά δευτεροταγή ιόντα, η συγγένεια των ηλεκτρονίων παίζει τον κύριο ρόλο και το αλογόνο έχει τις υψηλότερες αποδόσεις ιόντων. Επίσης όσο πιο πολύ αυξάνεται η ενέργεια των πρωτογενών ιόντων τόσο πιο πολύ αυξάνεται η απόδοση των εκπομπών, δηλαδή η αναλογία των δευτερογενών εκπομπών προς των πρωτογενών ιόντων που προσέκρουσαν στον δείγμα. Εκτός αυτού, η πιθανότητα ιονισμού εξαρτάται έντονα από την κατάσταση φόρτισης του αντίστοιχου σωματιδίου εντός του δείγματος, δηλαδή από το χημικό του περιβάλλον. Αυτό το χαρακτηριστικό, γνωστό ως "φαινόμενο μήτρας" περιπλέκει την σωστή ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων SIMS. [33, 35, 36]



Εικόνα 5 : Ο λογάριθμος των αποδόσεων δευτερογενών θετικών ιόντων συνάρτηση του δυναμικού ιονισμού. [33]

Οι συσχετισμοί του δυναμικού ιονισμού με τις αποδόσεις δευτερογενών ιόντων δεν είναι τέλεια. Οι παραλλαγές εξαρτώνται τόσο από τη μήτρα του δείγματος όσο και από το ίδιο το στοιχείο. Για παράδειγμα, η παρουσία οξυγόνου στο δείγμα ενισχύει τις θετικές αποδόσεις ιόντων για τα περισσότερα στοιχεία, αλλά το φθόριο παρουσιάζει ανωμαλίες στα υψηλά θετικά ιόντα σε σχεδόν όλα τα δείγματα. Ορισμένα στοιχεία, όπως το ήλιο και το νέον, βγαίνουν εκτός τάσης όπως φαίνεται στην εικόνα 3. [33]



Εικόνα 6 : Ο λογάριθμος των σχετικών αποδόσεων δευτερογενών αρνητικών ιόντων σε σχέση με την συγγένεια των ηλεκτρονίων. [33]

Άλλος παράγοντας που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα εκπομπής των δευτερογενών ιόντων αφορά την πρωτογενή δέσμη. Ο βομβαρδισμός με οξυγόνο αυξάνει την απόδοση θετικών ιόντων και ο βομβαρδισμός με καίσιο αυξάνει την απόδοση των αρνητικών ιόντων. Οι αυξήσεις μπορούν να κυμαίνονται έως και τέσσερις τάξεις μεγέθους. [33]

Η βελτίωση της απόδοσης εκπομπής θετικών ιόντων με οξυγόνο συμβαίνει ως αποτέλεσμα των δεσμών μετάλλου - οξυγόνου σε μια πλούσια σε οξυγόνο ζώνη. Όταν οι δεσμοί αυτοί διασπώνται στη διαδικασία εκπομπής ιόντων, το οξυγόνο καθίσταται αρνητικά φορτισμένο επειδή η υψηλή συγγένειά των ηλεκτρονίων ευνοεί τη δέσμευση ηλεκτρονίων και το υψηλό δυναμικό ιονισμού του αναστέλλει τη θετική φόρτιση. Το μέταλλο αφήνεται με το θετικό φορτίο. Ο ψεκασμός της δέσμης οξυγόνου αυξάνει τη συγκέντρωση οξυγόνου στο επιφανειακό στρώμα. [33]

Η βελτίωση της απόδοσης των αρνητικών ιόντων που παράγονται με βομβαρδισμό καΐσιου μπορούν να εξηγηθούν από λειτουργίες που μειώνονται με εμφύτευση του καΐσιου στην επιφάνεια του δείγματος. Περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια διεγείρονται από το φράγμα επιφανειακού δυναμικού. Η αυξημένη διαθεσιμότητα ηλεκτρονίων οδηγεί σε αυξημένο σχηματισμό αρνητικών ιόντων. Η μεταβλητότητα της αποδοτικότητας ιονισμού διαφοροποιεί τις συνθήκες ανάλυσης για τα διάφορα στοιχεία. [33]

H																		He																											
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

Εικόνα 7 : Εκπομπή θετικών και αρνητικών ιόντων με πρωτογενή ιόντα οξυγόνου και καυσίου αντίστοιχα. [33]

Η απόδοση επηρεάζεται επίσης από την μάζα καθώς ένα βαρύ ιόν μεταφέρει περισσότερη ενέργεια και σκεδάζεται πιο αποτελεσματικά από ό,τι ένα ελαφρύ ιόν. Τέλος η γωνία πρόσπτωσης των πρωτογενών ιόντων καθορισμένης ενέργειας μεγιστοποιείται όταν αυτή είναι κάθετη στην επιφάνεια του δείγματος (με εξαίρεση το φαινόμενο channeling). [35]

3.3.3. Μεταιονισμός δευτερογενών ουδέτερων σωματιδίων

Περίπου το 99% όλων των δευτερογενών σωματιδίων διαφεύγουν από το δείγμα ηλεκτρικά ουδέτερα και δεν είναι ανιχνεύσιμα από την κλασική SIMS. Με επακόλουθο ιονισμό μέσω βομβαρδισμών με ηλεκτρόνια ή λέιζερ καθίσταται δυνατόν η μέτρηση των ουδέτερων σωματιδίων από ένα φασματομέτρο μάζας. Η φασματομετρία μάζας των δευτερογενών ουδέτερων σωματιδίων (SNMS, Secondary Neutrals Mass Spectrometry) έχει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα:

- (1) Η αποτελεσματικότητα του ιονισμού αυξάνεται σε σύγκριση με τη διαδικασία SIMS.
- (2) Η επίδραση της μήτρας μειώνεται επειδή τα ετερογενή σωματίδια ιονίζονται μετά την απομάκρυνση του στερεού σώματος και έτσι το χημικό περιβάλλον έχει χάσει το μεγαλύτερο μέρος της επιρροής του.

[36, 37, 38, 39, 40, 41]

3.4. Διαχωρισμός των δευτερογενών ιόντων

3.4.1. Στατική και δυναμική SIMS

Γενικά η φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων αποτελεί μια καταστροφική τεχνική. Η στατική και δυναμική SIMS διακρίνονται με βασικό κριτήριο την διαφορετική ένταση sputtering. Στην στατική SIMS δεν μεταβάλλεται η επιφάνεια κατά την ανάλυση. Παρόλα αυτά οι στατικές συνθήκες επιτυγχάνονται προσεγγιστικά καθώς θα ήταν πρακτικά αδύνατον όσο και χαμηλής έντασης εκπομπής πρωτογενών ιόντων να δρούσαν στην επιφάνεια του δείγματος προκυμμένου να μην μεταβληθεί η σύστασή της. Ωστόσο, η TOF - SIMS είναι μια καλή προσέγγιση για τις στατικές συνθήκες SIMS ειδικά με μια λιγότερο εστιασμένη πρωτεύουσα δέσμη ιόντων. Η πιθανότητα ένα πρωτεύον ιόν να χτυπήσει μια περιοχή του δείγματος που έχει ήδη αλλοιωθεί από τον ψεκασμό μπορεί να παραμεληθεί και οι χρόνοι διασκορπισμού αποτελούν αρκετές ώρες για την κατανάλωση μίας μονοστιβάδας. [36, 42, 43, 44, 45]

Από την άλλη η δυναμική SIMS αποτελεί μια κατεξοχήν καταστροφική μέθοδος με κύριο πλεονέκτημα της, τη διεξαγωγή ποσοτικών αποτελεσμάτων. Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της είναι η ανάλυση της κατανομής των ιχνοστοιχείων σε βάθος που εξαρτάται από την ενέργεια κρούσης των ιόντων. Για την αποφυγή ατομικών αναμίξεων λόγω διαδοχικών συγκρούσεων αλλά και την βελτίωση της ανάλυσης βάθους της τάξης υπονανόμετρα χρησιμοποιείται χαμηλή ενέργεια (κάτω από 150eV). Για την βαθύτερη διερεύνηση (δεκάδες μικρών), ταχύτερη (βαθμός sputter μm ανά λεπτό) και βέλτιστα όριο ανίχνευσης χρησιμοποιείται υψηλή ενέργεια (έως 20 keV). Η δυναμική SIMS χρησιμοποιείται επίσης συχνά για αναλύσεις απεικόνισης υψηλής ανάλυσης και μετρήσεις ισοτόπων με υψηλή ακρίβεια. Στην δυναμική SIMS τα όργανα χρησιμοποιούν πρωτογενείς δέσμες ιόντων οξυγόνου (O^-) και καίσιο (Cs^+) προκειμένου να ενισχυθούν αντιστοίχως, οι θετικές και οι αρνητικές εντάσεις δευτερογενούς ιονισμού. Η υψηλή αφθονία του οξυγόνου διευκολύνει τον σχηματισμό θετικών δευτεροταγών ιόντων, ενώ το καίσιο με χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού υποστηρίζει τη δημιουργία αρνητικών δευτερογενών ιόντων και έτσι η δυναμική SIMS γίνεται πολύ λιγότερο ευπαθή στην επιρροή της χημική σύσταση της περιβάλλουσα ύλης μήτρας (matrix effect). [32, 36, 42, 43, 44, 45]

3.5. Εξουδετέρωση φορτίου (Charge Compensation)

Ο βομβαρδισμός ενός μη αγώγιμου δείγματος με πρωτογενή ιόντα συνεπάγεται με εκπομπή δευτερογενών ιόντων και ηλεκτρονίων η οποία οδηγεί σε ένα εντοπισμένο θετικό φορτίο στην επιφάνεια. Η φόρτιση αυτή επηρεάζει τη θέση της πρωτεύουσας δέσμης λόγω του ηλεκτρικού δυναμικού της επιφάνειας, καθώς επίσης και την ενέργεια των δευτερογενών ιόντων. Τα ηλεκτρόνια για την εξουδετέρωση φορτίου επιλέγονται από το γειτονικό αγώγιμο περιβάλλον, το οποίο καταλαμβάνει το πλεόνασμα των ηλεκτρονίων όταν το δείγμα βομβαρδίζεται με αρνητικά πρωτογενή ιόντα. [36, 46, 47, 48]

Σε συμβατικές αναλύσεις SIMS, τα προς μελέτη δείγματα επικαλύπτονται με 20-100 nm άνθρακα ή χρυσού. Έπειτα η πρωτογενής δέσμη ιόντων βομβαρδίζει την επιφάνεια σε μια οπή μέχρι 20 μm και στην συνέχεια το υποκείμενο υλικό αναλύεται. Για μικρά δείγματα όπως μεμονωμένους κόκκους με μέγεθος 30 μm συμπιέζονται με φύλα χρυσού. [36, 49, 50]

Με την επιφανειακή επικάλυψη η ανάλυση TOF – SIMS περιορίζεται στις ανώτερες ατομικές μονοστιβάδες. Επίσης η επίστρωση παρόλο που μπορεί να αφαιρεθεί με μια πρωτογενή δέσμη ιόντων δεν θα δίνονταν η πρόσβαση σε μεγαλύτερες περιοχές. Ένα σύστημα αντιστάθμισης φορτίου χρησιμοποιείται για παλμικές πηγές πρωτογενών ιόντων που χρησιμοποιούνται στη TOF – SIMS. [36, 51]

3.6. Ποσοτικοποίηση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός μέσω του προσδιορισμού των αναλογιών μεταξύ των χρήσιμων στοιχείων αποτελεί ένα δύσκολο εγχείρημα στην SIMS λόγω της χημικής επίδρασης της σύστασης της περιβάλλουσα μήτρας (matrix effect). Η εκπομπή δευτερογενών ιόντων από ένα δείγμα πολλών στοιχείων μπορεί να προσεγγιστεί μόνο εμπειρικά. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση διαφόρων προτύπων με χημική σύσταση όμοια με αυτή του προς μελέτη δείγματος. Τα πρότυπα αυτά πρέπει να είναι σαφώς καθορισμένη η αφθονία του κάθε στοιχείου μέσα σε αυτό. Δεδομένου ότι συνήθως αναλύεται μόνο ένας μικρός όγκος του προτύπου, ο όγκος αυτός πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικός για το σύνολο των προτύπων. Αυτό οδηγεί σε υψηλές απαιτήσεις καθαρότητας και ομοιογένειας του προτύπου. Απαιτούνται άμορφα ή πολυκρυσταλλικά πρότυπα και δείγματα, επειδή οι κρυσταλλικοί στόχοι οδηγούν σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα όπως αυτή της διοχέτευσης (channelling effect). Μόνο οι σχετικές

αφθονίες του κάθε στοιχείου μπορούν να προσδιοριστούν με τη SIMS, ακόμη και αν πληρούνται όλες αυτές οι προϋποθέσεις. Η δευτερογενής ευαισθησία ιόντων για κάθε στοιχείο υπολογίζεται από το πρότυπο σε σχέση με ένα στοιχείο αναφοράς E_0 , συνήθως πυρίτιο. Χρησιμοποιώντας αυτές τις σχετικές ευαισθησίες, οι αντίστοιχες αναλογίες στοιχείων E / E_0 στο αναλυθέν δείγμα μπορούν να υπολογιστούν από τις καθορισμένες δευτερεύουσες εντάσεις ιόντων SI:

$$(E/E_0)_{\text{Sample}} = \frac{[SI(E)/SI(E_0)]_{\text{Sample}}}{[SI(E)/SI(E_0)]_{\text{Standard}}} (E/E_0)_{\text{Standard}}$$

Η σχετική ευαισθησία εξαρτάται από τα αντίστοιχα είδη ιόντων, την πολικότητα, το υλικό δείγματος (μήτρα), καθώς και τις αναλυτικές συνθήκες, όπως τον τύπο πρωτογενούς ιόντος, την ενέργεια και τη γωνία πρόσπτωσης, μαζί με την αποτελεσματικότητα ανίχνευσης για τα δευτερεύοντα είδη ιόντων.

$$RS(E, E_0) = \frac{SI(E)/SI(E_0)}{E/E_0}$$

[36, 52]

3.7. Σχετικοί παράγοντες ευαισθησίας

Στην ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιούνται παράγοντες ευαισθησίας όπως ορίζονται από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{I_R}{C_R} = RSF_E \frac{I_E}{C_E}$$

RSF_E : Σχετικός παράγοντας ευαισθησίας για το στοιχείο E

I_E : Ένταση δευτερογενούς ιόντος για το στοιχείο E

I_R : Ένταση δευτερογενούς ιόντος για το στοιχείο αναφοράς R

C_E : Συγκέντρωση του στοιχείου E

C_R : Συγκέντρωση του στοιχείου R

Το κύριο στοιχείο (η μήτρα) επιλέγεται ως αναφορά. Αντικαθιστώντας το M (μήτρα) για R (αναφοράς) και λύνοντας ως προς την συγκέντρωση το E έχουμε την εξής εξίσωση:

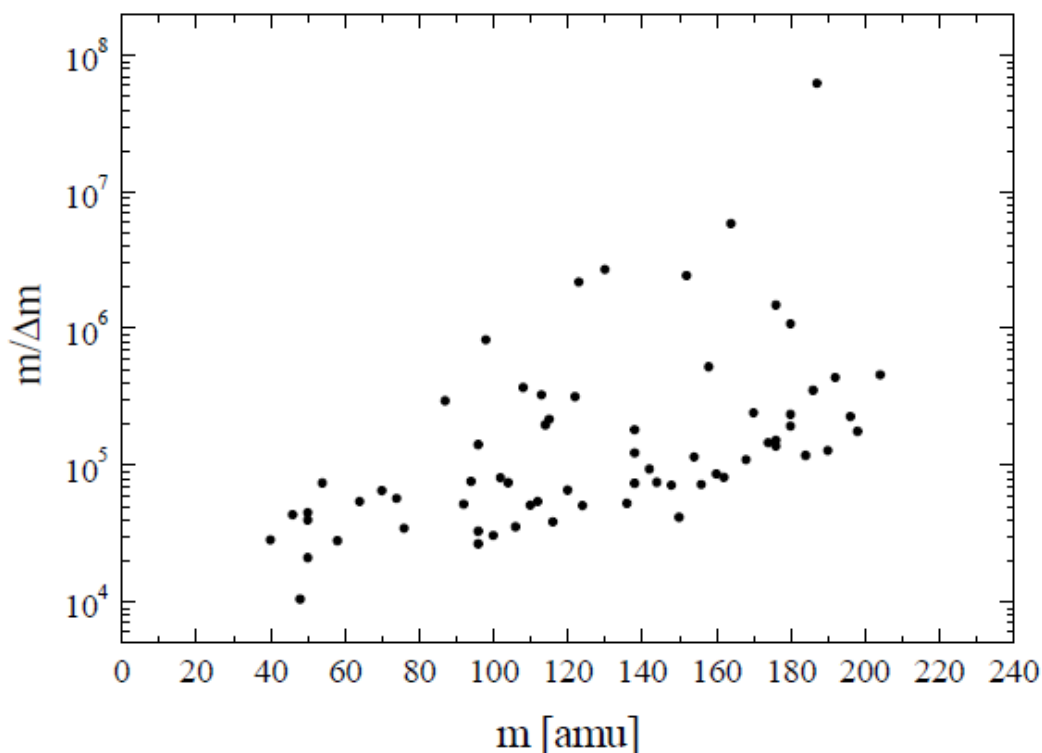
$$C_E = RSF_E \frac{I_E \cdot C_M}{I_M}$$

3.9. Παρεμβολές μάζας (Mass Interferences)

Οι κύριες ομάδες παρεμβολής μάζας είναι :

3.9.1. Ισοβαρικές παρεμβολές από νουκλίδια διαφορετικών στοιχείων

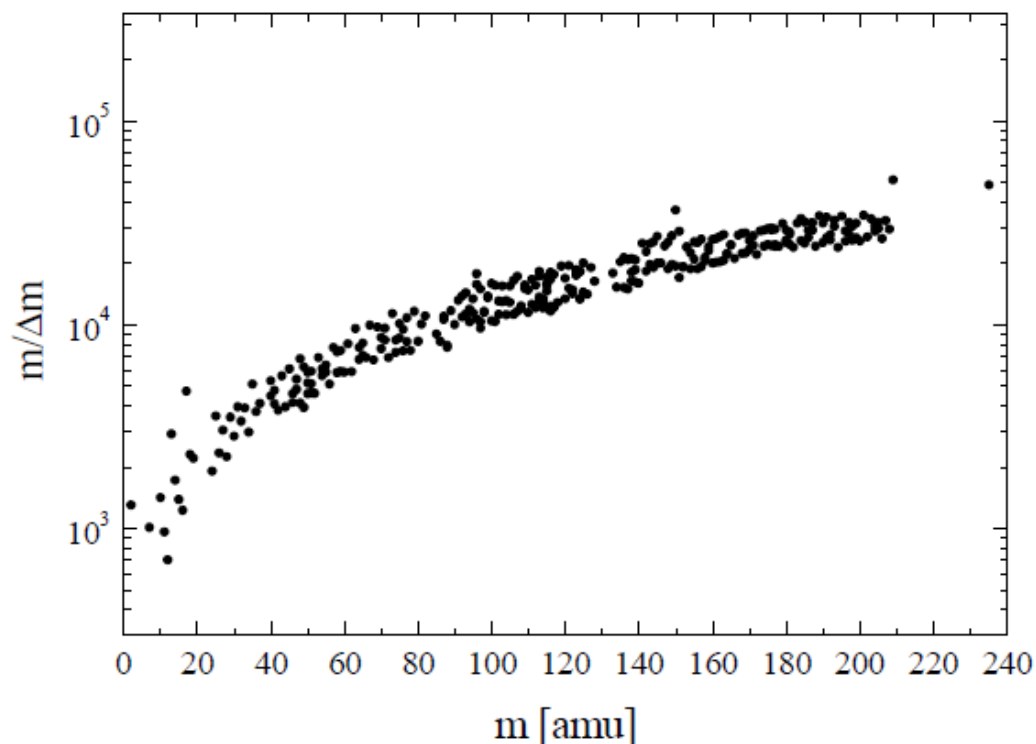
Ισότοπα από διαφορετικά στοιχεία αλλά με την ίδια ονομαστική μάζα αποτελεί μια ομάδα ισοβαρικών παρεμβολών. Για δύο σταθερά νουκλίδια υπάρχουν 52 ισοβαρή είτε ακόμα για 3 νουκλίδια μπορούν να βρεθούν μεταξύ τους 5 ισοβαρή. [36]



Εικόνα 10 : Απαιτούμενη ανάλυση μάζας για τον διαχωρισμό ισοβαρικών παρεμβολών που προκύπτουν από ισότοπα άλλων στοιχείων (επίλυση ${}^m\text{A}$ από ${}^m\text{B}$). [36]

3.9.2. Υδρίδια

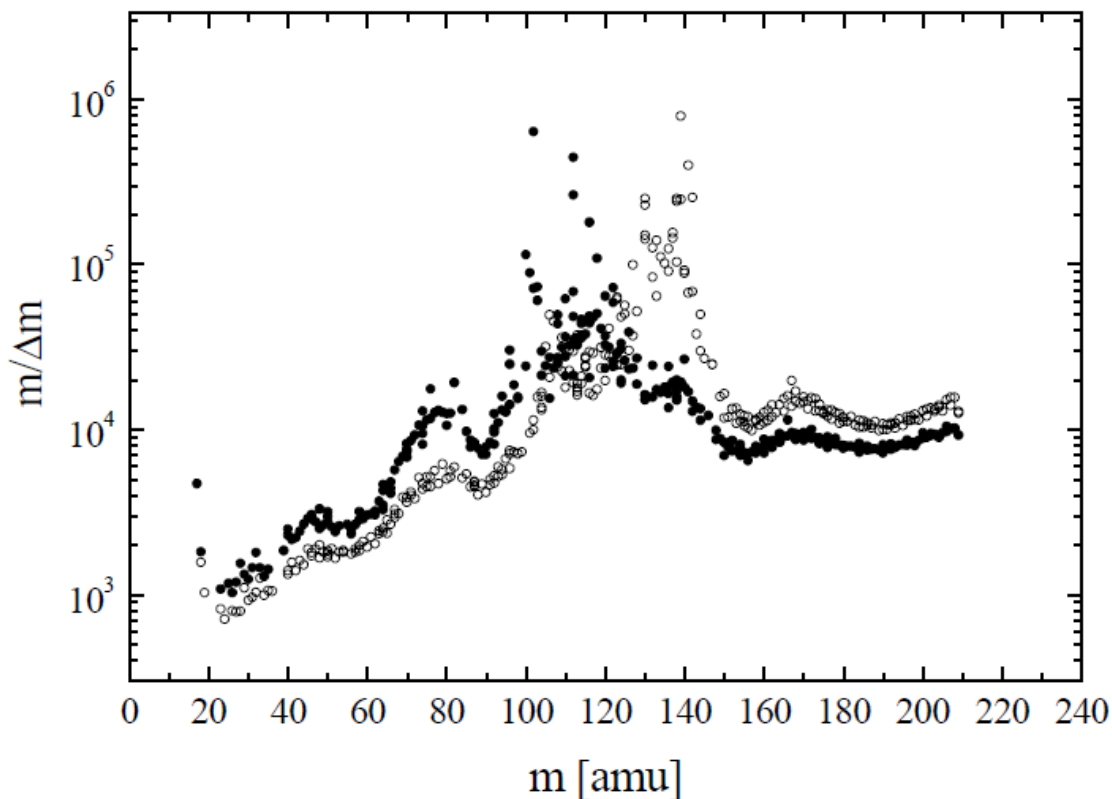
Με την προσρόφιση ατόμων υδρογόνου και υδρογονανθράκων προκύπτουν τα υδρίδια τα οποία κατά την ανάλυσή τους προκαλούν κορυφές ίδιας έντασης με αυτή του στοιχείου λόγω παρεμβολής τους σε αυτό. Κατά αυτόν τον τρόπο υδρίδια ενός ισότοπου μπορεί να παρεμβάλλεται σε ένα ισότοπο του ίδιου ή γειτονικού στοιχείου. [36]



Εικόνα 11 : Απαιτούμενη ανάλυση μάζας για τον διαχωρισμό των υδριδίων ($m^{-1}A^1H$) από τις κορυφές των στοιχείων (mB). [36]

3.9.3 Οξείδια και υδροξείδια

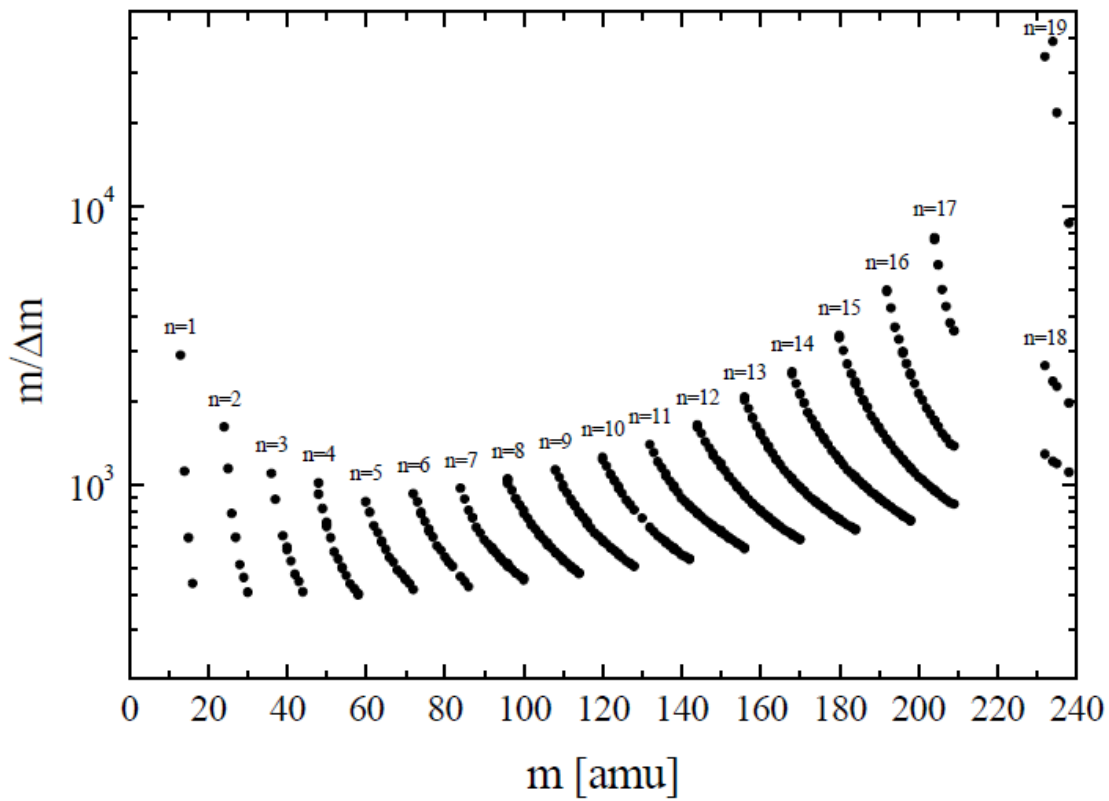
Και στη περίπτωση των οξειδίων και υδροξειδίων αντιμετωπίζουμε αντίστοιχα προβλήματα με αυτή των υδριδίων. Στο παράδειγμα ${}^{16}O$ (15,995 amu) το οποίο βρίσκεται ακριβώς στην ονομαστική μάζα, κάθε νουκλίδιο και το οξείδιό του έχουν την ίδια απόκλιση μάζας από την ονομαστική. Η διαφορά αυτή μάζας τυπικά αυξάνεται για νουκλίδια μικρής μάζας με αυξανόμενο αριθμό μάζας. Μεταξύ 88 και 140 amu είναι πρακτικά σταθερή, πριν μειωθεί και πάλι για υψηλότερες μάζες. Συνεπώς για τις μεσαίες περιοχές μάζας 110 amu για τα οξείδια και 130 amu για τα υδροξείδια ο διαχωρισμός τους από τα ατομικά ιόντα απαιτεί μη επιτεύξιμες αναλύσεις μάζας πολύ πάνω από $m/\Delta m = 104$. [36]



Εικόνα 12 : Απαιτούμενη ανάλυση μάζας για το διαχωρισμό των οξειδίων ($m-^{16}\text{A}^{16}\text{O}$, μούρα σημεία) και υδροξειδία ($m-^{17}\text{B}^{16}\text{O}^1\text{H}$, ανοικτά σημεία) που παρεμβαίνουν με νοκλίδια στη μάζα m . [36]

3.9.4 Απλοί υδρογονάνθρακες

Οι υδρογονάνθρακες εμφανίζονται σχεδόν σε όλο το φάσμα μάζας. Παρόλα αυτά οι παρεμβολές τους με ατομικά ιόντα μπορούν εύκολα να διαχωριστούν ειδικά στην περίπτωση ύπαρξης πολλών ατόμων υδρογόνου. Κάθε πρόσθετο άτομο υδρογόνου μετατοπίζει την κορυφή $7,98 \cdot 10^{-3}$ amu προς τα δεξιά της ονομαστικής μάζας (προς τις υψηλότερες μάζες). Εκτός από τα ελαφριά στοιχεία μέχρι το άζωτο και τα βαριά στοιχεία το θόριο και το ουράνιο, οι στοιχειώσι κορυφές μάζας μετακινούνται προς τα αριστερά (προς τις μικρότερες μάζες) από την ονομαστική μάζα. [36]



Εικόνα 13 : Απαιτούμενη ανάλυση μάζας για τον διαχωρισμό των υδρογονανθράκων $^{12}\text{C}_n \text{}^1\text{H}_{m-12n}$ από τις κορυφές των στοιχείων μάζας m . [36]

4. Time - of - flight (TOF) SIMS

4.1. Εισαγωγή

Η φασματομετρία μάζας χρόνου πτήσης (TOF) αποτελεί μια από τις απλούστερες μεθόδους ανάλυσης μάζας η οποία αποσκοπεί στον χημικό προσδιορισμό στερών επιφανειών και βασίζεται σε βασικές αρχές. Ο προσδιορισμός των εκπεμπόμενων δευτερογενών ιόντων πραγματοποιείται με την βοήθεια αναλυτή μάζας Time of flight. Η επιτάχυνση των παραγομένων δευτερογενών ιόντων προκύπτουν από παλμούς πρωτευόντων ιόντων επιταχυνόμενα με την ίδια ενέργεια. Γνωρίζοντας την κινητική ενέργεια ενός ιόντος, η οποία δίνεται από την σχέση $\mu^2/2$, ή με κατάλληλη βαθμονόμηση του φασματομέτρου, με την μέτρηση της ταχύτητας του (u) και την χρονομέτρησή του μέσω μιας δεδομένης διαδρομής μας δίνεται η δυνατότητα να καθορίσουμε τη μάζα του μέσα από την χημική σύνθεση των εκπεμπόμενων ιόντων και συνεπώς την μοριακή και στοιχειακή σύνθεση την επιφάνειας του δείγματος . [53, 54]

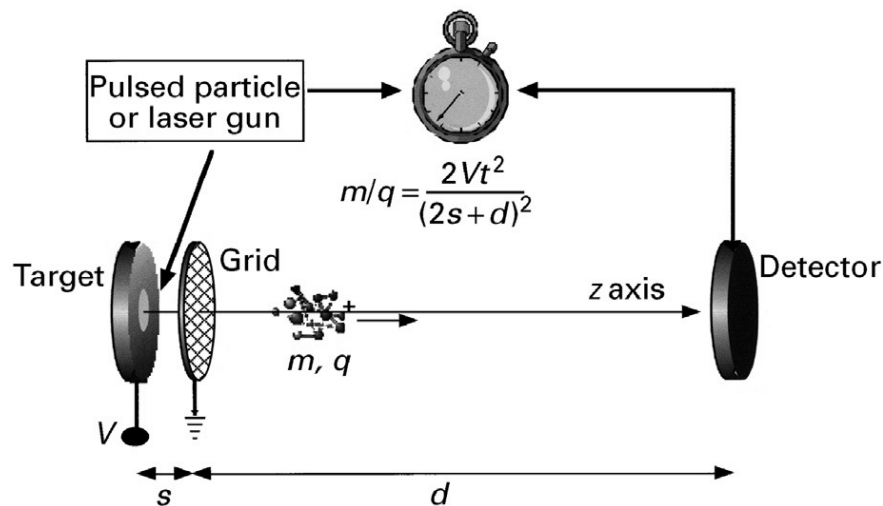
4.2. Τεχνική ιονισμού

Για τον καθορισμό του σήματος εκκίνησης σε μια μέτρηση TOF καθίσταται απαραίτητο η παραγωγή ιόντων σε μια σειρά μικρών ριπών. Η παραγωγή ιόντων σε μερικές μεθόδους επιτυγχάνεται φυσικά λόγω του ότι η πηγή είναι εγγενώς παλμική. Η φασματομετρία μάζας εκρόφησης πλάσματος (PDMS, Plasma desorption mass spectrometry) αποτελεί πρώιμο παράδειγμα κατά την οποία η παραγωγή των ιόντων προκύπταν από βομβαρδισμό του δείγματος με σωματίδια ενέργειας MeV, συνήθως από θραύσματα σχάσης, και οι παλμοί σχηματίζονταν από ατομικά βομβαρδιστικά σωματίδια που φθάνουν στο στόχο. Πιο πρόσφατα συναντάμε ευρεία τη χρήση του MALDI η οποία αποτελεί μια εγγενή παλμική πηγή με τα ιόντα να παράγονται με ακτινοβολία ενός δείγματος με την χρήση δέσμης από ένα παλλόμενο λέιζερ. Σε άλλη περίπτωση όπου τα ιόντα παράγονται από συνεχή δέσμη κρίνεται αναγκαίο η διαμόρφωσή τους σε παλμικούς μέσω μιας κατάλληλης διάταξης. [53]

4.3. Απλοποιημένο μοντέλο γραμμικού χρόνου πτήσης

Ο βομβαρδισμός πραγματοποιείται με ένα σωματίδιο ή λέιζερ που προκαλεί την απελευθέρωση ενός ιόντος με φορτίο $+q$ και μάζα m σε αρχικό χρόνο $t = 0$ από ένα δείγμα που έχει εναποτεθεί στο στόχο, δηλαδή σε μια αγώγιμη επίπεδη επιφάνεια $z = 0$ η οποία διατηρεί ένα δυναμικό πεδίο $+V$. Ένα παράλληλο πλέγμα $z = s$ διατηρείται σε δυναμικό γείωσης

προκυμμένον να υπάρχει ένα ομοιόμορφο ηλεκτροστατικό πεδίο κατευθυνόμενο κατά μήκος του άξονα z στην περιοχή της πηγής μεταξύ του στόχου και του πλέγματος. Εάν η ταχύτητα εκκίνησης το ιόντος είναι μηδενική τότε αυτό επιταχύνεται από το ηλεκτρικό πεδίο και φτάνει στο πλέγμα με κινητική ενέργεια $\frac{1}{2} mu^2 = qV$ η με ταχύτητα $u_z = \sqrt{\frac{2qV}{m}}$. Η μέση ταχύτητα στην περιοχή της πηγής είναι η μισή τιμή αυτής. Έπειτα το ιόν διέρχεται από ένα ιδανικό πλέγμα και κινείται με σταθερή ταχύτητα διαμέσου μιας περιοχής τάσης προς την επίπεδη επιφάνεια ενός ανιχνευτή κατά $z = s + d$. Ο συνολικός χρόνος πτήσης t αποτελεί το άθροισμα του χρόνου που διανύει στην περιοχή της πηγής και του χρόνου στην περιοχή τάσης, επομένως $t = (2s + d) \sqrt{\frac{m}{2qV}}$. Γνωρίζοντας όλες τις άλλες παραμέτρους η μάζα m καθορίζεται από τον μετρούμενο χρόνο πτήσης. [53]



Εικόνα 14 : Σχηματική αναπαράσταση ενός απλού και εξιδανικευμένου φασματομέτρου μάζας χρόνου πτήσης. [53]

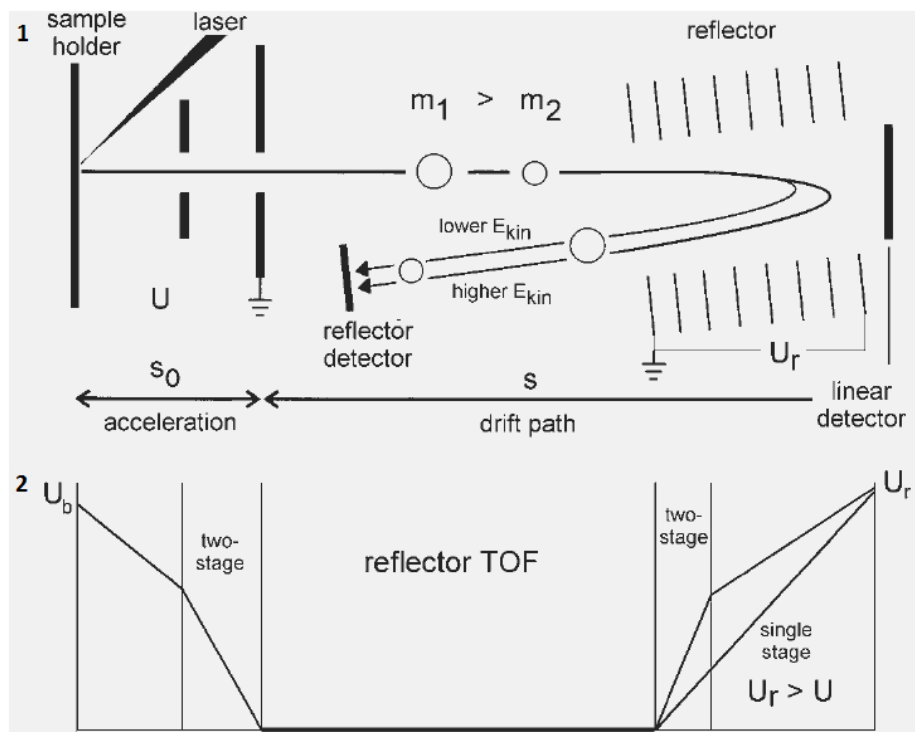
4.4. Αρχές χρόνου πτήσης με ανακλαστήρα ιόντων

Ο ρόλος του ανακλαστήρα ιόντων αποσκοπεί στο διαχωρισμό των μοριακών ή ατομικών ιόντων βάση της διαφορετικής μεταξύ τους κινητικής ενέργειας στον χρόνο. Η απόδοση του διαχωρισμού αυτού επιτυγχάνεται με την εισαγωγή πολλαπλών σταδίων ανάκλασης. [55]

Ο ανακλαστήρας αποτελείται από μία σειρά δακτυλίων ή πλέγματος με αυξανόμενο δυναμικό στο οποίο μέσω ενός επιβραδυντικού ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο βρίσκεται πίσω

από το περιοχή εκτροπής, αντιτίθεται στην πηγή ιόντων. Προκυμμένον να διασφαλιστεί ότι όλα τα ιόντα ανακλώνται μέσα στο ομογενές τμήμα του ηλεκτρικού πεδίου της συσκευής η τάση του ανακλαστήρα U_r ρυθμίζεται 1,05 – 1,10 φορές την τάση επιτάχυνσης U . Τα ιόντα διεισδύουν εντός του πεδίου και στη συνέχεια εξωθούνται από τον ανακλαστήρα στην αντίθετη κατεύθυνση. Η κινητική ενέργεια των ιόντων δεν επηρεάζεται κατά την διέλευση στο πεδίο του ανακλαστήρα, σε αντίθεση με τις τροχιές που ακολουθούν οι οποίες εξαρτώνται από τις μεταξύ τους διαφορές στη κινητική ενέργειά. Έτσι λοιπόν τα ιόντα με την μεγαλύτερη κινητική ενέργεια θα διεισδύσουν βαθύτερα στο πεδίο επιβράδυνσης και καθ' αυτόν τον τρόπο θα αφιερώσουν περισσότερο χρόνο μέσα στο πεδίο του ανακλαστήρα, σε αντίθεση με τα λιγότερο ενεργητικά ιόντα. Η χρήση του ανακλαστήρα βελτιώνει σημαντικά την διαχωριστική ικανότητα του αναλυτή καθώς μπορεί επίσης να εστιάσει σε σχέση με την γωνιακή εξάπλωση των ιόντων που εγκαταλείπουν την πηγή και να διορθώνει την χωρική τους κατανομή. [55, 56, 57, 58, 59]

Λόγω του διπλασιασμού της διαδρομής πτήσης και κατά συνέπεια τη διασπορά στον αντίστοιχο χρόνο πτήσης, αποτελεί μικρότερης σημασίας γεγονός από την ικανότητα στο να αντισταθμίσει την αρχική εξάπλωση της ενέργειας. Σε γραμμικά όργανα η επιμήκυνση της διαδρομής θα μπορούσε να επιτευχθεί με μακρύτερους σωλήνες πτήσης. Η πολύ μεγάλες διαδρομές πτήσης εγκυμονούν το κίνδυνο της απώλειας ιόντων μέσω της γωνιακής εξάπλωσης της δέσμης ιόντων και διάχυσης ιόντων ύστερα από συγκρούσεις με υπολειμματικό αέριο, μειώνοντας κατά συνέπεια την συνολική απόδοση των αναλυτών TOF. Η αντιμετώπιση σε αυτό το πρόβλημα έρχονται να επιλύσουν η ενσωμάτωση καλωδίων οδηγούς ιόντων σε ορισμένα όργανα TOF. [55, 60]



Εικόνα 15 : Σχηματική αναπαράσταση ανακλαστήρα φασματομέτρου μάζας χρόνου πτήσης (1) και τα αντίστοιχα επίπεδα δυναμικού κατά μήκος της διαδρομής (2). [55]

4.5. Επίδραση sputtering κατά την ανάλυση TOF - SIMS

Με την ανάλυση της ανωτέρω επιφάνειας ενός δείγματος υπάρχει ο κίνδυνος μόλυνση από ανεπιθύμητα σωματίδια. Έτσι λοιπόν το δείγμα μας πρέπει πριν από την ανάλυσή του να καθαριστεί. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται με τον ψεκασμό της επιφάνειας με πρωτογενή δέσμη ιόντων. Επίσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με περαιτέρω ψεκασμό και σκάψιμο της επιφάνειας, αναλύσεις σε διαφορετικά βάθη του δείγματος. Προκυμμένου να αποφευχθεί η προσβολή του δείγματος από την διείσδυση μορίων που προκύπτουν στον αέρα μετά τον καθαρισμό, κρίνεται επίσης αναγκαίο, η κατά προτίμηση, ταυτόχρονη διαμόρφωση συνθηκών υψηλού κενού εντός του θαλάμου πριν από την πραγματοποίηση της ανάλυσης. [36, 61]

Ανάλογα με το είδος των ιόντων που προορίζονται για τον ψεκασμό της επιφάνειας ενός δείγματος καθορίζονται αντίστοιχα και οι αποδόσεις εκπομπής δευτερογενών ιόντων, όπως για παράδειγμα ο βομβαρδισμός με ιόντα οξυγόνου ευνοεί την εκπομπή θετικών ιόντων, ενώ τα ιόντα καισίου αυξάνουν την αρνητική αφθονία ιόντων. Η εμφάνιση μοριακών ιόντων όπως είναι τα οξείδια διεγερόμενα από τα ιόντα οξυγόνου προκαλώντας ανεπιθύμητες παρεμβολές όπου

περιπλέκουν την ανάλυσή μας. Με την χρήση αδρανών ιόντων όπως είναι για παράδειγμα το αργό μπορούν να αποφευχθούν τέτοιου είδους ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις. [36, 62]

Παρόλο το προληπτικό καθαρισμό όπου πραγματοποιείτε για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων στοιχείων από το δείγμα μας, ακόμα και σε υψηλές συνθήκες πίεσης, το δείγμα μας μπορεί να απορροφήσει ξανά άτομα και μόρια που έχουν εναπομείνει στον αέρα όπως είναι το υδρογόνο και ο υδρογονάνθρακας. Η ανικανότητα της πρωτογενούς δέσμης ιόντων στο να αποτρέψει την απορρόφηση των ανεπιθύμητων στοιχείων παρουσιάζεται κυρίως όταν μελετώνται μεγάλες επιφάνειες λαμβάνοντας όσο μάλλον το χαρακτηριστικό χαμηλό κύκλο λειτουργίας του. Για την το κατά δυνατόν αποφυγή αυτού του φαινομένου αναπτύχθηκε η μέθοδος κατά την οποία η ανάλυση του δείγματος πραγματοποιείτε με την χρήση μιας πηγής πρωτογενούς ιόντων γαλλίου, ενώ ταυτόχρονα η περιοχή ψεκάζεται από μια πηγή ιόντων αργού. [36]

4.6. Βασικές αρχές φάσματος μάζας

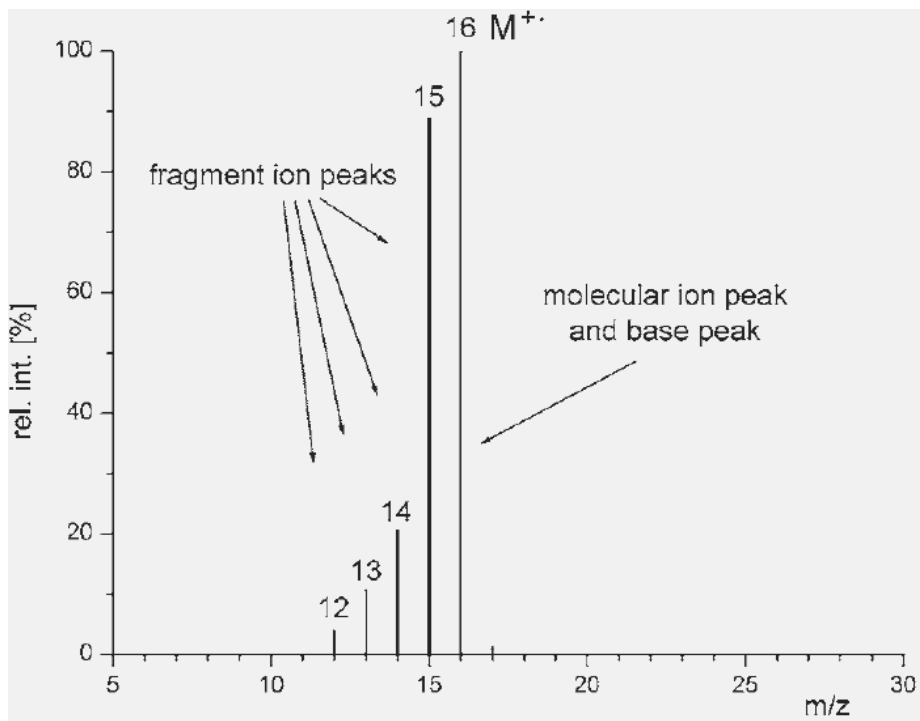
Η αναπαράσταση του λαμβανομένου σήματος αποτυπώνεται σε δύο διαστάσεις, με την τεταγμένη να αντιστοιχεί στην ένταση του σήματος και τη τετμημένη στην m/z . Η ένταση του σήματος μας καθορίζει την αφθονία των ιοντικών δεσμών για την κάθε αντίστοιχη αναλογία m/z . [55]

Ο λόγος της μάζας m ενός δεδομένου στοιχείου προς τον αριθμό στοιχειακού φορτίου μας z αποτελεί αδιάστατο μέγεθος εξ' ορισμού. Πολύ συχνά η παρατηρούμενη τιμή z ισούται με 1 εφόσον έχουμε μεμονωμένα φορτισμένα ιόντα με τον αριθμό z να αντικατοπτρίζεται από την μάζα του. Ανάλογα με την μέθοδο ιονισμού που εφαρμόζεται, καθίσταται δυνατή η δημιουργία διπλών, τριπλών ή και περισσότερο φορτισμένων ιόντων. [55]

Η απώλεια θραυσμάτων ουδέτερων στοιχείων αποτυπώνεται σε μικρότερη ένταση m/z από την κύρια κορυφή τα οποία προέρχονται από αυτήν. Το ποσοστό αυτών των ουδέτερων απωλειών συμβολίζεται ως x u με το u να συμβολίζει την ενιαία ατομική μάζα. Ο καθορισμός της μάζας των ουδέτερων απωλειών καθορίζεται μόνο από την διαφορά των αντίστοιχων αναλογιών m/z για τον λόγο ότι μπορούν να ανιχνευτούν μόνο φορτισμένα είδη, δηλαδή μέσω της ομάδας που συγκρατεί το φορτίο ενός ιοντικού θραύσματος. Ως ενοποιημένη ατομική μάζα από το 1961 ορίστηκε το $1/12$ της μάζας ενός νουκλιδίου ^{12}C που προσδίδει 12 u . [55]

Το άθικτο μοριακό ιόν παρουσιάζεται, συνήθως, στο ανώτερο m/z με τις υπόλοιπες κορυφές που το συνοδεύουν σε χαμηλότερα m/z να αφορούν τα θραύσματα του μοριακού ιόντος. Η μεγαλύτερης έντασης κορυφή χαρακτηρίζεται ως κορυφή βάσης. Προκυμμένου τα φάσματα μάζας να καταστούν εύκολα συγκρίσιμα, η ένταση των κορυφών βάσης κανονικοποιούνται στο 100 % της σχετικής έντασης. Οι σχετικές εντάσεις είναι ανεξάρτητες από τις απόλυτες αφθονίες ιόντων που καταγράφονται και γι' αυτό τον λόγο καθίσταται δυνατή η κανονικοποίηση. Σε ένα καθορισμένο ανώτερο όριο ιόντων και ουδέτερων μοριακών ανά ένταση εντός της πηγής ιόντων λόγω της προκύπτουσας αυτοπρωτονίωσης μεταβάλλει αισθητά την εμφάνιση του φάσματος. [55]

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ένα απλό παράδειγμα ενός υδρογονάνθρακα με την βασική κορυφή με μέγιστη ένταση στα 16 m/z να χαρακτηρίζει το είδος μορίου που ανιχνεύτηκε. Από τα 12 – 15 m/z , απόστασης 1 u, αναπαρίστανται οι κορυφές των ιοντικών θραυσμάτων. Στα 15 m/z φαίνεται να χαρακτηρίζονται οι απώλειες ουδέτερων θραυσμάτων υδρογόνου, μάζας 1 u. Οι πιο χαμηλές σε ένταση που βρίσκονται σε χαμηλότερες θέσεις m/z θα μπορούσε να οφείλονται, πιθανόν, σε απώλειες του μορίου H_2 που αντιστοιχεί σε 2 u και ίδιας λογικής και τα υπόλοιπα. Από την κορυφή βάσης στα 16 m/z συμπεραίνουμε ότι αφορά το οργανικό μόριο CH_4 (μεθάνιο) αποτέλεσμα σύνθεσης του άνθρακα με ατομική μάζα 12 και του υδρογόνου 1 και κατά συνέπεια υπολογίζοντας τη μοριακή μάζα έχουμε ότι $12\text{ u} + 4 \times 1\text{ u} = 16\text{ u}$. Με την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το ουδέτερο μόριο, μάζας 16 u, παράγεται το μεμονωμένα φορτισμένο ιόν και ανιχνεύσιμο από τον φασματογράφο μάζας στα 16 m/z . [55]



Εικόνα 16 : Αναπαράσταση φασμάτου μάζας του υδρογονάνθρακα μεθανίου CH₄. [55]

4.7. Ισοτοπική ταξινόμηση των στοιχείων

Ο ατομικός αριθμός, (Z) δηλαδή ο αριθμός των πρωτονίων αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα για το κάθε στοιχείο. Ως ισότοπα ορίζονται τα στοιχεία τα οποία έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό, αλλά διαφοροποιούνται ως προς τον αριθμό των νετρονίων. [55]

Έτσι λοιπόν, ανάλογα με τον αριθμό των ισωτόπων, το κάθε στοιχείο διακρίνεται σε μονο - ισοτοπικό, σε δι - ισοτοπικό και σε πολύ - ισοτοπικό.

4.7.1. Μονο - ισοτοπικά

Τα στοιχεία τα οποία απαντώνται στην φύση με ένα μοναδικό σταθερό ισότοπο, χαρακτηρίζονται ως μονο - ισοτοπικά στοιχεία. Συνολικά 26 στοιχεία απαντούν σε αυτήν την ομάδα με χαρακτηριστικό παράδειγμα για την οργανική φασματομετρία το φθόριο (19 F), το νάτριο (23 Na), ο φώσφορος (31 P) και το ιώδιο (127 I). Επίσης στην ομάδα των μονο - ισοτοπικών ανήκει το βηρύλλιο (9 Be), το σκάνδιο (45 Sc), το μαγγάνιο (55 Mn), το κοβάλτιο (59 Co), το αρσενικό (75 As), το ύτριο (89 Y), το νιόβιο (93 Nb), το ρόδιο (103 Rh), το καίσιο (133 Cs) ο χρυσός (197 Au) καθώς και κάποια βαρύτερα μέταλλα. Τα μονο - ισοτοπικά στοιχεία συμβολίζονται με ως A ή X στοιχεία. [55, 63, 64]

4.7.2. Δι – ισοτοπικά στοιχεία

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολλά στοιχεία και χαρακτηρίζονται ως δι – ισοτοπικά λόγω την φυσικής ύπαρξης δύο σταθερών ισοτόπων για κάθε στοιχείο. Στην φασματομετρία μάζας κρίνεται απαραίτητο η αντιμετώπιση την κατηγορία αυτής ανεξάρτητα. Τα στοιχεία υποκατηγοριοποιούνται σε εκείνα που έχουν ένα ισότοπο το οποίο είναι κατά 1 u ($u = 1/12 * m(^{12}\text{C})$) βαρύτερο από το ισότοπο που βρίσκεται σε περισσότερη αφθονία στην φύση και χαρακτηρίζονται ως (A +1 ή X + 1) και σε εκείνα τα οποία έχουν ένα ισότοπο το οποίο είναι 2 u πιο βαρύ από το περισσότερο σε αφθονία ισότοπο (A + 2 ή X + 2). Πέρα της τυπική οργανική φασματομετρίας μάζας μπορούμε να χαρακτηρίσουμε επίσης άλλη μία κατηγορία (A -1 ή X - 1) στην οποία έχουμε το ισότοπο το οποίο χαρακτηρίζεται κατά 1 u ελαφρύτερο από το ισότοπο που συναντάται με την περισσότερη αφθονία. [55, 63, 64]

4.7.3. Πολύ – ισοτοπικά στοιχεία

Στην πλειοψηφία των στοιχείων που συναντάμε απαρτίζονται από τρία ή και παραπάνω ισότοπα σχηματίζοντας ευρείες ισοτοπικές κατανομές. Ο καθορισμός της μάζας προέρχεται από [55]

4.8. Στοιχειακή ανάλυση

Για κάθε ισότοπο ενός δεδομένου στοιχείου αποδίδεται η ένταση στη θέση μάζας που αντιστοιχεί. Η συμβολή ενός ή περισσότερων ιόντων επηρεάζει της ένταση για μια συγκεκριμένη θέση μάζας. Για τον σαφή προσδιορισμό της έντασης ενός ιόντος, θα πρέπει καθοριστεί η ακριβή μάζα παρεμβολής. [36]

4.8.1. Άνθρακας

Ο σχηματισμός του άνθρακα προέρχεται είτε από αρνητικά, είτε από θετικά δευτερογενή ιόντα κατά την διάρκεια βομβαρδισμού του με πρωτογενή ιόντα. Όπως και στο υδρογόνο, έτσι και στον άνθρακα παρατηρείτε στην πλειοψηφία του ο σχηματισμός κυρίως αρνητικών ιόντων άνθρακα. Η πολικότητα των εκπεμπόμενων δευτερογενών ιόντων άνθρακα επηρεάζεται από την χημικό περιβάλλον. Μέσω τον υδρογονανθράκων παράγονται δευτερογενή ιόντα άνθρακα C^+ και C^- εκτιμώντας το γεγονός ότι τα ανθρακικά άλατα και συγκεκριμένα τα καρβίδια σχηματίζουν κυρίως ιόντα C^- και ιόντα CH , CH_2 και CH_3 εμφανιζόμενα και στις δύο πολικότητες. Ο διαχωρισμός των κορυφών που διαγράφονται από τα ιόντα $^{12}\text{C}^1\text{H}$ και ^{13}C κρίνεται απαραίτητος για τον υπολογισμό των ισοτοπικών αναλογιών

μεταξύ του ^{12}C και ^{13}C και για τις δύο πολικότητες. Για την επίτευξη του διαχωρισμού αυτού, καθίσταται αναγκαίο η ελάχιστη διακριτική ικανότητα να ανέρχεται στα $m/\Delta m = 2910$. Για την κατάλληλη μέτρηση των ισοτοπικών αναλογιών, θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί στο ελάχιστο η ποσότητα ένυδρων CH. Αυτό επιτυγχάνεται με τον βομβαρδισμό της επιφάνειας, αναλογιζόμενος κανείς ότι ενυδάτωση οφείλεται εξαιτίας του υπολειπόμενου αερίου στο θάλαμο κενού. [36]

4.8.2. Υδρογόνο

Κατά την ανάλυση του υδρογόνου με τη μέθοδο SIMS σχηματίζονται θετικά και αρνητικά δευτερογενή ιόντα, με τα αρνητικά να κυριαρχούν. Όσο αφορά τα θετικά δευτερογενή ιόντα παρατηρούνται παρεμβολές στο δευτέριο $^2\text{H}^+$ από μοριακά ιόντα $^1\text{H}_2^+$. Επιπρόσθετα, εμφανίζονται συχνά στο φάσμα μάζας ιόντα $^1\text{H}_3^+$. Η ύπαρξη υπολειμματικού αερίου στο θάλαμο κενού όπου κυριαρχεί το υδρογόνο, έχει σαν συνέπεια να επηρεάζονται οι αναλύσεις υδρογόνου. Επίσης λόγω του ότι το υδρογόνο προσροφάτε από την επιφάνεια του δείγματος κατά την διάρκεια βομβαρδισμού με πρωτογενή ιόντα, ακόμα και σε πίεση μερικών 10^{-10} mbar εντός του θαλάμου ανάλυσης έχει σαν συνέπεια την εμφάνισή του σε κάθε φάσμα μάζας. [36]

4.8.3. Οξυγόνο

Το οξυγόνο παρέχει συνήθως αρνητικά δευτερογενή ιόντα σε εφαρμογές ανάλυσης με τη μέθοδο SIMS. Στις οξειδωμένες χημικές ενώσεις, καταλαμβάνει τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια σχηματισμού των θετικών μεταλλικών ιόντων. Λόγω της υψηλής αφθονίας στα πετρώματα, το οξυγόνο παρατηρείτε επίσης ως θετικά δευτερογενή ιόντα, σε χαμηλή όμως ένταση. [36]

5. Περιγραφή λειτουργίας του οργάνου COSIMA κατά της πραγματοποίηση επιτόπου αναλύσεων

5.1. Εισαγωγή

Ο φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης δευτερογενών ιόντων COSIMA αποσκοπούσε στην συλλογή και πραγματοποίηση επιτόπου αναλύσεων των εκπεμπόμενων σωματιδίων του κομήτη 67P. Τα προς ανάλυση σωματίδια συλλέγονταν από ένα σύνολο πλακών – στόχων με χαρακτηριστική διάσταση της κάθε πλάκας $10 \times 10 \text{ mm}^2$ και οι οποίες επικαλύπτονταν από στρώση πορώδους χρυσού ή ασήμι. Τα σωματίδια τα οποία συλλέγονταν αρχικά εντοπίζονταν από μια ενσωματωμένη κάμερα η οποία ονομάζεται COSISCOPE και απεικόνιζε τους στόχους πριν και μετά την έκθεση τους στην κοσμική σκόνη, στο κοντινό περιβάλλον του κομήτη. Στην συνέχεια επιλέγονταν τα σωματίδια τα οποία αναλύονταν με SIMS. Η παραγωγή της κύριας δέσμης προκύπτει από μια πηγή ιόντων υγρού ινδίου με ενέργεια 8 keV. Η χρησιμοποιούμενη δέσμη ήταν παλλόμενη (περίπου 1000 ιόντα ανά παλμό μέσα σε 3 ns με ρυθμό επανάληψης 1,5 kHz) και εστίαζε προκυμμένου να δώσει αποτύπωμα $15 \times 50 \mu\text{m}^2$ (FWHM, πλήρους πλάτους στο μισό μέγιστο) στο στόχο. Τα πρωτεύοντα ιόντα $^{115}\text{In}^+$ προσέκρουαν στο στερεό δείγμα με συνέπεια να απελευθερώνονταν δευτερογενή ιόντα από την ανώτερη στρώση της επιφάνειας μέσω collision cascades. Η περιοχή στην οποία προσέκρουαν τα πρωτογενή ιόντα, για την παραγωγή των δευτερογενών ιόντων, αφορά μια έκταση μερικών νανομέτρων. Στην συνέχεια τα ιόντα αυτά επιταχύνονταν σε έναν σωλήνα εκτροπής με έναν ιοντικό ανακλαστήρα με συνέπεια την εκπομπή των δευτερογενών ιόντων στο σύστημα ανίχνευσης, εξάγοντας κατ' αυτόν τον τρόπο ένα φάσμα μάζας. Με ανάλυση που κυμαίνεται στα 1400 (FWHM στα $m/z = 100$) δίνεται η διακριτική ικανότητα αναγνώρισης στοιχειακών ιόντων από οργανικά ιόντα που φέρουν υδρογόνο. Για κάθε σωματίδιο που αναλύθηκε πάρθηκαν θετικά και αρνητικά φάσματα μάζας. Λόγο του συγκρίσιμου μεγέθους αποτυπώματος μεταξύ πρωτογενών ιόντων και σωματιδίων ενδέχεται στα φάσματα μάζας να περιέχονται δευτερογενή ιόντα είτε από τα ίδια τα σωματίδια είτε από την πλάκα – στόχο ή συνδυασμό αυτών. Για την απόκτηση κάθε φάσματος λήφθηκαν περίπου 225000 ανεξάρτητες λήψεις πρωτογενών ιόντων σε χρόνο 2,5 λεπτών και μέση κατανάλωση ρεύματος 7 nA/cm^2 . Για την μείωση του όγκου των δεδομένων χωρίς την απώλεια πληροφοριών σχετικά με την χημική σύσταση, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος

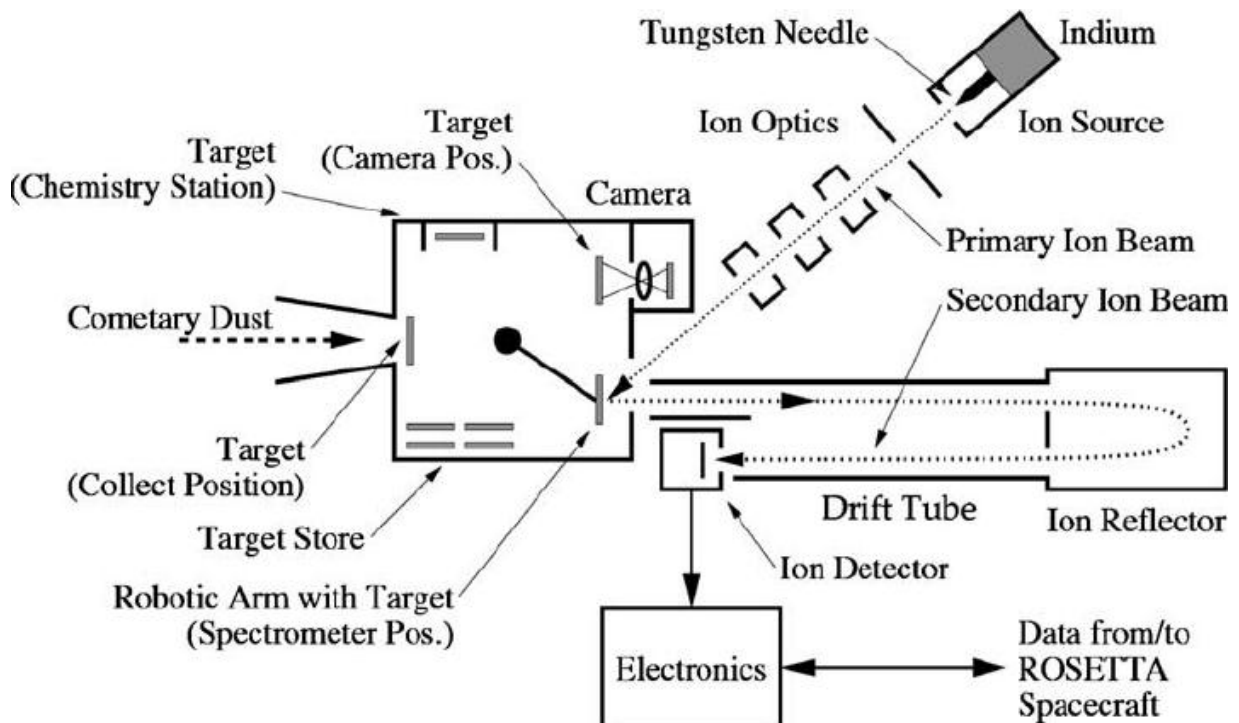
της χημειομετρίας η οποία αποσκοπούσε στην αναγνώριση χημικών κλάσεων και λειτουργικών ομάδων αντί της ταυτοποίησης μεμονωμένων ουσιών. [17, 25, 65, 66, 67, 68, 69]

Εύρος ατομικής μάζας	1- 3500 amu
Σχετική ανάλυση ατομικής μάζας $m/\Delta m$	(για $m=100$ amu) > 2000 στο 50% του πλάτους της κορυφής
Διάρκεια παλμού ιόντος ινδίου	<3 ns
Ενέργεια ιόντος ινδίου	8keV
Πλάτος δέσμης ιόντος	~ 50 μm FWHM
Τιμή τηλεμετρίας	~ 500bit/sec
Βάρος	19,8 Kg
Ενεργειακή κατανάλωση	28 V DC 20,4 W

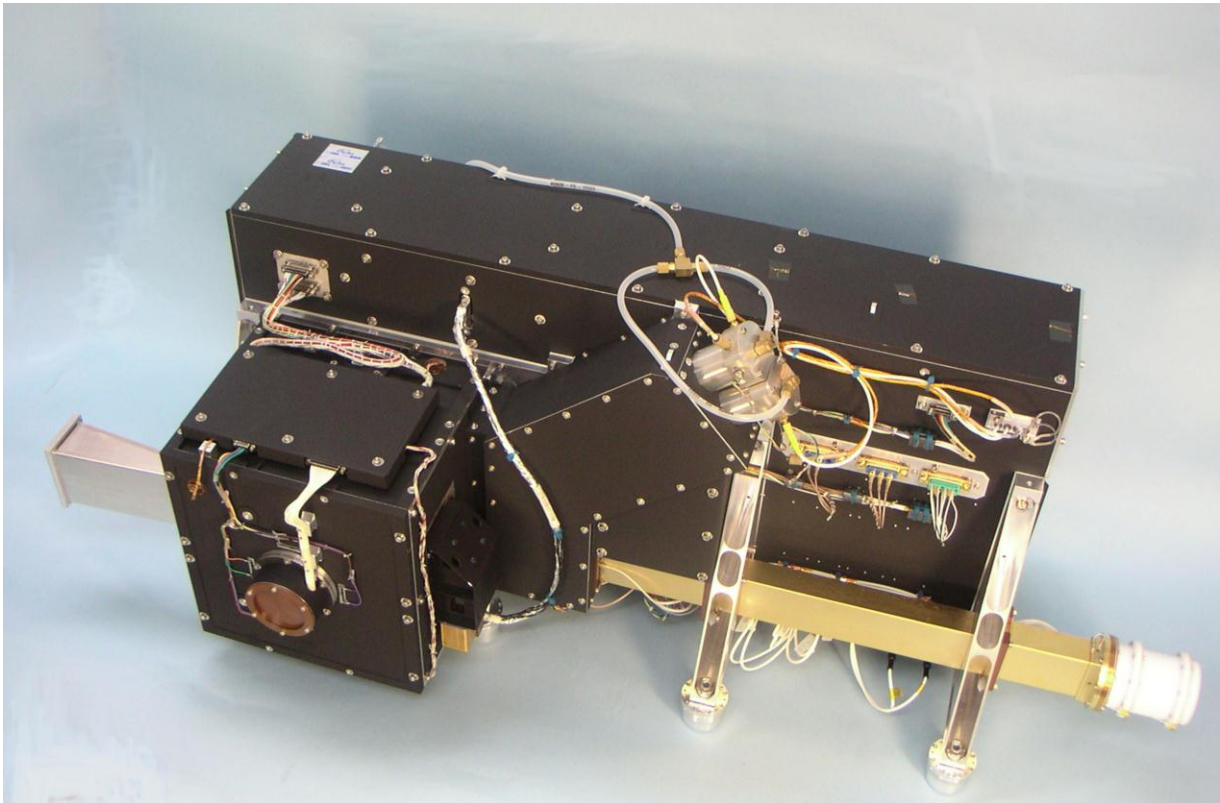
Πίνακας 2 : Συνοπτική παρουσίαση κύριων παραμέτρων και πόρων που χαρακτηρίζουν το όργανο COSIMA. [69]

5.2. Αρχές λειτουργίας οργάνου COSIMA

Το όργανο COSIMA ως φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης δευτερογενών ιόντων παρήγαγε με την βοήθεια πρωτογενών ιόντων, δευτερογενή ιόντα τα οποία κατέληγαν σε έναν στόχο. Τα δευτερογενή ιόντα επιταχύνονταν με την ίδια και σταθερή κινητική ενέργεια και λαμβάνονταν ο χρόνος πτήσης τους από τον ανιχνευτή ο οποίος ακολουθεί την εξίσωση $\text{time of flight} = a \times (\text{mass} / \text{abs}(q))^{0.5} + b$ όπου a η σταθερά του οργάνου εξαρτώμενη από το μήκος διαδρομής πτήσης και την εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσης, για το COSIMA είναι περίπου $3,1 \mu\text{s}/(\text{mass})^{0.5}$, η παράμετρος b επίσης σταθερά για την αντιστάθμιση των μετρήσεων χρόνου, mass αναφέρεται στην μάζα των ιόντων και μετριέται σε amu και q η κατάσταση φόρτισης των ιόντων ± 1 . [69]

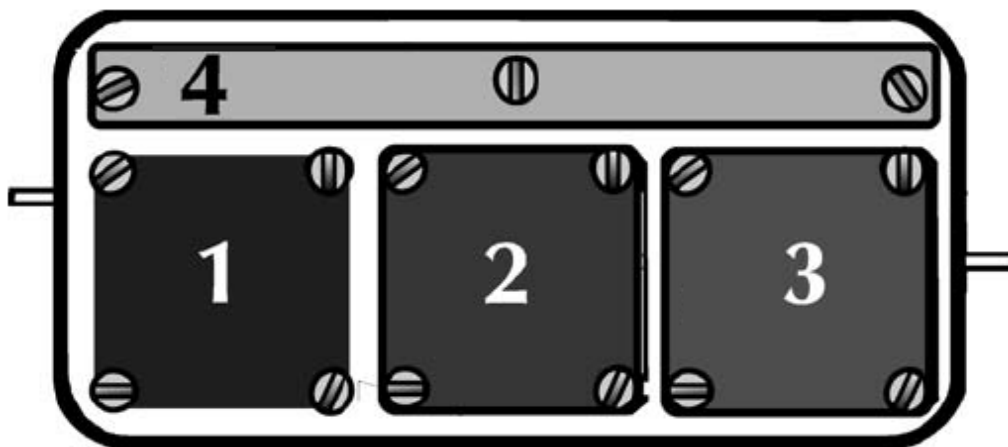


Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας του οργάνου COSIMA. Η σκόνη συλλέγεται από το μπροστινό μέρος με την πρόσπτωση πάνω στο μεταλλικό στόχο. Στην συνέχεια οδηγείτε στη κάμερα μικροσκοπίου όπου και καθορίζονται η θέση των κόκκων. Με βομβαρδισμό πρωτογενών ιόντων παράγονται τα δευτερογενή ιόντα, όπου και επιταχύνονται μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου στο σωλήνα εκτροπή με ιοντικό κάτοπτρο και καταλήγουν στον ανιχνευτή ιόντων. Με την επεξεργασία αυτών εξάγονται τα φάσματα μάζας. [69]



Εικόνα 18 : COSIMA μοντέλο πτήσης απαρτιζόμενο από την μονάδα διαχείρισης στόχων (TargetManipulationUnit), τη πηγή εκπομπής πρωτογενούς ιόντος ινδίου (PrimaryIndiumSources), το υποσύστημα πρωτογενούς δέσμης ιόντος (PrimaryIonBeamSubsystem), υψηλής ευκρίνειας φασματογράφο μάζας και τον ανιχνευτή ιόντων. [1, 69]

Η κάθε μονάδα στόχων στην οποία συλλέγεται η σκόνη απαρτίζεται από τρεις πλάκες συλλογής με διαστάσεις $1 \times 1 \text{ cm}^2$ και μια λωρίδα $0,3 \times 0,3 \text{ cm}^2$ η οποία δεν εκτίθεται και χρησιμοποιείται ως περιοχή αναφοράς.



Εικόνα 19 : Μονάδα τριών στόχων (1,2,3) συλλογής των προς ανάλυση σωματιδίων σκόνης λωρίδα (4) ως περιοχή αναφοράς της COSIMA. [69]

Η μονάδα διαχείρισης των στόχων (TMU) είναι υπεύθυνη για την μεταφορά των στόχων, μέσω ενός ημιαυτόνομου συστήματος, στις ακόλουθες θέσεις : συλλογής, αποθήκευσης, παρατήρησης στο μικροσκόπιο COSISCOPE, καθαρισμού, ανάλυσης και χημείας. [69]

Στο πρώτο στάδιο το συλλεχθέν δείγμα οδηγείτε στο COSISCOPE όπου και πραγματοποιείτε μικροσκοπική παρατήρηση με εξέταση του κάθε ενός από τους τρεις στόχους ξεχωριστά. Με κατάλληλα προσαρμοσμένα φώτα led αριστερά και δεξιά του δείγματος καθίσταται δυνατή η παρατήρηση και η ερμηνεία των ληφθέντων εικόνων. Στην συνέχεια, στην περίπτωση όπου στο δείγμα κριθεί ότι απαιτείτε καθαρισμός, οδηγείτε στη θέση καθαρισμού μπροστά από μια δέσμη ιόντων DC. Για τον καθαρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιείτε ξεχωριστή πρωτεύον δέσμη ιόντων παρέχοντας 10 – 100 μA σε περιοχή με διάμετρο 100 μm με ικανότητα απομάκρυνσης 100 μονοστιβάδων ανά δευτερόλεπτο. Καθώς το δείγμα είναι πλέον έτοιμο για την λήψη φάσματος επιλέγετε η θέση στην οποία θα πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Η τοποθέτηση του δείγματος γίνεται στο κέντρο του φακού του φασματόμετρου και σε απόσταση 100 μm από αυτόν. Δέσμες ιόντων με πλάτος 3 ns και ταχύτητα 1kHz απελευθερώνουν δευτερογενή ιόντα που καταλήγουν στο φασματόμετρο. Τα δευτερογενή ιόντα κατάλληλης πολικότητας, επιταχύνονται μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου (1kV/mm) ελαχιστοποιώντας καθ' αυτόν τον τρόπο διαφορές ως προς τον χρόνο πτήσης και οδηγούνται στο σωλήνα χρόνου πτήσης όπου με μείωση της ενέργειας εκτροπής τους σε 1 keV εστιάζουν και προσπίπτουν σε μια περιοχή του ανιχνευτή διαμέτρου 15 mm. Στην συνέχεια γίνεται επαναπροσδιορισμός της θέσης των δευτερογενών ιόντων, προκυμμένου να κεντραριστεί η θέση ανάλυσης, μέσα από δευτερεύουσες πλάκες εκτροπής οι οποίες βρίσκονται εντός του σωλήνα χρόνου πτήσης. Παράλληλα επιτυγχάνεται η αντιστάθμιση των διαφορών στις τροχιές μεταξύ θετικών και αρνητικών ιόντων. Στο πέρας του σωλήνα πραγματοποιείτε βελτίωση της ανάλυσης της εγγενούς μάζας μέσω ενός προσαρμοσμένου ανακλαστήρα ιόντων. Τα ιόντα καθώς διέρχονται από τον σωλήνα εκτροπής και καταλήγουν στον ανιχνευτή όπου λαμβάνεται ένα σύνολο δεδομένων δίνοντας το αντίστοιχο φάσμα. Έπειτα το σύνολο των κορυφών αξιολογείτε με την χρήση μαθηματικών εργαλείων, όπως είναι αυτή της ταξινόμηση που αναπτύσσεται μέσω της χημειομετρίας. Για τον σωστό και ακριβή καθορισμό της μάζας

απαιτείτε η θέση και ο προσανατολισμός του ανιχνευτή να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή. Λόγω του ότι η πλειοψηφία των ιόντων είναι οργανικά και κατά συνέπεια υψηλής μάζας (350 amu και πάνω) ο ανιχνευτής, μέσω κατάλληλης πολικότητα ανάλογα με τον τύπο ιόντος, έχει την δυνατότητα να προκαλέσει μια μετα - επιτάχυνση των δευτερογενών ιόντων κοντά στα 9 kV. Για την αποτελεσματική χρήση των πόρων του οργάνου καθορίζεται ο βαθμός αυτονομίας μέσω επίγειου τηλεχειρισμού καθώς ο χρόνος αντίδρασης για κανονικές λειτουργίες διαρκεί περίπου μια βδομάδα. [69]

5.3. Λειτουργικά στοιχεία του οργάνου COSIMA

5.3.1. Μηχανική και ηλεκτρική διάταξη

Η λειτουργία του φασματογράφου μάζας καθορίζεται από τα μηχανικά και ηλεκτρικά του μέρη. Το κεντρικό μηχανικό λειτουργικό μέρος αποτελούν οι στόχοι πάνω στους οποίους αποτίθεται η συλλεχθέν σκόνη. Με την μηχανική κίνηση των στόχων αρχικά καθίσταται δυνατή η αποτελεσματική συλλογή των δειγμάτων σκόνης καθώς και η δυνατότητα μεταφοράς του δείγματος μπροστά από τον φασματόμετρο προκυμμένου να καταστεί δυνατή η ανάλυση αυτού. Επίσης κρίνεται αναγκαίο επιλογής του κατάλληλου στόχου ως προς το υλικό κατασκευής ή και των διαφορετικά διαμορφωμένων επιφανειών μέσω μια ποικιλίας μονάδων στόχων που διατίθενται. Οι στόχοι αυτοί διατηρούνται σε ένα δυναμικό 0 V, καθώς αποτελεί το δυναμικό αφετηρίας των δευτερογενών ιόντων. Η δέσμη των πρωτογενών ιόντων εστιάζεται στον φακό εξαγωγής των δευτερογενών ιόντων, με την κύρια πηγή ιόντων να βρίσκεται κεκλιμένα ανυψωμένη υπό γωνία κλίσης περίπου 50 ° πάνω από τον επίπεδο στόχο προκυμμένου να ελαχιστοποιηθούν οι παρεμβολές μεταξύ των ακτινών. Ο φακός εξαγωγής είναι προσαρμοσμένος ομοαξονικά με το κέντρο του στόχου και κεκλιμένος υπό γωνία κλίσης 1 ° από τον ανιχνευτή ιόντων προκυμμένου να παραχθεί η απαραίτητη μετατόπιση προκυμμένου τα δευτερογενή ιόντα να καταλήξουν πάνω στον ανιχνευτή ιόντων. Στα υπόλοιπα μηχανικά μέρη του φασματογράφου όπως είναι ο πρώτος σωλήνας εκτροπής, ο ανακλαστήρας, ο δεύτερος σωλήνας εκτροπής και ο ανιχνευτής ιόντων η προσαρμογή τους είναι επίσης ομοαξονικά με το κέντρο του στόχου άλλα παρουσιάζονται ελαφρός τροποποιημένα. Ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος δίπλα στον στόχο και ο ανακλαστήρας έτσι ώστε ο κεντρικός του άξονας να σχηματίζει μια μεσαίου βαθμού γωνία μεταξύ των επιπέδων του στόχου και του ανιχνευτή. Οι σωλήνες εκτροπής για την εισερχόμενη και εξερχόμενη διαδρομή των δευτερογενών ιόντων συνδυάζονται σε έναν μακρύ σωλήνα εκτροπής προκυμμένου να δοθεί η

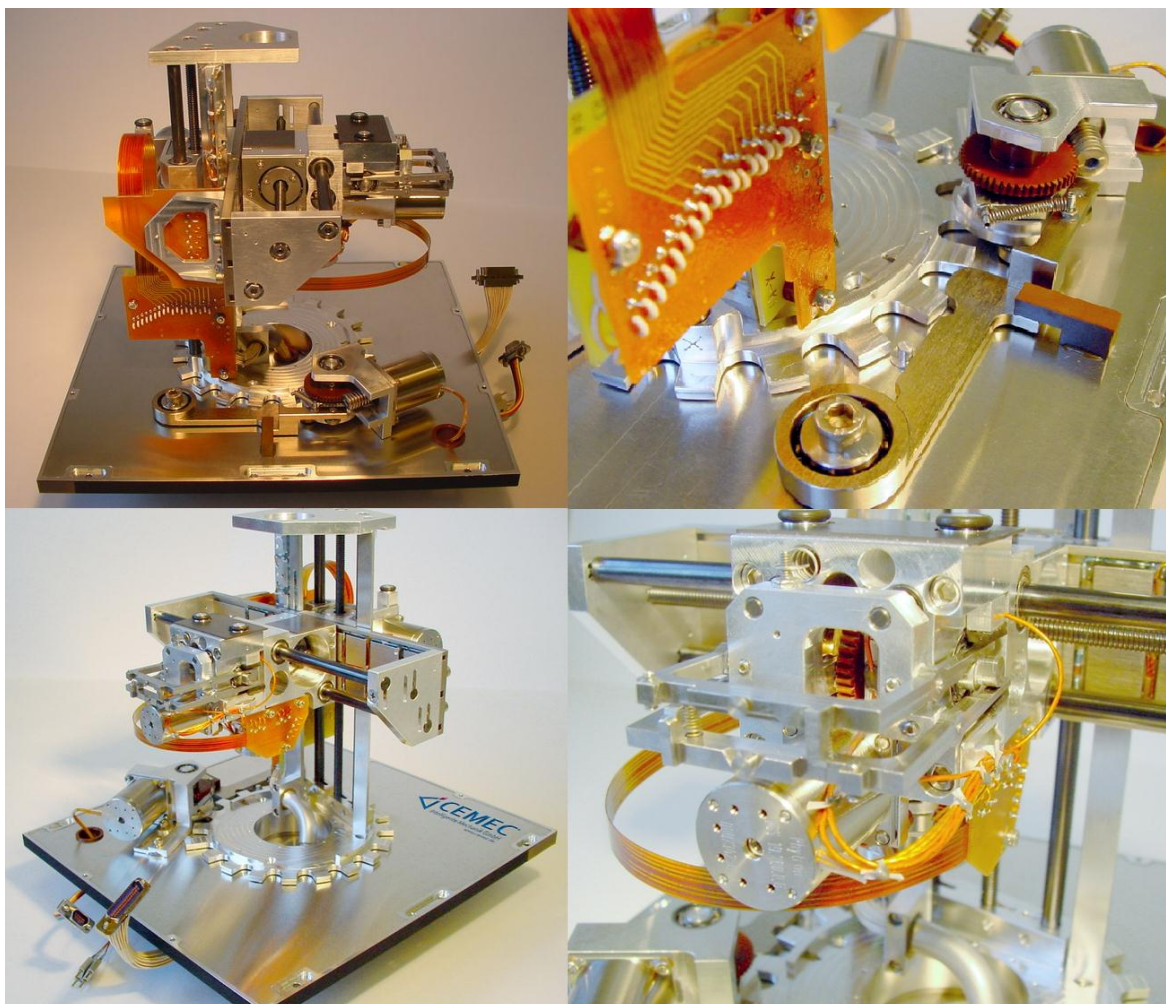
φυσική επέκταση για τα δευτερογενή ιόντα να προσφέρει την επιθυμητή μετατόπισή τους μεταξύ του στόχου αφετηρίας τους και του ανιχνευτή ιόντων. [69]

Ως προς την ηλεκτρική διάταξη έχουμε αρχικά τον στόχο με δυναμικό 0 V με τα ιόντα να επιταχύνονται με την βοήθεια του φακού εξαγωγής δευτερογενών ιόντων προς τον σωλήνα εκτροπής με δυναμικό ± 1 kV για τα θετικά και αρνητικά ιόντα αντίστοιχα. Για την αντιστάθμιση των διαφορετικών χρόνων πτήσης που προκύπτουν μεταξύ των ιόντων που παρουσιάζουν διαφορές ως προς την αρχική ενέργεια χρησιμοποιείται ο ανακλαστήρας. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στο γεγονός ότι ιόντα με υψηλότερη ενέργεια διεισδύουν βαθύτερα στο πεδίο ανάκλασης και κατά συνέπεια χρησιμοποιούν περισσότερο χρόνο για να επιστρέψουν από αυτόν. Επιπρόσθετο όφελος χρήσης του ανακλαστήρα αποτελεί το γεγονός ότι επιτυγχάνεται μείωση του συνολικού μήκους του οργάνου. Η χρήση δύο ανακλαστήρων κρίθηκε αναγκαία προκειμένου η λειτουργία του να διασπαστεί σε δύο στάδια. Στον πρώτο ανακλαστήρα τα ιόντα επιβραδύνονται χάνοντας περίπου το 80 % της ενέργειάς τους και στο δεύτερο πραγματοποιείται αντιστροφή της κατεύθυνσης κίνησης. Για την μείωση των σημάτων του υποβάθρου που μπορεί να δημιουργηθεί, π.χ. από ουδέτερα προϊόντα αποσύνθεσης από δευτερογενή ιόντα στο τέλος του τμήματος, υπάρχει προσαρμοσμένο ένα πλέγμα. [69]

5.3.2. Μονάδα χειρισμού στόχων

Η μονάδα χειρισμού στόχων είναι υπεύθυνη για την αυτόνομη μετακίνηση των στόχων η οποία επιτυγχάνεται με την βοήθειά μιας συσκευής αρπαγής. Κατά την προσέγγιση των στόχων οι λαβίδες παραμένουν ανοιχτές και καθώς εσωκλείουν τον στόχο τον παγιδεύουν και τότε με την πίεση ενός ελατηρίου ο στόχος κλειδώνει. Στην συνέχεια ο στόχος αποσπάτε επιτρέποντάς του την πλευρική και περιστροφική ελευθερία κίνησης. Μέσω ενός βηματικού μοτέρ πραγματοποιείται η κίνηση εμπρός και πίσω και το ανοιγόκλειμα των λαβίδων από ένα ζεύγος έκκεντρων αξόνων. Η ακτινική απόσταση του ενός έκκεντρου άξονα είναι υπεύθυνη για την εμπρός κίνηση των λαβίδων, ενώ ο δεύτερος άξονας προσαρμοσμένος στον πρώτο εξυπηρετεί στο ανοιγόκλειμα. Η πραγματοποίηση μιας ολοκληρωμένης κίνησης που περιλαμβάνει την κίνηση εμπρός, το άνοιγμα και κλείσιμο των λαβίδων και οπισθοχώρηση συνιστά λιγότερο από μια περιστροφή του άξονα. Αισθητήρας αντιλαμβανόμενος την περιστροφή του άξονα, καθορίζει την λήψη ή την απόθεση του στόχου. Η μονάδα χειρισμού των στόχων εσωκλείεται εντός ενός ορθογώνιου κουτιού εντός του οποίου ανάμεσα από το

κέντρο δύο γειτονικών επιφανιών είναι προσαρμοσμένος ο περιστροφικός άξονας ο οποίος φέρει μια τράπεζα $x - y$ και τον μηχανισμό αρπαγής. Στην μια από τις δύο πλευρές, στις οποίες είναι προσαρμοσμένος ο άξονας αυτός, βρίσκεται τοποθετημένη μια κατασκευή πρόσδεσης της συσκευής και χρησιμοποιείται για την ασφάλισή της κατά την διάρκεια πτήσης. Για την αποτελεσματική αρπαγή, οι στόχοι βρίσκονται τοποθετημένοι σε ίση απόσταση από την συσκευή αρπαγής. Η συλλογή της σκόνης πραγματοποιείται από το εμπρόσθιο μέρος του κουτιού, ενώ για την ανάλυση και τον καθαρισμό το δείγμα φέρετε στο επάνω μέρος. Στο κάτω μέρος του κουτιού βρίσκεται ο αποθηκευτικός χώρος 24άρων στόχων τοποθετημένοι σε 6 σειρές x 4 στήλες. Στην θέση αυτή οι στόχοι διατηρούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, συγκριτικά με αυτές όπου επικρατούν στον περιβάλλοντα χώρο με την βοήθεια ενός συστήματος ψύξης. Τέλος στο οπίσθιο μέρος συναντούμε τον σταθμός χημείας. [69]



Εικόνα 20 : Μονάδα χειρισμού στόχων της COSIMA. [70, 71]

5.3.3. Συλλέκτης

Η κομητειακή σκόνη, η οποία απελευθερώνεται με την έντονη συμβολή της ηλιακής ακτινοβολίας συλλέγονταν από τη COSIMA προκυμμένου να καταστούν δυνατές οι αναλύσεις των σωματιδίων. Η θέση της τροχιάς καθώς και η απόσταση του κομήτη από τον ήλιο αποτελούν οι βασικές παράμετροι καθορισμού του επιπέδου δραστηριότητά του. Ως προς την φύση της σκόνης η προβλέψεις αφορούσαν την προσέγγιση σωματιδίων με μέγεθος πάνω από 10 μm με ταχύτητα που θα έφτανε τα 100 m / s. Προκυμμένου να καταστεί δυνατή η παγίδευση των κόκκων, σχεδιάστηκαν στόχοι ειδικών σχεδιαστικών προδιαγραφών. Το υπόστρωμα των στόχων είναι κατασκευασμένο από χρυσό και ασήμι και καλύπτουν μέσω ενός λεπτού μαύρου μεταλλικού στρώματος 10 μm πάνω στη μεταλλική πλάκα με διαστάσεις 1 x 1 cm² και πάχους 10 mm. Το υπόστρωμα προερχόμενα από την εξάτμιση του χρυσού και του αργίλου αντίστοιχα σε ατμόσφαιρα αργού και με χαμηλή πίεση. Η χρήση αργού βοηθάει στον σχηματισμό σωματιδιακών συμπυκνωμάτων σε βαθμό νανοκλίμακας τα οποία εναποτίθενται και προσκολλούν πάνω στη ψυχρή επιφάνεια των πλακών και καθ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείτε ένα στρώμα από χαλαρά συσσωματωμένα σωματίδια. Η διατήρηση της δομής του στρώματος επιτυγχάνεται για θερμοκρασίες που δεν υπερβαίνουν τους 200 °C. Σε άλλη περίπτωση προκαλούνται πυροσυσσωματώσεις οδηγώντας το υπόστρωμα σε μια πιο πυκνή δομή με συνέπεια και από την εμφάνιση του να διακρίνεται αλλαγή στο χρώμα από μαύρο, λόγω της αποτελεσματικής παγίδευσης του φωτός, σε γκριζα μειώνοντας κατά συνέπεια κατακόρυφα την αποτελεσματικότητα παγίδευσης σκόνης. [69]

Για την κάλυψη ειδικών αναγκών μερικοί από τους στόχους είναι επικαλυμμένοι από λευκόχρυσο και παλλάδιο. Για τον λευκόχρυσο διακρίνουμε δύο μεθόδους παρασκευής. Η πρώτη μέθοδος αφορά την επικάλυψη με ανοδική ηλεκτροαπόθεση με επακόλουθη πυροσυσσωμάτωση για την καλή μηχανική επαφή με την πλάκα, καθώς και εσωτερική συνοχή. Με την μέθοδο αυτήν παρατηρείτε πολλή χαμηλή ανακλαστικότητα του φωτός. Η δεύτερη μέθοδος αφορά την εφαρμογή ιδιόκτητης ευρεσιτεχνίας με αποτελέσματα παραγωγής ενός πολύ μαύρου υποστρώματος με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες επαφής με την πλάκα. Η παραγωγή υποστρώματος με χρήση παλλαδίου συνιστά συνθήκες υψηλής πίεσης υδρογόνου κατά την διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης . Ως προς τις μηχανικές ιδιότητες υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ λευκόχρυσου και παλλαδίου, καθώς επίσης υπερτερούν μηχανικά σε σχέση με τον χρυσό και το ασήμι. [69]

5.3.4. Σταθμός χημείας

Αποτελεί τον χώρο θέρμανσης μεμονωμένων στόχων και αποσκοπεί στην λήψη πληροφοριών ως προς την χημεία του συλλεχθέν δείγματος. Κατά την θέρμανση του δείγματος παρατηρείτε ταχύτερη εξάτμιση των μικρότερων μορίων ανάλογα με την ειδική θερμότητα εξάτμισης λαμβάνοντας πληροφορίες ως προς την κατανομή των μοριακών βαρών. Στην εξάτμιση εκτός από το ατομικό βάρος συμβάλει και η κατανομή πολικότητας των ομάδων στα μόρια. Επίσης με την θέρμανση του δείγματος στους 100 - 140 °C εξάγουμε συμπεράσματα για το αν το οξυγόνο βρίσκεται εντός των οργανικών υλικών με την μορφή OH. [69]

5.3.5. Μικροσκόπιο COSISCOPE

Η συσκευή μικροσκοπίας COSISCOPE είναι υπεύθυνη για την απεικόνιση μιας περιοχής 14 x 14 mm² ενός στόχου με διαστάσεις 10 x 10 mm² και μεγεθυντική ικανότητα 1 στα 1024 x 1024 εικονοστοιχεία δηλαδή ανάλυση που φτάνει τα 13,7 μm. Ο έλεγχος των στόχων πραγματοποιείται πριν και μετά την ανάλυσή τους από τον φασματογράφο μάζας δίνοντάς μας στοιχεία συντεταγμένων με τις θέσεις όπου συναντάτε συσσωρευση σκόνης. Στη πρώτη φάση της αποστολής υπήρχε ένας μικρός αριθμός ημερήσιας συλλεχθείσας σκόνης με αποτέλεσμα την αναγκαία συμβολή του μικροσκοπίου COSISCOPE για την απόδοση κατάλληλων αναλύσιμων συντεταγμένων. Σε άλλη περίπτωση θα υπήρχε η απαίτηση σάρωσης ολόκληρης της επιφάνειας του στόχου, συνολικά 2500 μετατοπίσεων, λαμβάνοντας υπόψιν την ικανή περιοχή ανάλυσης από τον φασματογράφο 200 x 200 μm² για την κάλυψη μιας περιοχής 10 x 10 mm² που αντιστοιχεί στην επιφάνεια του μελετούμενου στόχου, κάτι που θα απαιτούσε την κατανάλωση μεγάλου ποσοστού του χρόνου δέσμης. Επίσης μέσα από την παρακολούθηση της πορείας των στόχων διασταυρώνεται η εύρυθμη λειτουργία και ακρίβεια της συσκευής διαχείρισης στόχων. [69]

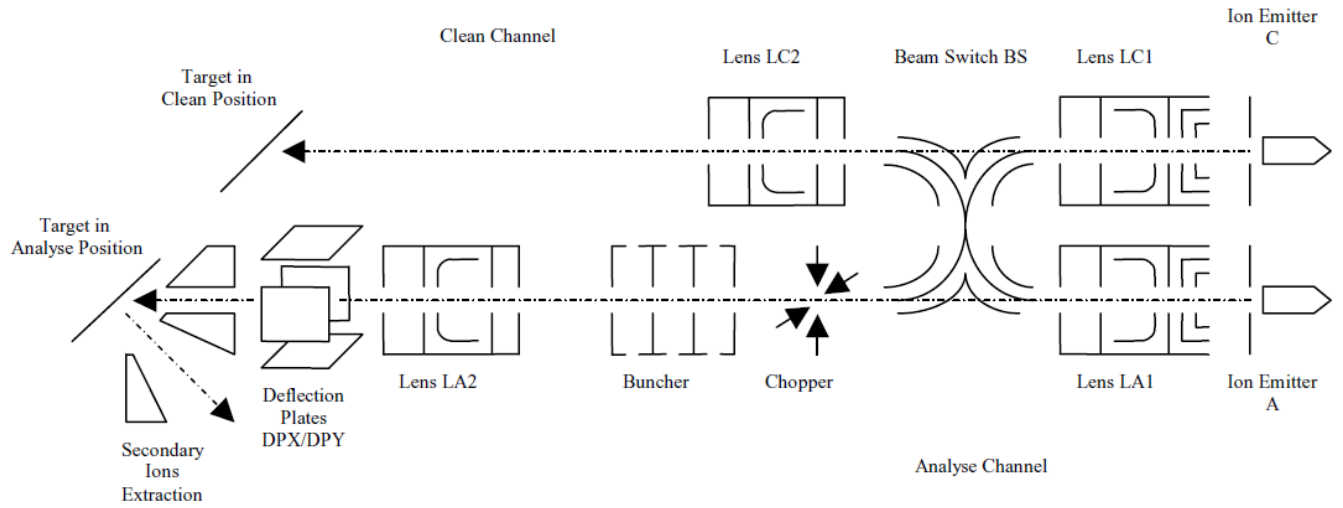
5.3.6. Πρωτογενή δέσμη ιόντων

Η ιονική πηγή για την παραγωγή της πρωτογενούς δέσμης ιόντων χρησιμοποιεί μια από τις δύο πηγές υγρού μεταλλικού ιόντος ινδίου (¹¹⁵In), καθαρότητας μεγαλύτερη του 99,9 %, και μέσα από ένα κοινό ηλεκτρικό πεδίο επιταχύνεται εντός των ιοντικών φακών. Η πρωτογενή δέσμη εκπέμπεται μέσα από δύο πομπούς καθένας από τους οποίους επιτελούν διαφορετικές λειτουργίες όπως είναι ο καθαρισμός και η ανάλυση του δείγματος. Οι λειτουργίες αυτές δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν ταυτόχρονα, αλλά με την επενέργεια της κάθε μίας ξεχωριστά.

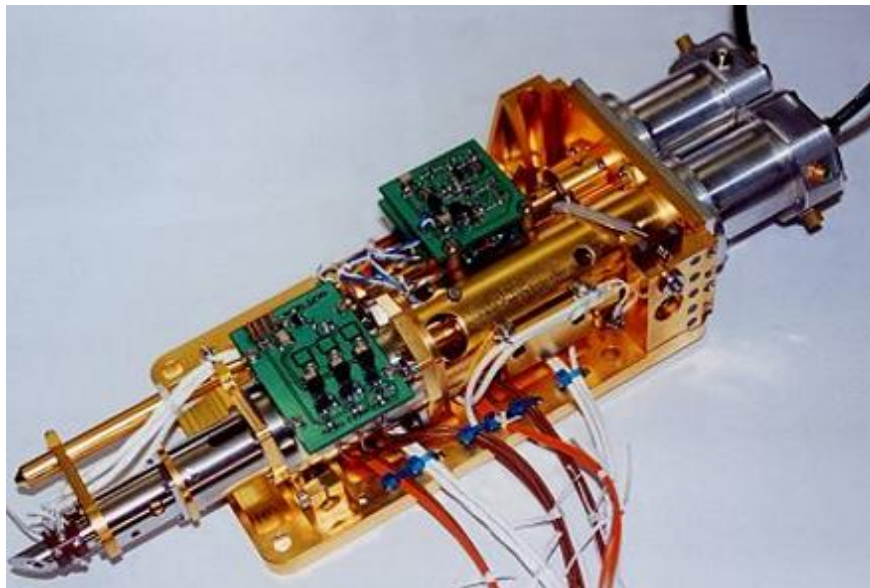
Στην περίπτωση εξάντλησης της πηγής ιόντων ή βλάβης υπάρχει εφεδρικό σύστημα κατά το οποίο μέσω ενός ηλεκτροστατικού διακόπτη η μεταφορά ιόντων γίνεται από τον πομπό που βρίσκεται σε λειτουργία στην αντίστοιχη άλλη πλευρά όπου έχει υποστεί βλάβη. [69]

Στο πρώτο κανάλι όπου αφορά την ανάλυση όπως παρατηρείτε και στην παρακάτω εικόνα αποτελείτε από τον πομπό ιόντων (Ion Emitter A), το πρώτο φακό LA1 ή LC1 για την εφεδρική λειτουργία, τον ελικόπτη, τον συσσωρευτή, τον δεύτερο φακό ιόντων και τις πλάκες εκτροπής. Οι φακοί ιόντων αποτελούνται από τρία ηλεκτροστατικά ηλεκτρόδια τα οποία αποσκοπούν στην ελαχιστοποίηση σφαιρικών και χρωματικών ανωμαλιών. Ο ελικόπτης αποτελείτε από δύο λεπίδες οι οποίες αποσκοπούν στην παραγωγή ενός εγκάρσιου ηλεκτροστατικού πεδίου. Η χρονική διάρκεια διακοπής της δέσμης από τον ελικόπτη όταν πραγματοποιείτε ανάλυση είναι 50 ns. Στην συνέχεια πακέτα δέσμης που προκύπτουν οδηγούνται στον συσσωρευτή όπου και συμπιέζονται μέσα σε βραχύς παλμούς. Λόγω περιορισμών σε ενεργειακούς πόρους ο λειτουργία του συσσωρευτή συνιστά τρία στάδια, σε καθένα από τα στάδια να εφαρμόζεται ένα παλλόμενο διάμηκες ηλεκτροστατικό πεδίο τάσης + 250 V μεταξύ δύο παράλληλων ηλεκτροδίων την στιγμή όπου τα πακέτα ιόντων εσωκλείονται από αυτά. Στην ουρά του κάθε πακέτου δέσμης τα ιόντα αποκτούν πρόσθετη ενέργεια και σε ιδανικό σενάριο συναντούν τα ιόντα που βρίσκονται στο μπροστά μέρος την στιγμή που φτάνουν τον στόχο. Τέλος για τον έλεγχο της θέσης της οποίας βρίσκεται η δέσμη σε κατακόρυφη και οριζόντια διεύθυνση προκυμμένου να ευστοχήσει στο στόχο χρησιμοποιούνται δύο ορθογώνια σύνολα δύο παράλληλων πλακών εκτροπής. Για τα πρωτογενή όσο και τα δευτερογενή ιόντα το οριζόντιο επίπεδο εκτροπής, για το κάθε αντίστοιχο σύστημα, συμπίπτουν. [69]

Το δεύτερο κανάλι αφορά τον καθαρισμό του δείγματος πριν την ανάλυσή του και αποτελείτε από τον πομπό (Ion Emitter C), τον φακό LC1 ή τον εφεδρικό LA1 και τέλος τον φακό LC2. Για τον καθαρισμό δεν χρησιμοποιείτε και σε αυτήν την περίπτωση παλμική δέσμης αλλά υλοποιείτε με συνεχή δέση προσδίδοντας ταχύτητα στο ψεκασμό (περίπου 1 μονοστιβάδα/δευτερόλεπτο) αποσκοπώντας στη μελέτη του δείγματος σε διαφορετικό βάθος. [69]



Εικόνα 21 : Σχηματική αναπαράσταση του υποσυστήματος πρωτογενούς ιόντος. [69]



Εικόνα 22 : Υποσύστημα πρωτογενούς δέσμης ιόντος της COSIMA. [72]

6. Βαθμονόμηση του οργάνου COSIMA για την ανίχνευση και τον χαρακτηρισμό της οργανικής ύλης του κομήτη

6.1. Εισαγωγή

Η βαθμονόμηση του φασματομετρικού οργάνου COSIMA κρίνεται απαραίτητο για την προετοιμασία των ερμηνειών των μετρήσεων και την ανάκτηση όσο το δυνατόν περισσότερων πληροφοριών μέσω των ληφθέντων αποτελεσμάτων. Οι μετρήσεις των φασμάτων μάζας εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του οργάνου όπως είναι η πρωτογενή πηγή ιόντων, η ενέργεια και η καθαρότητα και φυσική κατάσταση του αντικειμένου. Ο χαρακτηρισμός του οργάνου κρίνεται αναγκαίος για την παρατήρηση της αναλυτικής ανταπόκρισης σε μια ποικιλία δειγμάτων. [73]

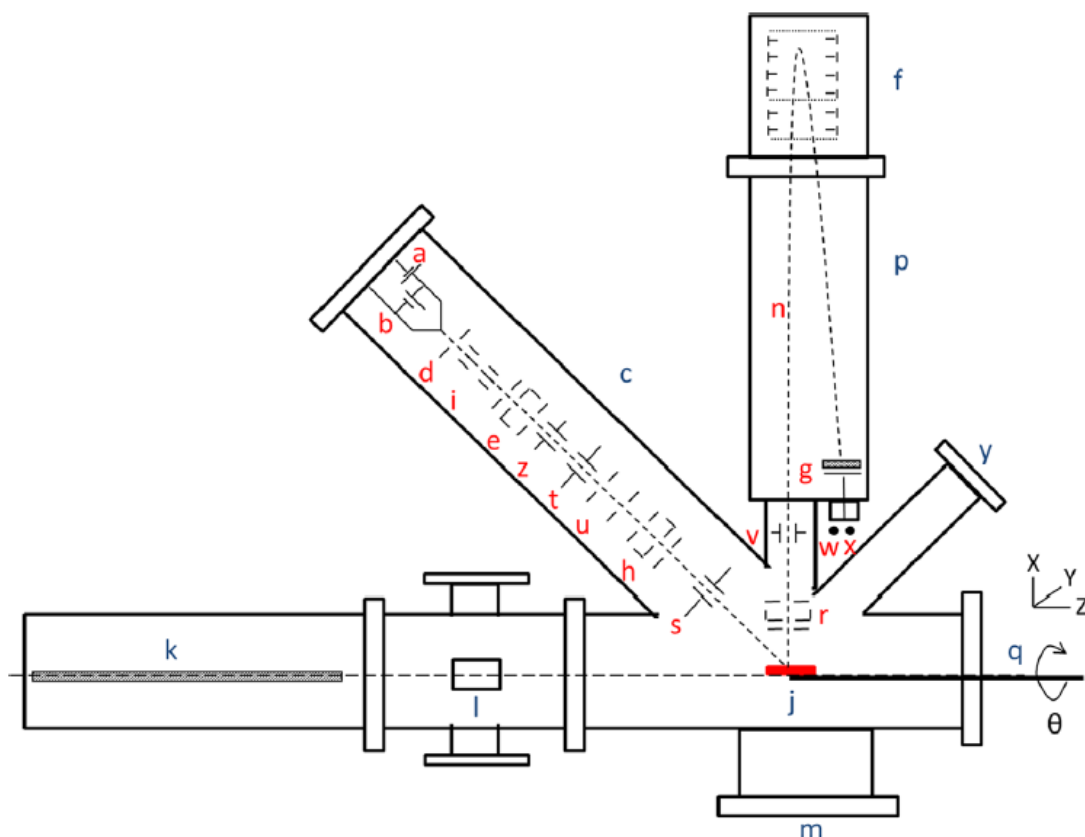
6.2. Περιγραφή βαθμονόμησης TOF - SIMS και η αντιπροσωπευτικότητα ως προς το μοντέλο πτήσης

Υπάρχουν δύο επίγεια μοντέλα αντίστοιχα με αυτό του μοντέλου πτήσης COSIMA. Το ένα από τα δύο αποτελεί πιστό αντίγραφο του πρωτότυπου και αναφέρεται ως "εφεξής" μοντέλο αναφοράς, το οποίο βρίσκεται στο ινστιτούτο Max Planck του Göttingen της Γερμανίας και το δεύτερο αποτελεί ένα συμβατικό ερασιτεχνικής κατασκευής όργανο (homemade) TOF – SIMS ειδικά φτιαγμένο για τον έλεγχο και τον χαρακτηρισμό του υποσυστήματος της πρωτογενούς δέσμης ιόντων (PIBS) των πειραμάτων του COSIMA, επονομαζόμενο OM, αρκτικόλεξο των λέξεων Orleans Model και βρισκόμενο στο LPC2E της Ορλεάνης στη Γαλλία. [73]

Το μοντέλο πτήσης (XM) της COSIMA με τα άλλα δύο όργανα RM και OM έχουν το ίδιο σύστημα PIBS, το οποίο αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο για το καθορισμό των δυνατοτήτων ανάλυσης μάζας. Το μοντέλο OM TOF – SIMS έχει παρόμοια οργανολογικά χαρακτηριστικά με αυτή του COSIMA και επομένως μπορεί να μιμηθεί λειτουργικά το μοντέλο πτήσης και το μοντέλο αναφοράς της COSIMA. Έτσι το όργανο OM ανταποκρίνεται ικανά στη διαδικασία της βαθμονόμησης αντίστοιχα που θα μπορούσαμε να επιτύχουμε με το μοντέλο αναφοράς. [73]

6.3. Περιγραφή οργάνου TOF - SIMS Orleans Model (OM)

Στην παρακάτω εικόνα αναπαρίστανται σχηματικά τα λειτουργικά μέρη του οργάνου TOF - SIMS (OM). Για την εκτέλεση αναλύσεων στο δείγμα συνεργάζονται πολλά υποσυστήματα. Ο υποδοχέας δείγματος τοποθετεί το δείγμα στον οπτικό άξονα του φακού, η πρωτογενής εκπομπή δέσμης ($^{115}\text{In}^+$) που ιονίζει το δείγμα, ένα σύστημα το οποίο να παρέχει την παλμική πρωτογενή δέσμη ιόντων, ένα οπτικό ιόντων για να παρέχει εστίαση των δευτερογενών ιόντων (εκπεμπόμενα από το δείγμα) στον ανιχνευτή, ένας αναλυτής χρόνου πτήσης για το διαχωρισμό των ιόντων μέσω των μαζών τους προς το λόγο του φορτίου m/z , έναν ανακλαστήρα ιόντων για τον συντονισμό της αρχικής αντιστάθμισης ενέργειας των ιόντων και να ελαχιστοποιεί τη χρονική διασπορά ιόντων της ίδιας μάζας στον ανιχνευτή και μία πλάκα μικροδιαύλου ως ανιχνευτής δευτερογενών ιόντων. [73]



Εικόνα 23 : Λειτουργικά μέρη του οργάνου TOF - SIMS (OM) όπου (a) εκπομπή ιόντων, (b) θέρμανση, (c) υποσύστημα δέσμης πρωτογενών ιόντων, (d) εξαγωγή ηλεκτροδίων, (e και h) κάτοπτρο, (f) ανακλαστήρας ιόντων δύο φάσεων, (g) πλάκα μικροδιαύλου (ανιχνευτής), (i και s) πρωτογενής πλάκες εκτροπής, (j) ράφι στόχου, (k) σύστημα μεταφοράς στόχου, (l) θάλαμος εισαγωγής στόχου, (m) ζώνη σύνδεσης υψηλού κενού, (n) δέσμη δευτερογενών ιόντων, (p) σωλήνας πτήσης, (q) σύστημα χειρισμού x, y, z , (r) δευτερογενή κάτοπτρα, (t και u)

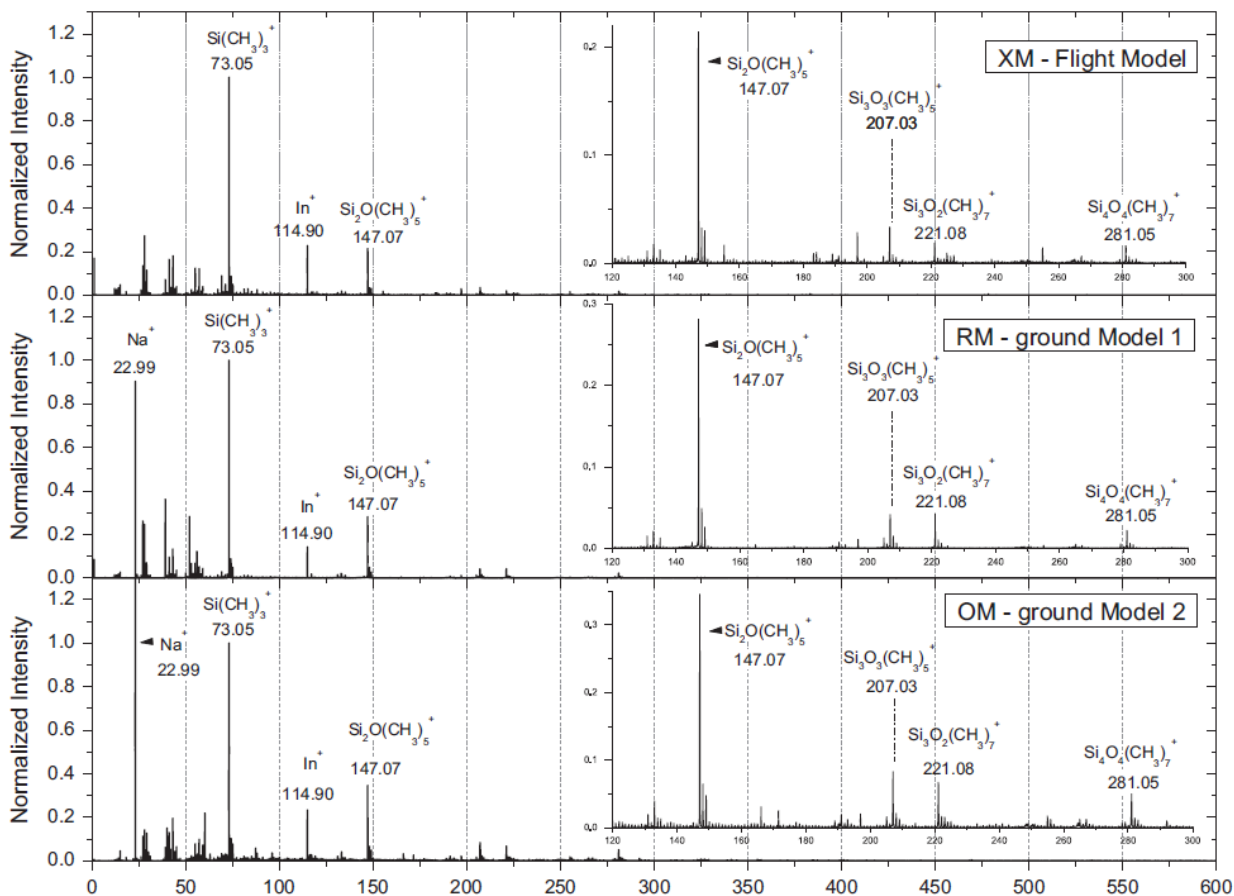
έλικας/ συσσωρευτής, (v) πλάκα δευτερογενούς εκτροπής, (w) αναλογική έξοδος, (x) ψηφιακή έξοδος, (y) κάμερα, (z) αναλογικός και ψηφιακός διακόπτης. [73]

Το όργανο OM απαρτίζεται από δύο διακριτές περιοχές : της εισαγωγής του δείγματος και της περιοχής ανάλυσής του. Οι δύο αυτές περιοχές διαχωρίζονται ερμητικά μεταξύ τους, επιτρέποντας καθ' αυτόν τον τρόπο την εισαγωγή και εξαγωγή του δείγματος σε ατμοσφαιρική πίεση χωρίς την εναλλαγή των συνθηκών υψηλής εκκένωσης. ($P < 1,10^{-8}$ mbar) η οποία συνίστανται για την εκπομπή πρωτογενών ιόντων και τον ανιχνευτή που βρίσκονται στην περιοχή ανάλυσης. Για την βελτίωση του χρόνου εισαγωγής χρησιμοποιούνται πολλές μονάδες εκκένωσης. Ο θάλαμος εισαγωγής είναι συνδεδεμένος με μία πρωτογενή στεγνού τύπου αντλία εκκένωσης (Scroll pump, GVSP30) συζευγμένη με μία τούρμπο αντλία εκκένωσης (Pfeiffer Vacuum, D35614-Asslar) μεταβάλλοντας την πίεση από ατμοσφαιρική σε $\sim 10^{-6}$ mbar. Ο θάλαμος ανάλυσης διατηρείται σε πίεση μεταξύ $\sim 10^{-8}$ με $\sim 10^{-9}$ μέσω δύο κρυογενικών αντλιών εκκένωσης. Η πρωτογενή δέσμη ιόντων η οποία παράγεται μέσω πηγής υγρού μεταλλικού ινδίου ($^{115}\text{In}^+$) παλμικής δέσμης μεταξύ 2-3 ns με 2000 ιόντα ανά παλμό με ρυθμό επανάλυσης έως και 1000 παλμοί το δευτερόλεπτο. Το εστιακό σημείο της δέσμης στο στόχο είναι ελλειπτικού σχήματος με κύριο άξονα 50 mm. Με τον αναλυτή μάζας ToF υπάρχει μια αναλογική σχέση μεταξύ της τετραγωνικής ρίζας του λόγου m/z των σωματιδίων και του χρόνου πτήσης τους. Η απόσταση πτήσης είναι δεδομένη, αλλά τα σωματίδια με ίδια μάζα μπορούν να φτάσουν με μικρές χρονικές διαφορές εξαιτίας της διαφορετικής αρχικής ενέργειας, τη χρονική και χωρική διασπορά τους, οι οποίες συμβάλουν στην υποβάθμιση της ισχύος διακριτικής ικανότητας ($m/\Delta m$) του αναλυτή. Η συσκευή ιοντικών κατόπτρων δύο σταδίων αντισταθμίζει αυτή την σχετική χρονική διασπορά. Εξ αιτίας αυτών των κατόπτρων το όργανο OM ToF Sims διαθέτει διακριτική ικανότητα μάζας 1400 (FWHM) σε κορυφή $m/z = 100$ u/e. Τα ανακλώμενα δευτερογενή σωματίδια ταξιδεύουν στην χωρίς πεδία περιοχή προτού προσεγγίσει τα δύο πεδία των μικροδιαύλων του ανιχνευτή (Hamamatsu, model F4292-06). [73]

6.4. Αντιπροσωπευτικότητα του μοντέλου OM σε σχέση με το μοντέλο πτήσης (COSIMA)

Το μοντέλο OM και RM έχουν κατασκευαστεί με σκοπό να έχουν παρόμοια οργανολογικά χαρακτηριστικά με το μοντέλο πτήσης COSIMA (XM) προκειμένου να δίνουν

αντίστοιχα παρόμοια αποτελέσματα, δηλαδή παρόμοιά φάσμα μάζας. Προκυμμένον να ελεγχθεί η αντιπροσωπευτικότητα των δεδομένων του οργάνου OM με αυτή του μοντέλου πτήσης συγκρίθηκαν τρία φάσματα μάζα από την ίδια ένωση. [73]



Εικόνα 24 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (PDMS) σε κενό στόχο χρυσού μετρημένο από το μοντέλο πτήσης (XM), το επίγειο μοντέλο αναφοράς (RM) και το μοντέλο της Ορλεάνης (OM). [73]

Μεταξύ των οργάνων XM, RM και OM υπάρχουν λίγα δεδομένα σταυροειδών δεσμών σε αντίθεση μεταξύ του RM και OM. Το RM και OM στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση του XM. Οι μετρήσεις με το RM και το XM οδηγούν σε ακριβώς ίδια αποτελέσματα. Η μόνη διαφορά προέρχεται από τις εσωτερικές μολυσματικές ουσίες. Το μόνο οργανικό μόριο το οποίο έχει μετρηθεί και με τα τρία όργανα αποτελεί το πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (PDMS). Το πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (λάδι σιλικόνης) αποτελεί για την ανάλυση TOF - SIMS πολύ κοινή μόλυνση. Η σύγκριση αναφέρεται στο ποιοτικό και όχι στο ποσοτικό χαρακτηρισμό. Αρχικά δεν γνωρίζουμε την συγκέντρωση του PDMS για τον κάθε

στόχο και είναι πολύ πιθανόν να μην είναι η ίδια επειδή αυτή η μόλυνση έχει την τάση να μεταναστεύει εύκολα και γρήγορα στο εσωτερικό του μηχανήματος. Παρόλα αυτά, ακόμα και που χρησιμοποιήθηκε κενός στόχος από χρυσό και πρωτογενή δέσμη ιόντων ινδίου, η πάνω στρώση της επιφάνειας του στόχου δεν είναι δυνατόν να ελεγχθεί, με αποτέλεσμα να αναμένονται διαφορετικά φαινόμενα μήτρας (matrix effect). [73]

Εσωτερικά των οργάνων βρέθηκαν δύο σχηματισμοί PDMS $(\text{CH}_3\text{-}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_3)$ και $(\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{-Si}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_3)$. Η πιο χαρακτηριστική και έντονη κορυφή αυτών των μολύνσεων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. [73]

Μητρικό μόριο	Θραύσματα	m/z
$\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$	73,05
	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$	147,07
	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_7^+$	221,08
$\text{Si}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n$	$\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_5^+$	207,03
	$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_7^+$	281,05

Πίνακας 3 : Λίστα μερικών ειδικών θραυσμάτων από δύο σχηματισμούς PDMS τα οποία λήφθηκαν κατά την διάρκεια της ανάλυσης TOF - SIMS. [73]

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα φάσεων της εικόνας όλα αυτά τα χαρακτηριστικά παρατηρούνται σε διαφορετική σχετική ένταση για κάθε μέτρηση του φάσματος μάζας. Επίσης ανιχνεύτηκαν άλλες χαρακτηριστικές κορυφές στα 27,97 m/z και 43,00 u/e σχετικά με τα ιόντα Si^+ και SiCH_3^+ αντίστοιχα. Από ποιοτικής άποψης βρέθηκαν τα ίδια χαρακτηριστικά PDMS για το κάθε όργανο όπως αναμενόταν και κατά συνέπεια ανάλυση του ίδιου στοιχείου μας οδηγεί στα ίδια ίχνη μεταξύ των τριών οργάνων OM, RM και XM. [73]

6.5. Περιορισμοί στην ερμηνεία των δεδομένων

Δύο παράμετροι περιορίζουν την ερμηνεία των δεδομένων, η διακριτική ικανότητα (ανάλυση) του οργάνου και η ακρίβεια των μετρήσεων αναλογίας μάζας προς το φορτίο εξ αιτίας την βαθμονόμησης μάζας. Η διακριτική ικανότητα είναι η ικανότητα του οργάνου να διαχωρίζει κορυφές με πολύ κοντινή αναλογία μάζα προς φορτίο. Ο COSIMA αποτελεί το καλύτερο από άποψης διακριτικής ικανότητας που έχει επιτευχθεί ποτέ σε διαστημική αποστολή. Η αναλυτική ικανότητα του COSIMA δεν είναι αρκετό για την αποφυγή

αλληλοεπικαλύψεων κορυφών με πολύ κοντινές αναλογίες μάζας προς το φορτίο όπως π.χ. του ^{12}CH ($m/z = 13,00782$ u/e) και ^{13}C ($m/z = 13,00335$ u/e). Μπορεί μόνο να δώσει την αφθονία των ειδών που φέρουν ^{13}C με αυτή των ειδών που φέρουν ^{12}C με ένα σφάλμα τουλάχιστον 50 %. Άλλη σημαντική παράμετρος σχετικά με την ερμηνεία των δεδομένων αποτελεί η ακρίβεια κεντραρίσματος της μετρούμενης κορυφής. Η ακρίβεια είναι σχετική με τη δημιουργία σφάλματος καθορισμού της μάζας προς το φορτίο. Αυτή η παράμετρος εξαρτάται κυρίως από την βαθμονόμηση μάζας. Η βαθμονόμηση σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να επιτευχθεί λόγω του ότι τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι γνωστά και επομένως και οι αντίστοιχες ιοντικές εκπομπές που περιμένουμε. Σε περίπτωση που δεν γνωρίζουμε το προς μελέτη δείγμα τότε οι κορυφές βασίζονται σε κοινά χαρακτηριστικά του διαγράμματος φάσεων μάζας όπως οι κορυφές που σχετίζονται με τον μεταλλικό στόχο (Au^+) και την πρωτογενή δέσμη ιόντων (In^+) είτε σε κάποια κορυφή μόλυνσης όπως το Na^+ . Στη περίπτωση όπου καμία από τις κορυφές δεν είναι ανιχνεύσιμη τότε γίνονται υποθέσεις για την φύση των κορυφών και επομένως των ιόντων. [73]

6.6. Διαδικασία ανάλυσης των δειγμάτων

Ο κάθε στόχος, πριν από την εναπόθεση δείγματος, καθαρίζεται σε βάθος μέσω υπερήχων εμποτισμένοι μέσα σε n – εξάνιο και έπειτα σε ασετόν προκυμμένου να απομακρυνθούν μολύνσεις που πιθανόν υπάρχουν. Σε κάθε δείγμα που αναλύθηκε πάρθηκαν τρία πακέτα υψηλής στατιστικής θετικών και αρνητικών ιόντων προκυμμένου να εξαχθούν πληροφορίες για την μοριακή δομή στο πλαίσιο της βάσης δεδομένων φασμάτων μάζας του COSIMA. Το πρώτο πακέτο λήψης φάσματος πηγάζει από την λήψη πληροφοριών σχετικά με τις μολύνσεις που μπορεί να υπάρχουν στο στόχο, προτού το δείγμα μας εισαχθεί σε αυτό. Στη συνέχεια στο καθαρό στόχο αποτίθεται μικρή ποσότητα από το δείγμα, όπου με την χρήση γουδοχειριού συνθλίβεται προσεκτικά. Με την πραγματοποίηση της ανάλυσης λαμβάνεται το δεύτερο και τρίτο πακέτο φασμάτων μάζας, στο οποίο αφορά το προς μελέτη δείγμα μας και τον έλεγχο μολύνσεων έξω από την περιοχή του δείγματος, στην περιοχή της χρυσή επικάλυψης του στόχου. [73]

6.7. Λίστα επιλεγμένων δειγμάτων

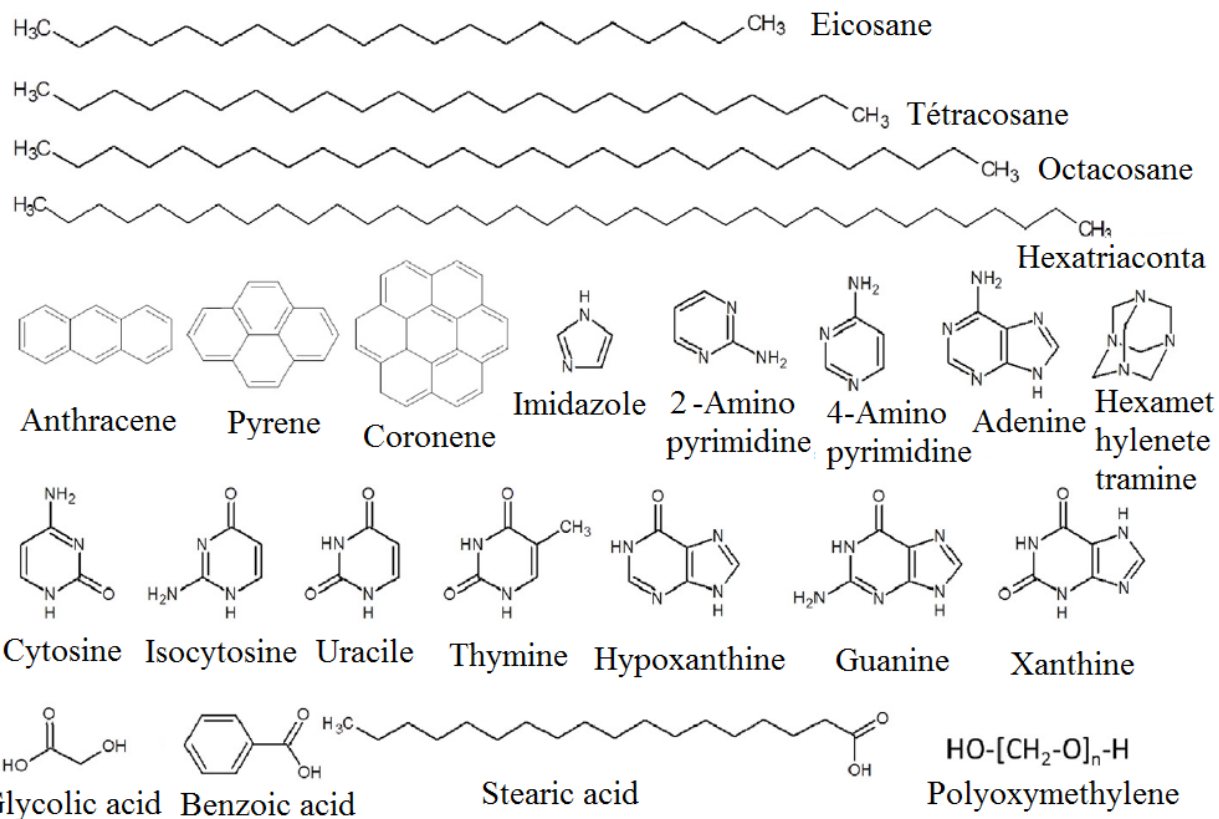
Το κριτήριο για την επιλογή των συγκεκριμένων δειγμάτων αφορά τη πιθανότητα εμφάνισής τους στο κομήτη καθώς και το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν από πλανητολογικής

και αστροβιολογικής άποψης. Μόρια που έχουν βρεθεί σε επιτόπου μετρήσεις από το όργανο PUMA του διαστημικού σκάφους VEGA – 1 καθώς και μόρια τα οποία έχουν ανιχνευτεί από αναλύσεις από οργανικά κομητών, όπως ανθρακούχους χονδρίτες και μόρια τα οποία προέρχονται από την σύνθεση ανάλογης κομητειακής διαστρικής οργανικής ύλης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δείγματα που αναλύθηκαν. [73]

Μόριο	Μαθηματικός τύπος μορίου	Ακριβή μάζα (amu)	Προμηθευτής	Καθαρότητα (%)
Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	282.3287	Aldrich	99
Tétracosane	C ₂₄ H ₅₀	330.3287	Aldrich	99
Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394.4539	Aldrich	99
Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	506.5791	Aldrich	99
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178.0783	Prolabo	97
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202.0783	Prolabo	95
Coronene	C ₂₄ H ₁₂	300.0939	Fluka	97
Imidazole	C ₃ H ₄ N ₂	68.0374	Avocado	99
2-Aminopyrimidine	C ₄ H ₅ N ₃	95.0483	AcrosOrganics	99
4-Aminopyrimidine	C ₄ H ₅ N ₃	95.0483	Alfa Aesar	98
Adenine	C ₅ H ₅ N ₅	135.0545	Aldrich	99
Hexamethylenetetramine	C ₆ H ₁₂ N ₄	140.1062	Flukabiochemika	> 99.5
Glycolic acid	C ₂ H ₄ O ₃	76.0160	AcrosOrganics	99
Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	122.0368	Aldrich	> 99.5
Stearic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.2715	Merck	97
Polyoxymethylene	HO- [CH ₂ O] _n H (8<n<100)		Prolabo	> 99
Cytosine	C ₄ H ₅ N ₃ O	111.0433	Alfa Aesar	98
Isocytosine	C ₄ H ₅ N ₃ O	111.0433	AcrosOrganics	99
Uracile	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	112.0273	AcrosOrganics	99
Thymine	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	126.0429	Fluka	97

Hypoxanthine	C ₅ H ₄ N ₄ O	136.0385	Aldrich	> 99
Guanine	C ₅ H ₅ N ₅ O	151.0494	Aldrich	98
Xanthine	C ₅ H ₄ N ₄ O ₂	152.0334	Aldrich	> 99

Πίνακας 4 : Λίστα αναλυμένων μορίων. [73]



Εικόνα 25 : Δομή αναλυμένων μορίων. [73]

6.8. Βάση δεδομένων φασμάτων μάζας

Ο βασικός σκοπός για την παρατήρηση των φασμάτων μάζας της σκόνης που συλλέχθηκε και αναλύθηκε από το COSIMA, χωρίς ασάφειες στο καθορισμό των οργανικών στοιχείων και οικογενειών αποτελεί η γνώση των ειδικών χαρακτηριστικών τους. Καθ' αυτόν τον τρόπο πυροδοτήθηκε η ανάγκη δημιουργίας λεπτομερούς βιβλιοθήκης φασμάτων μάζας προκυμμένου να καθοριστούν ίχνη αυτών των στοιχείων και της χημικής οικογένειας στην οποία ανήκουν. [73]

6.9. Τυπικά χαρακτηριστικά λειτουργίας θετικών ιόντων

Συχνά παρατηρούνται αλκαλικά ιόντα όπως π.χ. ιόντα Na^+ και K^+ στις θέσεις $m/z = 22.99$ u/e και 38.96 u/e. Επίσης ανιχνευτική η ύπαρξη φθαλικών και αζελατικών ενώσεων. Η συνέπεια αυτών των εσωτερικών επιμολύνσεων στο όργανο ΟΜ οδηγούν στην παρουσία μικρών κορυφών C_2H_3^+ , C_2H_5^+ , C_3H_5^+ , C_3H_7^+ , C_4H_7^+ , C_4H_9^+ στις θέσεις $m/z = 27.02$, 29.04 , 41.04 , 43.05 , 55.05 και 57.07 u/e δημιουργώντας προβλήματα κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Τα ιόντα αυτά παράγονται επίσης από πληθώρα οργανικών ενώσεων κατά τον ιοντισμό τους μέσω της δέσμης βομβαρδισμού Ινδίου. [73]

6.10. Τυπικά χαρακτηριστικά λειτουργίας αρνητικών ιόντων

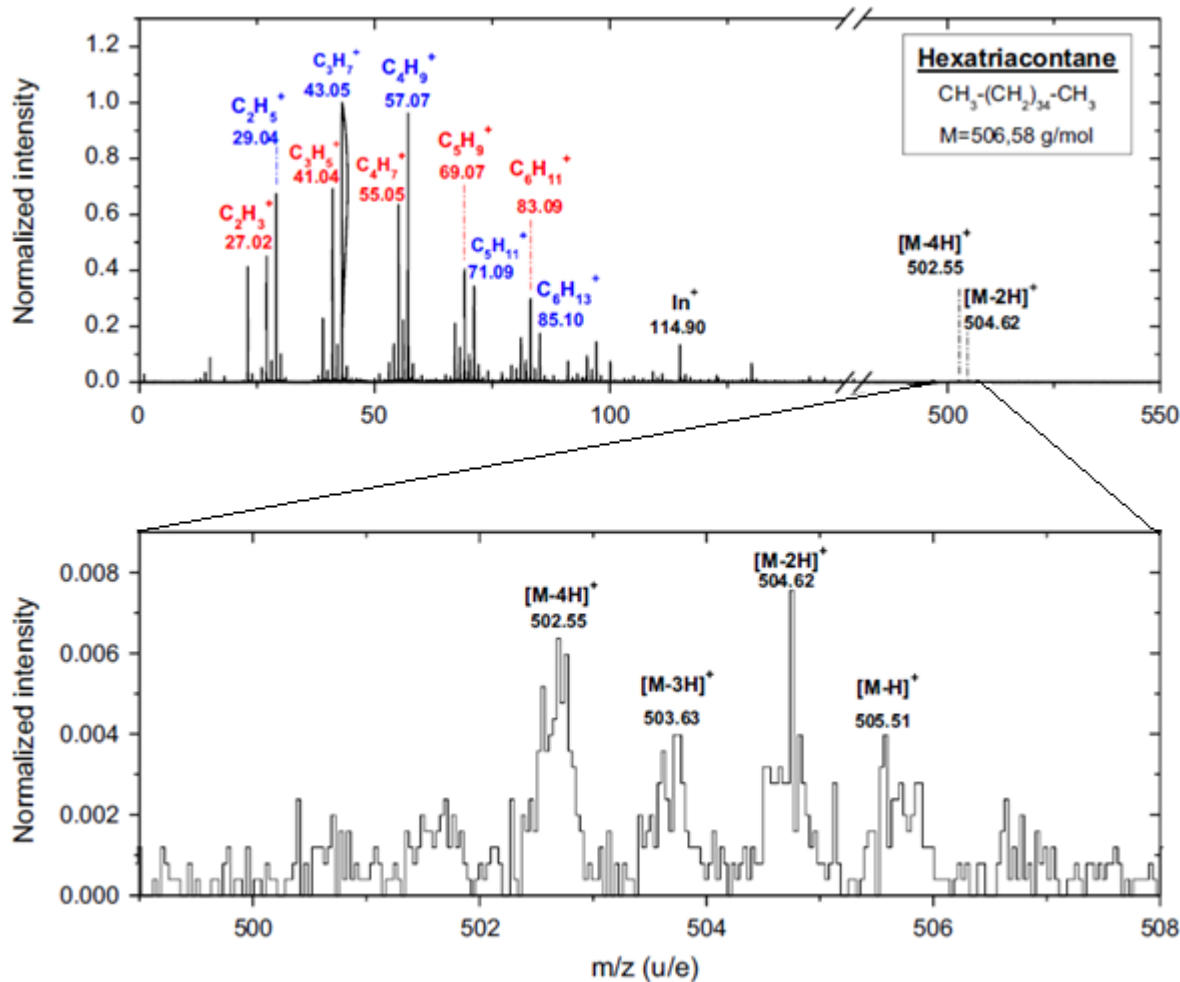
Στη λειτουργία αρνητικών ιόντων η κύρια κορυφή απεικόνισης σχετίζεται με την ύπαρξη ιόντων H^- . Επίσης άλλες κορυφές που παρουσιάζονται συστηματικά αφορούν τα στοιχεία O^- , OH^- , CN^- και CNO^- στις θέσεις $m/z = 15.99$, 17.00 , 26.00 42.00 u/e αντίστοιχα. Οι σχετικές εντάσεις ποικίλουν από το ένα φάσμα αναφοράς στο άλλο λόγω της μόλυνσης των στόχων. Ιόντα C^- , CH^- , C_2^- και C_2H^- στις θέσεις $m/z = 12.00$, 13.01 , 24.00 και 25.01 u/e καθώς επίσης και χλωριούχα ισότοπα στις θέσεις $m/z = 34.97$ και 36.96 u/e ανιχνεύονται συστηματικά. Στη πλειοψηφία των φασμάτων μάζας αναφοράς παρατηρείτε επίσης η παρουσία ιόντων θείου όπως το SO_3^- και HSO_4^- στις θέσεις $m/z = 79.96$ και 96.96 u/e αντίστοιχα. [73]

6.11. Οικογένεια αποτυπωμάτων στη λειτουργία θετικών ιόντων του οργάνου

6.11.1. Αλκάνια

Στην οικογένεια των αλκανίων μετρήθηκαν τέσσερα από αυτά όπως είναι το εικοσάνιο ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$), το τετρακοσάνιο ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}$), το οκτακοσάνιο και το ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$) εξατριακοτάνιο ($\text{C}_{36}\text{H}_{74}$) αποτελούμενα από μια μακριά αλιφατική κορεσμένη αλυσίδα. Στο παρακάτω φάσμα μάζας παρουσιάζονται τα κοινά χαρακτηριστικά που βρέθηκαν στη λειτουργία θετικών ιόντων. Κοντά στην περιοχή του μοριακού βάρους του αλκανίου, παρατηρείτε η κυρίαρχη κορυφή χαρακτηριζόμενη ως $[\text{M} - \text{xH}]^+$ με το M να αναφέρεται στη μάζα της αναλυόμενης ένωσης και το xH στον αριθμό των ατόμων υδρογόνου που χάθηκαν. Λόγω της απώλειας αυτής του υδρογόνου αναπαρίστανται με την μορφή αλληλουχίας κορυφών στο διάγραμμα φάσεων στις θέσεις $[\text{M} - \text{H}]^+$ στα $m/z = 505.51$ u/e, $[\text{M} - 2\text{H}]^+$ στα $m/z = 504.62$ u/e, $[\text{M} - 3\text{H}]^+$ στα $m/z =$

503.63 u/e και $[M - 4H]^+$ στα $m/z = 502.59$ u/e (ακριβή μάζα εξατριάκοτανίου = 506.5791). Η απώλεια του υδρογόνου προέρχεται από μονομοριακή αποδέσμευση στο κενό λόγω της περίσσειας ενέργειας. Σε χαμηλότερες θέσεις παρατηρούνται θραύσματα υδρογονανθράκων της αλκανικής αλυσίδας τα οποία με την σειρά τους αποδίδουν μοτίβα εναλλασσόμενων ιόντων $[C_nH_{2n-1}]^+$ και $[C_nH_{2n+1}]^+$. [73]

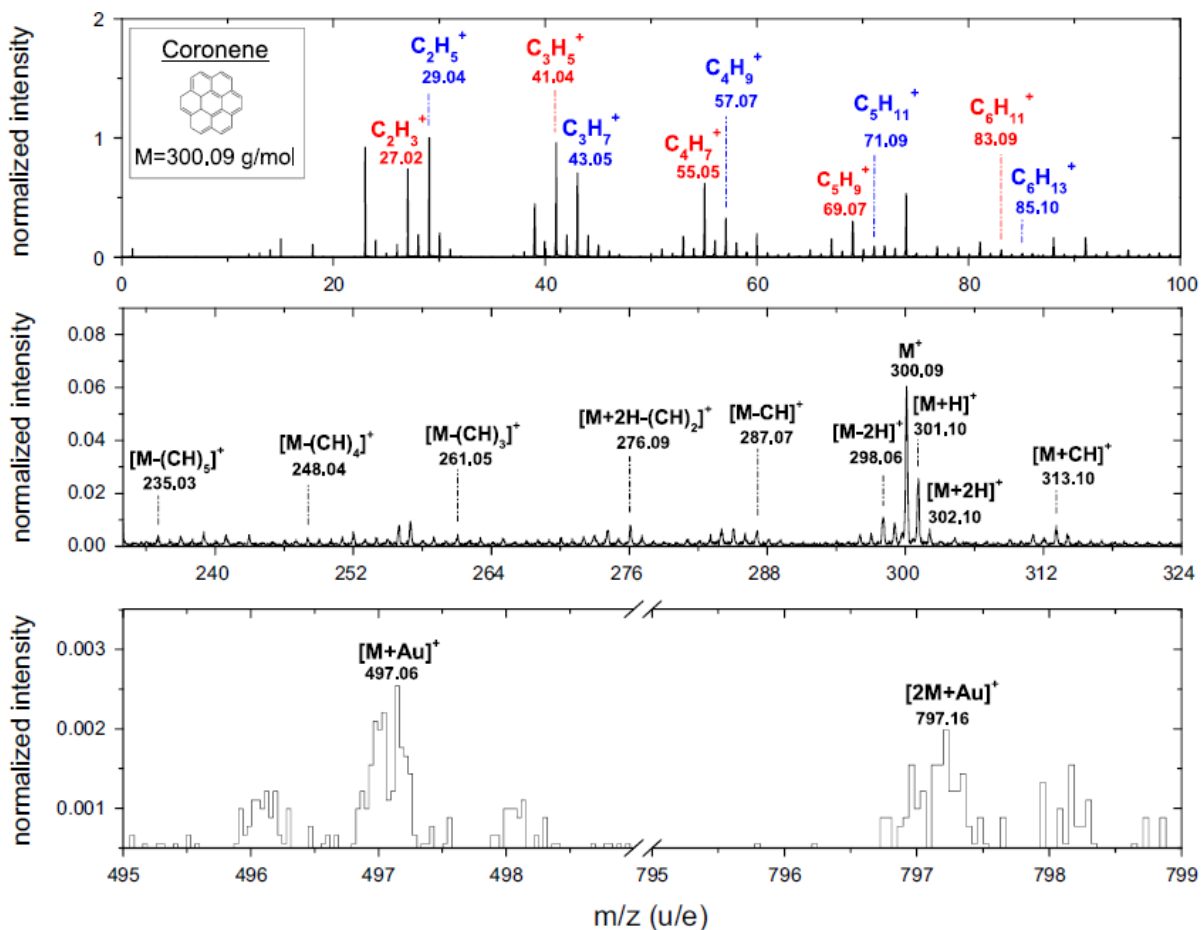


Εικόνα 26 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων του μορίου hexatriacontane. Με κόκκινο και μπλε παρουσιάζονται οι εναλλαγές των πρότυπων κορυφών των ενώσεων $[C_nH_{2n-1}]^+$ και $[C_nH_{2n+1}]^+$. [73]

6.11.2. Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες αφορούν πολυκυκλικά μόρια που έχουν ως βάση το βενζόλιο. Στη κατηγορία αυτή αναλύθηκαν τρία στοιχεία, ένα ανθρακένιο ($C_{14}H_{10}$), ένα πυρένιο ($C_{16}H_{10}$) και ένα υπερβενζόλιο ($C_{24}H_{12}$) με το κάθε μοριακό ιόν $[M]^+$ να ανιχνεύεται

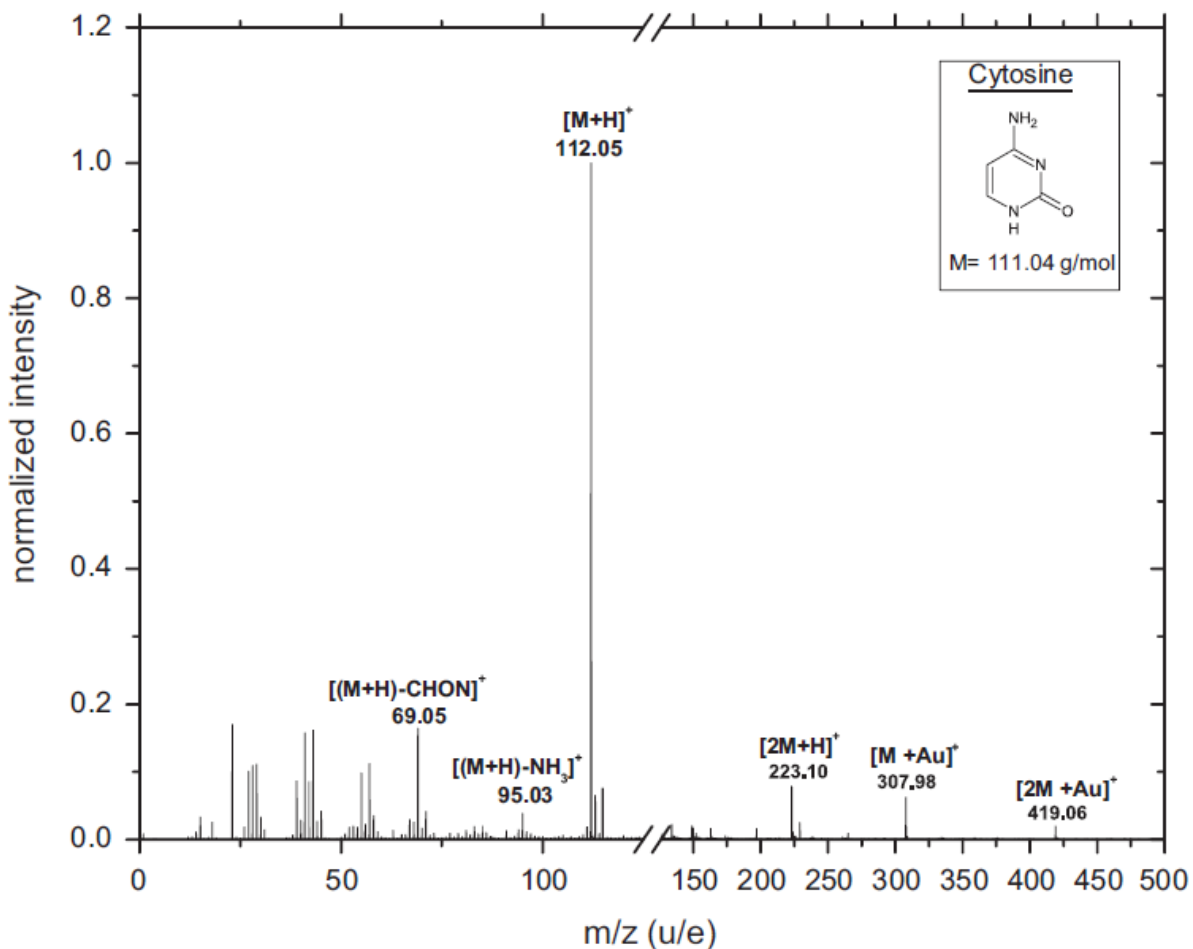
από το όργανο TOF - SIMS, στη θετική λειτουργία ιόντων, στις θέσεις $m/z = 178.08$ u/e, $m/z = 202.13$ u/e και $m/z = 300.08$ u/e αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω φάσμα μάζας που αφορά το μόριο Coronene παρατηρείτε, στην υψηλή περιοχή μαζών, η χαρακτηριστικές κορυφές, με τη μέγιστη ένταση κορυφής να αφορά το μοριακό ιόν $[M]^+$ συνοδευόμενο από σχετικά δευτερογενή ιόντα $[M + 2H]^+$. Αντίστοιχα βρέθηκαν και τα μοριακά ιόντα ανθρακένιου και πυρένιου στις θέσεις $m/z = 180.08$ u/e και $m/z = 204.17$ u/e. Γύρω από τη έντονη κύρια κορυφή που αποτυπώνεται για το κάθε ένα από τα άθικτα μοριακά ιόντα $[M]^+$ παρατηρούνται συναθροίσεις κορυφών $[M \pm xH]^+$ λόγω απώλειας ή πλεονάσματος ιόντων υδρογονανθράκων αντίστοιχη με αυτή που παρουσιάζεται στο φάσμα μάζας υπερβενζόλιου στη θέση $m/z = 300.35$ u/e. Επίσης στο παρακάτω διάγραμμα φάσεων παρατηρείτε καθαρά η αποτύπωση των κατιονισμένων μορίων χρυσού μέσω συναθροίσεων κορυφών $[M \pm xH + Au]^+$, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα φάσματα μάζας ανθρακένιου και πυρένιου στα οποία αποτυπώνεται πιο εξασθενημένο. [73]



Εικόνα 27 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων πολυαρωματικού υδρογονάνθρακα υπερβενζόλιου. [73]

6.11.3. N – ετερόκυκλες χημικές ενώσεις

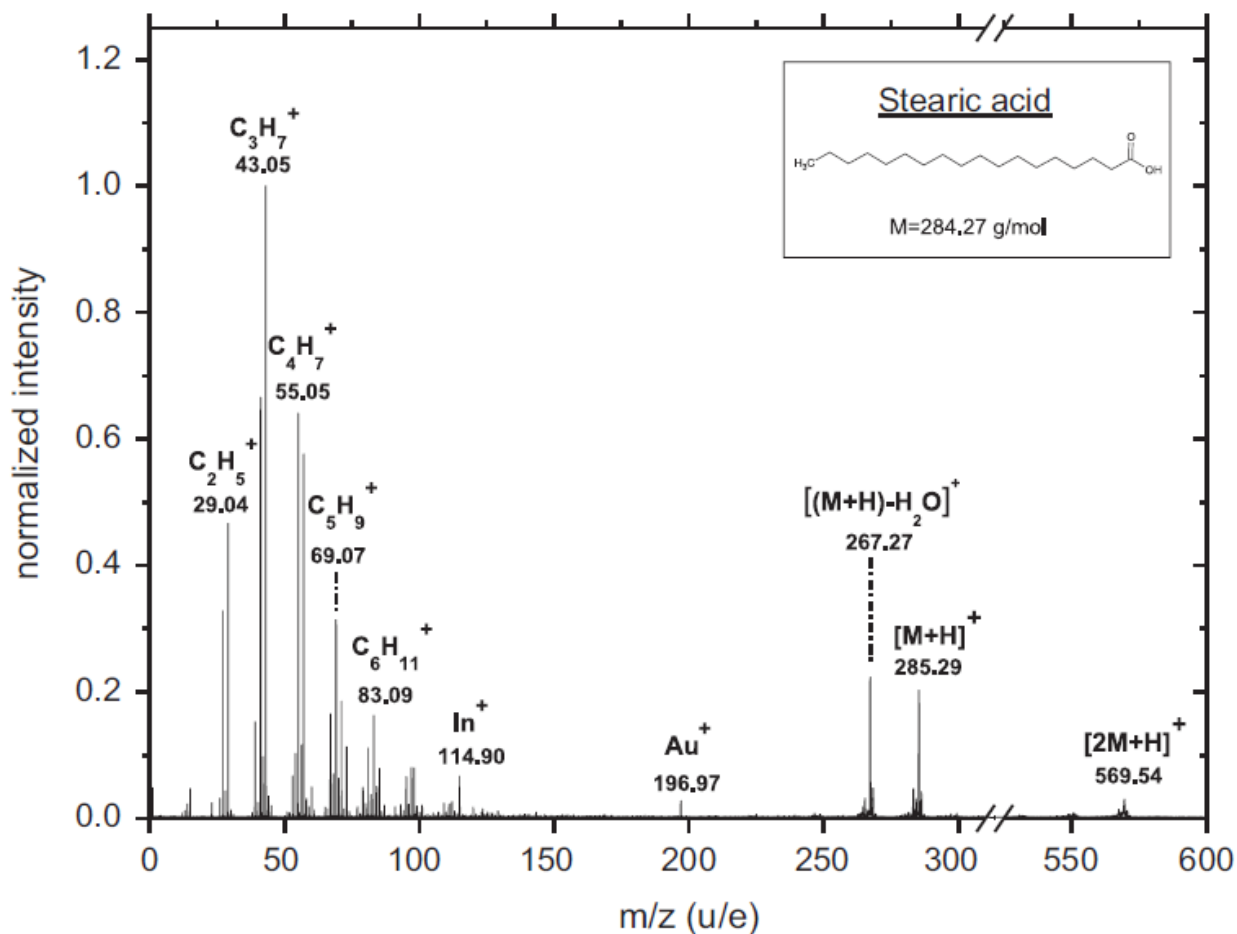
Απαρτίζονται από μόρια τα οποία αποτελούμενα από στενές αλυσίδες ατόμων, στις οποίες βρίσκεται τουλάχιστον ένα άτομο αζώτου. Το τυπικό μέγεθος κυμαίνεται από 3 έως 6 άτομα. Πολλοί δακτύλιοι μπορούν να συγχωνευτούν μαζί καθώς επίσης μπορούν να περιέχουν μια ποικιλία υποκατάστατων. Η αναλύσεις πάρθηκαν για τα οργανικά μόρια ιμιδαζόλης και εξαμεθυλενοτετραμίνης. Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας ενός N – ετερόκυκλου μοριακού ιόντος. Σε όλα τα αναλυόμενα μόρια παρατηρήθηκε η ύπαρξη ιόντων ψευδομορίου $[M + H]^+$. Σε όλα σχεδόν τα ακόρεστα μόρια η αναπαράσταση τω ιόντων του ψευδομορίου αποτελεί τη κύρια κορυφή του φάσματος μάζας. Επίσης παρατηρούνται κορυφές οι οποίες σχετίζονται με το διμερές $[2M + H]^+$ και συγκεντρώσεις κορυφών $[M + Au]^+$ και ή $[2M + Au]^+$. [73]



Εικόνα 28 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων οργανικού μορίου κυτοσίνης. [73]

6.11.4. Καρβοξυλικό οξύ

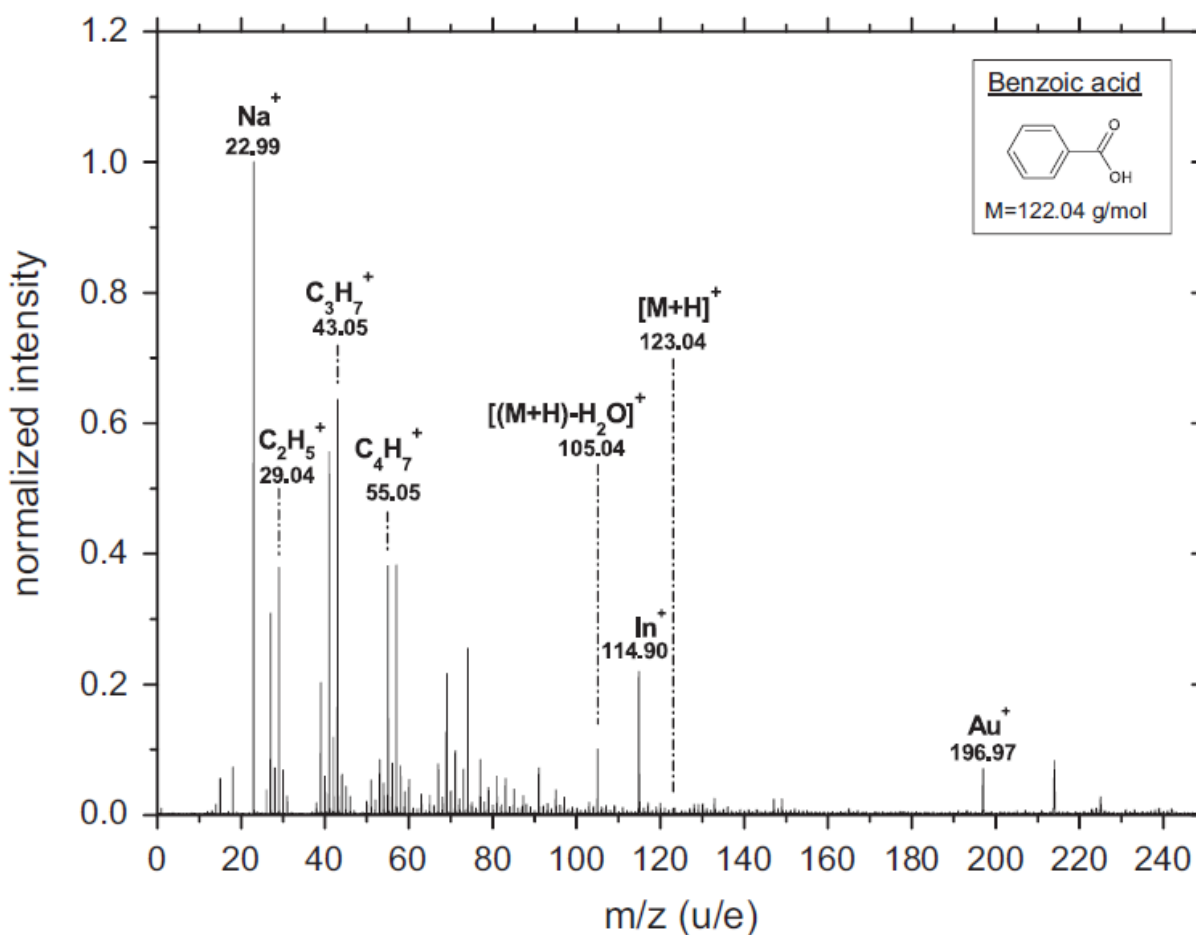
Από τα καρβοξυλικά οξέα αναλύθηκαν το γλυκολικό οξύ, το βενζοϊκό οξύ και το στεατικό οξύ. Όπως φαίνεται στο παρακάτω φάσμα μάζας του στεατικού οξέος παρουσιάζεται μια ισχυρή κορυφή ψευδομορίου. Μέσω της απώλειας νερού δημιουργούνται θραύσματα του ψευδομορίου οδηγώντας σε μία επίσης ισχυρή κορυφή. Στην περιοχή κάτω των 100 u/e παρατηρούνται ένα πλήθος κορυφών, οι οποίες συνδέονται με την παρουσία θραυσμάτων υδρογονανθράκων, καθώς στο φάσμα μάζας παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των αλκαλίων $[C_nH_{2n-1}]^+$ και $[C_nH_{2n+1}]^+$. [73]



Εικόνα 29 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων στεατικού οξέος. [73]

Από την άλλη πλευρά στη λειτουργία των θετικών ιόντων, το γλυκολικό και βενζοϊκό οξύ εμφανίζονται με την παρουσία μερικών κορυφών, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του αναλυόμενου δείγματος. Στο βενζοϊκό οξύ δεν παρατηρήθηκαν ψευδομόρια, παρά μόνο

θραύσματα $C_6H_5CO^+$ στη θέση 105.04 u/e κα σε χαμηλή ένταση. Για το γλυκολικό οξύ επίσης δεν παρατηρήθηκαν ψευδομόρια. Το φάσμα μάζας παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με αυτό του φάσματος ελέγχου (φάσμα μάζας στόχου χωρίς δείγμα), εκτός από τη θέση 31.02 u/e η οποία θα μπορούσε να χαρακτηρίσει το δείγμα. Στη θέση αυτή αντιστοιχεί ο μοριακός τύπος H_3CO^+ και μπορεί να οφείλετε στην απώλεια θραύσματος $HOCHO$ από το δείγμα. Επίσης παρατηρήθηκε ότι για ελαφριά καρβοξυλικά οξέα με την λειτουργία των θετικών ιόντων δεν θα ήταν εύκολο η ανίχνευσή τους από το όργανο COSIMA. [73]

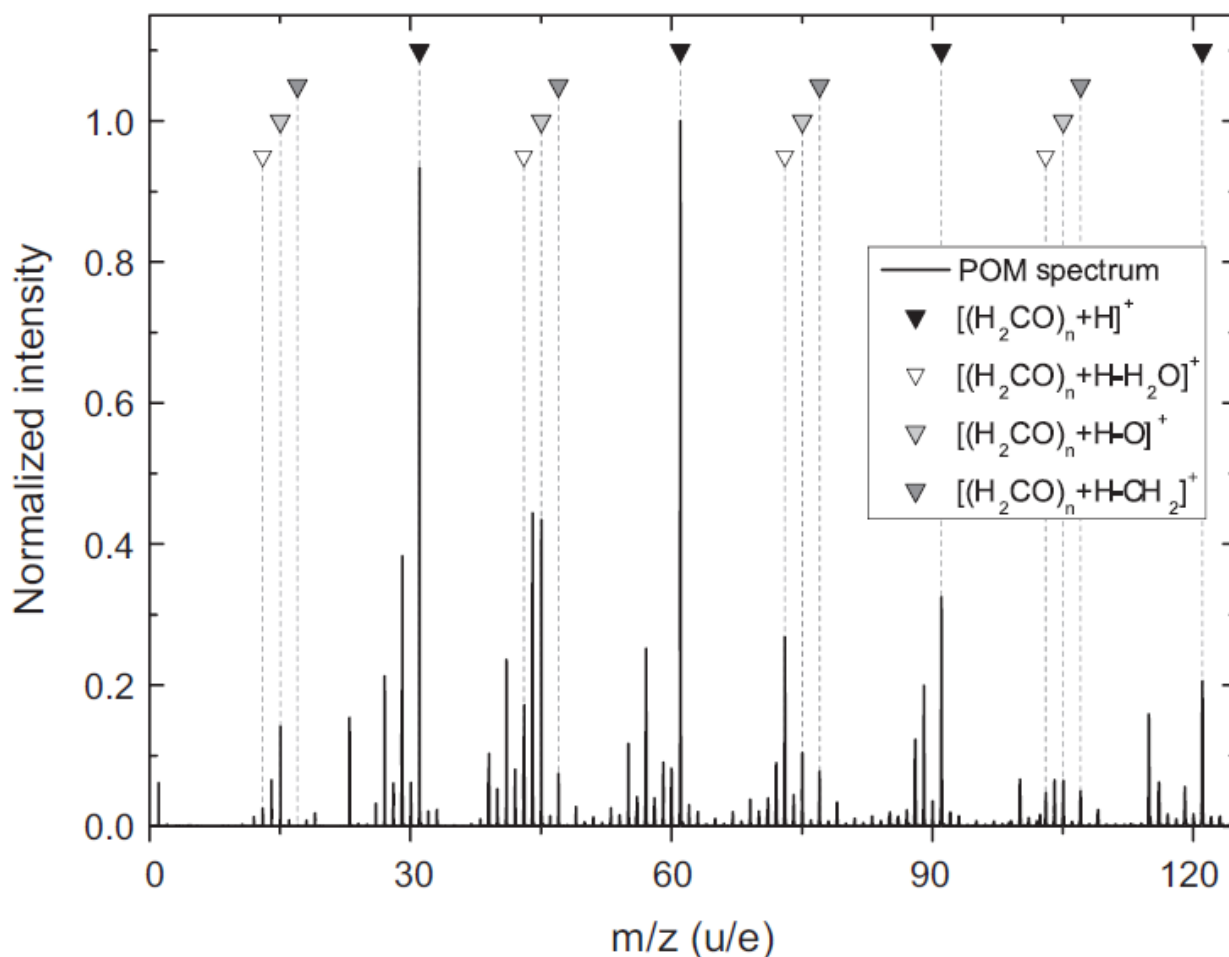


Εικόνα 30 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων βενζοϊκού οξέος. [73]

6.11.5. Πολυοξυμεθυλένιο

Το πολυοξυμεθυλένιο είναι ένα πολυμερές φορμαλδεΐδης (H_2CO). Το δείγμα το οποίο αναλύθηκε είναι ένα δείγμα παραφορμαλδεΐδης με χημικό τύπο $HO - [CH_2]_N - H$, όπου n από 8 έως 100. Όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα για τις αναλογίες μάζας φορτίου μικρότερη των 125 u/e παρατηρείτε ότι οι μεγαλύτερης έντασης κορυφές μπορούν να χαρακτηριστούν από

θραύσματα του πολυοξυμεθυλενίου, όπως $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$, $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{O}]^+$ και $[(\text{H}_2\text{CO})_n + \text{H} - \text{CH}_2]^+$. Τέτοιου είδους πρότυπα θραυσμάτων παρατηρούνται πάνω από τα 600 u/e αλλά μετά τα 300 u/e η απόδοση τύπου είναι πολύ δύσκολη λόγω των περιορισμένων αριθμών δευτερογενών ιόντων, καθώς και των διαπλατισμένων κορυφών. [73]

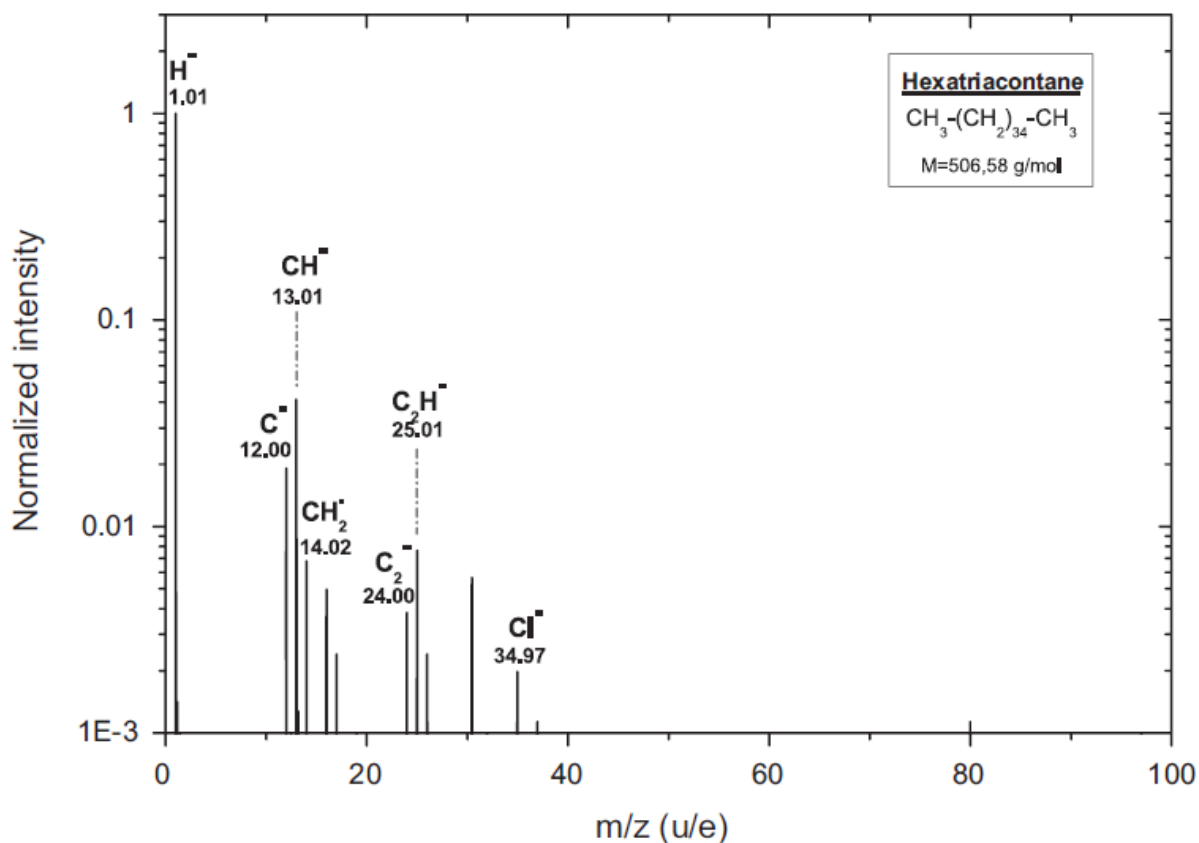


Εικόνα 31 : Φάσμα μάζας λειτουργίας θετικών ιόντων πολυοξυμεθυλενίου, με τα τριγωνικά σύμβολα να παρουσιάζουν την θέση των πιο κύριων θραυσμάτων. [73]

6.12. Οικογένεια αποτυπωμάτων στη λειτουργία αρνητικών ιόντων του οργάνου

6.12.1. Αλκάνια

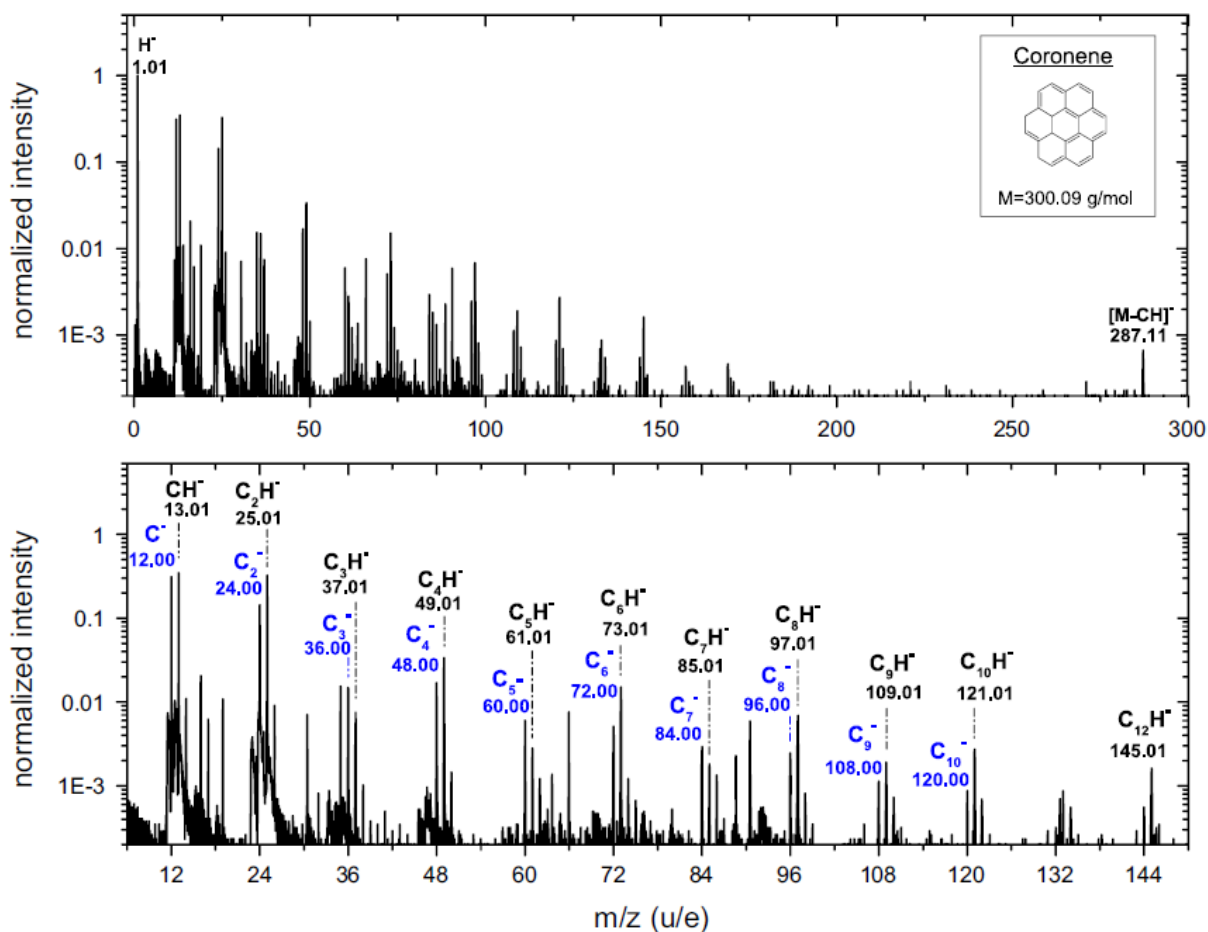
Συγκριτικά με την λειτουργία θετικών ιόντων, στη λειτουργία των αρνητικών ιόντων εμφανίζονται λιγότερες κορυφές, Στη περιοχή υψηλών μαζών δεν παρατηρούνται κορυφές, ειδικότερα στη περιοχή κοντά στην οποία βρίσκεται η ακριβή μάζα του αλκανίου, καθιστώντας με αυτόν τον τρόπο αδύνατη τη διάκριση του ενός αλκανίου από το άλλο. Αυτό σε μεγάλο βαθμό οφείλεται λόγω της δυσκολίας που παρουσιάζουν τα αλκάνια στον ιονισμό τους. Ο χαρακτηρισμός του φάσματος μάζας των αρνητικών ιόντων μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερες περιοχές μάζας, όπου επικρατούν ιόντα υδρογόνου και/ή άνθρακα όπως H^- , C^- , CH^- , CH_2^- , C_2^- και C_2H^- . Οι κορυφές αυτές προέρχονται από θραύσματα κορεσμένης αλειφατικής αλυσίδας. [73]



Εικόνα 32 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων εξατριακοτανίου. [73]

6.12.2. Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)

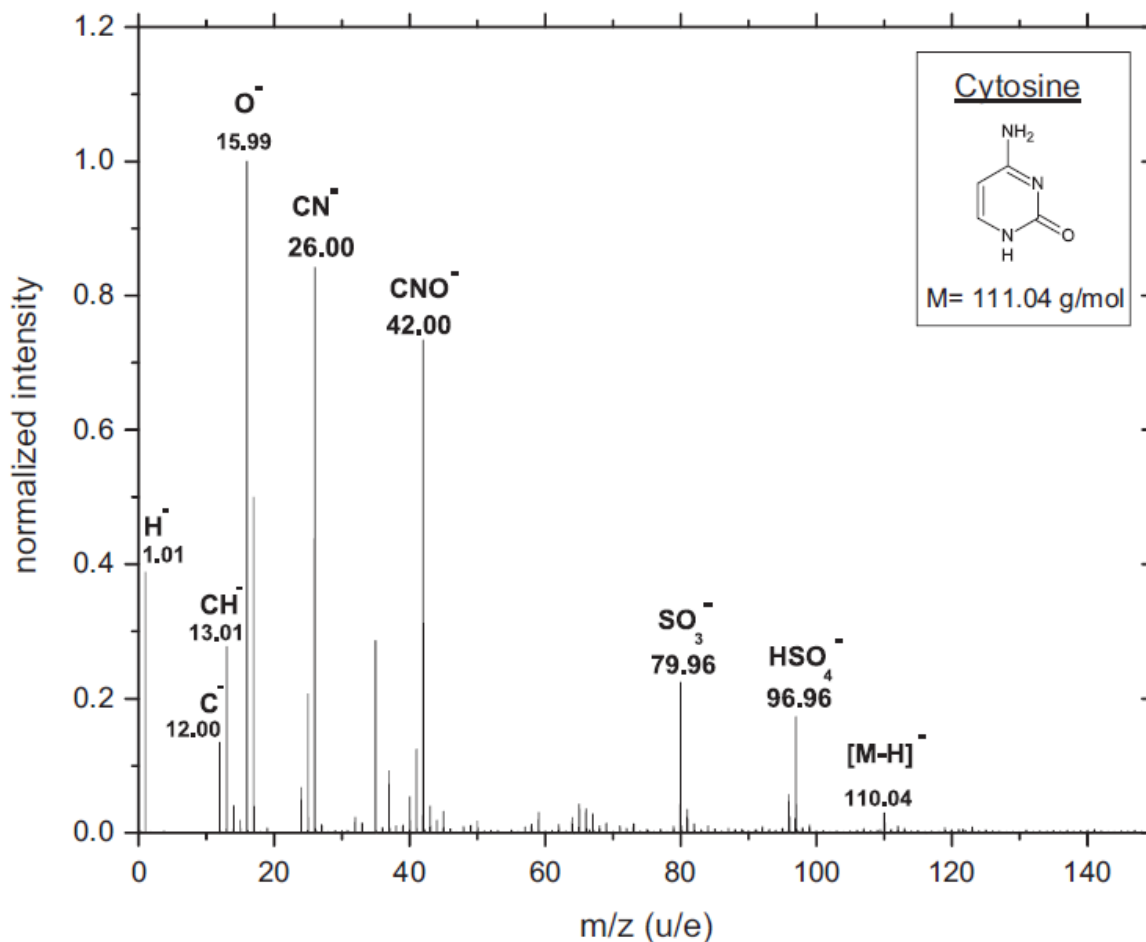
Από τα αναλυόμενα δείγματα, δεν βρέθηκαν κορυφές ψευδομορίων σε σχέση με τα διαφορετικά μόρια που παρατηρήθηκαν. Κατά συνέπεια είναι δύσκολο η ανίχνευση ενός μορίου πολυαρωματικού υδρογονάνθρακα, μέσω του φάσμα μαζών αρνητικών ιόντων αποκλειστικά, σε σχέση με κάποιον άλλο φάσμα μαζών αγνώστου δείγματος. Παρόλα αυτά μπορούν να παρατηρηθούν χαρακτηριστικά αποτυπώματα από θραύσματα μοριακών ή ψευδομοριακών ιόντων σε χαμηλότερες περιοχές μαζών H^- , C^- , CH^- , C_2^- και C_2H^- . Οι κορυφές αυτές αποτελούν τις βασικές κορυφές των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε φάσμα μαζών αρνητικών ιόντων. Η ακολουθία κορυφών που παρατηρείτε σε όλους τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες ακολουθούν τον τύπο C_n^- και C_nH^- . [73]



Εικόνα 33 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων υπερβενζολίου. [73]

6.12.3. N – ετερόκυκλες χημικές ενώσεις

Στο φάσμα μάζας αρνητικών ιόντων, οι n – ετερόκυκλες χημικές ενώσεις, παρουσιάζουν πάντα το ψευδομόριο $[M - H]^-$, αλλά σε χαμηλότερη ένταση σε σχέση με αυτή των φασμάτων θετικών ιόντων. Άλλες χαρακτηριστικές κορυφές των n – ετερόκυκλων χημικών ενώσεων αφορούν ιόντα CN^- ή O^- για χημικές ενώσεις που περιλαμβάνουν άτομα οξυγόνου στις θέσεις 26.00 u/e και 16.00 u/e αντίστοιχα. Οι κορυφές αυτές δεν είναι απόλυτα σαφείς και επομένως δεν μπορούμε να τις χρησιμοποιήσουμε για την αναγνώριση των n – ετερόκυκλων χημικών ενώσεων. Τα ιόντα CN^- , O^- και CNO^- υποδηλώνουν συνήθως μόλυνσεις. Η προέλευσή (από μόλυνση ή από το δείγμα) των ιόντων αυτών μπορεί να καθοριστεί από την σύγκριση των σχετικών εντάσεων του φασμάτου μάζας ελέγχου. Μερικές άλλες κορυφές σχετίζονται με θραύσματα ιόντων ψευδομορίων με την απώλεια NH_3 , HCN , $HNCO$ και H_2O . [73]

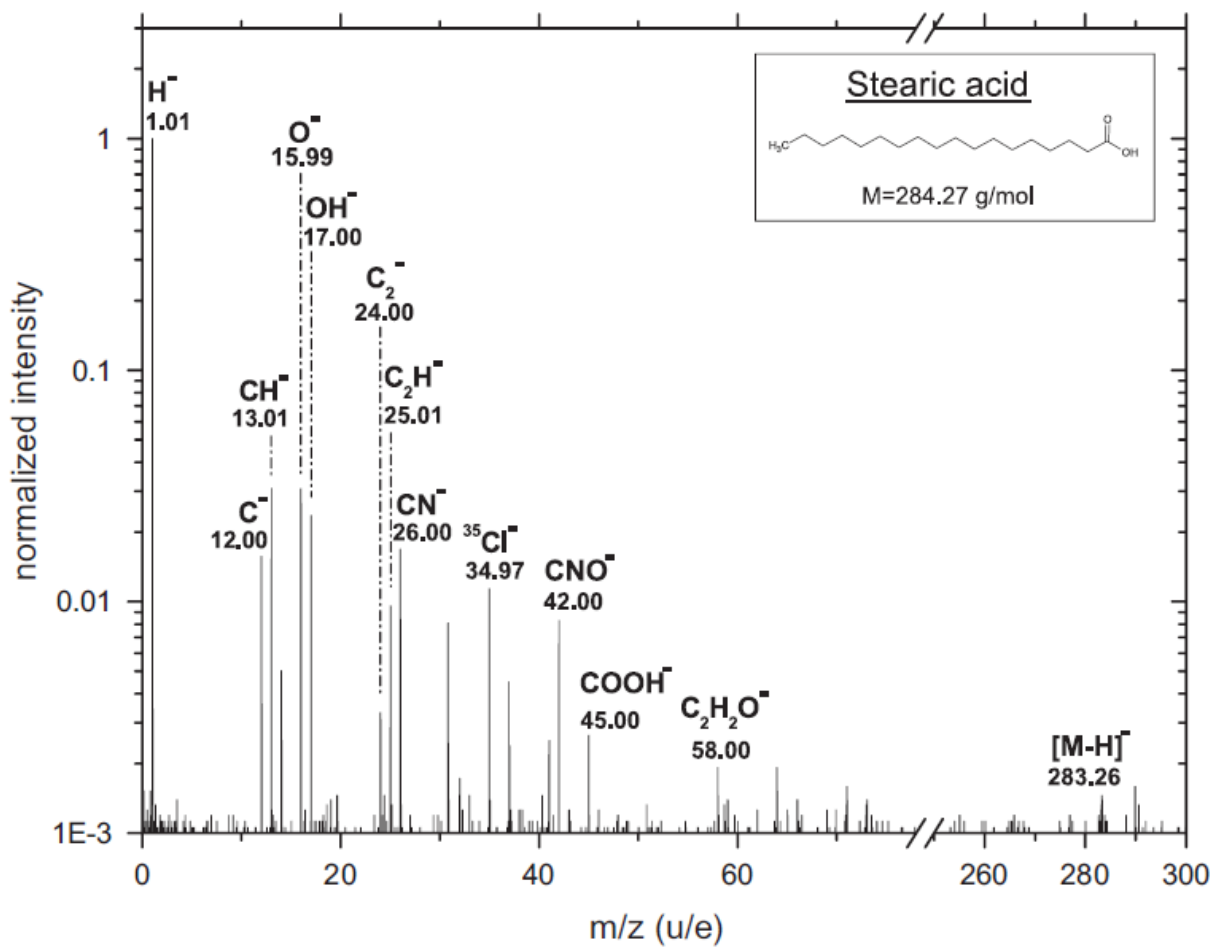


Εικόνα 34 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων κυτοσίνης. [73]

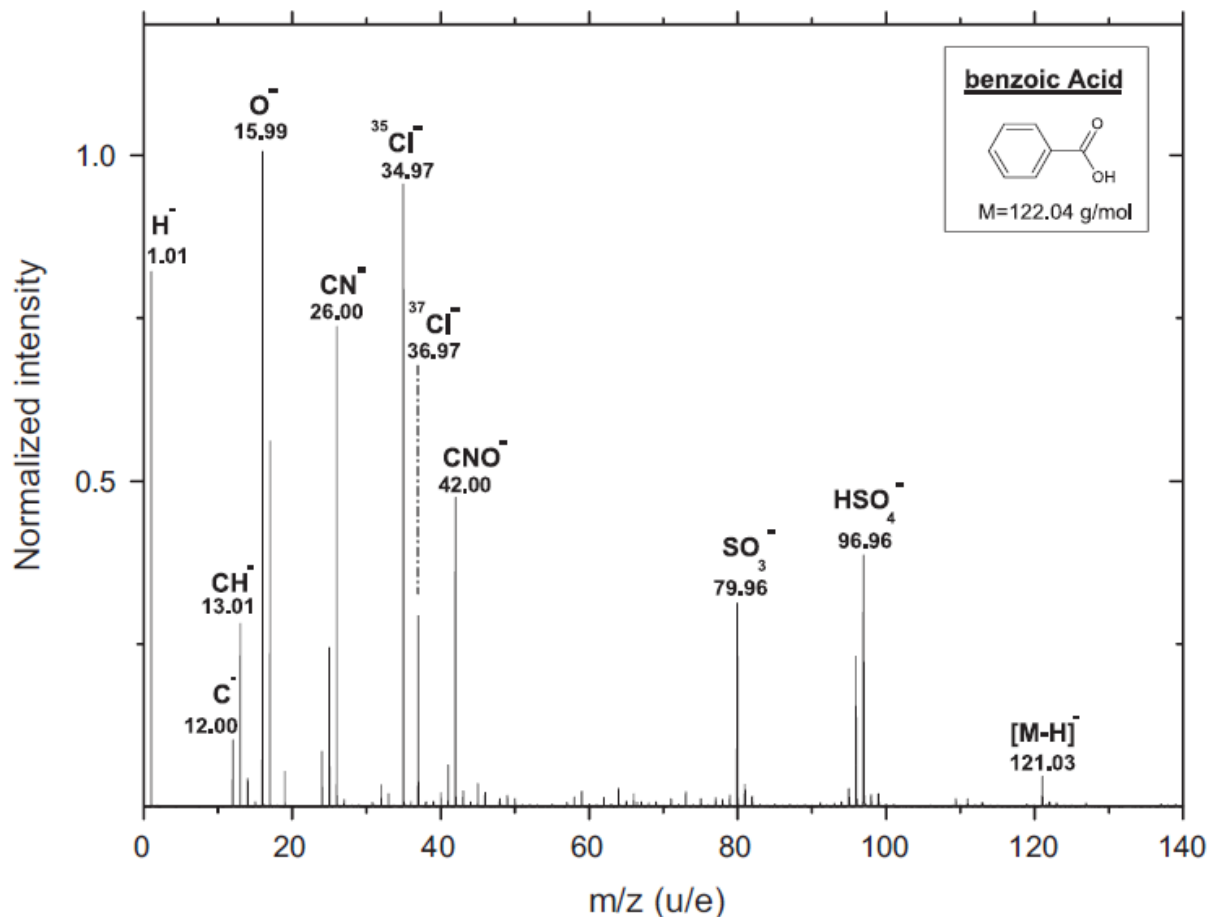
6.12.4. Καρβοξυλικό οξύ

Όπως φαίνεται από το παρακάτω φάσμα μάζας στεατικού οξέος αρνητικών ιόντων, η κορυφές μεγαλύτερης έντασης, σε φθίνουσα σειρά, σχετίζονται με τα ακόλουθα ιόντα : H^- ($m/z = 1.008$ u/e), CH^- ($m/z = 13.01$ u/e), O^- ($m/z = 15.99$ u/e), OH^- ($m/z = 17.00$ u/e) και C^- ($m/z = 12.00$ u/e). Επίσης παρατηρείτε η κορυφή στη θέση 45.00 u/e η οποία σχετίζεται με το ιόν $COOH^-$ καθώς και κορυφές των ιόντων $C_2H_2O_2$ και $C_2H_3O_2$ τα οποία αναπαρίστανται στις θέσεις 58.00 και 59.01 u/e και πιθανόν προέρχονται από τη θραύση της αλειφατικής αλυσίδας. Το ψευδομόριο του στεατικού οξέος διακρίνεται αμυδρά από το υπόβαθρο. [73]

Από την ανάλυση του γλυκολικού και βενζοϊκού οξέος παρατηρήθηκε ότι είναι πιο εύκολα ανιχνεύσιμα στη λειτουργία ανάλυσης αρνητικών ιόντων απ' ότι θετικών. Και στα δύο μόρια, η απεικόνιση του ψευδομορίου αναπαριστάτε ελαφρός στις θέσεις 121.03 και 75.01 u/e αντίστοιχα για το βενζοϊκό και γλυκολικό οξύ. Στο γλυκολικό οξύ ανιχνεύθηκαν κορυφές οι οποίες συνδέονται με τα ακόλουθα ιόντα : $C_2HO_3^-$ ($[(M - H) - 2H]^-$) στα 72.99 u/e, $COOH^-$ ($[(M - H) - H_2CO]^-$) στη θέση 44.99 u/e και CHO^- ($[(M - H) - CH_2O_2]^-$) στα 29.00 u/e. Για το βενζοϊκό οξύ οι κορυφές που ανιχνεύτηκαν σχετίζονται με θραύσματα των ιόντων του ψευδομορίου : $C_6H_5^-$ ($[(M - H) - CO_2]^-$) στα 77.03 u/e, $C_4H_2O^-$ ($[(M - H) - C_3H_3O]^-$) στα 66.01 u/e και C_4HO^- ($[(M - H) - C_3H_4O]^-$) στα 65.01 u/e. Στο γλυκολικό και βενζοϊκό οξύ, σύμφωνα με το υπόβαθρο, οι κορυφές αυτές παρουσιάζονται σε αρκετά χαμηλές εντάσεις. [73]



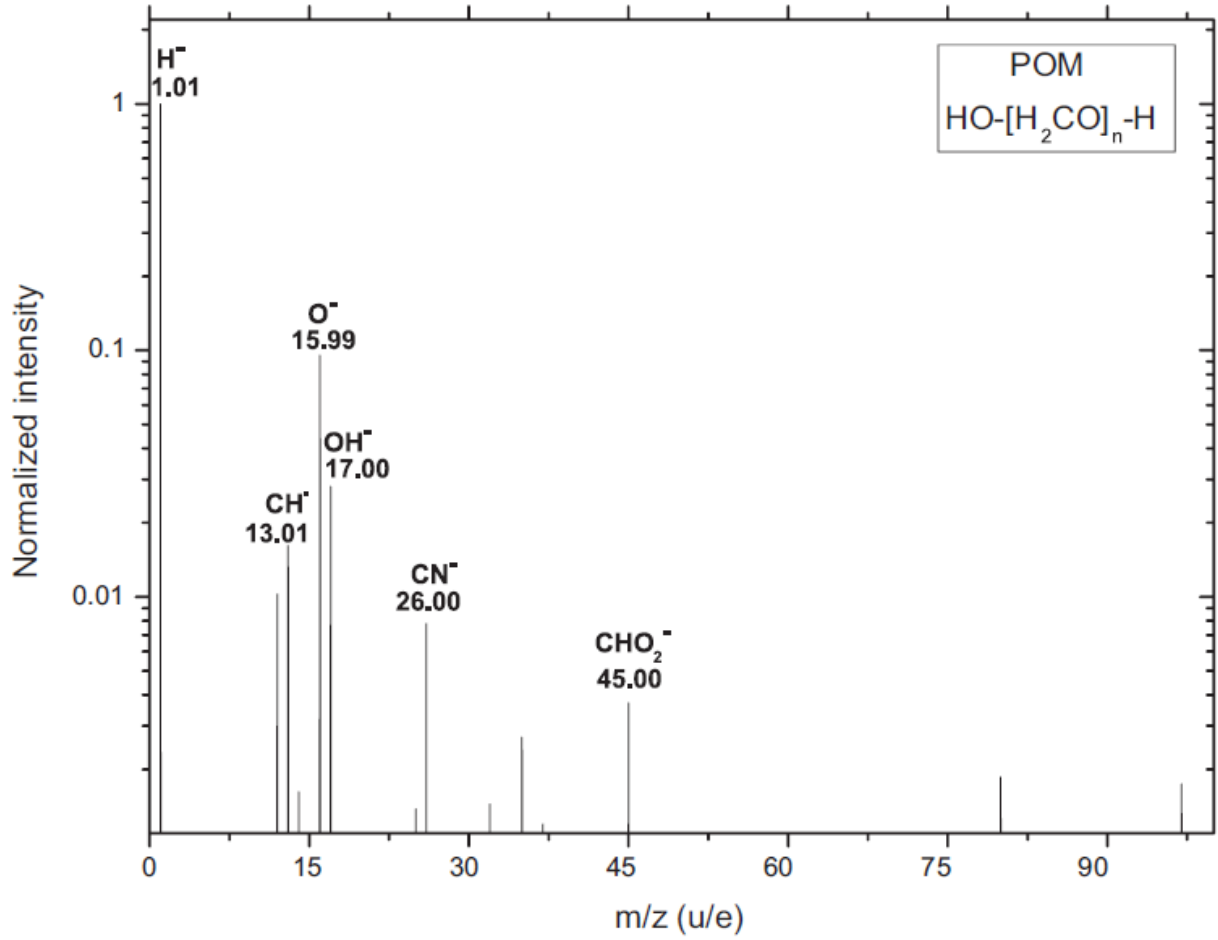
Εικόνα 35 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων στεατικού οξέος. [73]



Εικόνα 36 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων βενζοϊκού οξέος. [73]

6.12.5. Πολυοξυμεθυλένιο

Όπως φαίνεται στο παρακάτω φάσμα μάζας μερικές από τις κορυφές που παρατηρούνται αφορούν τα ακόλουθα ιόντα : H⁻, C⁻, CH⁻, O⁻, OH⁻ και CH₂OH⁻ στις θέσεις m/z = 1.01, 12.00, 13.01, 15.99, 17.00 και 44.99 u/e αντίστοιχα. Η παρουσία των κορυφών αυτών δεν είναι επαρκές για την ανίχνευση του πολυοξυμεθυλενίου, καθώς μπορούν να απεικονιστούν και σε φάσματα μαζών άλλων οξυγονωμένων ενώσεων. [73]



Εικόνα 37 : Φάσμα μάζας λειτουργίας αρνητικών ιόντων πολυοξυμεθυλενίου. [73]

7. Λογισμικό πρόγραμμα επεξεργασίας φασμάτων μάζας spaceTOF

7.1. Εισαγωγή

Κατά την περάτωση των αναλύσεων κάθε δείγματος με την τεχνική TOF - SIMS, τα εξαγόμενα αποτελέσματα ενσωματώνονται σε ένα ηλεκτρονικό αρχείο (.XYT) το οποίο συνιστάτε από ένα πίνακα τριών διαστάσεων, με τις δύο διαστάσεις, που είναι καταχωρημένες στο πίνακα, να αναφέρονται στην επιφάνεια του δείγματος που μελετάται και η τρίτη διάσταση στο εξαχθέν φάσμα μάζας. Στην περίπτωση που πραγματοποιείτε σάρωση σε προφίλ βάθους, τότε ο εισάγεται στον πίνακα μία τέταρτη διάσταση αυτή του βάθους. Καθ' αυτόν το τρόπο το αρχείο διαμορφώνεται ως (.XYZT) με τις τρεις διαστάσεις XYZ να αναφέρονται στις συντεταγμένες των αναλυόμενων σημείων και την τέταρτη διάσταση T να χαρακτηρίζει το φάσμα μαζών η οποία εκφράζεται με διαστάσεις χρόνου. Η εξίσωση που δίνει τις αναλογίες μεταξύ μάζας και χρόνου δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση :

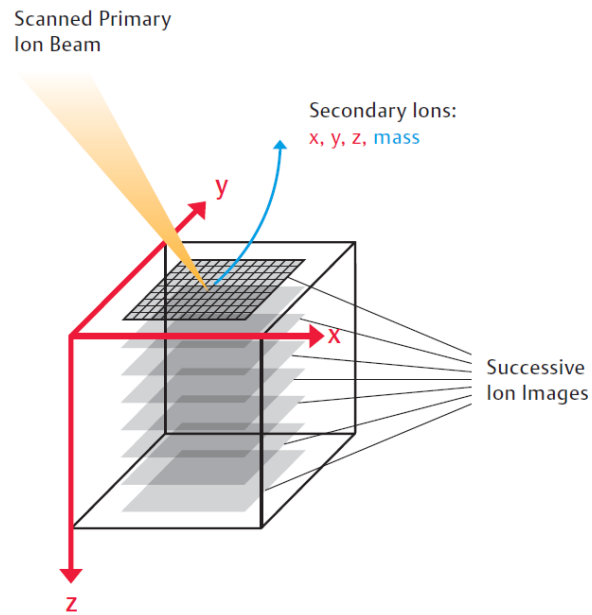
$$m = \frac{2E}{d^2} * t^2 \quad [74]$$

m : μάζα ιόντων

t : χρόνος πτήσης

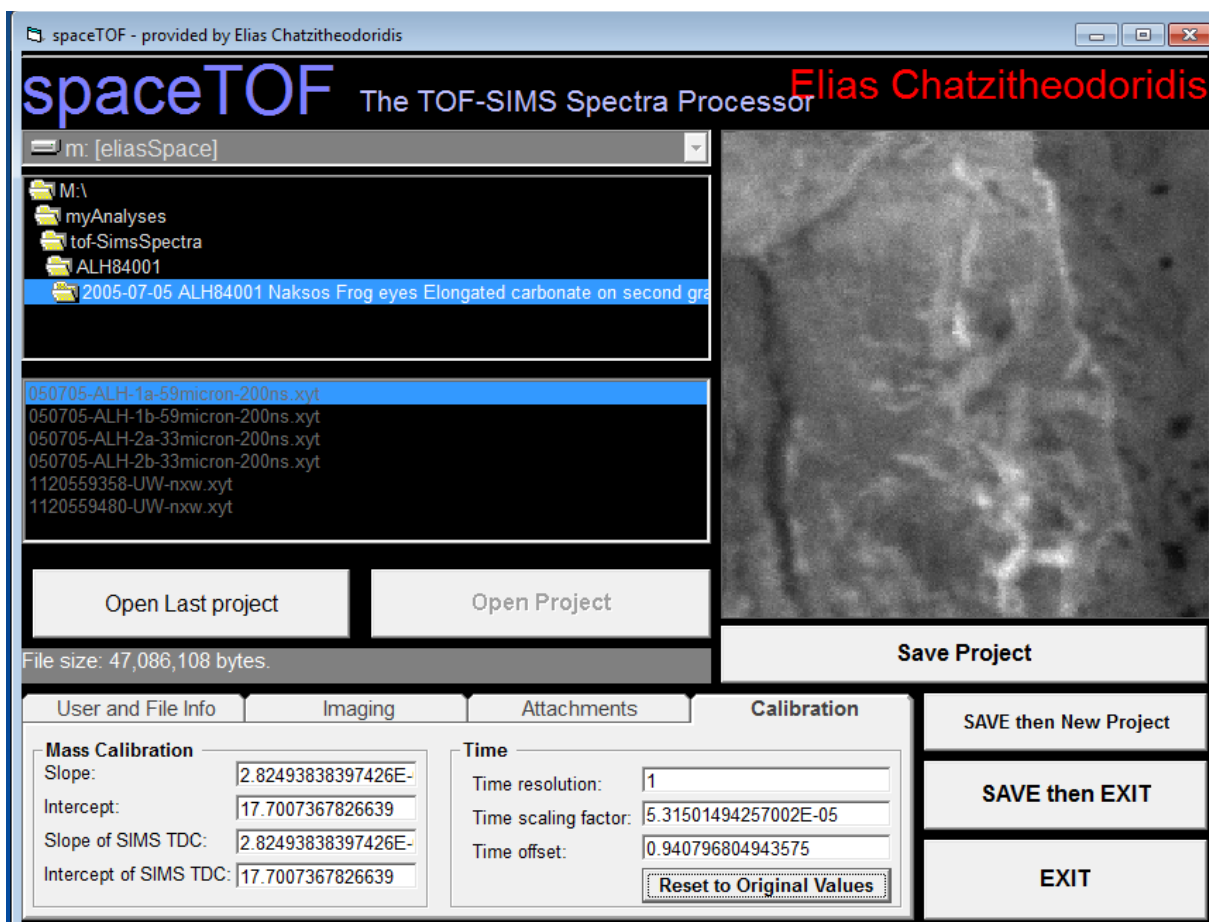
d : απόσταση μεταξύ δείγματος και αναλυτή

E : κινητική ενέργεια



Εικόνα 38 : Ανάλυση δείγματος επιφάνειας x, y σε προφίλ βάθους z . [75]

Στην παρούσα εργασία τα αποκτηθέντα δεδομένα και αποτελέσματα των αναλύσεων προσκομίστηκαν τηλεμετρικά από το σκάφος ROSETTA μέσω πακέτων πειραματικών πινάκων δεδομένων. Η επεξεργασία και η διαχείριση της προκύπτουσας βάσης δεδομένων, για την ερμηνεία των προς ανάλυση φασμάτων μάζας, πραγματοποιήθηκε με την χρήση του λογισμικού προγράμματος spaceTOF. [69]

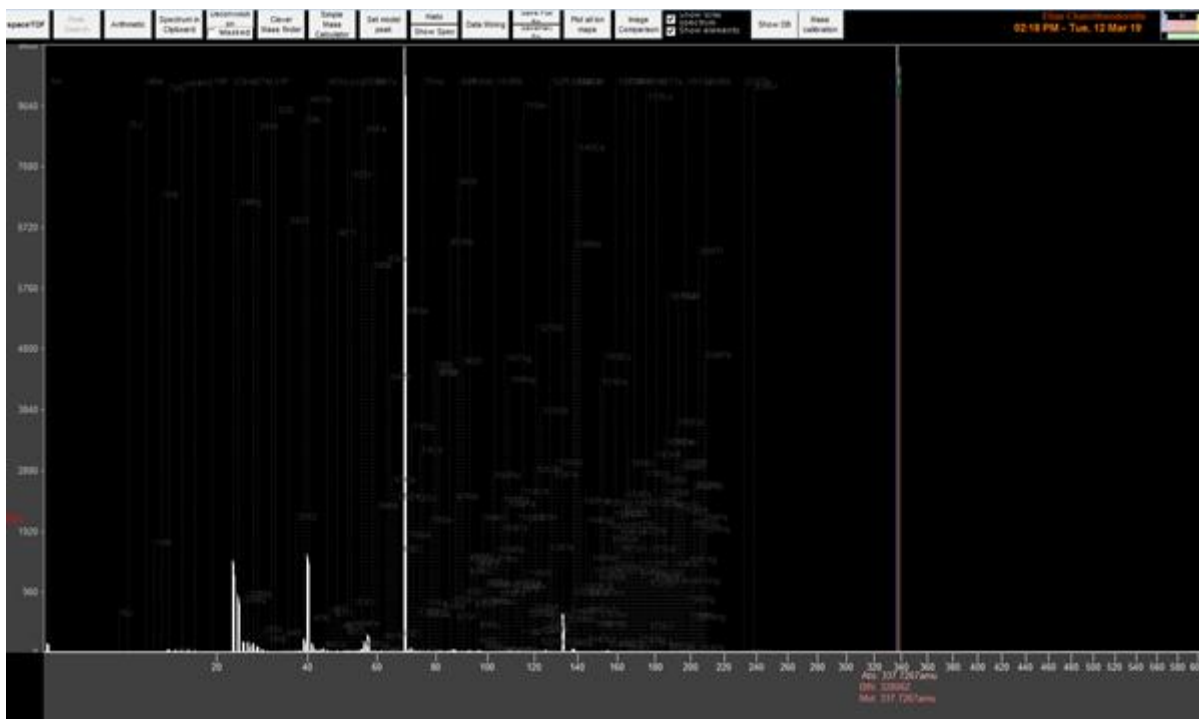


Εικόνα 39 : Αρχικό μενού λογισμικού προγράμματος spaceTOF, στο οποίο επιλέγεται το φάσμα μάζας ALH84001 για την περιγραφή της λειτουργίας του.

Με τη χρήση του λογισμικού προγράμματος spaceTOF πραγματοποιείτε η ερμηνεία και η επεξεργασία των φασμάτων μάζας. Η απεικόνιση των στοιχειακών αναλογιών και ισοτοπικών συστάσεων μας δίνουν της δυνατότητα για την εξαγωγή ωφέλιμων τεχνολογικών, γεωχημικών και άλλων συμπερασμάτων. Στην εικόνα παρουσιάζεται σε δισδιάστατη απεικόνιση η κατανομή των ιοντικών χαρτών χημικών στοιχείων και ενώσεών τους, η οποία πραγματοποιείτε είτε με την χρήση αποχρώσεων του γκρι, είτε με τη χρήση ψευδοχρωμάτων. Προκυμμένον να καταστεί δυνατό ο διαχωρισμός των διαφόρων φάσεων σε ένα δείγμα, χρησιμοποιούνται πληθώρα εργαλεία, όπως είναι η αυτή του καθορισμού μασκών (επιλέγοντας μια συγκεκριμένη περιοχή στο χάρτη), η απεικόνιση των στοιχειακών κατανομών μέσω γραφημάτων, καθώς και η πραγματοποίηση μαθηματικών πράξεων μεταξύ των χαρτών.

7.2. Λειτουργική περιγραφή του λογισμικού προγράμματος spaceTOF

Σκοπός του λειτουργικού προγράμματος είναι ο χαρακτηρισμός των προς ανάλυση δειγμάτων μέσω της επεξεργασίας των αντίστοιχων φασμάτων μάζας που ελήφθησαν, προκυμμένου να εξάγουμε χρήσιμες πληροφορίες για την φύση του δείγματος που μελετάμε. Στην παρακάτω περιγραφή της λειτουργίας του προγράμματος θα χρησιμοποιήσουμε το φάσμα μάζας που ελήφθη από τη ανάλυση του μετεωρίτη Allan Hills 84001 (ALH84001), ο οποίος ανακαλύφθηκε στο λόφο Άλλαν της ανταρκτικής τον Δεκέμβριο του 1984 και πιστεύεται ότι προέρχεται από τον πλανήτη Άρη. Η εκπομπή των δευτερογενών ιόντων, από το οποίο και προέρχεται το παρόν φάσμα μάζας, προέκυψε από τον βομβαρδισμό του δείγματος με πρωτογενή δέσμη Γαλλίου Ga^+ . Το παρόν φάσμα μάζας αναπαρίστανται, εντός μιας περιοχής, από 1 έως 240 amu, στην οποία οι κορυφές χαρακτηρίζονται από τα αντίστοιχα χημικά στοιχεία.

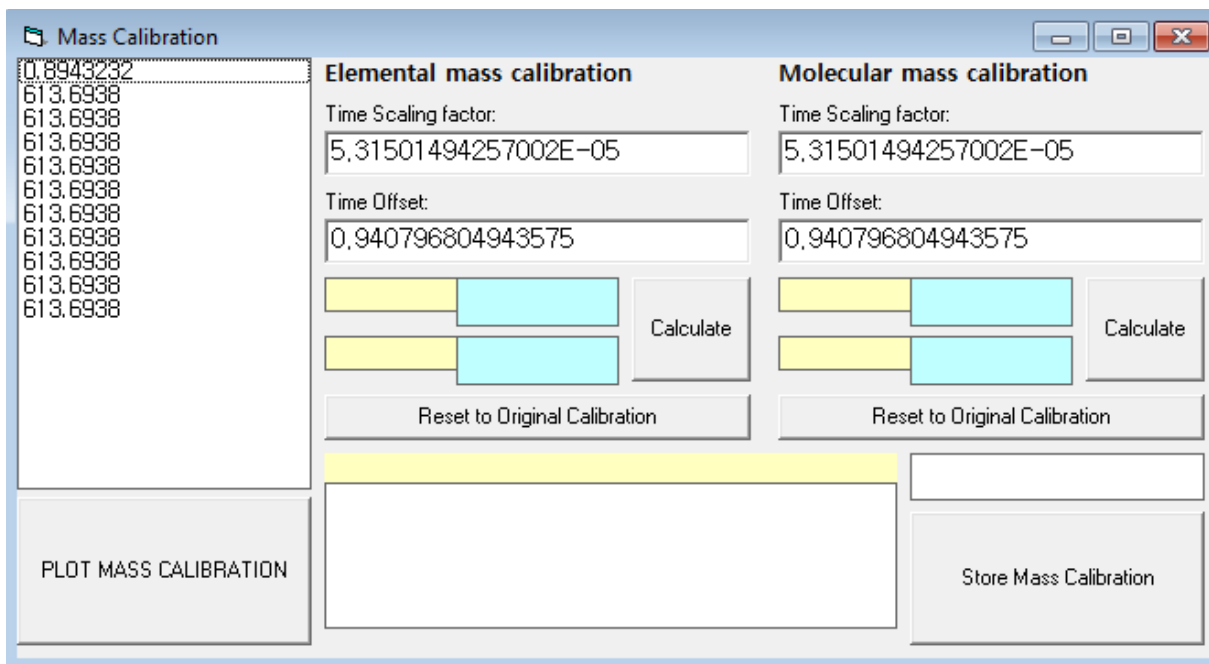


Εικόνα 40 : Διάγραμμα φάσης που εξήχθη από τη ανάλυση του μετεωρίτη Allan Hills 84001.

Στη δισδιάστατη απεικόνιση η κάθε κορυφή χαρακτηρίζεται από την οριζόντια θέση, η οποία καθορίζεται από τη μάζα του ιοντικού στοιχείου προς το φορτίο του (m/z , amu), και την κατακόρυφη ένταση, η οποία αφορά τον αριθμό των ιόντων που ελήφθησαν από τον ανιχνευτή σε ένα χρονικό διάστημα των 200 ns. Στο υπόβαθρο του φάσματος μάζας αποτυπώνονται με διακεκομμένες κατακόρυφες άσπρες γραμμές τα ατομικά στοιχειακά ισότοπα, με τις οποίες η

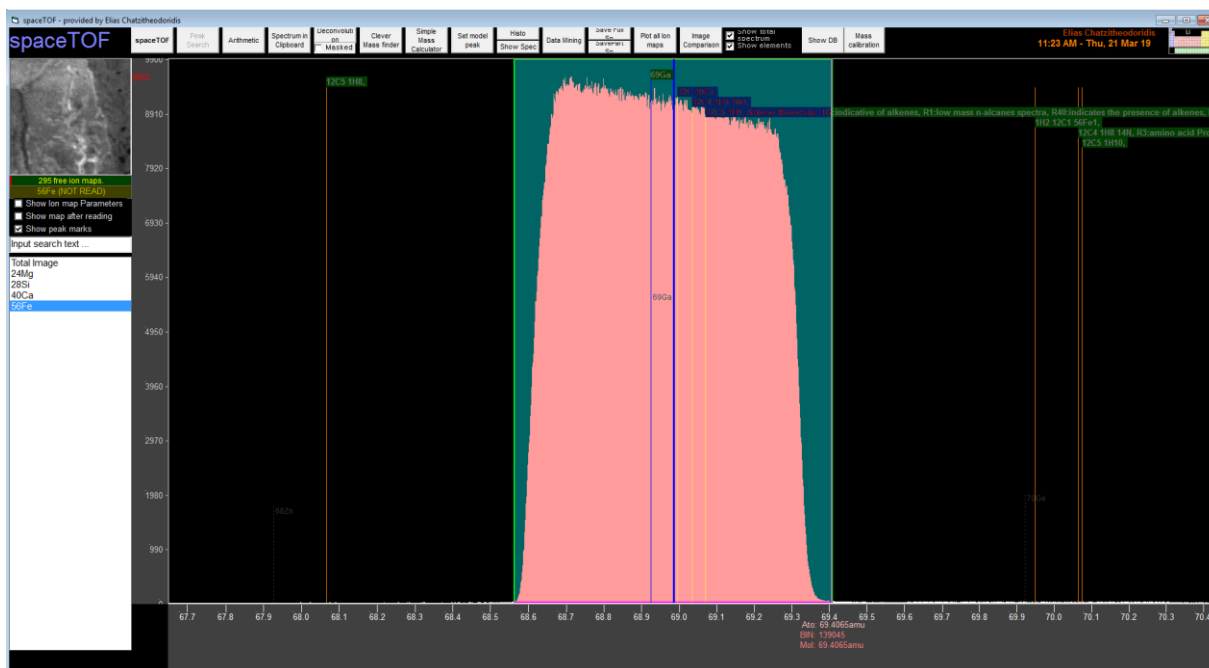
ερμηνεία μπορεί να προσανατολιστεί με άμεσο τρόπο για τις κορυφές που αντιστοιχίζονται. Η αφθονία στην οποία βρίσκονται στη φύση τα στοιχειακά ισότοπα απεικονίζονται με μπλε γραμμές, τα ύψη των οποίων μεταβάλλονται παράλληλα, στη διαφορά περιεκτικότητας που υπάρχει μεταξύ των ισότοπών τους, ανάλογα με την κίνηση του κέρσορα πάνω στο φάσμα. Για την άμεση ερμηνεία των ποιοτικών χαρακτηριστικών κάθε κορυφής του φάσματος, αντιστοιχίζονται επίσης οι πορτοκαλή κατακόρυφες γραμμές, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τη βάση δεδομένων για τα πιθανά στοιχειακά ή μοριακά ιόντα που μπορεί να υπάρχουν στις αντίστοιχες θέσεις μάζας. Στην παρούσα εργασία, η οργάνωση της παρούσας βάσης δεδομένων κρίθηκε απαραίτητη για την εξαγωγή μοτίβων που χαρακτηρίζουν το κάθε δείγμα που αναλύθηκε.

Πριν από την μελέτη του προς ανάλυση φάσματος μάζας, θα πρέπει να προηγηθεί πρώτα η βαθμονόμηση του (calibration). Σκοπός της βαθμονόμησης του οριζόντιου άξονα, είναι η σωστή αντιστοιχία του στις πραγματικές μάζες που αντιστοιχούν σε κάθε αναλυόμενη κορυφή. Για την υλοποίησή της κρίνεται απαραίτητο η επιλογή τουλάχιστον δύο στοιχείων, κριτήριο του οποίου αποτελεί η εύκολη ταυτοποίηση. Τα στοιχεία αυτά συνήθως δεν παρουσιάζουν παρεμβολές και μπορούν να διασταυρωθούν μέσα από τις φυσικές αναλογίες των ισότοπων τους. Έτσι λοιπόν η διαδικασία της βαθμονόμησης συμβάλει βοηθητικά στην διόρθωση τυχόν αποκλίσεων που μπορεί να προέρχονται από λειτουργικές ατέλειες του οργάνου με το οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση του δείγματος. Παρόλο της σωστής βαθμονόμησης, λόγω του ότι η αποκλίσεις πολλές φορές δεν παρουσιάζουν κάποια συστηματικότητα, έχει σαν συνέπεια την μη απόλυτη αντιστοιχία όλων των ιόντων στις αντίστοιχες μάζες τους, με αποτέλεσμα να κρίνεται απαραίτητο η περαιτέρω βαθμονόμηση. Από τα πιο προφανή λειτουργικά σφάλματα που μπορούν να παρουσιαστούν αφορά τις περιοδικά χρονικές ατέλειες βομβαρδισμού των δειγμάτων με πρωτογενείς δέσμες με συνέπεια την χρονική απόκλιση της εκπομπής των δευτερογενών ιόντων. Επίσης η εκπομπή των μονοατομικών δευτερογενών ιόντων παρουσιάζουν χρονικές διαφορές από αυτή των πολυατομικών, πιθανόν λόγω της διαφορετικής επιτάχυνσης που αναπτύσσουν. Για του λόγους αυτούς κρίνεται αναγκαίο η περαιτέρω βαθμονόμηση των φασμάτων μάζας για την εξασφάλιση ορθών ποιοτικών αποτελεσμάτων. Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το παράθυρο στο οποίο εισάγουμε τα μοριακά ή ατομικά ιόντα, ανάλογα με το είδος της βαθμονόμησης που θέλουμε να πετύχουμε (ατομική ή μοριακή).

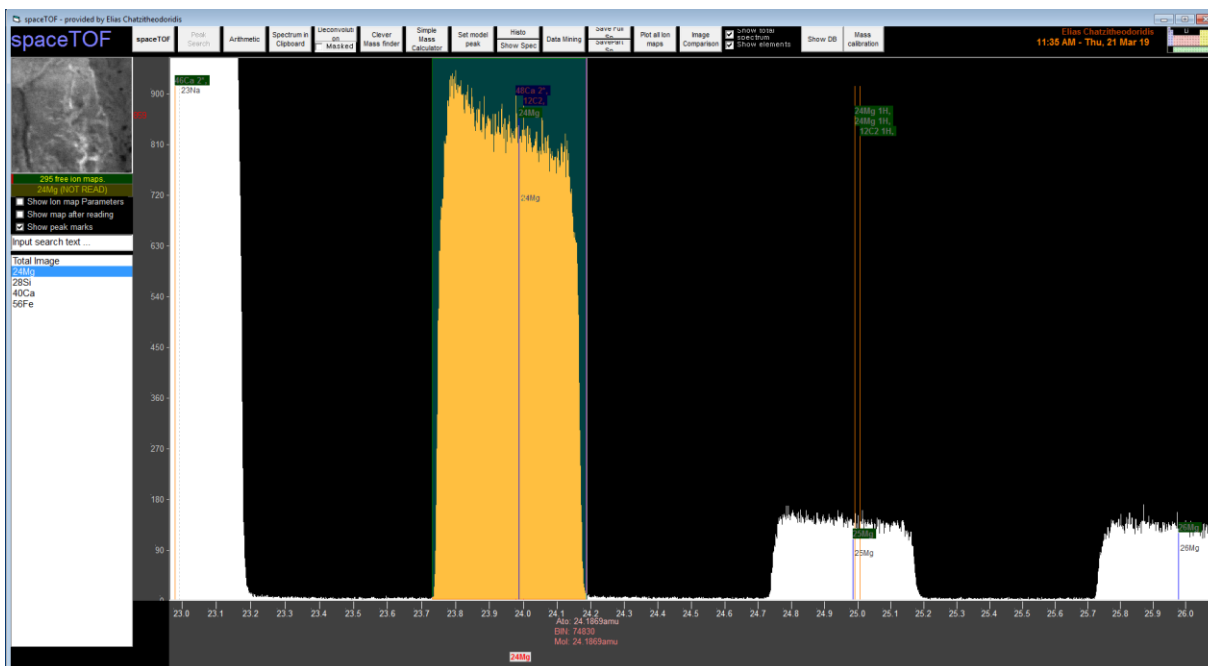


Εικόνα 41 : Παράθυρο ατομικής (αριστερά) και μοριακής (δεξιά) βαθμονόμησης.

Για τη βαθμονόμηση του παρόντος δείγματος, χρησιμοποιήθηκαν τα ιοντικά στοιχεία Γάλλιο (Ga), όπου αφορά την πρωτογενή δέσμη με τη οποία βομβαρδίσαμε το δείγμα μας, και Μαγνήσιο (Mg).



Εικόνα 42 : Επιλογή του Γαλλίου ^{69}Ga για την πραγματοποίηση της βαθμονόμησης.

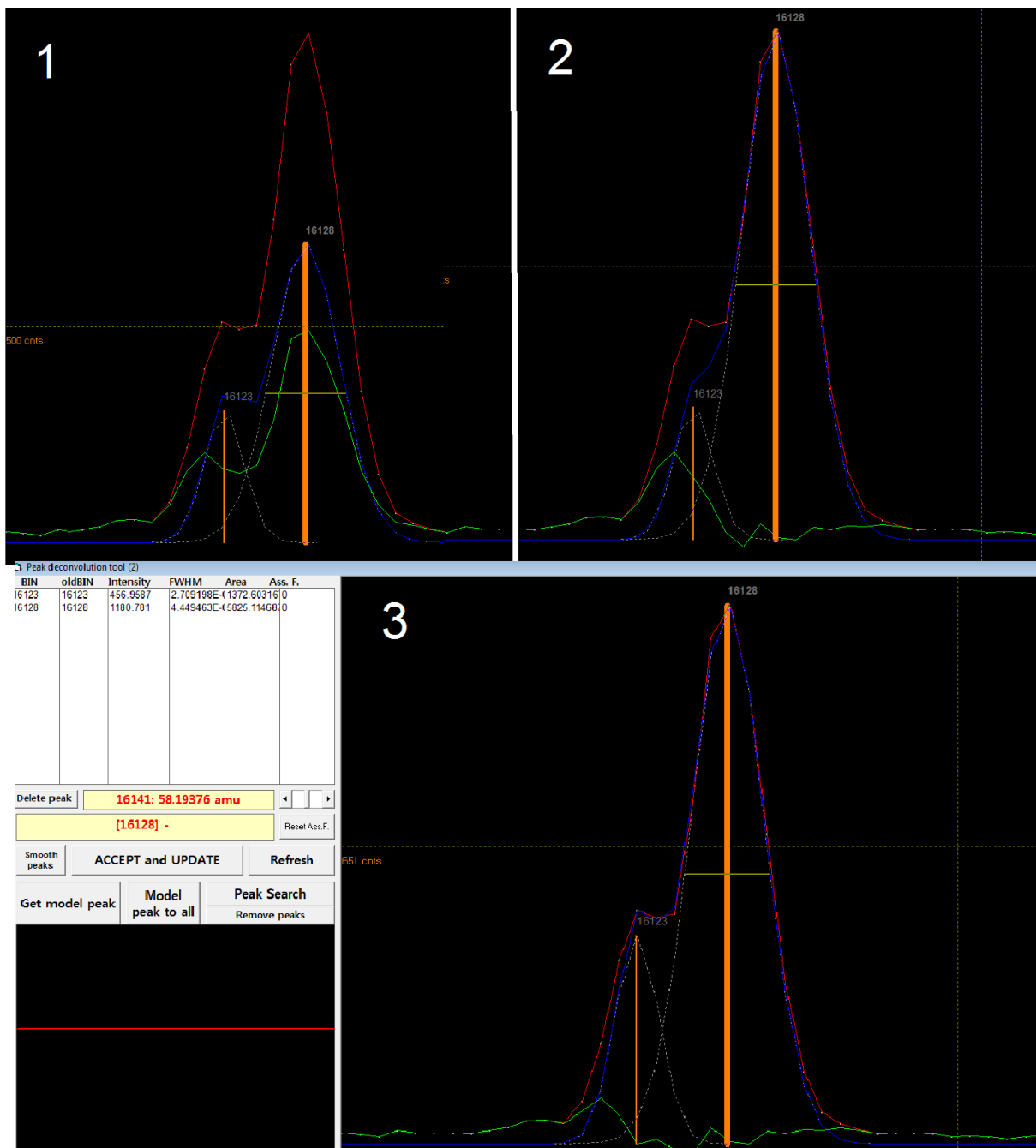


Εικόνα 43 : Επιλογή του Μαγνησίου ^{24}Mg για την πραγματοποίηση της βαθμονόμησης.

Στην συνέχεια προσπαθούμε να επαληθεύσουμε την διαδικασία της βαθμονόμησης με την άμεση ταυτοποίηση των κορυφών του φάσματος μάζας στις αντίστοιχες μάζες των χαρακτηρισμένων κατακόρυφων γραμμών που προέρχεται από την βάση δεδομένων. Αν παρατηρηθούν και πάλι αποκλίσεις η διαδικασία επαναλαμβάνεται είτε στα ατομικά, είτε στα μοριακά ιόντα. Η βάση δεδομένων στη παρούσα εργασία εμπλουτίστηκε με τη χρήση υπάρχουσας βιβλιογραφίας για την διεξαγωγή ποιοτικών αναλύσεων με μεγαλύτερη πληρότητα και ακρίβεια.

Για την τον ακριβή προσδιορισμό της κορυφής ή των κορυφών που απαρτίζουν την κάθε κορυφή - καμπύλη του φάσματος μάζας, κρίθηκε αναγκαίο ο καθορισμός τους μέσω ταύτιση πρότυπων κορυφών κανονικής - γκαουσιανής κατανομής, των οποίων το ύψος και το πλάτος θα καθορίζεται από τον χρήστη. Η τεχνική αυτή ονομάζεται deconvolution και αποτελεί ένα από τα σημαντικά εργαλεία του προγράμματος ανάλυσης φασμάτων spaceTOF. Με τη τεχνική αυτή μας δίνεται η δυνατότητα αντιστοιχίας της κάθε καμπύλης στην ακριβή μάζα που αντιστοιχεί. Επίσης αποκτάμε μια πιο καθαρή εικόνα για την πιθανότητα ύπαρξης τυχόν αλληλοεπικαλύψεων που πιθανόν οφείλεται λόγω της ανίχνευσης μοριακών ή/και ατομικών ιοντικών εκπομπών παρόμοιας μάζας. Χρήσιμο κριτήριο, για την αποφυγή αστοχιών κατά τον προσδιορισμό των κορυφών, εξαιτίας των πιθανόν διαφορετικών συνδυασμών που μπορεί να

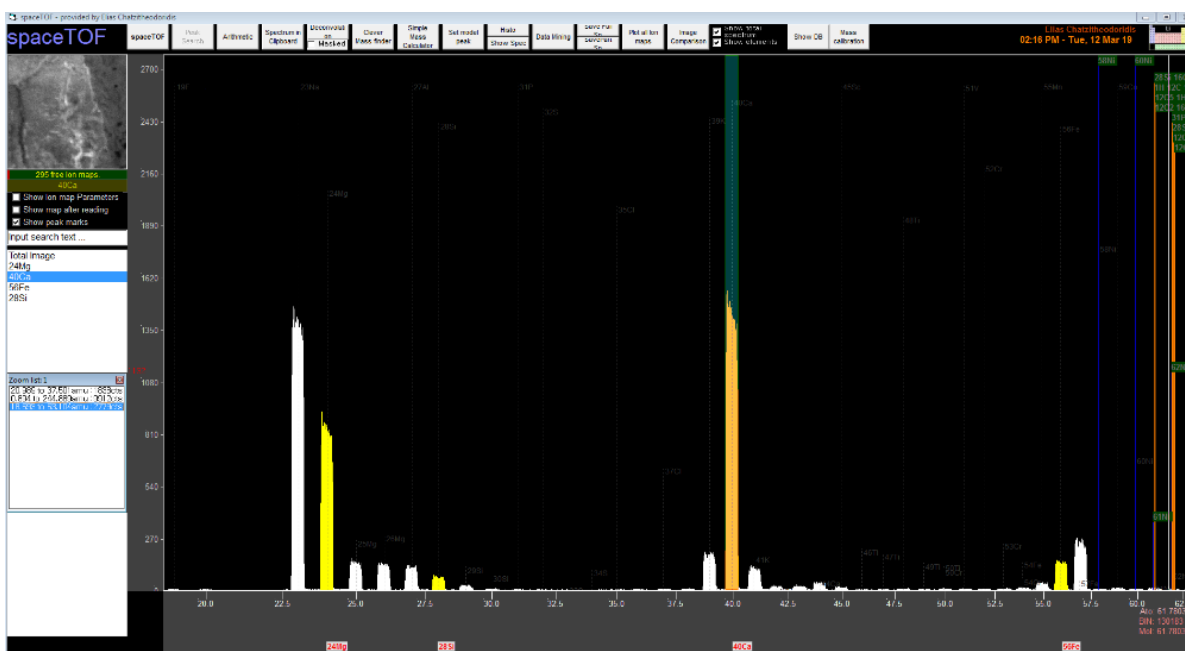
υπάρχουν, αποτέλεσμα η τήρηση παραπλήσιων αναλογικών του πλήρους πλάτους στο μισό μέγιστο (FWHM). Η ομοιότητα της αναλογίας αυτή βέβαια αφορά τις κορυφές εκείνες που βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους. Στην εικόνα 43 παρουσιάζεται η διαδικασία του deconvolution όπως αυτή εφαρμόστηκε στη παρούσα μελέτη.



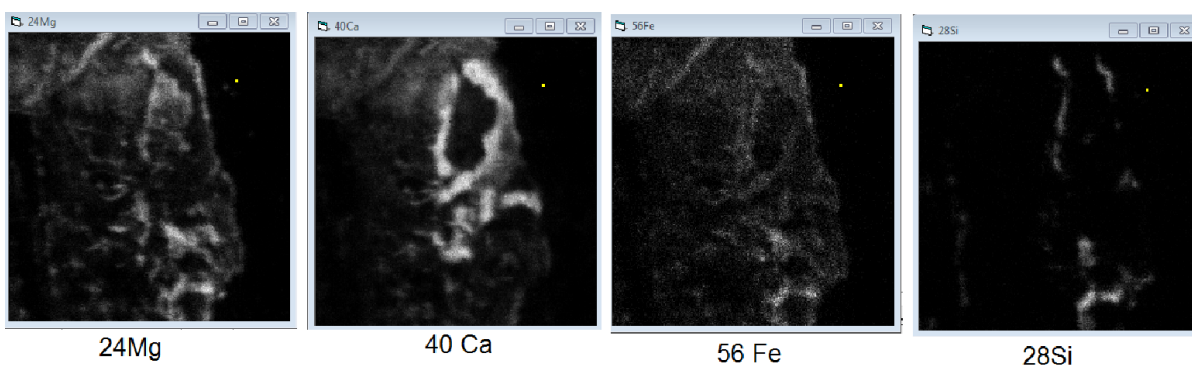
Εικόνα 44 : Διαδικασία deconvolution τριών βημάτων φάσματος μάζας Allan Hills 84001.

Η δημιουργία ιοντικών χαρτών αποτελούν επίσης ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο που

διαθέτει το λογισμικό πρόγραμμα spaceTOF, με το οποίο δίνεται η δυνατότητα στον χρήστη να αποκτήσει εικόνα για τις κατανομές των ατομικών και μοριακών ιόντων. Επίσης με την χρήση είτε ψευδοχρωμάτων, είτε διαβαθμίσεων του γκρι μπορούμε να καθορίσουμε την περιεκτικότητα που εμφανίζονται τα ιόντα για τη κάθε περιοχή. Στις παρακάτω δύο εικόνες παρουσιάζεται η διαδικασία επιλογής των κορυφών που απεικονίζουν τα ατομικά ιόντα του μαγνησίου, του ασβεστίου, του σιδήρου και του πυριτίου, με αντίστοιχες εικόνες των ιοντικών κατανομών και των περιεκτικότητων τους.



Εικόνα 45 : Διαδικασία επιλογής κορυφών για την εξαγωγή ιοντικών χαρτών.



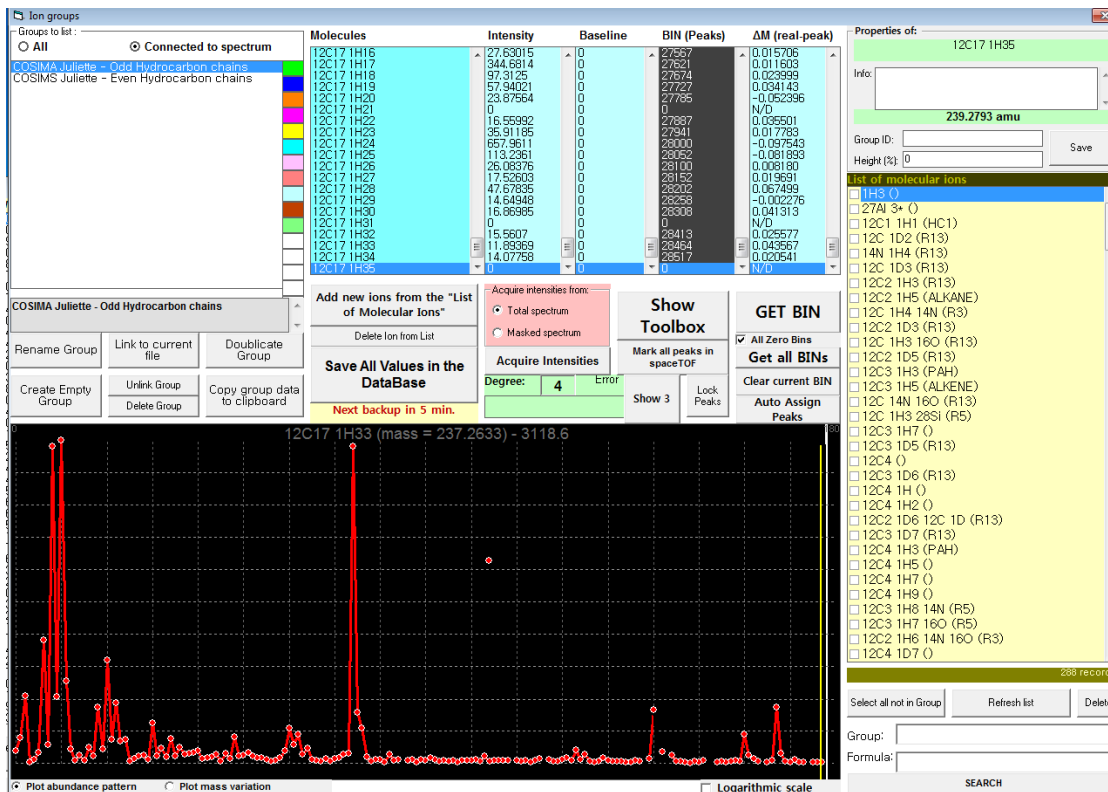
Εικόνα 46 : Ιοντικοί χάρτες με χρήση διαβαθμίσεων του γκρι, για τα ατομικά ιόντα των σταθερών ισοτόπων του μαγνησίου ^{24}Mg , του ασβεστίου ^{40}Ca , του σιδήρου ^{56}Fe και του πυριτίου ^{28}Si .

Η λειτουργία « clever mass finder » μας δίνει την υπολογιστική δυνατότητα συνδυασμού

των ατομικών και μοριακών μαζών που εμπεριέχεται στη βάση δεδομένων με σκοπό τον προσδιορισμό της επιθυμητής μάζας που εμείς θέλουμε.

Με την αυτοματοποιημένη λειτουργία του λογισμικού προγράμματος spaceTOF, η κάθε κορυφή που έχουμε ορίσει σαρώνεται και χαρακτηρίζεται από πιθανά ατομικά ή μοριακά ιόντα που σχετίζονται με τις μάζες της περιοχής αυτής. Στην συνέχεια, αφού γίνει η επιλογή των πιθανών ιόντων που χαρακτηρίζουν την κάθε κορυφή, λαμβάνοντας υπόψιν τη προέλευση και τη χημεία του δείγματος που μελετάτε, αποθηκεύονται στη βάση δεδομένων.

Η ταυτοποίηση των μοριακών ενώσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσα από παρατηρήσεις των παρόμοιων μεταξύ τους πολυατομικών θραυσμάτων. Στην παρούσα εργασία η χρήση του εργαλείου ομαδοποίηση παρόμοιων μοριακών ιόντων μας βοήθησε στο να εξετάσουμε την πιθανή ύπαρξη τέτοιων μοριακών ενώσεων, οι οποίες εκδηλώνονται μέσω χαρακτηριστικών συναθροίσεων μοριακών θραυσμάτων όπου την απαρτίζουν. Η ομαδοποίηση μοριακών ιόντων αποθηκεύεται σε μια βάση δεδομένων προκυμμένου να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά για την άμεση και εύκολη ταυτοποίηση όμοιων χημικά φάσεων καθώς και σύγκριση αυτών στο κάθε διαφορετικό δείγμα που θέλουμε να εξετάσουμε.



Εικόνα 47 : Χρήση βάσης δεδομένων για την απεικόνιση μοτίβων.

8. Ανάλυσης των ληφθέντων φασμάτων μάζας από το φασματογράφο μάζας COSIMA

Η ανάλυση και η μελέτη ληφθέντων φασμάτων μάζας TOF - SIMS αποτελεί μια υψηλής δυσκολίας εργασία λόγω των πολυπληθών κορυφών που αναπαρίστανται, εκ των οποίων οι περισσότερες προέρχονται από την συμβολή, παρόμοιας μάζας, ιοντικών παρεμβολών. Επίσης η αποκλίσεις οι οποίες προέρχονται από σφάλματα του οργάνου μας οδηγούν σε περεταίρω δυσκολία ως προς την ερμηνεία τους. Για τον λόγο αυτό η χρήση του λογισμικού προγράμματος spaceTOF κρίθηκε αναγκαία για την επεξεργασία των ληφθέντων φασμάτων μάζας ακολουθώντας μια σειρά βημάτων.

Αρχικά πραγματοποιήσαμε βαθμονόμηση του οριζόντιου άξονα των φασμάτων μάζας προκυμμένου να επέλθει η σωστή αντιστοιχία των κορυφών στις πραγματικές μάζες που ανήκουν. Στη συνέχεια επιλέχθηκαν οι κορυφές οι οποίες διακρίνονταν άμεσα από το φάσμα μάζας και αποθηκεύονταν στην λίστα κορυφών. Με το εργαλείο «deconvolution» εφαρμόσαμε «γκαουσιανές» καμπύλες για κάθε επιλεγμένη κορυφή με συνέπεια τον ακριβή αναπροσδιορισμό της κάθε κορυφής καθώς και την ανάδειξη επιπλέον κορυφών οι οποίες αποθηκεύονταν, εμπλουτίζοντας έτσι την λίστα κορυφών. Τέλος μέσα από την βάση δεδομένων πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση της κάθε κορυφής ξεχωριστά προκυμμένου να επέλθει ο ποιοτικός χαρακτηρισμός της επιφάνειας του δείγματος στο οποίο αναφέρεται το φάσμα μάζας.

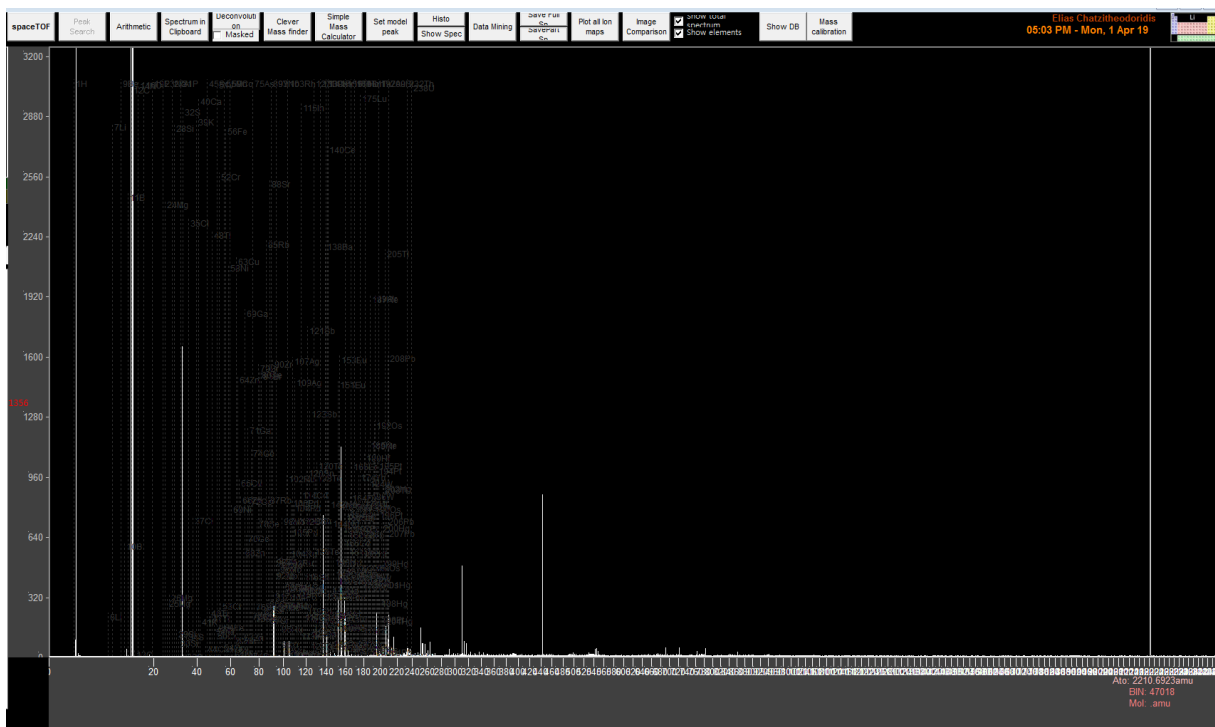
Για την δημιουργία χημικών υπογραφών, στην προκυμμένη περίπτωση υδρογονανθράκων, πραγματοποιήθηκε η ομαδοποίησή των κορυφών τους με ζυγό και μονό αριθμό ατόμων άνθρακα :

- Υδρογονάνθρακες με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα C_{2n} , $n=1, 2, 3, \dots$
- Υδρογονάνθρακες με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα C_{2n+1} , $n=0, 1, 2, 3, \dots$

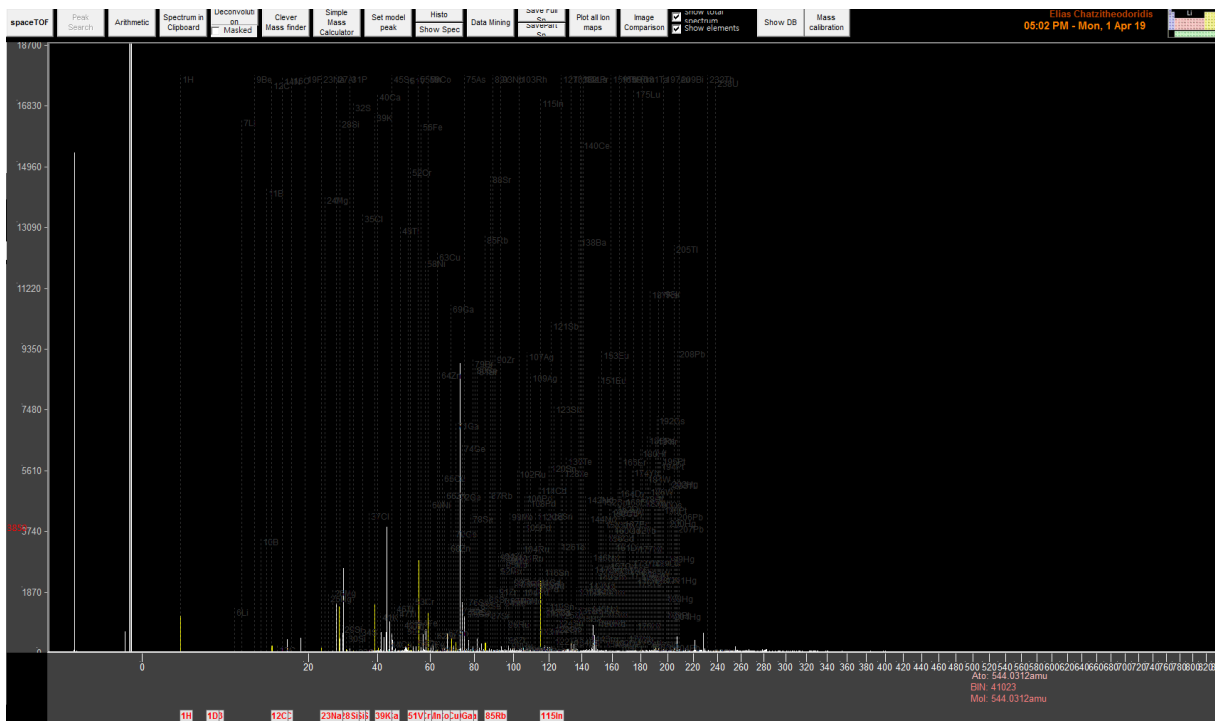
Για την ακριβή και σωστή ταυτοποίηση των υδρογονανθράκων χρειάστηκε να προηγηθεί η ξεχωριστή μοριακή βαθμονόμησή τους. Στη συνέχεια οι ομάδες των υδρογονανθράκων αναπαραστάθηκαν σε ένα διάγραμμα όπου εξετάστηκαν και μελετήθηκαν οι κατανομές των ιοντικών συναθροίσεών τους. Επίσης πραγματοποιήθηκε σύγκριση των εξαχθέντων μοτίβων μεταξύ των δειγμάτων.

8.1. Αποτελέσματα επεξεργασίας φασμάτων μάζας spaceTOF από τον κόκκο Juliette

Η ανάλυση αφορά τον κόκκο Juliette που απελευθερώθηκε από τον κομήτη 67P / CHURYUMOV – GERASIMENKO και μετρήθηκε από τον φασματογράφο μάζας COSIMA. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται τα ληφθέντα φάσματα μάζας του δείγματος και του υποβάθρου του, δηλαδή του στόχου στην οποία είχε αποτεθεί ο κόκκος προκειμένου να αναλυθεί. Για την βαθμονόμηση των φασμάτων μάζας χρησιμοποιήθηκαν δύο ατομικά ιόντα με το υδρογόνο να γίνεται ευδιάκριτο στη χαμηλή περιοχή μάζων και το ίνδιο ($^{115}\text{In}^+$) το οποίο αποτελεί την πρωτογενή δέσμη με την οποία πραγματοποιήθηκε η ανάλυση του δείγματος.

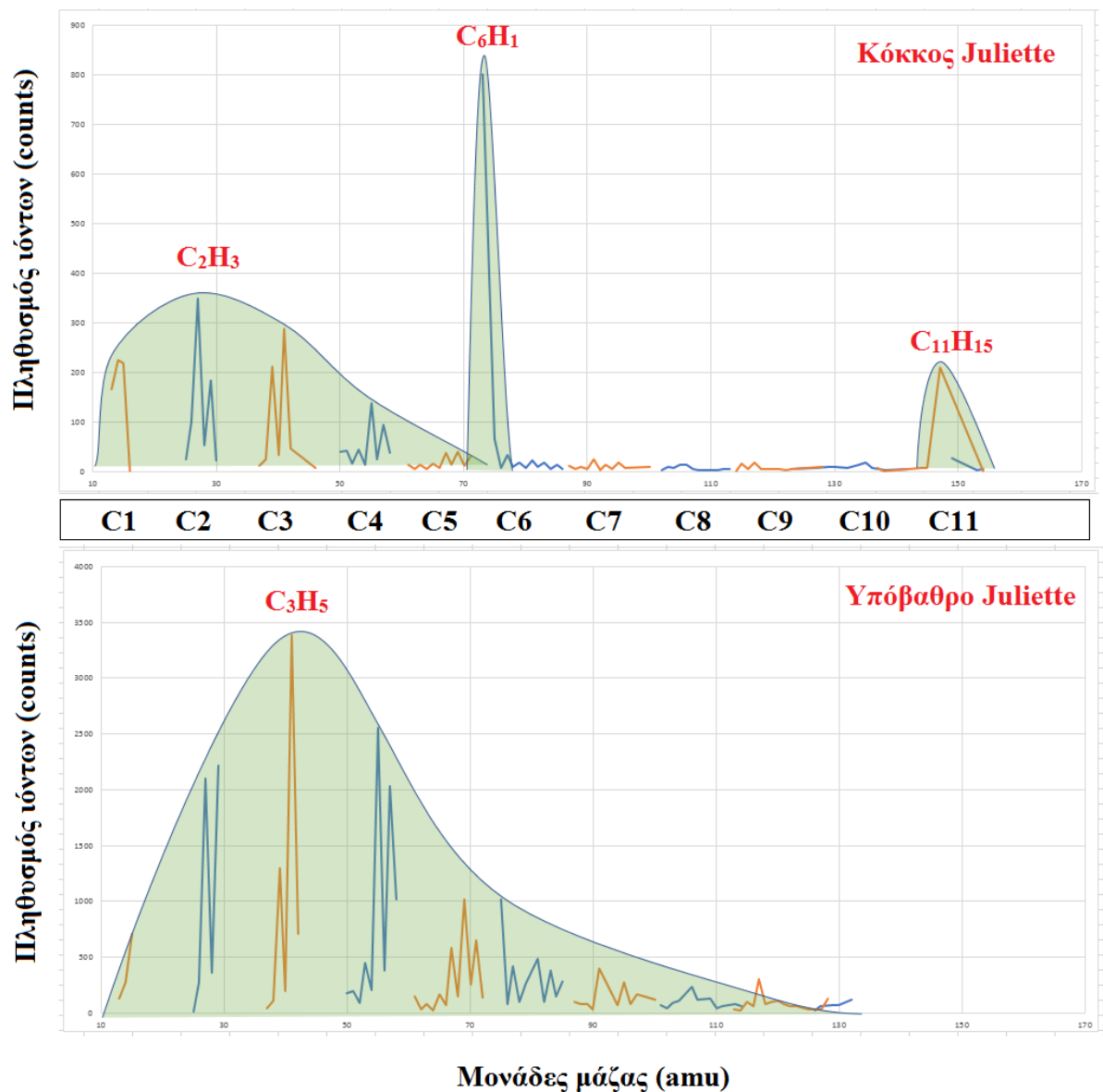


Εικόνα 48 : Φάσμα μάζας του αναλυθέν δείγματος Juliette.



Εικόνα 49 : Φάσμα μάζας του αναλυθέν υποβάθρου που αφορά το δείγμα Juliette.

Με την ομαδοποίηση των υδρογονανθράκων δημιουργήθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα κατανομών που αφορούν τις οργανικές συναθροίσεις του κόκκου Juliette και του υποβάθρου του, με τις μπλε κορυφές να αναφέρονται στους υδρογονάνθρακες με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα και με πορτοκαλί στους υδρογονάνθρακες με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα.

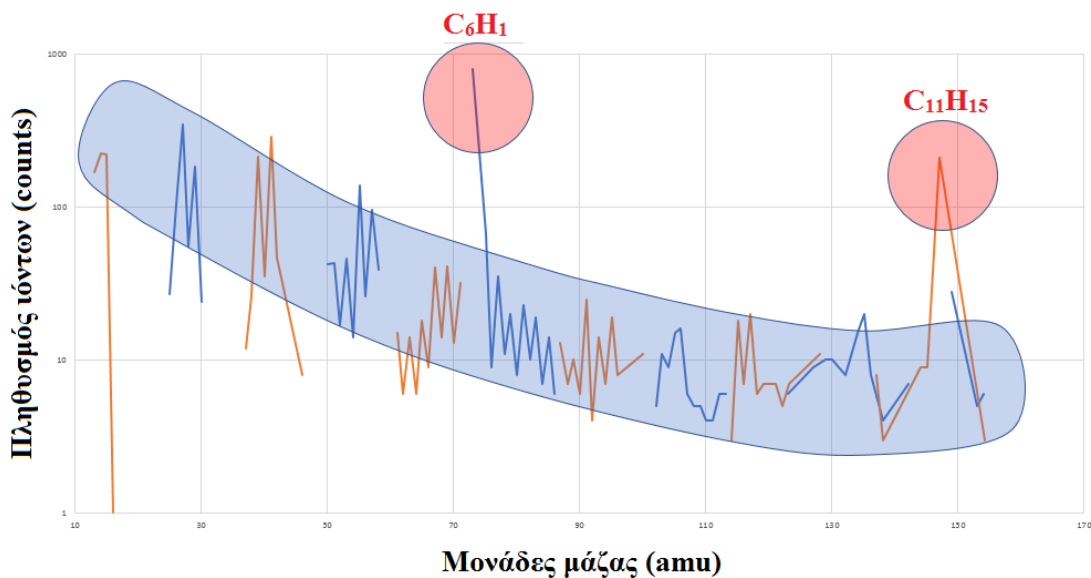


Εικόνα 50 : Μοριακές κατανομές υδρογονανθράκων του δείγματος Juliette και του υποβάθρου του.

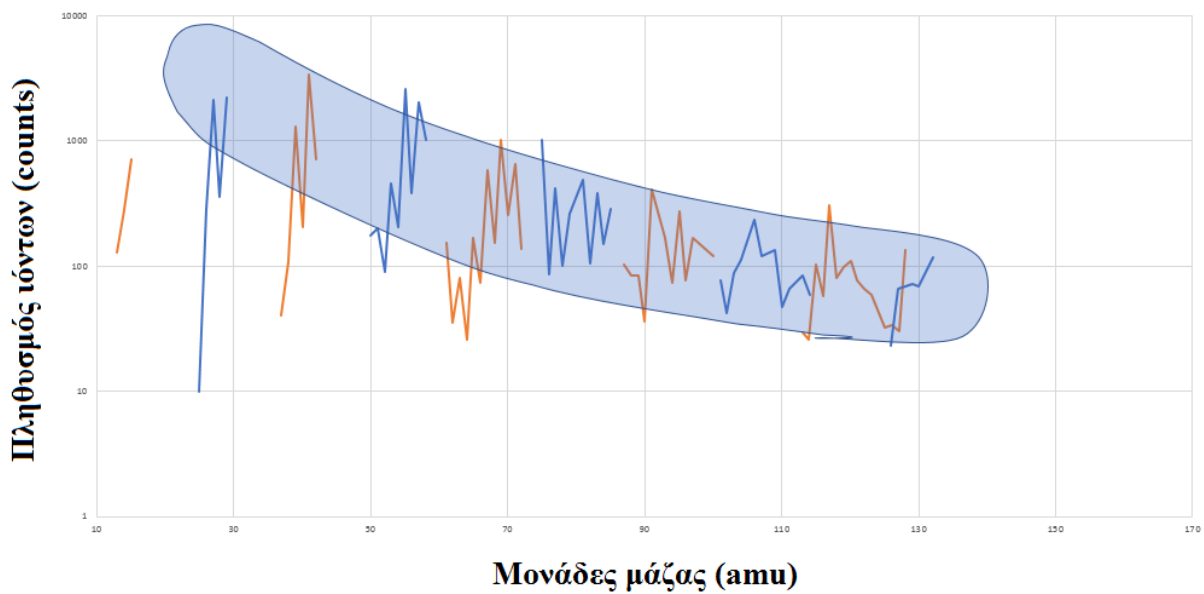
Το πρώτο διάγραμμα το οποίο αναφέρεται στο κόκκο Juliette παρουσιάζει μαζί τις κατανομές των ιοντικών θραυσμάτων κυκλικών υδρογονανθράκων. Χαρακτηριστικά όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα παρουσιάζονται τρεις κατανομές υδρογονανθράκων, μία ευρεία κατανομή με χαρακτηριστική κορυφή τον υδρογονάνθρακα C_2H_3 και δύο στενές κατανομές με χαρακτηριστικές κορυφές τον C_6H_1 και τον $C_{11}H_{15}/C_{12}H_5$. Από την άλλη στο υπόβαθρο του κόκκου Juliette παρουσιάζεται μία ευρεία κατανομή υδρογονανθράκων με χαρακτηριστική κορυφή τον C_3H_5 .

Οι ευρείες κατανομές μεταξύ του κόκκου και του υποβάθρου πιθανότατα δεν έχουν γενετική σχέση επειδή οι κορυφές των κατανομών αντιστοιχούν σε διαφορετικά θραύσματα υδρογονανθράκων. Η κορυφή C_6H_1 πιθανότατα αντιστοιχεί σε θραύσμα του κυκλικού υδρογονάνθρακα του Βενζολίου (C_6H_6 - Benzene), τυπικός υδρογονάνθρακας από τον οποίο μπορεί να γίνει η σύνθεση υδρογονανθράκων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Οι κορυφές $C_{11}H_{15}/C_{12}H_5$ ίσως αποτελούν θραύσματα ανώτερων υδρογονανθράκων που δεν ερμηνεύονται με τα διαθέσιμα στοιχεία. Επίσης παρατηρήθηκαν κορυφές πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (τυπική επιμόλυνση η οποία προέρχεται πιθανόν από μια συγκολλητικής ύλης που εξαχνώθηκε) ωστόσο δεν αναλύεται στη παρούσα εργασία καθώς η έρευνα επικεντρώνεται στους υδρογονάνθρακες. Οι ευρείες κατανομές με κέντρα τις κορυφές C_2H_3 και C_3H_5 αποτελούν ένα σύνολο ιοντικών θραυσμάτων τα οποία ανήκουν στην ομάδα του βινυλίου και κυκλοπροπυλίου, γνωστά πλαστικά, οπότε πιθανότατα αποτελούν επιμολύνσεις γήινης προέλευσης. Όσο αφορά το βενζόλιο έχει παρατηρηθεί να υπάρχει σε πρωτοπλανητικά συστήματα πολύ παλαιών αστεριών, όπως για παράδειγμα το CRL618, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως ένας ερυθρός γίγαντας. [76]

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι λογαριθμικές προβολές των κατανομών του κόκκου και του υποβάθρου του, οι οποίες μας υποδεικνύουν τυχόν ανωμαλίες που μπορεί να παρουσιάζονται στο δείγμα μας παρατηρώντας τις διακριτές τιμές οι οποίες μπορεί να βρίσκονται εκτός μιας σκιαγραφημένης καμπύλης υποβάθρου,



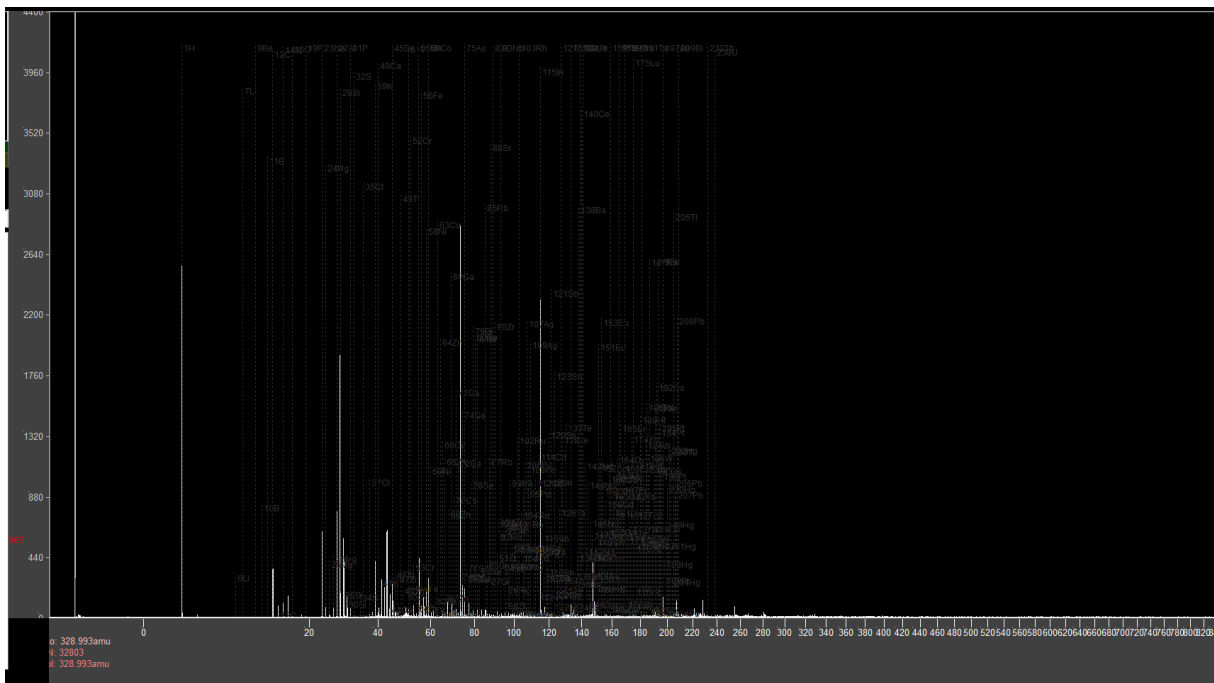
Εικόνα 51 : Λογαριθμική προβολή των κατανομών των υδρογονανθράκων του δείγματος Juliette.



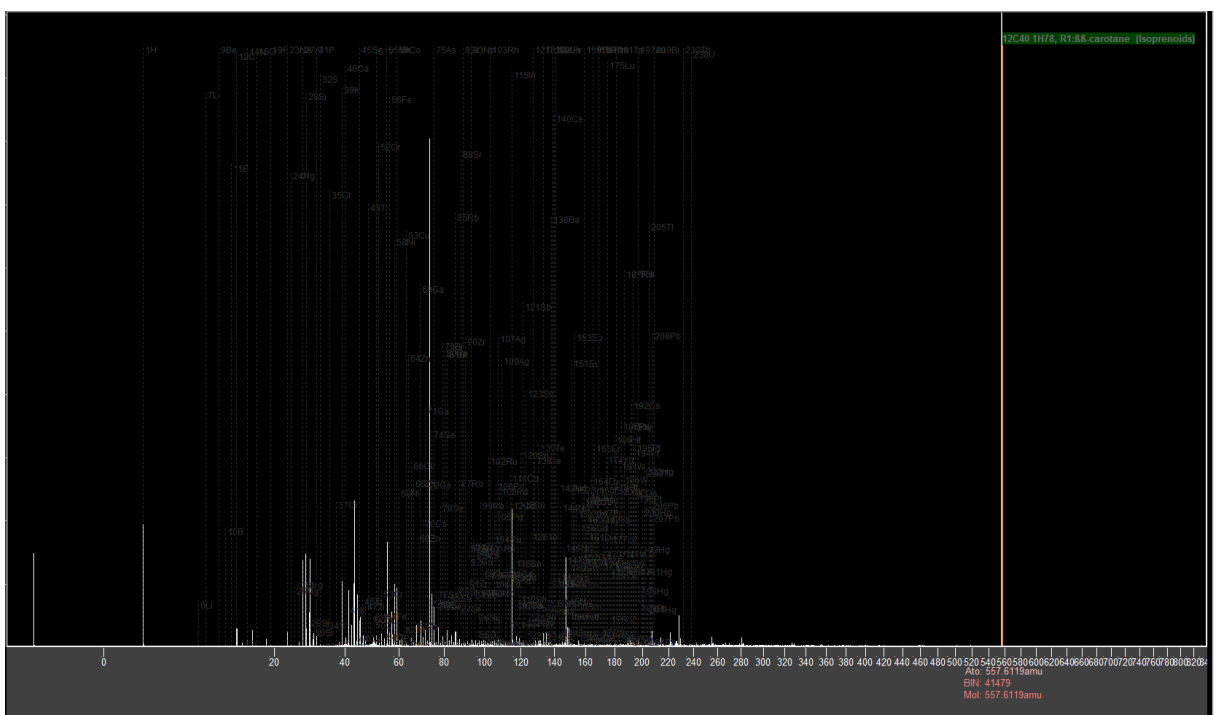
Εικόνα 52 : Λογαριθμική προβολή των κατανομών των υδρογονανθράκων του υποβάθρου που αφορά το δείγμα Juliette.

8.2. Αποτελέσματα επεξεργασίας φασμάτων μάζας spaceTOF από τον κόκκο Bonin

Ο κόκκος Bonin προέρχεται επίσης από την εκλειώμενη σκόνη του κομήτη 67P / CHURYUMOV – GERASIMENKO όπου αναλύθηκε από τον φασματογράφο μάζας COSIMA. Όπως βλέπουμε στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα ληφθέντα φάσματα μάζας του δείγματος καθώς και του υποβάθρου που επικαθόταν ο κόκκος κατά την διάρκεια της ανάλυσής του. Η βαθμονόμηση των φασμάτων μάζας ήταν η ίδια και αφορούσε την χρήση δύο ατομικών ιόντων, του υδρογόνου το οποίο αναφέρεται στις χαμηλές τιμές μάζας και του ινδίου ($^{115}\text{In}^+$) το οποίο αποτελεί την πρωτογενή δέσμη με την οποία πραγματοποιήθηκε η ανάλυση.



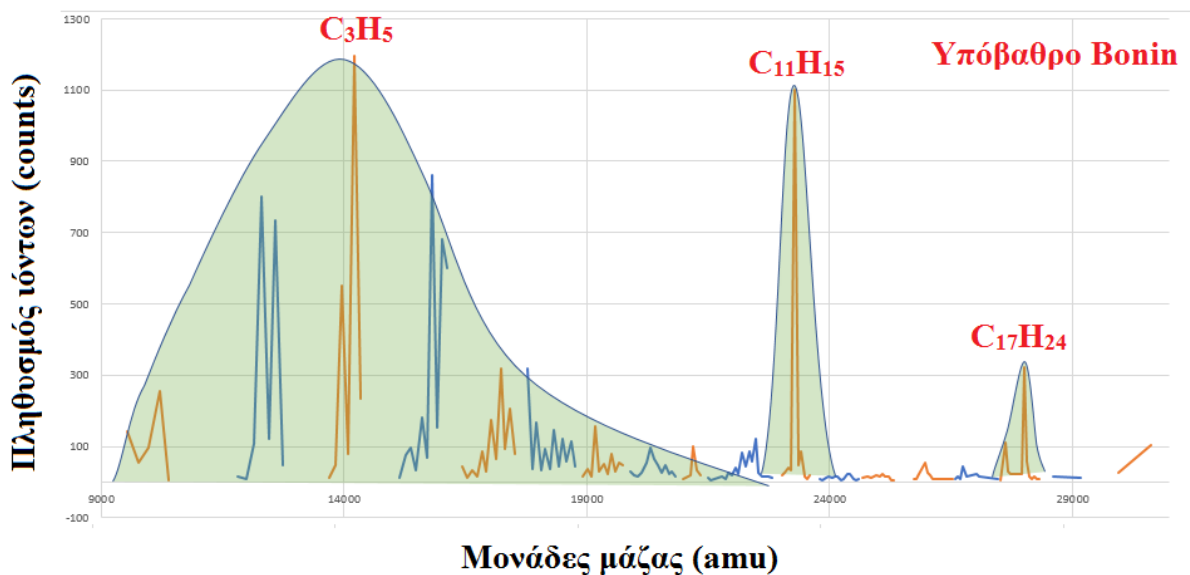
Εικόνα 53 : Φάσμα μάζας του αναλυθέν δείγματος Bonin.



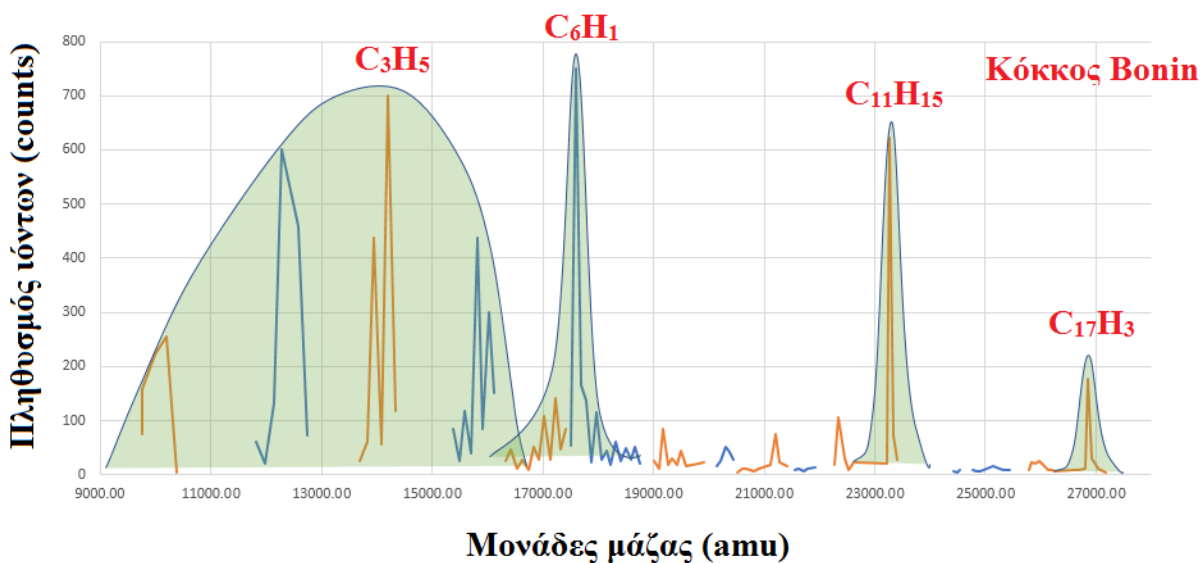
Εικόνα 54 : Φάσμα μάζας του αναλυθέν υποβάθρου που αφορά το δείγμα Bonin.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε με όμοιο τρόπο η ομαδοποίηση των υδρογονανθράκων

προκυμένου να μελετηθούν οι κατανομές των οργανικών συνανθροίσεων του κόκκου Bonin και να γίνουν οι αντίστοιχες συγκρίσεις των μοτίβων αυτών μεταξύ των δύο διαφορετικών κόκκων. Με τις μπλε κορυφές αναπαριστώνται οι υδρογονάνθρακες με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα και με πορτοκαλί οι υδρογονάνθρακες με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα.



Εικόνα 55 : Μοριακές κατανομές υδρογονανθράκων του υποβάθρου του δείγματος Bonin.



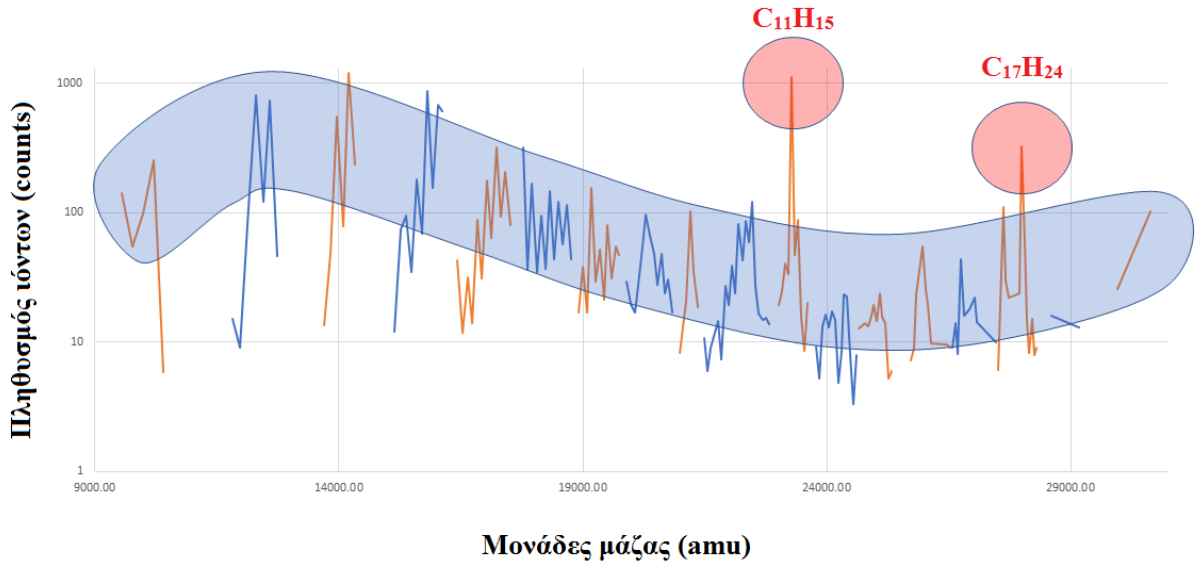
Εικόνα 56 : Μοριακές κατανομές υδρογονανθράκων του δείγματος Bonin.

Στο παραπάνω διάγραμμα το οποίο αναφέρεται στον κόκκο Bonin παρουσιάζει επίσης

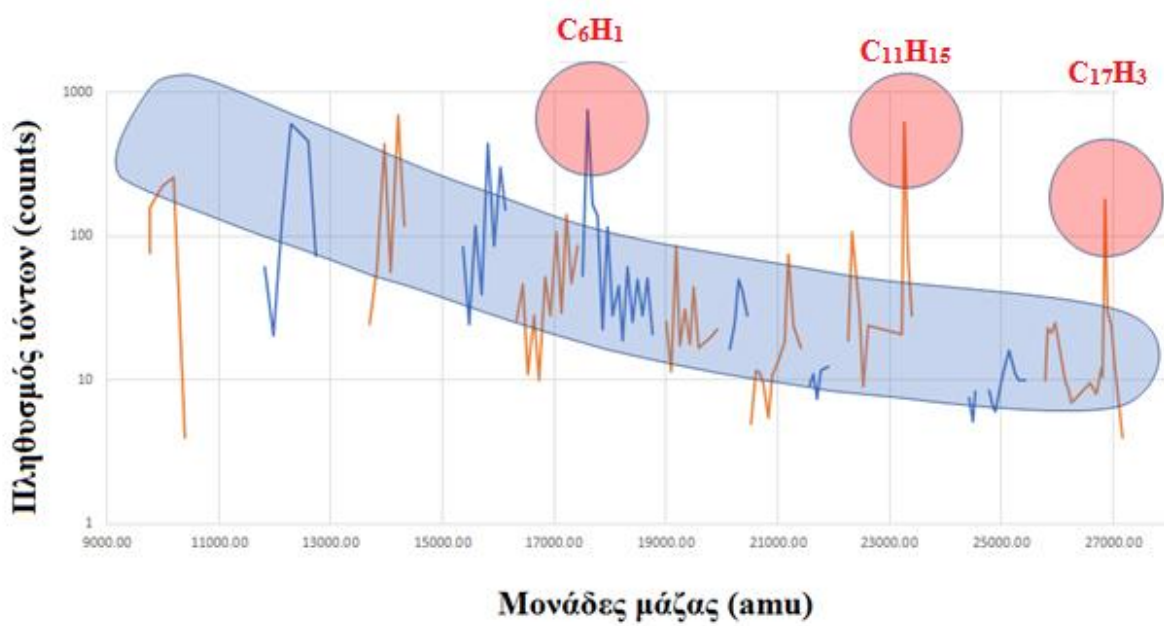
τις κατανομές των ιοντικών θραυσμάτων κυκλικών υδρογονανθράκων. Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα χαρακτηριστικά παρουσιάζονται τέσσερις κατανομές υδρογονανθράκων, μία ευρεία κατανομή με κύρια κορυφή τον υδρογονάνθρακα C_3H_5 , και τρεις στενές κατανομές με χαρακτηριστικές κορυφές τον C_6H_1 , $C_{11}H_{15}$ και $C_{17}H_3$. Στο διάγραμμα του υποβάθρου του κόκκου Bonin παρουσιάζονται τρεις κατανομές υδρογονανθράκων, μία ευρεία κατανομή με κορυφή τον υδρογονάνθρακα C_3H_5 και δύο στενές κατανομές με κορυφές $C_{11}H_{15}$ και $C_{17}H_{24}$.

Μεταξύ του κόκκου και του υποβάθρου του διακρίνονται οι ευρείες κατανομές οι οποίες έχουν και στις δύο περιπτώσεις τον υδρογονάνθρακα C_3H_5 ο οποίος ανήκει όπως προαναφέραμε και από το δείγμα Juliette στην ομάδα του κυκλοπροπυλίου και ερμηνεύεται ως πιθανή επιμόλυνση γήινης προέλευσης. Η διαφορά μεταξύ των ευρειών κατανομών που παρατηρείτε αφορά την κατανομή των θραυσμάτων υδρογονάνθρακα. Επίσης παρατηρείτε και στις δύο αναλύσει η εμφάνιση μιας στενής κατανομής με χαρακτηριστική κορυφή τον υδρογονάνθρακα $C_{11}H_{15}$ ο οποίος αποτελεί θραύσμα μεγαλύτερων οργανικών. Στο δείγμα Bonin παρουσιάζεται η στενή κορυφή υψηλής έντασης η οποία αντιστοιχεί στον υδρογονάνθρακα C_6H_1 , και πιθανότατα αποτελούν θραύσματα που προέρχονται από την οργανική ουσία Βενζόλιο (C_6H_6 - Benzene). Οι στενές κατανομές με κορυφές τον $C_{17}H_{24}$ που αφορά το υπόβαθρο και τον $C_{17}H_3$ του δείγματος αποτελούν πιθανόν θραύσματα οργανικών μεγαλύτερης μάζας και δεν ερμηνεύονται με τα παρόντα στοιχεία.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι λογαριθμικές προβολές των κατανομών του υποβάθρου και του κόκκου Bonin, οι οποίες μας υποδεικνύουν τυχόν ανωμαλίες που μπορεί να παρουσιάζονται στο δείγμα μας παρατηρώντας τις διακριτές τιμές οι οποίες μπορεί να βρίσκονται εκτός μιας σκιαγραφημένης καμπύλης υποβάθρου,



Εικόνα 57 : Λογαριθμική προβολή των κατανομών των υδρογονανθράκων του υποβάθρου που αφορά το δείγμα Bonin.



Εικόνα 58 : Λογαριθμική προβολή των κατανομών των υδρογονανθράκων του υποβάθρου που αφορά το δείγμα Bonin.

9. Συμπεράσματα

Μεταξύ και των δύο δειγμάτων Juliette και Bonin καθώς και των υποβάθρων τους, τα εξαχθέντα μοτίβα υδρογονανθράκων ήταν πανομοιότυπα καθώς παρουσιάστηκαν οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές με τις αντίστοιχες κατανομές των θραυσμάτων τους. Η πιθανή ύπαρξη του βενζολίου επιβεβαιώθηκε και στα δύο δείγματα, γεγονός που ενισχύει την πιθανή εκδήλωσή του μέσα από τα ιόντων θραύσματα υδρογονανθράκων C_6H_1 . Επίσης μεταξύ των υποβάθρων των δύο δειγμάτων παρατηρήθηκε εξίσου η ύπαρξη ευρειών κατανομών του υδρογονάνθρακα C_3H_5 πιθανής κοινής επιμόλυνσης..

Ως προς τα γενικά συμπεράσματα που αφορούν τις παρούσες αναλύσεις είναι τα εξής :

- Τα διαγράμματα κατανομών των ομαδοποιημένων υδρογονανθράκων παρουσιάζουν διακριτά μοτίβα.
- Τα μοτίβα των ζυγών υδρογονανθράκων συνδυάζονται άμεσα με αυτά των μονών με αποτέλεσμα την δημιουργία κατανομών τύπου skewed Gaussian.
- Ένα διάγραμμα μπορεί να περιέχει μία ή περισσότερες τέτοιες κατανομές.
- Κάθε κατανομή ερμηνεύεται σαν ένας πληθυσμός θραυσμάτων υδρογονανθράκων που έχουν κοινή προέλευση ή φυσική δημιουργία.
- Η λογαριθμική προβολή φαίνεται να αναδεικνύει τις ανώμαλες τιμές ενός δείγματος με διακριτές τιμές που πέφτουν εκτός μιας καμπύλης υποβάθρου.

Κατά την περάτωση της εργασίας αυτής πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθε εργασίες:

- Διερευνήθηκε ο πιο αποτελεσματικός τρόπος βαθμονόμησης των φασμάτων μάζας προκυμμένου να πραγματοποιείτε μελλοντικά η ερμηνεία αντίστοιχων φασμάτων με μεγαλύτερη ακρίβεια και ταχύτητα.
- Κατά την διάρκεια διερεύνησης των συστηματικών μοτίβων θραυσμάτων υδρογονανθράκων αναπτύχθηκε η βάση δεδομένων του λογισμικού προγράμματος spaceTOF με τις αντίστοιχες εξαχθέντες χημικές υπογραφές.
- Με την εφαρμογή των μεθοδολογιών που αφορούν την χρήση μοτίβων ιοντικών θραυσμάτων υδρογονανθράκων ενισχύθηκε η χρήση των χημικών υπογραφών για την παρατήρηση πιθανών μολύνσεων στα αναλυθέντα δείγματα της κομητειακής

σκόνης, όπως επίσης και της γενικότερης χημείας από που μπορεί να προέρχονται τα θραύσμα αυτά.

10. Βιβλιογραφία

1. <http://sci.esa.int/rosetta/>.
2. M.G.G.T. Taylor (1), N. Altobelli (2), B. J. Buratti (3), M. Choukroun (3) , USA, (1) ESA/ESTEC, Noordwijk, Netherlands, (2) ESA/ESAC Villanueva de al Canada, Spain, (3) JPL/California Institute of Technology, Pasadena, *The Rosetta mission orbiter Science overview – the comet phase*.
3. S. Mottola, S. Lowry, C. Snodgrass, P. L. Lamy, I. Toth, A. Ro źek, H. Sierks, M. F. A’Hearn, F. Angrilli, C. Barbieri, M. A. Barucci, J.-L. Bertaux, G. Cremonese, V. Da Deppo, B. Davidsson, M. De Cecco, S. Debei, S. Fornasier, M. Fulle, O. Groussin, P. Gutiérrez, S. F. Hviid, W. Ip, L. Jorda, H. U. Keller, J. Knollenberg, D. Koschny, R. Kramm, E. Kührt, M. Küppers, L. Lara, M. Lazzarin, J. J. Lopez Moreno, F. Marzari, H. Michalik, G. Naletto, H. Rickman, R. Rodrigo, L. Sabau, N. Thomas, K.-P. Wenzel, J. Agarwa, I. Bertini, F. Ferri, C. Güttler, S. Magrin, N. Oklay, C. Tubiana, J.-B. Vincent³, (2014), *The rotation state of 67P/Churyumov-Gerasimenko from approach to observations with the OSIRIS cameras on Rosetta.*, *Astronomy & Astrophysics*, 569, L2.
4. C. Tubiana, C. Snodgrass, I. Bertini, S. Mottola, J.-B. Vincent, L. Lara, S. Fornasier, J. Knollenberg, N. Thomas, M. Fulle, J. Agarwal, D. Bodewits, F. Ferri, C. Güttler, P. J. Gutierrez, F. La Forgia, S. Lowry, S. Magrin, N. Oklay, M. Pajola, R. Rodrigo, H. Sierks, M. F. A’Hearn, F. Angrilli, C. Barbieri, M. A. Barucci, J.-L. Bertaux, G. Cremonese, V. Da Deppo, B. Davidsson, M. De Cecco, S. Debei, O. Groussin, S. F. Hviid, W. Ip, L. Jorda, H. U. Keller, D. Koschny, R. Kramm, E. Kührt, M. Küppers, M. Lazzarin, P. L. Lamy, J. J. Lopez Moreno, F. Marzari, H. Michalik, G. Naletto, H. Rickman, L. Sabau, K.-P. Wenzel, (2014), *67P/Churyumov-Gerasimenko: Activity between March and June 2014 as observed from Rosetta/OSIRIS*, *Astronomy & Astrophysics*, 573, A62.
5. Colin Snodgrass, Emmanuel Jehin, Jean Manfroid, Cyrielle Opitom, Alan Fitzsimmons, Gian Paolo Tozzi, Sara Faggi, Bin Yang, Matthew M. Knight, Blair C. Conn, Tim Lister, Olivier Hainaut, D. M. Bramich, Stephen C. Lowry, Agata Rozek, Cecilia Tubiana, Aurélie Guilbert-Lepoutre, (2016), *Distance activity of 67P/Churyumov-Gerasimenko in 2014: Ground-based results during the Rosetta pre-landing Phase*, *Astronomy & Astrophysics*, 588, A80.

6. F. Moreno, C. Snodgrass, O. Hainaut, C. Tubiana, H. Sierks, C. Barbieri, P. L. Lamy, R. Rodrigo, D. Koschny, H. Rickman, H. U. Keller, J. Agarwa, M. F. A'Hearn, M. A. Barucci, J.-L. Bertaux, I. Bertini, S. Besse, D. Bodewits, G. Cremonese, V. Da Deppo, B. Davidsson, S. Debei, M. De Cecco, F. Ferri, S. Fornasier, M. Fulle, O. Groussin, P. J. Gutiérrez, P. Gutiérrez-Marques, C. Güttler, S. F. Hviid, W.-H. Ip, L. Jorda, J. Knollenberg, G. Kovacs, J.-R. Kramm, E. Kührt, M. Küppers, L. M. Lara, M. Lazzarin, J. J. López-Moreno, F. Marzari, S. Mottola, G. Naletto, N. Oklay, M. Pajola, N. Thomas, J. B. Vincent, V. Della Corte, A. Fitzsimmons, S. Faggi, E. Jehin, C. Opitom, G.-P. Tozzi, (2016), *The dust environment of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta OSIRIS and VLT observations in the 4.5 to 2.9 AU heliocentric distance range inbound*, *Astronomy & Astrophysics*, A155, 587.
7. B. Zaprudin, H. J. Lehto, K. Nilsson, T. Pursimo, A. Somero, C. Snodgrass, R. Schulz, (2015), *Optical observations of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko with the Nordic Optical Telescope*, *Astronomy & Astrophysics*, 583, A10.
8. H. U. Keller, S. Mottola, Y. Skorov, L. Jorda, (2015), *The changing rotation period of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko controlled by its activity*, *Astronomy & Astrophysics*, 579, L5.
9. Monica M. Grady, Ian P. Wright, Cécile Engrand, Sandra Siljeström, (2018), *The Rosetta Mission and the Chemistry of Organic Species in Comet 67P/Churyumov – Gerasimenko*, *Elements*
10. S. Fornasier, P. H. Hasselmann, M.A. Barucci, C. Feller, S. Besse, C. Leyrat, L. Lara, P. J. Gutierrez, N. Oklay, C. Tubiana, F. Scholten, H. Sierks, C. Barbieri, P. L. Lamy, R. Rodrigo, D. Koschny, H. Rickman, H. U. Keller, J. Agarwal, M. F. A'Hearn, J.-L. Bertaux, I. Bertini, G. Cremonese, V. Da Deppo, B. Davidsson, S. Debei, M. De Cecco, M. Fulle, O. Groussin, C. Güttler, S. F. Hviid, W. Ip, L. Jorda, J. Knollenberg, G. Kovacs, R. Kramm, E. Kührt, M. Küppers, F. La Forgia, M. Lazzarin, J. J. Lopez Moreno, F. Marzari, K.-D. Matz, H. Michalik, F. Moreno, S. Mottola, G. Naletto, M. Pajola, A. Pommerol, F. Preusker, X. Shi, C. Snodgrass, N. Thomas, J.-B. Vincent. (2015), *Spectrophotometric properties of the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from the OSIRIS instrument onboard the ROSETTA spacecraft*, *Astronomy and Astrophysics* 583
11. Bardyn Anaïs, Baklouti Donia, Cottin Hervé, Fray Nicolas, Briois Christelle, Paquette John, Stenzel Oliver, Engrand Cécile, Fischer Henning, Hornung Klaus, Isnard Robin,

Langevin Yves, Lehto Harry, Le Roy Léna, Ligier Nicolas, Merouane Sihane, Modica Paola, Orthous - Daunay François – Régis, Rynö Jouni, Schulz Rita, Silén Johan, Thirkell Laurent, Varmuza Kurt, Zaprudin Boris, Kissel Jochen, Hilchenbach Martin, (2017), Carbon - rich dust in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko measured by COSIMA/Rosetta, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 46.

12. Marco Fulle, V. Della Corte, A. Rotundi, F. J. M. Rietmeijer, S. F. Green, P. Weissman, M. Accolla, L. Colangeli, M. Ferrari, S. Ivanovski, J. J. Lopez – Moreno, E. Mazzotta Epifani, R. Morales, J. L. Ortiz, E. Palomba, P. Palumbo, J. Rodriguez, R. Sordini, V. Zakharov, (2016), Comet 67P/Churyumov–Gerasimenko preserved the pebbles that formed planetesimals, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, Volume 462*.

13. Hornung Klaus, Merouane Sihane, Hilchenbach Martin, Langevin Yves, Mellado Eva Maria Della, Corte Vincenzo, Kissel Jochen, Engrand Cecile Schulz, Rita Ryno, Jouni Silen, Johan, COSIMA Team, (2016), A first assessment of the strength of cometary particles collected in-situ by the COSIMA instrument onboard ROSETTA, *Planetary and Space Science, Volume 133, p. 63-75*.

14. Y. Langevin, M. Hilchenbach, N. Ligier, S. Merouane, K. Hornung, C. Engrand, R. Schulz, J. Kissel, J. Rynö, P. Eng, The Cosima Team, (2016), Typology of dust particles collected by the COSIMA mass spectrometer in the inner coma of 67P/Churyumov Gerasimenko, *Icarus* 271, 76 – 97

15. Merouane Sihane, Stenzel Oliver, Hilchenbach Martin, Schulz Rita, Altobelli Nicolas, Fischer Henning, Hornung Klaus, Kissel Jochen, Langevin Yves, Mellado Eva, Rynö Jouni, Zaprudin Boris, (2017), Evolution of the physical properties of dust and cometary dust activity from 67P/Churyumov-Gerasimenko measured in situ by Rosetta/ COSIMA, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, Volume 469, p.S459-S474*.

16. G. Filacchione, M. C. De Sanctis, F. Capaccioni, A. Raponi, F. Tosi, M. Ciarniello, P. Cerroni, G. Piccioni, M. T. Capria, E. Palomba, G. Bellucci, S. Erard, D. Bockelee-Morvan, C. Leyrat, G. Arnold, M. A. Barucci, M. Fulchignoni, B. Schmitt, E. Quirico, R. Jaumann, K. Stephan, A. Longobardo, V. Mennella, A. Migliorini, E. Ammannito, J. Benkhoff, J. P. Bibring, A. Blanco, M. I. Blecka, R. Carlson, U. Carsenty, L. Colangeli, M. Combes, M. Combi, J. Crovisier, P. Drossart, T. Encrenaz, C. Federico, U. Fink, S. Fonti, W. H. Ip, P. Irwin, E.

Kuehrt, Y. Langevin, G. Magni, T. McCord, L. Moroz, S. Mottola, V. Orofino, U. Schade, F. Taylor, D. Tiphene, G. P. Tozzi, P. Beck, N. Biver, L. Bonal, J-Ph. Combe, D. Despan, E. Flamini, M. Formisano, S. Fornasier, A. Frigeri, D. Grassi, M. S. Gudipati, D. Kappel, F. Mancarella, K. Markus, F. Merlin, R. Orosei, G. Rinaldi, M. Cartacci, A. Cicchetti, S. Giuppi, Y. Hello, F. Henry, S. Jacquino, J. M. Reess, R. Noschese, R. Politi, G. Peter, (2016), *Exposed water ice on the nucleus of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko*, *Nature* volume 529, p.368–372.

17. Anais Bardyn, Donia Baklouti, Hervé Cottin, Nicolas Fray, Christelle Briois, John Paquette, Oliver Stenzel, Cécile Engrand, Henning Fischer, Klaus Hornung, Robin Isnard, Yves Langevin, Harry Lehto, L'ena Le Roy, Nicolas Ligier, Sihane Merouane, Paola Modica, François-Régis Orthous-Daunay, Jouni Ryn'ö, Rita Schulz, Johan Sil'en, Laurent Thirkell, Kurt Varmuza, Boris Zaprudin, Jochen Kissel and Martin Hilchenbach (2017), *Carbon-rich dust in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko measured by COSIMA*, *Rosetta Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 469, S712–S722.

18. K. Willacy, C. Alexander, M. Ali-Dib, C. Ceccarelli, S.B. Charnley, M. Doronin, Y. Ellinger, P. Gast, E. Gibb, S.N. Milam, O. Mousis, F. Pauzat, C. Tornow, E.S. Wirström, E. Zicler, (2015), *The Composition of the Protosolar Disk and the Formation Conditions for Comets*, *Space Science Reviews*, 197, 151.

19. Mumma M. J., Charnley S. B., (2011), *The Chemical Composition of Comets - Emerging Taxonomies and Natal Heritage*, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49, 471.

20. Rotundi Alessandra, Sierks Holger, Della Corte Vincenzo, Fulle Marco, Gutierrez Pedro J., Lara Luisa, Barbieri Cesare, Lamy Philippe L., Rodrigo Rafael, Koschny Detlef, Rickman Hans, Keller Horst Uwe, López-Moreno José J., Accolla Mario, Agarwal Jessica, A'Hearn Michael F., Altobelli Nicolas, Angrilli Francesco, Barucci M. Antonietta, Bertaux Jean-Loup, Bertini Ivano, Bodewits Dennis, Bussoletti Ezio, Colangeli Luigi, Cosi Massimo, Cremonese Gabriele, Crifo Jean-Francois, Da Deppo Vania, Davidsson Björn, Debei Stefano, De Cecco Mariolino, Esposito Francesca, Ferrari Marco, Fornasier Sonia, Giovane Frank, Gustafson Bo, Green Simon F., Groussin Olivier, Grün Eberhard, Güttler Carsten, Herranz Miguel L., Hviid Stubbe F., Ip Wing, Ivanovski Stavro, Jerónimo José M., Jorda Laurent, Knollenberg Joerg, Kramm Rainer, Kührt Ekkehard, Küppers Michael, Lazzarin Monica, Leese Mark R., López - Jiménez

Antonio C., Lucarelli Francesca, Lowry Stephen C., Marzari Francesco, Epifani Elena Mazzotta, McDonnell J. Anthony M., Mennella Vito, Michalik Harald, Molina Antonio, Morales Rafael, Moreno Fernando, Mottola Stefano, Naletto Giampiero, Oklay Nilda, Ortiz José L., Palomba Ernesto, Palumbo Pasquale, Perrin Jean – Marie, Rodríguez Julio, Sabau Lola, Snodgrass Colin, Sordini Roberto, Thomas Nicolas, Tubiana Cecilia, Vincent Jean-Baptiste, Weissman Paul, Wenzel Klaus – Peter, Zakharov Vladimir, Zarnecki John C., (2015), *Dust measurements in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko inbound to the Sun*, *Science*, 347(6220), article no. 905.

21. J. Kissel, K. Altwegg, B. C. Clark, L. Colangeli, H. Cottin, S. Czempiel, J. Eibl, C. Engrand, H. M. Fehring, B. Feuerbacher, M. Fomenkova, A. Glasmachers, J. M. Greenberg, E. Grün, G. Haerendel, H. Henkel, M. Hilchenbach, H. von Hoerner, H. Höfner, K. Hornung, E. K. Jessberger, A. Koch, H. Krüger, Y. Langevin, P. Parigger, F. Raulin, F. Rüdenauer, J. Rynö, E. R. Schmid, R. Schulz, J. Silén, W. Steiger, T. Stephan, L. Thirkell, R. Thomas, K. Torkar, N. G. Utterback, K. Varmuza, K. P. Wanczek, W. Werther, H. Zscheeg, (2007), *Cosima - High Resolution Time - of - Flight Secondary Ion Mass Spectrometer for the Analysis of Cometary Dust Particles onboard Rosetta*, *Space Science Reviews*, 128, 823.

22. Sihane Merouane, Oliver Stenzel, Martin Hilchenbach, Rita Schulz, Nicolas Altobelli, Henning Fischer, Klaus Hornung, Jochen Kissel, Yves Langevin, Eva Mellado, Jouni Rynö, Boris Zaprudin, (2017), *Evolution of the physical properties of dust and cometary dust activity from 67P/Churyumov-Gerasimenko measured in situ by Rosetta/COSIMA*, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 469, S459.

23. Klaus Hornung, Sihane Merouane, Martin Hilchenbach, Yves Langevin, Eva Maria Mellado, Vincenzo Della Corte, Jochen Kissel, Cecile Engrand, Rita Schulz, Jouni Ryno, Johan Silen, (2016), *A first assessment of the strength of cometary particles collected in-situ by the COSIMA instrument onboard ROSETTA*, *Planetary and Space Science*, 133, 63.

24. Rotundi A., Sierks H., Della Corte V., Fulle M., Gutierrez P.J., Lara L., Barbieri C., Lamy P.L., Rodrigo R., Koschny D., Rickman H., Keller H.U., López - Moreno J.J., Accolla M., Agarwal J., A'Hearn M.F., Altobelli N., Angrilli F., Barucci M.A., Bertaux J.L., Bertini I., Bodewits D., Bussoletti E., Colangeli L., Cosi M., Cremonese G., Crifo J.F., Da Deppo V., Davidsson B., Debei S., De Cecco M., Esposito F., Ferrari M., Fornasier S., Giovane F.,

Gustafson B., Green S.F., Groussin O., Grün E., Güttler C., Herranz M.L., Hviid S.F., Ip W., Ivanovski S., Jerónimo J.M., Jorda L., Knollenberg J., Kramm R., Kührt E., Küppers M., Lazzarin M., Leese M.R., López - Jiménez A.C., Lucarelli F., Lowry S.C., Marzari F., Epifani E.M., McDonnell J.A., Mennella V., Michalik H., Molina A., Morales R., Moreno F., Mottola S., Naletto G., Oklay N., Ortiz J.L., Palomba E., Palumbo P., Perrin J.M., Rodríguez J., Sabau L., Snodgrass C., Sordini R., Thomas N., Tubiana C., Vincent J.B., Weissman P., Wenzel K.P., Zakharov V., Zarnecki J.C., (2015), *Cometary science. Dust measurements in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko inbound to the Sun*, *Science*, 347, aaa3905.

25. Langevin Y., Hilchenbach M., Ligier N., Merouane S., Hornung K., Engrand C., Schulz R., Kissel J., Rynö J., Eng P., (2016), *Typology of dust particles collected by the COSIMA mass spectrometer in the inner coma of 67P/Churyumov Gerasimenko*, *Icarus*, 271, 76.

26. M. Hilchenbach¹, J. Kissel, Y. Langevin, C. Briois, H. von Hoerner, A. Koch⁴, R. Schulz, J. Silén⁶, K. Altwegg, L. Colangeli, H. Cottin, C. Engrand, H. Fischer, A. Glasmachers, E. Grün, G. Haerendel, H. Henke, H. Höfner, K. Hornung, E. K. Jessberger, H. Lehto, K. Lehto, F. Raulin, L. Le Roy, J. Rynö, W. Steiger, T. Stephan, L. Thirkell, R. Thomas, K. Torkar, K. Varmuza, K.-P. Wanczek, N. Altobelli, D. Baklouti, A. Bardyn, N. Fray, H. Krüger¹, N. Ligier, Z. Lin, P. Martin, S. Merouane¹, F. R. Orthous-Daunay, J. Paquette¹, C. Revillet, S. Siljeström, O. Stenzel, B. Zaprudin, (2016), *COMET 67P/CHURYUMOV–GERASIMENKO: CLOSE-UP ON DUST PARTICLE FRAGMENTS*, *The Astrophysical Journal Letters*, 816.

27. Bardyn Anaïs, Baklouti Donia, Cottin Hervé, Fray Nicolas, Briois Christelle, Paquette John, Stenzel Oliver, Engrand Cécile, Fischer Henning, Hornung Klaus, Isnard Robin, Langevin Yves, Lehto Harry, Le Roy Léna, Ligier Nicolas, Merouane Sihane, Modica Paola, Orthous - Daunay François – Régis, Rynö Jouni, Schulz Rita, Silén Johan, Thirkell Laurent, Varmuza Kurt, Zaprudin Boris, Kissel Jochen, Hilchenbach Martin, (2017). *Carbon-rich dust in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko measured by COSIMA/Rosetta*, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Volume 469, S712-S722.

28. Rita Schulz, Martin Hilchenbach, Yves Langevin, Jochen Kissel, Johan Silen, Christelle Briois, Cecile Engrand, Klaus Hornung, Donia Baklouti, Anaïs Bardyn, Hervé Cottin, Henning Fischer, Nicolas Fray, Marie Godard, Harry Lehto, Léna Le Roy, Sihane Merouane, François-Régis Orthous-Daunay, John Paquette, Jouni Rynö, Sandra Siljeström, Oliver Stenzel, Laurent

Thirkell, Kurt Varmuza, Boris Zaprudin, (2015), Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko sheds dust coat accumulated over the past four years.

29. *Nicolas Fray, Anaïs Bardyn, Hervé Cottin, Kathrin Altwegg, Donia Baklouti, Christelle Briois, Luigi Colangeli, Cécile Engrand, Henning Fischer, Albrecht Glasmachers, Eberhard Grün, Gerhard Haerendel, Hartmut Henkel, Herwig Höfner, Klaus Hornung, Elmar K. Jessberger, Andreas Koch, Harald Krüger, Yves Langevin, Harry Lehto, Kirsi Lehto, Léna Le Roy, Sihane Merouane, Paola Modica, François-Régis Orthous-Daunay, John Paquette, François Raulin, Jouni Rynö, Rita Schulz, Johan Silén, Sandra Siljeström, Wolfgang Steiger, Oliver Stenzel, Thomas Stephan, Laurent Thirkell, Roger Thomas, Klaus Torkar, Kurt Varmuza, Karl-Peter Wanczek, Boris Zaprudin, Jochen Kissel, Martin Hilchenbach, (2016), High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko, Nature volume 538, p.72–74.*

30. *Nicolas Fray, Anais Bardyn, Hervé Cottin, Donia Baklouti, Christelle Briois, Cécile Engrand, Henning Fischer, Klaus Hornung, Robin Isnard, Yves Langevin, Harry Lehto, Lena Le Roy, Eva Maria Mellado, Sihane Merouane, Paola Modica, Francois Régis Orthous-Daunay, John Paquette, Jouni Rynö, Rita Schulz, Johan Silén, Sandra Siljeström, Oliver Stenzel, Laurent Thirkell, Kurt Varmuza, Boris Zaprudin, Jochen Kissel, Mart in Hilchenbach, (2017), Nitrogen-to-carbon atomic ratio measured by COSIMA in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 469, S506-S516.*

31. http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_5.htm.

32. <http://www.cameca.com/products/sims/technique>.

33. *A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner, Wiley, (1987), New York, Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends, (1227 pages).*

34. http://en.wikipedia.org/wiki/Secondary_ion_mass_spectrometry.

35. *Herman J. Borg, J.W. (Hans) Niemantsverdriet, (2006), Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry in Catalysis and Surface Chemistry.*

36. Thomas Stephan, (1999) , Germany, *TOF-SIMS in Cosmochemistry*, habilitationsschrift, Department of Geosciences, Mathematics and Natural Sciences, Faculty of Westfälische Wilhelms University of Münster.
37. Oechsner H., (1994) *Secondary neutral microprobes. Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS IX* (eds. A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner), pp. 316–322. Wiley, Chichester.
38. Wittmaack K., (1994), *Electron impact postionization of sputtered neutrals: Basic aspects and recent progress. Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS IX* (eds. A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner), pp. 309–315. Wiley, Chichester.
39. Kötter F., Benninghoven A., (1997), *Time-of-flight mass spectrometry of sputtered neutrals after electron beam postionization. Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS X* (eds. A. Benninghoven, B. Hagenhoff and H. W. Werner), pp. 1011–1014. Wiley, Chichester.
40. Arlinghaus H. F., Whitaker T. J., Joyner C. F., Kwoka P., Jacobson B. and Tower J., (1997), *Present status of laser postionization analyses. Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS X* (eds. A. Benninghoven, B. Hagenhoff and H. W. Werner), pp. 123–130. Wiley, Chichester.
41. Arlinghaus H. F., Guo X. Q., (1998), *Depth profiling and imaging with laser postionization SNMS, Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS XI* (eds. G. Gillen, R. Lareau, J. Bennett and F. Stevie), pp. 677–680. Wiley, Chichester.
42. Benninghoven A., (1973), *Surface investigation of solids by the statical method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS), Surface Science* 35, 427–457.
43. Benninghoven A., (1975). *Developments in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies, Surface Science* 53, 596–625.
44. Benninghoven A., (1985), *Static SIMS applications - From silicon single crystal oxidation to DNA sequencing, Journal of Vacuum Science and Technology, A* 3, 451–460.
45. Benninghoven A., (1994), *Surface analysis by secondary ion mass spectroscopy (SIMS), Surface Science* 299/300, 246–260.

46. H. W. Werner, A. E. Morgan, (1976), *Charging of insulators by ion bombardment and its minimization for secondary ion mass spectrometry (SIMS) measurements*, *Applied Physics* 47, 1232-1242.
47. H. W. Werner and N. Warmoltz, (1984), *Beam techniques for the analysis of poorly conducting materials*, *Vacuum Science and Technology*, A 2, 726-731.
48. G. Blaise, (1994), *New description of the charge mechanism of insulators*, *Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS IX* (eds. A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner), pp. 45–48. Wiley, Chichester.
49. K. D. McKeegan, R. M. Walker, E. Zinner, (1985), *Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles*, *Geochim. Cosmochim Acta*, 49, 1971-1987.
50. E. Zinner, (1989), *Isotopic measurements with the ion microprobe*, *Proc. Workshop on New Frontiers in Stable Isotope Research, USGS Bulletin 1890*, 145-162.
51. B. Hagenhoff, D. Van Leyen, E. Niehuis and A. Benninghoven, (1989), *Time - of - flight secondary ion mass spectrometry of insulators with pulsed charge compensation by low-energy electrons*, *J Journal of Vacuum Science and Technology*, A 7, 3056–3064.
52. Meyer C., JR., (1979), *Trace element analysis of silicates by ion microprobe*, *Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS II* (eds. A. Benninghoven, C. A. Evans, Jr., R. A. Powell, R. Shimizu and H. A. Storms), pp. 67–69. Springer, New York.
53. John Lindon, George E. Tranter, David Koppenaal, (2016), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry 3rd Edition*.
54. Tascon GmbH, *Analytical Services and Consulting*.
55. Jürgen H. Gross, (2004), *Institute of Organic Chemistry University of Heidelberg Germany, Mass Spectrometry A Textbook Springer*.
56. Guilhaus M., (1995), *Principles and Instrumentation in TOF-Mass Spectrometry. Physical and Instrumental Concepts*, 30, 1519-1532.
57. Cotter R.J., (1992), *Time - of - Flight Mass Spectrometry for the Analysis of Biological Molecules. Analytical. Chemistry*, 64, 1027A-1039A.

58. Mamyrin B.A., (1994), *Laser Assisted Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometry*, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 131, 1-19.
59. Ioanoviciu D., (1995), *Ion - Optical Solutions in Time - of - Flight Mass Spectrometry*, *Rapid communication in Mass Spectrometry*, 9, 985-997.
60. Vestal M.L., Juhasz P., Martin S.A., (1995), *Delayed Extraction MALDI - TOF - MS*, *Rapid communication in Mass Spectrometry*, 9, 1044-1050.
61. Williams P., (1998), *Sputtering artifacts in SIMS depth profiles*. *Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS XI* (eds. G. Gillen, R. Lareau, J. Bennett and F. Stevie), pp. 3–10. Wiley, Chichester.
62. Wittmaack K., (1998), *Physical and chemical parameters determining ion yields in SIMS analyses: A closer look at the oxygen-induced yield enhancement effect*. *Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS XI* (eds. G. Gillen, R. Lareau, J. Bennett and F. Stevie), pp. 11–18. Wiley, Chichester.
63. Yergey J.A., (1983), *A General Approach to Calculating Isotopic Distributions for Mass Spectrometry*, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 52, 337-349.
64. Sparkman O.D., (2000), *Mass Spec Desk Reference*, Global View Publishing, Pittsburgh.
65. J. Kissel, K. Altwegg, B. C. Clark, L. Colangeli, H. Cottin, S. Czempiel, J. Eibl, C. Engrand, H. M. Fehring, B. Feuerbacher, M. Fomenkova, A. Glasmachers, J. M. Greenberg, E. Grün, G. Haerendel, H. Henkel, M. Hilchenbach, H. von Hoerner, H. Höfner, K. Hornung, E. K. Jessberger, A. Koch, H. Krüger, Y. Langevin, P. Parigger, F. Raulin, F. Rüdener, J. Rynö, E. R. Schmid, R. Schulz, J. Silén, W. Steiger, T. Stephan, L. Thirkell, R. Thomas, K. Torkar, N. G. Utterback, K. Varmuza, K. P. Wanczek, W. Werther, H. Zscheeg, (2007), *Cosima – High Resolution Time - of - Flight Secondary Ion Mass Spectrometer for the Analysis of Cometary Dust Particles onboard Rosetta*, *Space Science Reviews*, 128, 823.
66. Hornung Klaus, Kissel Jochen, Fischer Henning, Mellado Eva Maria, Kulikov Oleg, Hilchenbach Martin, Krüger Harald, Engrand Cecile, Langevin Yves, Rossi Massimiliano, Krueger Franz R., (2014), *Collecting cometary dust particles on metal blacks with the COSIMA instrument onboard ROSETTA*, *Planetary and Space Science*, 103, 309.
67. Henkel T., Gilmour J., (2014), in Turekian K. K., ed., *Treatise on Geochemistry*,

2nd edn. Elsevier, Oxford, p.411.

68. Hilchenbach M., Kissel J., Langevin Y., Briois C., von Hoerner H., Koch A., Schulz R., Silén J., Altwegg K., Colangeli L., Cottin H., Engrand C., Fischer H., Glasmachers A., Grün E., Haerendel G., Henkel H., Höfner H., Hornung K., Jessberger E. K., Lehto H., Lehto K., Raulin F., Le Roy L., Rynö J., Steiger W., Stephan T., Thirkell L., Thomas R., Torkar K., Varmuza K., Wanczek K.-P., Altobelli N., Baklouti D., Bardyn A., Fray N., Krüger H., Ligier N., Lin Z., Martin P., Merouane S., Orthous - Daunay F. R., Paquette J., Revillet C., Siljeström S., Stenzel O., Zaprudin B., (2016), *Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko: Close-up on Dust Particle Fragments*, *The Astrophysical Journal Letters*, ApJ, 816, L32.

69. J. Kissel, K. Altwegg, B. C. Clark, L. Colangeli, H. Cottin, S. Czempiel, J. Eibl, C. Engrand, H. M. Fehring, B. Feuerbacher, M. Fomenkova, A. Glasmachers, J. M. Greenberg, E. Grün, G. Haerendel, H. Henkel, M. Hilchenbach, H. Von Hoerner, H. Höfner, K. Hornung, E. K. Jessberger, A. Koch, H. Krüger, Y. Langevin, P. Parigger, F. Raulin, F. Ruß-Denauer, J. Rynö, E. R. Schmid, R. Schulz, J. Silén, W. Steiger, T. Stephan, L. Thirkell, R. Thomas, K. Torkar, N. G. Utterback, K. Varmuza, K. P. Wanczek, W. Werther, H. Zschege, (2006), *Space Science Reviews, Cosima – High Resolution Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer For The Analysis Of Cometary Dust Particles Onboard Rosetta*.

70. <https://www.mps.mpg.de>.

71. <https://www.phytron.eu>.

72. <http://blogs.esa.int/rosetta/2014/10/29/cosima-detects-sodium-and-magnesium-in-a-dust-grain-called-boris/>.

73. Léna LeRoy, Anais Bardyn, Christelle Briois, Hervé Cottin, Nicolas Fray, Laurent Thirkell, Martin Hilchenbach, 2015, *Planetary and Space Science* 105 1 - 25, *COSIMA calibration for the detection and characterization of the cometary solid organic matter*.

74. www.agilent.com.

75. www.iontof.com.

76. Paul M. Woods, T. J. Millar, A. A. Zijlstra, Eric Herbst, 2002, *The Astrophysical Journal Letters*, Volume 574, *The Synthesis of Benzene in the Proto-planetary Nebula CRL 618*.