

**Strukturuntersuchungen an $(C_{60})_n^+$ -Clustern
mit der Methode der
Gasphasen-Ionenchromatographie**

Diplomarbeit
von
Achim Lilienthal

Juli 1998

Arbeitsgruppe Prof. Dr. G. Ganteför
Fakultät für Physik
Universität Konstanz

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen		1
1	Zusammenfassung	5
2	Einleitung	7
3	Theorie der Ionenmobilität	11
3.1	Mobilitätsexperimente in der Gasphase	11
3.2	Komponenten der Bewegung in der Driftzelle	12
3.2.1	Diffusion.....	12
3.2.2	Drift der Ionen im elektrischen Feld.....	14
3.2.3	Zusammenhang zwischen der Mobilität K und der Diffusionskonstanten D	14
3.3	Kinetische Theorie der Mobilität.....	16
3.3.1	Impulsbilanz - Mobilität in Abhängigkeit von der mittleren Relativgeschwindigkeit	17
3.3.2	Energiebilanz - Ableitung der mittleren Relativgeschwindigkeit.....	21
3.3.3	Ergebnis der kinetischen Theorie der Ionenmobilität.....	24
3.3.4	Der Bereich kleiner Felder.....	26
4	Methoden zur Berechnung des Diffusionsquerschnitts \mathcal{Q}_D	29
4.1	Projektionsmodell.....	29
4.1.1	Diffusionsquerschnitt von Körpern mit konvexer Oberfläche	29
4.1.2	Stoßquerschnitt eines Rotationsellipsoids	31
4.1.3	Projektionsmodell harter Kugeln (HSP-Näherung).....	33
4.2	Trajektorienmodell harter Kugeln (HSST-Näherung)	37
4.2.1	Vergleich zwischen HSP- und HSST-Näherung.....	38

5	Numerische Berechnung des Diffusionsquerschnitts im HSST-Modell	41
5.1	Geometrische Struktur des Clusters ermitteln	43
5.2	Bestimmung der Trajektorien.....	43
5.2.1	Festlegen einer Einfallrichtung.....	43
5.2.2	Erster Stoß.....	45
5.2.3	Weitere Stöße	49
5.2.4	Bestimmung des Streuwinkels und Übergang zur nächsten Trajektorie	50
5.2.5	Übergang zum nächsten Einfallswinkel und Abbruch.....	50
5.3	Numerische Integration.....	51
5.4	Unsicherheit bei der numerischen Integration	52
6	Test des Programms und Vergleich der Modelle zur Berechnung von Q_D	55
6.1	Programmtest	55
6.2	Kohlenstoffcluster: Lineare Ketten und symmetrische Ringe.....	56
7	Experimentelle Anordnung	61
7.1	Clusterquelle und Ionisierung.....	62
7.2	Zwischen Quelle und Driftzelle	64
7.2.1	Quadrupolumlenker und Ionenlinse.....	64
7.2.2	Pulsung und Abbremsseinheit.....	65
7.3	Driftzelle	66
7.4	ToF-Massenspektrometer	67

8	Durchführung von Mobilitätsmessungen	69
8.1	Justierung der Clusterquelle	69
8.2	Steuerung des Experiments	70
8.3	Auswertung der Meßdaten	71
9	Struktur von (C₆₀)-Clustern	79
9.1	Cluster aus C ₆₀ -Molekülen	79
9.2	Mögliche Strukturen der (C ₆₀) _n ⁺ -Cluster	80
9.2.1	Girifalco-Potential	80
9.2.2	Auswirkung der Reichweite des Wechselwirkungs- potentials auf die Struktur von Clustern	83
9.3	Mobilitätsmessung an den (C ₆₀) _n ⁺ -Clustern	88
10	Ausblick	93
11	Anhang	95
11.1	Mittlere Projektionsfläche, Diffusionsquerschnitt und totaler Stoßquerschnitt einer ebenen Fläche	95
11.1.1	Gemittelte Projektionsfläche Ω	95
11.1.2	Diffusionsquerschnitt Q_D	96
11.1.3	Totaler Stoßquerschnitt σ_{tot}	96
11.2	Stoßpunkt einer Trajektorie	97
Literaturverzeichnis		99
Danksagung		107

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Konventionen

x	Variablen (kursiv)
\mathbf{v}	Vektoren (kursiv und fett)
$\Delta x, \Delta \mathbf{v}$	Differenzgrößen
$\bar{x}, \bar{\mathbf{v}}$	gemittelte Größen
$(\mathbf{v})_{\parallel}$	Parallelkomponente einer vektoriellen Größe
$(\mathbf{v})_{\perp}$	Senkrechte Komponente einer vektoriellen Größe
$f[\mathbf{r}, t]$	Funktion der Variablen \mathbf{r} und t
$[x]$	Dimension der Variable x

Spezielle Symbole

a, a_0, a_{eff}	Halbachse eines Ellipsoids
\mathbf{a}	Ortsvektor innerhalb der Projektionsfläche
\mathbf{a}_i	Ortsvektor eines Kernortes innerhalb der Projektionsfläche
A, A_0, A	Fläche
A_p	Projektionsfläche, siehe Gl. (11.1)
b, b_0, b_{eff}	Halbachse eines Ellipsoids
D	Diffusionskonstante, siehe Gl. (3.1)
\mathbf{D}	Drehmatrix, siehe Gl. (5.5)
d_i	(Kleinste) Entfernung des Mittelpunkts des i -ten Atoms von der Trajektorie, siehe Gl. (5.12)
d_{ON}	Abstand zwischen Düse und Ofen
e	Elementarladung (positiv)
\mathbf{e}_z	Einheitsvektor in z -Richtung
E, \mathbf{E}	elektrische Feldstärke
E_i	Ebene (durch den Punkt \mathbf{r}_i), siehe Gl. (11.9)
E_{nN}	Wechselwirkungsenergie nächster Nachbarn, siehe Gl. (9.11)
E_{Spann}	Energieerhöhung aufgrund innerer Spannung, siehe Gl. (9.13)
E_{Rest}	Wechselwirkungsenergie zwischen übernächsten und weiteren Nachbarn
\mathbf{F}	Kraft
$f[\mathbf{v}_{rel}]$	Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit \mathbf{v}_{rel}
g	Gerade, siehe Gl. (5.23)
I_{Draht}	Stromfluß zwischen Tantaldraht und Ofendeckel
\mathbf{j}_{Ges}	Stromdichte
\mathbf{j}_0	Stromdichte der einfallenden Stoßgaspartikel
\mathbf{j}_D	Diffusionsstromdichte, siehe Gl. (3.1)
K	Mobilität, siehe Gl. (3.6)
K_0	Standardmobilität, siehe Gl. (3.64)
k_B	Boltzmannkonstante
L_D	Länge der Driftstrecke

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

m_{Gas}	Masse eines Stoßgasatoms
M_{Ion}	Masse des Clusters/Ions
N, N_0	Anzahl
n	Clustergröße (Anzahl der Monomere)
$n[\mathbf{r}, t], n_0$	Anzahldichte
\mathbf{n}_{Dir}	Einfallsrichtung vor dem ersten Stoß
\mathbf{n}_{in}	Einfallsrichtung
n_{Ion}	Anzahldichte der Cluster/Ionen im Stoßgas
n_{Gas}	Anzahldichte der Stoßgasatome
\mathbf{n}_{out}	Ausfallsrichtung
N_{nN}	Anzahl nächster Nachbar-Bindungen, siehe Gl. (9.10)
N_{Rot}	Anzahl der Einfallsrichtungen
N_{Shot}	Anzahl der Trajektorien, die für jede Einfallsrichtung berechnet werden
\mathbf{p}	Impuls
\mathbf{P}, \mathbf{P}	Impuls des Clusters/Ions (im Laborsystem) vor bzw. nach dem Stoß
p_0	Normaldruck (1013 mbar)
p_{Agg}	Druck des Aggregationsgases
$\mathbf{P}_{Sp}, \mathbf{P}'_{Sp}$	Impuls des Clusters/Ions (im Schwerpunktsystem) vor bzw. nach dem Stoß
p_{Gas}	Druck des Stoßgases
\mathbf{p}_{rel}	Relativimpuls
Q_D	Diffusionsquerschnitt, siehe Gl. (3.29)
$Q_{D,HSP}$	In HSP-Näherung berechneter Diffusionsquerschnitt
$Q_{D,HSST}$	In HSST-Näherung berechneter Diffusionsquerschnitt
\mathbf{r}	Ortsvektor
r_C	Mobilitätsradius von Kohlenstoff
$r_{C_{60}}$	Mobilitätsradius des C_{60} -Moleküls
r_{GG}	Gleichgewichtsabstand
r_{He}	Radius des Heliumatoms, siehe Gl. (4.6)
\mathbf{r}_i	Ortsvektor der i-ten Komponente eines Clusters
\mathbf{R}_i	Ortsvektor der i-ten Komponente eines Clusters innerhalb der Projektionsfläche
r_{ij}	Abstand zwischen \mathbf{r}_i und \mathbf{r}_j
R_{Max}	Radius der Kugel, außerhalb der die Startpunkte der Trajektorien liegen, siehe Gl. (5.1)
r_{Mob}	Mobilitätsradius
\mathbf{r}_{Start}	Ortsvektor des Startpunkts einer Trajektorie, siehe Gl. (5.9)
$\mathbf{r}_{Stoß}$	Ortsvektor, an dem sich der Mittelpunkt des Heliumatoms bei einem Stoß mit dem Cluster befindet
s	normierter Abstand im Girifalco-Potential, siehe Gl. (9.2)
t	Zeit
T	Temperatur
T_0	Standardtemperatur (273.15 K)
T_{eff}	effektive Temperatur, siehe Gl. (3.52)
t_f	Flugzeit im ToF-MS
T_{Gas}	Temperatur des Stoßgases

u, \mathbf{u}	Geschwindigkeit eines Stoßgasatoms im Sp-System vor bzw. nach dem Stoß
U, \mathbf{U}	Geschwindigkeit eines Clusters/Ions im Sp-System vor bzw. nach dem Stoß
U, U_0	Spannung
U_D	Driftspannung
U_{Draht}	Zwischen Tantaldraht und Ofendeckel angelegte Spannung
$v, \mathbf{v}, \mathbf{v}$	Geschwindigkeit eines Stoßgasatoms im Laborsystem vor bzw. nach dem Stoß
V, \mathbf{V}	Geschwindigkeit eines Clusters/Ions im Laborsystem vor bzw. nach dem Stoß
V_{C-C}	Lennard-Jones-Potential der C-C-Wechselwirkung, siehe Gl. (9.3)
$V_{C_{60}-C_{60}}$	Girifalco-Potential der C_{60} - C_{60} -Wechselwirkung, siehe Gl. (9.1)
v_D, \mathbf{v}_D	Driftgeschwindigkeit
V_{MP}	Morse-Potential, siehe Gl. (9.5)
$\mathbf{v}_{rel}, v_{rel}$	Relativgeschwindigkeit, siehe Gl. (3.16)
\mathbf{v}_{Sp}	Schwerpunktgeschwindigkeit, siehe Gl. (3.20)
x	Zufallszahl zwischen 0 und 1
x_b	x-Koordinate des Startpunkts einer Trajektorie, siehe Gl. (5.10)
x_i	x-Koordinate der i-ten Komponente eines Clusters
x_{min}, x_{max}	Begrenzung des Rechtecks um die Projektionsfläche, siehe Gl. (5.7)
y	Zufallszahl zwischen 0 und 1
y_b	y-Koordinate des Startpunkts einer Trajektorie, siehe Gl. (5.10)
y_i	y-Koordinate der i-ten Komponente eines Clusters
y_{min}, y_{max}	Begrenzung des Rechtecks um die Projektionsfläche, siehe Gl. (5.8)
z	Ladungszahl
z_i	z-Koordinate der i-ten Komponente eines Clusters
α, β	Parameter im Girifalco-Potential, siehe Gl. (9.1) bzw. (9.4)
β	Parameter im Morse-Potential, siehe Gl. (9.5)
$d\Omega$	Raumwinkelement
δ_j	Abstand zwischen dem Punkt kleinster Entfernung und dem Stoßpunkt, siehe Abb. 5.6
Δr_{ij}	Abweichung vom Gleichgewichtsabstand, siehe Gl. (9.12)
ε	Parameter im Morse-Potential, siehe Gl. (9.5)
ε_{LJ}	Parameter im Lennard-Jones-Potential, siehe Gl. (9.3)
ε_{rel}	Relativenergie, siehe Gl. (3.51)
φ	Polarwinkel des sphärischen Koordinatensystems
ϑ	Azimutwinkel des sphärischen Koordinatensystems
λ	Bahnparameter einer Geraden
$\lambda_{Stoß,i}$	Bahnparameter der Trajektorie am Stoßpunkt mit der i-ten Komponente
$\lambda_{Stoß,j}$	Bahnparameter des ersten Stoßpunkts (mit der j-ten Komponente)
μ	reduzierte Masse, siehe Gl. (3.17)
ν	Stoßfrequenz
ν_{eff}	effektive Stoßfrequenz, siehe Gl. (3.32)
θ	Streuwinkel, siehe Abb. 3.1
ρ_0	Reichweitenparameter des Morse-Potentials, siehe Gl. (9.6)
σ	differentieller Streuquerschnitt, siehe Gl. (3.24)
σ_{LJ}	Parameter im Lennard-Jones-Potential, siehe Gl. (9.3)
σ_{tot}	totaler Stoßquerschnitt, siehe Gl. (11.7)

Σ_{Sp}	Schwerpunkt-System (Sp-System)
Ω	mittlere Projektionsfläche, siehe Gl. (11.2)

Operatoren

$\nabla f[\mathbf{r}]$	Gradient des skalaren Feldes $f[\mathbf{r}]$
$\nabla \cdot \mathbf{v}$	Divergenz des Vektors \mathbf{v}
$\nabla^2 f[\mathbf{r}]$	Laplaceoperator angewandt auf $f[\mathbf{r}]$
$\frac{\partial}{\partial t} f[\mathbf{r}, t]$	Ableitung von $f[\mathbf{r}, t]$ nach der Zeit

Funktionen

$\text{acos}[x]$	Arcuscosinus
$\text{cos}[x]$	Cosinus
$\text{exp}[x]$	Exponentialfunktion
$\text{max}\{x_i\}$	ergibt den maximalen Wert der x_i
$\text{min}\{x_i\}$	ergibt den minimalen Wert der x_i
$\text{rand}[0,1]$	Random-Funktion (liefert eine Pseudo-Zufallszahl zwischen 0 und 1)
$\text{sin}[x]$	Sinus

Abkürzungen

amu	atomic mass unit
HSP	Hard Sphere Projection
HSST	Hard Sphere Scattering Trajectories

1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit geht es um die als GASPHASEN-IONENCHROMATOGRAPHIE bekannte Methode zur Strukturuntersuchung an Clusterionen. Bislang war man in ihrer Anwendung auf Cluster beschränkt, deren Oberfläche geringe konkave Anteile enthalten. Um auch solche Cluster untersuchen zu können, die dieser Forderung nicht genügen, wurde ein Simulationsprogramm erstellt, mit dem die Oberflächenstruktur explizit berücksichtigt werden kann. Die Funktionsfähigkeit des Programms konnte in verschiedenen Testrechnungen und bei der Interpretation einer Mobilitätsmessung an $(C_{60})_n^+$ -Clustern bestätigt werden.

Das Grundprinzip der Gasphasen-Ionenchromatographie besteht darin, die Ionenmobilität zu bestimmen und das erhaltene Resultat mit Werten zu vergleichen, die aufgrund theoretischer Überlegungen für verschiedene *mögliche* Strukturen zu erwarten wären. Um auf diesem Weg Strukturinformation gewinnen zu können, sind daher sowohl experimentelle als auch theoretische Überlegungen notwendig.

In Kapitel 3 analysieren wir zunächst die Ionenbewegung in einem Mobilitätsexperiment. Hierbei wird ein Ausdruck abgeleitet, der die Mobilität in Abhängigkeit des sogenannten DIFFUSIONSQUERSCHNITTS angibt. Diese mit Q_D bezeichnete Größe kann als effektiver Stoßquerschnitt angesehen werden, der den Widerstand beschreibt, den der Cluster aufgrund seiner Struktur der Bewegung durch das Driftgas entgegensetzt.

Die exakte Integration des Ausdrucks für Q_D ist nicht möglich. Aus diesem Grund werden Methoden benötigt, die eine näherungsweise Berechnung des Diffusionsquerschnitts ermöglichen. Drei dieser Methoden, die bei der Interpretation der gemessenen Mobilität benutzt werden, sind in Kapitel 4 beschrieben und in ihrem Gültigkeitsbereich gegeneinander abgegrenzt. Im Projektionsmodell harter Kugeln (HSP-Modell) wird der Diffusionsquerschnitt beispielsweise durch die mittlere Projektionsfläche der betreffenden Struktur angenähert, wobei diese als *Verbund harter Kugeln* angesehen wird. Da in dieser Näherung die auftretenden Mehrfachstöße nicht berücksichtigt werden, kann sie für Cluster mit bedeutenden konkaven Oberflächenanteilen nicht verwendet werden. In diesem Fall muß die Berechnung des Diffusionsquerschnitts im Rahmen des HSST-Modells erfolgen. Hierbei werden Stoßtrajektorien unter der Annahme einer Wechselwirkung harter Kugeln berechnet (HSST-Modell).

Zur Berechnung von Q_D im Rahmen der HSST-Näherung wurde ein Computerprogramm erstellt, welches in der Lage ist, die Trajektorie einer Kugel (Helium) zu ermitteln, die auf einen Verbund harter Kugeln (Cluster) trifft. Die Funktionsweise des Programms wird in Kapitel 5 erläutert. Sie basiert auf der numerischen Integration des Ausdrucks für Q_D mit der Methode der Monte Carlo-Integration.

Die Tests, die durchgeführt wurden, um die korrekte Funktion des Programms zu überprüfen, sind in Kapitel 6 dokumentiert.

In Kapitel 7 und Kapitel 8 wird die experimentelle Anordnung sowie die Durchführung einer Mobilitätsmessung beschrieben.

In Kapitel 9 wird schließlich das Ergebnis einer Mobilitätsmessung an $(C_{60})_n^+$ -Clustern vorgestellt. Die Meßergebnisse zeigen deutlich, daß zur Interpretation die Betrachtung im Rahmen der HSP-Näherung nicht ausreicht. Über die Identifizierung der Strukturen hinaus wird ein Modell zur Beschreibung des C_{60} - C_{60} -Wechselwirkungspotentials in Anwesenheit einer Ladung diskutiert und erläutert inwiefern eine Mobilitätsmessung ein Test für dieses Modell sein kann.

2 Einleitung

Die Clusterphysik, die sich anfangs der 80er Jahre als eigenständiges Teilgebiet der Physik zu etablieren begann, behandelt Aggregate aus einigen wenigen bis zu mehreren tausend Atomen oder Molekülen. Diese Aggregate werden als Cluster bezeichnet*. Sie bilden ein Vielteilchen-System, das zu groß für die aus der Atom- und Molekülphysik bekannten Ansätze und andererseits zu klein, als daß die in der Festkörperphysik notwendige Voraussetzung praktisch unendlich großer Teilchenzahlen erfüllt wäre mit den Methoden der traditionellen Physik nur unzureichend beschrieben werden kann. Tatsächlich zeigt es sich, daß die Eigenschaften von Clustern nicht einfach als Interpolation zwischen der Welt der Atome und jener der Festkörper zu verstehen sind. So findet man beispielsweise, daß die geometrische Struktur von Edelgasclustern auf einer ikosaedrischen Packung der Atome beruht ([Mack62], [Echt81]), deren fünfzählige Symmetrie für das Raumgitter eines Festkörpers verboten ist. Dies macht deutlich, daß ein Cluster nicht als kleiner Festkörper begriffen werden kann.

Die Frage danach, wie Cluster eigentlich aussehen, hat die Clusterphysik von Beginn an begleitet und es ist Ausdruck der experimentellen Schwierigkeiten, die sich bei der Bestimmung der Struktur solch kleiner Teilchen ergeben, daß diese Frage weiterhin aktuell ist. Verfahren auf der Grundlage von Beugungserscheinungen sind in der Clusterphysik meist nicht anwendbar, weil die erforderlichen Teilchendichten einer Masse mit den gängigen Clusterquellen nicht erzeugt werden können. Dagegen läßt sich bei Beugungsuntersuchungen an einer breiten Massenverteilung eine ausreichende Intensität zwar erreichen, es stellt sich aber das Problem, aus dem über die ganze Clusterverteilung integrierten Beugungsbild die Struktur einzelner Clustergrößen zurückrechnen zu müssen. Mit diesen Verfahren sind deshalb nur generelle Aussagen über die Struktur der untersuchten Cluster möglich. Die Elektronenbeugungs-Experimente von Farges et al. an Edelgasclustern zeigen beispielsweise einen Übergang von nicht-kristallinen ikosaedrischen Strukturen zu den kristallinen fcc-Konfigurationen bei $n \approx 800$ ([Farg73], [Farg80]). Eine explizite Bestimmung der Struktur einzelner Clustergrößen ist mit dieser Methode allerdings nicht möglich.

Die Strukturbestimmungs-Methoden in der Clusterphysik basieren häufig auf dem Vergleich einer experimentell ermittelten physikalischen Eigenschaft mit den Werten, die für verschiedene in Betracht gezogene Strukturen theoretisch zu erwarten wären. So weisen bei der Ionisations-Massenspektrometrie exponierte Peaks auf besonders stabilen Strukturen hin

(*) In Websters New Encyclopedic Dictionary von 1996 wird ein cluster als a number of similar things growing, collected, or grouped closely together definiert.

(†) Bei fünfzähliger Symmetrie ist die vollständige Ausfüllung des dreidimensionalen Raums nicht möglich.

[Mart93]. Bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) zeigt sich die geometrische Struktur des Clusters in der Lage der elektronischen Energiezustände des Clusters [Broy88]. Der Bereich, in dem die PES zur Charakterisierung eingesetzt werden kann, ist auf kleine Cluster beschränkt. Um auch die Struktur von Clustern mittlerer Größe bestimmen zu können, die sich nicht durch eine besondere Stabilität von anderen möglichen Kandidaten abheben, kann die Methode der Gasphasen-Ionenchromatographie eingesetzt werden.

Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, daß sich die Geometrie geladener Cluster in ihrer Mobilität äußert. Die Cluster werden in einer Edelgasaggregationsquelle erzeugt und gepulst in die sogenannte DRIFTZELLE eingeleitet*, in der sich das DRIFTGAS (Helium) befindet. Nachdem die Cluster durch die ersten Stöße mit den Heliumatomen in kurzer Zeit thermalisiert worden sind, bewegen sie sich unter dem Einfluß eines über der Driftzelle anliegenden schwachen elektrischen Feldes durch das Driftgas. Die Zickzackbewegung, die sie dabei durch die elektrische Kraft beschleunigt und durch die Stöße mit den Heliumatomen immer wieder abgebremst ausführen, zeigt sich aus makroskopischer Sicht als konstante DRIFTGESCHWINDIGKEIT. Diese Geschwindigkeit stellt die Meßgröße dar. Sie fällt um so kleiner aus, je größer der Impulsübertrag bei den Stößen mit den Heliumatomen ist.

Es ist zu beachten, daß die naheliegende Vorstellung, in dem beschriebenen Mobilitätsexperiment gewissermaßen einen c_w -Wert des Clusters zu messen, nicht zutrifft. Die mittlere Zeit, die unter den gewählten Bedingungen zwischen zwei Stößen vergeht, ist größer als die typische Periodendauer der Ionenrotation. Aus diesem Grund ist die Orientierung des Ions unabhängig von den vorigen Stößen mit den Heliumatomen. Da zudem die Driftgeschwindigkeit wesentlich kleiner als die thermische Geschwindigkeit der Heliumatome ist, wird der Cluster in gleicher Weise aus allen Richtungen getroffen und kann sich nicht in die stromlinienförmigste Position ausrichten. In dem beschriebenen Mobilitätsexperiment äußert sich daher der *über alle Orientierungen des Clusters gemittelte Wirkungsquerschnitt des Impulsübertrags* (Diffusionsquerschnitt). Aus diesem Grund hat beispielsweise eine lineare Kettenstruktur eine kleinere Mobilität als die kompaktere Ringstruktur gleicher Größe.

Die Strukturinformation, die in der Mobilität eines Clusters steckt, läßt sich durch Vergleich des gemessenen Diffusionsquerschnitts mit den für verschiedene Strukturen berechneten Werten erhalten. Auf diese Weise wurden bereits Untersuchungen an verschiedenen Clustern durchgeführt, zum Beispiel an Kohlenstoff- [vHel93] bzw. Siliziumclustern [Jarr91]). In dieser Arbeit werden Mobilitätsmessungen an $(C_{60})_n^+$ -Clustern vorgestellt und mithilfe eines neu erstellten Simulationsprogramms interpretiert.

(*) Die Mobilitätsmessung mit einer injected ion drift tube wurde 1966 von Kaneko, Megill und Hasted entwickelt [Kane66].

Die Identifizierung des C_{60} [Krot85] und der anderen Fullerene ist - nicht erst seitdem 1996 für ihre Entdeckung der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde* - das bekannteste Ergebnis der Clusterphysik. Dennoch wird C_{60} als ein Molekül angesehen, seitdem ein Verfahren bekannt ist, mit dem C_{60} und einige andere Fullerene in makroskopischen Mengen produziert werden können [Krät90]. Die besondere Stabilität dieser neuartigen Modifikation des Kohlenstoffs macht es auch möglich, aus diesen Fulleren-Molekülen Cluster zu erzeugen ([Jerg92], [Mart93]). In einem C_{60} -Cluster sind die einzelnen Fullerene durch van der Waals-Kräfte zwischen den Kohlenstoffatomen gebunden, die sich durch ein effektives Zweikörperpotential beschreiben lassen [Giri91]. Dieses GIRIFALCO-POTENTIAL zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das Lennard-Jones-Potential, welches die Wechselwirkung in einem Edelgascluster beschreibt. Für viele Zwecke ist es daher sinnvoll, sich die C_{60} -Moleküle als große Edelgasatome vorzustellen. Aufgrund des leicht unterschiedlichen Potentialverlaufs und der großen Polarisierbarkeit der C_{60} -Moleküle sind aber auch Unterschiede zwischen Edelgas- und C_{60} -Clustern zu erwarten. Da diese Unterschiede die bevorzugte Struktur mancher Cluster beeinflussen, können Modelle des Potentialverlaufs in Anwesenheit einer positiven Ladung anhand von Mobilitätsmessungen überprüft werden.

(*) Der Preis ging an Harold W. Kroto (Großbritannien), Robert F. Curl (USA), und Richard E. Smalley (USA).

(¹) Dies gilt auch für C_{70} -Cluster oder für Mischcluster aus C_{60} und C_{70} .

3 Theorie der Ionenmobilität

Um die Diskussion der Ionenmobilität auf eine klar umrissene Grundlage zu stellen, beschreiben wir zunächst das System, welches im Experiment realisiert werden soll.

3.1 Mobilitätsexperimente in der Gasphase

Wir betrachten einen Behälter - die DRIFTZELLE - in dem sich ein neutrales Gas* im thermischen Gleichgewicht befindet. Dieses Gas werden wir im folgenden als STOßGAS bezeichnen. Durch eine sehr kleine Öffnung bringen wir die geladenen Cluster, oder allgemeiner irgendwelche Ionen, in die Driftzelle, in der auf sie ein homogenes elektrisches Feld \mathbf{E} wirkt. Wir nehmen an, daß die Thermalisierungszeit gegenüber der Driftzeit so kurz ist, daß sie vernachlässigt werden kann. Außerdem sollen nur so wenige Ionen durch die Öffnung gelangen, daß Raumladungseffekte nicht berücksichtigt werden müssen.

Über die gesamte Dauer des Experiments wird die Stärke des elektrischen Feldes, sowie der Druck p_{Gas} und die Temperatur T_{Gas} des Stoßgases in der Driftzelle konstant gehalten.

Die Ionen werden von dem elektrischen Feld beschleunigt und durch Stöße mit den Teilchen des Stoßgases abgebremst, wobei die Feldstärke \mathbf{E} so gewählt wird, daß sich eine im zeitlichen Mittel konstante DRIFTGESCHWINDIGKEIT v_D ausbildet. Am Ende der Driftstrecke verlassen die Ionen die Driftzelle durch eine zweite Öffnung, die ebenfalls so klein sein soll, daß durch sie das thermische Gleichgewicht *des Stoßgases* nicht beeinflusst wird.

Das Gesamtsystem befindet sich *nicht* im thermischen Gleichgewicht. Zum einen ist die Konzentration der Ionen ortsabhängig, zum anderen hat ihre Geschwindigkeitsverteilung bei eingeschaltetem elektrischen Feld eine nichtthermische Komponente.

Das folgende Kapitel versucht, ein *qualitatives* Verständnis der Ionenbewegung in einem Driftexperiment zu vermitteln. Die Ableitung des exakten Ausdrucks für die Ionenmobilität wird dann im Rahmen der kinetischen Gastheorie in Kapitel 3.3 durchgeführt.

(*) Die Ionenmobilität ist in gleicher Weise auch in Flüssigkeiten und Festkörpern definiert.

(¹) In der Literatur wird bisweilen auch der Begriff Hintergrundgas verwendet.

(¹) Es zeigt sich, daß der entscheidende Parameter E/n_{Gas} ist. (Mit n_{Gas} wird die Anzahldichte der Stoßgasatome bezeichnet.) Eine konstante Driftgeschwindigkeit bildet sich aus, wenn dieser Koeffizient klein ist (siehe Kapitel 3.3.4).

3.2 Komponenten der Bewegung in der Driftzelle

Die Bewegung der Ionen kann als Driftbewegung im elektrischen Feld verstanden werden, welcher eine ungeordnete Wärmebewegung überlagert ist. Gibt es in dem betrachteten Volumen Konzentrationsgradienten, so äußert sich die Wärmebewegung als Diffusion.

3.2.1 Diffusion

In der That wird man zugeben, daß von vorn herein nichts wahrscheinlicher sey als dieß: Die Verbreitung eines gelösten Körpers im Lösungsmittel geht, wofern sie ungestört unter dem ausschließlichen Einfluß der Molecularkräfte stattfindet, nach demselben Gesetze vor sich, welches Fourier für die Verbreitung von Wärme in einem Leiter aufgestellt hat. Man darf nur in dem Fourierschen Gesetz das Wort Wärmequantität mit dem Worte Quantität des gelösten Körpers, und das Wort Temperatur mit Lösungsdichtigkeit vertauschen.

A.Fick (1855) Über die Diffusion [Fick55]

Betrachten wir zunächst, wie sich das in Kapitel 3.1 beschriebene System ohne den Einfluß eines elektrischen Feldes verhält.

Wir haben also ein Stoßgas im thermischen Gleichgewicht und eine zweite Sorte von Teilchen*, die jetzt aber nicht geladen sein müssen, sondern sich nur auf irgendeine Weise von den Teilchen des Stoßgases unterscheiden sollen. Diese Teilchen werden im Folgenden als ZUSÄTZLICHE TEILCHEN bezeichnet.

Die zusätzlichen Teilchen werden bei *gleicher Temperatur* so in das Stoßgas gebracht, daß sie zunächst nur einen kleinen Teil des Volumens einnehmen. Überläßt man den Behälter sich selbst, so beginnt das zugeführte Gas, sich in das ganze Volumen auszubreiten, bis im Endzustand die Gleichverteilung beider Gase erreicht ist. Dieser Vorgang, der zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden führt, wird DIFFUSION genannt. Der Effekt kann auch im flüssigen und festen Zustand beobachtet werden, läuft dort aber deutlich langsamer ab.

Daß die Diffusion denselben Gesetzen wie die Ausbreitung der Wärme folgt, wurde bereits 1803 von dem französischen Chemiker Berthollet vermutet (1. Teil, 4. Kapitel von [Bert03]) und 52 Jahre später von Fick (unabhängig von Berthollet) postuliert und experimentell überprüft [Fick55]. Fick beobachtete einen stationären Diffusionsstrom, indem er ein teilweise mit Salz angefülltes Glasröhrchen vollständig in einen großen, mit reinem

(*) Auch wenn kein Stoßgas vorhanden ist, kann man die Verteilung eines Gases im Vakuum als Diffusion auffassen.

(1) Berthollet war von der Wärmestofftheorie überzeugt, derzufolge Wärme eine Substanz sei und nicht als Eigenschaft der Materie erklärt werden könne. Im Jahr 1787 gab er zusammen mit anderen französischen Chemikern eine Liste der Elemente heraus, die auch *calorique*, den Wärmestoff, enthielt. Die Vermutung, daß sich Wärme wie die Moleküle eines Gases ausbreitet, lag aus dieser Sicht sicherlich nahe.

Wasser gefüllten Behälter tauchte, diese Anordnung wochenlang sich selbst überließ und schließlich die Konzentration in verschiedenen Höhen des Glasröhrchens bestimmte*.

Die grundsätzliche Aussage der nach ihm benannten Fickschen Gesetze ist die, daß der Diffusionsstrom \mathbf{j} dem Gradient der Konzentration $n[\mathbf{r}, t]$ proportional ist.

$$\mathbf{j}_D[\mathbf{r}, t] = -D \nabla n[\mathbf{r}, t]. \quad (3.1) \text{ 1. Ficksches Gesetz}$$

Der Proportionalitätsfaktor D wird DIFFUSIONS KONSTANTE oder Diffusionskoeffizient genannt. Er hat die Dimension:

$$[D] = \frac{m^2}{s} \quad (3.2)$$

Die Gleichung (3.1) wird als 1. Ficksches Gesetz bezeichnet. Berücksichtigt man zusätzlich die Massenerhaltung durch Hinzunahme der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} n[\mathbf{r}, t] + \nabla \cdot \mathbf{j}_D[\mathbf{r}, t] = 0 \quad (3.3)$$

so folgt daraus direkt das 2. Ficksche Gesetz.

$$\frac{\partial}{\partial t} n[\mathbf{r}, t] = D \nabla^2 n[\mathbf{r}, t] \quad (3.4) \text{ 2. Ficksches Gesetz}$$

Diese partielle Differentialgleichung beschreibt, bei Kenntnis der Rand- und Anfangsbedingungen, die vollständige Dynamik des Diffusionsprozesses. Eine anschauliche Ableitung, ausgehend von der mittleren quadratischen Entfernung bei der Brownschen Bewegung, findet sich in §21 von [Flüg61].

Die prinzipielle Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von weiteren Parametern erklärt sich aus dem Zusammenspiel der ungeordneten Brownschen Bewegung der zusätzlichen Teilchen und dem Impulsübertrag bei den Stößen mit den Partikeln des Stoßgases.

Durch das Ansteigen der Temperatur wird sich z.B. die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung erhöhen und somit die Diffusion erleichtert. Die Diffusionskonstante steigt dementsprechend mit der Temperatur an.

Alle Faktoren, die den Impulsübertrag vom Stoßgas auf die zusätzlichen Teilchen vergrößern, werden die Diffusion dagegen verlangsamen. Der Impulsübertrag wird beispielsweise größer, wenn ein zusätzliches Teilchen

(*) Er senkte dazu ein Glaskügelchen in die entsprechende Tiefe ab und bestimmte sein spezifisches Gewicht.

im zeitlichen Mittel mehr Stöße mit den Stoßgaspartikeln ausführt. Die Diffusionskonstante ist daher in erster Näherung der mittleren freien Weglänge der zusätzlichen Teilchen proportional.

Außerdem geht die spezifische Beschaffenheit der Teilchen in die Überlegung des Impulsübertrags ein. Je größer die Massen und die räumliche Ausdehnung der Teilchen sind, umso kleiner wird der Wert von D ausfallen.

3.2.2 Drift der Ionen im elektrischen Feld

Nun kehren wir zu der in Kapitel 3.1 beschriebenen Situation in einem Mobilitätsexperiment zurück und konzentrieren uns auf die gerichtete Bewegung, die durch das angelegte elektrische Feld bewirkt wird. Ohne Stoßgas würden die Ionen eine konstante Beschleunigung erfahren. Da sie aber immer wieder mit den Teilchen des Stoßgases kollidieren und dabei Impuls verlieren, entwickelt sich eine regellose Zickzack-Bewegung, die eine resultierende Komponente in Richtung des elektrischen Feldes besitzt. Bei *nicht zu hohen Feldstärken* und *nicht zu kleinem Druck*^{*} kann man diese Bewegung mit einer konstanten Driftgeschwindigkeit v_D charakterisieren, die der angelegten Feldstärke proportional ist.

$$v_D \sim E \quad (3.5)$$

Die Proportionalitätskonstante, die den Zusammenhang zwischen dem angelegten elektrischen Feld und der sich in diesem Feld ausbildenden Driftgeschwindigkeit vermittelt, wird als Mobilität bezeichnet [MaMD61]

Definition der
Mobilität K

$$K \equiv \frac{v_D}{E}. \quad (3.6)$$

Die Mobilität hat die Dimension

$$[K] = \frac{m^2/s}{V} = \frac{m^2/s}{J/C}. \quad (3.7)$$

3.2.3 Zusammenhang zwischen der Mobilität K und der Diffusionskonstanten D

Die in Gleichung (3.6) definierte Mobilität K ist ein Maß dafür, wie leicht sich Ionen von einer *äußeren* Kraft durch ein Stoßgas bewegen lassen. Die Diffusionskonstante D hingegen beschreibt die Beweglichkeit der zusätzlichen Teilchen unter dem Einfluß ausschließlich statistischer Kollisionen, deren Auswirkungen als *innere* Kräfte angesehen werden müssen. Zwischen K und D gibt es einen Zusammenhang, den wir nun herleiten wollen.

(*) Eine quantitative Formulierung dieser Bedingung erfolgt in Kapitel 3.3.4.

(†) Es wird auch die Bezeichnung Beweglichkeit verwendet (etwa [Gert97]).

Wir betrachten den Fall eines stationären Gleichgewichts, in dem die elektrische Kraft so eingestellt ist, daß der Driftstrom den Diffusionsstrom gerade ausgleicht.

$$\mathbf{j}_{ges} = n_{Ion} \mathbf{v}_D - D \nabla n_{Ion} = 0 \quad (3.8)$$

Es bildet sich daher ein zeitlich konstanter Dichtegradient aus, für den gilt:

$$\frac{\nabla n_{Ion}}{n_{Ion}} = \frac{\mathbf{v}_D}{D} \quad (3.9)$$

Nehmen wir an, daß sich das System in einem Zustand nahe dem thermischen Gleichgewicht befindet, beschränken die Diskussion also auf schwache Felder und kleine Dichtegradienten, so ist die räumliche Dichteverteilung durch die Boltzmannverteilung gegeben.

$$n_{Ion}[\mathbf{r}] = n_0 \exp\left[\frac{ze(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r})}{k_B T}\right] \quad (3.10)$$

Nun müssen wir nur noch den Gradienten von (3.10) bilden und in (3.9) einsetzen. Außerdem bringen wir noch die Mobilität über ihre Definition (3.6) ins Spiel.

$$\frac{\nabla n_{Ion}}{n_{Ion}} = \frac{\frac{ze}{k_B T} \mathbf{E} n_{Ion}}{n_{Ion}} = \frac{K \mathbf{E}}{D} \quad (3.11)$$

So erhalten wir schließlich die Beziehung:

$$K = \frac{ze}{k_B T} D \quad (3.12) \quad \begin{array}{l} \text{Nernst-Townsend-} \\ \text{Einstein-Relation} \end{array}$$

Es zeigt sich, daß dieser Zusammenhang in einem weiten Bereich richtig ist und nicht nur für Gase gilt. Zuerst fand 1888 Nernst eine ähnliche Abhängigkeit für Elektrolytlösungen [Nern88], wobei als treibende Kraft der osmotische Druck angesetzt wurde. Unabhängig davon konnte 1899 Townsend die Beziehung unter Annahme eines Ionenmobilitätssystems ableiten [Town99]. Da auch Einstein in seinen berühmten Abhandlungen über die Brownsche Bewegung eine Herleitung von (3.12) vorführt [Eins05], wird diese Gleichung meist als Nernst-Townsend-Einstein-Relation bezeichnet.

3.3 Kinetische Theorie der Mobilität

I have therefore begun at the beginning and drawn up the theory of the motions and collisions of free particles acting only by impact.

J. Maxwell in einem Brief an Stokes (30. 5. 1859), aus [Garb86]

Nun wollen wir die Driftbewegung der geladenen Cluster in unserem Experiment auf molekularer Ebene betrachten. Ziel ist es, die Mobilität K auf die spezifischen Eigenschaften des betrachteten Systems zurückzuführen. Diese spezifischen Eigenschaften sind:

- T Gesamtmasse des Clusters (M_{Ion})
- T Struktur des Clusters
- T Ladung des Clusters (ze)
- T Masse des Stoßgasatoms (m_{Gas})
- T Temperatur des Stoßgases (T_{Gas})
- T Druck des Stoßgases (p_{Gas})

Der vom klassischen Standpunkt aus genaue Weg kann an dieser Stelle nicht besprochen werden, da er mit einem zu großen Aufwand verbunden ist. Müßte doch eine exakte kinetische Theorie der Ionenmobilität die Verteilungsfunktion $f[\mathbf{v}_{rel}]$ der bei den Stößen auftretenden Relativgeschwindigkeiten \mathbf{v}_{rel} bestimmen. Da die Verteilungsfunktion eines Systems der Boltzmann-Gleichung* genügt, ist dazu die Lösung einer Integro-Differentialgleichung notwendig. Dieses Problem ist in allgemeiner Form analytisch nicht zu lösen und auch bei Verwendung von Störungsmethoden sehr rechenintensiv .

Um den Aufwand in vernünftigen Grenzen zu halten, müssen wir an manchen Stellen den genauen Verlauf der Verteilungsfunktion ignorieren und mit sinnvollen Abschätzungen arbeiten. Das Ergebnis, das wir auf diese Art ableiten werden, wird alle wesentlichen Gesichtspunkte enthalten, die korrekten Vorfaktoren jedoch nicht liefern können. Die folgende Herleitung, die sich an der sogenannten *momentum transfer theory* von Mason und McDaniel [MaMc61] orientiert, zeichnet sich zusätzlich dadurch aus, daß an einigen Stellen eine weitreichende analytische Behandlung durch eine Näherung *bis auf einen Faktor* umgangen wird.

(*) Siehe etwa Gleichung (7.1-16) auf S.449 in [Hirs54].

(¹) Eine approximative Methode zur Lösung der Boltzmann-Gleichung wurde von S. Chapman und D. Enskog entwickelt (Kapitel 6, 7 in [FeFa72], §7.3 von [Hirs54]).

3.3.1 Impulsbilanz - Mobilität in Abhängigkeit von der mittleren Relativgeschwindigkeit

Eine konstante Driftgeschwindigkeit stellt sich dann ein, wenn im zeitlichen Mittel ein Gleichgewicht zwischen der Aufnahme von Impuls und Energie aus dem elektrischen Feld \mathbf{E} und der Abgabe dieser Größen bei den Stößen mit dem Helium besteht.

Die Gleichgewichtsbedingung für den Impuls \mathbf{P} des Ions (im Laborsystem) lautet:

$$\overline{\left(\frac{d\mathbf{P}}{dt}\right)_{Feld}} + \overline{\left(\frac{d\mathbf{P}}{dt}\right)_{Kol}} = 0 \quad (3.13)$$

Impulsaufnahme aus dem elektrischen Feld

Der mittlere Impuls, den das homogene elektrische Feld \mathbf{E} pro Zeiteinheit auf das Ion überträgt, ergibt sich direkt aus dem zweiten Newtonschen Prinzip.

$$\overline{\left(\frac{d\mathbf{P}}{dt}\right)_{Feld}} = \mathbf{F} = ze\mathbf{E} \quad (3.14)$$

Impulsverlust durch Stöße

Der mittlere Impulsverlust, den ein driftendes Ion bei Kollisionen mit den Stoßgasatomen erfährt, läßt sich nicht so einfach angeben wie die Impulsaufnahme aus dem Feld. Wir werden einige zusätzliche Annahmen machen müssen, um diese Größe berechnen zu können.

Zunächst gehen wir davon aus, daß der Impulsübertrag ausschließlich durch vollkommen *elastische Stöße* zwischen einem driftenden Ion und *einem* Stoßgasatom geschieht. Die Analyse eines solchen 2er-Stoßes wird zweckmäßigerweise im Schwerpunktsystem* durchgeführt. Hier sind die Impulse der stoßenden Teilchen vor ($m_{Gas} \mathbf{u}$ und $\mathbf{P}_{Sp} = M_{Ion} \mathbf{U}$) und nach dem Stoß ($m_{Gas} \mathbf{u}'$ und $\mathbf{P}'_{Sp} = M_{Ion} \mathbf{U}'$) betragsmäßig gleich und stehen zu jeder Zeit antiparallel zueinander. Bei einem Stoß ändert sich nur ihre Richtung. Zur Charakterisierung genügt deshalb der STREUWINKEL θ zwischen der Ein- und Ausfallsrichtung (siehe Abb. 3.1).

Um die auftretenden Geschwindigkeiten im Schwerpunktsystem Σ_{Sp} mit denen im Laborsystem ($\mathbf{v}, \mathbf{V}, \mathbf{v}', \mathbf{V}'$) verbinden zu können, benutzen wir den bei den Stößen auftretenden Relativimpuls \mathbf{p}_{rel} .

$$M_{Ion} \mathbf{U} = -m_{Gas} \mathbf{u} = m \mathbf{v}_{rel} \equiv \mathbf{p}_{rel} \quad (3.15)$$

(*) Die Transformation eines Zweikörpersystems auf Schwerpunktkoordinaten wird an verschiedenen Stellen explizit durchgeführt (siehe z.B. [Pres58] S. 133 ff.).

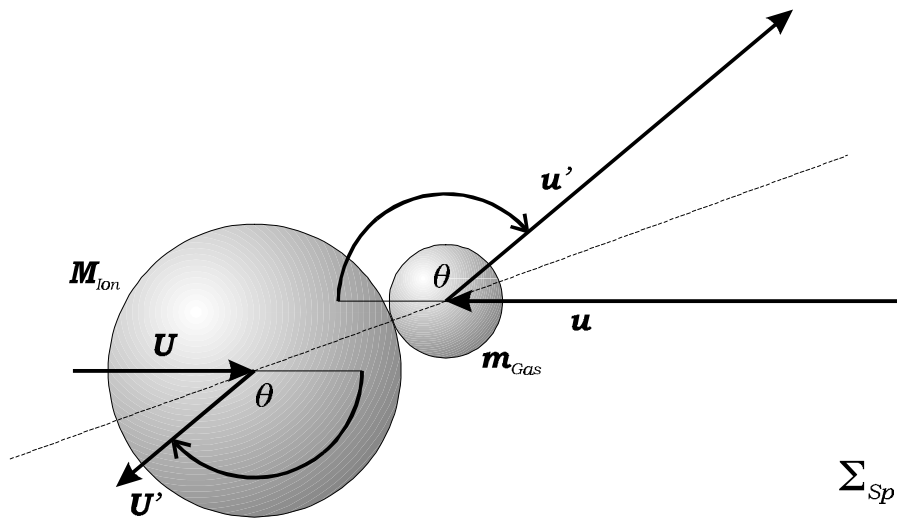


Abb.: 3.1 Elastischer Stoß zweier harter Kugeln aus der Sicht eines Beobachters im Schwerpunktsystem. (\mathbf{u} , \mathbf{U} , \mathbf{u}' , \mathbf{U}' sind die Geschwindigkeiten vor und nach dem Stoß, wie ein Beobachter im Schwerpunktsystem sie erlebt, θ ist der Streuwinkel).

mit der Relativgeschwindigkeit \mathbf{v}_{rel} und der reduzierten Masse μ .*

Relativ-
geschwindigkeit

$$\mathbf{v}_{rel} \equiv \mathbf{V} - \mathbf{v} \quad (3.16)$$

reduzierte Masse

$$m \equiv \frac{M_{Ion} \cdot m_{Gas}}{M_{Ion} + m_{Gas}} \quad (3.17)$$

Aus Abb. 3.2 kann man ersehen, daß der *parallel* zur Relativgeschwindigkeit (vor dem Stoß) auf das Ion übertragene Impuls $(\Delta \mathbf{P}_{Sp})_{\parallel}$ durch

$$\begin{aligned} (\Delta \mathbf{P}_{Sp})_{\parallel} &= (\mathbf{P}'_{Sp} - \mathbf{P}_{Sp})_{\parallel} = (\mathbf{P}_{Sp} \cdot \sin [q - p/2] - \mathbf{P}_{Sp}) = \mathbf{P}_{Sp} \cdot (1 - \cos [q]) \\ &= -m \mathbf{v}_{rel} (1 - \cos [q]) \end{aligned} \quad (3.18)$$

gegeben ist. Dabei wurde ausgenutzt, daß der Impuls des Ions nur in seiner Richtung, nicht aber in seinem Betrag, geändert wird.

Die Geschwindigkeit des Ions im Schwerpunktsystem \mathbf{U} ergibt sich aus der Geschwindigkeit im Laborsystem \mathbf{V} durch Subtraktion der Schwerpunktgeschwindigkeit \mathbf{v}_{Sp} .

$$\mathbf{U} = \mathbf{V} - \mathbf{v}_{rel} \quad (3.19)$$

$$\mathbf{v}_{Sp} = \frac{M_{Ion} \mathbf{V} + m_{Gas} \mathbf{v}}{M_{Ion} + m_{Gas}} \quad (3.20)$$

(*) Gleichung (3.15) und (3.16) sind vor und nach dem Stoß und deshalb auch für die entsprechenden gestrichelten Größen gültig.

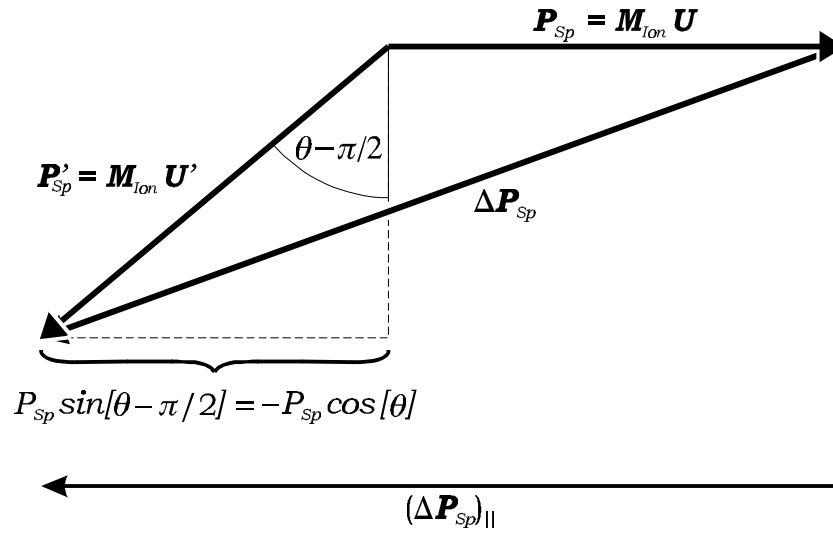


Abb.: 3.2 Zum Impulsübertrag beim elastischen Stoß zweier Kugeln. (\mathbf{P}_{Sp} und \mathbf{P}'_{Sp} sind die Impulse des Ions vor und nach dem Stoß im Schwerpunktsystem).

Die Änderung des Impulses im Laborsystem ist daher gleich der im Schwerpunktsystem.

$$\Delta \mathbf{P}_{Sp} = M_{Ion}(\mathbf{U}' - \mathbf{U}) = M_{Ion}(\mathbf{V}' - \mathbf{V}) = \Delta \mathbf{P} \quad (3.21)$$

Damit ist der Impulsübertrag parallel zur Relativgeschwindigkeit auch im Laborsystem durch den Ausdruck (3.18) gegeben.

$$(\Delta \mathbf{P}_{Sp})_{||} = (\Delta \mathbf{P})_{||} = -m \mathbf{v}_{rel}(1 - \cos[q]) \quad (3.22)$$

Betrachten wir eine genügende Anzahl aufeinanderfolgender Stöße, so kompensieren sich die Impulsüberträge senkrecht zur Driftrichtung und die Relativgeschwindigkeit \mathbf{v}_{rel} mittelt sich zur Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_D . Der mittlere Impuls, der *pro Stoß* auf ein Ion übertragen wird, ist daher:

$$\overline{\Delta \mathbf{P}} = -m \mathbf{v}_D(1 - \cos[q]) \quad (3.23)$$

Zur Integration der übertragenen Impulse benutzen wir die Definitionsgleichung des differentiellen Streuquerschnitts (siehe z. B. S. 495 in [Grei93]).

$$S[q, \mathbf{v}_{rel}]dW = \frac{dN[q, \mathbf{v}_{rel}]/dt}{j_0} \quad (3.24)$$

Hier bezeichnet j_0 die Stromdichte der *einfallenden* Stoßgaspartikel und $N[q, \mathbf{v}_{rel}]$ die Anzahl der (nach einem Stoß mit \mathbf{v}_{rel}) pro Zeiteinheit unter dem Streuwinkel θ in das Raumwinkelement $d\Omega$ gestreuten Ionen. Es ist zu beachten, daß der eingeführte differentielle Streuquerschnitt bereits eine Mittelung über alle möglichen Streugeometrien beinhaltet. Entscheidend geht hierbei die Annahme ein, daß die Zeit, die im Mittel zwischen

zwei Stößen vergeht, größer als die typische Periodendauer der Ionenrotation ist. Die Orientierung des Ions in Bezug auf die Einfallrichtung eines Stoßgasteilchens ist daher unabhängig vom letzten Stoß, und es kann keine ausrichtenden Effekte geben. Das driftende Ion wird in diesem Fall *aus allen Richtungen gleich wahrscheinlich* getroffen.

Der gesamte pro Zeiteinheit auf ein Ion übertragene Impuls ist,

$$\overline{\left(\frac{d\mathbf{P}}{dt}\right)}_{Kol} = \int \int f[\mathbf{v}_{rel}] \mathcal{S}[q, \mathbf{v}_{rel}] \overline{\Delta\mathbf{P}} d\mathbf{v}_{rel} dW \quad (3.25)$$

wobei die Integration über alle möglichen Werte von \mathbf{v}_{rel} und über den ganzen Raumwinkel auszuführen ist. Mit $f[\mathbf{v}_{rel}]$ bezeichnen wir die Verteilungsfunktion der relativen Geschwindigkeiten. Sie ist von der Temperatur des Stoßgases und der Driftgeschwindigkeit abhängig und geht für sehr kleine Feldstärken in eine Maxwell-Verteilung über. Setzen wir den mittleren Impulsübertrag pro Stoß (3.23) in (3.25) ein, so ergibt sich:

$$\overline{\left(\frac{d\mathbf{P}}{dt}\right)}_{Kol} = -m \mathbf{v}_D \cdot \mathbf{j}_0 \ 2p \int_0^p (1 - \cos [q]) \left\{ \int f[\mathbf{v}_{rel}] \mathcal{S}[q, \mathbf{v}_{rel}] d\mathbf{v}_{rel} \right\} \sin [q] dq \quad (3.26)$$

An dieser Stelle vernachlässigen wir die Abhängigkeit des differentiellen Streuquerschnitts von der relativen Geschwindigkeit und nähern die geschweifte Klammer in (3.22) durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die mittlere Relativgeschwindigkeit.

$$\mathcal{S}[q, \overline{\mathbf{v}_{rel}}] \approx \int f[\mathbf{v}_{rel}] \mathcal{S}[q, \mathbf{v}_{rel}] d\mathbf{v}_{rel} \quad (3.27)$$

$$\overline{\mathbf{v}_{rel}} \equiv \int f[\mathbf{v}_{rel}] \mathbf{v}_{rel} d\mathbf{v}_{rel} \quad (3.28)$$

Mit der Definition des DIFFUSIONSQUERSCHNITTS,

Diffusions-
querschnitt Q_D

$$Q_D \overline{\mathbf{v}_{rel}} \equiv 2p \int_0^p (1 - \cos [q]) \mathcal{S}[q, \overline{\mathbf{v}_{rel}}] \sin [q] dq \quad (3.29)$$

der die Dimension einer Länge zum Quadrat hat,

$$[Q_D] = m^2 \quad (3.30)$$

können wir das gewünschte Ergebnis in prägnanter Form notieren.

$$\overline{\left(\frac{d\mathbf{P}}{dt}\right)}_{Kol} = -m n_{Gas} \mathbf{v}_D \cdot \overline{\mathbf{v}_{rel}} Q_D \overline{\mathbf{v}_{rel}} \quad (3.31)$$

Im letzten Schritt wurde die Stromdichte \mathbf{j}_0 der einfallenden Stoßgaspartikel durch das Produkt aus der Dichte n_{Gas} und der mittleren Relativgeschwindigkeit $\overline{\mathbf{v}_{\text{rel}}}$ ersetzt.

Im nächsten Kapitel werden wir eine Abschätzung für die Stoßfrequenz benötigen. Dazu führen wir an dieser Stelle, zunächst rein formal, eine EFFEKTIVE STOßFREQUENZ ν_{eff} ein.

$$\nu_{\text{eff}} \overline{[\mathbf{v}_{\text{rel}}]} \equiv n_{\text{Gas}} \overline{v_{\text{rel}}} \cdot \mathcal{Q}_D \overline{[\mathbf{v}_{\text{rel}}]} \quad (3.32)$$

Unter Verwendung dieser Größe schreibt sich (3.31):

$$\left(\frac{d\mathbf{P}}{dt} \right)_{\text{Kol}} = -m \nu_{\text{eff}} \overline{[\mathbf{v}_{\text{rel}}]} \mathbf{v}_D \quad (3.33)$$

Diese Gleichung zeigt, daß die effektive gleich der wahren Stoßfrequenz ist, wenn der im Mittel übertragene Impuls gerade $\mu \mathbf{v}_D$ ist.

Mit den Ergebnissen (3.33) und (3.14) lautet der Ausdruck für das Impulsgleichgewicht (3.13) schließlich:

$$\left(\frac{d\mathbf{P}}{dt} \right)_{\text{Feld}} + \left(\frac{d\mathbf{P}}{dt} \right)_{\text{Kol}} = ze \mathbf{E} - m \nu_{\text{eff}} \overline{[\mathbf{v}_{\text{rel}}]} \mathbf{v}_D = 0 \quad (3.34)$$

Aus dieser Gleichung können wir die Mobilität ablesen.

$$K = \frac{v_D}{E} = \frac{ze}{m \nu_{\text{eff}} \overline{[\mathbf{v}_{\text{rel}}]}} \quad (3.35)$$

In Kapitel 4 geht es darum, wie der Diffusionsquerschnitt einer gegebenen Clusterstruktur berechnet werden kann. Zunächst müssen wir allerdings noch einen Ausdruck finden, der die mittlere Relativgeschwindigkeit mit der Temperatur des Stoßgases und der Driftgeschwindigkeit der Ionen verknüpft.

3.3.2 Energiebilanz - Ableitung der mittleren Relativgeschwindigkeit

In Gleichung (3.13) ist das Impulsgleichgewicht für den Fall einer Bewegung mit konstanter Driftgeschwindigkeit formuliert. Analog dazu ist im zeitlichen Mittel die Kompensation der aus dem Feld aufgenommenen und in den Stößen abgegebenen Energie zu fordern.

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_{\text{Feld}} + \left(\frac{dW}{dt} \right)_{\text{Kol}} = 0 \quad (3.36)$$

Energieaufnahme vom elektrischen Feld

Die aus dem Feld aufgenommene Energie folgt direkt aus der allgemeinen Definition der Arbeit (siehe z.B. S. 43 in [Budo53]):

$$\overline{\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{Feld}}} = \mathbf{F} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = ze \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_D \quad (3.37)$$

Energieverlust durch Stöße

Da wir unsere Überlegungen auf elastische Stöße beschränken, ist der mittlere Energieverlust *eines* Ions bei *einem* Stoß gerade gleich der Differenz der kinetischen Energien vor und nach dem Stoß. Bezeichnen wir mit ν die Frequenz der Stöße, so ist daher der mittlere Energieverlust der Ionen durch

$$\overline{\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{Kol}}} = \frac{1}{2} n M_{\text{Ion}} (\overline{\mathbf{V}^2} - \overline{\mathbf{V}'^2}) \quad (3.38)$$

gegeben.

Mit der Schwerpunktgeschwindigkeit (3.20) und der Definition der Relativgeschwindigkeit (3.15) können wir schreiben:

$$\mathbf{V} = \mathbf{v}_{\text{Sp}} + \frac{m_{\text{Gas}}}{M_{\text{Ion}} + m_{\text{Gas}}} \mathbf{v}_{\text{rel}} \quad (3.39)$$

Die Schwerpunktgeschwindigkeit ändert sich aufgrund der Impulserhaltung beim Stoß nicht. Daher gilt für die Geschwindigkeit des Ions nach dem Stoß:

$$\mathbf{V}' = \mathbf{v}_{\text{Sp}} + \frac{m_{\text{Gas}}}{M_{\text{Ion}} + m_{\text{Gas}}} \mathbf{v}'_{\text{rel}} \quad (3.40)$$

Setzen wir diese Ausdrücke für die Geschwindigkeit der Ionen vor (3.39) und nach dem Stoß (3.40) in Gleichung (3.38) ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \overline{\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{Kol}}} &= n m \left\{ \overline{\mathbf{v}_{\text{Sp}} \cdot (\mathbf{v}_{\text{rel}} - \mathbf{v}'_{\text{rel}})} + \frac{m_{\text{Gas}}}{M_{\text{Ion}} + m_{\text{Gas}}} (\overline{\mathbf{v}_{\text{rel}}^2} - \overline{\mathbf{v}'_{\text{rel}}^2}) \right\} = \\ &= n m \overline{\mathbf{v}_{\text{Sp}} \cdot (\mathbf{v}_{\text{rel}} - \mathbf{v}'_{\text{rel}})} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Im letzten Schritt wurde hier die Erhaltung des Betrags der Relativgeschwindigkeit ausgenutzt.

Es geht uns, wie eingangs bemerkt, um eine Analyse bis auf Vorfaktoren. Von dieser Sicht aus ist die Näherung gerechtfertigt, daß die Ionen mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Raumrichtungen gestreut werden, wenn wir die Situation vom Schwerpunktsystem aus betrachten. In diesem Fall verschwindet bei der Mittelung in (3.41) der zweite Summand in der geschweiften Klammer.

$$\overline{\mathbf{v}_{Sp} \cdot \mathbf{v}'_{rel}} \approx 0 \quad (3.42)$$

Die Mittelung über das Produkt aus Schwerpunktgeschwindigkeit und Relativgeschwindigkeit (3.16) ergibt:

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{v}_{Sp} \cdot \mathbf{v}_{rel}} &= \frac{m_{Gas}}{M_{Ion} + m_{Gas}} (\overline{\mathbf{v} \cdot \mathbf{V}} - \overline{\mathbf{v}^2}) + \frac{M_{Ion}}{M_{Ion} + m_{Gas}} (\overline{\mathbf{V}^2} - \overline{\mathbf{V} \cdot \mathbf{v}}) = \\ &= \frac{m_{Gas} \overline{\mathbf{V}^2} + M_{Ion} \overline{\mathbf{v}^2}}{M_{Ion} + m_{Gas}} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Die Mischterme mitteln sich zu Null, weil ein stationäres Stoßgas mit $\overline{\mathbf{v}} = 0$ vorliegt.

$$\overline{\mathbf{V} \cdot \mathbf{v}} = \overline{\mathbf{v}} = 0 \quad (3.44)$$

Nun substituieren wir das Ergebnis (3.43) in (3.41),

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_{Kol} = -n m \left(\frac{M_{Ion}}{M_{Ion} + m_{Gas}} \overline{\mathbf{V}^2} - \frac{m_{Gas}}{M_{Ion} + m_{Gas}} \overline{\mathbf{v}^2} \right) \quad (3.45)$$

und setzen diesen Ausdruck für die Energieaufnahme aus dem Feld und die Energieabgabe bei den Stößen (3.37) in die Gleichgewichtsbedingung (3.36) ein.

$$ze \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_D - n m \left(\frac{M_{Ion}}{M_{Ion} + m_{Gas}} \overline{\mathbf{V}^2} - \frac{m_{Gas}}{M_{Ion} + m_{Gas}} \overline{\mathbf{v}^2} \right) = 0 \quad (3.46)$$

Zuletzt schätzen wir noch die Stoßfrequenz ν mit der in (3.32) eingeführten effektiven Stoßfrequenz ν_{eff} ab und verwenden den Ausdruck für das Impulsleichgewicht (3.34), um $ze \cdot \mathbf{E}$ zu ersetzen.

$$m \nu_{eff} \overline{[\mathbf{v}_{rel}] \mathbf{v}_D} \cdot \mathbf{v}_D - \nu_{eff} \overline{[\mathbf{v}_{rel}] m} \left(\frac{M_{Ion}}{M_{Ion} + m_{Gas}} \overline{\mathbf{V}^2} - \frac{m_{Gas}}{M_{Ion} + m_{Gas}} \overline{\mathbf{v}^2} \right) = 0 \quad (3.47)$$

Durch Kürzen und Umstellen erhalten wir schließlich das Ergebnis:

$$\frac{1}{2}M_{Ion}\overline{\mathbf{V}^2} = \frac{1}{2}m_{Gas}\overline{\mathbf{v}^2} + \frac{1}{2}M_{Ion}\mathbf{v}_D^2 + \frac{1}{2}m_{Gas}\mathbf{v}_D^2 \quad (3.48)$$

Dieser Zusammenhang wurde zuerst von Wannier abgeleitet*. Er besagt, daß sich die kinetische Energie der Ionen aus drei Anteilen zusammensetzt. Der erste Term steht für die thermische Energie, die bei den Kollisionen mit dem Stoßgas auf das Ion transferiert wird. Er läßt sich gemäß

$$\frac{1}{2}m_{Gas}\overline{\mathbf{v}^2} = \frac{3}{2}k_B T_{Gas} \quad (3.49)$$

ersetzen.

Der zweite Term drückt die aus dem Feld aufgenommene kinetische Energie der Driftbewegung aus.

Der dritte Beitrag in (3.48) rührt daher, daß bei den Kollisionen mit den Stoßgasatomen die Driftkomponente der Ionenbewegung zum Teil in eine zufällige Bewegung umgewandelt wird. *Die aus dem Feld aufgenommene Energie wird durch die Stöße teilweise thermalisiert.*

Die Bedeutung dieses Terms wird klar, wenn wir Grenzfälle betrachten. Bei sehr leichten Ionen in einem schweren Gas ($M_{Ion} \ll m_{Gas}$) wird praktisch die gesamte aus dem Feld aufgenommene Energie in thermische Energie umgewandelt. Die schweren Stoßgasteilchen können gewissermaßen ihre Bewegung durchsetzen, während die in Feldrichtung aufgenommene Bewegungskomponente nach jedem Stoß fast völlig vergessen wird.

Im entgegengesetzten Grenzfall schwerer Ionen in leichtem Gas ($M_{Ion} \gg m_{Gas}$) überwiegt die Energie der Driftbewegung, da nun die Bewegung der schweren Ionen durch die Stöße kaum beeinflusst wird. Das schwere Ion spürt das Prasseln der Stoßgasatome kaum.

3.3.3 Ergebnis der kinetischen Theorie der Ionenmobilität

Es bleibt noch das Ergebnis (3.48) zu verwenden, um die mittlere Relativgeschwindigkeit auszudrücken. Dies gelingt mit der Näherung:

$$\overline{\mathbf{v}_{rel}^2} \approx \overline{\mathbf{v}_{rel}^2} = \overline{(\mathbf{V} - \mathbf{v})^2} = \overline{\mathbf{V}^2 + \mathbf{v}^2 - 2(\mathbf{V} \cdot \mathbf{v})} = \overline{\mathbf{V}^2} + \overline{\mathbf{v}^2} \quad (3.50)$$

Unter Verwendung von (3.49) erhalten wir:

$$\overline{\varepsilon_{rel}} \equiv \frac{1}{2}m\overline{\mathbf{v}_{rel}^2} = \frac{3}{2}k_B T_{Gas} + \frac{1}{2}m_{Gas}\mathbf{v}_D^2 \quad (3.51)$$

(*) Siehe [Wann51] und [Wann53].

Es bietet sich an, der so definierten mittleren Relativenergie eine effektive Temperatur zuzuordnen:

$$\frac{3}{2}k_B T_{eff} \equiv \frac{1}{2} m \overline{\mathbf{v}_{rel}^2} = \frac{3}{2}k_B T_{Gas} + \frac{1}{2} m_{Gas} \mathbf{v}_D^2 \quad (3.52) \quad \text{effektive Temperatur}$$

Verwenden wir diesen Zusammenhang zwischen \mathbf{v}_{rel} und T_{eff} in (3.35), um die effektive Stoßfrequenz ν_{eff} (3.32) zu ersetzen, so bekommen wir als Endergebnis:

$$K = \frac{v_D}{E} = \frac{ze}{n_{Gas}} \frac{1}{\sqrt{3mk_B T_{eff}}} \frac{1}{Q_D [T_{eff}]} \quad (3.53)$$

Diese Formel ist, zusammen mit der Definition der effektiven Temperatur (3.52) und dem Ausdruck für den Diffusionsquerschnitt (3.29), das Ergebnis der *momentum transfer theory* [MaMc61].

Die Ableitung erhebt nicht den Anspruch, den Vorfaktor dieser Gleichung korrekt bestimmen zu können. Durch einen Vergleich mit der Chapman-Enskog-Theorie ist es jedoch möglich, dieses Manko zu beseitigen. In der Näherung kleiner Koeffizienten E/n_{Gas} , für die ihre Theorie exakt ist, geben Chapman und Enskog für die Diffusionskonstante eines Systems zweier Komponenten den Ausdruck

$$D = \frac{3\sqrt{2p}}{16p} \frac{1}{n_{Gas}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \frac{1}{Q_D [\epsilon_{rel}]} \quad (3.54)$$

an*. Für den Grenzfall verschwindender Feldstärke ist auch die Nernst-Townsend-Einstein-Relation (3.12) exakt. Wir können sie daher verwenden, um das Ergebnis (3.54) für die Diffusionskonstante in eine Mobilität umzurechnen. Ein Vergleich mit (3.53) zeigt, daß der Vorfaktor nur leicht zu korrigieren ist.

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \rightarrow \frac{3\sqrt{2p}}{16}$$

$$(0.577 \rightarrow 0.470)$$

Für ein geladenes Teilchen in einem Driftexperiment sagt die kinetische Theorie daher die Mobilität

Ergebnis der kin. Theorie der Ionenmobilität

$$K = \frac{v_D}{E} = \frac{3\sqrt{2p}}{16} \frac{ze}{n_{Gas}} \sqrt{\frac{1}{M_{Ion}} + \frac{1}{m_{Gas}}} \frac{1}{\sqrt{k_B T_{eff}}} \frac{1}{Q_D [T_{eff}]} \quad (3.55)$$

voraus.

(*) siehe (7.3-38b) in [FeKa72]

Das Ergebnis dieses Kapitels (3.55) zeigt die Abhängigkeit der Mobilität von den Parametern eines Mobilitätsexperiments. Die Eigenschaften des Gases (T_{Gas} , n_{Gas} , m_{Gas}) sind im Experiment vorgegeben, während die reduzierte Masse μ und die effektive Temperatur T_{eff} sich aus der gemessenen Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_D und der im Anschluß an die Driftstrecke bestimmten Masse M_{Ion} berechnen lassen. Aus der gemessenen Mobilität K kann daher der Diffusionsquerschnitt Q_D bestimmt werden.

3.3.4 Der Bereich kleiner Felder

Die Bedingungen in einem Mobilitätsexperiment werden üblicherweise so gewählt, daß die Driftgeschwindigkeit dem angelegten elektrischen Feld E proportional ist. Die Mobilität K hängt in diesem Fall nur von den Eigenschaften des Stoßgases (T_{Gas} , n_{Gas} , m_{Gas}), nicht aber von der Stärke des elektrischen Feldes ab. Voraussetzung dafür ist, daß die Driftbewegung der Ionen das thermische Gleichgewicht nicht bzw. nur wenig stört. Die Anzahl der Kollisionen mit dem Stoßgas wird dann alleine durch den Druck und die Temperatur des Stoßgases bestimmt. Wenn dagegen eine Situation vorliegt, in der das System sich nicht mehr in der Nähe des thermischen Gleichgewichts befindet, so zeigt die Mobilität eine Abhängigkeit von dem Koeffizient E/n_{Gas} (siehe Kapitel 2.2 von [Zele97]). In diesem Bereich kann die Driftgeschwindigkeit im Vergleich zur thermischen Bewegung nicht vernachlässigt werden. Schnellere Ionen kollidieren häufiger mit den Atomen des Stoßgases und werden deshalb stärker abgebremst.

Um ein Kriterium für den Bereich angeben zu können, in dem die Mobilität nicht vom angelegten Feld abhängt, kann das im letzten Kapitel abgeleitete Ergebnis (3.55) benutzt werden, welches die Ionenbewegung in erster Ordnung einer Störungstheorie berücksichtigt. In dieser Gleichung ist die effektive Temperatur T_{eff}^* der einzige feldabhängige Term. Es ist daher zu fordern:

$$T_{eff} - T_{Gas} \ll T_{Gas} \quad (3.56)$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks für die effektive Temperatur (3.52) ergibt sich hieraus:

$$\frac{m_{Gas}}{3k_B} \mathbf{v}_D^2 \ll T_{Gas} \quad (3.57)$$

(*) Der Diffusionsquerschnitt ist aufgrund seiner Temperaturabhängigkeit ebenfalls von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes abhängig. Insbesondere wenn das Mobilitätsexperiment bei Raumtemperatur durchgeführt wird, ist die durch eine kleine Variation der effektiven Temperatur bewirkte Änderung des Diffusionsquerschnitts aber nicht gravierend (siehe QVW). Daher genügt für eine Abschätzung die Betrachtung der effektiven Temperatur.

Dieses Zwischenergebnis liefert unter Verwendung des Äquipartitionstheorems für ein einatomiges Gas*

$$\frac{1}{2} m_{Gas} \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T_{Gas} \quad (3.58)$$

eine quantitative Formulierung der Forderung, daß das thermische Gleichgewicht durch die Driftbewegung wenig gestört sein soll.

$$v_D^2 \ll \overline{v^2} \quad (3.59)$$

Für ein Mobilitätsexperiment ist es wichtig, abschätzen zu können, in welchem Bereich die Feldstärke E variiert werden darf. Der Ausdruck (3.59) ist hierzu allerdings nicht geeignet. Um eine praktischere Formulierung zu erhalten, gehen wir noch einmal zurück zu (3.57) und ersetzen die Driftgeschwindigkeit mit der Definition der Mobilität (3.6) und dem Ergebnis (3.55), wobei T_{eff} durch die Stoßgastemperatur T_{Gas} angenähert wird.

$$\frac{m_{Gas}}{3k_B} v_D^2 = \frac{m_{Gas}}{3k_B} (KE)^2 = \frac{3p}{128} \frac{m_{Gas} (ze)^2}{m k_B T_{Gas}} \frac{1}{(Q_D [T_{Gas}])^2} \left(\frac{E}{n_{Gas}} \right)^2 \ll T_{Gas} \quad (3.60)$$

Die Bedingung für *kleine Felder und nicht zu kleine Drücke* lautet daher:

$$\frac{E}{n_{Gas}} \ll \sqrt{\frac{128}{3p}} \frac{k_B T_{Gas}}{ze} \sqrt{\frac{M_{Ion}}{M_{Ion} + m_{Gas}}} Q_D [T_{Gas}] \quad (3.61)$$

Die Größe des Koeffizienten E/n_{Gas} wird üblicherweise in der Einheit TOWNSEND angegeben [Huxl66].

$$\left[\frac{E}{n_{Gas}} \right] = 10^{-17} \text{ Vcm}^2 = 1 \text{ Td} \quad (3.62)$$

Bei den Experimenten, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, liegen die Werte für E/n_{Gas} zwischen 15 Td und 25 Td. Für Mobilitätsexperimente an einfach geladenen Ionen und bei Raumtemperatur $T = 300 \text{ K}$ lautet die Bedingung (3.61):

$$\frac{E}{n_{Gas}} [\text{Td}] \ll 0.95 \sqrt{\frac{M_{Ion}}{M_{Ion} + m_{Gas}}} Q_D [\text{\AA}^2] \quad (3.63)$$

In den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wird gleichzeitig die Mobilität von Clustern verschiedener Masse bestimmt. Die obere Grenze für E/n_{Gas} wird bei dieser Methode durch die kleinsten Cluster festgelegt. Da auch die kleinsten Cluster noch sehr viel schwerer als die Stoßgasatome

(*) Siehe etwa S.208, 212 in [Gert97].

sind^{*}, kann die rechte Seite von (3.63) durch den Diffusionsquerschnitt angenähert werden. In dem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment kann also davon ausgegangen werden, daß die Mobilität keine Feldabhängigkeit zeigt, wenn der Diffusionsquerschnitt Q_D der Cluster größer als 50 \AA^2 ist. Die unter solchen Bedingungen gemessenen Werte werden meist als STANDARDMOBILITÄT K_0 angegeben. Diese auf Normaldruck und 0°C normierte Größe ist nicht von den speziellen Parametern eines Experiments (T_{Gas} , n_{Gas}) abhängig und eignet sich besonders dazu, die Meßwerte verschiedener Experimente zu vergleichen.

Standardmobilität

$$K_0 = \frac{p_{Gas}}{p_0} \frac{T_0}{T_{Gas}} K \quad (3.64)$$

$$p_0 = 1013 \text{ mbar} \quad T_0 = 273.15 \text{ K}$$

Ist die Bedingung (3.63) dagegen nicht erfüllt, so muß mit der gemessenen Mobilität immer auch die effektive Temperatur der Ionen angegeben werden.

(*) Der Ausdruck in (3.63) unter der Wurzel hat beispielsweise für C_{60}^+ (Masse: 720 amu) in He (Masse: 4 amu) die Größe 0.997.

([†]) Der Diffusionsquerschnitt von $(\text{C}_{60})^+$ bei Raumtemperatur beträgt etwa 124 \AA^2 .

4 Methoden zur Berechnung des Diffusionsquerschnitts Q_D

Um den Diffusionsquerschnitt Q_D für vorgegebene Strukturen berechnen zu können, verwendet man verschiedene Näherungen, die im Folgenden diskutiert werden.

In den von uns durchgeführten Experimenten messen wir die Mobilität geladener Cluster in Helium. Wir werden daher ab jetzt die Bezeichnungen Cluster und Heliumatom anstatt Ion und Stoßgasteilchen verwenden, um die experimentelle Situation, für die die Näherungen konzipiert sind, nicht aus den Augen zu verlieren. Die Allgemeinheit der Überlegungen wird lediglich durch die zusätzliche Annahme eines *kugelsymmetrischen Stoßgasteilchens* eingeschränkt.

Die zunächst vorgestellten Methoden - das Projektionsmodell und das Trajektorienmodell harter Kugeln - verwenden die Vorstellung harter Potentiale. Eine Wechselwirkung zwischen dem Cluster und einem Heliumatom gibt es nur dann, wenn der Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Heliumatoms und der Oberfläche des Clusters einen gewissen Wert unterschreitet. Für diesen Fall findet ein Stoß zwischen den Körpern statt. Zwischen den Stoßpartnern wirkt eine unendlich starke repulsive Kraft entlang der Oberflächennormale des Clusters. Im Rahmen dieser Näherung ist der Diffusionsquerschnitt *unabhängig von der Temperatur*, da der Ablauf des Stoßes nicht von der Relativgeschwindigkeit abhängt.

4.1 Projektionsmodell

Beschränken wir uns auf Körper mit einer glatten konvexen Oberfläche, so vereinfacht sich der Ausdruck für den Diffusionsquerschnitt (3.29) wesentlich.

4.1.1 Diffusionsquerschnitt von Körpern mit konvexer Oberfläche

Man kann zeigen, daß der Diffusionsquerschnitt einer *ebenen* Fläche A ihrer gemittelten Projektionsfläche \bar{A} gleich ist (siehe Kapitel 11.1). Bei dieser Ableitung muß vorausgesetzt werden, daß die Fläche aus allen Richtungen einer Halbebene getroffen bzw. beobachtet werden kann. Ist diese Bedingung für sämtliche Punkte einer glatten Oberfläche erfüllt, so addieren sich die Anteile der infinitesimalen ebenen Flächen. Dies ist für konvexe Oberflächen der Fall (siehe Abb. 4.1), und daher kann der Diffusionsquerschnitt Q_D durch die gemittelte Projektionsfläche Ω des Körpers ausgedrückt werden.

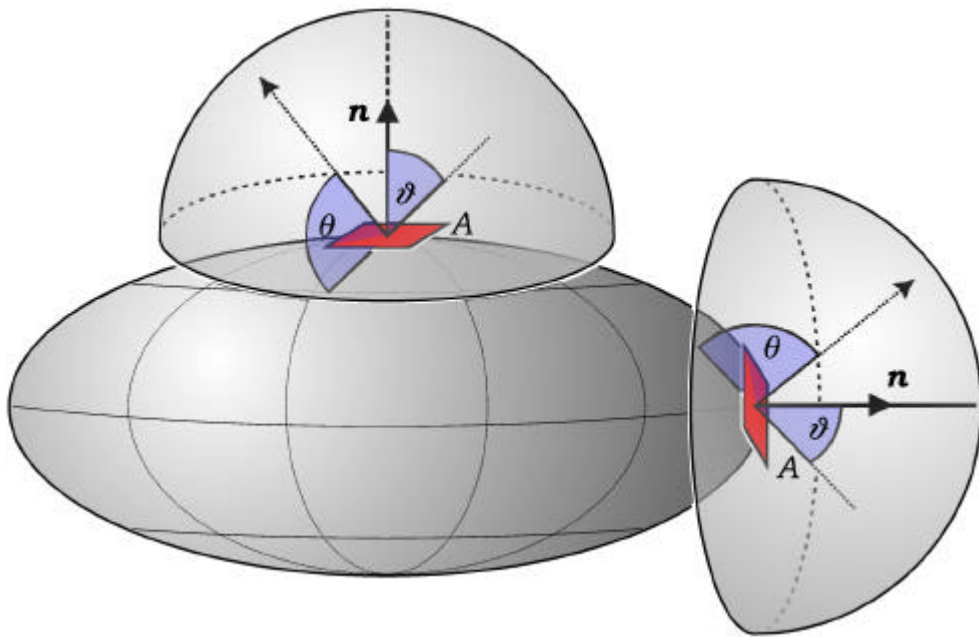


Abb.: 4.1 Körper mit einer glatten konvexen Oberfläche können an jedem Punkt ihrer Oberfläche aus allen Richtungen einer Halbebene getroffen werden. Für solche Körper ist der Diffusionsquerschnitt gleich der über alle Orientierungen gemittelten Projektionsfläche.

Da für eine ebene Fläche A die mittlere Projektionsfläche wiederum dem totalen Stoßquerschnitt σ_{tot} dieser Fläche entspricht (siehe Kapitel 11.1), gilt für konvexe Körper die bemerkenswerte Äquivalenz:

$$\begin{aligned} \text{Diffusionsquerschnitt } Q_D &= \text{mittlere Projektionsfläche } \Omega \\ &= \text{totaler Stoßquerschnitt } \sigma_{tot} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Bei der Berechnung von Ω ist zu beachten, daß die Ausdehnung der Projektionsfläche um einen Heliumradius zu vergrößern ist (siehe Abb. 4.2). Ein Stoß findet dann statt, wenn eine solche *effektive Projektionsfläche* vom *Mittelpunkt* des Heliumatoms getroffen wird.

Bei einfachen geometrischen Körpern läßt sich der Ausdruck für die gemittelte Projektionsfläche geschlossen angeben. Von Bedeutung ist hier die Formel für Rotationsellipsoide.

4.1.2 Stoßquerschnitt eines Rotationsellipsoids

Die elektronischen Eigenschaften von metallisch gebundenen Clustern können mit dem *Jellium-Modell* erklärt werden. Unabhängig voneinander wurde dieser Ansatz von W. Eckart [Ecka84] und W. Knight et al. [Knig84] entwickelt. Das Modell ist in der Lage, die magischen Zahlen, die man z. B. in Massenspektren von Alkalimetallclustern finden kann*, als *elektronische* Schalenabschlüsse zu erklären. Es geht von der Annahme aus, daß die positive Ladung der Kerne über das Volumen des Metallclusters gleichmäßig verschmiert ist und daß sich die Valenzelektronen in dem entsprechenden Potential frei bewegen können. Der explizite Verlauf des Potentials kann dann, bei vorgegebener Symmetrie, selbstkonsistent berechnet werden.

Beschränkt man sich auf sphärische Potentialformen, so können nur Cluster mit abgeschlossener Schalenstruktur adäquat beschrieben werden. Nach dem Jahn-Teller-Theorem muß nämlich für Zustände mit teilweise gefüllten Schalen (und daher nichtverschwindendem Drehimpuls) die sphärische Symmetrie gebrochen sein. Es zeigt sich, daß durch die Verallgemeinerung des Potentials auf rotationselliptische Formen auch diese Zustände gut beschrieben werden können. Mit dem so erweiterten Potential gelang es K. Clemenger, die Feinstruktur in den Massenspektren von Metallclustern zu erklären [Clem85]**.

Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob die Vorstellungen des Jellium-Modells auch für Aussagen über die *geometrische* Struktur der Cluster relevant sind.

Betrachtet man ein rotationssymmetrisches Ellipsoid mit den Halbachsen a und b unter dem Winkel ϑ zur Rotationsachse (siehe Abb. 4.2), so berechnet sich die Projektionsfläche gemäß (siehe [MaBo97]):

$$A(J) = \pi a \cdot \sqrt{a^2(\cos[J])^2 + b^2(\sin[J])^2} \quad (4.2)$$

(*) Als erstes wurden Alkalimetallcluster von W.D. Knight et al. hergestellt und untersucht [Knig84].

(†) Dieser Vorstellung verdankt das Modell auch seinen Namen (englisch jelly: Gelee).

(‡) Das Jahn-Teller Theorem kann aus gruppentheoretischen Überlegungen heraus begründet werden und besagt, daß für einen entarteten Elektronenzustand jede symmetrische Anordnung der Kerne (mit der einzigen Ausnahme einer linearen Anordnung) instabil ist (siehe dazu §102 von [LaLi74]).

(***) Clemengers Vorgehensweise leitet sich direkt von dem zur Beschreibung von Kerndeformationen entwickelten Modell von Nilsson ab [Nils55]. Man spricht daher vom Clemenger-Nilsson-Modell.

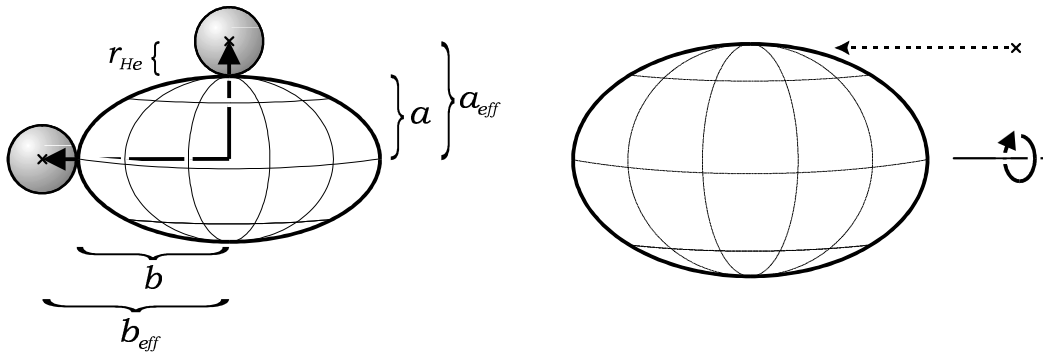


Abb.: 4.2 Zur Berechnung von Ω wird die *effektive Projektionsfläche* verwendet, deren Größe sich aus der Ausdehnung des Clusters durch Addition eines Heliumradius ergibt (linkes Bild). Die *effektive Projektionsfläche* kann man sich als Zielscheibe vorstellen. Trifft der *Mittelpunkt* eines Heliumatoms diese Zielscheibe, dann findet ein Stoß statt (rechtes Bild). Die beiden Bilder zeigen ein Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse im rechten Bild angedeutet ist.

Durch Mittelung über alle Raumrichtungen erhält man daraus:

$$W = \bar{A} = \frac{\rho}{2} a^2 + \frac{\rho}{4} \cdot \frac{a \cdot b^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \cdot \ln \left[\frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{a - \sqrt{a^2 - b^2}} \right] \quad (4.3)$$

wobei die Halbachsen noch gemäß

$$a \rightarrow a_0 + r_{He} \quad b \rightarrow b_0 + r_{He} \quad (4.4)$$

zu ersetzen sind.

Sowohl die Driftexperimente von M. F. Jarrold an Aluminiumclustern [Jarr95], als auch die in Konstanz von M. Maier-Borst durchgeführten Untersuchungen an Indiumclustern [MaBo97] zeigen, daß die Vorstellung von ellipsoidförmigen Metallclustern prinzipiell richtig ist. Bei Clustern mit metallischer Bindung ist es also die Zahl der Valenzelektronen, die die Form bestimmt.

Strukturen, die durch die Gitterplätze der einzelnen Atome bestimmt sind, können nicht durch einfache geometrische Formen beschrieben werden. Zur Berechnung der mittleren Projektionsfläche ist der Einsatz von Näherungsmethoden notwendig.

4.1.3 Projektionsmodell harter Kugeln (HSP*-Näherung)

Die Gitterstruktur eines Clusters wird durch Angabe der Kernorte \mathbf{r}_i vollständig beschrieben. In der Näherung eines harten Zweikörperpotentials kann man sich jeden Gitterpunkt von einer undurchdringlichen Kugel umgeben denken. Diese Vorstellung ist insbesondere für Cluster mit stark ionischer Bindung naheliegend. Die Bindungspartner erreichen hier durch Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen eine Edelgaskonfiguration mit abgeschlossener und daher kugelsymmetrischer Schalenstruktur. Dem einfachen Bild der ionischen Bindung entsprechen die Alkalihalogenide am besten, wie Messungen der Elektronendichte mittels Röntgenbeugung zeigen [Scho57]. Aber auch für andere Bindungstypen kann es sinnvoll sein, sich die Clusterstruktur als *Verbund harter Kugeln* vorzustellen.

Mobilitätsradius

Der den Kugeln zugewiesene Radius wird entsprechend der Stärke der realen Wechselwirkung zwischen dem Helium und einem Atom des Clusters gewählt. Er entspricht nicht dem Ionen- oder van der Waals-Radius der Atome, da diese Größen durch die Wechselwirkung der Bindungspartner im Cluster *untereinander* bestimmt sind. Für die Berechnung des Stoßquerschnitts verwendet man vielmehr den sogenannten MOBILITÄTS-RADIUS r_{Mob} . Zur Festlegung dieses Parameters wird die Mobilität eines einzelnen Ions gemessen und der gemäß

$$W = p \cdot (r_{He} + r_{Mob})^2 \quad (4.5)$$

berechnete Wert für den Stoßquerschnitt an das Meßergebnis angepaßt. Als freie Variable variiert man die *Summe* $r_{He} + r_{Mob}$. Da der Mobilitätsradius zur Beschreibung des Kontaktabstands harter Kugeln dient, darf er nicht unabhängig vom Heliumradius gesehen werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die angegebenen Mobilitätsradien immer auf den Wert von

$$r_{He} = 1.15 \text{ \AA} \quad (4.6)$$

bezogen [vHel93].

In der Tabelle 4.1 sind die Mobilitätsradien der Alkalihalogenide zusammengefaßt. Um sie festzulegen, wurden die von Ellis et al. ([Elli76], [Elli78]) bei Raumtemperatur gemessenen Mobilitätswerte benutzt.

(*) Hard Sphere Projection.

(†) Die Gleichung (4.5) ergibt sich aus (4.3) im Grenzfall $a \gg b$.

	r_{Mob} [Å]	r_{Ion} [Å]		r_{Mob} [Å]	r_{Ion} [Å]
Li⁺	1.90	0.60	F ⁻	1.38	1.36
Na⁺	1.71	0.95	Cl ⁻	1.82	1.81
K⁺	1.73	1.33	Br ⁻	1.89	1.95
Rb⁺	1.80	1.48	I ⁻	2.11	2.16
Cs⁺	1.92	1.69			

Tab.: 4.1 Mobilitäts- und Ionenradien der Alkalihalogenide abgeleitet aus Mobilitätsmessungen von H. Ellis (siehe Text). Die Mobilitätsradien sind auf einen Stoßgasradius von $r_{He} = 1.15$ Å bezogen. Die Ionenradien wurden aus [AsMe76] entnommen.

Numerisches Verfahren zur Berechnung von Ω

Die Projektionsfläche einer aus Kugeln zusammengesetzten Struktur läßt sich mittels Monte Carlo-Integration berechnen.

Um die unbekannte Fläche A wird eine Grundfläche A_0 gelegt*, die diese vollständig umschließt (siehe Abb. 4.3). Dann wählt man eine Anzahl von Punkten der Grundfläche zufällig aus und untersucht, ob diese Punkte innerhalb der unbekanntes Fläche A liegen. In unserem Fall muß dazu überprüft werden, ob für den ausgewählten Punkt \mathbf{a} die Bedingung

$$|\mathbf{R} - \mathbf{R}_i| \leq r_{He} + r_{Mob} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (4.7)$$

für mindestens ein Atom des Clusters erfüllt ist. (\mathbf{R}_i bezeichnet hier den Punkt innerhalb der Grundfläche A_0 , an dem der Gitterpunkt \mathbf{r}_i unter dem gegebenen Beobachtungswinkel erscheint.) Ist dies der Fall, so wird der Punkt als Treffer gezählt. Das Verhältnis der Anzahl der Treffer N zur Gesamtzahl der untersuchten Punkte N_0 liefert schließlich eine Abschätzung für die gesuchte Fläche [Bevi92].

$$A \approx \frac{N}{N_0} \cdot A_0 \quad (4.8)$$

Zur numerischen Berechnung des Diffusionsquerschnitts im Rahmen des Projektionsmodells wurde ein von S. Zelenka [Zele97] in Anlehnung an [vHel93] erstelltes Programm verwendet. Die einzelnen Projektionsflächen werden mit der beschriebenen Technik der Monte Carlo-Integration abgeschätzt. Die Mittelung wird abgebrochen, wenn der statistische Fehler einen vorgegebenen Wert unterschreitet.

(*) Um die Rechenzeit zu verringern, sollte die Grundfläche möglichst klein gewählt werden (siehe [Zele97]).

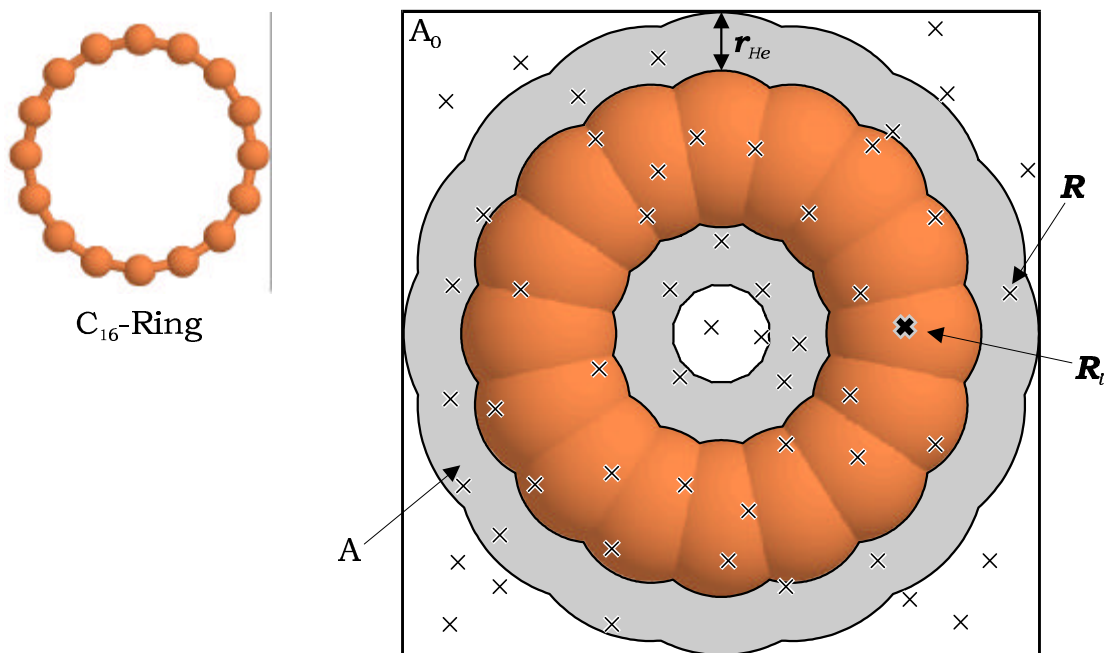


Abb.: 4.3 Berechnung der Projektionsfläche mit Monte Carlo-Simulation
 Links: Schematische Darstellung der betrachteten Ringstruktur.
 Rechts: Zur Abschätzung der Fläche A werden Punkte der Grundfläche A_0 zufällig ausgewählt und das Verhältnis der Anzahl der Treffer zur Gesamtzahl der Versuche ermittelt. Die $N_0 = 50$ untersuchten Punkte sind im Bild eingezeichnet. Davon werden 37 als Treffer gezählt. Die Monte Carlo-Methode liefert in diesem Fall für die gezeigte Fläche die Abschätzung $A = 37/50 A_0 = 0.74 A_0$. Das Beispiel zeigt die schnelle Konvergenz der numerischen Flächenberechnung mit Monte Carlo-Simulation. (Die wahre Größe der im Bild gezeigten Projektionsfläche A kann durch die Fläche zweier Ringe abgeschätzt werden, von denen der eine vollständig innerhalb von A liegt und der zweite A gerade ganz einschließt. Diese Abschätzung liefert einen Wert zwischen $0.729 A_0$ und $0.768 A_0$.) Um feststellen zu können, wann ein Versuch als Treffer gewertet werden kann, muß zum Beispiel geprüft werden, ob der markierte Punkt R irgendeinem Mittelpunkt der harten Kugeln (z.B. R_i) näher als der Kontaktabstand ist.

Mobilitätsradius von Kohlenstoff

Ein Alkalihalogenidcluster setzt sich aus geladenen Bestandteilen zusammen, für die der Mobilitätsradius mit der oben angegebenen Methode festgelegt werden kann. Sind die Konstituenten im Cluster indes neutral, so kann zur Bestimmung des Mobilitätsradius nicht die Mobilität des entsprechenden Ions herangezogen werden.

Bei der Berechnung des Mobilitätsradius von Kohlenstoff verwendet man die Mobilität des $(C_{60})^+$ -Ions [Book94]* und paßt den numerisch berechneten Wert über den Kohlenstoffradius als freien Parameter an diesen Meß-

(*) Da das in dieser Arbeit beschriebene Experiment bei Raumtemperatur durchgeführt wird, muß natürlich die bei Raumtemperatur gemessene Mobilität benutzt werden.

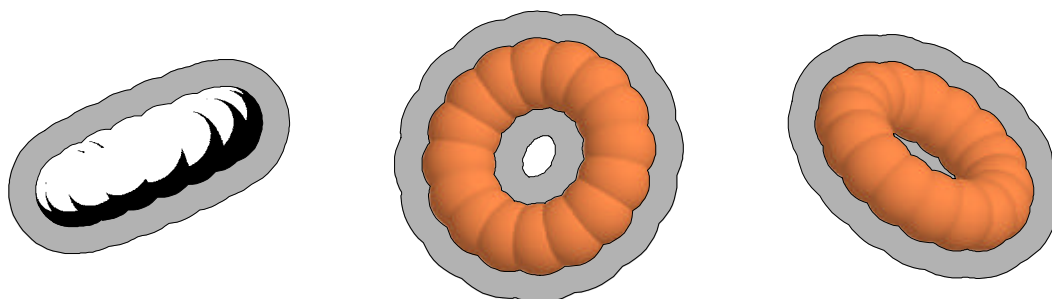


Abb.: 4.4 Bei der Berechnung des Stoßquerschnitts wird die Projektionsfläche über viele verschiedene Blickrichtungen gemittelt. Diese Abbildung zeigt die Projektion der C_{16} -Ringstruktur auf drei verschiedene Richtungen und die jeweilige effektive Projektionsfläche.

wert an. Dabei wird die bekannte Struktur* von C_{60} benutzt, von der man annehmen kann, daß sie sich kaum von der des Kations unterscheidet. Der Mobilitätsradius, der sich auf diese Weise ergibt, ist abhängig von der Methode, die bei der Berechnung des Diffusions- bzw. Stoßquerschnitts verwendet wird. In Tabelle 4.2 sind deshalb zwei Werte für den Mobilitätsradius eines Kohlenstoffatoms angegeben. Die zweite Angabe bezieht sich auf das Modell, das im nächsten Kapitel vorgestellt wird. Die Simulationsrechnung im Rahmen dieses sogenannten HSST -Modells liefert bei Verwendung gleicher Mobilitätsradien im Vergleich zum HSP-Modell eine kleinere Mobilität (also einen größeren Diffusionsquerschnitt). Der HSST-Mobilitätsradius des Kohlenstoffs ist deshalb kleiner als der HSP-Mobilitätsradius.

Ein $(C_{60})^+$ -Kation kann näherungsweise als glatte Kugel betrachtet werden, deren Diffusionsquerschnitt durch (4.5) gegeben ist. Diesem C_{60} -Ball kann ebenfalls ein Mobilitätsradius zugeordnet werden. Der Wert ist in Tabelle 4.2 angegeben.

	$r_{Mob} [\text{Å}]$
C(HSP)	1.71
C(HSST)	1.66
C_{60}	5.13

Tab.: 4.2 Mobilitätsradius des Kohlenstoffatoms für Berechnungen mit dem Projektionsmodell harter Kugeln (HSP) bzw. dem Trajektorien harter Kugeln-Modell (HSST) und des C_{60} -Balls. Diese Werte basieren allesamt auf der Mobilität des C_{60}^+ -Kations bei Raumtemperatur [Book94].

(*) Siehe etwa [Hed91].

(†) Hard Sphere Scattering Trajectories.

4.2 Trajektorienmodell harter Kugeln (HSST-Näherung)

Bei einer konvexen Oberfläche sind die einzelnen Flächenelemente in gewisser Weise unabhängig voneinander. Dies ist so zu verstehen, daß jedes infinitesimale Element der Oberfläche, unabhängig von der Orientierung aller anderen Elemente, in gleicher Weise von den Heliumatomen getroffen werden kann (siehe Abb. 4.1). Diese Unabhängigkeit besteht nicht mehr, wenn die Oberfläche konkave Anteile aufweist. Aus zwei Gründen sind in diesem Fall nicht mehr alle Punkte auf der Oberfläche gleichwertig. Zum einen kommt es vor, daß ein Flächenelement aus manchen Richtungen *nicht mehr* getroffen werden kann, weil es im Schatten eines anderen liegt (siehe Abb. 4.5, links). Zum anderen werden einige Flächenelemente nach Mehrfachstößen aus manchen Richtungen *zusätzlich* getroffen (siehe Abb. 4.5, rechts).

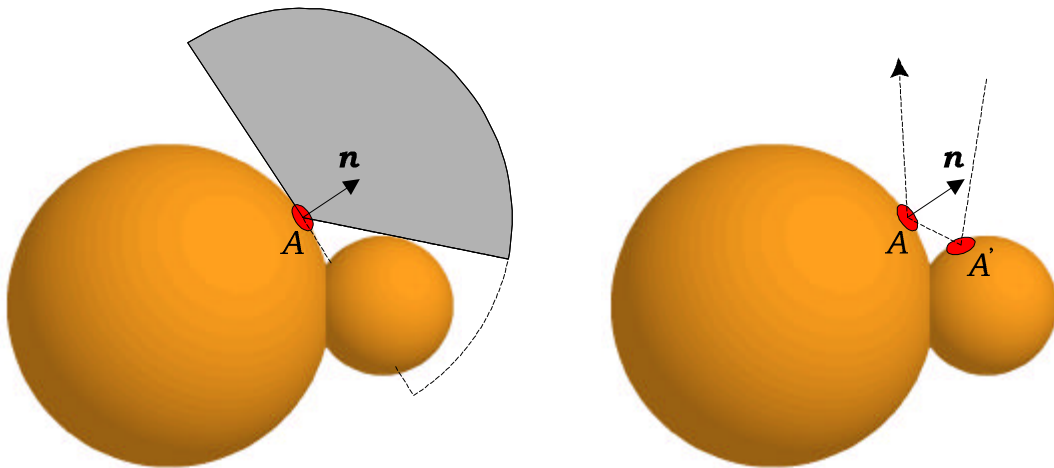


Abb.: 4.5 Zwei Effekte sorgen dafür, daß die Elemente einer teilweise konkaven Oberfläche *nicht* unabhängig voneinander betrachtet werden dürfen.
Links: Das Flächenelement A befindet sich im Schatten von anderen Elementen und kann daher aus manchen Richtungen nicht getroffen werden.
Rechts: Das Flächenelement A wird aus manchen Richtungen nach Reflektion (wie hier z.B. an A') zusätzlich getroffen.

Wenn die einzelnen Elemente einer Oberfläche nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können, gilt die Gleichheit (4.1) von Diffusionsquerschnitt und gemittelter Projektionsfläche nicht. Um den Diffusionsquerschnitt Q_D für eine Struktur mit teilweise konkaver Oberfläche berechnen zu können, muß deshalb die Verteilung der auftretenden Streuwinkel explizit berücksichtigt werden. Sie hängt anders als bei konvexen Körpern von der Struktur der Oberfläche ab. Man benötigt also ein Verfahren, mit dem sich die Stoßtrajektorien der Heliumatome berechnen lassen. Diese Aufgabe läßt sich nicht exakt lösen, da das Wechselwirkungspotential zwischen dem Cluster und den Heliumatomen normalerweise nicht genau bekannt ist. Im HSST-Modell wird zur Berechnung der Trajektorien eine *harte Heliumkugel* betrachtet, die mit einem *Verbund harter Kugeln*

kollidiert. (Der Kontaktabstand zwischen einem Heliumatom und einem Atom des Clusters wird dabei mit der in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Methode festgelegt.) Jeder möglichen Streugeometrie kann auf diese Weise ein Streuwinkel zugeordnet werden, der die *gesamte* Ablenkung des Heliumatoms aus seiner ursprünglichen Bahn beschreibt. Die zur Berechnung des Diffusionsquerschnitts notwendige Integration über alle Streugeometrien und alle auftretenden Streuwinkel kann dann numerisch durchgeführt werden. Hierzu wurde ein Programm erstellt, welches in Kapitel 5 eingehend beschrieben wird.

4.2.1 Vergleich zwischen HSP- und HSST-Näherung

In diesem Kapitel wurden mit der HSP- und der HSST-Näherung zwei Methoden vorgestellt, mit denen der Diffusionsquerschnitt von Strukturen berechnet werden kann, welche durch die Gitterplätze der einzelnen Atome bestimmt sind. Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Verfahren, die sich für die *gleiche Struktur* (also auch mit gleichem Mobilitätsradius) ergeben, so zeigt sich, daß die erhaltenen Werte nur wenig voneinander abweichen, wenn der Anteil der Mehrfachstöße klein ist. Große Abweichungen sind dementsprechend mit dem Auftreten von Zwei- und Mehrfachstößen verbunden. Dabei war der HSST-Wert für alle bisher betrachteten Strukturen jeweils größer als der HSP-Wert.

Dieses Verhalten läßt sich anhand der Definition des Diffusionsquerschnitts

$$Q_D \equiv \int (1 - \cos [q]) S [q] dW \quad (4.9)$$

erklären. Ist der Anteil der Mehrfachstöße gering, so unterscheidet sich die Verteilung der Streuwinkel kaum von derjenigen, die sich bei der Streuung an einem konvexen Körper ergibt (vergleiche (11.3)). Es wurde bereits gezeigt, daß der Diffusionsquerschnitt in diesem Fall dem totalen Stoßquerschnitt entspricht (siehe Kapitel 11.1). Daher wird der Faktor $(1 - \cos [q])$ bei der Integration effektiv durch eine 1 ersetzt, falls die Verteilung der Streuwinkel an einem konvexen Körper vorausgesetzt werden kann. Treten in merklichem Ausmaß Mehrfachstöße auf, so wird dadurch offensichtlich die Verteilung der Streuwinkel in Richtung $= 180^\circ$ verschoben. Da der Faktor $(1 - \cos [q])$ in seinem Wertebereich (0° - 180°) monoton ansteigt, ist damit eine Vergrößerung des Diffusionsquerschnitts (4.9) verbunden. Letztlich wird dieses Ansteigen durch die Tatsache bewirkt, daß bei einem Stoß mit größerem Streuwinkel auch ein größerer Impuls übertragen wird.

Um herausfinden zu können, wie groß der Unterschied zwischen HSP- und HSST-Näherung im Einzelfall ist, muß in jedem Fall der Diffusionsquerschnitt explizit berechnet werden. Es zeigt sich, daß die Abweichungen dann besonders groß sind, wenn die Ausdehnung der einzelnen konkaven Anteile der Oberfläche des Clusters größer als ein Heli-

umdurchmesser sind. Auf diesen Zusammenhang werden wir in Kapitel 6 anhand der Berechnung des Diffusionsquerschnitts von Ring- und Kettenstrukturen zurückkommen.

5 Numerische Berechnung des Diffusionsquerschnitts im HSST-Modell

Um die Mobilität von Clustern berechnen zu können, deren Oberfläche bedeutende konkave Anteile aufweist, wurde ein C++ Programm entwickelt, welches die numerische Berechnung des Diffusionsquerschnitts im Sinn der HSST-Näherung erlaubt. Dieses Kapitel beschreibt den prinzipiellen Ablauf der Simulation (Bestimmung der Trajektorien sowie die numerische Integration des Ausdrucks (3.29) für Q_D) und zeigt die Ideen auf, die den einzelnen Rechenschritten zugrunde liegen. Zudem wird an einigen Punkten versucht, die abstrakte Überlegung durch Angabe eines konkreten Beispiels anschaulich zu machen. In Abb. 5.1 und Abb. 5.2 ist der Ablauf des Programms schematisch dargestellt. Zusätzlich sind Querverweise zu den Kapiteln und Unterpunkten dieses Abschnitts angegeben, in denen der jeweilige Programmpunkt näher erläutert wird.

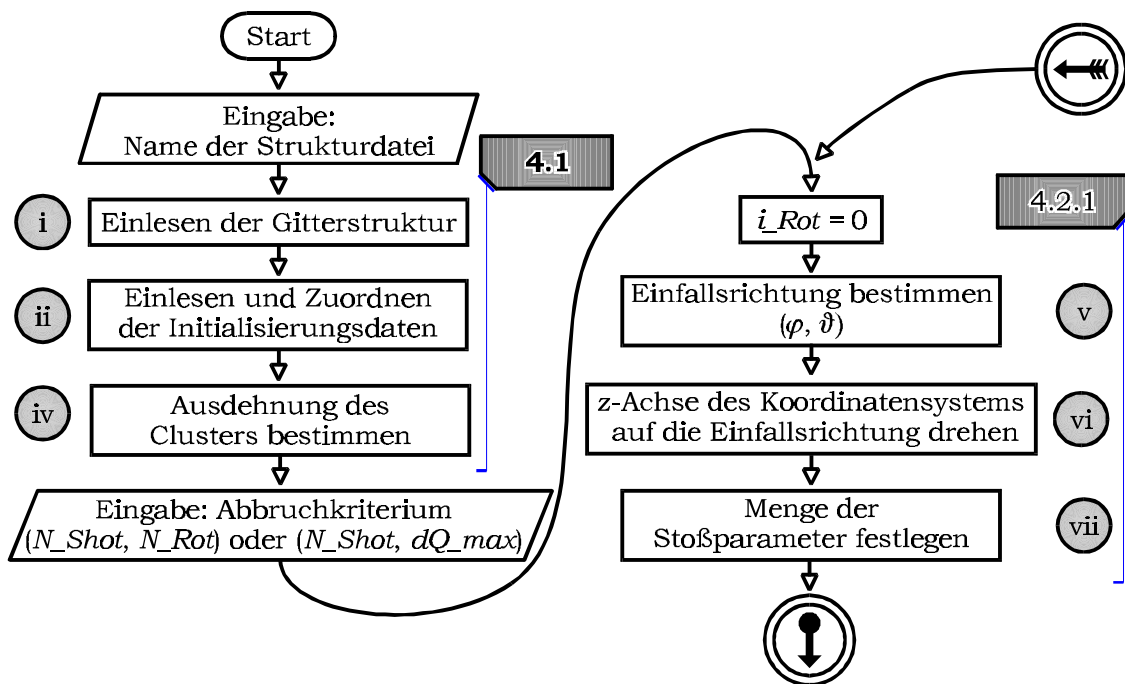


Abb.: 5.1 Schematische Darstellung des Programmablaufs (Teil 1). Die einzelnen Aktionen, die vom Computer durchgeführt werden, erscheinen in rechteckigen Kästchen. Die Nummer des Unterpunktes, in dem der jeweilige Schritt erklärt wird, ist in einem runden ausgefüllten Kreis neben den Kästchen angegeben. Querverweise auf ein Kapitel sind durch ein ausgefülltes Rechteck mit einer abgeschnittenen Ecke dargestellt. Wird eine Eingabe des Benutzers erwartet, so ist dies durch ein Rechteck mit abgeschrägten Seiten und das Schlüsselwort Eingabe gekennzeichnet. Die doppelten Kreise bezeichnen die Stellen, an denen der in den Abbildungen 5.1 und 5.2 gezeigte Ablaufplan verbunden ist. Verzweigungspunkte werden durch eine achteckige Form symbolisiert (siehe Abb. 5.2). Die in der Darstellung verwendeten Bezeichner werden in der Unterschrift von 5.2 erläutert.

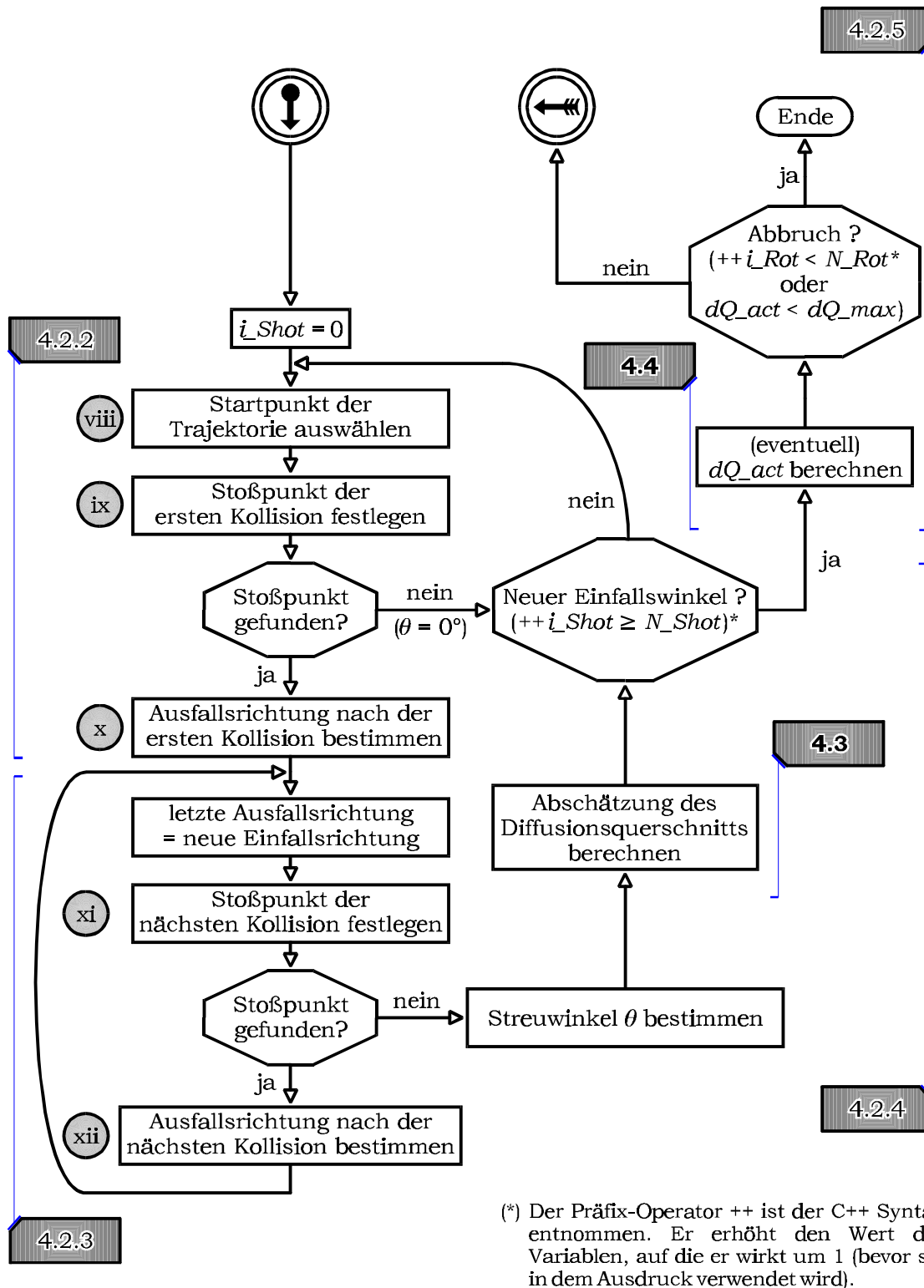


Abb.: 5.2 Schematische Darstellung des Programmablaufs (Teil 2). Die verwendeten Bezeichner sind: i_Shot : Anzahl der (für den aktuellen Einfallswinkel) bereits berechneten Trajektorien; i_Rot : Anzahl der bereits bearbeiteten Einfallswinkel; N_Shot , N_Rot : Grenzwert für i_Shot bzw. i_Rot ; dQ_act : Unsicherheit der bisher berechneten Abschätzung für den Diffusionsquerschnitt; dQ_max : Fehlergrenze, bei der der Programmablauf gestoppt wird.

5.1 Geometrische Struktur des Clusters ermitteln

i) Einlesen der Gitterstruktur

Die gewünschte Strukturdatei wird anhand eines übergebenen Namens identifiziert und eingelesen. Dem Rechner werden dabei die Koordinaten der einzelnen Gitterpunkte \mathbf{r}_i des Clusters und die Art des i -ten Atoms, welches sich an diesem Gitterplatz befindet, bekannt gemacht.

ii) Zuordnen von Initialisierungsdaten

Die Strukturdaten, die unabhängig von der speziellen Anordnung der Atome sind, werden aus separaten Initialisierungsdateien eingelesen. Es handelt sich dabei um die Mobilitätsradien und Massen der Komponenten, sowie um den verwendeten Radius für das Heliumatom. Die Geometrie des Problems ist damit vollständig bekannt.

iii) Transformation ins Schwerpunktsystem

Dieser Schritt ist nicht zwingend notwendig, da die Projektionsfläche aus einer bestimmten Richtung nicht davon abhängt, ob der Ursprung des Koordinatensystems auf den Schwerpunkt des Clusters gelegt ist oder nicht*.

iv) Ausdehnung des Clusters bestimmen

Es muß sichergestellt sein, daß die Trajektorien der Heliumatome außerhalb des Clusters beginnen. Deshalb wird in diesem Schritt der Radius einer Kugel um den Ursprung bestimmt, die den Cluster vollständig umgibt. Die erlaubten Startpunkte befinden sich außerhalb einer zweiten, um einen Heliumradius vergrößerten Kugel um den Cluster (siehe Abb. 5.3).

$$R_{max} = \max\{|\mathbf{r}_1|, \dots, |\mathbf{r}_n|\} + r_{He} \quad (5.1)$$

5.2 Bestimmung der Trajektorien

5.2.1 Festlegen einer Einfallrichtung

v) Einfallrichtung bestimmen

Die Einfallrichtung wird mit Hilfe von generierten Pseudozufallszahlen ausgewählt. Zur Charakterisierung verwendet man die Winkel des sphärischen Koordinatensystems. Um eine gleichförmige Verteilung der Einfall-

(*) Das Programm ermöglicht auch die graphische Darstellung der betrachteten Situation. Die Transformation ins Schwerpunktsystem wird hauptsächlich aus diesem Grund durchgeführt.

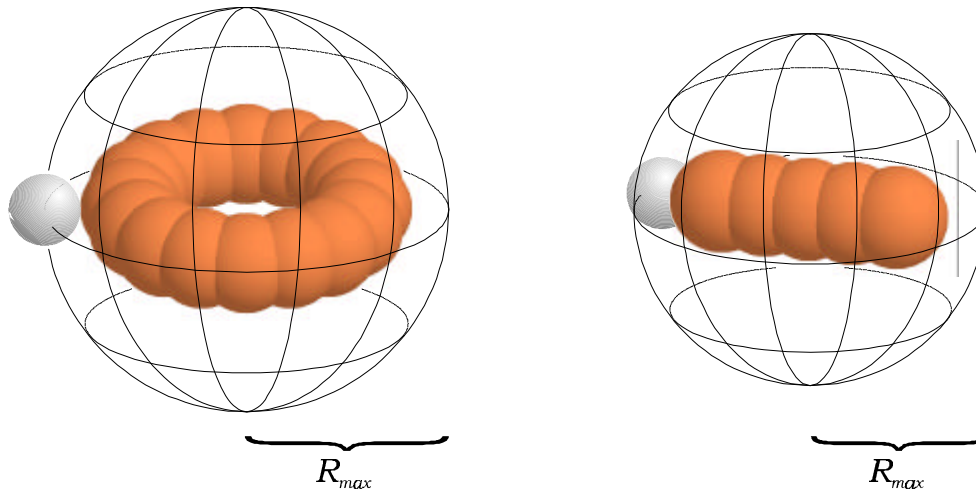


Abb.: 5.3 Um zu gewährleisten, daß die Trajektorien der Heliumatome außerhalb des Clustervolumens beginnen, wird der Radius einer Kugel bestimmt, die den Cluster ganz einschließt und zu diesem Wert ein Heliumradius addiert (siehe Text). Im Bild ist dieser Vorgang für eine Ringstruktur (links) bzw. eine Kettenstruktur (rechts) skizziert. Außerdem ist jeweils ein Heliumatom eingezeichnet, dessen Mittelpunkt sich auf der Oberfläche der als Drahtgitter angelegten Kugel befindet. Das Heliumatom wurde an einen Punkt maximaler Ausdehnung des Clusters (Berührungspunkt) gelegt.

sichtungen zu gewährleisten, sind diese Winkel entsprechend zu gewichten (siehe [Ze97]).

$$j = 2\pi x \quad x = \text{rand}[0, 1] \quad (5.2)$$

$$J = \text{acos}[1 - 2x] \quad x = \text{rand}[0, 1] \quad (5.3)$$

Die Einfallsrichtung ist damit festgelegt:

$$\mathbf{n}_{Dir} = (\sin[J]\cos[j], \sin[J]\sin[j], \cos[J]) \quad (5.4)$$

vi) Drehung der z-Achse auf die Einfallsrichtung

Die Transformation

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{D}\mathbf{r}_i \quad \mathbf{D} = \begin{bmatrix} \cos[J]\cos[j] & \cos[J]\sin[j] & -\sin[J] \\ -\sin[j] & \cos[j] & 0 \\ \sin[J]\cos[j] & \sin[J]\sin[j] & \cos[J] \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

vermittelt eine Drehung des Koordinatensystems, nach der die z-Achse in die Einfallsrichtung \mathbf{n}_{Dir} zeigt (siehe Abb. 5.4). Die Projektion der gedreh-

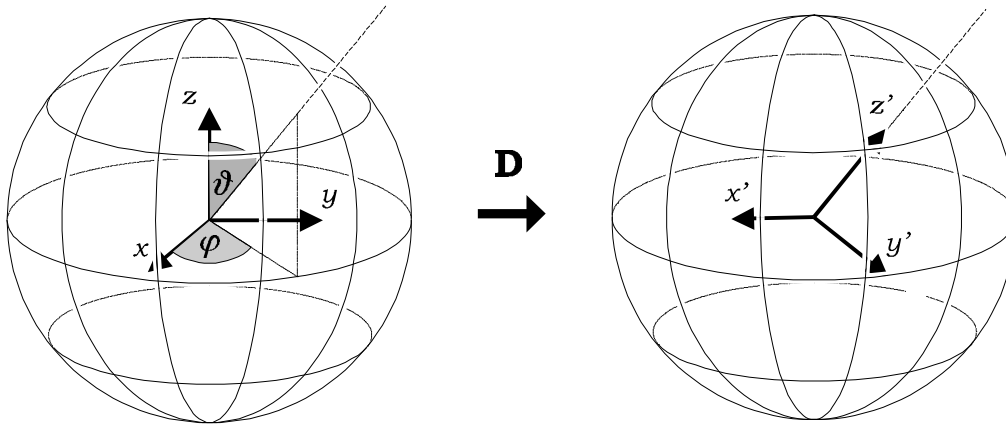


Abb.: 5.4 Das Koordinatensystem wird so gedreht, daß die z-Achse entlang der ausgewählten Richtung zu liegen kommt.

ten Koordinaten auf die Ebene senkrecht zur Einfallsrichtung ist notwendig, um die Auswahl der Stoßparameter sinnvoll einschränken zu können. Sie kann nun einfach durch Weglassen der z-Komponente erreicht werden.

$$\mathbf{r}_i = (x'_i, y'_i, z'_i) \rightarrow \mathbf{a}_i = (x'_i, y'_i) \quad (5.6)$$

vii) Mögliche Stoßparameter festlegen

Die Menge der Stoßparameter soll auf einen möglichst kleinen Bereich eingeschränkt werden, der dennoch alle Stoßtrajektorien zuläßt (siehe Abb. 5.5). Dazu legt man ein Rechteck um die Projektionsfläche, für das gilt:

$$x_{min} = \max \{x'_1, \dots, x'_n\} - r_{He} \quad x_{max} = \max \{x'_1, \dots, x'_n\} + r_{He} \quad (5.7)$$

$$y_{min} = \max \{y'_1, \dots, y'_n\} - r_{He} \quad y_{max} = \max \{y'_1, \dots, y'_n\} + r_{He} \quad (5.8)$$

5.2.2 Erster Stoß

viii) Startpunkt der Trajektorie auswählen

Ein zufällig ausgewählter Punkt des zuvor festgelegten Rechtecks um die Projektionsfläche

$$\mathbf{r}_{Start} = (x_b, y_b, R_{max}) \quad (5.9)$$

$$x_b = x_{min} + (x_{max} - x_{min}) \cdot x \quad y_b = y_{min} + (y_{max} - y_{min}) \cdot y$$

$$x = \text{rand}[0, 1] \quad y = \text{rand}[0, 1] \quad (5.10)$$

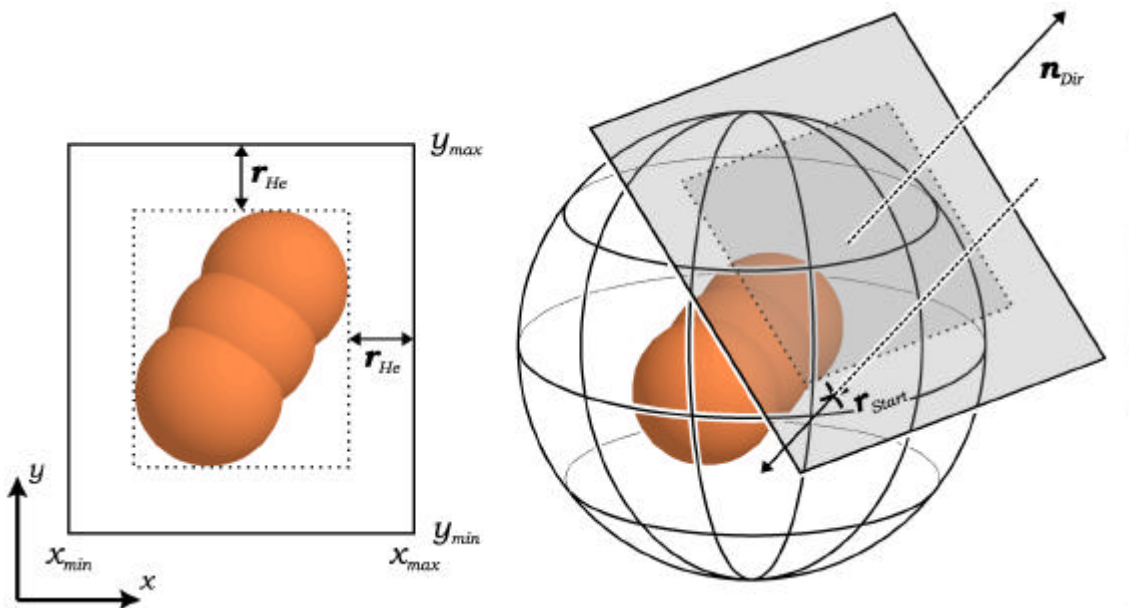


Abb.: 5.5 Auswahl der Stoßparameter. Das skizzierte Rechteck umschließt die effektive Projektionsfläche. Es enthält alle Stoßparameter, für die das Heliumatom den Cluster treffen kann. Die Fläche wird möglichst klein gewählt, um die Rechenzeit nicht unnötig zu verlängern. Im rechten Teil des Bildes ist ein möglicher Startpunkt und der Richtungsvektor der zugehörigen Trajektorie eingezeichnet.

legt den Startpunkt der Trajektorie und damit den Stoßparameter fest (siehe Abb. 5.5, rechts). Dieser Ausdruck bezieht sich, wie auch alle folgenden, auf das gedrehte Koordinatensystem.

ix) Ort des ersten Stoßes bestimmen

Unter Verwendung des Einheitsvektors in z-Richtung \mathbf{e}_z lautet die Geradengleichung der Bahn des Heliumatoms:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{Start} - l \mathbf{e}_z \quad l > 0 \quad (5.11)$$

Die kleinste Entfernung des Mittelpunkts der i-ten Komponente von dieser Bahn ist:

$$d_i = \sqrt{(x_i - x_b)^2 + (y_i - y_b)^2} \quad (5.12)$$

Der Ort dieser kleinsten Entfernung ergibt sich, wenn die z-Komponente der Bahngleichung gleich der des Gitterpunkts \mathbf{r}_i ist. Ein Stoß findet aber eventuell schon statt, bevor das Heliumatom an diesem Punkt angelangt ist (siehe Abb. 5.6). Im Programm wird daher unter Verwendung des Ausdrucks (5.12) zunächst für jeden Gitterpunkt geprüft, ob ein Stoß überhaupt möglich ist. Wenn die Bedingung

$$d_i < r_i + r_{He} \quad (5.13)$$

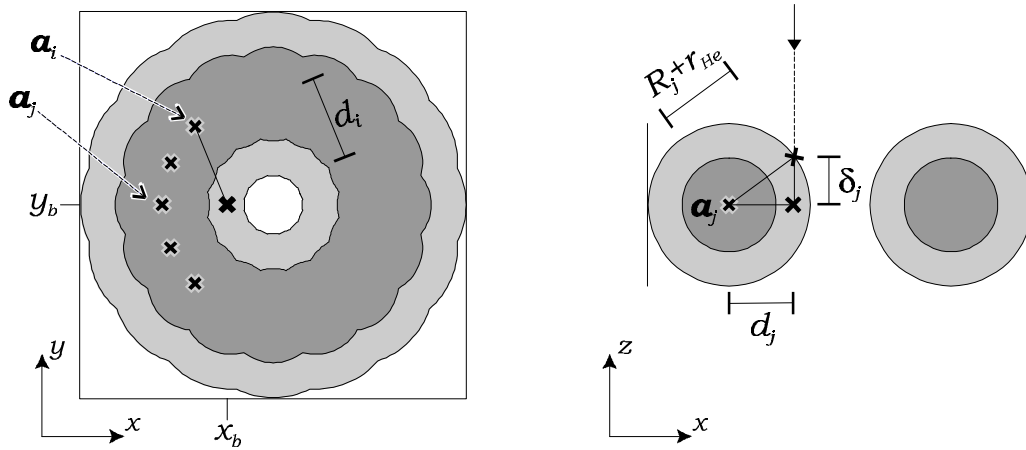


Abb.: 5.6 Links: Zunächst wird geprüft, welchen Gitterpunkten die Trajektorie so nah kommt, daß ein Stoß möglich ist. Vor dem *ersten* Stoß muß dazu lediglich der Stoßparameter (x_b, y_b) mit der Projektion der Gitterpunkte verglichen werden.

Rechts: Um die als erstes getroffene Kugel j bestimmen zu können, muß berücksichtigt werden, daß der Stoßpunkt $\mathbf{r}_{Stoß}$ um δ_j vor dem Punkt des kleinsten Abstands liegt. (Die Zeichnung zeigt die x-z-Schnittebene auf der Höhe von y_b).

für keine Komponente erfüllt ist, wird ein Streuwinkel von $\theta = 0^\circ$ vermerkt und das Programm mit den in Kapitel 5.2.4 beschriebenen Schritten fortgesetzt.

Finden sich mehrere Komponenten des Clusters, für die die Bedingung (5.15) gilt, werden die Bahnparameter $\lambda_{Stoß,i}$ des Berührungspunktes verglichen und der kleinste Wert $\lambda_{Stoß,j}$ ausgewählt.

$$\lambda_{Stoß,i} = R_{max} - z_i - \sqrt{(r_i + r_{He})^2 - d_i^2} \quad (5.14)$$

$$\lambda_{Stoß,j} = \min\{\lambda_{Stoß,i} \text{ falls } d_i < r_i + r_{He}\} \quad (5.15)$$

Damit erhalten wir schließlich für den ersten Stoßpunkt:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{Stoß} &= \mathbf{r}_{Start} - |_{\min} \mathbf{e}_z = \\ &= (x_b, y_b, z_j + \sqrt{(r_j + r_{He})^2 - (x_b - x_j)^2 - (y_b - y_j)^2}) \end{aligned} \quad (5.16)$$

Die Formeln (5.12)-(5.16) ergeben sich als Sonderfall der in Kapitel 11.2 für eine allgemeine Trajektorie abgeleiteten Ausdrücke (11.12) und (11.15)-(11.17).

x) Ausfallsrichtung bestimmen

Um den weiteren Verlauf der Trajektorie verfolgen zu können, benötigt man eine Gleichung, die die Richtung \mathbf{n}_{out} , in die das Heliumatom nach dem Stoß reflektiert wird, mit der Einfallsrichtung \mathbf{n}_{in} verknüpft. Es ist also eine Vektorgleichung gesucht, die der Formel $\text{Einfallswinkel} = \text{Ausfallswinkel}$ entspricht.

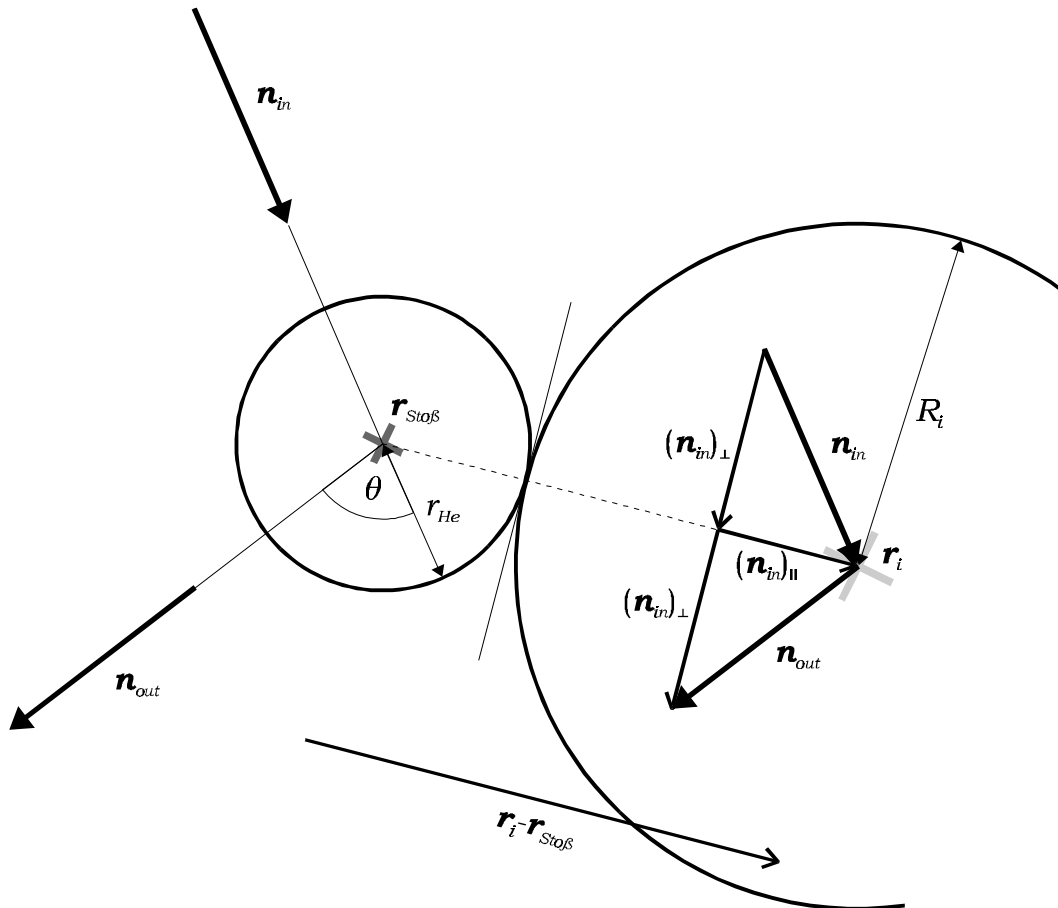


Abb.: 5.7 Zur Ableitung der Ausfallsrichtung.

Um diese Formel ableiten zu können, zerlegen wir zunächst die Einfallsrichtung in ihre Komponenten parallel und senkrecht zur Verbindungsgeraden der Mittelpunkte $\mathbf{r}_{Stoß}$ und \mathbf{r}_i (siehe Abb. 5.7). Die Parallelkomponente ergibt sich aus der Projektion auf die Verbindungsgerade, deren Richtung der durch den normierten Vektor

$$\mathbf{n}_{Stoß,i} = \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Stoß}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Stoß}|} \quad (5.17)$$

gegeben ist.

$$(\mathbf{n}_{in})_{\parallel} = (\mathbf{n}_{in} \cdot \mathbf{n}_{Sto\beta,i}) \mathbf{n}_{Sto\beta,i} = \frac{\mathbf{n}_{in} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Sto\beta})}{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Sto\beta})^2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Sto\beta}) \quad (5.18)$$

Mit der senkrechten Komponente

$$(\mathbf{n}_{in})_{\perp} = \mathbf{n}_{in} - (\mathbf{n}_{in})_{\parallel} \quad (5.19)$$

erhalten wir dann die Ausfallsrichtung (siehe Abb. 5.7).

$$\mathbf{n}_{out} = 2(\mathbf{n}_{in})_{\perp} - \mathbf{n}_{in} = \mathbf{n}_{in} + \frac{2(\mathbf{n}_{in} \cdot \{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Sto\beta}\})}{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Sto\beta})^2} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Sto\beta}) \quad (5.20)$$

In diese Gleichung ist noch der Einfallsvektor vor dem ersten Stoß $-\mathbf{e}_z$ und der Stoßpunkt (5.16) einzusetzen, um den Ausdruck für den Ausfallswinkel nach dem *ersten* Stoß zu erhalten.

5.2.3 Weitere Stöße

xi) Ort des nächsten Stoßes bestimmen

Nach der letzten Kollision bewegt sich das Heliumatom entlang einer Geraden, die am Ort des letzten Stoßes beginnt und in der Ausfallsrichtung verläuft. Mit den Ersetzungen

$$\mathbf{n}_{out} \rightarrow \mathbf{n}_{in} \quad (5.21)$$

$$\mathbf{r}_{Sto\beta} \rightarrow \mathbf{r}_{Start} \quad (5.22)$$

lautet die Bahngleichung daher:

$$\mathbf{g}: \mathbf{r} = \mathbf{r}_{Start} + |\mathbf{n}_{in}| \quad | > \mathbf{0} \quad (5.23)$$

Dabei kann man, im Unterschied zur Gleichung (5.11), für den ersten Stoß keine zusätzlichen Angaben zu den auftretenden Vektoren machen. Die bei der Bestimmung des ersten Stoßorts ausgeführten Überlegungen müssen verallgemeinert werden. Dies wird in Kapitel 11.2 durchgeführt.

Für den minimalen Abstand der Geraden (5.23) vom Mittelpunkt \mathbf{r}_i findet man (siehe Gleichung (11.12)):

$$d_i = |(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Start}) - \{\mathbf{n}_{in} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Start})\} \cdot \mathbf{n}_{in}| \quad (5.24)$$

Der Wert des Bahnparameters $\lambda_{\text{Sto\ss},i}$ für den Ort, an dem das Heliumatom mit der i -ten Komponente des Clusters zusammenstoßen würde, ist nach (11.15):

$$\lambda_{\text{Sto\ss},i} = \mathbf{n}_{in} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\text{Start}}) - \sqrt{(R_i + r_{He})^2 - d_i^2} \quad (5.25)$$

Das Heliumatom kollidiert auf seiner Bahn mit der j -ten Komponente des Clusters, für die der Ausdruck (5.25) minimal ist.

$$\lambda_{\text{Sto\ss},i} = \min\{\lambda_{\text{Sto\ss},i} \text{ falls } d_i < r_i + r_{He}\} \quad (5.26)$$

Beim nächsten Stoß befindet sich das Heliumatom also am Ort:

$$\mathbf{r}_{\text{Sto\ss}} = \mathbf{r}_{\text{Start}} + (\mathbf{n}_{in} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\text{Start}}) - \sqrt{(R_j + r_{He})^2 - d_j^2}) \mathbf{n}_{in} \quad (5.27)$$

xii) Ausfallsrichtung bestimmen

Die Gleichung (5.20) gilt allgemein und liefert damit die Richtung, in die das Heliumatom nach dem Stoß reflektiert wird.

5.2.4 Bestimmung des Streuwinkels und Übergang zur nächsten Trajektorie

Die in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Berechnungen werden so lange wiederholt, bis kein weiterer Stoßpunkt mehr gefunden wird. Aus der z -Komponente der Ausfallsrichtung $\mathbf{n}_{out,z}$ ergibt sich dann der Streuwinkel θ (siehe Abb. 5.8).

$$\theta = \arccos[(-\mathbf{e}_z) \cdot \mathbf{n}_{out}] = \arccos[-n_{out,z}] \quad (5.28)$$

Der Streuwinkel wird zur numerischen Integration des Diffusionsquerschnitts verwendet (siehe Kapitel 5.3).

Das Programm fährt damit fort, die in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Schritte erneut auszuführen. Bei gleicher Einfallsrichtung wird ein weiterer Stoßparameter ausgewählt, die zugehörige Trajektorie bestimmt, der Streuwinkel berechnet, usw.

5.2.5 Übergang zum nächsten Einfallswinkel und Abbruch

Nachdem für eine vorgegebene Anzahl von Trajektorien (N_{Shot}) der Streuwinkel berechnet wurde, wird eine neue Einfallsrichtung ausgewählt und die Prozedur wiederholt. Das Programm fährt also mit den in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Aktionen fort (siehe Abb. 5.1 und Abb. 5.2).

Das Programm kann auf zwei Arten beendet werden. Die einfachere Möglichkeit, die vor allem während der Testphase verwendet wurde, besteht darin, eine feste Anzahl von abzuarbeitenden Einschußwinkeln (N_{Rot}) vor-

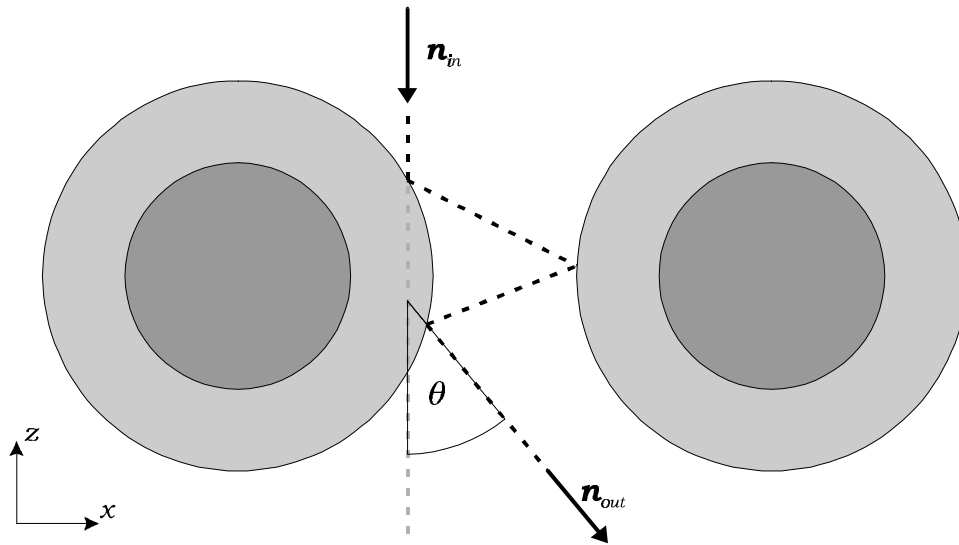


Abb.: 5.8 Entscheidend für die Berechnung des Diffusionsquerschnitts ist lediglich der Winkel zwischen der ursprünglichen Einfallrichtung und der Richtung, in die das Heliumatom nach dem letzten Stoß reflektiert wird. (Die Abbildung zeigt als Beispiel einen Dreifachstoß, der zu einem Streuwinkel von ca. 50° führt.)

zugegeben. Es ist aber auch möglich, als Abbruchbedingung eine obere Fehlergrenze anzugeben. Die Berechnung des Fehlers wird in Kapitel 5.4 erläutert.

5.3 Numerische Integration

Um zu sehen, wie aus den gewonnenen Streuwinkeln der Diffusionsquerschnitt berechnet wird, setzen wir den differentiellen Streuquerschnitt wieder in die Definitionsgleichung (3.29) ein.

$$Q_D = \int (1 - \cos [q]) \cdot S [q] dW = \int (1 - \cos [q]) \frac{dN [q] / dt}{j_0} \quad (5.29)$$

Der differentielle Streuquerschnitt läßt sich als mit der Auftreff-Fläche A gewichteten Wahrscheinlichkeit schreiben.

$$S [q] = \frac{dN [q] / dt}{j_0} = \frac{dN [q] / dt}{dN_0 / dt} \cdot A \approx \frac{N [q]}{N_{Shots}} \cdot A \quad (5.30)$$

Als Auftreff-Fläche ist das für jede Einfallrichtung durch (5.7) und (5.8) bestimmte Rechteck zu nehmen. Damit läßt sich die numerische Abschätzung des Diffusionsquerschnitts angeben.

$$Q_D = \frac{(x_{max} - x_{min}) \cdot (y_{max} - y_{min})}{N_{Shot} \cdot N_{Rot}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{Rot}} \sum_{j=1}^{N_{Shot}} (1 - \cos [q_{i,j}]) \quad (5.31)$$

In diesem Ausdruck bezeichnet $\theta_{i,j}$ den Streuwinkel der j -te Trajektorie zum i -ten Einfallswinkel.

Für eine Berechnung des Diffusionsquerschnitts mit dem in diesem Kapitel vorgestellten Programm wird die Anzahl der Trajektorien N_{Shot} , die pro Einfallswinkel zu bearbeiten sind, vorgegeben. Als Abbruchkriterium kann die Anzahl der zu bearbeitenden Einfallswinkel N_{Rot} oder die gewünschte Unsicherheit der Abschätzung α_{Q_D} angegeben werden. Im ersten Fall ist lediglich die Summe (5.31) über die $N_{Rot} N_{Shot}$ ermittelten Streuwinkel zu bilden. Wenn das Programm dagegen abgebrochen werden soll, wenn die Unsicherheit den vorgegebenen Wert unterschreitet, so wird die aktuelle Unsicherheit $\alpha_{Q_D,act}$ laufend berechnet und bevor der Einfallswinkel gewechselt wird mit dem Grenzwert α_{Q_D} verglichen*.

5.4 Unsicherheit bei der numerischen Integration

Ersetzt man in (5.31) den Faktor $(\mathbf{1} - \cos[q_{i,j}])$ durch eine 1, falls die jeweilige Trajektorie den Cluster trifft, und ansonsten durch eine 0, so liefert der Ausdruck gerade die Monte Carlo-Abschätzung der mittleren Projektionsfläche Ω und daher den Diffusionsquerschnitt in HSP-Näherung. Führt man diese Monte Carlo-Integration durch, so beträgt, unter der Annahme, daß die Größen der Projektionsflächen in etwa normalverteilt sind, die Obergrenze des relativen Gesamtfehlers $\Delta\Omega_{ges,rel}$ (siehe [Ze97]):

$$DW_{ges,rel} = \frac{DW_{Rot,rel}}{\sqrt{N_{Rot}}} + \frac{DW_{Shot,rel}}{\sqrt{N_{Shot}}} = \frac{\frac{S_{Rot}}{W}}{\sqrt{N_{Rot}}} + \frac{\sum_{i=1}^{N_{Rot}} \sqrt{\frac{1}{N_{Hit,i}} - \frac{1}{N_{Shot}}}}{\sqrt{N_{Rot}} \cdot \sqrt{N_{Shot}}} \quad (5.32)$$

Die Größen $\Delta\Omega_{Rot,rel}$ und $\Delta\Omega_{Shot,rel}$ bezeichnen den relativen Fehler, der bei der Mittelung über die N_{Rot} Einfallswinkel bzw. bei der Abschätzung der Projektionsfläche mit N_{Shot} Versuchen und N_{Hit} Treffern auftritt. Da sich die bei einer HSP-Rechnung auftretende Summation nur durch den Faktor $(\mathbf{1} - \cos[q_{i,j}])$ von (5.31) unterscheidet, und da dieser Faktor immer kleiner gleich 2 ist, kann der relative Gesamtfehler, der bei der Abschätzung des Diffusionsquerschnitts mit (5.31) auftritt, durch

$$(DQ_D)_{ges,rel} = \mathbf{2} \cdot \frac{\frac{S_{Rot}}{W}}{\sqrt{N_{Rot}}} + \mathbf{2} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N_{Rot}} \sqrt{\frac{1}{N_{Hit,i}} - \frac{1}{N_{Shot}}}}{\sqrt{N_{Rot}} \cdot \sqrt{N_{Shot}}} \quad (5.33)$$

angegeben werden.

(*) Die Auswertung der Unsicherheit erfolgt erst, nachdem eine vorgegebene Mindestanzahl von 100 Einfallswinkeln bearbeitet wurde.

Bei gleichen Werten von N_{Rot} und N_{Shot} sind die Zähler der beiden Terme in (5.33) etwa gleich groß. Die Unsicherheit bei gegebener Anzahl von untersuchten Trajektorien ($N_{Rot} \cdot N_{Shot}$) ist deshalb umso kleiner, je größer das Verhältnis N_{Rot}/N_{Shot} ist^{*}. Dies bedeutet in der Praxis, daß es sinnvoll ist, einen relativ kleinen Wert N_{Shot} vorzugeben. Der Rechenaufwand, der mit dem Wechsel zwischen einer größeren Anzahl von Einfallswinkeln verbunden ist, verlangsamt den Ablauf zwar etwas, aber das schnellere Absinken des relativen Gesamtfehlers $(\Delta Q_D)_{rel,ges}$ bewirkt letztlich, daß die gewünschte Genauigkeit schneller erreicht werden kann. Beispielsweise ist die zur Berechnung des Diffusionsquerschnitts einer $(C_{60})_{10}$ -Struktur (siehe Kapitel 9) benötigte Zeit bei einem vorgegebenen Fehler von 0.2 % um mehr als 25 % kleiner, wenn für N_{Shot} der Wert 10 anstatt 100 vorgegeben wird. Bei den für diese Arbeit durchgeführten Berechnungen wurde immer $N_{Shot} = 10$ verwendet.

(*) Lediglich bei sehr kleinen Werten von N_{Shot} wird der Zähler des zweiten Terms in (5.33) wesentlich größer als der des ersten und der Gesamtfehler nimmt in Abhängigkeit von N_{Rot}/N_{Shot} wieder etwas zu.

(¹) Die Anzahl der berechneten Trajektorien für $N_{Shot} = 100$ betrug $N_{Shot} \cdot N_{Rot} = 100 \cdot 6233 = 623300$, wohingegen für $N_{Shot} = 10$ nur $N_{Shot} \cdot N_{Rot} = 10 \cdot 43792 = 437930$ Trajektorien analysiert werden mußten, um einen relativen Gesamtfehler unter 0.2 % zu erreichen.

6 Test des Programms und Vergleich der Modelle zur Berechnung von Q_D

6.1 Programmtest

Wie bei komplexeren Programmen üblich, wurden die grundlegenden Funktionen unabhängig voneinander getestet. Anhand von vorgegebenen Billiardproblemen konnte beispielweise überprüft werden, daß der Algorithmus für die Trajektorienberechnung korrekt arbeitet (siehe Abb. 6.1).

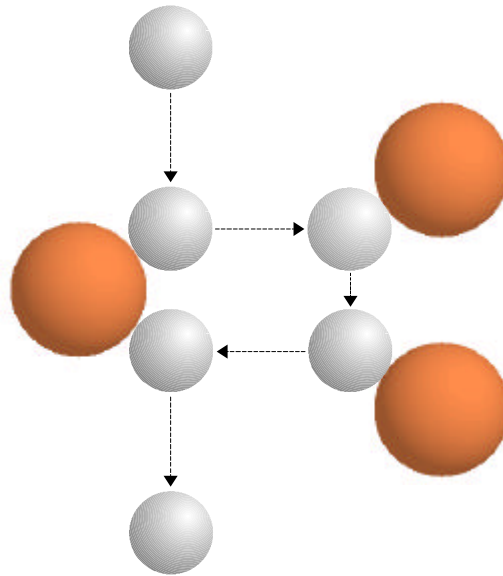


Abb.: 6.1 Zur Kontrolle der korrekten Trajektorienberechnung wurden einfache Fälle konstruiert und mit dem Programm gerechnet. Die Skizze zeigt einen aus drei Clusteratomen aufgebauten Parcours, sowie die Position des Heliumatoms an den berechneten Stoßpunkten. Außerdem ist die Trajektorie angegeben, die das Programm ausgibt.

Um den fehlerlosen Ablauf der gesamten Rechnung zu kontrollieren, wurde der Diffusionsquerschnitt für einige Strukturen von Kohlenstoffclustern ermittelt, für die vergleichbare Resultate von Shvartsburg et al. vorliegen [Shva96]. A. Shvartsburg verwendet ein Programm, das ebenfalls auf der Grundlage der Berechnung von Trajektorien harter Kugeln arbeitet. Die Ergebnisse sollten daher übereinstimmen, wenn die gleichen Strukturdaten verwendet werden. Tatsächlich konnte die Analyse der linearen Kohlenstoffketten und der symmetrischen Kohlenstoffringe die Resultate von Shvartsburg exakt reproduzieren (vergleiche dazu Abb. 6.4 mit Fig.1 in [Shva96]). Da die Ergebnisse dieser Berechnungen viel zum Verständnis der Arbeitsweise des Programms beitragen können, wird im folgenden näher auf sie eingegangen.

6.2 Kohlenstoffcluster: Lineare Ketten und symmetrische Ringe

Da für eine Elektrode ein Kohlestift verwendet worden war, waren aber die Aufnahmen ungemein linienreich; es waren u.a. alle Linien der Kohlenwasserstoffgruppen bis C_5H_{12} vorhanden. Zufällig zeigte sich auch eine Linie bei der Massenzahl 132, die für das sehr seltene ^{132}Ba viel zu kräftig war. Eine nähere Durchsicht ergab, daß gleichzeitig die Linien C_1, C_2, C_3, C_4 und C_5 auf Kosten der Kohlenwasserstoffverbindungen sehr verstärkt und die Linien für C_6, C_7 bis C_{15} (C_{11} hat die Massenzahl 132) neu aufgetreten waren. Im Funken hatte demnach eine Zerstäubung der Kohle bis zur molekularen Ebene herab stattgefunden.

Aus [Hahn42]

Der erste Bericht über die Beobachtung von Kohlenstoffclustern datiert auf das Jahr 1942 [Hahn42]. In dem Experiment der Gruppe um Otto Hahn soll die Zusammensetzung von aus Pollucit* extrahiertem Barium bestimmt werden. Zur Ionisierung des Pollucits wird dabei eine Gasentladung zwischen der Probe und einem Kohlestift gezündet. Bei der Analyse der mit einem Mattauchschen Massenspektrographen aufgenommenen Spektren fallen die Kohlenstoffcluster auf, werden aber hauptsächlich als Störung des geplanten Experiments wahrgenommen.

1959 stoßen dann Dörnenburg und Hintenberger auf der Suche nach einem geeigneten Elektrodenmaterial zur Durchführung von massenspektrographischen Festkörperuntersuchungen wieder auf die Kohlenstoffcluster und beschließen, diesem Gebiet eine eigene Untersuchung zu widmen [Dörn59]. Das von ihnen ebenfalls mit einem Mattauchschen Massenspektrographen aufgenommene Spektrum ist in Abb. 6.2 zu sehen. Für die Kohlenstoffcluster C_n mit $n < 10$ zeigt sich eine ausgeprägte Alternation der Intensität mit der Clustergröße, wobei die maximale Intensität für ungerade Werte von n auftritt. Bei den größeren Clustern ändert sich dieses Verhalten. Hier treten mit einer Periode von 4 Kohlenstoff-Atomen jeweils zwei intensive Linien auf, denen zwei schwächere folgen. Dieser Wechsel in der Periodizität läßt sich durch einen Übergang von einer Ketten- in eine Ringstruktur erklären.

Die von M. Bowers et al. durchgeführten Driftexperimente [vHel93] bestätigen, daß die kleinen Kohlenstoffcluster als lineare Ketten- und Ringstrukturen vorkommen. In der zitierten Arbeit wurde die Berechnung der Mobilität allerdings im Rahmen des HSP-Modells durchgeführt und es ist

(*) Pollucit ist ein geologisch altes Mineral, welches von W. Wahl in einem früheren Experiment ausgewählt worden war, um zu zeigen, daß am Anfang der Erdgeschichte ein langlebiges radioaktives Cäsiumisotop existiert hat. In seiner massenspektrographischen Untersuchung ordnet Wahl der Masse 132 fälschlicherweise das entsprechende Bariumisotop zu und schließt daraus auf ein β -strahlendes ^{132}Cs . In der zitierten Arbeit von O. Hahn wird darauf hingewiesen, daß für diese Linie der C_{11} -Cluster verantwortlich ist.

(†) Zum Mattauchschen Massenspektrographen siehe beispielsweise S. 30 in [Mayer92].

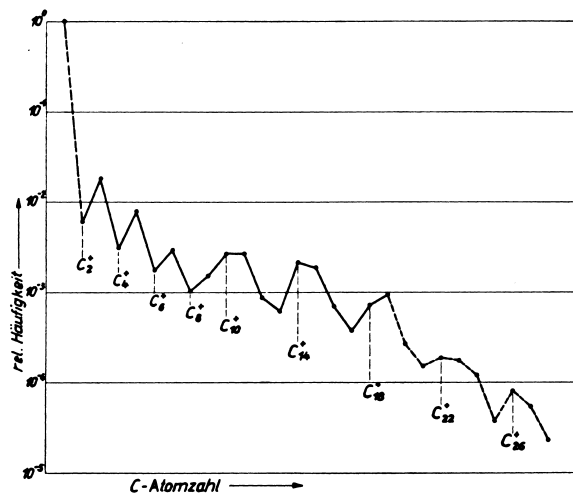


Abb.: 6.2 Massenspektrum positiv geladener Kohlenstoffcluster [Dörn59]. Aufgetragen ist der Logarithmus der Intensität gegen die Anzahl der C-Atome. Bei $n \approx 10$ ist deutlich der Wechsel in der Periodizität zu sehen, welcher auf einen Übergang von einer linearen Kettenstruktur zu einer Ringstruktur hindeutet.

daher zu fragen, wie groß der Fehler ist, der durch die Vernachlässigung von Mehrfachstößen entsteht.

Um diese Frage beantworten zu können, wurden die im HSST-Modell berechneten Diffusionsquerschnitte $Q_{D,HSST}$ mit den Werten verglichen, die das HSP-Modell bei der gleichen Struktur liefert ($\Omega = Q_{D,HSP}$). Die Koordinaten der betrachteten linearen Ketten- und Ringstrukturen (siehe Abb. 6.3) wurden so konstruiert, daß der Abstand zwischen zwei C-Atomen 1.3 \AA beträgt [Mart96]. Für den Mobilitätsradius wurden die in Tabelle 4.2 angegebenen Werte von 1.71 \AA (HSP) und 1.66 \AA (HSST) verwendet.

In Abb. 6.4 ist die relative Abweichung ΔQ_D der HSST- von den HSP-Ergebnissen gegen die dritte Wurzel aus der Clustergröße aufgetragen*.

$$\Delta Q_D = \frac{Q_{D,HSST}[1.66 \text{ \AA}] - Q_{D,HSP}[1.71 \text{ \AA}]}{Q_{D,HSP}[1.71 \text{ \AA}]} \quad (6.1)$$

Der Ausdruck (6.1) ist zum Teil negativ, weil für die HSST-Berechnungen ein kleinerer Mobilitätsradius benutzt wurde. Wird dagegen auch in der HSST-Rechnung der Kontaktabstand $(1.71 + 1.15) \text{ \AA}$ verwendet, so ist ΔQ_D immer positiv.

Betrachten wir zunächst den Verlauf von ΔQ_D für die linearen Ketten. Die Kurve steigt ausgehend von einem Wert von etwa -3% monoton an und erreicht für Clustergrößen $n > 30$ einen konstanten Wert von etwa $-$

(*) Die Größe n bestimmt das Volumen des Clusters. Daher ist die dritte Wurzel aus n näherungsweise dem Radius des Clusters proportional.

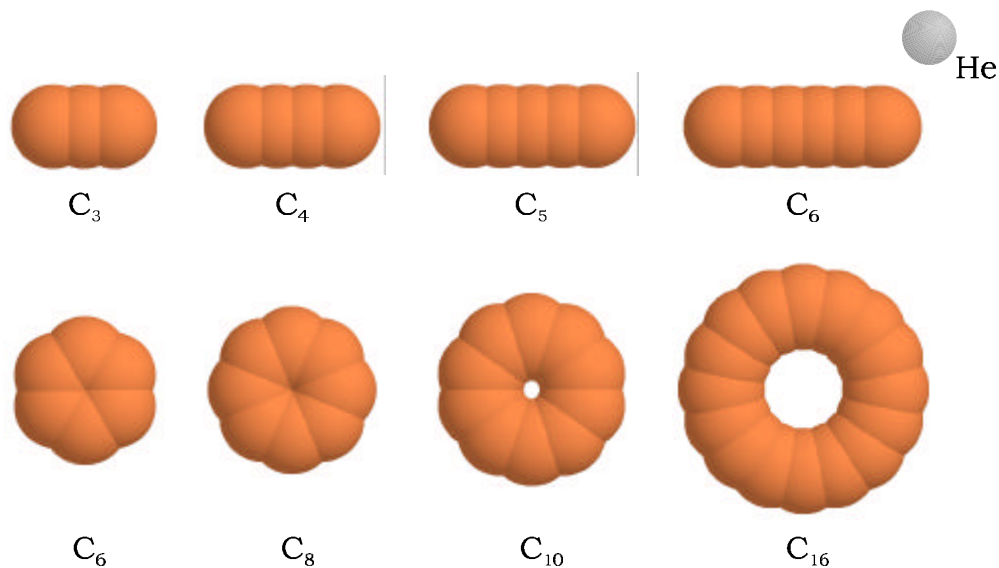


Abb.: 6.3 Lineare Ketten und symmetrische Ringe von Kohlenstoffatomen. Bei den gezeigten Strukturen beträgt der C-C Bindungsabstand jeweils 1.3 Å. Bis auf den C_6 -Ring konnten alle diese Strukturen in Driftexperimenten nachgewiesen werden [vHel93].

1.1 %. Dieses Verhalten erklärt sich durch die Zunahme des konkaven Anteils der Oberfläche. Bei größeren linearen Ketten ist die Oberfläche im Mittel rauher, da die beiden konvexen Endstücke der Kette im Vergleich zum Mittelteil zunehmend weniger ins Gewicht fallen*. Dadurch erhöht sich der Anteil der Zweifachstöße und damit der Unterschied zwischen $Q_{D,HSST}$ und $Q_{D,HSP}$.

Der Anteil der Mehrfachstöße ist in Abb. 6.5 dargestellt. Für die Zweifachstöße der linearen Ketten zeigt sich prinzipiell der gleiche Verlauf wie für ΔQ_D . Für große n ist die Rauzigkeit maximal ausgeprägt. In diesem Größenbereich prallt von 100 auftreffenden Heliumatomen eines erst nach zwei Kollisionen wieder zurück. Dreifachstöße an den linearen Ketten kommen nicht vor.

Bei den Ringstrukturen weist der Verlauf von ΔQ_D ein Maximum auf (siehe Abb. 6.4). In der Mitte des Rings bildet sich nämlich bei anwachsendem n eine immer größer werdende konkave Struktur aus, die den Anteil der Mehrfachstöße zusätzlich zur Oberflächenrauigkeit erhöht. Für $n \geq 14$ ($n^{1/3} \geq 2.41$) wird das Loch in der Mitte der Ringe so groß, daß es von einem Heliumatom durchquert werden kann (vergleiche Abb.: 6.3). Mit der Öffnung des Ringes steigt der Anteil an Mehrfachstößen und damit auch die Größe ΔQ_D stark an und erreicht das Maximum, wenn das Loch in der

(*) Der Verlauf von ΔQ_D für die linearen Ketten kann sehr gut mit der Funktion

$$f[n] = a \cdot \frac{(n-1) \cdot 1.3}{(n-1) \cdot 1.3 + 2 \cdot 1.71} + b$$

angepaßt werden, wobei der Bruch in diesem Ausdruck das Verhältnis der Länge des Mittelteils zur Gesamtlänge angibt und a, β Konstanten sind.

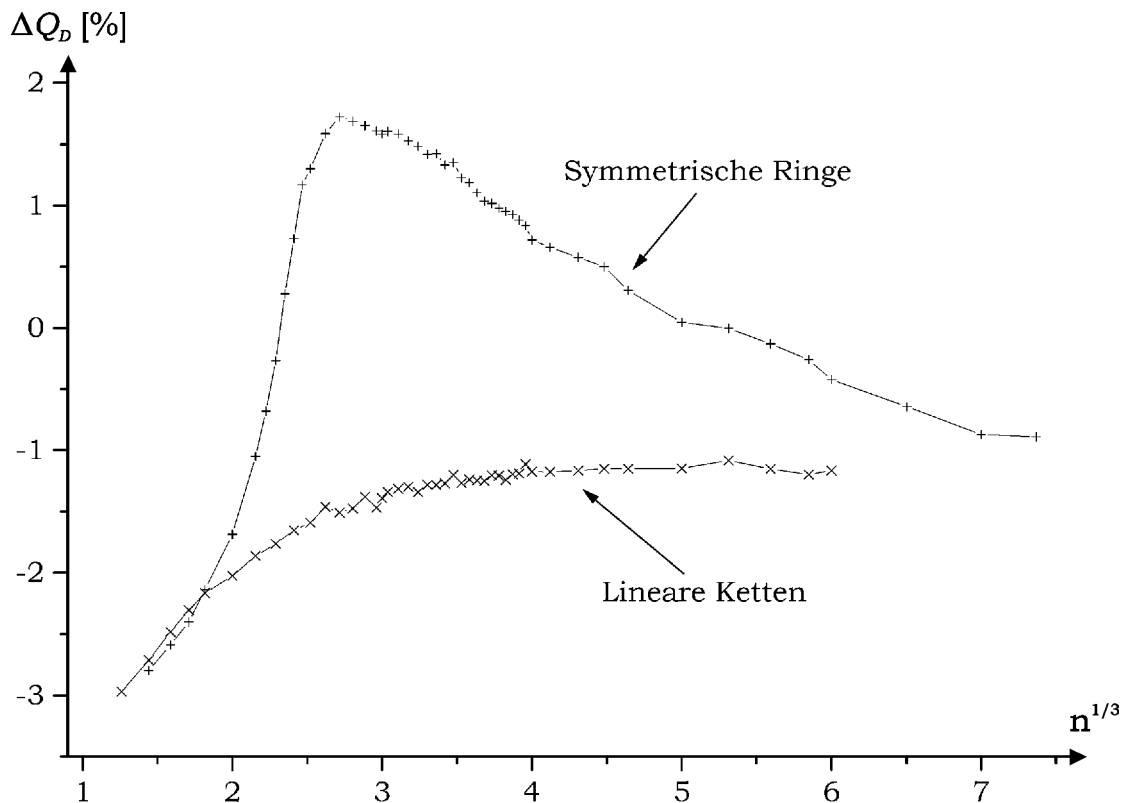


Abb.: 6.4 Vergleich der mit dem Trajektorienmodell harter Kugeln berechneten Diffusionsquerschnitte mit der gemittelten Projektionsfläche der betreffenden Struktur, die als Abschätzung des Diffusionsquerschnitts dienen kann (siehe Kapitel 4.1.3). In der Skizze ist die in (6.1) definierte Größe ΔQ_D für die linearen Ketten und die symmetrischen Ringe gegen $n^{1/3}$ aufgetragen. Man beachte, daß für die HSST-Rechnungen ein kleinerer Kontaktabstand als für die HSP-Rechnungen verwendet wurde.

Mitte des Rings etwa den zwei- bis dreifachen Durchmesser des Heliumatoms erreicht. Bei weiterem Anwachsen der Ringe verliert die Struktur aber nach und nach ihre konkave Qualität. Gegenüberliegenden Teile sind schließlich so weit voneinander entfernt, daß sie im Grenzfall eines Ringes aus unendlich vielen Atomen wieder als völlig unabhängig betrachtet werden müssen. Nach dem Durchlaufen des Maximums konvergiert ΔQ_D für die Ringe daher gegen denselben Wert wie für die linearen Ketten. Die Auftragung in Abb. 6.5 zeigt, daß durch das Auftreten der konkaven Überstruktur sowohl der Anteil der Zweifach- als auch der Vielfachstöße ($N > 2$) stark ansteigt. Bei näherer Betrachtung erkennt man, daß die Lage des Maximums von ΔQ_D hauptsächlich durch die Vielfachstöße bestimmt wird, während der flache Abfall bei den großen Clustern in erster Linie mit der Abnahme der Zweifachstöße korreliert.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die Berücksichtigung einer auf der atomaren Größenskala bestehenden Oberflächenrauigkeit keinen allzu großen Anstieg des Diffusionsquerschnitts bewirkt, da die konkaven Zwi-

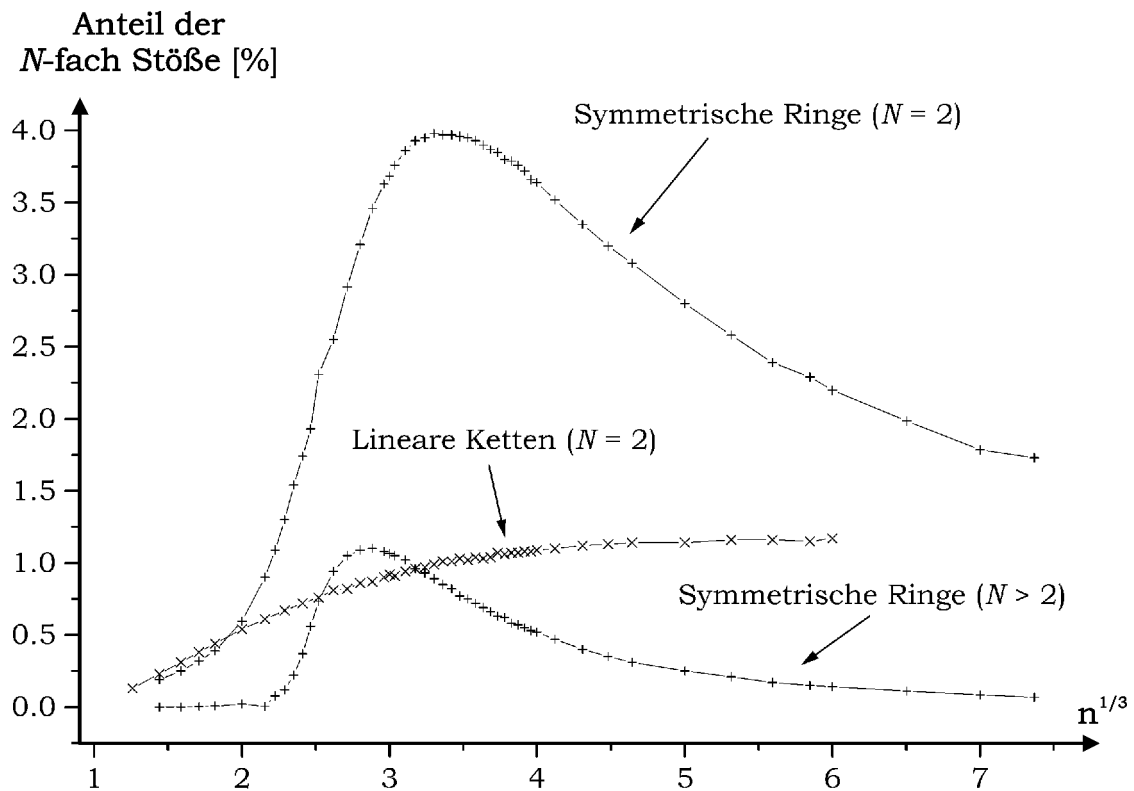


Abb.: 6.5 Anteil der auftretenden Heliumatome, die N -fach gestreut werden, aufgetragen gegen $n^{1/3}$.

schenräume normalerweise zu klein sind, um die Verteilung der Streuwinkel entscheidend beeinflussen zu können*. Nur wenn das Ausmaß der konkaven Struktur größer als der Durchmesser eines Heliumatoms wird, ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen dem HSST-Ergebnis und dem in HSP-Näherung berechneten Wert.

(*) Eine Ausnahme bilden die $(C_{60})_n$ -Cluster. Aufgrund der Größe der einzelnen Bestandteile entstehen zwischen den Buckyballs Einbuchtungen, die in etwa mit der konkaven Überstruktur eines C_{20} -Rings vergleichbar sind.

7 Experimentelle Anordnung

Eine Apparatur, mit der Mobilitätsexperimente an Clustern durchgeführt werden können, muß im wesentlichen drei Bestandteile enthalten.

Als erstes müssen die geladenen Cluster erzeugt werden. Man benötigt also eine Clusterquelle, die direkt Clusterionen produziert oder zusätzlich eine nachgeschaltete Einheit, um neutrale Cluster zu ionisieren (z.B. durch Laser- oder Elektronenbestrahlung).

Für die eigentliche Mobilitätsmessung ist zweitens eine Driftzelle notwendig, in der die Cluster unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes eine festgelegte Strecke im Stoßgas zurücklegen. Um den Start der Zeitmessung festlegen zu können, darf der Eintritt in die Driftzelle nur während eines kurzen Zeitintervalls möglich sein. Der Clusterstrahl muß also vor dem Eintritt in die Driftzelle gepulst werden.

Schließlich muß die Ankunftszeit der Cluster registriert werden. Der dritte grundsätzliche Bestandteil eines Mobilitätsexperiments ist daher ein Detektor. Da es bis heute keine Clusterquellen gibt, die einzelne Clustergrößen in genügender Intensität liefern, sind darüber hinaus Techniken der Massenseparation und Massenanalyse notwendig*. Eine naheliegende Methode besteht darin, mit einer Einrichtung zur Massenseparation vor der Driftzelle die Verteilung der Cluster auf eine Größe zu beschränken. Mit diesem Aufbau wird für jeden Eintrittspuls die Ankunftszeitverteilung (ATD) einer Clustergröße gemessen.

In dem in dieser Arbeit vorgestellten Experiment wird ein anderer Weg beschritten. Es gibt keine Vorselektion, so daß mit jedem Eintrittspuls alle von der Quelle kommenden Cluster in die Driftzelle eingelassen werden. Nach einer festgelegten Zeit t wird dann mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS**) die Größenverteilung der Cluster aufgenommen, die in dieser Zeit gerade bis in den Detektor des ToF-MS gelangt sind. Für jeden Eintrittspuls wird mit dieser Anordnung daher das Massenspektrum von Clustern einer Geschwindigkeit gemessen. Aus den zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Massenspektren können schließlich die Ankunftszeitverteilungen der einzelnen Clustergrößen gewonnen werden. Um Mobili-

(*) Stünde eine Quelle genügender Intensität zur Verfügung, die reproduzierbar eine schmale stabile Verteilung der Clustergrößen liefert, welche durch Veränderung der Quellenparameter in definierter Weise über einen gewissen Bereich variiert werden kann, so wären auch Mobilitätsexperimente ohne Massenanalyse denkbar. Clusterquellen, die diesen Anforderungen gerecht werden, gibt es bis heute aber nicht.

(¹) In anderen Mobilitätsexperimenten an Clustern wurde diese Methode angewandt, wobei zur Auswahl der Clustergröße ein Quadrupol-Massenspektrometer (siehe [Jarr91]) oder ein doppelfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer (siehe [Kemp90]) benutzt wurde.

(¹) Arrival Time Distribution.

(**) Time Of Flight Mass Spectrometer.

tätsmessungen auf diese Art durchführen zu können, ist eine intensive Quelle, die über einen längeren Zeitraum stabil läuft, notwendig.

Der Aufbau des Experiments ist umfassend in [Stre94], [Petr95], [Löff96] und [MaBo97] beschrieben. Aus diesem Grund wird in den folgenden Kapiteln auf die Ausführung der technischen Details der Apparatur weitgehend verzichtet.

7.1 Clusterquelle und Ionisierung

Zur Erzeugung der Cluster wurde eine von R. Strehle gebaute Edelgasaggregationsquelle verwendet (siehe [Stre94])^{*}. In Abb. 7.1 ist der Aufbau dieser Quelle schematisch dargestellt.

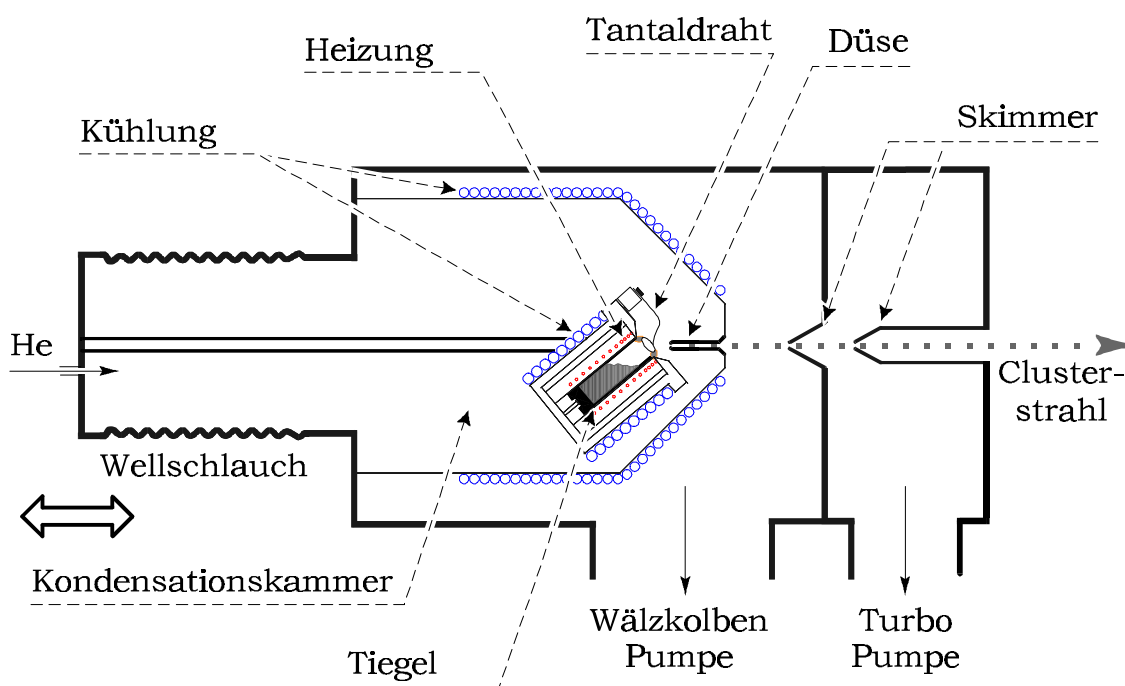


Abb.: 7.1 Schnittzeichnung der verwendeten Clusterquelle sowie der ersten und zweiten differentiellen Pumpstufe. Die Funktionsweise dieses Quellentyps ist im Text beschrieben.

Die Substanz, aus der die Cluster erzeugt werden sollen, wird in einem widerstandsbeheizten Tiegel erhitzt und in eine kalte, strömende Edelgasatmosphäre verdampft. Durch die Stöße mit den Edelgasatomen kühlt sich

^(*) Diese Quelle ist eine Weiterentwicklung der ersten von K. Sattler an der Universität Konstanz entwickelten Quelle dieses Typs [Satt80].

⁽¹⁾ Das Edelgas wird bei Raumtemperatur in den Aggregationsraum eingeleitet und nimmt etwa die Temperatur der um die Aggregationskammer gewickelten Kühlschlangen an. Im Vergleich zur Temperatur des Ofens, von dem das Edelgas durch eine Strahlungsabschirmung und die den Ofen umgebende Kühlvorrichtung (siehe Abb. 7.1) thermisch isoliert ist, ist es daher als kalt anzusehen.

der Dampf stark ab und übersättigt. Die Atome und Moleküle des übersättigten Dampfes lagern sich zu Clustern zusammen (siehe Abb. 7.2), wobei die bei diesem Prozeß freiwerdende Bindungsenergie in den Stößen mit dem Edelgas abgeführt wird. Durch den Gasstrom, der sich aufgrund der

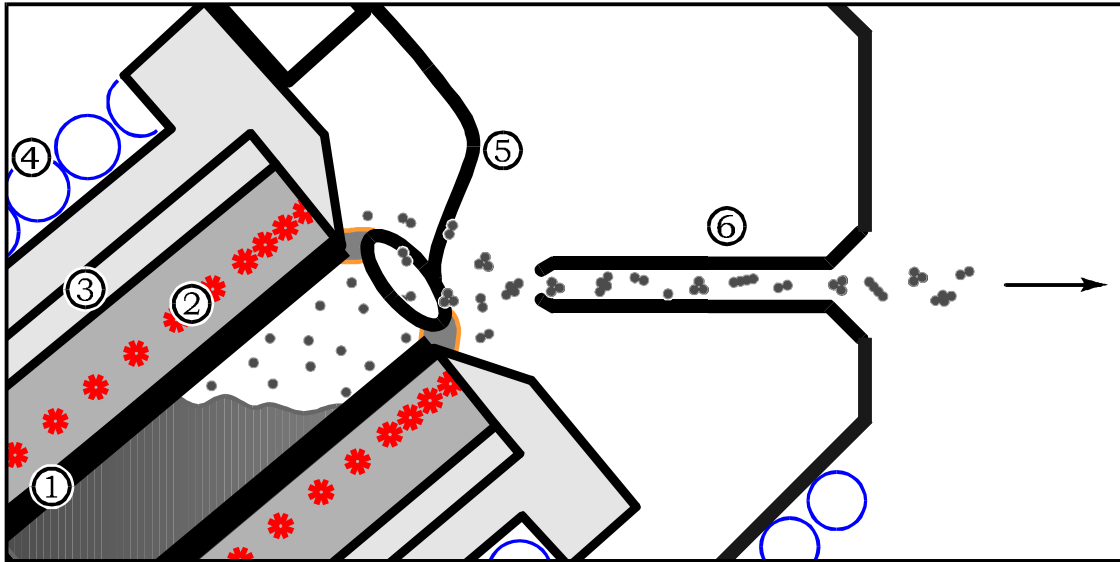


Abb.: 7.2 Schematische Darstellung des Clusterwachstums. Der aus Abb. 7.1. vergrößerte Ausschnitt zeigt die Ofeneinheit bestehend aus dem Tiegel (1), den Heizwicklungen (2), der Strahlungsabschirmung (3) und den Kühlrohren (4), die den Ofen gegenüber dem Aggregationsgas thermisch isolieren. Die Clusterbildung wird durch die Glimmentladung im Aggregationsgas, die sich am Tantaldraht (5) entzündet, unterstützt. Durch die Düse (6) gelangen die Cluster in die Hauptkammer.

Druckdifferenz zwischen der Aggregationskammer und den nachgeschalteten differentiellen Pumpstufen* ausgebildet, werden die Cluster aus dem Wachstumsbereich befördert. Das Clusterwachstum beschränkt sich daher im wesentlichen auf den Bereich vor der Düse, die die Aggregationskammer von der ersten differentiellen Pumpstufe trennt. Deshalb wurde die Quelle so konstruiert, daß der Abstand zwischen dem Tiegel und der Düse variiert werden kann. Damit läßt sich während des Experiments die Länge der Kondensationsphase und somit die mittlere Clustergröße verändern und hinsichtlich der gewünschten Größenverteilung optimieren.

Um die für die durchgeführten Mobilitätsmessungen notwendige Clusterintensität erreichen zu können, wird die Ofentemperatur typischerweise so gewählt, daß der Dampfdruck der jeweiligen Substanz etwa 1 mbar be-

(¹) Als Aggregationsgas wurde in den meisten Fällen Helium (teilweise unter Beimischung von Argon) benutzt. Für die Gasaggregationstechnik hat sich ein Partialdruck des Edelgases als günstig erwiesen, der etwa dem 10-fachen des Dampfdrucks der Substanz im Tiegel entspricht. Im Experiment sind Werte von ca. 10 mbar typisch.

(*) Die zwei differentiellen Pumpstufen sind notwendig, um das anfallende Aggregationsgas aus dem Strahl zu entfernen und das in der Hauptkammer benötigte Vakuum (etwa 10^{-5} mbar) zu erreichen.

trägt. Der Druck des Aggregationsgases sollte in diesem Fall etwa bei 10 mbar liegen.

Beim Durchgang durch die längliche Düse wird die Geschwindigkeitsverteilung senkrecht zum Strahl eingengt. Die Form der Düse wurde so gewählt, daß der austretende Strahl möglichst wenig divergent ist.

Eine herkömmliche Edelgasaggregationsquelle liefert neutrale Cluster, die für Mobilitätsexperimente ionisiert werden müssen. Höhere Intensitäten lassen sich erreichen, wenn bereits in der Wachstumsphase Ionen vorhanden sind (direkte Ionisation). Die geladenen Atome und Cluster wirken als Kondensationskeime, die das Wachstum begünstigen. Zudem entfällt die ineffektive Nachionisierung. Über der Öffnung des Tiegels wurde aus diesem Grund ein zu einer Schleife gebogener Tantaldraht* angebracht, an den eine Spannung zwischen 50 V und 300 V gegenüber dem Ofen angelegt werden kann. (Der optimale Wert liegt meist bei etwa 250 V). Zwischen dem Tantaldraht und dem Deckel des Ofens entzündet sich eine Glimmentladung im umgebenden Aggregationsgas, die zur Ionisierung des austretenden Dampfes führt. Die Variation der am Tantaldraht angelegten Spannung eröffnet eine weitere Möglichkeit über den Ionisationsprozeß das Clusterwachstum zu beeinflussen und damit die Funktion der Quelle zu optimieren.

7.2 Zwischen Quelle und Driftzelle

7.2.1 Quadrupolumlenker und Ionenlinse

Die erzeugten Cluster gelangen über die zwei differentiellen Pumpstufen in die Hauptkammer (siehe Abb. 7.3). Dort werden zunächst mit Hilfe eines Quadrupolumlenkers die geladenen Cluster vom Neutralstrahl getrennt. Diese Maßnahme ist notwendig, um die gegen Bedampfung mit dem Clustermaterial empfindlichen Elemente strahlabwärts zu schonen. Beim Wachstumsprozeß gleichen sich die Geschwindigkeiten der Cluster an. Die daraus resultierende breite Energieverteilung ist unerwünscht, weil der Quadrupolumlenker energiewahlend wirkt und daher nur ein Teil des Clusterstrahls exakt in Richtung der Driftzelle geleitet werden kann. Die Cluster werden deshalb vor dem Eintritt in den Umlenker auf eine kinetische Energie von etwa 300 eV beschleunigt. Die damit erreichte geringere, relative Energiebreite läßt eine Fokussierung der Bahnen für die verschiede-

(*) In manchen Fällen erwies sich die Verwendung einer Drahtspitze als günstiger.

(¹) Der Quadrupolumlenker arbeitet nach dem Prinzip des Vierpolumlenkers von Zeman [Zema77]. Die in diesem Experiment verwendete Version ist ausführlich in [Fren91] beschrieben.

(²) Insbesondere die kleinen Öffnungen der Driftzelle würden durch den intensiven Neutralstrahl in kurzer Zeit verstopfen.

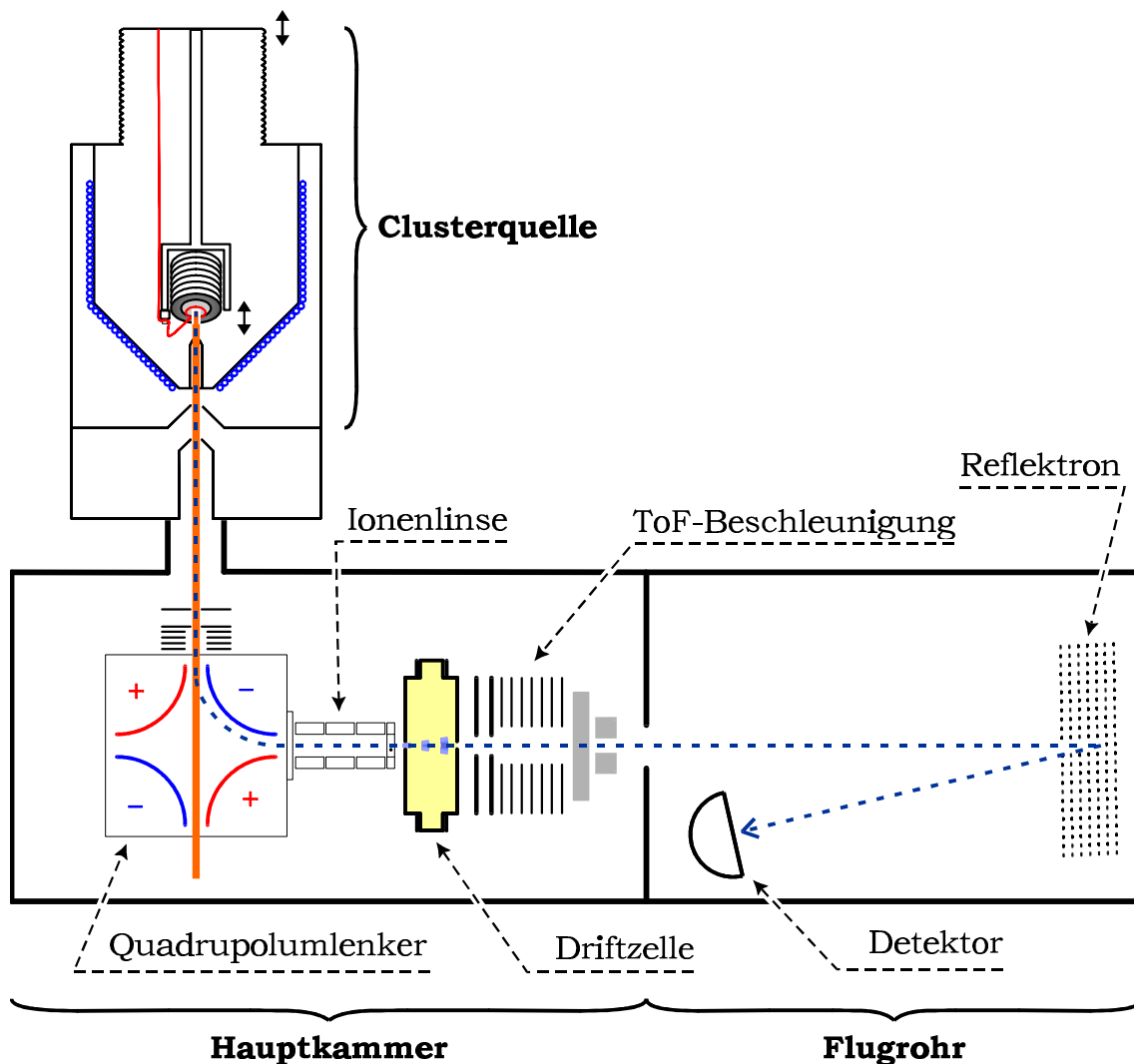


Abb.: 7.3 Skizze der gesamten Apparatur. Es ist zu beachten, daß die Länge des Flugrohrs nicht maßstabgetreu dargestellt ist. Sie beträgt etwa das dreifache der Länge der Hauptkammer.

nen Clustergrößen auf einen kleineren Bereich zu. Die Divergenz dieser Bahnen wird durch die nachfolgende Ionenlinse korrigiert (siehe Abb. 7.4).

7.2.2 Pulsung und Abbremsseinheit

Der um 90° abgelenkte Clusterstrahl wird durch die Ionenlinse auf die Eintrittsöffnung der Driftzelle fokussiert. Zuvor passiert der Strahl die Pulseinrichtung, die durch einen zwischen zwei Netzen angebrachten Draht realisiert ist (siehe Abb. 7.4). Liegt an diesem Draht eine höhere Spannung als an den Netzen an, so wird der Clusterstrahl (bei genügender Potentialdifferenz) so stark abgelenkt, daß er nicht mehr in die Driftzelle gelangt. Durch Schalten der Spannung an diesem Draht (siehe Abb. 7.4) wird die für die Mobilitätsmessung notwendige Pulsung des Strahls vorgenommen. Bevor die Cluster die Driftzelle erreichen, werden sie noch auf

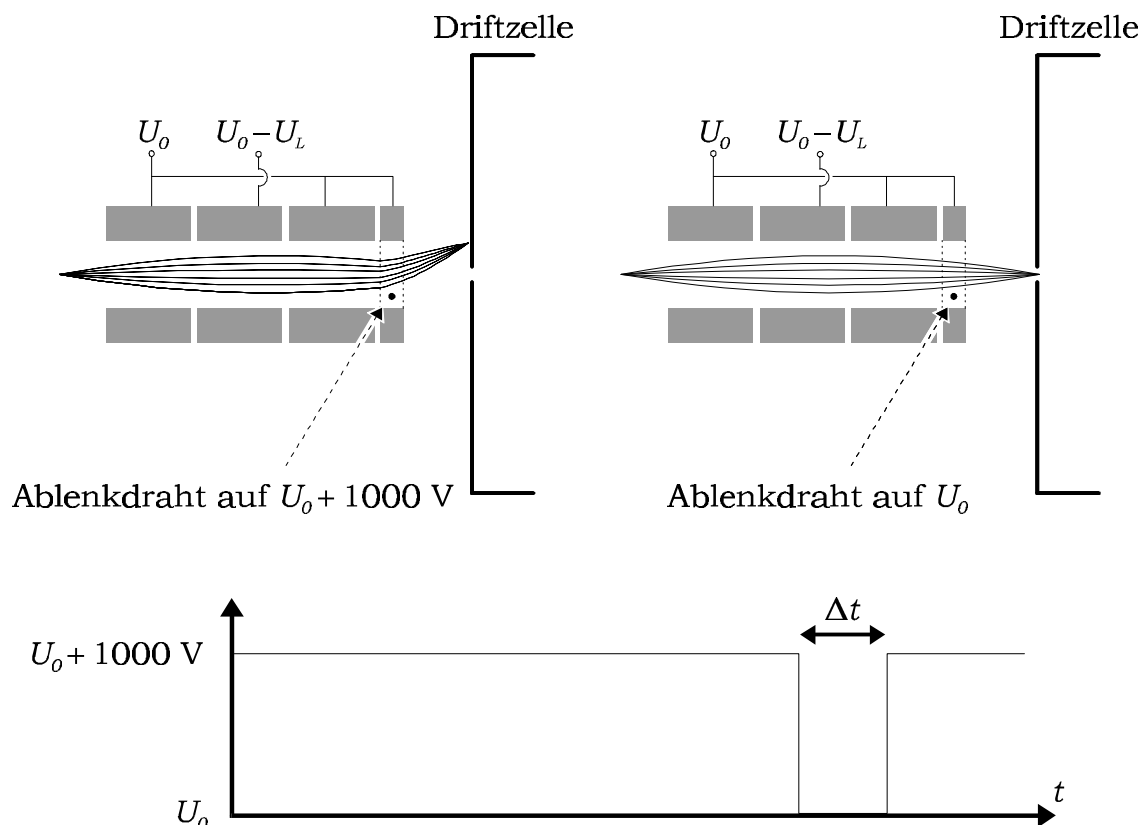


Abb.: 7.4 Die Pulsung des Clusterstrahls erfolgt durch Schalten der an einem, zwischen zwei Netzen angebrachten Draht, anliegenden Spannung.
 Links oben: Liegt der Draht auf einem höheren Potential wie die beiden Netze, so wird der Clusterstrahl so stark abgelenkt, daß er nicht in die Driftzelle gelangt.
 Rechts oben: Bei gleicher Spannung werden die Cluster durch die Pulsungseinrichtung nicht abgelenkt.
 Unten: Zeitlicher Verlauf der Spannung am Draht. Für den Eintritt in die Driftzelle werden Pakete der Länge Δt (typischerweise etwa $10 \mu\text{s}$) aus dem Strahl ausgeschnitten .

etwa 20 eV abgebremst. Bei dieser Einschußenergie kann davon ausgegangen werden, daß auch die ersten Kollisionen mit dem Stoßgas, bei denen die größten Stoßenergien auftreten, nicht zur Fragmentation der Cluster führen (siehe Kapitel 9.1 von [MaBo97]).

7.3 Driftzelle

Die Geometrie der Driftzelle ist als Kompromiß zwischen widersprüchlichen Anforderungen zu verstehen.

Das benötigte homogene Feld wird wie in einem Plattenkondensator durch zwei planparallele Endplatten der Driftzelle erzeugt. Um eine bessere Auflösung der Mobilität zu erreichen, sollte die angelegte Spannung möglichst groß sein (siehe z.B. [Doug96]). Andererseits darf aber der Bereich, in

dem die Driftgeschwindigkeit dem angelegten Feld proportional ist, nicht verlassen werden. Dies ist erreicht, wenn der Koeffizient E/n_{Gas} klein bleibt (siehe Kapitel 3.3.4). Eine größere angelegte Spannung, die bei fester Länge der Driftzelle gleichbedeutend mit einer größeren Feldstärke E ist, kann daher durch eine Erhöhung des Drucks in der Driftzelle ausgeglichen werden. Die Erhöhung des Stoßgasdrucks bedeutet aber wiederum, daß mehr Gaslast anfällt, wodurch der im restlichen Experiment herrschende Druck vergrößert wird. Der Druck im ToF-MS muß aber klein gehalten werden, um einen Überschlag der Hochspannung im Detektor zu verhindern. Außerdem muß die mittlere freie Weglänge der Cluster im Flugrohr länger als ihre Flugstrecke sein. Da die Pumpleistung durch technische und finanzielle Faktoren limitiert ist, bleibt nur die Verkleinerung der Ein- und Austrittsöffnungen der Driftzelle, um die anfallende Gaslast zu verkleinern. Eine solche Maßnahme bedeutet jedoch eine deutliche Verringerung der Transmission der Driftzelle, da beim Eintritt nur ein Teil des Clusterstrahls in die Driftzelle gelangt und zusätzlich der austretende Anteil des durch die Diffusion verbreiterten Strahls sehr gering ist*.

Eine andere Möglichkeit bei gleichbleibendem E/n_{Gas} die über der Driftzelle abfallende Spannung zu erhöhen, besteht darin, sie zu verlängern. Die längere Driftstrecke bedeutet aber eine größere diffusive Verbreiterung des Clusterstrahls und damit wiederum eine Verringerung der Transmission.

Zuletzt muß die Teilchendichte in der Driftzelle so groß sein, daß die Anzahl der Stöße mit den Heliumatomen beim Durchgang durch die Driftzelle ausreicht, damit sich der statistische Charakter der Mobilität zeigt.

Die Driftzelle, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kam, wurde von J. Petry konstruiert. Die Berechnungen, in denen die angeführten Punkte abgewogen werden, sind in [Petr95] beschrieben.

7.4 ToF-Massenspektrometer

Teilchen gleicher kinetischer Energie und verschiedener Masse bewegen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Dieser Effekt wird im ToF-MS zur Massenbestimmung ausgenutzt.

Nachdem die Cluster die Driftzelle verlassen haben, gelangen sie in das Feld der ersten beiden Platten der ToF-Beschleunigung (siehe Abb. 7.3). Die Spannung an diesen Platten ist zunächst so gewählt, daß die Cluster

(*) Die Ein- und Austrittsöffnungen haben einen Durchmesser von 0.5 mm. Messungen, bei denen die Transmission mit und ohne eingebaute Driftzelle bestimmt wurde, zeigen, daß etwa 25 % des ankommenden Clusterstrahls in die Driftzelle gelangt und nur etwa 4 % dieser Cluster die Driftzelle wieder verlassen (siehe [Löff96]). Die gesamte Transmission der Driftzelle beträgt also nur etwa 1 % des Gesamtstrahls.

(†) In der 46 mm langen Driftzelle, die bei der Messung der in Kapitel 9.3 vorgestellten Ergebnisse verwendet wurde, stößt ein Cluster bei einem Stoßgasdruck von 2 mbar ca. 10000 mal mit den Heliumatomen zusammen.

reflektiert werden und nicht in das Flugrohr gelangen. Durch ein schnelles gleichzeitiges Umschalten der Spannung wird erreicht, daß die Cluster, die sich gerade zwischen den Platten befinden, ins Flugrohr beschleunigt werden*. Dort durchläuft das Ionenpaket zuerst eine feldfreie Strecke, bevor seine Bewegungsrichtung durch ein Reflektron umgekehrt wird. Nach einem weiteren feldfreien Abschnitt treffen die Ionen auf einen MCP-Detektor. Um die Nachweiswahrscheinlichkeit zu erhöhen, werden die Ionen direkt vor dem Detektor nochmals beschleunigt.

Unter der Annahme, daß alle Ionen zur gleichen Zeit am selben Ort mit gleicher Anfangsenergie starten und dann die gleiche Beschleunigungsspannung durchlaufen, ist die Flugzeit auf einer feldfreien Strecke der Masse M_{Ion} eines Ions der Ladung ze proportional.

$$t_f \sim \sqrt{\frac{M_{Ion}}{ze}} \quad (7.1)$$

In der Realität sind die geschilderten Annahmen jedoch nie streng erfüllt. Aus diesem Grund wird das Reflektron benutzt. Durch geschickte Dimensionierung der Felder können die auftretenden Inhomogenitäten zu einem großen Teil kompensiert werden. Vor allem läßt sich durch die Verwendung des Reflektrons die Länge des Startpulses vergrößern und so die Ionenintensität steigern.

- (*) Die Beschleunigungsspannung liegt im Bereich von 2 kV.
- (¹) Siehe [Mamy73]. Eine Beschreibung des Reflektrons, das in der beschriebenen Apparatur eingesetzt wurde, ist in [Leis86] nachzulesen.
- (¹) Microchannel Plate. Ein solcher Detektor setzt sich aus vielen kleinen Kanälen zusammen, die auf seiner Grundfläche angebracht sind. Die Kanäle sind leicht gegen die Oberfläche geneigt, um zu verhindern, daß die ankommenden Teilchen die Platte ungehindert passieren. Jeder einzelne wirkt als Channeltronröhre, in der das von einem einfallenden Teilchen ausgelöste Primärelektron in eine Vielzahl von Sekundärelektronen und damit in ein registrierbares elektrisches Signal umgewandelt wird.

8 Durchführung von Mobilitätsmessungen

Im folgenden werden die einzelnen Schritte geschildert, die notwendig sind, um die Mobilität von Clustern mit der in Kapitel 7 beschriebenen Apparatur bestimmen zu können. Der Ablauf gliedert sich in drei Teile. Am Beginn steht die Justierung der Clusterquelle (Kapitel 8.1). Sie muß so eingestellt werden, daß sie über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde die interessierenden Clustergrößen mit möglichst hoher Intensität produziert. Dieser Arbeitsgang kann nicht automatisiert werden. Da sich die einzelnen Parameter, die die Funktion der Quelle bestimmen, gegenseitig beeinflussen, ist für diese Aufgabe eine gewisse Erfahrung im Umgang mit der Quelle erforderlich. Im weiteren Verlauf des Experiments übernimmt die Steuerungselektronik die Kontrolle über die Meßinstrumente (Kapitel 8.2). Die anfallenden Daten werden von einem Computer gespeichert. Die Auswertung dieser Rohdaten wird in Kapitel 8.3 erläutert.

8.1 Justierung der Clusterquelle

Um die Funktion der Clusterquelle optimieren zu können, wird die Ablenkeinheit vor der Driftzelle feldfrei geschaltet, so daß alle ankommenden Ionen ins ToF-MS gelangen (siehe Abb. 7.4). Auf diese Weise wird ein gewöhnliches Massenspektrum aller produzierten Cluster aufgenommen. Dieses Spektrum wird auf einem Monitor angezeigt, so daß die von der Clusterquelle produzierte Größenverteilung ständig kontrolliert werden kann.

Welche Größenverteilung die Clusterquelle liefert, läßt sich durch Verändern der folgenden Parameter beeinflussen:

- T Temperatur des Ofens (T)
- T Abstand zwischen Düse und Ofen (d_{ON})
- T Spannung und Stromfluß zwischen Tantaldraht und Ofendeckel (U_{Draht} und I_{Draht})
- T Druck des Aggregationsgases (p_{Agg})
- T evtl. Mischungsverhältnis des Aggregationsgases

Zudem hängt der Bildungsprozeß der Cluster noch von weiteren Bedingungen ab, die während des Experiments nicht direkt variiert werden können. Hier ist die Temperatur des Aggregationsgases, die Position des Tantaldrahtes relativ zur Ofeneinheit sowie die Form und Größe der Düse zu nennen.

Wie bereits erwähnt, kann bei der Methode, die im Rahmen dieser Arbeit zur Mobilitätsmessung verwendet wurde, auf eine Massenselektion vor der Driftzelle verzichtet werden. Stattdessen wird ein EINTRITTSPULS, der die gesamte, von der Clusterquelle produzierte Größenverteilung enthält, in die Driftzelle injiziert, und nach der Zeit Δt das Massenspektrum jener

Cluster aufgenommen, die in dieser Zeit eine festgelegte Strecke durchlaufen haben (näheres dazu in den folgenden Kapiteln). Die Wartezeit Δt zwischen Eintritts- und BESCHLEUNIGUNGSPULS wird nach einer vorgegebenen Anzahl von Ionenpulsen um einen festen Wert erhöht. Nachdem der vorgegebene Maximalwert für Δt erreicht ist, wird ein neuer Durchlauf gestartet und die bei gleichem Wert von Δt aufgenommenen Massenspektren aufaddiert, usw. Schließlich lassen sich aus den Massenspektren die Ankunftszeitverteilungen der Cluster gewinnen. Der Ablauf der Messung wird in dieser Weise gewählt, damit die Intensitäten in den verschiedenen Spektren vergleichbar sind. Es muß sichergestellt sein, daß die von der Clusterquelle produzierte Größenverteilung sich *während eines Durchlaufs* nicht wesentlich verändert. Änderungen, die sich über längere Zeiträume erstrecken, sind für diese Methode der Mobilitätsmessung dagegen unkritisch.

Mit der verwendeten Gasaggregationsquelle ist es möglich, dieser Stabilitätsforderung zu genügen. Bei entsprechender Justierung kann die Quelle über mehrere Stunden betrieben werden, wobei sich die produzierte Größenverteilung nur wenig ändert. Die Verstopfung der Skimmer und der Düse durch die Ablagerung von Clustern und Mikrokristallen, welche ebenfalls in der Quelle entstehen, macht allerdings nach einer typischen Betriebsdauer von zwei bis vier Stunden eine Reinigung dieser Elemente notwendig.

8.2 Steuerung des Experiments

Der Verlauf des Experiments wird von einem Personalcomputer mit Hilfe eines Pulsverzögerungsgeräts gesteuert. Abb. 8.1 zeigt eine schematische Darstellung des Ablaufs. Der Meßzyklus beginnt mit einem als Eintrittspuls bezeichneten Signal, welches die Ablenkeinheit für eine kurze Zeit (5 bis 15 μs) feldfrei schaltet. Dadurch gelangt ein Ionenpaket definierter Länge in die Driftzelle. Die Bilder (1) und (2) zeigen dieses Ausschneiden des Ionenpakets aus dem Clusterstrahl anhand zweier Standbilder kurz vor Beginn und kurz nach Ende des Eintrittspulses. In Bild (3) ist die Verteilung der Cluster zu dem Zeitpunkt zu sehen, in dem die ersten Cluster die Driftzelle wieder verlassen. Die kleineren Cluster haben eine höhere Mobilität und erreichen die Austrittsöffnung der Driftzelle deshalb früher. Zudem ist der Strahl aufgrund der Diffusion deutlich verbreitert.

Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Spannung an den ersten beiden Beschleunigungsplatten so gewählt, daß die ankommenden Cluster reflektiert werden. Nach der variablen Verzögerungszeit Δt wird das Potential der zweiten Platte so weit abgesenkt, daß die Ionen, die sich in diesem Moment zwischen den Platten befinden, in das ToF-MS beschleunigt werden (Beschleunigungspuls). In Bild (4) ist die Situation für den Augenblick gezeigt, in dem der Beschleunigungspuls gerade ausgelöst wird.

Der Beschleunigungspuls ist gleichzeitig das Startsignal für den TDC*, der die vom Detektor registrierten Ionen entsprechend der jeweiligen Flugzeit

einsortiert und speichert (in Bild (5) ist der Einschlag eines Clusters angedeutet). Bei jedem Durchlauf wird so ein komplettes Massenspektrum der Cluster aufgenommen, die während der Verzögerungszeit Δt aus dem Bereich der Ablenkeinheit bis zwischen die beiden ersten Beschleunigungsplatten gelangt sind. Hat der TDC alle Kanäle abgearbeitet, so sendet er ein Signal aus, welches das Pulsverzögerungsgerät veranlaßt, erneut mit dem Zyklus zu beginnen.

Nachdem dieser Ablauf für eine vorgegebene Anzahl von Ionenpulsen* wiederholt wurde, verändert der Personalcomputer die Verzögerungszeit Δt . Dabei wird Δt , ausgehend von einem vorgegebenen Minimalwert (zwischen $30 \mu\text{s}$ und $150 \mu\text{s}$), jeweils in Schritten von $5 \mu\text{s}$ erhöht. Wenn der Maximalwert, der zwischen $250 \mu\text{s}$ und $500 \mu\text{s}$ liegen kann, erreicht ist, wird die Messung wieder mit dem Minimalwert von Δt fortgesetzt.

8.3 Auswertung der Meßdaten

Als Ergebnis der in Kapitel 8.2 beschriebenen Mobilitätsmessung erhält man zu jeder untersuchten Verzögerungszeit Δt ein Massenspektrum. In Abb. 8.2 sind Beispiele solcher Massenspektren zu sehen. Für diese Messung wurde als Ausgangssubstanz eine mit der Krätschmer-Huffman Methode [Krät90] hergestellte Fullerenmischung verwendet. Bei der Herstellung des sogenannten Fulleren-Extrakts (Herstellerbezeichnung) werden Graphitelektroden mittels eines Lichtbogens in eine Heliumatmosphäre verdampft und die im Kohlenstoff-Dampf enthaltenen Fullerene nachträglich extrahiert. Dazu wird der Kohlenstoff-Dampf, der sich an einem Rußabscheider sammelt, in Toluol gelöst. Die restlichen Rußbestandteile können ausgefiltert werden, weil sich in Toluol nur die Fullerene lösen. Die auskristallisierte Lösung besteht dann aus einer C_{60}/C_{70} -Mischung im Verhältnis 9:1, die weniger als 2 % größere Fullerene enthält.

In Abb. 8.2 kann man sehen, daß sich bei längeren Verzögerungszeiten Δt der Schwerpunkt des gemessenen Spektrums zu größeren Massen ver-

(*) Time to Digital Converter = Zeit-Digital-Wandler. Ein TDC besteht aus einer gewissen Anzahl von Speicherstellen - den sogenannten Kanälen - denen jeweils eine kurze Zeitspanne $\delta\tau$ zugeordnet ist. Nach dem Start des TDC werden die einzelnen Kanäle nacheinander für eine Dauer von $\delta\tau$ aktiviert, das heißt, daß der Wert der betreffenden Speicherstelle um eins erhöht wird, wenn der Detektor während dieser Zeit ein Signal ausgibt. Das verwendete Gerät kann mit bis zu 32768 Kanälen betrieben werden.

(*) Es werden jeweils etwa 10000 Einzelspektren aufgenommen und addiert, bevor die Verzögerungszeit Δt variiert wird. Die dazu benötigte Zeit liegt zwischen 5 und 10 Sekunden.

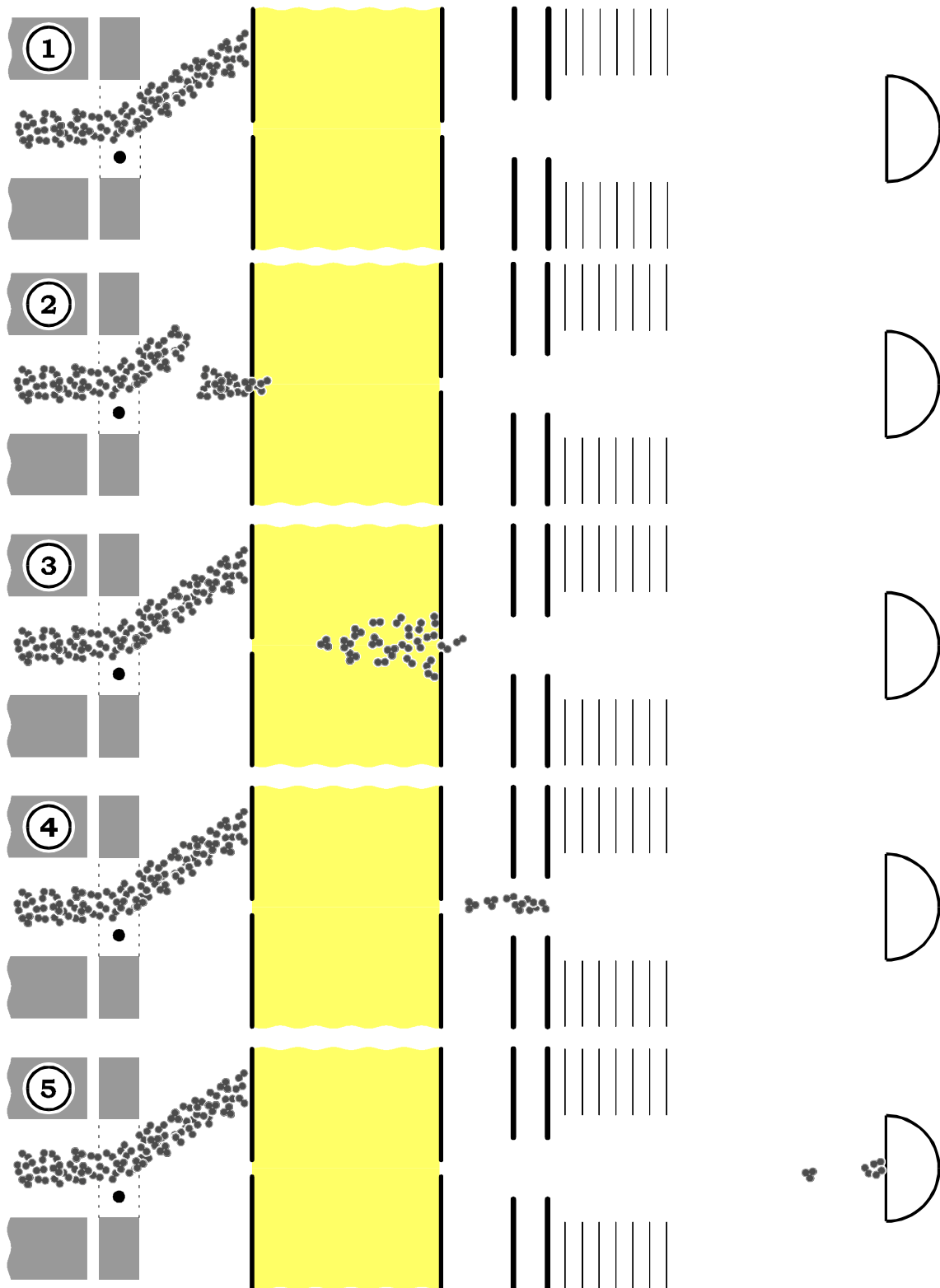


Abb.: 8.1 Prinzip der Mobilitätsmessung. Der in den fünf Momentaufnahmen gezeigte Ausschnitt beinhaltet jeweils (von links nach rechts) das Ende der Ionenlinse mit der Ablenkeinheit, die Driftzelle, den Beschleunigungsbereich sowie den Detektor des ToF-MS. Die Zeichnung ist als schematische Darstellung des Vorgangs und nicht als maßstäbliche Skizze zu verstehen. Die einzelnen Bilder werden im Text näher erläutert.

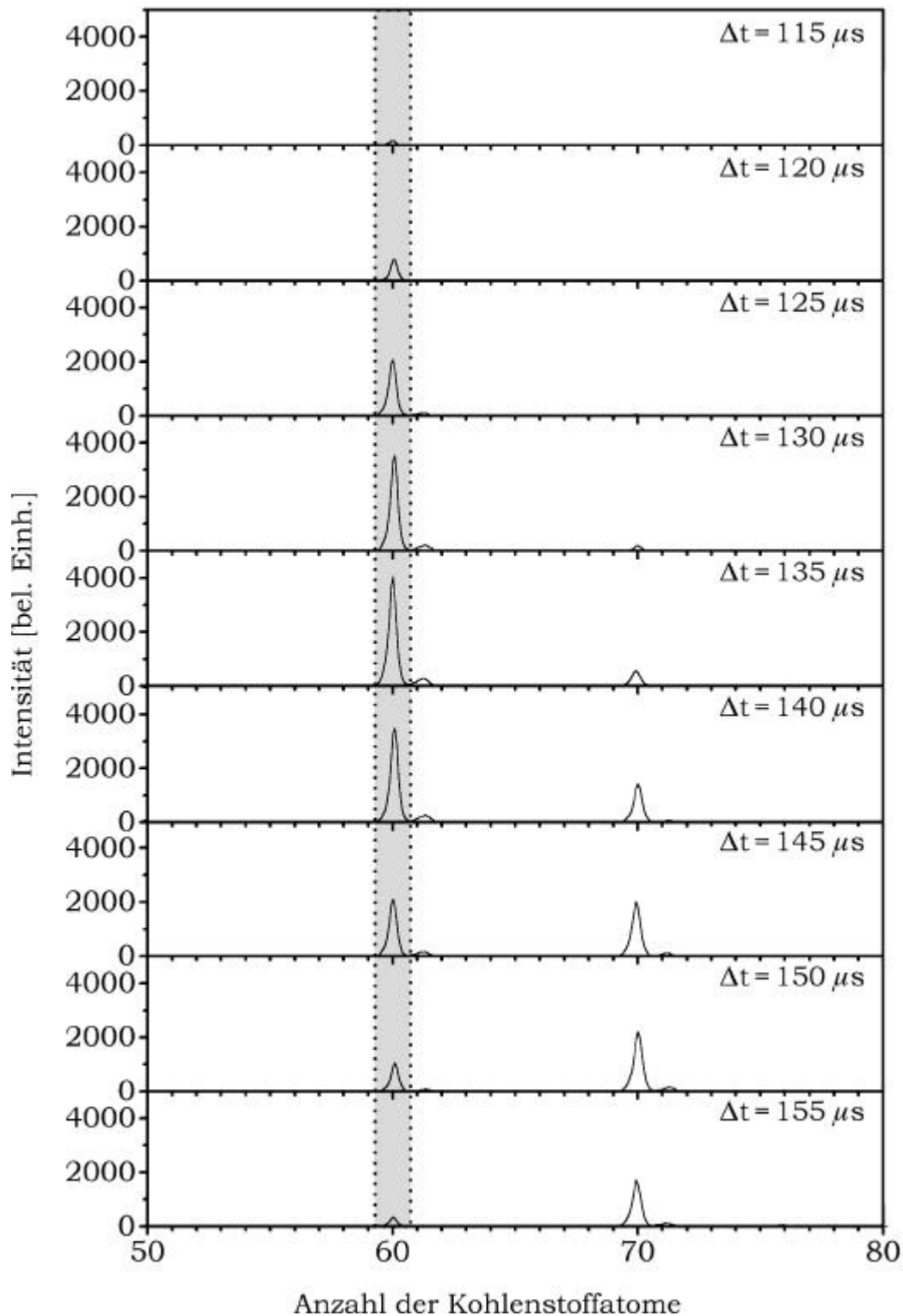


Abb.: 8.2 Massenspektren von $(C_{60})^+$ und $(C_{70})^+$ für verschiedene Verzögerungszeiten Δt . Die Messung wurde bei einer Driftspannung von $U_D = 35$ V durchgeführt. Der kleine Massenpeak, der neben den Hauptlinien auftritt, ist auf die Anlagerung einer OH-Gruppe zurückzuführen.

schiebt. Dieses Verhalten spiegelt die grundsätzliche Tendenz wieder, daß die Mobilität eines Körpers mit seiner Größe abnimmt.

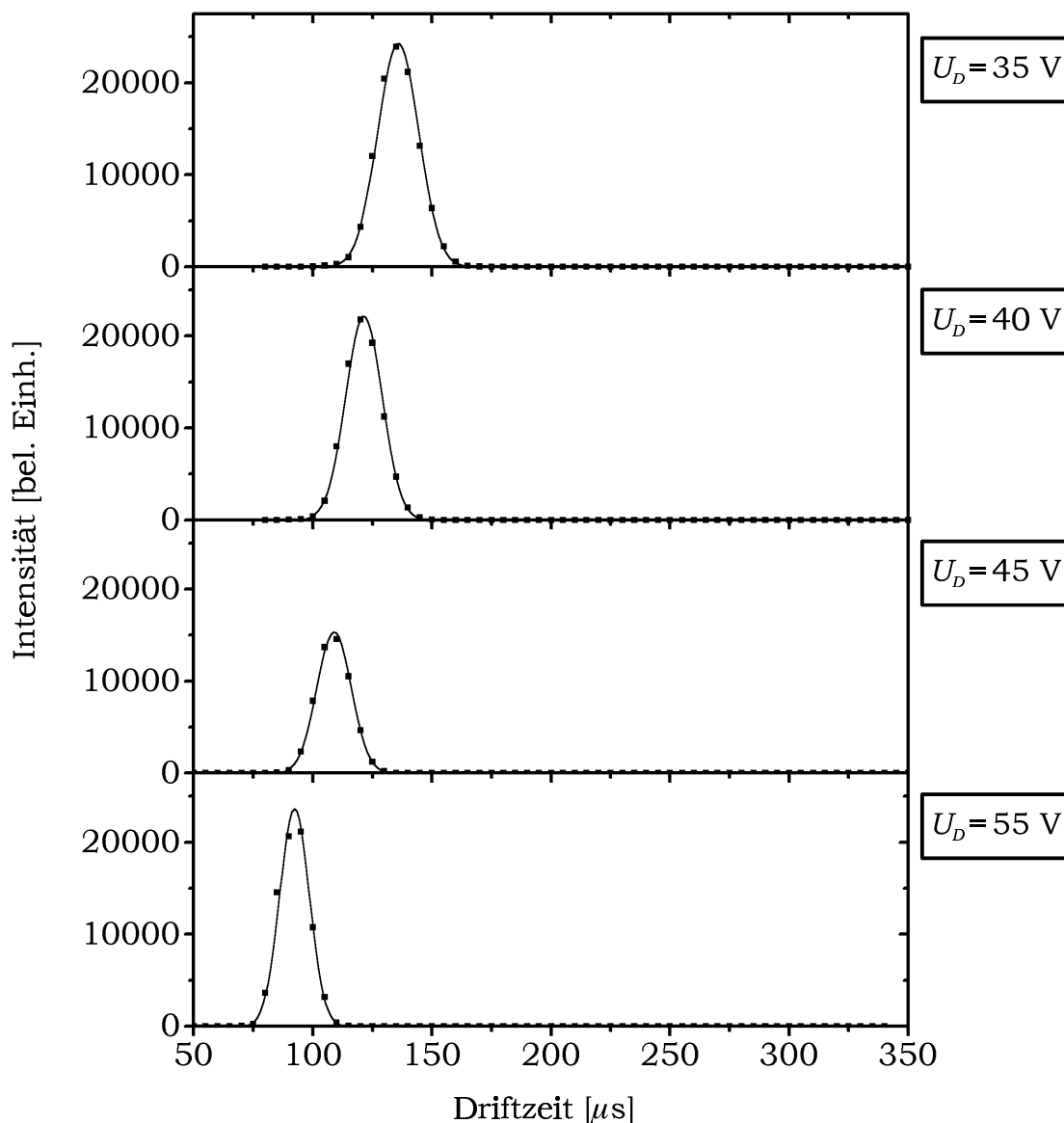


Abb.: 8.3 Laufzeitverteilung des $(\text{C}_{60})^+$ -Ions. Die für $U_D = 35\text{ V}$ gezeigte Verteilung ergibt sich aus den in Abb. 8.2 dargestellten Massenspektren, indem die gesamte Intensität innerhalb des dunkleren Bereichs zwischen den beiden gestrichelten Linien gegenüber der Verzögerungszeit Δt aufgetragen wird. Um das Maximum dieser Kurven genau bestimmen zu können, wird an die Meßwerte eine Gaußkurve angepaßt. Im Bild sind diese Kurven ebenfalls eingezeichnet. Man erkennt, daß die Meßwerte dem gaußförmigen Verlauf sehr gut folgen. Außerdem wird bei näherer Betrachtung deutlich, daß die Halbwertsbreite der Verteilung bei höheren Driftspannungen kleiner ist. Eine größere Driftspannung bedeutet nämlich eine kürzere Aufenthaltsdauer in der Driftzelle und damit auch eine weniger starke diffusive Verbreiterung der Ionenverteilung.

Aus den gemessenen Massenspektren lassen sich die Laufzeitverteilungen ermitteln. Dazu greift man sich eine einzelne Clustergröße n heraus und trägt deren Intensität über die Verzögerungszeit Δt auf. In Abb. 8.2 ist dieses Verfahren durch den dunkleren Bereich zwischen den beiden gestrichelten Linien angedeutet. Einige Laufzeitverteilungen, die sich auf diese Weise für das $(C_{60})^+$ -Ion ergeben, sind in Abb. 8.3 gezeigt.

Die Form der Laufzeitverteilung wird sowohl durch die Länge des Eintrittspulses, als auch durch die Diffusionsbewegung in der Driftzelle bestimmt. Eine genaue Analyse der entsprechenden Bewegungsgleichung wird in Kapitel 2.4 von [ZeLe97] durchgeführt. Als Randbedingung ist ein rechteckiger Eintrittspuls und die zylindersymmetrische Geometrie der Driftzelle vorgegeben. Die theoretisch zu erwartende räumliche Verteilung der Ionen ist in Abb. 8.4 gezeigt, wobei für die Länge des Eintrittspulses ein realistischer Wert von $15 \mu\text{s}$ angenommen wurde.

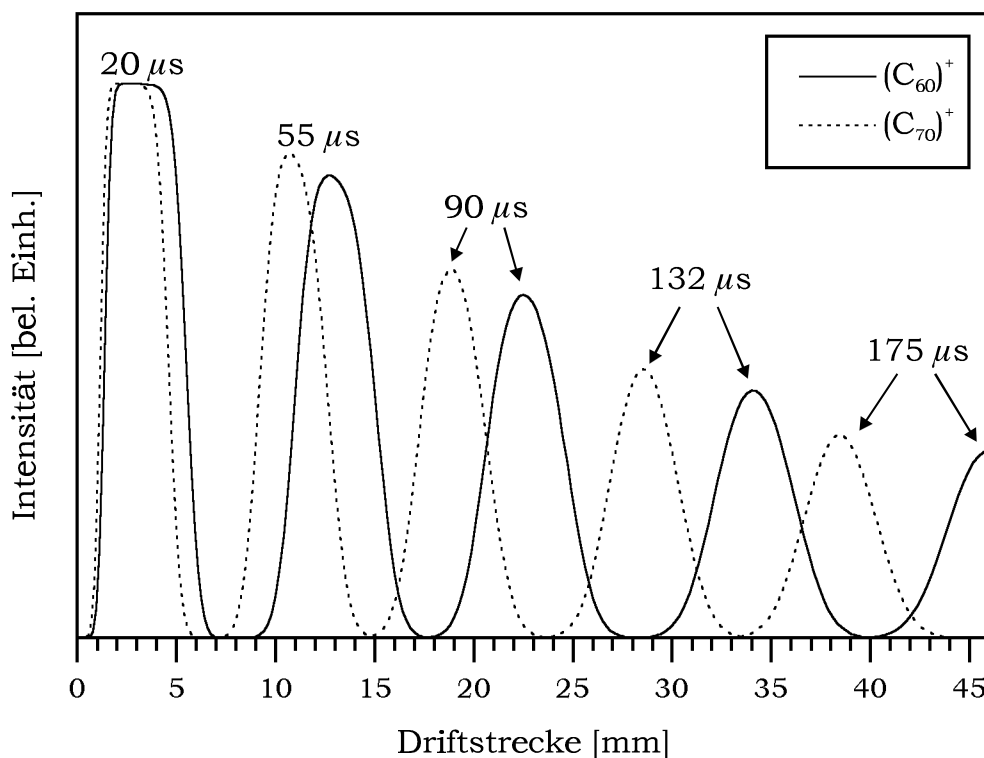


Abb.: 8.4 Räumliche Verteilung der Ionen $(C_{60})^+$ und $(C_{70})^+$ für verschiedene Driftzeiten [ZeLe97]. Die gezeigten Kurven ergeben sich als Lösung der Bewegungsgleichung unter der Annahme eines rechteckigen Eintrittspulses der Länge $15 \mu\text{s}$. Die Verbreiterung der Verteilung ist eine Folge der Diffusion in der Driftzelle. Der für die Abszisse gewählte Bereich von 46 mm entspricht der Länge der im Experiment verwendeten Driftzelle.

Zunächst ist die Form der Verteilung noch deutlich durch den rechteckigen Verlauf des Eintrittspulses bestimmt. Nach kurzer Zeit dominiert jedoch die Gaußverteilung, die sich als Folge der longitudinalen Diffusionsbewegung ergibt. Genaugenommen entspricht der Verlauf der Verteilung

allerdings nur näherungsweise einer Gaußkurve, da die Anteile des Eintrittspulses, die die Driftzelle früher verlassen, durch die transversale Aufweitung des Strahls weniger abgeschwächt werden. Die hintere Flanke der Verteilung (bei den kleinen Driftlängen) fällt deshalb weniger steil ab als die vordere. Für den Bereich der in den durchgeführten Experimenten vorkommenden Driftzeiten, spielt dieser Effekt aber keine Rolle.

Die gemessenen Laufzeitverteilungen lassen sich daher in sehr guter Näherung mit einer bzw. mehreren Gaußkurven anpassen (siehe Abb. 8.5). Eine Anpassung mit mehr als einer Gaußkurve ist notwendig, wenn sich doppelt geladene Cluster oder mehrere Isomere einer Clustergröße im Strahl befinden. Doppelt geladene Cluster werden bei direkter Ionisation aber nicht erzeugt. In den an $(C_{60})_n^+$ -Clustern durchgeführten Mobilitätsmessungen zeigten sich bisher auch keine Hinweise darauf, daß für manche Clustergrößen mehrere Isomere auftreten.

Der entscheidende Meßwert in einem Mobilitätsexperiment ist die Driftzeit t_D . Um diese Zeit ermitteln zu können, muß zunächst das Maximum der Laufzeitverteilung genau bestimmt werden. Dazu wird an die Meßwerte eine Gaußkurve angepaßt. Auf diese Weise erhält man die mittlere Laufzeit \overline{Dt} , die aber nicht mit der Driftzeit t_D übereinstimmt. Vielmehr ist in \overline{Dt} zusätzlich eine Zeit t_0 enthalten, die sich aus der Flugzeit außerhalb der Driftzelle (zwischen Pulseinheit und Eintrittsöffnung sowie zwischen Austrittsöffnung und ToF-MS) und der Abbremszeit auf thermische Geschwindigkeiten zusammensetzt.

$$\overline{Dt} = t_0 + t_D \quad (8.1)$$

Die Größe t_0 beschreibt also die in \overline{Dt} enthaltene Zeit, während der die Cluster *keine* Driftbewegung ausführen. Sie läßt sich nicht genau berechnen, da hierbei die Strömungsverhältnisse an der Ein- und Austrittsöffnung berücksichtigt werden müßten (siehe dazu Kapitel 5.3 von [Löff96]). Aus diesem Grund wird t_0 experimentell bestimmt, wobei ausgenutzt wird, daß t_0 unter den gewählten Bedingungen unabhängig von der angelegten Driftspannung ist. Da zwischen der Austrittsöffnung der Driftzelle und den Beschleunigungsplatten des ToF-MS eine kleine Spannung anliegt, die die austretenden Ionen aus der Zelle herauszieht, ist die Zeit, die die Cluster zwischen Driftzelle und dem Eintritt ins ToF-MS benötigen, nicht von der Driftgeschwindigkeit v_D abhängig. Führt man nun die oben beschriebene Mobilitätsmessung bei verschiedenen Driftspannungen durch, so wird die Änderung der mittleren Laufzeit lediglich durch die Driftzeit t_D bestimmt. Für die Driftzeit gilt (wenn der Bereich, in dem die Driftgeschwindigkeit der Feldstärke proportional ist (siehe Kapitel 3.3.4), nicht verlassen wird):

$$t_D = \frac{L_D}{v_D} = \frac{L_D}{KE} = \frac{L_D^2}{KU_D} \sim \frac{1}{U_D} \cdot \frac{1}{K} \quad (8.2)$$

In dieser Gleichung bezeichnet L_D die Länge der Driftstrecke. Trägt man die bei verschiedenen Driftspannungen ermittelten Werte von \overline{Dt} gegen-

über der inversen Driftspannung U_D auf, so liegen diese Werte auf einer Geraden, die die Laufzeitachse bei der gesuchten Zeit t_0 schneidet (siehe Abb. 8.5). An dieser Stelle liegt theoretisch eine unendlich hohe Driftspannung vor, so daß die Ionen zur Bewältigung der Driftstrecke - theoretisch - keine Zeit benötigen.

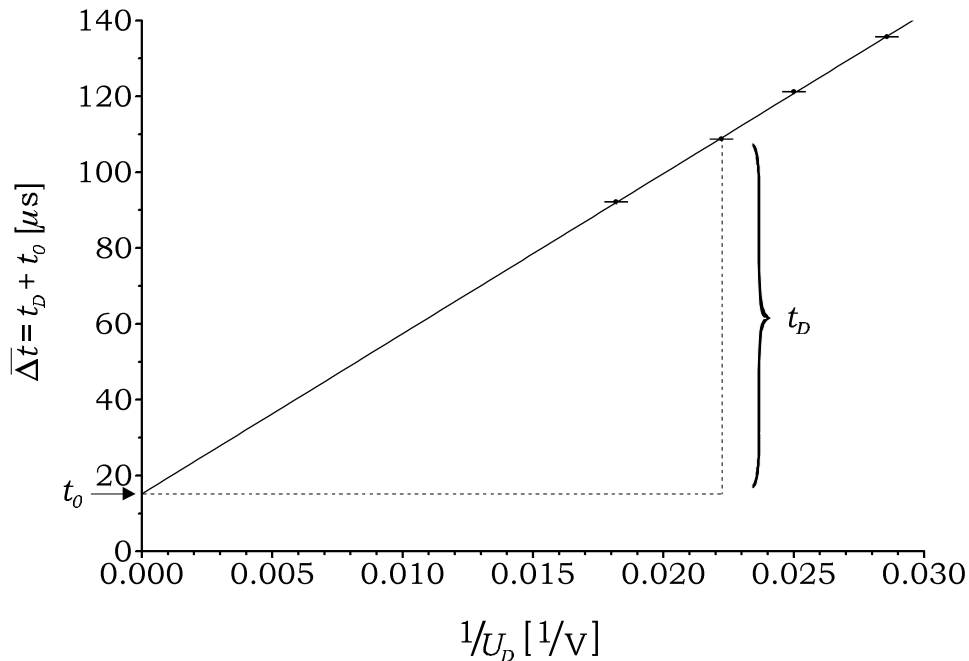


Abb.: 8.5 Auftragung der mittleren Laufzeit des $(C_{60})^+$ -Ions gegen den Kehrwert der Driftspannung. Die eingetragenen Werte sind von Fehlerbalken umschlossen. Sie charakterisieren die Unsicherheit in der mittleren Laufzeit, die sich bei der Anpassung der gemessenen Laufzeitverteilung ergibt. Die Ausgleichsgerade schneidet die Laufzeitachse bei der gesuchten Zeit t_0 .

Aus der Steigung der Geraden läßt sich letztlich unter Verwendung von (8.2) die Mobilität K berechnen.

9 Struktur von C₆₀-Clustern

9.1 Cluster aus C₆₀-Molekülen

Intensity anomalies indicate that the closed shell clusters $n = 13$ and 55 are probably icosahedra. The molecules in an incomplete shell seem to undergo a structural transition as the shell fills, similar but not identical to the transition proposed for Ar cluster ions.

[Mart93]

Seit C₆₀ mit der Krätschmer-Huffman-Methode [Krät90] in makroskopischen Mengen hergestellt werden kann, hat es in gewisser Hinsicht seinen Status als Cluster verloren. Vor allem wegen der für einen Cluster ungewöhnlichen Stabilität ist es sinnvoll, C₆₀ als Molekül anzusehen*.

Die Erzeugung von Clustern aus Fulleren-Molekülen gelang erstmals 1992 an der Universität Konstanz [Jerg92]. Eine erste Strukturuntersuchung an (C₆₀)_n⁺-Clustern wurde von T.P. Martin et al. mit der Methode der Photoionisations-Flugzeitmassenspektrometrie durchgeführt [Mart93]. Hierbei zeigen sich besonders stabile Strukturen im Massenspektrum durch eine, im Vergleich zu den Nachbargrößen, erhöhte Intensität. Die Identifizierung der geometrischen Struktur der Cluster erfolgt über die Sequenz der sogenannten magischen Zahlen, bei denen diese Intensitätsmaxima auftreten. So wurden beispielsweise in verschiedenen Experimenten an Edelgasclustern (Argon: [Harr84], Xenon: [Echt81], Krypton: [Mieh89]) ausgeprägte Intensitätsmaxima bei $n = 13, 55$ und 147 gefunden, die den Hauptschalenabschlüssen der Mackay-Ikosaeder [Mack62] entsprechen. Mit diesen magischen Zahlen allein läßt sich die Frage nach der Struktur der Cluster aber in diesem Fall nicht eindeutig beantworten, da auch die Hauptschalenabschlüsse anderer Wachstumssequenzen bei den gleichen Zahlen auftreten [Mart96a]. Um das Bauprinzip der Edelgascluster anhand der gemessenen Massenspektren erkennen zu können, ist deshalb eine gründliche Analyse der zusätzlichen Intensitätsmaxima zwischen den Hauptschalenabschlüssen ($n = 19, 23, 26, 29, 39, 43, 46, 49$) notwendig. Anhand von Potentialberechnungen konnte Northby zeigen, daß die Folge der magischen Zahlen der Edelgascluster einem ikosaedrigen Wachstum entspricht [Nort87]. Northby nahm an, daß die Wechselwirkung zwischen den Edelgasatomen durch ein Lennard-Jones-Potential (siehe (9.3)) beschrieben werden kann.

Die meisten der von den Edelgasen bekannten magischen Zahlen treten auch in den Massenspektren der (C₆₀)_n⁺-Cluster auf. Dies deutet darauf

(*) Dies gilt natürlich ebenso für die anderen stabilen Fullerene, insbesondere für C₇₀.

(1) Zur Clustererzeugung wurde eine Edelgasaggregationsquelle benutzt.

(1) Es handelt sich dabei um gekappte Dekaeder mit quadratischen Seitenflächen und um Kubooktaeder. Die Kubooktaeder lassen sich, im Gegensatz zu den anderen beiden Strukturen, als Ausschnitt aus einem fcc-Gitter darstellen.

hin, daß die C₆₀-Moleküle bei der Bildung des Clusters nicht zerstört werden und wie die Edelgascluster durch van der Waals-Kräfte gebunden sind. Tatsächlich können die Buckyballs* für viele Zwecke als große kugelförmige Edelgasatome angesehen werden. Dies ist zumindest für den Temperaturbereich eine sinnvolle Näherung, in dem die C₆₀-Moleküle relativ frei rotieren können (T > 260 K [Hein91]).

Da die magischen Zahlen n = 23, 26 in den Massenspektren der (C₆₀)_n⁺-Cluster *nicht* auftreten, stellt sich die Frage, wodurch sich die Kräfte zwischen Edelgasatomen von jenen zwischen C₆₀-Molekülen unterscheiden und inwiefern sich die Unterschiede im Wechselwirkungspotential auf die jeweils bevorzugten Strukturen auswirken. Zudem ist unklar, wie die positive Ladung die Struktur dieser Cluster beeinflusst. Die (C₆₀)_n⁺-Cluster stellen daher ein interessantes System für eine Mobilitätsmessung dar, mit der überdies das in Kapitel 6 beschriebene Programm einer experimentellen Prüfung unterzogen werden kann. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente werden in Kapitel 9.3 vorgestellt und diskutiert. Dazu werden die für verschiedene vorgegebene Strukturen mit der HSST-Methode berechneten Werte des Diffusionsquerschnitts mit dem experimentell ermittelten Wert verglichen. Dies erfordert zunächst die Auswahl möglicher Strukturen. Auf diesen für die Methode der Gasphasen-Ionenchromatographie sehr wichtigen Punkt geht das folgende Kapitel näher ein.

9.2 Mögliche Strukturen der (C₆₀)_n⁺-Cluster

9.2.1 Girifalco-Potential

Die schnelle Rotationsbewegung erlaubt es, die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen zweier C₆₀-Moleküle durch ein effektives Zweikörperpotential zu beschreiben. Unter der Annahme, daß die C-Atome gleichmäßig über die Oberfläche des C₆₀-Moleküls verteilt sind, ergibt sich durch Integration der Lennard-Jones-Terme des C-C-Wechselwirkungspotentials [Giri56] (siehe (9.3)) über die Oberfläche zweier C₆₀-Kugeln das GIRIFALCO-POTENTIAL, mit dem sich die Eigenschaften eines C₆₀-Festkörpers bei Raumtemperatur gut beschreiben lassen [Giri91].

$$V_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}}[r] = -a \left(\frac{1}{s(s-1)^3} + \frac{1}{s(s+1)^3} - \frac{2}{s^4} \right) + b \left(\frac{1}{s(s-1)^9} + \frac{1}{s(s+1)^9} - \frac{2}{s^{10}} \right) \quad (9.1)$$

(*) Die Fullerene erhielten ihren Namen in Anlehnung an den amerikanischen Architekten Richard Buckminster Fuller (1895-1983). Die hohle Käfigstruktur von C₆₀, die den von Fuller konstruierten geodätischen Domen ähnelt, wird daher manchmal auch als Buckyball bezeichnet.

Die Variable s bezeichnet den auf den Durchmesser $2R_{C_{60}}$ des Buckyballs normierten Abstand r zwischen den Mittelpunkten der Moleküle. (Man beachte den Unterschied zwischen dem Mobilitätsradius $r_{C_{60}}$ und dem hier verwendeten Radius $R_{C_{60}}$.)

$$s = \frac{r}{2R_{C_{60}}} \quad (R_{C_{60}} = 3.55 \text{ \AA}) \quad (9.2)$$

Die Konstanten α und β in (9.1) können aus den Parametern ε und σ im C-C Lennard-Jones-Potential

Lennard-Jones-Potential

$$V_{C-C}[r] = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right] \quad (9.3)$$

berechnet werden.

$$a = 1200 \frac{\varepsilon_{LJ} \sigma_{LJ}^6}{(2R_{C_{60}})^6} \quad b = 160 \frac{\varepsilon_{LJ} \sigma_{LJ}^{12}}{(2R_{C_{60}})^{12}} \quad (9.4)$$

Das Girifalco-Potential (9.1) der C_{60} - C_{60} -Wechselwirkung ist in Abb. 9.1 (rechts) gezeigt. Zum Vergleich ist auf der linken Seite das Lennard-Jones-Potential für die Ar-Ar-Wechselwirkung eingezeichnet. Die Darstellung in

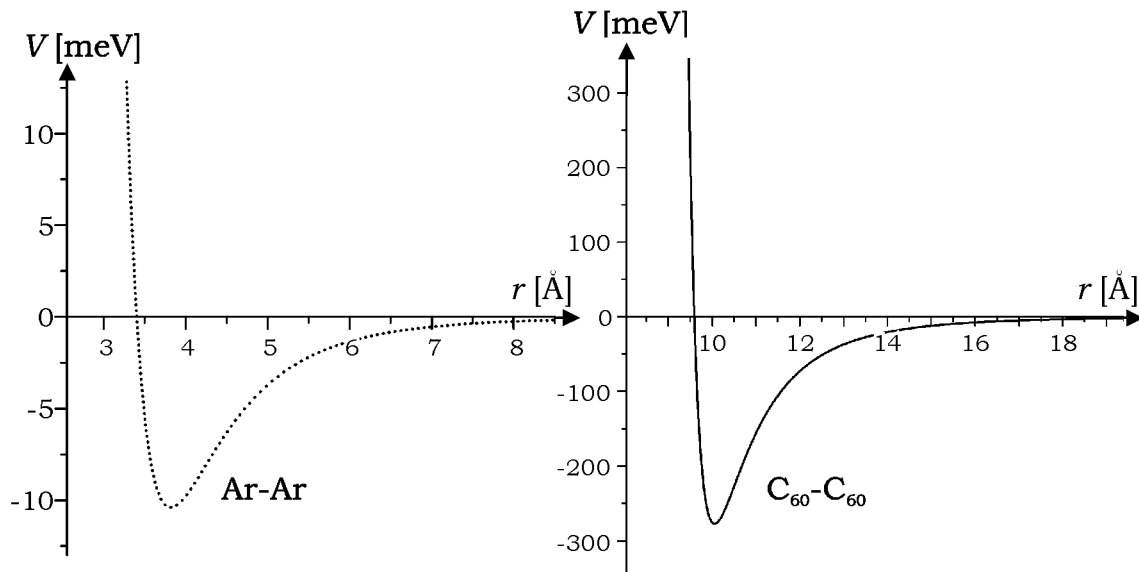


Abb.: 9.1 Links: Lennard-Jones-Potential der Ar-Ar Wechselwirkung. Dieses Potential hat die Form (9.3). Die Lennard-Jones-Parameter wurden aus [AsMe76] entnommen. Das Minimum liegt bei 3.816 Å und hat eine Tiefe von 10.4 meV. Rechts: C_{60} - C_{60} Potential (9.1). Die Parameter α und β wurden entsprechend (9.4) aus den Lennard-Jones-Parametern ε_{LJ} und σ_{LJ} der C-C Wechselwirkung bestimmt. Das Minimum bei 10.058 Å ist mit 277 meV etwa 25 mal tiefer als das des Ar-Ar-Potentials.

Abb. 9.1 zeigt, daß der Verlauf der Potentiale ähnlich ist und insbesondere für große Werte von r schnell gegen Null geht. Dagegen unterscheiden sich die Tiefe des Potentials und der Gleichgewichtsabstand deutlich. Diese Unterschiede wirken sich aber nur dann auf die Potentialfläche und damit auf die bevorzugten Strukturen aus, wenn sich der Verlauf der Potentiale qualitativ unterscheidet. Daß ein solcher Unterschied zwischen den Potentialen besteht, wird ersichtlich, wenn wir die Darstellung in Abb. 9.2 betrachten. Hier sind die zwei Potentiale so normiert, daß die Tiefe des Potentials und der Gleichgewichtsabstand übereinstimmen. Man sieht, daß

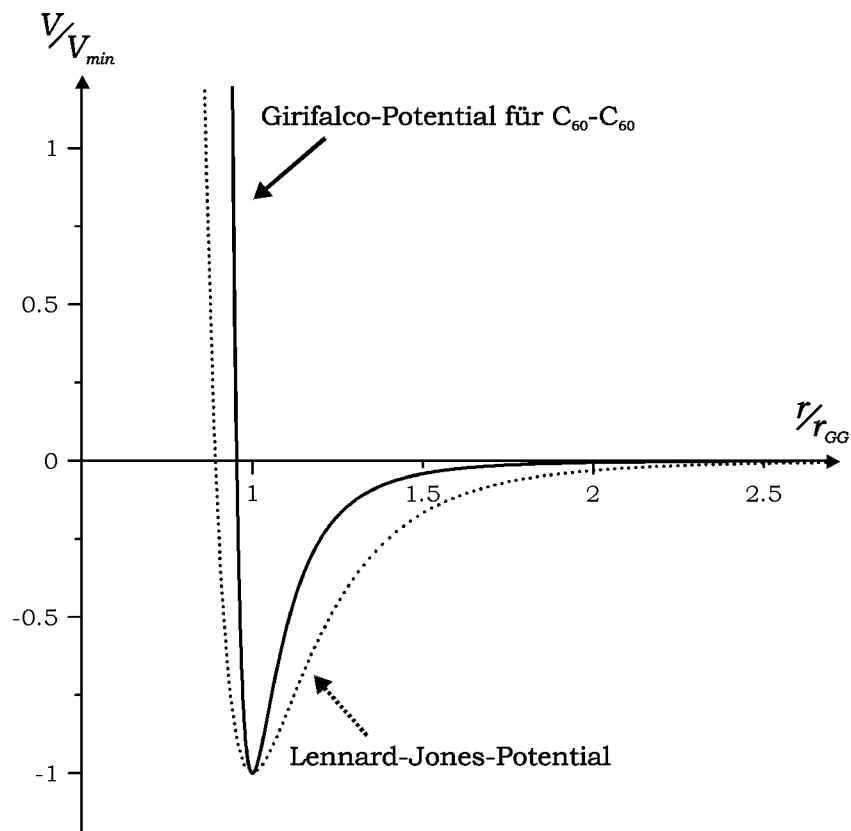


Abb.: 9.2 Qualitativer Verlauf des C_{60} - C_{60} -Potentials (durchgezogene Linie) im Vergleich mit dem Lennard-Jones-Potential (gepunktete Linie). Die beiden Potentiale wurden auf den jeweiligen Gleichgewichtsabstand und ihre Potentialtiefe normiert.

das Energieminimum des Girifalco-Potentials schmaler ist und steiler ansteigt als das eines Lennard-Jones-Potentials. Dieser qualitative Unterschied kann mit einem Parameter - dem sogenannten Reichweitenparameter, der als Verhältnis zwischen der Reichweite des attraktiven Potentialanteils und dem Gleichgewichtsabstand definiert ist (näheres dazu in Kapitel 9.2.2) - beschrieben werden [Doye95]. Die Kräfte zwischen C_{60} -Molekülen zeichnen sich in diesem Sinn gegenüber einer Lennard-Jones-Wechselwirkung durch eine *sehr kleine* Reichweite aus. Es ist denkbar, daß der Einfluß der positiven Ladung auf die bevorzugten Strukturen der $(C_{60})_n^+$ -Cluster durch eine größere Reichweite beschrieben werden

kann. Aus diesem Grund wurden bei der Berechnung des Diffusionsquerschnitts zusätzlich zu den Strukturen, die einem Minimum der potentiellen Energie bei Annahme einer Girifalco-Wechselwirkung entsprechen, auch andere Strukturen berücksichtigt, die sich bei Annahme eines ähnlichen Potentials mit größerer Reichweite ergeben.

9.2.2 Auswirkung der Reichweite des Wechselwirkungspotentials auf die Struktur von Clustern

Ein Potential, das die Variation der Reichweite mit einem einzigen Parameter erlaubt und zudem einen ähnlichen Verlauf, wie das Girifalco- und das Lennard-Jones-Potential aufweist, ist das MORSE-POTENTIAL:

Morse-Potential

$$V_{MP}[r] = \varepsilon(\exp[b(r_{GG} - r)])(\exp[(b(r_{GG} - r)] - 2)) \quad (9.5)$$

Der Parameter ε bestimmt die Tiefe des Potentials, während r_{GG} den Gleichgewichtsabstand angibt. Der REICHWEITENPARAMETER ρ_0 , über den die Form des Potentials festgelegt wird, ergibt sich durch Multiplikation von β mit r_{GG} .

$$\rho_0 \equiv \beta r_{GG} \quad (9.6)$$

Wie eine Variation dieses Parameters die Form des Potentials verändert, können wir erkennen, wenn wir den Ausdruck (9.5) für das Morse-Potential mit dem Reichweitenparameter formulieren und in einen attraktiven und einen repulsiven Anteil aufspalten.

$$V_{MP}[r] = -2\varepsilon\left(\exp\left[\rho_0\left(1 - \frac{r}{r_{GG}}\right)\right]\right) + \varepsilon\left(\exp\left[\rho_0\left(1 - \frac{r}{r_{GG}}\right)\right]\right)^2 \quad (9.7)$$

Die Größe ρ_0 bestimmt die Reichweite des attraktiven Potentialanteils und die Stärke des Anstiegs des zweiten - repulsiven - Terms in (9.7). Große Werte von ρ_0 entsprechen daher einem kurzreichweitigen Potential mit einer schmalen, steil ansteigenden Potentialmulde.

Solange die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn vernachlässigt werden kann, wird das Aussehen der Potentialfläche in erster Linie durch die Form des Potentials in der Umgebung des Minimums bestimmt. Für $\rho_0 = 6$ ist beispielsweise die Krümmung des Morse-Potentials im Minimum gleich groß wie bei einem Lennard-Jones-Potential. Braier et al. konnten für sechs- und siebenatomige Cluster zeigen, daß für diesen Wert von ρ_0 die Potentialflächen tatsächlich sehr ähnlich sind [Brai90]. Dem Lennard-Jones-Potential wird daher ein Morse-Potential mit $\rho_0 = 6$ zugeordnet. Auf die gleiche Weise findet man für das Girifalco-Potential den Wert $\rho_0 = 13.62$ (siehe Abb. 9.3).

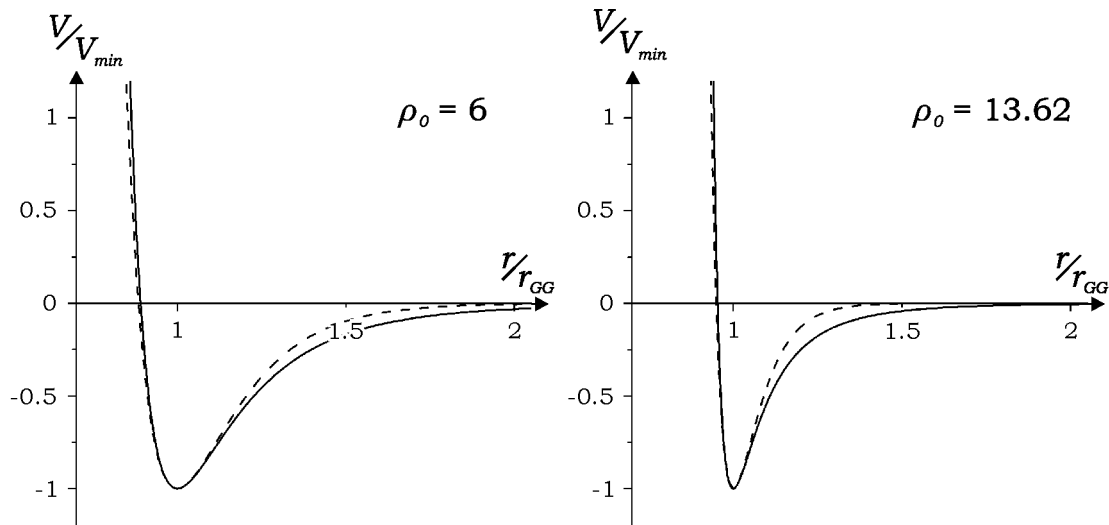


Abb.: 9.3 Links: Vergleich zwischen Lennard-Jones-Potential (durchgezogene Linie) und dem zugeordneten Morse-Potential mit $\rho_0 = 6$ (gestrichelte Linie). Rechts: Vergleich zwischen dem Girifalco-Potential (durchgezogene Linie) und dem Morse-Potential mit $\rho_0 = 13.62$ (gestrichelte Linie). In beiden Fällen ist der Verlauf beider Potentiale in der Nähe des Minimums praktisch identisch. Da die Wechselwirkung übernächster Nachbarn sowohl bei Edelgas- als auch bei $(C_{60})_n$ -Clustern nur einen sehr geringen Anteil der gesamten Bindungsenergie ausmacht, wird die Topologie der Potentialfläche durch die Abweichung der Potentiale außerhalb des Minimums nicht entscheidend verändert.

Die gesamte Bindungsenergie eines Clusters aus n Komponenten ergibt sich aus der Addition aller Zweiteilchenwechselwirkungen:

$$V_{ges}[\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}] = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n V_{MP}[r_{ij}] \quad (9.8)$$

In diesem Ausdruck bezeichnen die \mathbf{r}_i die Orte, an denen sich der Mittelpunkt der i -ten Komponente befindet und r_{ij} den Abstand zwischen der i -ten und der j -ten Komponente des Clusters.

Um verstehen zu können, welchen Anforderungen eine Struktur mit niedriger Bindungsenergie genügen muß und wie diese Anforderungen sich in Abhängigkeit des Reichweitenparameters ρ_0 verändern, zerlegen wir die gesamte Bindungsenergie (9.8) in drei Anteile:

$$V_{ges} = -E_{nN} + E_{Spann} + E_{Rest} \quad (9.9)$$

Der erste Term beschreibt die Bindungsenergie eines Clusters unter der Annahme, daß der Abstand zwischen nächsten Nachbarn genau dem Gleichgewichtsabstand r_{GG} entspricht. Bezeichnet r_{max} die maximale Entfernung, in der zwei Komponenten des Clusters noch als nächste Nachbarn betrachtet werden*, so gibt es

$$N_{nN} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j, r_{ij} \leq r_{max}}}^n \mathbf{1} \quad (9.10)$$

NÄCHSTE NACHBAR-BINDUNGEN. Die Wechselwirkungsenergie idealer nächster Nachbarn ist somit:

$$E_{nN} = N_{nN} \varepsilon \quad (9.11)$$

Der erste Term in (9.9) begünstigt Strukturen, die die Anzahl von nächsten Nachbar-Bindungen maximieren. Der Aufbau solcher Strukturen erfordert aber häufig, daß die Entfernung zwischen einigen nächsten Nachbarn vom Gleichgewichtsabstand r_{GG} abweicht. Dadurch wird eine Spannung aufgebaut, die den Cluster instabil macht. Die Energieerhöhung aufgrund dieser Spannung wird durch den zweiten Term in (9.9) beschrieben. Bezeichnen wir die Abweichung des Abstands zwischen den Komponenten i und j vom Gleichgewichtsabstand r_{GG} mit Δr_{ij} ,

$$Dr_{ij} = r_{ij} - r_{GG} \quad (9.12)$$

so gilt:

$$E_{Spann} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j, r_{ij} \leq r_{max}}}^n (\exp[-\rho_0 Dr_{ij}] - \mathbf{1})^2 \quad (9.13)$$

Der dritte Beitrag zur Bindungsenergie berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen Komponenten, die nicht als nächste Nachbarn angesehen werden. Er stellt für die betrachteten Systeme eine kleine Korrektur dar und kann zunächst vernachlässigt werden. Lediglich bei sehr kleinen Werten von ρ_0 oder wenn die ersten beiden Terme für mehrere Strukturen sehr ähnliche Bindungsenergien ergeben, kann der dritte Term die Struktur der Cluster tatsächlich beeinflussen.

Die Konfiguration mit der kleinsten Bindungsenergie ergibt sich also als Ergebnis zweier konkurrierender Bestrebungen nach Maximierung der Anzahl nächster Nachbarn und Minimierung der Spannung innerhalb des Clusters. Bei kleinen Clustern bestimmt hauptsächlich die erste Tendenz die Struktur, da Spannungen durch Verzerrungen an der Oberfläche größ-

(*) Der Parameter r_{max} wird so gewählt, daß der dritte Beitrag in (9.9), der die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn beschreibt, gegenüber den ersten beiden Termen vernachlässigt werden kann. Für die betrachteten Systeme genügt es, den Wert von r_{max} etwa 5 % größer als den Gleichgewichtsabstand r_{GG} anzusetzen.

tenteils vermieden werden können. Aus diesem Grund bevorzugen kleine Edelgas- und $(C_{60})_n$ -Cluster ikosaedrische Strukturen, für die die Anzahl nächster Nachbar-Bindungen N_{nN} maximal ist [Doye96]. Die ikosaedrischen Strukturen sind jedoch mit einer großen inneren Spannung verbunden*, so daß bei anwachsender Clustergröße zunächst dekahedrale und schließlich fcc-Strukturen begünstigt sind. Die dichtest gepackte fcc-Struktur kann nämlich ohne innere Spannung aufgebaut werden, weist aber im Vergleich mit einer dekahedralen oder ikosaedrischen Struktur eine kleinere Anzahl nächster Nachbar-Bindungen auf.

Bei welcher Clustergröße der Übergang von der ikosaedrischen zur dekahedralen Struktur stattfindet, ist von der Reichweite des Potentials abhängig, da die Spannung einer gegebenen Struktur stark ansteigt, wenn die Reichweite des Potentials verringert wird (was einem größeren Reichweitenparameter ρ_0 entspricht). Ein langreichweitiges Potential ist toleranter gegenüber Abweichungen des Abstands nächster Nachbarn vom Gleichgewichtswert r_{GG} . Dies wird deutlich, wenn wir den Ausdruck (9.13) für E_{Spann} um $\Delta r_{ij} = 0$ entwickeln.

$$E_{Spann} \approx \sum_{\substack{i,j \in \mathbf{1} \\ i < j, r_{ij} \leq r_{max}}} (\rho_0 D r_{ij})^2 - (\rho_0 D r_{ij})^3 + \dots \quad (9.14)$$

Theoretische Berechnungen sagen voraus, daß für das kurzreichweitige Girifalco-Potential bereits für $n > 13$ dekahedrale Strukturen bevorzugt sind [Doye96], während dieser Übergang für das langreichweitige Lennard-Jones-Potential erst für $n \approx 1600$ erwartet wird [Raou89].

Auch für die Clustergrößen $n \leq 10$, die in dieser Arbeit experimentell untersucht werden konnten, ergeben sich bei Variation des Reichweitenparameters unterschiedliche bevorzugte Strukturen. Eine eingehende Analyse der Potentialfläche in Abhängigkeit des Reichweitenparameters ρ_0 (im Bereich von $\rho_0 = 3.0$ bis $\rho_0 = 14.0$) wurde von Doye et al. durchgeführt [Doye95]. Die Strukturen für $n \leq 10$, die den dabei gefundenen globalen Minima entsprechen, werden in den Abbildungen 9.4 - 9.6 gezeigt.

Bis zur Clustergröße $n = 4$ sind die Komponenten der optimalen Strukturen (2er-Kette, gleichschenkliges Dreieck, Tetraeder) so angeordnet, daß der Abstand zwischen nächsten Nachbarn jeweils dem Gleichgewichtsabstand entspricht. Diese Cluster haben deshalb keine innere Spannung ($E_{Spann} = 0$). Auch für $n = 5$ und 6 (trigonale Bipyramide, Oktaeder) ergeben sich lediglich unwesentliche Verzerrungen der idealen Struktur. Für $n \leq 6$ wirkt sich die Reichweite des Potentials deshalb kaum auf die Lage des globalen Minimums aus, so daß bei allen untersuchten Werten von ρ_0 dieselbe Struktur bevorzugt ist (siehe Abb. 9.4).

(*) Der Abstand zwischen dem zentralen Atom eines Ikosaeders und einem Eckpunkt ist etwa 5 % kürzer als der Abstand zwei benachbarter Atome auf seiner Oberfläche.

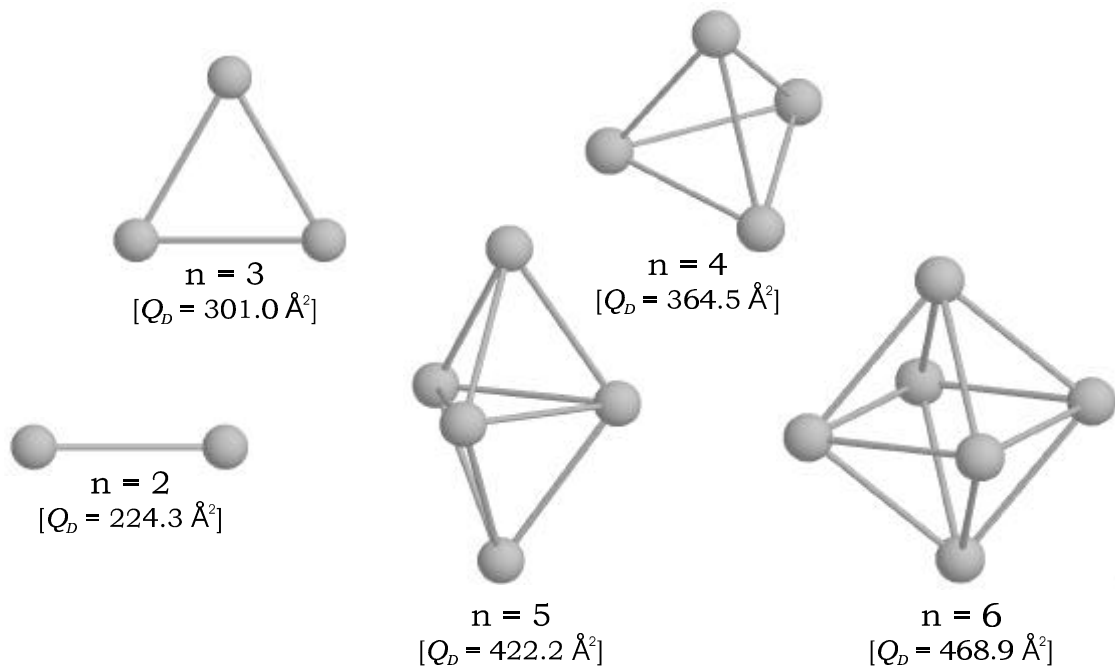


Abb.: 9.4 Schematische Darstellung der Konfigurationen mit der niedrigsten Bindungsenergie für $n \leq 6$. Die Orte, an denen sich ein C_{60} -Molekül befindet, sind durch Kugeln angedeutet. (Der Radius dieser Kugeln wurde so gewählt, daß sich eine anschauliche Darstellung der Strukturen ergibt. Er entspricht nicht maßstäblich dem Mobilitätsradius.) Außerdem sind die Bindungen nächster Nachbarn eingezeichnet, deren Länge für die in dieser Abbildung gezeigten Strukturen genau dem Gleichgewichtsabstand r_{GG} entspricht. Die Strukturen weisen deshalb keine innere Spannung auf und haben für alle untersuchten Werte von ρ_0 (3.0 - 14.0) die kleinste Bindungsenergie. In den eckigen Klammern ist der Diffusionsquerschnitt angegeben, der mit dem in Kapitel 5 vorgestellten Programm berechnet wurde. (Vergleiche: Diffusionsquerschnitt von C_{60} : 123.781 \AA^2). Dabei werden die einzelnen C_{60} -Moleküle des Clusters als Bälle mit dem Mobilitätsradius 5.127 \AA betrachtet. Die statistische Unsicherheit, mit der diese Werte behaftet sind, beträgt in jedem Fall weniger als 0.2 %.

Beim Aufbau der Cluster mit $n \geq 7$ gibt es bei den optimalen Strukturen größere innere Spannungen. Für $n = 7$ hat die pentagonale Bipyramide dennoch im gesamten Bereich von $\rho_0 = 3.0 - 14.0$ die geringste Bindungsenergie. Erst bei den Größen $n = 8, 9$ und 10 tritt bei Variation des Reichweitenparameters ein Wechsel in der bevorzugten Struktur auf, der die Unterscheidung zweier Wachstumssequenzen erlaubt*. Es handelt sich dabei zum einen um den Aufbau eines Ikosaeders (siehe Abb. 9.5) und zum anderen um eine Gruppe von Strukturen, die nur bei sehr kleinen Werten von ρ_0 bevorzugt ist und nicht durch ein einheitliches Bauprinzip beschrieben werden kann. Diese in Abb. 9.6 gezeigten Strukturen besitzen kein zentrales Atom und haben aufgrund ihrer kompakten Gestalt eine größere

(*) Für größere Cluster kommen zwei weitere Wachstumssequenzen hinzu, die auf einer dekahedralen bzw. einer fcc-Packung basieren (siehe [Doye95]).

Mobilität als ihr ikosaedrisches Pendant. Verfolgt man die mit kleinen Werten von ρ_0 verbundene Wachstumssequenz für $n \geq 11$, so ergeben sich Strukturen, welche eine große Anzahl nächster Nachbar-Bindungen und eine hohe innere Spannung aufweisen. Gerade die Größen $n = 8, 9$ und 10 stellen allerdings eine Ausnahme in dieser Wachstumssequenz dar, weil die Anzahl nächster Nachbar-Bindungen bei ihnen *nicht* größer als bei den entsprechenden Ikosaedern ist. Für $n = 10$ ist N_{nN} sogar kleiner als bei der ikosaedrischen Struktur (24 gegenüber 27). Dies erklärt, warum sich für diese Größe der Übergang zur ikosaedrischen Struktur bereits bei einem solch außergewöhnlich niedrigen Wert von ρ_0 vollzieht.

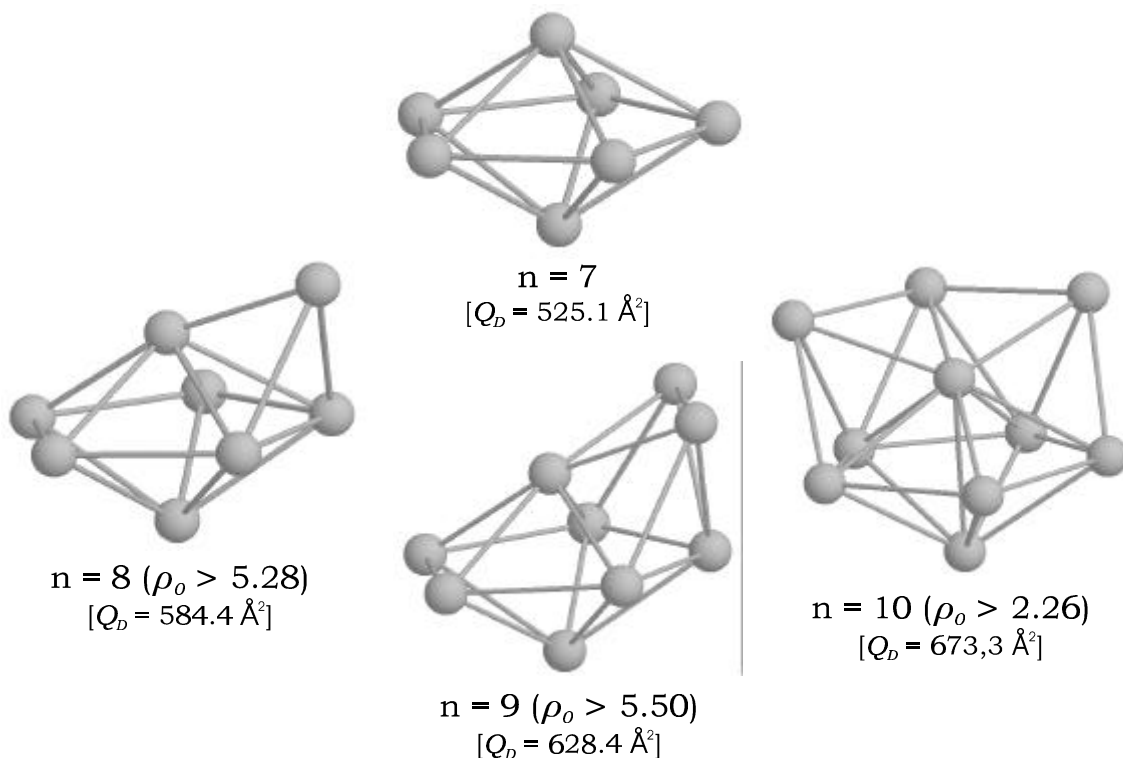


Abb.: 9.5 Strukturen minimaler Bindungsenergie, die auf einer ikosaedrischen Packung der Atome beruhen. In runden Klammer ist der Bereich der Reichweitenparameter angegeben, für den die Struktur einem globalen Minimum der Bindungsenergie entspricht. In den eckigen Klammern ist wie in Abb.: 9.4 der berechnete HSST-Diffusionsquerschnitt der Struktur angegeben.

9.3 Mobilitätsmessung an den $(C_{60})_n^+$ -Clustern

Zur Erzeugung der $(C_{60})_n^+$ -Cluster wurde die in Kapitel 7.1 beschriebene Quelle mit einem Fulleren-Extrakt (siehe Kapitel 8.3) als Ausgangssubstanz verwendet. Selbst bei optimaler Einstellung der Clusterquelle konnte die zur Mobilitätsmessung notwendige Intensität allerdings nur für $n \leq 10$ erreicht werden.

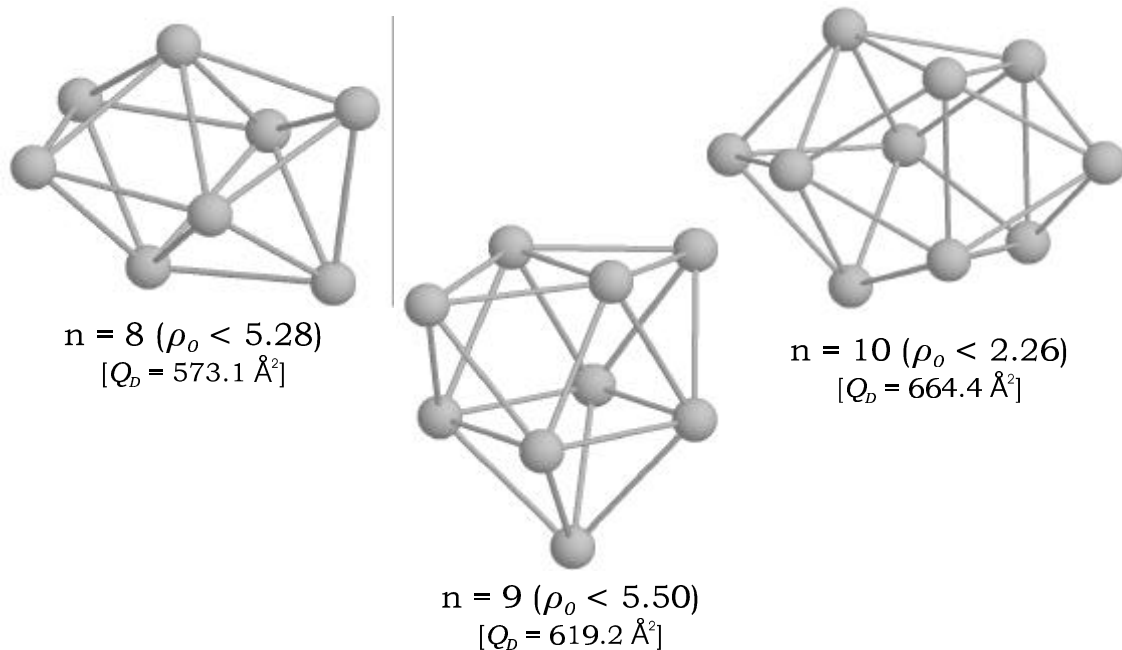


Abb.: 9.6 Strukturen minimaler Bindungsenergie bei niedrigen Werten von ρ_0 . Die zusätzlichen Angaben entsprechen denen in Abb.: 9.5.

Dieses Problem hängt mit der Verwendung des Fulleren-Extrakts zusammen. Mit zunehmender Clustergröße wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein Cluster kein C_{70} -Molekül enthält, immer kleiner. Daher sinkt die Intensität der reinen $(C_{60})_n^+$ -Cluster für größere Werte von n schnell ab*.

In der zur Verfügung stehenden Zeit gelang es nicht mehr, das Experiment mit reinem C_{60} -Pulver als Ausgangssubstanz durchzuführen. Die Abbildung 9.7 zeigt deshalb das unter Verwendung des Fulleren-Extrakts erhaltene Ergebnis. Die Diffusionsquerschnitte, die sich aus den gemessenen Mobilitätswerten berechnen lassen, sind durch Kreise (o) gekennzeichnet und mit einer durchgezogenen Linie verbunden. Ihr Absolutwert ergibt sich durch Normierung auf die gemessene C_{60} -Mobilität.

Die gezeigten Resultate setzen sich aus den Ergebnissen zweier Meßreihen zusammen, in denen die Parameter der Clusterquelle so eingestellt waren, daß zum einen der Größenbereich $n \leq 5$ und zum anderen der Bereich $5 < n \leq 10$ untersucht werden konnte. In beiden Fällen war die bei der Clustergröße $n = 5$ erhaltene Intensität sehr gering. Dies wird durch die eingezeichneten Fehlerbalken deutlich, die die Unsicherheit kennzeichnen, welche sich bei Anpassung der Ankunftszeitverteilung mit einer Gaußkurve ergibt.

Um die gemessenen Diffusionsquerschnitte mit den berechneten Werten dieser Größe vergleichen zu können, sind in Abb. 9.7 auch die theoretisch ermittelten Werte eingezeichnet, die sich mit der HSP- bzw. HSST-Simula-

(*) Die Fullerenmischung enthält etwa 90% C_{60} -Moleküle. Deshalb beträgt der Anteil der reinen $(C_{60})_n^+$ -Cluster für $n = 10$ nur noch $0.9^{10} \approx 35\%$.

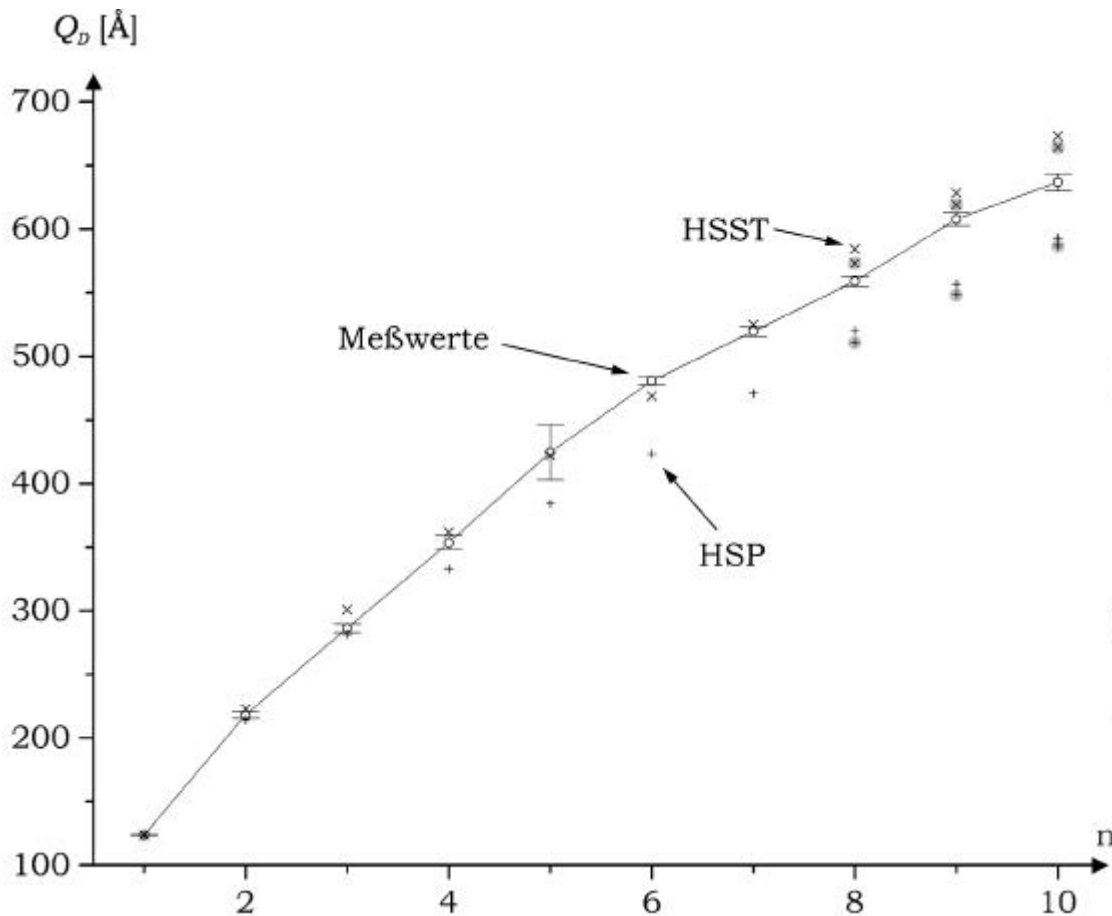


Abb.: 9.7 Vergleich der gemessenen Werte für den Diffusionsquerschnitt (\circ) mit den in HSP- (\times) bzw. HSST-Näherung ($+$) berechneten Werten. Die Punkte, die sich für die in Abb. 9.6 gezeigten Strukturen ergeben, sind mit einem grauen Kreis unterlegt. Der absolute Meßwert wird durch Normierung auf die gemessene $(C_{60})^+$ -Mobilität festgelegt. In der Abbildung ist die deutliche Abweichung der HSP-Werte von den Meßergebnissen zu erkennen.

tionsrechnung für die in den Abbildungen 9.4 - 9.6 gezeigten Strukturen ergeben. Dabei wurden die Cluster in beiden Fällen als Ansammlung von C_{60} -Bällen mit dem Mobilitätsradius $r_{C_{60}} = 5.127 \text{ \AA}$ angesehen. Die HSP-Werte sind durch $+$ Zeichen, die HSST-Werte durch \times Symbole gekennzeichnet. Die Punkte, die den in Abb. 9.6 gezeigten Strukturen entsprechen, sind mit einem grauen Kreis unterlegt. Das Abbruchkriterium wurde bei der Berechnung der Werte mit 0.2 % vorgegeben. Die entsprechende Unsicherheit der berechneten Werte ist so gering, daß für die HSST- bzw. HSP-Werte auf die Angabe von Fehlerbalken verzichtet werden kann.

Betrachtet man den in Abb. 9.7 dargestellten Vergleich, so fällt zunächst auf, daß die Abweichung die HSP-Werte deutlich niedriger als die Resultate der Messung ausfallen. Die Abweichung* beträgt (mit Ausnahme von $n = 2, 3$) in jedem Fall mehr als 6 %. Es ist unverkennbar, daß die Identi-

fizierung der Strukturen unter Verwendung der HSP-Näherung unmöglich ist.

G. von Helden et al. haben als Kriterium zur Identifizierung einer möglichen Struktur eine maximale Abweichung von 2 % zwischen berechneten und dem gemessenen Wert eingeführt [vHel93]. Wenden wir dieses Kriterium an, so lassen sich den Meßwerten für $n = 2, 4, 5, 6$ und 7 die entsprechenden in Abb. 9.4 und Abb. 9.5 gezeigten Strukturen zuordnen. Im Größenbereich $n < 8$ ist lediglich für $n = 3$ die Abweichung des HSST-Werts vom Resultat der Messung größer als 2 %. Bei dieser Größe kommt für die $(C_{60})_n^+$ -Cluster nur die Struktur des gleichschenkligen Dreiecks (siehe Abb. 9.4) in Frage. Der Meßwert ist deshalb wohl als statistischer Ausreißer zu werten.

Die Zuordnung der Meßwerte im Bereich $n \geq 8$ ist leider nicht möglich, da die Intensität - und damit die statistische Genauigkeit der Messung - insgesamt zu gering war (siehe oben), um den relativ kleinen Unterschied* zwischen den Diffusionsquerschnitten der in Frage kommenden Strukturen aufzulösen. Es ist jedoch anzunehmen, daß durch die positive Ladung die effektive Reichweite der C_{60} - C_{60} -Wechselwirkung nicht in den extremen Bereich verschoben wird, in dem die in Abb. 9.6 gezeigten Strukturen zu erwarten wären. Aufgrund der großen Polarisierbarkeit der Buckyballs ist es zwar denkbar, daß die positive Ladung trotz der großen Anzahl von C-Atomen, der sie gegenübersteht, das effektive Wechselwirkungspotential merklich beeinflusst. Ein Reichweitenparameter unterhalb von $\rho_0 = 5.5$ kann aber insbesondere anhand der bereits angeführten Strukturuntersuchungen von T. P. Martin et al. ausgeschlossen werden, da sich für diesen Fall im Massenspektrum sicherlich auch die magischen Zahlen 23 und 26 der ikosaedrischen Wachstumssequenz zeigen müßten.

(*) Die Abweichung wird auf den gemessenen Wert bezogen:

$$\text{Abweichung} = \frac{Q_{D, \text{HSP/HSST}} - Q_{D, \text{gemessen}}}{Q_{D, \text{gemessen}}}$$

(*) Sowohl die mit den niedrigen Werten von ρ_0 verbundenen Strukturen (Abb. 9.6) als auch die ikosaedrischen Konfigurationen (Abb. 9.5) sind in erster Näherung kugelförmig und besitzen daher eine ähnliche (vergleichsweise große) Mobilität.

10 Ausblick

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Simulationsprogramm eröffnet sich die Möglichkeit, die Ergebnisse von Mobilitätsmessungen an $(C_{60})_n^+$ -Clustern hinsichtlich der darin enthaltenen Strukturinformation auszuwerten. In Kapitel 9 wurde ein Weg aufgezeigt, mit dem sich diese Erweiterung des Anwendungsgebiets der Gasphasen-Ionenchromatographie nutzen läßt, um die Auswirkungen der positiven Ladung auf einem $(C_{60})_n^+$ -Cluster auf das Wechselwirkungspotential der C_{60} -Moleküle studieren zu können. Über die Strukturbestimmung hinaus könnte die beschriebene Methode daher auch zu einem besseren Verständnis der Ladungslokalisation auf einem Cluster beitragen.

In den bislang durchgeführten Experimenten konnten nur relativ kleine $(C_{60})_n^+$ -Cluster untersucht werden ($n \leq 10$). Die erreichte Intensität war zudem so gering, daß eine Auflösung der verschiedenen in Frage kommenden Strukturen, die sich aus theoretischen Überlegungen für $n \geq 8$ ergeben, nicht möglich war. Diese Probleme traten hauptsächlich deshalb auf, weil als Ausgangssubstanz bei der Clustererzeugung das Fulleren-Extrakt verwendet wurde (siehe Kapitel 8.3). In nächster Zeit ist daher eine Messung mit reinem C_{60} -Pulver als Ausgangsmaterial geplant.

Um den Einfluß der positiven Ladung auf das C_{60} - C_{60} -Wechselwirkungspotential eingehend untersuchen zu können, bieten sich Experimente an mehrfach geladenen C_{60} -Clustern an. Bei einem solchen Experiment könnte vielleicht bei manchen Clustergrößen ein mit der Ladungszahl korrelierter Strukturübergang beobachtet werden. Da in unserer Arbeitsgruppe bereits Erfahrungen mit der Ionisation durch Elektronenstoß gesammelt wurden, wird diese Methode zur Erzeugung der mehrfach geladenen C_{60} -Cluster ins Auge gefaßt.

11 Anhang

11.1 Mittlere Projektionsfläche, Diffusionsquerschnitt und totaler Stoßquerschnitt einer ebenen Fläche

Die für konvexe Körper gültige Aussage (4.1) beruht auf der Gleichheit von Ω , Q_D und σ_{tot} für jedes infinitesimale Element der Oberfläche. Deshalb wollen wir nun diese Größen für eine ebene Fläche A berechnen. Dabei ist zu beachten, daß die Fläche eine Innenseite besitzt, die nicht getroffen bzw. beobachtet werden kann. Diesem Umstand tragen wir Rechnung, indem wir die Richtungen in Kugelkoordinaten ausdrücken und den Azimutwinkel ϑ auf den Bereich zwischen 0 und $\pi/2$ beschränken (siehe Abb. 11.1, links).

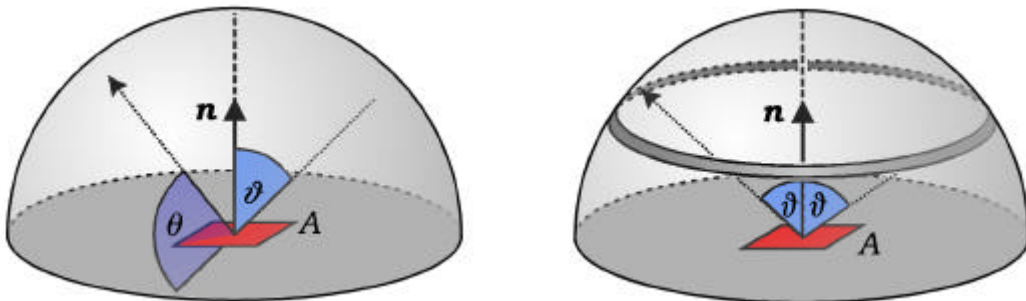


Abb.: 11.1 Links: Die Fläche A kann nur von einer Seite getroffen bzw. beobachtet werden. Der Wertebereich des Azimutwinkels, der zur Charakterisierung der Blick- bzw. Einfallsrichtung verwendet wird, ist dementsprechend einzuschränken.
Rechts: Die Stromdichte der Teilchen mit dem Einfallswinkel ϑ wird durch Integration über das skizzierte Ringelement errechnet.

11.1.1 Gemittelte Projektionsfläche Ω

Die Projektionsfläche von A entlang der durch ϑ angegebenen Blickrichtung ist:

$$A_p = A \cos[\vartheta] \quad (11.1)$$

Integrieren wir diesen Ausdruck über eine Halbebene und normieren auf den vollen Raumwinkel, so ergibt sich die gemittelte Projektionsfläche Ω .

$$W = \overline{A_p} = \frac{1}{4\pi} \cdot \int_0^{\pi/2} A \cos[\vartheta] \cdot 2\pi \sin[\vartheta] d\vartheta = \frac{A}{4} \quad (11.2)$$

11.1.2 Diffusionsquerschnitt Q_D

Die Stromdichte der Teilchen, die unter dem Winkel ϑ auf einen Punkt der Fläche einfallen, erhält man durch Integration über den im rechten Teil von Abb. 11.1 skizzierten Ring.

$$j[J]dJ = \int_0^{2p} \left(j_0 \cdot \frac{\sin[J]dJ}{4p} \right) dj = \frac{j_0}{4p} \cdot 2p \sin[J]dJ \quad (11.3)$$

Die Anzahl der pro Zeiteinheit unter diesem Winkel einfallenden Teilchen ergibt sich dann, indem wir den Ausdruck (11.3) mit der Projektionsfläche (11.1) multiplizieren.

$$\frac{dN[J]}{dt} = \frac{j_0}{4p} \cdot 2p \sin[J]dJ \cdot A \cos[J] \quad (11.4)$$

Somit läßt sich der differentielle Streuquerschnitt angeben:

$$S[J] \sin[J]dJ = \frac{dN[J]/dt}{j_0} = \frac{A}{4} \cdot 2 \sin[J] \cos[J]dJ \quad (11.5)$$

Schließlich muß die Definitionsgleichung des Diffusionsquerschnitts mit dem Azimutwinkel ϑ anstatt mit dem Streuwinkel J formuliert und der erhaltene Ausdruck integriert werden.

$$\begin{aligned} Q_D &= \int (1 - \cos[q]) S[q] dW = \frac{A}{2} \cdot \int_0^{p/2} (1 - \cos[p - 2J]) \sin[J] \cos[J] dJ = \\ &= \frac{A}{4} = W \end{aligned} \quad (11.6)$$

11.1.3 Totaler Stoßquerschnitt σ_{tot}

Der totale Stoßquerschnitt σ_{tot} ergibt sich durch Integration des differentiellen Streuquerschnitts Abb. 11.5 über den halben Raumwinkel.

$$S_{tot} = 2p \int_0^{p/2} S[J] \sin[J] dJ = \frac{A}{2} \cdot \int_0^{p/2} \sin[J] \cos[J] dJ = \frac{A}{4} = W \quad (11.7)$$

Man erhält also tatsächlich den gleichen Wert wie für die gemittelte Projektionsfläche und den Diffusionsquerschnitt.

11.2 Stoßpunkt einer Trajektorie

Wir betrachten die Bewegung eines kugelförmigen Heliumatoms mit dem Radius r_{He} entlang der Geraden:

$$g: \mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + l \mathbf{n} \quad l > 0 \quad (11.8)$$

In diesem Ausdruck bezeichnet \mathbf{n} einen normierten Vektor, der in Bewegungsrichtung zeigt. Das Heliumatom bewegt sich auf eine Ansammlung anderer Kugeln zu, die durch die Angabe ihrer Mittelpunkte \mathbf{r}_i und ihrer Radien R_i charakterisiert sind ($i = 1, \dots, n$). Der Startpunkt der Bahn wird so gewählt, daß das Heliumatom beim Start außerhalb der Kugeln liegt.

Der Ort $\mathbf{r}_{min,i}$ auf der Bahn (11.8), der vom Mittelpunkt \mathbf{r}_i den kleinsten Abstand hat, ergibt sich als Schnittpunkt der Geraden g mit der zu g orthogonalen Ebene E_i durch den Mittelpunkt \mathbf{r}_i .

$$E_i: \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_i \quad (11.9)$$

$$E_i \cap g \quad l_{min,i} = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \quad (11.10)$$

$$\mathbf{r}_{min,i} = \mathbf{r}_0 + \{\mathbf{n} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)\} \mathbf{n} \quad (11.11)$$

Der minimale Abstand ist daher:

$$d_i = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{min,i}| = |(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) - \{\mathbf{n} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)\} \mathbf{n}| \quad (11.12)$$

Die i -te Kugel kann getroffen werden, wenn:

$$d_i < r_i + r_{He} \quad (11.13)$$

Der Wert des Bahnparameters $l_{Stoss,i}$ am Ort $\mathbf{r}_{Stoss,i}$, an dem das Heliumatom sich bei der Kollision mit der i -ten Kugel befindet, ist noch nach unten zu korrigieren (siehe Abb. 5.6). Aufgrund der Normierung von \mathbf{n} muß gerade die Strecke d_i abgezogen werden.

$$d_i = \sqrt{(R_i + r_{He})^2 - d_{min,i}^2} \quad (11.14)$$

Damit ist schließlich

$$l_{Stoss,i} = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) - \sqrt{(R_i + r_{He})^2 - d_i^2} \quad (11.15)$$

Das Heliumatom wird auf seiner Bahn als erstes mit der Kugel j kollidieren, für die der Bahnparameter (11.15) am kleinsten ist.

$$l_{Stoss,j} = \min\{l_{Stoss,i} \text{ falls } d_i < r_i + r_{He}\} \quad (11.16)$$

Das gewünschte Ergebnis lautet also:

$$\mathbf{r}_{\text{Sto\ss}} = \mathbf{r}_0 + \{ \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_0) - \sqrt{(R_j + r_{\text{He}})^2 - d_j^2} \} \mathbf{n} \quad (11.17)$$

Literaturverzeichnis

- [AsMe76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin
Solid State Physics
W. B. Saunders Company, Philadelphia (1976)
- [Bert03] Berthollet
Essai de statique chimique
Paris (1803)
- [Bevi92] P. R. Bevington, D. K. Robinson
Data Reduction and Error Analysis for the physical Sciences
McGraw-Hill, New York (1992)
- [Book94] L. D. Book, C. Xu, G. E. Scuseria
Carbon cluster ion drift mobilities. The importance of geometry and vibrational effects
Chem. Phys. Lett. **222** (1994) 281-286
- [Broy88] M. Broyer, G. Delacrétaz, Ni Guoquan, J. P. Wolf, L. Wöste
Chem. Phys. Lett. **145** (1988) 232
- [Budo53] A. Budó
Theoretische Mechanik
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (1987)
11. Auflage
- [Brai90] P. A. Braier, R. S. Berry, D. J. Wales
How the range of pair interactions governs features of multidimensional potentials
J. Chem. Phys. **93** (1990) 8745-8756
- [Clem85] K. Clemenger
Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters
Phys. Rev. B **32** (1985) 1359-1362
- [deHe87] W. A. de Heer, W. D. Knight
Electronic Shell Structure and Metal Clusters
Solid State Physics **40** (1987) 93-181

- [deHe93] W. A. de Heer
The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models
Reviews of Modern Physics **65** (1993) 611-676
- [Dörn59] E. Dörnenburg, H. Hintenberger
Das Auftreten vielatomiger Kohlenstoffmoleküle im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden.
Z. Naturforsch. **14A** (1959) 765-767
- [Doug96] Ph. Dugourd, R. Hudgins, D. Clemmer, M. Jarrold
High-resolution ion mobility measurements
Rev. Sci. Instrum. **68** (2) (1997) 1122-1129
- [Doye95] J. Doye, D. Wales, R. Berry
The effect of the range of the potential on the structures of clusters
J. Chem. Phys. **103** (1995) 4234-4249
- [Doye96] J. Doye, D. Wales
The structure of $(C_{60})_N$ clusters
Chem. Phys. Lett. **262** (1996) 167-174
- [Echt81] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel
Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters
Phys. Rev Lett. **47** (1981) 1121-1124
- [Ecka84] W. Eckardt
Dynamical Polarizability of Small Metal Particles: Self consistent Spherical Jellium Background Model
Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1925-1928
- [Eins05] A. Einstein
Ann. Phys. Leipzig **17** (1905) 549
- [Elli76] H. W. Ellis, R. Y. Pai, E. W. McDaniel, E. A. Mason, L. A. Viehland
Transport Properties of gaseous ions over a wide energy range
Atomic Data and Nuclear Data Tables **17** (1976) 177-210

- [Elli78] H. W. Ellis, E. W. McDaniel, D. L. Albritton, L. A. Viehland, S. L. Lin, E. A. Mason
Transport Properties of gaseous ions over a wide energy range. Part II
Atomic Data and Nuclear Data Tables **22** (1978) 179-217
- [Elli84] H. W. Ellis, M. G. Thackston, E. W. McDaniel, E. A. Mason
Transport Properties of gaseous ions over a wide energy range. Part III
Atomic Data and Nuclear Data Tables **31** (1984) 113-151
- [Farg73] J. Farges, B. Raoult, G. Torchet
Crystalline and noncrystalline effects in electron diffraction patterns from small clusters in an argon clusterbeam
J. Chem. Phys. **59**, (1973) 3454
- [Farg80] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet
Structure and temperature of rare gas clusters in a supersonic expansion
Surf. Science **106** (1980) 95
- [FeKa72] J. Ferziger, H. Kaper
Mathematical Theory of transport processes in gases
North Holland Publishing Company (1972)
- [Fick55] A. Fick
Über Diffusion
Ann. Phys. **94** (1855) 59-86
- [Flüg61] S. Flügge
Theoretische Physik I
Springer Verlag Berlin Göttingen Heidelberg (1961)
- [Fren91] U. Frenzel
Charakterisierung einer Laserverdampfungsquelle im Hinblick auf Experimente an gröÙenselektierten Metallclusterionen
Diplomarbeit, Universität Konstanz (1991)
- [Garb86] E. Garber, S. Brush, C. Everitt
Maxwell on Molecules and Gases
MIT Press (1986)

- [Gert97] Gerthsen, Kneser, Vogel
Physik
Springer (1997) 19. Auflage
- [Giri56] L. A. Girifalco, R. A. Lad
J. Chem. Phys. **25** (1956) 693-697
- [Giri91] L. A. Girifalco
Molecular Properties of C₆₀ in the Gas and Solid Phases
J. Phys. Chem. **96** (1992) 858-861
- [Grei93] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker
Theoretische Physik (Band 9) - Thermodynamik und statistische Mechanik
Verlag Harri Deutsch (1993) 2. Auflage
- [Hahn42] O. Hahn, F. Strassman, J. Mattauch, H. Ewald
Hat in früheren Erdperioden ein radioaktives Cäsium existiert? Barium und Strontium aus Pollucit.
Z. f. Naturwissenschaft **30** (1942) 541-542
- [Harr84] I. A. Harris, R. S. Kidwell, J. A. Northby
Structure of Charged Argon Clusters Formed in a Free Jet Expansion
Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2390-2393
- [Hedb91] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries
Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, C₆₀, from Gas-Phase Electron Diffraction
Science **254** (1991) 410-412
- [Hein91] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, A. B. Smith, D. E. Cox
Orientalional Ordering Transition in Solid C₆₀
Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2911-2914
- [Hirs54] J. Hirschfelder, C. Curtiss, R. Bird
Molecular Theory of Gases and Liquids
Wiley, New York (1967) 4. Auflage
- [Huxl66] L. Huxley, R. Crompton, M. Elford
J. Appl. Phys. **17** (1966) 1237

- [Jarr91] M. F. Jarrold, V. A. Constant
Silicon Cluster Ions: Evidence for a structure transition
Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2994-2997
- [Jarr95] M. F. Jarrold
Drift Tube Studies of Atomic Clusters
J. Phys. Chem. **11** (1995) 11-21
- [Jerg92] T. Jerger, D. Kreisle, E. Recknagel, A. Weidinger
Cluster aus Clustern: $((C_{60})_n(C_{70})_m)^+$
Jahresbericht Nukleare Festkörperphysik, Universität Konstanz (1992) 98-99
- [Kemp90] P. R. Kemper, M. T. Bowers
J. Am. Soc. Mass Spectrom. **1** (1990) 197
- [Kane66] Y. Kaneko, M. R. Megill, J. B. Hasted
J. Chem. Phys. **45** (1966) 3741
- [Knig84] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen
Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters
Phys. Rev. Lett **52** (1984) 2141-2143
- [Krät90] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman
The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C_{60} molecule
Chem. Phys. Lett. **170** (1990) 167-170
- [Krot85] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O Brian, R. F. Curl, R. E. Smalley
Nature **318**, (1985) 162
- [LaLi74] L. D. Landau, E. M. Lifschitz
Lehrbuch der Theoretischen Physik III: Quantenmechanik
Akademie-Verlag, Berlin (1979) 9. Auflage
- [Leis86] T. Leisner
Entwicklung eines Reflektron zur Untersuchung von Mikroclustern im Flugzeitmassenspektrometer
Diplomarbeit, Uni Konstanz (1986)

- [Löff96] P. Löffler
Mobilitätsmessungen an massenselektierten Ionen
Diplomarbeit, Uni Konstanz (1996)
- [MaBo97] M. Maier-Borst
Strukturbestimmung kleiner Cluster mittels Gasphasen Ionenchromatographie
Dissertation, Uni Konstanz (1997)
- [Mack62]** A. L. Mackay
A dense non-crystallographic packing of equal spheres
Acta Crystallogr. 15 (1962) 916-918
- [MaMc61] E. A. Mason, E. W. McDaniel
Transport Properties of Ions in Gases
Wiley, New York (1988)
- [Mamy73] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, V. A. Zagulin
The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution
Sov. Phys.-JETP **37** (1973) 45-48*
- [Mart93] T.P. Martin, U. Näher, H. Schaber, U. Zimmermann
Clusters of Fullerene Molecules
Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3079-3082
- [Mart96] J. M. L. Martin, P. R. Taylor
Structures and Vibrations of Small Carbon Clusters from Coupled-Cluster Calculations
J. Phys. Chem. **100** (1996) 6047-6056
- [Mart96a] T. P. Martin
Shells of Atoms
Phys. Rep. 273 (1996) 199-241
- [Maye92] T. Mayer-Kuckuk
Kernphysik
Teubner, Stuttgart (1992)

(*) Die Seitenangabe bezieht sich auf die englische Übersetzung.

- [Mesl96] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold
Structural Information from Ion Mobility Measurements: Effects of the Long-Range Potential
J. Phys. Chem. **100** (1996) 16082-16086
- [Mieh89] W. Miehle, O. Kandler, T. Leisner, O. Echt
Mass spectromic evidence for icosahedral structures in large rare gas clusters: Ar, Kr, Xe.
J. Chem. Phys. **91** (1989) 5940-5952
- [Mort87] C. Mortimer
Chemie - Das Basiswissen der Chemie
Georg Thieme Verlag Stuttgart (1987)
- [Nils55] S. G. Nilsson
K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **29** (1955) No. 16
- [Nern88] W. Nernst
Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper
Z. Phys. Chem. **2** (1888) 613-637
- [Nort87] J. A. Northby
Structure and binding of Lennard-Jones clusters: $13 \leq N \leq 147$
J. Chem. Phys. **87** (1987) 6166-6177
- [Petr95] J. Petry
Aufbau einer Stoßzelle zur Messung von Ionenmobilitäten
Diplomarbeit, Uni Konstanz (1995)
- [Pres58] R. D. Present
Kinetic Theory of Gases
MacGraw-Hill, New York (1958)
- [Raou89] B. Raoult, J. Farges, M. F. de Feraudy, G. Torchet
Stability of relaxed Lennard-Jones models made of 500 to 6000 atoms
Z. Phys. D **12** (1989) 85-87
- [Satt80] K. Sattler, J. Mühlbach, O. Echt, P. Pfau, E. Recknagel
Evidence for Coulomb Explosion of Doubly Charged Microclusters
Phys. Rev. Lett. **47** (3) (1980) 160-163

- [Scho57] G. Schoknecht
Röntgen-Kristallstrukturanalyse mit Faltungsintegralen. Meßverfahren und Bestimmung der Elektronendichte in NaCl
Z. Naturforschung **12** (1957) 983-996
- [Shva96] A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold
An exact hard-spheres scattering model for the mobilities of polyatomic ions
Chem. Phys. Lett. **261** (1996) 86-91
- [Stre94] R. Strehle
Bau und Charakterisierung einer Gasaaggregationsquelle zur Clustererzeugung
Diplomarbeit, Uni Konstanz (1994)
- [Town99] J. S. Townsend
The Diffusion of Ions into Gases
Philos. Trans. R. Soc. London **A 193** (1899) 129-158
- [vHel93] G. von Helden, M. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers
Carbon Cluster Cations with up to 84 Atoms: Structures, Formation Mechanism, and Reactivity
J. Phys. Chem. **97** (1993) 8182-8192
- [Wann51] G. Wannier
On the motion of gaseous ions in a strong electric field: 1
Phys. Rev. **83** (1951) 281-289
- [Wann53] G. Wannier
Motion of ions in strong electric fields
Bell Syst. Tech. J. **32** (1953) 170-254
- [ZeLe97] S. Zelenka
Untersuchungen zur Struktur kleiner Metallhalogenidcluster
Diplomarbeit, Uni Konstanz (1997)
- [Zema77] H. D. Zeman
Deflection of an ion beam in the two-dimensional electrostatic quadrupole field
Rev. Sci. Instrum. **48** (8) (1977) 1079-1085

Danksagung

Der eigene Lebensweg bis zur Diplomarbeit zeigt viele Kreuzungspunkte, die im Nachhinein betrachtet als bedeutend erscheinen. Von den Menschen, die in dieser Hinsicht für mich wichtig waren möchte ich zwei hervorheben. Die letzte Richtungskorrektur habe ich Herrn Professor Recknagel zu verdanken, dessen Ratschlag diese Arbeit erst möglich gemacht hat. Die freundlichen Gespräche mit ihm während der Entstehung des Clusterscripts und seine Art, mit der er Freude an und Motivation zur Physik vermitteln kann, haben mich beflügelt und auf dem eingeschlagenen Weg bestärkt.

Daß mein Weg überhaupt in Richtung eines Physikstudiums verlief, verdanke ich meinem Physiklehrer Johannes Bemetz, der mir neben den Grundlagen der Physik auch deren Einbindung in allgemeinere Fragestellungen vermittelte.

Einen ebenso entscheidenden Anteil am Gelingen des Studiums haben alle, die mir in dieser Zeit ein ruhiges und in jeder Hinsicht gesichertes Arbeiten ermöglicht haben. Hier sei zuallererst meiner Familie und besonders meinen Eltern für ihre vorbehaltlose Unterstützung gedankt, die ich zu jeder Zeit von ihnen erfahren habe.

Wolfgang Branz möchte ich herzlich dafür danken, daß er immer da war, wenn es irgendwelche Probleme gab. Das Zusammensein mit ihm hat mir die Zeit des Studiums wesentlich erleichtert.

Schließlich möchte ich noch all jenen meinen herzlichsten Dank aussprechen, die mich im Lauf des letzten Jahres sowohl direkt als auch indirekt unterstützt haben:

Dietmar Kreisle für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie für das Vertrauen und die Unterstützung, die er mir im Lauf des letzten Jahres entgegenbrachte. Es sagt alles, daß ich mich nicht erinnern kann, daß Dietmar jemals keine Zeit für physikalische oder persönliche Fragen hatte.

Professor Gerd Ganteför für die ermutigende Hilfe in der Endphase der Diplomarbeit und für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Meinem Mitstreiter am Experiment, Peter Löffler, der mich in die experimentellen Details der Gasphasen-Ionenchromatographie eingeführt hat, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Beantwortung vieler typischen Diplomandenfragen. Die Kombination unserer verschiedenen Arbeitsweisen zeigt sich im Charakter der vorliegenden Arbeit.

Manfred Deicher für die Hilfe in Computerfragen.

Ein weiteres Danke geht auch an die nicht direkt beteiligten Physiker von P10, die dazu beigetragen haben, daß ich mich gerne an dieses Jahr erinnern werde:

Stefan Zelenka, Michael Sebastian, Ulli Vetter und Rainer Merk, die für eine freundschaftliche Umgebung gesorgt haben.

Arno Stötzler, Björn Klipp, Jürgen Müller und Eva Oettinger für das Korrekturlesen.

Horst Feldermann für die modischen Anmerkungen und interessanten Diskussionen.

Georg Filleböck, Karsten Küpfer, Roman Lehner, Hans König, Davor Stocic, Stefan Burkhardt, Markus Dippel, Prof. Günter Schatz, Christoph Niedermeier, Michael Dalmer, Hans Hofsäss, Ralf Tweer, Frau Lax, Gisi Froboese und allen die ich in dieser Aufzählung vergessen habe. Sie haben für mich die P10-Atmosphäre verkörpert.

Letztlich bleibt noch die für mich wichtigste Person zu erwähnen. Dank und Kuß für alles, Tanja.