

# **Strukturbestimmung kleiner Cluster mittels Gasphasen-Ionenchromatographie**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der Universität Konstanz

vorgelegt von

**Mathias Maier-Borst**

Konstanz, Mai 1997

# Inhalt

<b>1. Zusammenfassung</b>	<b>5</b>
<b>2. Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>3. Theoretische Beschreibung der Ionenmobilität</b>	<b>9</b>
3.1 Diffusion	9
3.2 Definition der Mobilität	9
3.3 Kinetische Theorie der Mobilität	10
3.3.1 Impulsbilanz	10
3.3.2 Energiebilanz beim Stoß	12
3.3.3 Zusammenhang zwischen Mobilität und Wirkungsquerschnitt	14
<b>4. Modellrechnungen zu Stoßquerschnitten</b>	<b>17</b>
4.1 Metallcluster	17
4.1.1 Das Jelliummodell	17
4.1.2 Stoßwirkungsquerschnitte elliptisch verzerrter Cluster	19
4.2 Metallhalogenidcluster	22
4.2.1 Struktur ionisch gebundener Cluster	22
4.2.2 Numerisches Verfahren zur Ermittlung von Stoßwirkungsquerschnitten	28
<b>5. Experimenteller Aufbau</b>	<b>31</b>
5.1 Clusterquelle	31
5.2 Elektronenkanone	36
5.3 Quadrupolumlenker	36
5.4 Abbremsenheit und Pulsung	36
5.5 Driftzelle	38

5.6 Massenspektrometer	39
5.7 Steuerung des Experiments	40
5.8 Gesamtaufbau	41
<b>6. Experimentelle Ermittlung von Ionenmobilitäten</b>	<b>43</b>
6.1 Meßdatenauswertung	44
6.2 Interpretation der Testmessung	50
<b>7. Struktur von Natriumiodidclustern</b>	<b>51</b>
7.1 Direkt ionisierte Natriumiodidcluster	51
7.2 Messung an elektronenstoßionisierten NaI-Clustern	60
<b>8. Struktur von Cäsiumiodidclustern</b>	<b>64</b>
8.1 Ionenmobilitätsmessungen an direkt erzeugten Cäsiumiodidclusterionen	64
8.2 Ionenmobilität von elektronenstoßionisierten Cäsiumiodidclustern	71
<b>9. Anhang</b>	<b>76</b>
9.1 Energieübertrag beim Cluster-Helium-Stoß	76
9.2 Pulsform der Laufzeitverteilung	80
9.3 Berechnete Konfigurationen von Metallhalogenidclustern	85
9.3.1 Natriumiodidclusterstrukturen	85
9.3.2 Cäsiumiodidclusterstrukturen	95
<b>10. Ausblick</b>	<b>100</b>
<b>11. Literaturverzeichnis</b>	<b>102</b>

# 1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der geometrischen Struktur von Clusterionen. Es werden sowohl ionisch gebundene Metallhalogenidcluster als auch Metallcluster untersucht. Als Methode zur Strukturuntersuchung wurde die Messung der Ionenmobilität gewählt. Dazu wird zunächst mit Hilfe einer Edelgasaggregationsquelle ein Molekularstrahl der betreffenden Clustersorte erzeugt. Die Ionisation der Cluster kann im Experiment auf zwei unterschiedliche Weisen durchgeführt werden: Entweder wird der Clusterstrahl mit einem Elektronenstrahl variabler Energie gekreuzt, wodurch nach Elektronenstoßionisation ein- und mehrfach positiv geladene Clusterionen entstehen, oder es wird direkt im Aggregationsraum der Clusterquelle eine Glimmentladung betrieben, die dazu führt, daß dort bereits einfach geladene Cluster entstehen. Die erzeugten Ionen werden dann zur eigentlichen Mobilitätsmessung mit geringer kinetischer Energie ( $E_{\text{kin}} = 20 \text{ eV}$ ) gepulst in die Driftzelle eingebracht. An dieser mit Helium gefüllten Zelle liegt zwischen Eintritts- und Austrittsöffnung ein elektrisches Feld in der Größenordnung von  $10 \text{ V/cm}$  an. Durch das Wechselspiel von Beschleunigung durch das elektrische Feld einerseits und Abbremsung aufgrund elastischer Stöße mit dem Helium andererseits stellt sich eine vom Stoßquerschnitt des betreffenden Teilchens abhängige mittlere Geschwindigkeit in der Zelle ein. Nach dem Austritt aus der Driftzelle wird schließlich noch die Masse der einzelnen Clusterionen in einem Flugzeitmassenspektrometer ermittelt. Der Umstand, daß in dieser Meßanordnung die Clustergröße erst nach dem Durchgang durch die Driftzelle ermittelt wird, stellt unter den vorliegenden Bedingungen keine Schwierigkeit dar. Es wird gezeigt, daß bei den Bindungsenergien der betrachteten Systeme und der gewählten Eintrittsenergie keine nennenswerten stoßinduzierten Fragmentationsprozesse in der Driftzelle auftreten und somit die Clustergröße während der Drift konstant bleibt. Der Vorteil des hier gewählten Meßablaufs liegt darin, daß die Mobilitätswerte sämtlicher Clustergrößen simultan ermittelt werden.

Da die Geometrie metallischer Cluster im Rahmen des Jelliummodells vorhergesagt werden kann, wurden zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Meßaufbaus die Ionenmobilitäten von Indiumclustern gemessen. Man erwartet dabei für Clusterionen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration die größten relativen Mobilitäten. Für Cluster mit nichtabgeschlossener Elektronenschale sollten gemäß den Vorhersagen des Jelliummodells elliptische Verzerrungen auftreten, wodurch eine gegenüber der Kugelgestalt erniedrigte Mobilität vorliegt. Dieses Verhalten kann für Indiumcluster mit den gemessenen

Mobilitäten bestätigt werden. Eine quantitative Analyse aller gemessenen Mobilitäten war im Falle der Indiumcluster nicht möglich, da keine exakten theoretischen Vorhersagen über die Stärke der Verzerrungen vorlagen.

Um für die ionisch gebundenen Alkalihalogenidcluster Aussagen über die im Experiment vorliegenden Strukturen machen zu können, wurden mit Hilfe eines Punktladungsmodells für sämtliche betrachteten Clustergrößen mögliche Strukturen numerisch ermittelt. Es zeigt sich, daß für nahezu jede Clustergröße mehrere theoretisch mögliche Formisomere mit sehr ähnlichen Bindungsenergien aufgefunden werden. In einem weiteren Schritt wurden durch Monte-Carlo Integration die Querschnittsflächen der erhaltenen Strukturen beim Stoß mit dem Helium ermittelt. Der Vergleich der gemessenen Mobilitäten mit den erhaltenen Stoßquerschnittsflächen ermöglicht eine Zuordnung der experimentellen Werte zu bestimmten Formisomeren.

Insbesondere die Mobilitätswerte derjenigen Clustergrößen, die aufgrund massenspektrometrischer Ergebnisse [Pfla85] als quaderartige Strukturen gedeutet wurden, finden sich in Übereinstimmung mit den zugehörigen Stoßquerschnitten. Weiterhin kann für viele Clustergrößen, bei denen die Optimierungsrechnung mehrere mögliche Strukturen liefert, eine eindeutige Zuordnung der im Experiment vorgefundenen Mobilität durchgeführt werden. Es zeigt sich dabei, daß es sich bei den im Experiment auftretenden Isomeren nicht in allen Fällen um die Strukturen mit größter Grundzustandsbindungsenergie handelt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Mobilitätsmessung bei Raumtemperatur durchgeführt wird und somit die freie Energie des Systems zur ausschlaggebenden Größe wird.

Bei der Untersuchung doppelt geladener Metallhalogenidclusterionen ermöglicht die Ionenmobilitätsmessung im Gegensatz zu rein massenspektrometrischen Methoden eine Trennung von unterschiedlich geladenen Ionen, die das gleiche Verhältnis von Ladungszustand  $z$  zu Masse  $m$  besitzen. Dadurch konnten in dieser Arbeit die ansonsten nicht zugänglichen geradzahligen doppelt geladenen Clusterionen der Metallhalogenide untersucht werden. Im Experiment konnte somit die als stabil vorhergesagte Clustergröße  $(\text{Cs}_{14}\text{I}_{12})^{2+}$  erstmalig nachgewiesen werden.

Mit den erhaltenen Ergebnissen zeigt sich, daß die Methode der Ionenmobilitätsmessung, neben den bereits damit untersuchten Kohlenstoff- und Halbleiterclustern, auch als Werkzeug für die Untersuchung der Struktur anderer Cluster anwendbar ist. Grundvoraussetzung für eine detaillierte Deutung der Meßwerte sind jedoch in jedem Fall theoretische Vorhersagen über mögliche Strukturen und Stoßwirkungsquerschnitte der betrachteten Cluster.

## 2. Einleitung

Die Clusterphysik untersucht Aggregate die, auf Grund ihrer Teilchenzahl, zwischen der Atom- bzw. Molekülphysik und der Festkörperphysik anzusiedeln sind. Dabei kann beobachtet werden, wie sich aufgrund unterschiedlicher atomarer und molekularer Eigenschaften die Vielzahl bekannter Festkörpereigenschaften in den betrachteten Teilchen mit wachsender Größe ausbildet. Als eine der zentralen Fragestellungen der Clusterphysik ist in diesem Sinne auch die Entstehung der für viele Systeme charakteristischen Kristallstruktur anzusehen. Für die meisten Substanzen stellt sich dabei heraus, daß aufgrund der endlichen Ausdehnung des Clusters und des daraus resultierenden großen Oberflächenanteils, für einen sehr weiten Größenbereich geometrische Strukturen zu beobachten sind, die nicht mit denen des zugehörigen Festkörpers kompatibel sind. Als Beispiel sind hierzu die schon 1962 von Mackay [Mack62] durchgeführten Überlegungen zu fünfzähligen Kugelpackungen bei endlichen Systemen aufzuführen, die später durch Experimente an Edelgasclustern [Echt81] ihre Bestätigung fanden.

Im Gegensatz zu den erwähnten Edelgasclustern deuten bei ionisch gebundenen Systemen sowohl massenspektrometrische Untersuchungen [Pfla85] als auch theoretische Betrachtungen [Ochs95] an, daß schon für sehr kleine Cluster bei bestimmten Clustergrößen Strukturen vorliegen, die denen des Festkörpers sehr nahe kommen. Es handelt sich bei diesen Strukturen um Ausschnitte aus der vom Natriumchloridfestkörper bekannten Kochsalzstruktur. Andererseits sollten auch Geometrien existieren, die eher als eine Zusammenlagerung von sechseckigen Ringstrukturen anzusehen sind. Diese Ringstrukturen sind aus der Untersuchung von molekularen Alkalihalogenid-dämpfen [Berk66] bekannt.

Leider versagen bei der Untersuchung der Struktur von Cluster die meisten konventionellen Strukturbestimmungsmethoden. Für Beugungsverfahren, wie sie sowohl in der Festkörper- als auch in der Oberflächenphysik weite Verwendung finden, sind bei Clusterexperimenten in der Regel zu geringe Teilchenzahlen vorhanden. Insbesondere größenspezifische Untersuchungen, die eine vorausgehende Massenseparation erfordern, sind daher zumeist nicht praktikabel [Farg80].

Strukturbestimmungsmethoden, die in der Molekülphysik erfolgreich angewandt werden, wie zum Beispiel die optische Spektroskopie, sind zumeist nur für die Charakterisierung kleiner Cluster geeignet [Broy88]. Für die in dieser Arbeit betrachteten Alkalihalogenidsysteme stellt sich für optische

Verfahren zudem das Problem, daß die betreffenden Anregungszustände energetisch so hoch liegen, daß sie mit gängigen Lasern nicht zugänglich sind.

Als relativ neues Verfahren zur Strukturuntersuchung konnte, insbesondere durch Arbeiten an Kohlenstoffclustern [vHel91][Hunt94] in letzter Zeit die massenselektive Ionenmobilitätsmessung ihr Potential für die Clusterphysik demonstrieren. Hierbei tritt als eigentliche Meßgröße der über alle Raumrichtungen gemittelte Stoßquerschnitt der betreffenden Struktur auf. Eine Zuordnung der gemessenen Ionenmobilitäten zu möglichen Clusterstrukturen wird daher erst durch Ermittlung der Stoßquerschnitte von theoretisch vorhergesagten Strukturen möglich. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit, in Anlehnung an die von T. P. Martin [Mart83] durchgeführten Berechnungen, mit Hilfe eines Punktladungsmodells stabile Konfigurationen von Metallhalogenidclustern ermittelt und anschließend deren Stoßquerschnitte beim Cluster-Helium-Stoß mit Hilfe eines numerischen Verfahrens ermittelt. Durch den somit ermöglichten Vergleich theoretischer und experimenteller Stoßquerschnitte können für eine Vielzahl von Clustergrößen bestimmte Formisomere eindeutig als die im Experiment vorliegenden identifiziert werden.

Für die Beschreibung der Eigenschaften von metallischen Clustern hat sich, insbesondere bei alkaliähnlichen Metallen, seit langem das Jelliummodell [Knig84] bewährt. Eine der Vorhersagen dieses Modells ist das Auftreten nichtsphärischer Cluster für diejenigen Clustergrößen, bei denen kein elektronischer Hauptschalenabschluß möglich ist [Clem85]. Da für den Stoßwirkungsquerschnitt bei konstanter Dichte und konstantem Volumen für die sphärische Geometrie die höchste Mobilität vorliegen sollte, kann dieses Verhalten mit Hilfe der Mobilitätsmessung nachgewiesen werden.

### 3. Theoretische Beschreibung der Ionenmobilität

#### 3.1 Diffusion

Betrachtet man eine Ansammlung von Teilchen der Sorte A in einer Gasatmosphäre (Teilchen B), so besitzen nach ausreichender Wartezeit beide Systeme die gleiche Temperatur. Ist ein Konzentrationsgefälle  $\vec{\nabla}N_A$  der Teilchensorte A vorhanden, bildet sich ein Nettoteilchenstrom  $\vec{J}_A$ , der dem Konzentrationsgradienten entgegengerichtet ist, aus. Die Proportionalitätskonstante  $D$ , die diesen Zusammenhang vermittelt, wird als *Diffusionskonstante* bezeichnet. Damit schreibt sich das von A. Fick [Fick55] gefundene Diffusionsgesetz:

$$\vec{J}_A = -D \cdot \vec{\nabla}N_A \quad . \quad (Gl.1)$$

In  $D$  gehen dabei sämtliche spezifischen Abhängigkeiten wie Teilchenart, Gasart, Druck und Temperatur ein. Handelt es sich, wie im Folgenden, bei den Teilchen der Sorte A um Ionen, so gilt der obige Zusammenhang nur, falls die Konzentration der Ionen so gering ist, daß die Coulombabstoßung vernachlässigt werden kann.

#### 3.2 Definition der Mobilität

Erweitert man das betrachtete System durch die Überlagerung eines zeitlich konstanten, homogenen elektrischen Feldes, so werden die Ionen durch das Feld in eine Richtung beschleunigt. Da die Ionen aufgrund der Stöße mit den Teilchen der umgebenden Gasatmosphäre kinetische Energie verlieren, lassen sich Bedingungen wählen, bei denen sich eine im zeitlichen Mittel konstante Ionengeschwindigkeit ausbildet. Diese Geschwindigkeit  $v_D$  ist in einem weiten Bereich proportional zur Feldstärke  $E$ . Die Mobilität  $K$  eines Ions wird daher definiert als [MaMD88]:

$$K \equiv \frac{v_D}{E} \quad . \quad (Gl.2)$$

Da in diese so definierte Größe  $K$  sämtliche Bedingungen, wie Druck und Temperatur, eingehen, wird in der Regel auf die Standardmobilität normiert (siehe Gl.33).

Nachdem auch die in Gl.1 beschriebene Diffusionskonstante die Beweglichkeit der Teilchen im umgebenden Gas beschreibt, lassen sich beide

Größen in Beziehung setzen [MaMD88] und man erhält die Nernst-Townsend-Einstein Relation [Nern88][Town99][Eins05]:

$$K = \frac{e \cdot D}{k_B \cdot T} . \quad (Gl.3)$$

Hierbei ist  $e$  die Elementarladung,  $T$  die Stoßgastemperatur und  $k_B$  die Boltzmannkonstante.

### 3.3 Kinetische Theorie der Mobilität

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten sollen mit Hilfe der ermittelten Mobilitäten Aussagen über die geometrische Struktur von Clusterionen gemacht werden. Dazu wird im Folgenden über Impuls- und Energiesatz ein Zusammenhang zwischen dem Stoßintegral eines Ions und dessen Mobilität hergeleitet. Der hier verwendete Weg basiert auf Überlegungen von Maxwell [Maxw60] und wurde unter anderem von Mason und McDaniel [MaMD88] unter der Bezeichnung *momentum transfer theory* für die bei Ionenmobilitätsexperimenten vorherrschenden Bedingungen ausgeführt.

#### 3.3.1 Impulsbilanz

Betrachtet man ein  $z$ -fach positiv geladenes Ion zwischen zwei Stößen mit dem umgebenden Gas im elektrischen Feld der Stärke  $E$ , so ist der durch das Feld auf das Ion übertragene Impuls gemäß dem zweiten Newtonschen Axiom:

$$p_E = z \cdot e \cdot E \cdot \tau . \quad (Gl.4)$$

Dabei ist  $\tau$  die Zeit, in der das Feld wirken kann und  $e$  die Elementarladung. Um nun den Impulsverlust beim Stoßprozeß abzuschätzen, müssen einige vereinfachende Annahmen gemacht werden. Zunächst betrachtet man den Relativimpuls der beiden Stoßpartner

$$\begin{aligned} p_{rel} &= \frac{m_{Ion} \cdot m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot (v_{Ion} - v_G) \\ &= \mathbf{m} \cdot v_{rel} , \end{aligned} \quad (Gl.5)$$

wobei  $\mu$  für die reduzierte Masse und  $v_{rel}$  für die Relativgeschwindigkeit eingesetzt wurde. Der parallel zur Relativgeschwindigkeit  $v_{rel}$  übertragene

Impuls  $p_{rel}^{\parallel}$  ergibt sich dann unter Verwendung eines relativen Ablenk winkels  $\vartheta$  zu [Pres58]:

$$p_{rel}^{\parallel} = \mu \cdot v_{rel} \cdot (1 - \cos \vartheta) \quad . \quad (Gl.6)$$

Bei der Betrachtung vieler aufeinanderfolgender Stoßprozesse mitteln sich alle Geschwindigkeitsanteile senkrecht zur Driftgeschwindigkeit zu Null. Daher ist es möglich,  $v_{rel}$  durch die Driftgeschwindigkeit  $v_D$  zu nähern. Damit ergibt sich der im Mittel pro Stoß auf das Gasatom übertragene Impuls gemäß:

$$\bar{p} = \mu \cdot v_D \cdot (1 - \cos \vartheta) \quad . \quad (Gl.7)$$

Man definiert den differentiellen Streuquerschnitt  $\sigma(\vartheta)$  gemäß [Futr86]

$$\sigma(\vartheta)d\Omega \equiv \frac{N(b)}{j_0} \quad , \quad (Gl.8)$$

wobei  $\sigma(\vartheta)$  das Verhältnis der Stoßgasatome, die einen Stoßparameter zwischen  $b$  und  $b + db$  besitzen und daher unter einem Winkel zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  in das Raumwinkelement  $d\Omega = 2\pi \cdot \sin \vartheta d\vartheta$  gestreut werden, zum gesamten einlaufenden Teilchenfluß  $j_0$  beschreibt. Bei einer Stoßgasteilchendichte  $N$  und einer mittleren relativen Stoßgeschwindigkeit  $\bar{v}_{rel}$  gilt für  $j_0$ :

$$j_0 = N \cdot \bar{v}_{rel} \quad . \quad (Gl.9)$$

Stellt man Gl.8 nach  $N(b)$  um und ersetzt  $j_0$  und  $d\Omega$ , so erhält man mit

$$N(b) = N \cdot \bar{v}_{rel} \cdot \sigma(\vartheta) \cdot 2\pi \cdot \sin \vartheta d\vartheta \quad (Gl.10)$$

die durchschnittliche Anzahl von Stoßprozessen, die pro Zeiteinheit in das Raumwinkelement  $d\Omega$  streuen. Durch Kombination von Gl.10 mit Gl.7 ergibt sich der mittlere Impulsübertrag pro Zeiteinheit:

$$\Delta_t \bar{p} = \mu \cdot v_D \cdot N \cdot \bar{v}_{rel} \cdot 2\pi \cdot \int_0^{\pi} (1 - \cos \vartheta) \cdot \sigma(\vartheta) \cdot \sin \vartheta d\vartheta \quad . \quad (Gl.11)$$

Als Diffusionsquerschnitt  $Q_D$  definiert man nun:

$$Q_D \equiv 2\pi \int_0^{\pi} (1 - \cos \vartheta) \cdot \sigma(\vartheta) \cdot \sin \vartheta d\vartheta \quad . \quad (Gl.12)$$

Weiterhin erhält man als Stoßfrequenz  $\nu = 1/\tau$ :

$$v \equiv N \cdot \bar{v}_{rel} \cdot Q_D \cdot \quad (Gl.13)$$

Damit kann in die zu  $z \cdot e \cdot E = p \cdot v$  umgestellte Gl.4 eingesetzt werden:

$$z \cdot e \cdot E = \mu \cdot v_D \cdot N \cdot \bar{v}_{rel} \cdot Q_D \cdot \quad (Gl.14)$$

Um die mittlere Relativgeschwindigkeit bestimmen zu können, nutzt man aus, daß für die hier betrachteten thermischen Stoßgasgeschwindigkeiten die Abweichungen von der mittleren Geschwindigkeit als klein anzusehen sind, womit in guter Näherung  $\bar{v}_{rel}^2$  durch  $\overline{v_{rel}^2}$  ersetzt werden kann:

$$\bar{v}_{rel}^2 \approx \overline{v_{rel}^2} = \overline{(v_{Ion} - v_G)^2} = \overline{v_{Ion}^2} + \overline{v_G^2} \cdot \quad (Gl.15)$$

### 3.3.2 Energiebilanz beim Stoß

Die hier aufgestellten Ansätze zum Energieübertrag bei Ionenmobilitätsexperimenten basieren darauf, daß der Energieverlust beim Stoß im zeitlichen Mittel näherungsweise gleich der Energieaufnahme im elektrischen Feld ist. Diese Annahme ist für elastische Stöße immer dann gut erfüllt, wenn, wie im vorliegenden Fall, eine im zeitlichen Mittel unbeschleunigte Bewegung vorliegt. Die Energiebilanz läßt sich damit schreiben als:

$$e \cdot E \cdot \frac{v_D}{v} = \frac{1}{2} \cdot m_{Ion} \cdot \left( \overline{v_{Ion}^2} - \overline{v'_{Ion}^2} \right) \cdot \quad (Gl.16)$$

wobei die linke Seite die durchschnittliche vom Feld am Ion zwischen zwei Stößen verrichtete Arbeit und die rechte Seite den mittleren Verlust kinetischer Energie pro Stoß beschreibt. Um nun die Geschwindigkeit  $v'_{Ion}$  nach dem Stoß zu ermitteln betrachtet man zunächst die Schwerpunktgeschwindigkeit:

$$v_S = \frac{m_{Ion} \cdot v_{Ion} + m_G \cdot v_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot \quad (Gl.17)$$

Mit der Relativgeschwindigkeit (Gl.5) erhält man nach Umstellen:

$$v_{Ion} = v_S + \frac{m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot v_{rel} \cdot \quad (Gl.18)$$

Da es sich bei den betrachteten Prozessen um elastische Stöße handeln soll, erhält man für die gestrichenen Größen (nach dem Stoß) unter Berücksichtigung der Erhaltung der Schwerpunktgeschwindigkeit in Analogie:

$$v'_{Ion} = v_S + \frac{m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot v'_{rel} \quad (Gl.19)$$

Bildet man nun die Quadrate von Gl.18 und Gl.19, dann schreibt sich deren Differenz:

$$v_{Ion}^2 - v'_{Ion}{}^2 = \frac{2 \cdot m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot v_S \cdot \langle v_{rel} - v'_{rel} \rangle \quad (Gl.20)$$

Dabei wurde weiterhin ausgenutzt, daß aufgrund der Energieerhaltung die Quadrate der Relativgeschwindigkeiten vor und nach dem Stoß gleich sind und somit einige Terme verschwinden. Der Ausdruck in Gl.20 wird durch Mittelung über alle möglichen Stoßprozesse zu:

$$\overline{v_{Ion}^2} - \overline{v'_{Ion}{}^2} = \frac{2 \cdot m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot \langle v_S \cdot v_{rel} - v_S \cdot v'_{rel} \rangle \quad (Gl.21)$$

Betrachtet man den elastischen Stoß harter Kugeln im Schwerpunktsystem, so wird in jede Raumrichtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit gestreut. Daher verschwindet der Mittelwert des letzten Skalarprodukts in Gl.21:

$$\overline{v_{Ion}^2} - \overline{v'_{Ion}{}^2} = \frac{2 \cdot m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot \overline{v_S \cdot v_{rel}} \quad (Gl.22)$$

Daraus läßt sich mit Gl.17 umformen: (Gl.23)

$$\begin{aligned} \overline{v_{Ion}^2} - \overline{v'_{Ion}{}^2} &= \frac{2 \cdot m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot \frac{m_{Ion} \cdot \overline{v_{Ion}} + m_G \cdot \overline{v_G}}{m_{Ion} + m_G} \cdot \langle v_{Ion} - v_G \rangle \\ &= \frac{2 \cdot m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot \frac{m_{Ion} \cdot \overline{v_{Ion}^2} - m_G \cdot \overline{v_G^2} + \langle m_G - m_{Ion} \rangle \cdot \overline{v_{Ion}} \cdot \overline{v_G}}{m_{Ion} + m_G} \\ &= \frac{2 \cdot m_G}{\langle m_{Ion} + m_G \rangle^2} \cdot \langle m_{Ion} \cdot \overline{v_{Ion}^2} - m_G \cdot \overline{v_G^2} \rangle \end{aligned}$$

wobei im letzten Schritt verwendet wurde, daß das Stoßgas stationär ist und daher seine Geschwindigkeit im Mittel null ist ( $\overline{v_G} = 0$ ). Der so erhaltene Ausdruck läßt sich nun noch umformen zu:

$$\frac{1}{2} \cdot m_{Ion} \cdot \left[ \overline{v_{Ion}^2} - \overline{v'_{Ion}^2} \right] = \frac{m_{Ion} \cdot m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot \left[ m_{Ion} \cdot \overline{v_{Ion}^2} - m_G \cdot \overline{v_G^2} \right] \quad (Gl.24)$$

und in Gl.16 einsetzen:

$$e \cdot E \cdot v_D = \frac{m_{Ion} \cdot m_G}{m_{Ion} + m_G} \cdot \left[ m_{Ion} \cdot \overline{v_{Ion}^2} - m_G \cdot \overline{v_G^2} \right] \cdot v \quad (Gl.25)$$

### 3.3.3 Zusammenhang zwischen Mobilität und Wirkungsquerschnitt

Unter Zuhilfenahme der Resultate aus der Impulsbilanz kann man Gl.13 und Gl.14 in Gl.25 einsetzen und erhält damit:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot m_{Ion} \cdot \overline{v_{Ion}^2} &= \frac{1}{2} \cdot m_G \cdot \overline{v_G^2} + \frac{1}{2} m_{Ion} \cdot v_D^2 + \frac{1}{2} \cdot m_G \cdot v_D^2 \\ &= \frac{3}{2} k_b \cdot T + \frac{1}{2} m_{Ion} \cdot v_D^2 + \frac{1}{2} \cdot m_G \cdot v_D^2 \quad , \end{aligned} \quad (Gl.26)$$

wobei für die letzte Umformung verwendet wurde, daß die Bewegung der Stoßgasatome thermischer Natur ist. Definiert man die mittlere Relativenergie  $\bar{\varepsilon}$  beim Stoß von Ion und Gasatom gemäß:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot \overline{v_{rel}^2} \quad , \quad (Gl.27)$$

so kann man aus Gl.26, unter der in Gl.15 gemachten Näherung umformen zu:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \cdot k_b \cdot T + \frac{1}{2} \cdot m_G \cdot v_D^2 \quad . \quad (Gl.28)$$

Für die folgenden Betrachtungen bietet es sich an, dieser Energie eine effektive Temperatur  $T_{eff}$  zuzuordnen:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \cdot k_b \cdot T + \frac{1}{2} \cdot m_G \cdot v_D^2 = \frac{3}{2} \cdot k_b \cdot T_{eff} \quad . \quad (Gl.29)$$

Hiermit kann zusammen mit Gl.14 in die Definitionsgleichung der Mobilität (Gl.2) eingesetzt werden:

$$\begin{aligned} K \equiv \frac{v_D}{E} &= \frac{e}{\mu \cdot N \cdot v_{rel}^2 \cdot Q_D} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \mu \cdot \bar{\varepsilon}} \cdot \frac{e}{Q_D \cdot N} \\ &= \frac{1}{\sqrt{3} \cdot \mu \cdot k_b \cdot T_{eff}} \cdot \frac{e}{Q_D \cdot N} \end{aligned} \quad (Gl.30)$$

Im Grenzfall eines schwachen elektrischen Feldes sollte das so erhaltene Ergebnis in die Nernst-Townsend-Einstein-Relation (Gl.3), die den Zusammenhang zwischen der Mobilität und der Diffusion beschreibt, übergehen. Vergleicht man den so erhaltenen Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Stoßquerschnitt mit der von Hirschfelder et al. [Hirs67] erhaltenen Formel für Stöße harter Kugeln, so erkennt man, daß der Vorfaktor, aufgrund der in der obigen Herleitung durchgeführten Näherungen, leicht zu korrigieren ist [MaMD88]. Daher ersetzt man:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \rightarrow \frac{3 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi}{16} \quad (0.577 \rightarrow 0.469).$$

Damit und nach Ausschreiben der effektiven Masse erhält man:

$$K = \frac{\sqrt{18 \cdot \pi}}{16} \cdot \sqrt{\frac{1}{m_G} + \frac{1}{m_{Ion}}} \cdot \frac{e}{\sqrt{k_b \cdot T_{eff} \cdot Q_D \cdot N}} \quad (Gl.31)$$

Man erkennt in Gl.31 den im Rahmen der oben vorgenommenen Näherungen bestehenden Zusammenhang zwischen der Ionenmobilität  $K$  und dem Stoßquerschnitt eines Teilchens. Betrachtet man, wie im hier vorliegenden Experiment, im Verhältnis zu den Stoßgasatomen sehr schwere Ionen ( $m(\text{Na}_2\text{I})^+ \approx 44 \cdot m(\text{He})$ ), so kann der Faktor unter der Wurzel für alle Ionen in guter Näherung ersetzt werden durch:

$$\sqrt{\frac{1}{m_G} + \frac{1}{m_{Ion}}} \approx \sqrt{\frac{1}{m_G}} \quad (Gl.32)$$

Da bei konstanter effektiver Temperatur die erhaltene Mobilität nun noch von der Teilchenzahldichte  $N$  abhängt, ist es zweckmäßig, gemessene Mobilitäten zu normieren. Man definiert die *Standardmobilität*  $K_0$  für eine Stoßgastemperatur von 0°C und einen Stoßgasdruck von 1013 mbar gemäß:

$$K_0 = \frac{p_G[\text{mbar}]}{1013 \text{ mbar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_G[\text{K}]} \cdot K \quad (Gl.33)$$

Die oben gemachte Näherung der Feldunabhängigkeit des Stoßquerschnittes gilt nur in einem engen Bereich. Die entscheidende Größe ist dabei der Quotient  $E/N$ , da eine Erhöhung des beschleunigenden Feldes durch eine Erhöhung der Teilchenzahldichte, die eine Erhöhung der Stoßfrequenz mit sich bringt, kompensiert werden kann. Im Hinblick auf die in Experimenten typischerweise auftretende Größenordnung dieses Quotienten definiert man das

*Townsend* als die Einheit des Verhältnisses von elektrischem Feld zu Teilchenzahldichte nach Huxley [Hux166]:

$$\left( \frac{E}{N} \right) = 1 \text{ Townsend} = 1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2 . \quad (\text{Gl.34})$$

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen bewegen sich die Werte für den Quotienten  $E/N$  in einem Bereich zwischen 10 Td und 25 Td. Da im Experiment gleichzeitig die Ionenmobilitäten sämtlicher Clustergrößen bestimmt werden, sind während einer Messung stark unterschiedliche Stoßquerschnitte zu berücksichtigen. Somit sind für die Bestimmung der oberen Grenze der zulässigen  $E/N$  Werte die Cluster mit kleinem Stoßquerschnitt relevant. Daß für die betrachteten Systeme bei den verwendeten Feldern und Teilchenzahldichten der Bereich, in dem die oben gemachten Annahmen gut erfüllt sind, nicht verlassen wird, kann jeweils durch die Auftragung der Driftzeit über die angelegte Spannung überprüft werden. Gemäß Gl.2 muß dabei, abgesehen von einem konstanten zeitlichen Offset, ein linearer Zusammenhang gefunden werden (siehe auch Kap.6). Bei Verwendung von zu hohen Driftspannungen und daraus resultierenden hohen Driftgeschwindigkeiten wird das geforderte Gleichgewicht zwischen mittlerer Energieaufnahme im Feld und Energieabgabe durch elastische Stöße nicht mehr erreicht. Damit folgt ein überproportionaler Anstieg der gemessenen Driftgeschwindigkeit bei weiterer Erhöhung der Feldstärke. Gleiches gilt selbstverständlich Auch für eine zu starke Herabsetzung der Teilchenzahldichte in der Driftzelle. Da dieser Parameter im Experiment jedoch nicht so exakt reguliert werden kann, ist eine separate Überprüfung dieses Parameters nicht zweckmäßig.

Die im hier vorgestellten Modell angesetzten Verhältnisse sind als Einzelstoßbedingungen anzusehen. Dies bedeutet, daß ein Ion jeweils immer nur mit einem Gasatom stößt. Die oben angesetzte Zeit  $t$  zwischen zwei Stößen sollte dabei größer sein als die typischen Zeitkonstanten, die für Rotationen der Ionen zu erwarten sind.

## 4. Modellrechnungen zu Stoßquerschnitten

In dieser Arbeit werden sowohl Strukturuntersuchungen an Metallhalogenid- als auch an Metallclustern vorgestellt. Die Wahl der Modelle, die zur Beschreibung der Eigenschaften dieser Cluster dienen, sind vom jeweiligen Bindungscharakter abhängig. Für die ionisch gebundenen Metallhalogenide gelangt man mit dem unten beschriebenen Modell zu Nanokristallen mit definierten Gitterplätzen für die einzelnen Atome. Durch die Kenntnis der Koordinaten aller Atome im Cluster ist es möglich, mit Hilfe eines numerischen Verfahrens einen mittleren Stoßquerschnitt zu ermitteln. Für die untersuchten Metallcluster ist bei den im Experiment vorherrschenden Bedingungen das Modell eines starren Gitters mit wohldefinierten Plätzen der einzelnen Atome nicht zweckmäßig. Daher wird für die Beschreibung der Form dieser Cluster auf das im folgenden Abschnitt erläuterte Jelliummodell zurückgegriffen. Die Stoßquerschnitte der daraus resultierenden Geometrien (Kugeln, Ellipsoide) lassen sich analytisch ermitteln.

### 4.1 Metallcluster

#### 4.1.1 Das Jelliummodell

Zur Beschreibung der wesentlichen Eigenschaften von Metallclustern [deHe93] hat sich das von W. D. Knight et al. [Knig84] entwickelte und später mittels selbstkonsistenter Berechnungsmethoden von W. Eckardt [Ecka84] verfeinerte Jelliummodell als sehr universell erwiesen. In diesem Modell wird, ähnlich wie beim Sommerfeldschen Modell des freien Elektronengases, die positive Ladung der Ionenrümpfe über das Clustervolumen verschmiert ( $\rightarrow$ Jellium) und der so entstandene Potentialtopf mit den Valenzelektronen aufgefüllt. Das Jelliummodell beschreibt insbesondere das Verhalten alkaliähnlicher Metalle, bei denen die Elektronen der inneren Schalen keinen wesentlichen Einfluß auf die Bindung ausüben, sehr gut. Neben den Eigenschaften der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und der Ib- und IIb-Metalle ist diese Modellierung auch teilweise für die Eigenschaften der IIIa-Metalle geeignet [Schr90].

In einem System, das den obigen Vorstellungen entspricht, bilden sich in Analogie zu den Atomkernen Schalenstrukturen aus. Bei geeigneter Wahl der Potentialform liegen nahezu alle energetischen Abschlüsse der Elektronen im Modell dort, wo sie auch im Experiment beobachtet werden. Dies äußert sich zum Beispiel in Form elektronisch bedingter Anomalien der Stabilität einzelner Clustergrößen. In Abb.4.2 ist zur Veranschaulichung der Vergleich der

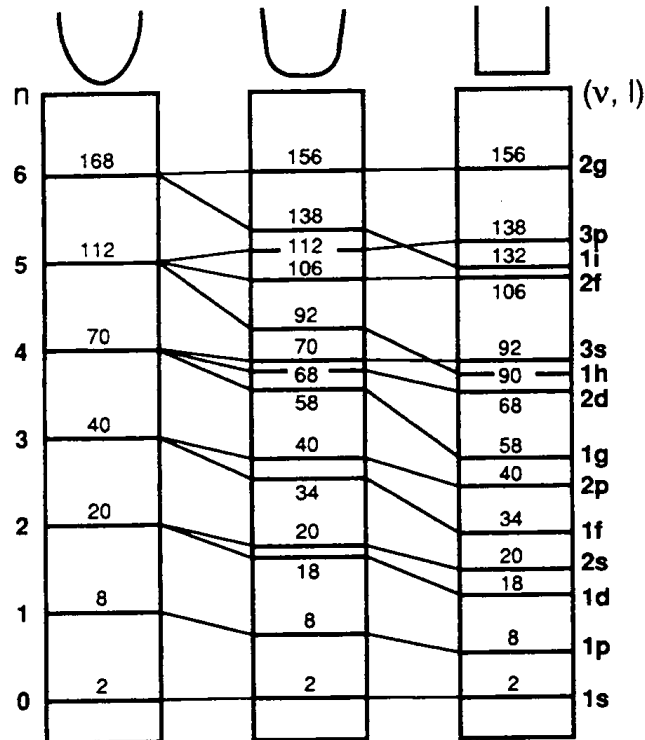


Abb.4.2: Niveaufolge der Energieeigenwerte bei unterschiedlichen Potentialformen [deHe93].

Niveaufolgen bei Verwendung von harmonischem, Wood-Saxon- und Rechteck-Potential dargestellt. Um zudem die energetische Feinstruktur zwischen zwei Hauptschalenabschlüssen richtig beschreiben zu können ist die Einführung eines deformierten Potentials [Clem85] notwendig. Damit wird die  $(2l+1)$ -fache Entartung innerhalb einer  $l$ -Schale aufgehoben. Im einfachsten Fall betrachtet man dazu, in Anlehnung an das in der Kernphysik erfolgreiche Nilsson-Modell, eine volumentreue elliptische Verzerrung des Clusters. Die Abweichung von der Kugelgestalt kann dann mit Hilfe eines Deformationsparameters  $\eta$  definiert werden:

$$\eta = 2 \cdot \frac{z_0 - \rho_0}{z_0 + \rho_0}, \quad (Gl.35)$$

wobei  $z_0$  und  $\rho_0$  die Halbachsen des ellipsoiden Clusters sind. Man erhält für  $\eta > 0$  prolat und für  $\eta < 0$  oblat verzerrte Cluster. Für Natriumcluster ist in Abb.4.4 das sogenannte Clemenger-Nilsson-Diagramm [Clem85] dargestellt. Es zeigt unter anderem, daß bei den Hauptschalenabschlüssen ( $n = 2, 8, 20, 40, 58$  und  $92$ ) sphärische Symmetrie ( $\eta = 0$ ) vorliegt. Dazwischen liegen die Cluster in ellipsoider Form mit Verzerrungen bis zu  $\eta \approx \pm 0.6$  vor.

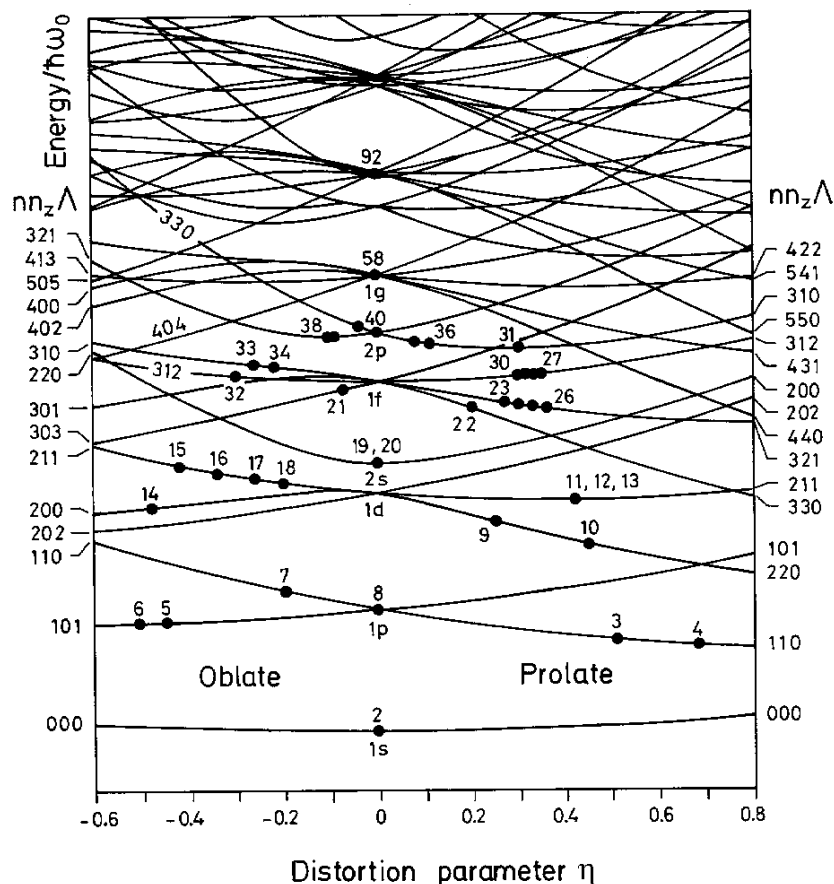


Abb.4.4: Clemenger-Nilsson-Diagramm für deformierte Metallcluster [Clem85].

#### 4.1.2 Stoßwirkungsquerschnitte elliptisch verzerrter Cluster

Um die Auswirkung der beschriebenen Verzerrungen auf die in dieser Arbeit untersuchten Ionenmobilitäten zu quantifizieren, kann der Stoßquerschnitt als Funktion des Deformationsparameters ermittelt werden. Zu diesem Zweck verwendet man ein Rotationsellipsoid mit den Halbachsen  $a$  und  $b$ . Betrachtet man das Ellipsoid unter einem Winkel  $\vartheta$  zur Rotationsachse, so ergibt sich die Projektionsfläche  $S$  in der Form [ZeLe97]:

$$S(\vartheta) = \pi \cdot a \cdot \sqrt{a^2 \cos^2 \vartheta + b^2 \sin^2 \vartheta} \quad . \quad (Gl.36)$$

Nach Integration und Mittelung über alle Raumrichtungen erhält man daraus den mittleren geometrischen Stoßquerschnitt:

$$\bar{S} = \frac{\pi}{2} a^2 + \frac{\pi}{4} \cdot \frac{a \cdot b^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \cdot \ln \left| \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{a - \sqrt{a^2 - b^2}} \right| \quad . \quad (Gl.37)$$

Da die für den Stoßquerschnitt relevanten Halbachsen sich aus der Halbachse des Clusters und dem Stoßgasradius zusammensetzen, substituiert man:

$$a = \rho_0 + r_{He} \qquad b = z_0 + r_{He} \qquad (Gl.38)$$

Sofern für die Verzerrung konstantes Volumen gefordert wird, ergibt sich für einen Cluster der Größe  $n$  bei einem Verzerrungsparameter  $\eta$  damit:

$$a_{\eta, n}^f = \left[ \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V(n)}{4\pi} \cdot \frac{2-\eta}{\eta+2}} \right]^{\frac{1}{3}} + r_{He} \qquad b_{\eta, n}^f = \left[ \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V(n)}{4\pi} \cdot \frac{2+\eta}{2-\eta}} \right]^{\frac{2}{3}} + r_{He} \quad (Gl.39)$$

Mit diesen Werten für  $a$  und  $b$  und dem mittleren Stoßquerschnitt  $\Omega_K(n)$  eines kugelförmigen Clusters:

$$\Omega_K(n) = \left[ \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V(n)}{4 \cdot \pi}} \right]^2 + r_{He}^2 \qquad (Gl.40)$$

erhält man für jede Clustergröße den relativen Stoßquerschnitt  $\Omega_{rel}$  gemäß

$$\Omega_{rel, \eta, n}^f = \frac{\bar{S}_{\eta, n}^f}{\Omega_K(n)} \quad (Gl.41)$$

Dieser Wert ist ein Maß dafür, wie stark die Mobilität eines verzerrten Clusters von der eines kugelförmigen Teilchens gleichen Volumens abweicht. In Abb.4.6 ist zur Veranschaulichung dieses Effekts als Beispiel die relative inverse Mobilität eines  $In_{23}$ -Clusters in Helium als Funktion des Verzerrungsparameters  $\eta$  aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei diesem Cluster für Verzerrungen von  $\eta = \pm 0.7$  in der Mobilität Abweichungen in der Größenordnung von 10 % auftreten.

Wie in Kapitel 6 gezeigt, können mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau Mobilitätsunterschiede im Bereich einiger Prozent aufgelöst werden. Bei der Betrachtung von Abb.4.4 erkennt man, daß für einige der eingezeichneten Clustergrößen durchaus Verzerrungen im Bereich von  $h \approx \pm 0.6$  zu erwarten sind. Diese Anomalien sollten daher auch experimentell nachweisbar sein. Beim Vergleich des Diagramms in Abb.4.4 mit den in Kapitel 6.2 gezeigten Meßwerten an Indiumclustern muß jedoch beachtet werden, daß es sich bei Indium um ein dreiwertiges Metall handelt und somit die im Clemenger-Nilsson-Diagramm aufgetragenen Elektronenzahlen entsprechend zu

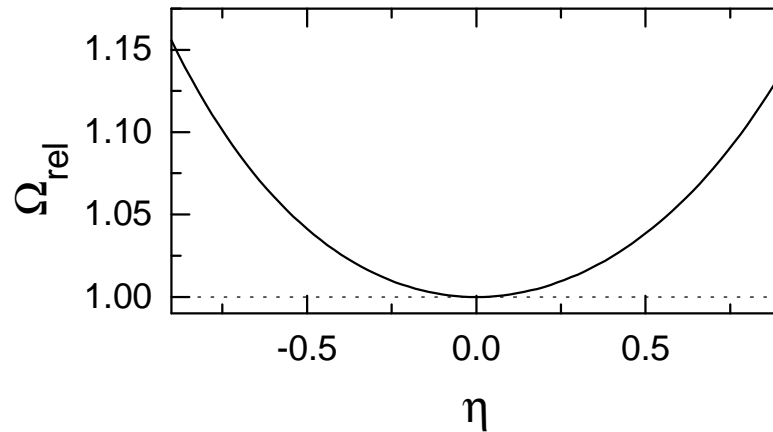


Abb.4.6: Relativer Stoßquerschnitt eines verzernten Rotationsellipsoids in Abhängigkeit vom Deformationsparameter  $\eta$ , am Beispiel der Stoßpartner  $\text{In}_{23}$  und Helium, mit  $r_{\text{In}} = 1.84 \text{ \AA}$  und  $r_{\text{He}} = 1.15 \text{ \AA}$ .

korrigieren sind. Zudem können die dort für Natrium durchgeführten Rechnungen nur qualitativ übernommen werden.

## 4.2 Metallhalogenidcluster

### 4.2.1 Struktur ionisch gebundener Cluster

Die ionische Bindung ist durch die elektrostatische Wechselwirkung entgegengesetzt geladener Ionen bedingt [Kitt83]. Als typische Vertreter dieses Bindungstyps sind die Alkalisalze anzusehen. Im Rahmen einer einfachen Modellvorstellung gibt hierbei das Metallatom, das in der Regel ein niedriges Ionisationspotential besitzt, an ein Nichtmetall mit hoher Elektronenaffinität im wesentlichen ein Elektron ab. Die dadurch entstehenden positiven und negativen Ionen fügen sich zu Molekülen und Kristallen zusammen. Für zwei Ionen  $i$  und  $j$  der Ladung  $q_i$  bzw.  $q_j$ , die sich im Abstand  $r_{ij}$  befinden, kann die Wechselwirkung nach Rittner [Ritt51] durch das Potential

$$V_{ij} = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \cdot e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \quad (\text{Gl.42})$$

beschrieben werden. Zum langreichweitigen Coulombanteil, der den Zusammenhalt der Ionen bewirkt, kommt ein abstoßender Anteil kurzer Reichweite hinzu. Dieser Born-Mayer-Term berücksichtigt, daß ein Überlapp der Elektronenverteilungen benachbarter Ionen aufgrund des Pauli-Prinzips nur durch Anhebung der Elektronen in unbesetzte Zustände möglich ist. Die beiden Konstanten  $A_{ij}$  und  $\rho$  dieses empirischen Ansatzes lassen sich aus der Gitterkonstanten und elastischen Daten des betreffenden Festkörpers berechnen. Da mit den gleichen Werten von  $A_{ij}$  und  $\rho$  auch die Eigenschaften der Salzmoleküle für die spektroskopisch untersuchten Mono-, Di- und Trimere [Berk66] beschrieben werden können, liegt es nahe, das gleiche Modell auf Cluster dieses Bindungstyps anzuwenden [Mart77].

Die in diesem Modell vorgenommene Vereinfachung, daß die Ladung der einzelnen Ionen als punktförmig angenommen werden kann, ist nicht für alle ionischen Systeme gut erfüllt. Insbesondere bei größeren Ionen ist der Mittelpunkt der Elektronenverteilung nicht mehr mit dem Kernmittelpunkt gleichzusetzen und es entstehen hierdurch neben den erwähnten elektrostatischen Wechselwirkungen der Monopolladungen auch Wechselwirkungen mit Dipolcharakter. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, können die Ionen zusätzlich mit Dipolmomenten versehen werden. Hierzu muß Gl.42 um mehrere Terme erweitert werden [Dief85]:

$$V_{ij}^{pol} = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \cdot e^{-\frac{r_{ij}(eff)}{r}} - \frac{q_i}{r_{ij}^3} |\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}| - \frac{q_j}{r_{ij}^3} |\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij}| - \frac{3}{r_{ij}^5} |\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij}| |\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij}| + \frac{|\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j|}{r_{ij}^3} \quad (Gl.43)$$

$$\vec{r}_{ij}(eff) = \vec{r}_{ij} + \frac{\vec{m}_i}{Q_i} - \frac{\vec{m}_j}{Q_j} \quad (Gl.44)$$

Die zusätzlichen Terme berücksichtigen die Monopol-Dipol-Wechselwirkung und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Weiterhin wird unter Zuhilfenahme der Größe  $\vec{r}_{ij}(eff)$  berücksichtigt, daß der Schwerpunkt der Elektronenverteilung in den betrachteten polarisierten Ionen nicht mehr zwingend mit den Kernorten zusammenfällt. Bei der Berechnung der gesamten potentiellen Energie eines Clusters wird außerdem die Selbstenergie der Dipole berücksichtigt:

$$E_{selbst} = \sum_i \frac{\vec{m}_i^2}{2a_i} \quad (Gl.45)$$

Die zusätzlich anzupassenden Parameter  $Q$  und  $a$  müssen wiederum aus Festkörper- und Moleküldaten ermittelt werden.

Damit bei dem im Folgenden beschriebenen numerischen Verfahren der Rechenaufwand in Grenzen gehalten werden kann, wurde in den hier vorgestellten Berechnungen von punktförmigen Ionen ohne Polarisierbarkeit (Gl.42) ausgegangen. Um nun mit Hilfe des Potentials aus Gl.42 stabile und damit mögliche Strukturen für Metallhalogenidcluster aufzufinden, betrachtet man die gesamte potentielle Energie eines Clusters in seiner Konfiguration:

$$V_{tot} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j(i \neq j)} V_{ij} \quad (Gl.46)$$

Diese Energie nimmt für stabile Konfigurationen ein lokales bzw. globales Minimum an. In der Praxis wird zur Auffindung der stabilsten Konfiguration eine Reihe von Anfangskonfigurationen vorgegeben. Ausgehend von einer Anfangskonfiguration werden die Ortskoordinaten der einzelnen Atome variiert und anschließend wird überprüft ob diese Variation zu einer Erniedrigung oder Erhöhung der Gesamtenergie geführt hat. Bei einer Erniedrigung wird mit der neuen Struktur weiter optimiert. Bei einer Erhöhung der Gesamtenergie wird die Variation rückgängig gemacht und eine neue Variation getestet. Dieser Vorgang

wird sooft wiederholt, bis ein Minimum erreicht ist und somit durch kleine Verrückungen der Atome keine weitere Minimierung der Bindungsenergie erreicht wird. In Abb.4.8 ist am Beispiel der Clustergröße  $(M_{12}X_{11})^+$  gezeigt, wie durch diesen Optimierungsprozeß aus einer vorgegebenen Anfangskonfiguration (mittlere Struktur in Abb.4.8) relaxierte Clusterstrukturen entstehen. Zur besseren Verdeutlichung der jeweils vorliegenden Struktur wurden die Atome, deren Abstand einen vorgegebenen Wert ( $d_{min}(NaI) = 3.8 \text{ \AA}$ ,  $d_{min}(CsI) = 4.2 \text{ \AA}$ ) nicht überschreitet, mit Linien verbunden. Durch den Vergleich von  $(Na_{12}I_{11})^+$ , dessen mögliche Strukturen jeweils links dargestellt sind, mit  $(Cs_{12}I_{11})^+$  (jeweils rechts) wird weiterhin deutlich, wie die substanzspezifischen Parameter  $A_{ij}$  und  $\rho$  Einfluß auf die Struktur nehmen. Die verwendeten Ausgangskonfigurationen entsprechen denen von J. Diefenbach [Dief85], wobei diese vor Beginn der Optimierung auf einen Bindungsabstand skaliert wurden, der dem des jeweiligen Festkörperbindungsabstands entspricht.

Vergleicht man die Bindungsenergien der erhaltenen Strukturen, so wird deutlich, daß sehr viele energetisch dicht liegende unterschiedliche Formisomere gefunden werden. Weiterhin führen in einigen Fällen unterschiedliche Startkonfigurationen zu den gleichen Endstrukturen. Sowohl für  $(Na_{12}I_{11})^+$  als auch für  $(Cs_{12}I_{11})^+$  liegen die erhaltenen Bindungsenergien in einem Intervall, welches sich über weniger als 1 eV erstreckt. Schätzt man die im Cluster enthaltene thermische Energie über die Näherung:






















$$E_{therm} = (3n - 6) \cdot k_B \cdot T \quad (Gl.47)$$

ab, so erhält man für einen der obigen Cluster mit insgesamt 23 Atomen bei Raumtemperatur bereits eine thermische Energie von  $E_{therm} \approx 1.5 \text{ eV}$ . Für die im Mobilitätsexperiment bei Raumtemperatur ermittelte Struktur kann daher nicht die Bindungsenergie des Grundzustandes als allein ausschlaggebend angenommen werden. Außerdem muß in Betracht gezogen werden, daß bei den vorliegenden Temperaturen Umwandlungen von einer Struktur in eine andere nicht auszuschließen sind. Für einige Metallhalogenidcluster ist ein solches Verhalten bereits unterhalb von 250 K nachgewiesen worden [Fate96]. Bei den dort betrachteten Systemen handelte es sich jedoch um Anionen mit der Stöchiometrie  $(MX)_n M_m^-$ , wodurch andere Bindungsverhältnisse zu erwarten sind. Neuste Ergebnisse [Dugo97] weisen darauf hin, daß für Natriumchloridclusteranionen  $(Na_{n-1}Cl_n)^-$  die Umbevölkerung von einer Clusterstruktur in die andere durch sehr geringe Temperaturvariationen möglich ist. Dieses Verhalten ist in Analogie mit den bei  $(NaCl)_4$ -Molekülen

beobachteten Isomerisierungsprozessen zu verstehen [Mart83]. Auf den Einfluß der Temperatur und die Betrachtung der damit verbundenen freien Energie wird bei der Diskussion der Meßergebnisse in Kapitel 7 und Kapitel 8 eingegangen.

Eine Auflistung aller energetisch optimierten Strukturen im betrachteten Clustergrößenbereich ( $n \leq 50$ ) findet sich in Anhang 9.3.

## Ausgangskonfiguration

$-E_B$ [eV]	$(\text{Na}_{12}\text{I}_{11})^+$	$(\text{M}_{12}\text{X}_{11})^+$	$(\text{Cs}_{12}\text{I}_{11})^+$	$-E_B$ [eV]
69.94		←  →		60.99
70.00		←  →		60.93
69.97		←  →		61.02
69.85		←  →		60.91
69.99		←  →		61.19
70.08		←  →		60.78
70.14		←  →		60.91

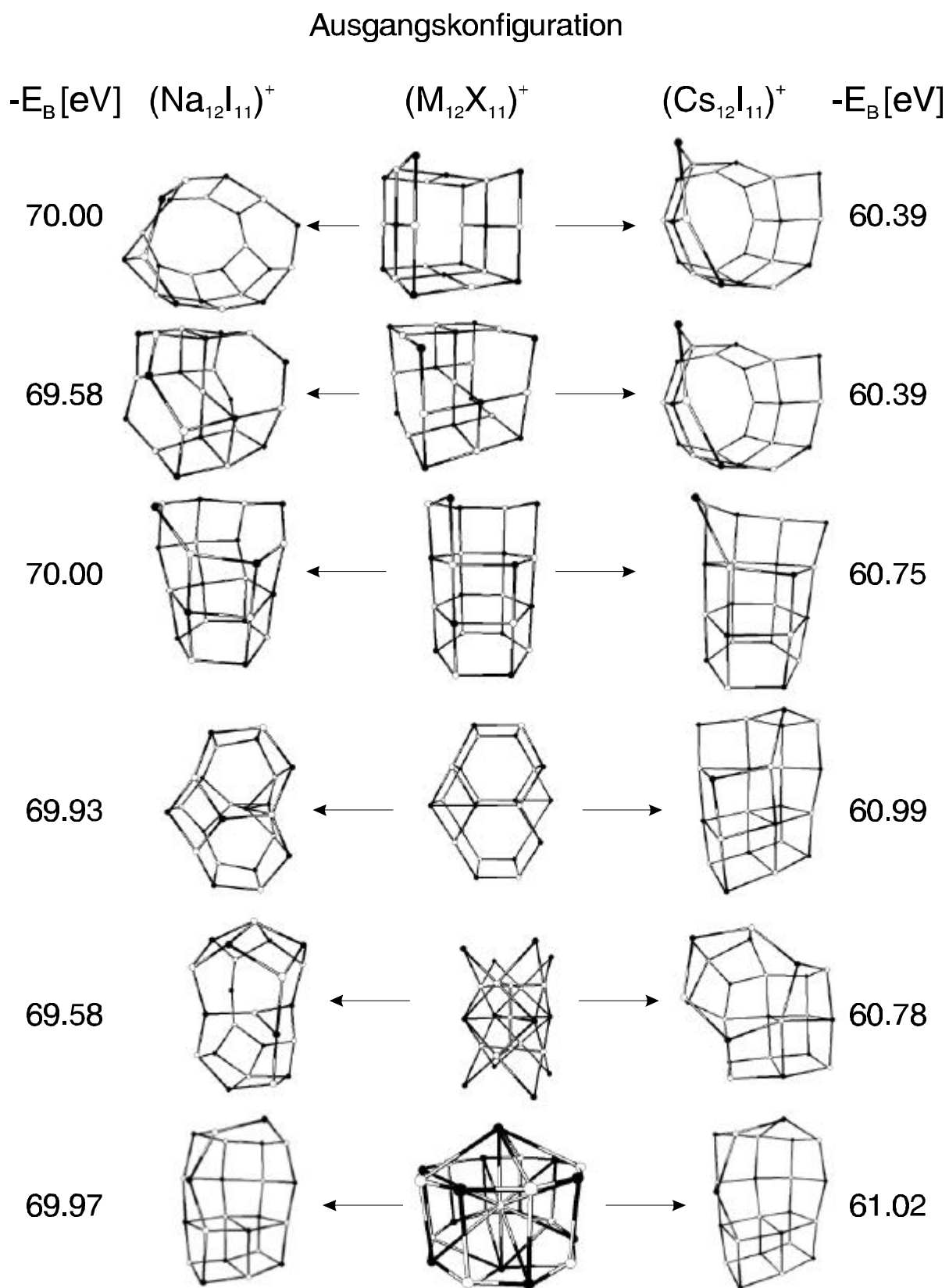


Abb.4.8: Ausgangskonfigurationen für  $(M_{12}X_{11})^+$  mit dazugehörigen Endkonfigurationen und Bindungsenergien für  $(Na_{12}I_{11})^+$  und  $(Cs_{12}I_{11})^+$ .

## 4.2.2 Numerisches Verfahren zur Ermittlung von Stoßwirkungsquerschnitten

Zu den somit gewonnenen Clusterstrukturen müssen nun noch die Querschnitte beim elastischen Stoß mit Helium bestimmt werden. Da dies bei den hier auftretenden Strukturen im allgemeinen nicht exakt möglich ist, erfolgt die Bestimmung über eine numerische Simulation [Zele97] in Anlehnung an [vHel93]. Der genaue Potentialverlauf der Cluster-Edelgas-Wechselwirkung kann im Rahmen der in Kapitel 3.3 gemachten Betrachtungen vernachlässigt werden und durch einen Stoß harter Kugeln angenähert werden. Weiterhin besteht für Geometrien mit nur geringem konkaven Oberflächenanteil die Möglichkeit, das Stoßintegral durch die Summe über alle Projektionsflächen des betrachteten Körpers zu ersetzen [Shva97]. Dazu betrachtet man jedes Atom  $A_i$  im Cluster als eine Kugel mit dem Radius  $r_{He,A_i}$ , die den effektiven Stoßquerschnitt des jeweiligen Atoms mit einem Heliumatom darstellt. Der Cluster wird nun in eine beliebige, zufällig ausgewählte Raumrichtung gedreht. Seine Stoßquerschnittsfläche in dieser Orientierung kann nun mittels

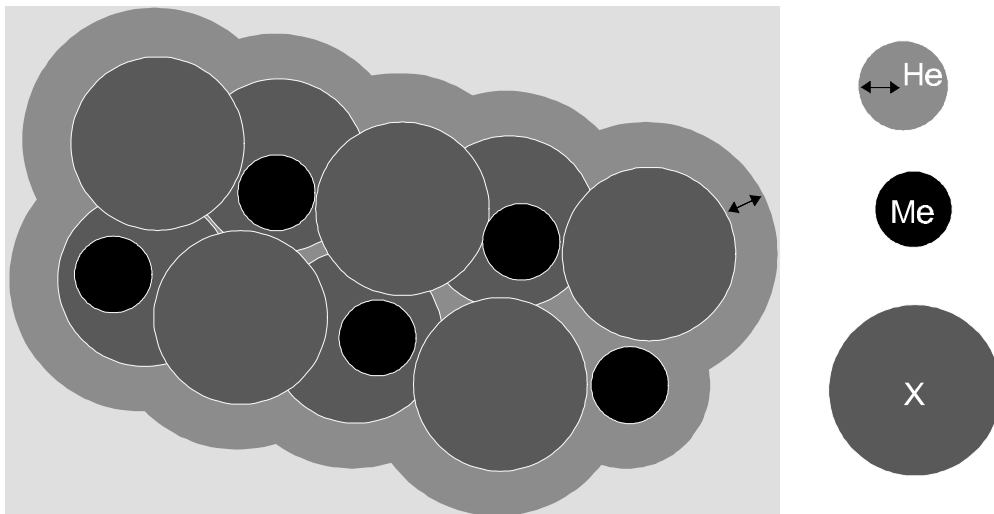


Abb.4.10: Zur eigentlichen Projektionsfläche des Clusters (Me und X) kommt noch der Radius des Heliums hinzu. Um die damit gebildete Gesamtfläche wird das kleinstmögliche Rechteck gelegt.

numerischer Integration bestimmt werden. Bei der hier verwendeten Monte-Carlo-Integration wird zu diesem Zweck um die Projektion des Clusters das kleinstmögliche Rechteck gewählt und für in diesem Rechteck zufällig ausgewählte Punkte überprüft, ob sie innerhalb oder außerhalb der effektiven Stoßfläche liegen. Nach genügend vielen zufällig gewählten Punkten kann man aus dem Verhältnis von Treffern zu Gesamtanzahl der Versuche, bei Kenntnis

der umschließenden Rechteckfläche, die effektive Stoßfläche berechnen [Bevi92]:

$$F_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \mathbf{j}) = \frac{F_{\text{Rechteck}} \cdot n_{\text{Treffer}}}{n_{\text{gesamt}}} . \quad (\text{Gl.48})$$

Der beschriebene Ablauf wird für sehr viele zufällig gewählte Orientierungen  $\theta$  und  $\varphi$  wiederholt, wodurch eine mittlere effektive Stoßfläche gebildet werden kann:

$$\sigma = \bar{F}_{\text{eff}} = \frac{\sum_{j=1}^l F_{\text{eff}}(\theta_j, \varphi_j)}{l} . \quad (\text{Gl.49})$$

Die Reduzierung der zu überprüfenden Fläche auf das kleinste umschließende Rechteck minimiert dabei die mit der jeweiligen Anzahl von Testpunkten verknüpfte Unsicherheit in der Querschnittsflächenbestimmung [Tayl88]. Die Anzahl der notwendigen Orientierungen wird, ebenso wie die Anzahl der für die Monte-Carlo-Integration verwendeten Testpunkte, über vorzugebende Konvergenzschranken bestimmt. Obwohl der verwendete Algorithmus sehr

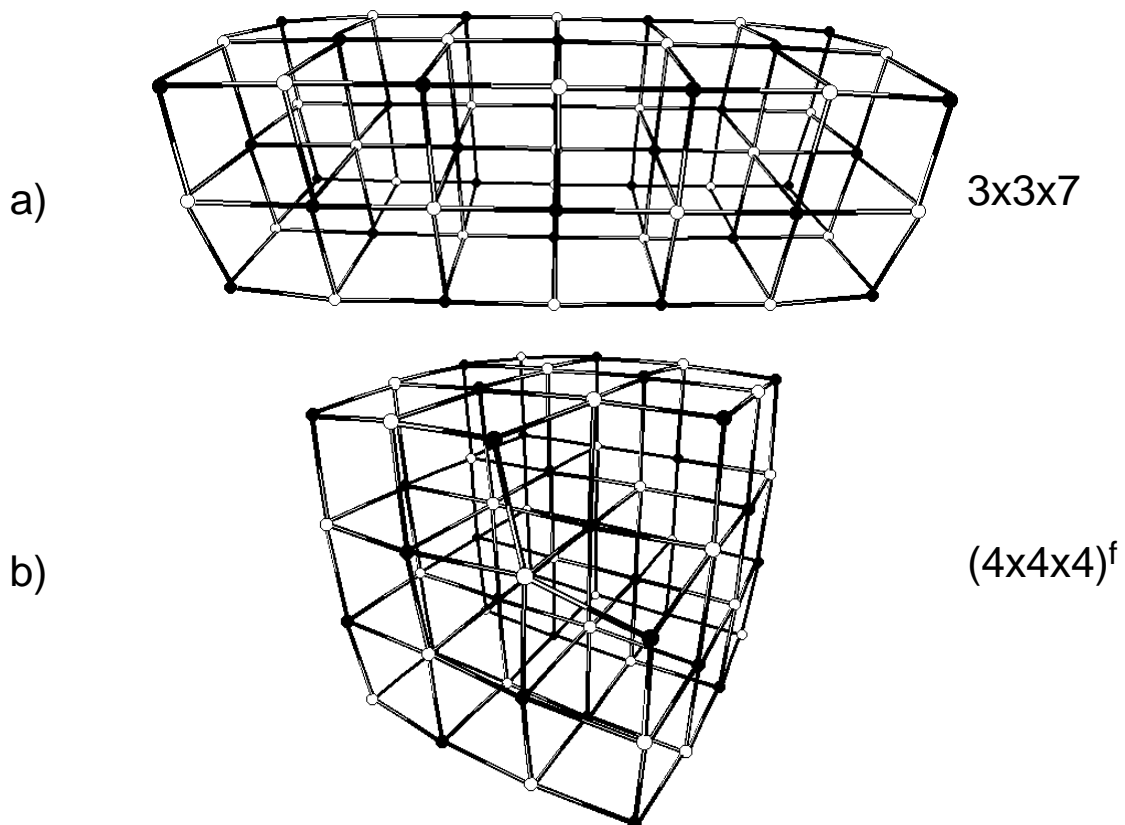


Abb.4.12: Zwei mögliche Strukturen des Clusters  $(\text{Na}_{32}\text{I}_{31})^+$ .

rechenzeitintensiv scheint, werden für alle hier simulierten Geometrien nach wenigen CPU-Minuten auf einer SGI Power Challenge XL die zumeist mit 0.5 % vorgegebene Konvergenzschranken unterschritten. Dazu sind typischerweise mehrere tausend Orientierungen einer Struktur notwendig, deren jeweilige Projektionsfläche mit mehreren tausend Testpunkten ermittelt wird. Die Funktionsfähigkeit des Rechenalgorithmus wurde durch Testberechnungen von Stoßquerschnitten einfacher Gebilde, deren Stoßintegral auch analytisch ermittelt werden kann, überprüft [ZeLe97].

Zur Demonstration des Verfahrens sind in Abb.4.12 zwei mögliche Strukturen von  $(\text{Na}_{32}\text{I}_{31})^+$  dargestellt. Die Bindungsenergien beider Clusterstrukturen liegen für Struktur a) bei  $E_B(a) = -198.9 \text{ eV}$  und für b) bei  $E_B(b) = -198.6 \text{ eV}$  und sind damit energetisch so ähnlich, daß im Rahmen der für die Berechnung der Bindungsenergie gemachten Näherungen keine der beiden Strukturen ausgeschlossen werden kann. Bei der Bestimmung des gemittelten Stoßquerschnittes erhält man  $\sigma(a) = 365.0 \pm 3.7 \text{ \AA}$  und  $\sigma(b) = 345.2 \pm 3.5 \text{ \AA}$ . Dies stellt einen Unterschied von ca. 6 % dar. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, ist ein solcher Unterschied im Stoßwirkungsquerschnitt mit dem verwendeten Aufbau auflösbar.

## 5. Experimenteller Aufbau

Zur Messung von Ionenmobilitäten ist prinzipiell eine Ionenquelle, eine Gaszelle und eine Detektionseinrichtung notwendig. Bei Ionenmobilitätsmessungen an Clustern ist weiterhin eine Massenseparation unerlässlich, da bei allen gängigen Clusterproduktionstechniken eine Clustergrößenverteilung erzeugt wird. Zumeist wird daher mit Hilfe eines Massenseparators nur eine Clustergröße für den gepulsten Einschub in die Gaszelle ausgewählt. Die Laufzeit dieser Clustergröße durch die Gaszelle wird am Austritt wiederum mit Hilfe eines zeitlich aufgelöst arbeitenden Massenspektrometers ermittelt. Durch die zweite Massenanalyse lassen sich in einem solchen Aufbau fragmentationsbedingte Verfälschungen der Mobilitätsdaten ausschließen bzw. gezielt untersuchen. Wie in Anhang 9.1 beschrieben, ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen und den verwendeten Einschubenergien nicht mit stoßinduzierten Fragmentationen zu rechnen. Daher konnte ein Aufbau mit nur einer Massenanalyse gewählt werden, wobei diese erst nach der Mobilitätsmessung stattfindet. Es werden also alle erzeugten Clustergrößen zusammen in die Driftzelle eingeschossen. Eine detaillierte Beschreibung des Meßablaufes mit einer Erläuterung der Meßdatenauswertung findet sich in Kapitel 6. Die Verwendung eines Flugzeitmassenspektrometers zur Clustermassenbestimmung ermöglicht Mobilitätsmessungen von sehr schweren Clustern. In Experimenten mit Quadrupolmassenspektrometern [Jarr91a] oder doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometern [Kemp90] sind zumeist nur Massenbereiche bis zu  $m_{max} \approx 4000$  amu zugänglich, wohingegen in dieser Arbeit Cluster bis zu einer Masse von  $m_C \approx 8000$  amu untersucht wurden.

### 5.1 Clusterquelle

Da im Mittelpunkt dieser Arbeit die Untersuchung der Strukturen von Metallhalogenidclustern steht und bereits langjährige Erfahrungen bei der Erzeugung dieser Cluster mit Hilfe der Edelgasaggregationstechnik bestanden, wurde dieser Quellentyp ausgewählt. Mit der ursprünglichen Realisierung dieser Quelle [Satt80] konnten jedoch keine für die hier vorgestellten Messungen ausreichenden Intensitäten über längere Zeiträume erzielt werden. Daher wurde aufbauend auf die Erfahrungen mit der alten Quelle eine neue Version aufgebaut [Stre94].

Das Prinzip der Edelgasaggregation beruht darin, daß die Substanz, aus der Cluster gebildet werden sollen, verdampft wird, der entstehende Dampf in einer Edelgasatmosphäre (hier Helium) unterkühlt und somit übersättigt wird. In

diesem übersättigten Dampf bilden sich spontan Cluster, wobei die freiwerdende Bindungsenergie ständig durch das umgebende kalte Edelgas abgeführt wird. Durch den gleichzeitig vorhandenen Gasstrom in der Aggregationskammer hin zur Düse werden die entstehenden Aggregate aus dem Wachstumsbereich herausbefördert, wodurch ein übermäßiges Anwachsen der Cluster verhindert wird. Um nun die Länge der Wachstumsphase und somit die mittlere Clustergröße frei wählen zu können, wurde die Quelle so konstruiert, daß der

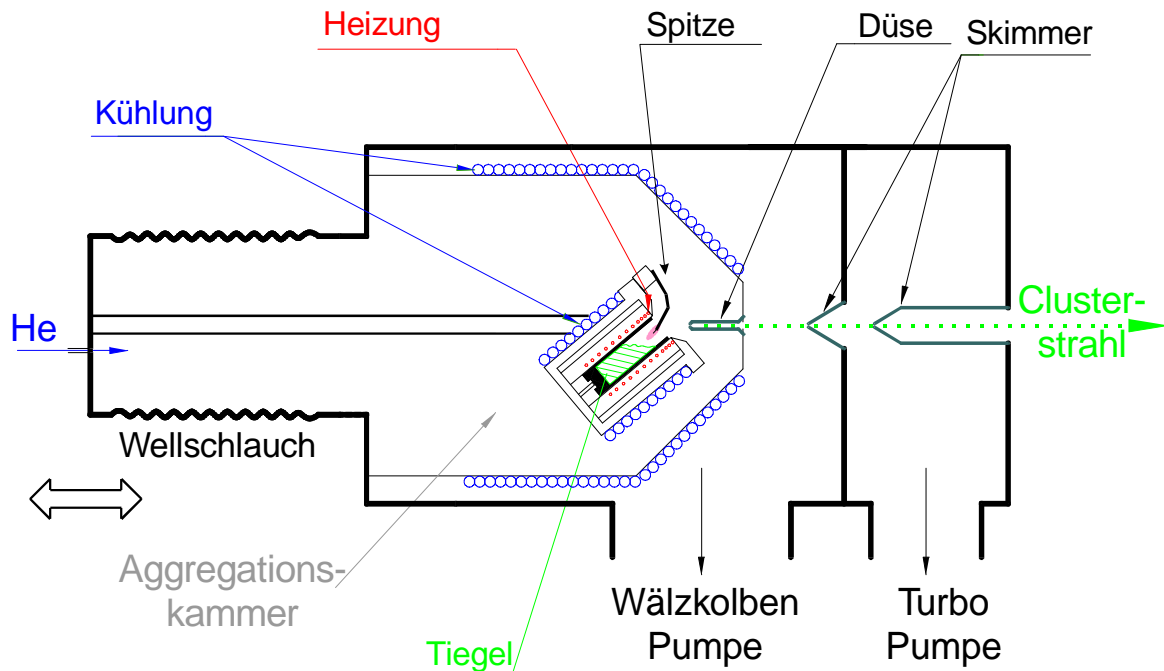


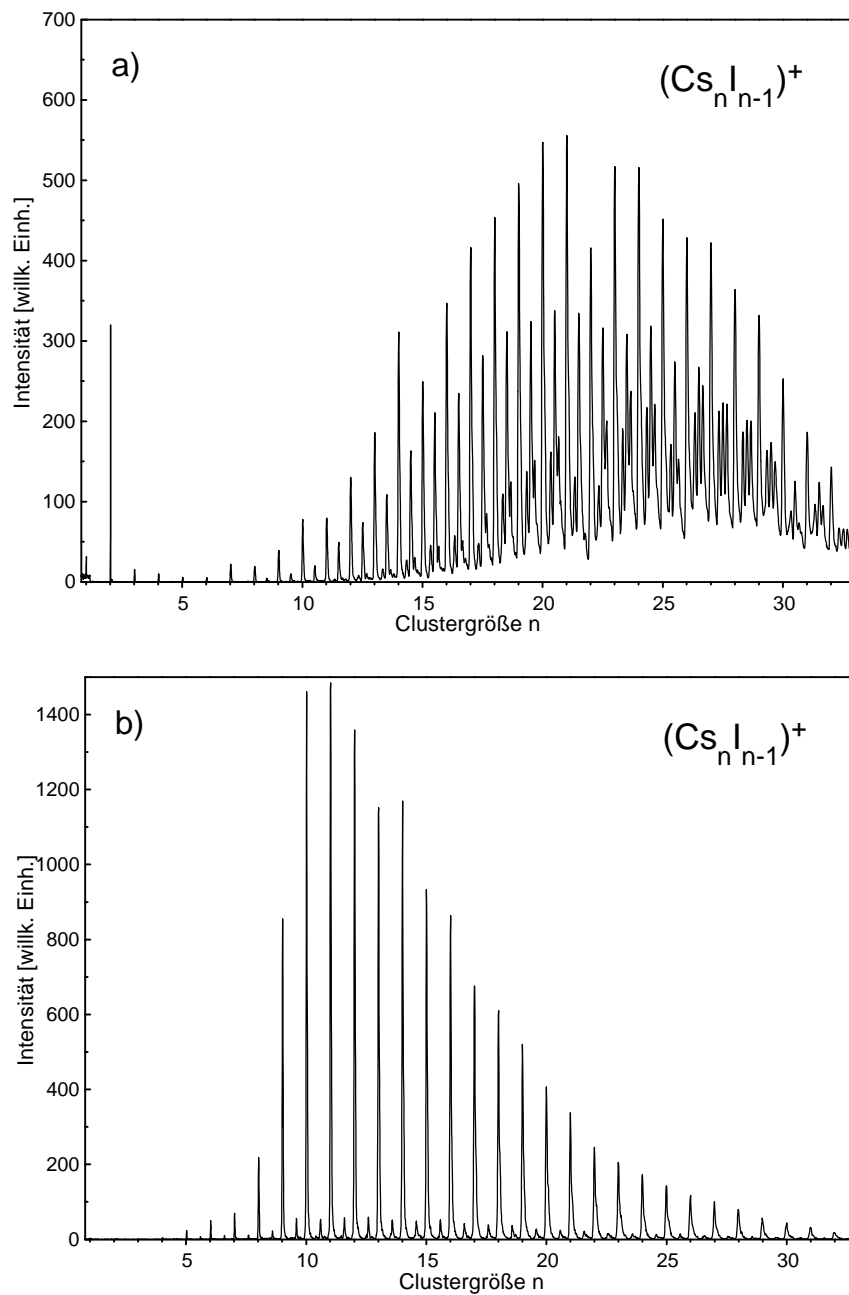
Abb.5.2: Seitliche Schnittdarstellung der Clusterquelle mit erster und zweiter differentieller Pumpstufe.

Abstand zwischen der Oberfläche der verdampfenden Substanz und dem Austrittspunkt aus dem Aggregationsbereich während des Experiments optimiert werden kann.

Der Aufbau der Quelle ist in Abb.5.2 dargestellt. Das Edelgas gelangt von links in den Aggregationsraum. Darin befindet sich, thermisch isoliert aufgehängt, die Aufnahme des Tiegels. Der widerstandsbeheizte Ofentiegel ist mit einer Strahlungsabschirmung und einer Flüssigkeitskühlung umgeben. Die Temperatur des Tiegels wird an seinem Boden über ein Ni/CrNi-Thermoelement überwacht und mit Hilfe eines PID-Reglers konstant gehalten. Zur Erzielung von Clusterintensitäten, wie sie für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen notwendig waren, wurde typischerweise eine Ofentemperatur gewählt, bei der die jeweilige Substanz einen Dampfdruck von ca. 1 mbar besitzt. Als Heliumdruck ist unter diesen Bedingungen etwa  $p_{\text{He}} = 10$  mbar notwendig. Um die nachfolgenden Experimente an den Clustern unter Hochvakuumbedingungen

durchführen zu können sind dem Aggregationsbereich zwei differentielle Pumpstufen nachgeschaltet. In der ersten differentiellen Pumpstufe wird mit Hilfe einer Kombination aus einer Wälzkolbenpumpe ( $490 \text{ m}^3/\text{h}$ ) und einer zweistufigen mechanischen Vorpumpe ( $60 \text{ m}^3/\text{h}$ ) ein Restdruck von ca.  $10^{-1}$  mbar erreicht. Eine Turbomolekularpumpe ( $210 \text{ l/s}$ ) evakuiert in Verbindung mit einer Vorpumpe ( $30 \text{ m}^3/\text{h}$ ) die zweite differentielle Pumpstufe auf ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar. Die Austrittsöffnung aus dem Aggregationsbereich in die erste differentielle Pumpstufe ist in Form eines länglichen Kanals ausgeführt, wodurch die austretenden Cluster eine Vorzugsrichtung erhalten. Die Übergänge zwischen erster und zweiter Pumpstufe sowie zwischen zweiter Pumpstufe und Hauptkammer sind durch Skimmer mit Öffnungen von 2 bzw. 2.5 mm realisiert. Neben der Überwachung der Clusterintensität mit Hilfe des Massenspektrometers mißt zusätzlich ein in der Hauptkammer angebrachter Schwingquarz die Rate der Teilchen, die sich auf einem Meßkopf niederschlagen. Es muß davon ausgegangen werden, daß die dort ermittelten Werte im wesentlichen auf sehr große Mikrokristalle zurückzuführen sind. Trotzdem kann dadurch während der Messung erkannt werden, ob eine Unregelmäßigkeit in der Quellenfunktion auftritt. Insbesondere bei sehr hoch gewählten Clusterintensitäten muß nach einem Betrieb von ca. 3 Stunden eine Reinigung der Skimmer vorgenommen werden, da sonst deren Öffnungen durch aufwachsendes Material verstopfen. Um die Reinigung der Skimmer ohne Dejustage der Strahlgeometrie vornehmen zu können, sind die einzelnen Komponenten der Quelle (Aggregationskammer, erste differentielle Pumpstufe, zweite differentielle Pumpstufe) auf spielfreien Linearschlitten montiert.

Neben der bisher beschriebenen Erzeugung von neutralen Clustern, die eine nachfolgende Ionisation, z.B. mit der in Kapitel 5.2 beschriebenen Elektronenkanone, erfordert, wurde die Quelle so erweitert, daß direkt im Aggregationsraum Ionen erzeugt werden können. Zu diesem Zweck wurde, wie in Abb.5.2 gezeigt, eine Tantalspitze, die auf ein elektrisches Potential von ca.  $-200 \text{ V}$  gesetzt wurde, in der Mündung des Ofentiegels plaziert. An dieser Spitze entzündet sich im umgebenden Helium eine Glimmentladung, die zur Produktion geladener Cluster führt.



*Abb.5.4: Massenspektren von Cäsiumiodidclusterionen.*

*a) Ionisation durch Elektronenstoß mit  $E_i = 150 \text{ eV}$ .*

*b) Ionen direkt aus der Clusterquelle mit Entladung  $U_{\text{Tip}} = 200 \text{ V}$ .*

In Abb.5.4 ist der Vergleich zweier Flugzeitmassenspektren dargestellt, wobei es sich in Abb.5.4a um neutral erzeugte und dann mittels Elektronenstoß ionisierte Cluster handelt. Durch die hohe kinetische Energie ( $E_i = 150 \text{ eV}$ ) der zur Ionisation verwendeten Elektronen erscheinen zwischen den ganzzahligen  $n$ -Werten Massenlinien sowohl von doppelt als auch von dreifach geladenen

Clusterionen. Weiterhin fällt auf, daß größenabhängige Schwankungen in der Intensität vorliegen. Dabei tritt die Clustergröße  $(\text{Cs}_{14}\text{I}_{13})^+$  mit einer, gegenüber der benachbarten Clustergrößen, erhöhten Intensität auf, wohingegen für  $(\text{Cs}_{22}\text{I}_{21})^+$  ein Intensitätseinbruch beobachtet wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Cluster direkt nach der Elektronenstoßionisation aufgrund der vorhandenen Überschußenergie Fragmentationsprozesse durchlaufen, die zu einer Anreicherung der Clustergrößen mit erhöhter Bindungsenergie führen.

Das Massenspektrum in Abb.5.4b zeigt Cluster, die direkt in der Quelle durch die oben beschriebene Entladung ionisiert wurden. Es werden bei den hier gewählten Parametern Cluster im Bereich von  $5 \leq n \leq 30$  nachgewiesen. Das Spektrum zeigt im Gegensatz zu Abb.5.4a keinerlei mehrfach geladene Clusterionen. Die Massenlinien, die sich zwischen den Hauptlinien finden, sind auf Clusterionen mit einer Verunreinigung durch ein einzelnes Tantalatom, das von der Entladungsspitze stammen muß, zurückzuführen. Da für den im Folgenden betrachteten Größenbereich diese Massenlinien eindeutig von denen reiner Cäsiumiodidclusterionen getrennt werden können, ist eine Beeinflussung der Mobilitätsmessung durch diese Verunreinigungen auszuschließen.

Somit stehen zwei völlig unterschiedliche Entstehungsprozesse für die Clustererzeugung zur Verfügung. Die direkt im Aggregationsraum ionisierten Cluster wachsen bereits als Ionen im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Helium. Diese Ionen besitzen daher während des gesamten Wachstumsprozesses und nach dem Verlassen der Quelle eine innere Energie, die in guter Näherung durch die Temperatur des Heliums ( $T_{\text{He}} = 290 \text{ K}$ ) beschrieben ist [Rein93]. Für die neutral gewachsenen und anschließend mittels Elektronenstoß ionisierten Cluster ist dies nicht der Fall. Zunächst liegt der neutrale Cluster bei einer Temperatur vor, die der Temperatur Heliums im Aggregationsraum entspricht. Da das Ionisationspotential der Cluster wesentlich kleiner ist, als die vom ionisierenden Elektron eingebrachte Energie, verbleibt bei der Elektronenstoßionisation ein angeregtes Ion. Da für die betrachteten Metallhalogenide diese elektronische Überschußenergie in Vibrationsenergie umgewandelt wird, dissoziiert das Ion nach dem Elektronenstoß über einen statistischen Prozeß [Jerg95]. Dieser Prozeß wird solange andauern, bis die im Clusterion verbleibende Energie so klein ist, daß die Wahrscheinlichkeit für einen weiteren Fragmentationsschritt klein wird. Im Gegensatz zu den in der Clusterquelle erzeugten Ionen entscheidet bei den elektronenstoßionisierten Clustern also das Fragmentationsverhalten, welche Strukturen entstehen.

## 5.2 Elektronenkanone

Sofern nicht die oben beschriebene Entladung in der Quelle zur Erzeugung geladener Cluster verwendet wird, besteht die Möglichkeit, eine Elektronenkanone zur Elektronenstoßionisation einzusetzen. Diese befindet sich vor dem Eintritt in den im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Quadrupolumlenker. Zur Verwendung kommt hierbei eine Elektronenquelle des Typs NEK-300-1 der Firma Staib Instrumente. Diese Quelle besitzt einen etwa  $1 \text{ mm}^2$  großen, indirekt beheizten Bariumoxydemitter und erreicht damit Elektronenemissionen von über  $1.5 \text{ mA}$  bei  $150 \text{ eV}$  Elektronenenergie. Weiterhin besitzt die Quelle zwei fokussierende Elemente und zwei Ablenkplattenpaare, womit eine Optimierung des Elektronenstrahls zugunsten hoher Ionenausbeute ermöglicht wird. Der Ionisationsbereich selbst ist nahezu feldfrei realisiert, womit eine Verschmierung der kinetischen Energie der Elektronen vermieden wird ( $\Delta E_{kin} \approx 0.25 \text{ eV}$ ).

## 5.3 Quadrupolumlenker

Bei beiden oben beschriebenen Ionisationsprozessen verbleibt ein großer Anteil neutraler Cluster und Mikrokristalle im Molekularstrahl. Da es sich hierbei um makroskopische Mengen handelt, besteht die Gefahr einer Bedampfung der strahlführenden Elemente und insbesondere der Eintrittsöffnung der Driftzelle. Daher werden mit Hilfe eines statischen Vierpolumlenkers nach Zeman [Zema77] die positiv geladenen Clusterionen für die nachfolgenden Experimente aus der Neutralstrahlachse herausgeleitet. Die jeweils gegenüberliegenden Pole werden auf gleiches Potential gelegt; ein Paar auf eine positive Spannung  $U_{Uml}^+$ , das andere Paar auf eine negative Spannung  $U_{Uml}^-$  vom gleichen Betrag. Bei geeigneter Wahl dieser Spannungen werden die zuvor auf eine kinetische Energie von typischerweise  $E_{Ion} = 300 \text{ eV}$  beschleunigten Ionen, wie in Abb.5.10 gezeigt, um  $90^\circ$  entlang einer Elektrode umgelenkt. Eine genaue Beschreibung des Feldverlaufes im hier verwendeten Umlenker und eine Diskussion der daraus resultierenden Ionentrajektorien findet sich bei U. Frenzel [Fren91].

## 5.4 Abbremsenheit und Pulsung

Nach dem Austritt aus dem Quadrupolumlenker wird der Ionenstrahl mit Hilfe einer Einzellinse auf die Eintrittsöffnung der Driftzelle fokussiert. Wie in Abb.5.6 schematisch dargestellt, befindet sich im Anschluß an das dritte Element der Linse die Pulseinrichtung [Beck95]. Diese ist so realisiert, daß

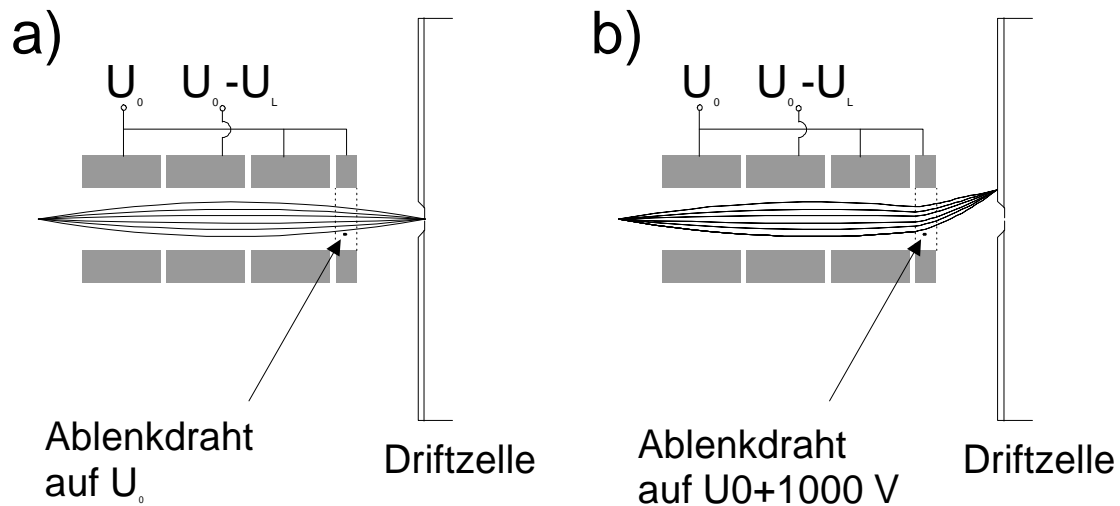


Abb.5.6: Schematische Darstellung der Ionenpulsung vor der Driftzelle. Nur wenn der Bereich um den Ablenkdraht feldfrei ist (a) können die Ionen in die Zelle eintreten.

zwischen zwei Netzen ein Draht ( $\varnothing = 0.1 \text{ mm}$ ) gespannt ist. Nur wenn dieser Draht auf das gleiche Potential wie die Netze und das umgebende Hüllrohr gelegt wird können die Ionen diesen Bereich ungestört durchqueren (Abb.5.6a). Durch Anlegen einer ausreichend hohen Spannung ( $\Delta U_{\text{Draht}} = 1000 \text{ V}$ ) werden die Ionen so stark aus ihrer Bahn gelenkt, daß keine Ionen mehr in die Driftzelle eintreten können (Abb.5.6b). Auch für schwere Clusterionen ( $m_{\text{Cluster}} \approx 10000 \text{ amu}$ ) ist die Funktionsfähigkeit dieser Pulseinrichtung gewährleistet. Durch schnelles Schalten der Hochspannung am Draht können somit Ionenpakete von definierter Länge in die Driftzelle eingeschossen werden. Zwischen dem Austritt aus der Pulseinheit und dem Eintritt in die Driftzelle werden die Ionen noch durch ein elektrisches Feld auf eine Energie von  $E_{\text{in}} \approx 20 \text{ eV}$  abgebremst. Die exakte kinetische Energie der Ionen beim Eintritt in die Zelle ist jedoch als kleiner anzunehmen, da der aus der Driftzelle austretende Gasstrom die Teilchen zusätzlich abbremst. Dieser Effekt ist auch von Kemper et al. [Kemp90] in einer ähnlichen Anordnung beobachtet worden. Wie in Anhang 9.1 gezeigt wird, kann davon ausgegangen werden, daß die verbleibende kinetische Energie der Ionen bei den hier betrachteten Systemen nicht ausreicht, um stoßinduzierte Fragmentationen auszulösen.

## 5.5 Driftzelle

Für die geometrische Dimensionierung der Stoßzelle sind im wesentlichen vier Zusammenhänge zu berücksichtigen:

- Um die Geschwindigkeit der in die Zelle einlaufenden Ionen auf kurzer Strecke durch Stoßprozesse in den Bereich thermischer Geschwindigkeiten absenken zu können, ist eine ausreichende Teilchenzahldichte des Stoßgases notwendig.
- Der aus der Zelle austretende Stoßgasstrom darf den Hintergrunddruck des restlichen Experiments nicht wesentlich erhöhen. Aus einem maximal zulässigen Hintergrunddruck ergibt sich, unter Vorgabe von Stoßgasdruck und vorhandener Pumpleistung, der maximal zulässige Durchmesser der Ein- und Austrittsöffnungen der Zelle.
- Die Anzahl der geforderten Stöße zwischen Ion und umgebendem Gas ( $n_{\text{Stoß}} \approx 10000$ ) bestimmt die Länge der Zelle bei vorgegebenem Stoßgasdruck

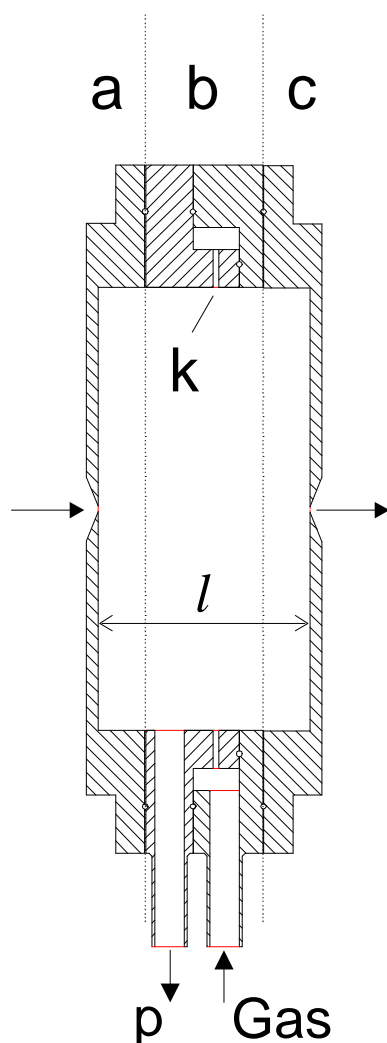


Abb.5.8: Schnittzeichnung der Driftzelle. Die Ionenstrahlrichtung ist durch Pfeile gekennzeichnet. Die Zelle ist aus drei Teilen a, b, c zusammengesetzt. An der Unterseite befindet sich die Gaszufuhr, die das Stoßgas über radiale Kanäle (k) in die Zelle einbringt. Außerdem ist der Anschluß zur Druckmessung (p) eingezeichnet.

- Bei der hier realisierten Konstruktion wird der elektrische Potentialverlauf lediglich durch plane Abschlußplatten erzeugt. Um bei gegebener Länge für den zentralen Bereich der Zelle ein ausreichend homogenes Feld zu erhalten, muß der Durchmesser der Zelle groß genug gewählt werden.

Die auf diesen Überlegungen basierenden Berechnungen der experimentellen Eckdaten finden sich in [Petr95]. Abb.5.8 zeigt die verwendete Driftzelle in einer Schnittzeichnung. Die beiden Abschlußplatten (a, c) sind isoliert mit dem Mittelteil (b) verbunden. Sie stehen zudem in drei verschiedenen Tiefen zur Verfügung, wodurch eine Variation der Zellenlänge ( $l$ ) zwischen 26 mm und 46 mm möglich ist. Die Zuführung des Stoßgases in die Zelle erfolgt über 16 gleichmäßig verteilte radiale Kanäle (k), womit symmetrische Strömungsverhältnisse in dem für die Cluster relevanten zentralen Bereich der Zelle erreicht werden. Weiterhin besitzt die Driftzelle einen Anschlußflansch (p) für eine Druckmeßeinrichtung. Zur Messung des Stoßgasdruckes kommt ein Gerät zum Einsatz, daß sowohl mit einem Pirani- als auch mit einem Piezo-Meßumformer ausgestattet ist (Fa. Thyracont, VD 7).

## 5.6 Massenspektrometer

Die aus der Driftzelle austretenden Ionen gelangen mit dem ausströmenden Heliumstrahl in den Startbereich des Flugzeitmassenspektrometers (Time-of-Flight, ToF-MS). Solange kein Beschleunigungsfeld an den ersten Platten (I und II in Abb.5.10) anliegt, werden die Ionen an einem schwachen elektrischen Feld reflektiert und verlassen somit wieder den Startbereich. Durch schnelles Pulsen der ersten beiden Platten auf  $U_I = 2500$  V und  $U_{II} = 2000$  V werden die Ionen, die sich zum entsprechenden Zeitpunkt zwischen diesen Platten befinden, ins ToF beschleunigt. Teilchen unterschiedlicher Masse werden dabei gemäß

$$v \propto \sqrt{\frac{z \cdot e}{m}} \quad (Gl.50)$$

auf unterschiedliche Geschwindigkeiten beschleunigt. Um die Abhängigkeit der gemessenen Flugzeiten vom Startort des Teilchens zu kompensieren, ist im hier verwendeten Aufbau ein elektrostatischer Reflektor nach Mamyrin [Mamy73] vorhanden. Dabei wird ausgenutzt, daß die Ionen, die aufgrund der Lage ihres Startortes einen längeren Gesamtweg zurückzulegen haben, auch einen längeren Weg im Beschleunigungsfeld zurücklegen und somit eine höhere kinetische

Energie erhalten. Im Reflektron findet nun in einem ersten Feld eine starke Abbremsung der Ionen, und anschließend in einem schwächeren Feld die eigentliche Reflexion statt. Wie weit ein Ion in das Reflexionsfeld eindringt und wie lange es sich darin aufhält, hängt von seiner kinetischen Energie ab. Bei geeigneter Wahl der einzelnen Felder kann erreicht werden, daß Ionen mit unterschiedlichem Startort zur gleichen Zeit am Detektor ankommen. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Reflektrons findet sich in [Leis86].

Am Ende der Flugstrecke, die eine Gesamtlänge von 2.80 m besitzt, werden die Cluster mit Hilfe einer Mikrokanalplatte (Micro Channel Plate, MCP) detektiert. Um einen möglichst effizienten Nachweis zu erreichen, werden die Ionen direkt vor dem Detektor noch einmal um 7 keV beschleunigt [Zimm94]. Die verstärkten und aufbereiteten Signale werden an einen Zeit-Digital-Konverter (Time to Digital Converter) weitergegeben. Der TDC besitzt bis zu 32768 Kanäle, denen jeweils ein kurzes Zeitintervall ( $\Delta t_{\min} = 20 \text{ ns}$ ) zugeordnet ist. Der Start des TDC erfolgt jeweils zeitgleich mit dem Schaltsignal der Beschleunigungsplatten. Trifft ein Ionensignal am TDC ein, so wird der Wert des Kanals, der dieser Flugzeit entspricht, um eins erhöht. Der Speicherinhalt des TDC kann zur Überwachung und Auswertung des Experiments in einen Personal Computer übertragen werden.

## 5.7 Steuerung des Experiments

Die zeitliche Abfolge der einzelnen Pulse wird von einem Pulsverzögerungsgerät (Stanford Research, DG 535) gesteuert. Zuerst wird für eine Dauer von typischerweise 10-15  $\mu\text{s}$  die Ablenkeinheit vor der Driftzelle (siehe Abb.5.6) feldfrei geschaltet, so daß Ionen in die Driftzelle eintreten können. Nach einer Verzögerungszeit  $\Delta t$  wird der Beschleunigungspuls des Massenspektrometers ausgelöst. Hierzu gleichzeitig wird der TDC gestartet. Sobald dieser alle seine Kanäle abgearbeitet hat, liefert er dem Pulsverzögerungsgerät das Signal für den nächsten Zyklusstart. Die Wartezeit zwischen dem Eintrittspuls in die Driftzelle und dem Beschleunigungspuls des ToFs wird jeweils nach einer vorgegebenen Anzahl von Ionenpulsen (typischerweise 10000 Pulse) in vorgegebenen Schritten variiert. Die Ermittlung der Driftgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen aus diesem Meßablauf wird im anschließenden Kapitel anhand eines Beispiels erläutert.

Die Anzahl der durchzuführenden Schritte, die Zahl der Ionenpulse und der Bereich in dem sich die Verzögerungszeiten bewegen sollen werden in einem Meßprogramm auf einem Personalcomputer vorgegeben. Dieser PC steuert dann während der Messung das Pulsverzögerungsgerät und den TDC.

Weiterhin werden auf den PC die aus dem TDC unter den jeweiligen Parametern ausgelesenen Massenspektren übertragen.

## 5.8 Gesamtaufbau

In Abb.5.10 ist die Kombination der oben beschriebenen Komponenten zum gesamten Experiment dargestellt. Die Zeichnung zeigt eine Draufsicht des Aufbaus der sich nach außen in die drei Bereiche gliedert: Clusterquelle, Hauptkammer und Flugrohr. Die Gesamtlänge der Apparatur (Länge der Hauptkammer + Flugrohr) beträgt 2.30 m, die Gesamtbreite (Breite der Hauptkammer + Clusterquelle) mißt 1.20 m. Die Hauptkammer, in der die Gaslast des aus der Driftzelle austretenden Heliums anfällt, wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (2200 l/s) in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe (60 m<sup>3</sup>/h) evakuiert. Auch für das Flugrohr kommt die Kombination einer Turbomolekularpumpe (510 l/s) mit einer Drehschieberpumpe (30 m<sup>3</sup>/h) zum Einsatz.

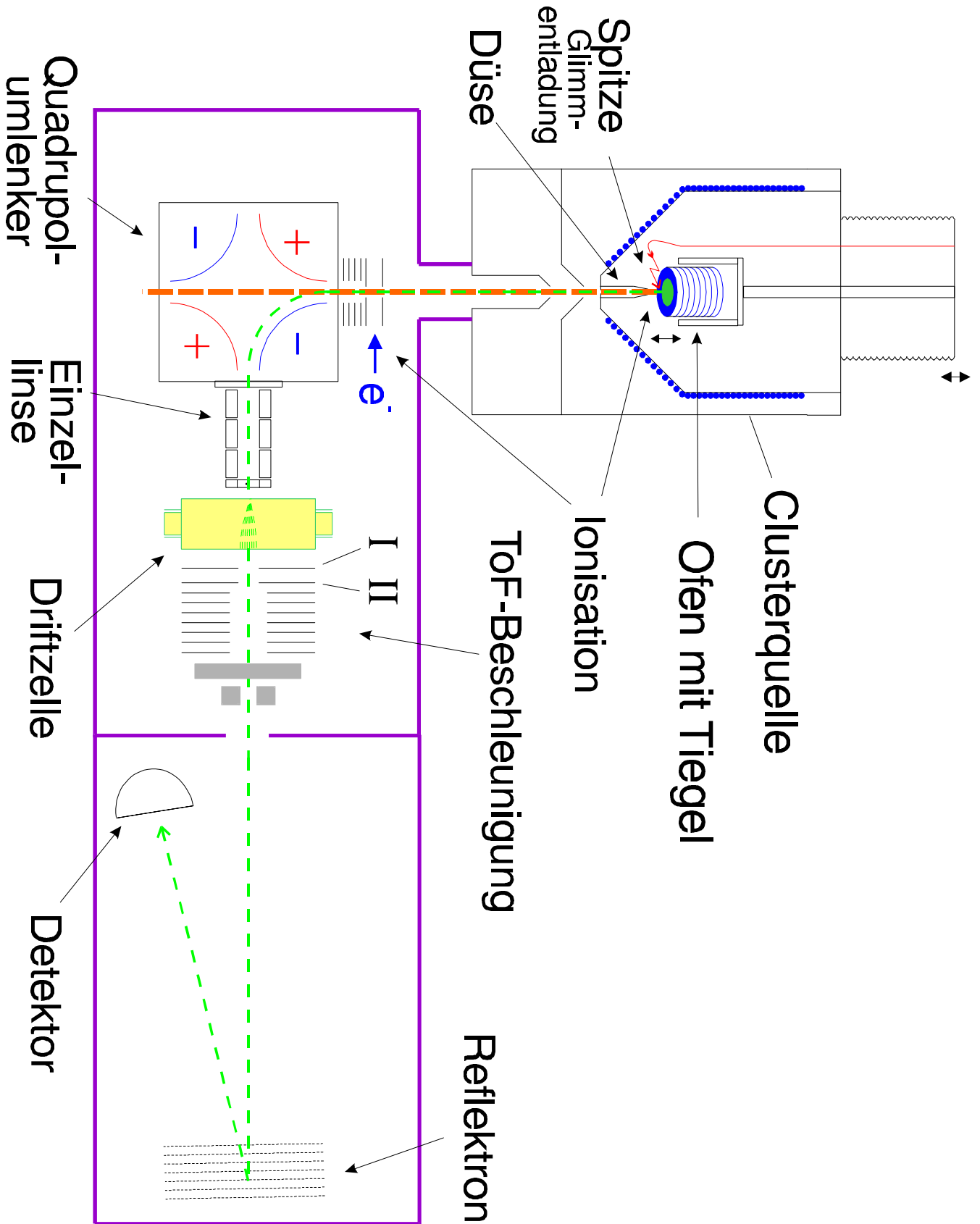


Abb.5.10: Schematische Darstellung des gesamten Aufbaus.

## 6. Experimentelle Ermittlung von Ionenmobilitäten

Die Funktionsfähigkeit des beschriebenen Meßaufbaus wird im Folgenden anhand einer Messung zur Mobilitätsbestimmung von Indiumclusterionen gezeigt. Es wurde ein metallisches System gewählt, da hierbei die Vorhersage der Wirkungsquerschnitte über die in Kapitel 4.1 angestellten Überlegungen analytisch möglich ist.

Zur Erzeugung von Indiumclustern wurde als Ausgangssubstanz Indium der Reinheitsstufe 99.99% (Fa. Aldrich) in einem Graphittiegel auf eine Temperatur von  $T_{oven} = 1250$  K erhitzt. Die Ionisation der Cluster erfolgt im hier gezeigten Fall direkt mit Hilfe der Glimmentladung im Aggregationsraum (siehe 5.1). Zur Charakterisierung der erhaltenen Clustergrößenverteilung können mit dem vorliegenden Aufbau gewöhnliche Massenspektren aufgenommen werden, indem keine Pulsung der Ionen vor dem Eintritt in die Driftzelle vorgenommen wird. In Abb.6.2 ist ein auf diese Weise erhaltenes Massenspektrum von Indiumclustern gezeigt. Abgesehen von einer leichten Modulation in der Einhüllenden der gemessenen Intensitäten, erhält man ein sehr glattes Massenspektrum ohne ausgezeichnete Maxima oder Minima. Dies ist typisch für Massenspektren nach direkter Ionisation mittels Glimmentladung, da in diesem Fall keine Fragmentationsprozesse stattfinden und somit auch keine Anreicherungen von energetisch bevorzugten Clustergrößen möglich sind.

Im erhaltenen Massenspektrum findet man für einige Clustergrößen in

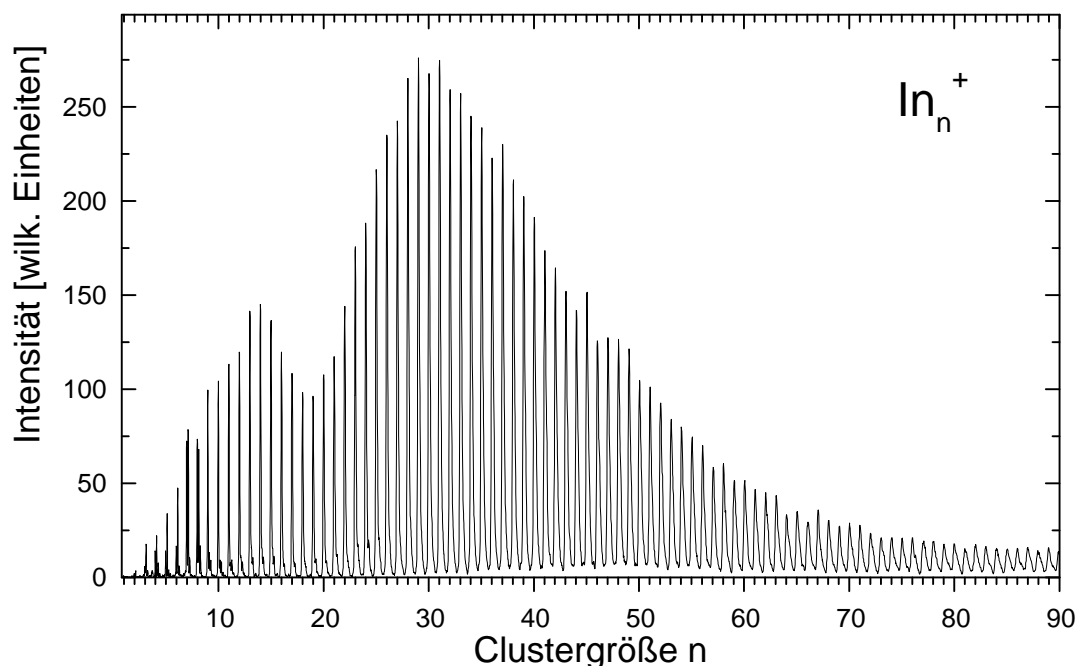


Abb.6.2: Massenspektrum von Indiumclusterionen.

( $T_{oven} = 1250$  K,  $p_{He} = 6.1$  mbar,  $T_{He} = 290$  K,  $U_{Tip} = 170$  V)

Übereinstimmung mit A. Selinger [Seli90] zusätzlich zu den Massenlinien der reinen Indiumcluster benachbarte Massen. Im vorliegenden Fall werden diese Cluster aufgrund ihrer Massendifferenz als  $(In_nO_x)^+$ , mit  $x = 1, 2$  gedeutet. Für sehr kleine Cluster ( $n \leq 7$ ) ist die Intensität der Ionen mit Sauerstoffanlagerung, wie in Abb.6.4 gezeigt, sogar deutlich größer als die der reinen Indiumcluster.

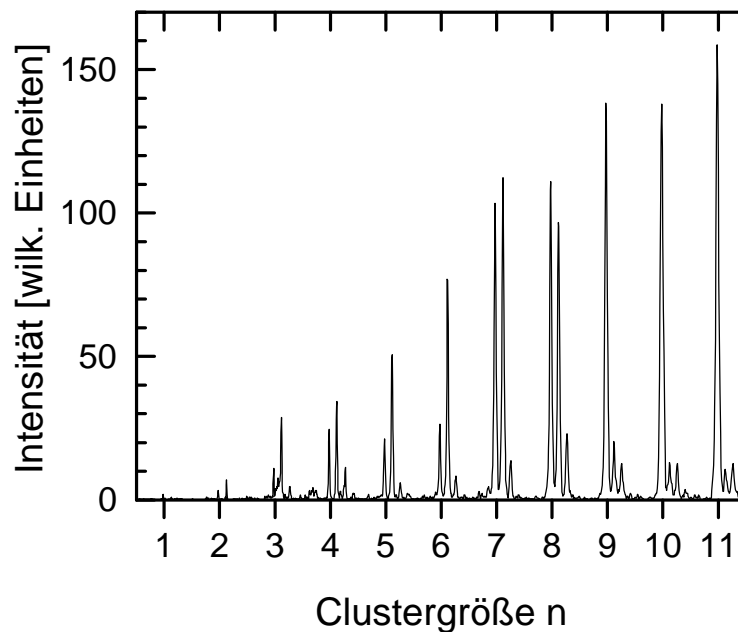


Abb.6.4: Ausschnitt des in Abb.6.2 gezeigten Massenspektrums. Erst ab der Clustergröße  $n \gg 8$  ist die Intensität der reinen Indiumcluster größer als die der  $(In_nO_x)^+$ -Ionen.

## 6.1 Meßdatenauswertung

Zur Bestimmung der Ionenmobilitäten werden Massenspektren zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten  $\Delta t$  zwischen Ioneneintrittspuls und ToF Startpuls aufgenommen. Typischerweise wird  $\Delta t$  im Bereich von 20-300  $\mu s$  in Schrittweiten von 5  $\mu s$  variiert. Zur Veranschaulichung sind in Abb.6.6 exemplarisch fünf derartige Massenspektren gezeigt. Es wird deutlich, daß die Intensität der einzelnen Clustergrößen stark von der gewählten Laufzeit abhängt. Um aus diesen Spektren auf die sogenannten Laufzeitverteilungen der einzelnen Clustergrößen schließen zu können, ermittelt man die Zählrate für jede Clustergröße bei den jeweiligen Laufzeiten.

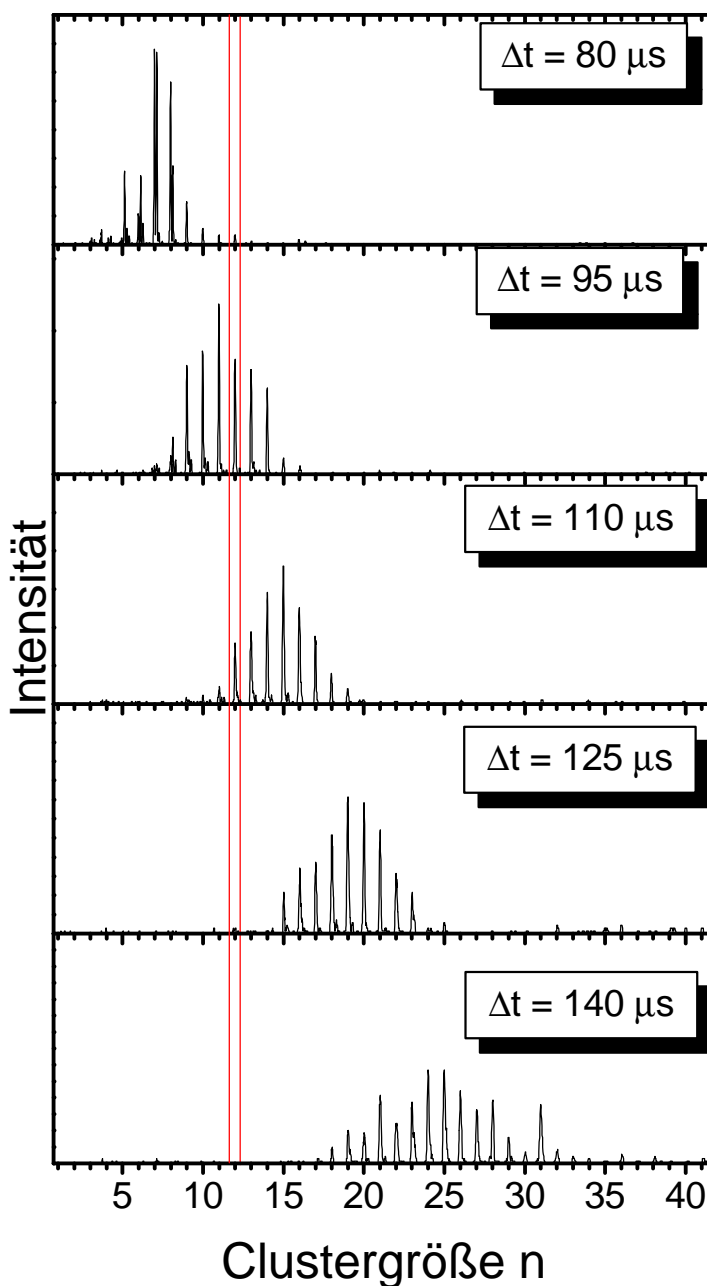


Abb.6.6: Massenspektren von Indiumclustern, wie sie bei verschiedenen Verzögerungszeiten  $\Delta t$  und einer Driftspannung von 40 V erhalten werden.

Die Laufzeitverteilungen für Indiumcluster, wie sie aus den obigen Meßdaten ermittelt werden, sind in Abb.6.8 für die Clustergrößen  $n = 4 - 17$  aufgetragen. Für alle hier dargestellten Laufzeitverteilungen ergibt sich ein näherungsweise gaußförmiger Intensitätsverlauf. Die gemessenen Verbreiterungen der Kurven entstehen zum einen durch den Diffusionsprozeß der der Driftbewegung der Ionen im Gas überlagert ist, zum anderen durch die endliche Breite des Eintrittspulses ( $t_p \approx 15 \text{ ns}$ ). Eine genauere Betrachtung der

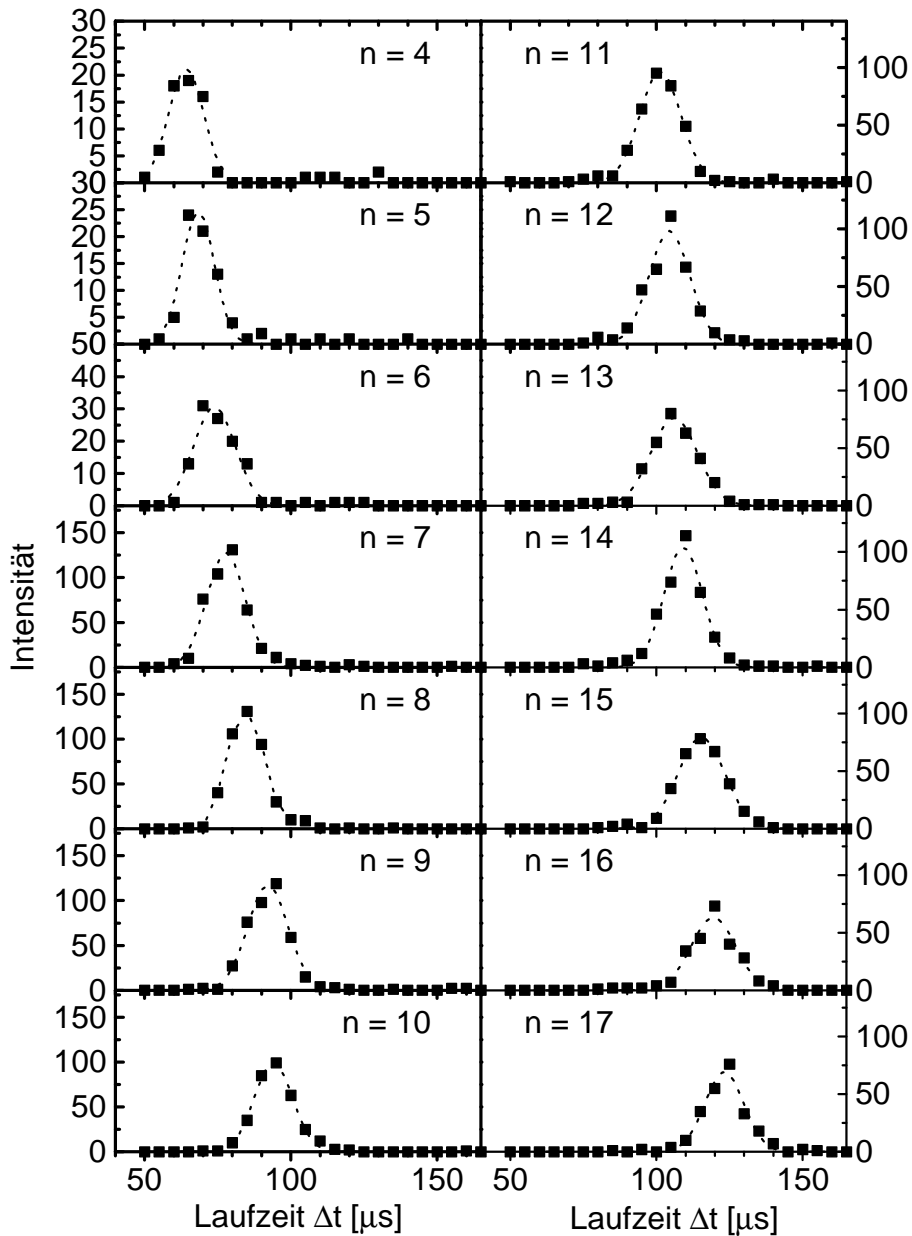


Abb.6.8: Laufzeitverteilungen für Indiumcluster, wie sie aus obigen Massenspektren gewonnen werden können.

exakten Form der Laufzeitverteilung findet sich im Anhang 9.2. Die in Abb.6.8 gepunktet eingezeichneten Gaußkurven stellen jedoch, wie dort gezeigt wird, eine ausreichend gute Näherung zur Bestimmung der Lage der Maxima der Laufzeitspektren dar. Die so ermittelte mittlere Laufzeit  $\Delta t$  setzt sich aus der Zeit  $t_D$ , die die Ionen im Stoßgas verbringen, und der Zeit  $t_0$ , die für die Strecke zwischen Pulseinheit und Eintrittsöffnung sowie zwischen Austrittsöffnung und ToF benötigt wird, zusammen:

$$\Delta t = t_0 + t_D . \quad (Gl.51)$$

Um  $t_0$  für jede Clustergröße bestimmen zu können, werden die oben gezeigten Laufzeitverteilungen für unterschiedliche Driftspannungen  $U_D$  aufgenommen. Solange der Bereich schwacher Felder (siehe Kapitel 3.3) dabei nicht verlassen wird, ändert sich lediglich  $t_D$  gemäß

$$t_D \propto \frac{1}{U_D} . \quad (\text{Gl.52})$$

Wie in Abb.6.10 am Beispiel des Clusters  $\text{In}_{12}^+$  dargestellt, ergibt sich daher bei einer Auftragung von  $\Delta t$  über dem Kehrwert der Driftspannung eine Gerade. Durch Extrapolation dieser Geraden nach  $U_D \rightarrow \infty$  erhält man  $t_0$  für die

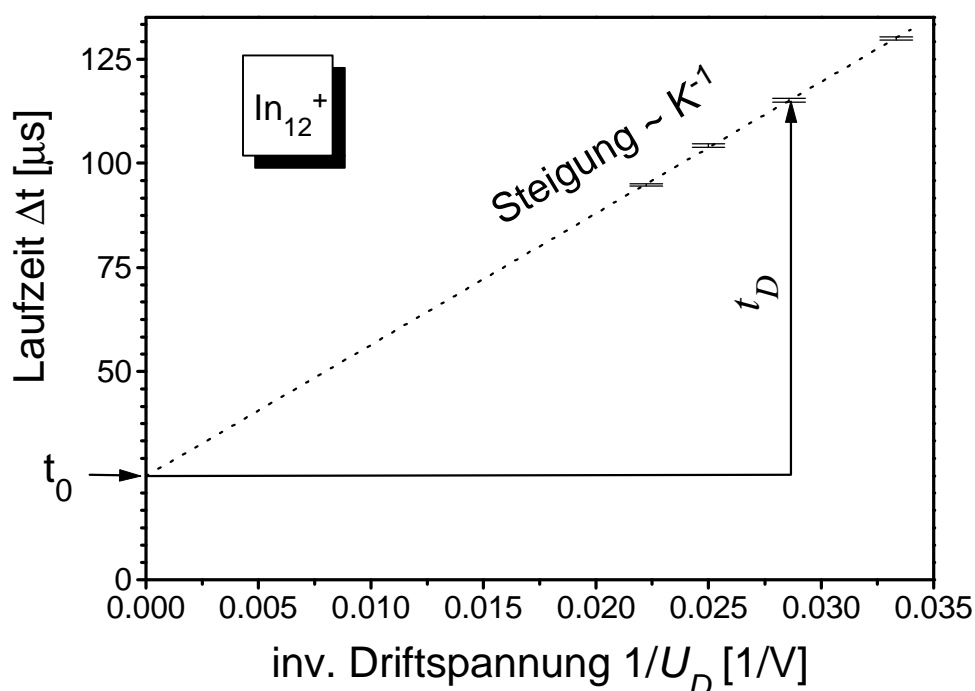


Abb.6.10: Auftragung der Laufzeiten für  $\text{In}_{12}^+$  Cluster bei unterschiedlichen Driftspannungen  $U_D$ . Aus der Extrapolation für  $1/U_D \rightarrow 0$  erhält man  $t_0$ .

jeweilige Clustergröße. Damit kann aus  $\Delta t$  die Größe von  $t_D$  bestimmt werden. Über den Zusammenhang

$$K = \frac{v_D}{E} = \frac{L_D^2}{U_D \cdot t_D} \quad (\text{Gl.53})$$

läßt sich daraus die Mobilität berechnen.

Bei der Bestimmung der Unsicherheiten der so gewonnenen Mobilitätsdaten muß zuerst die Güte der Laufzeitverteilungen betrachtet

werden. Da es sich näherungsweise um normalverteilte Intensitäten handeln sollte, ist der mittlere Fehler für jeden  $\Delta t$ -Kanal gerade gleich der Standardabweichung:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2} . \quad (Gl.54)$$

Der letztlich interessierende Mittelwert der Verteilungsfunktion besitzt damit den Fehler

$$\Delta x \pm \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} . \quad (Gl.55)$$

Aus mehreren so gewonnenen mittleren Laufzeiten bei verschiedenen Driftspannungen mit zugehörigem Fehler kann mit Hilfe einer gewichteten Ausgleichsrechnung [Tayl88] neben der Mobilität der gesamte statistische Fehler bestimmt werden.

Ein Beispiel für den größenabhängigen Verlauf der inversen Mobilität ist in Abb.6.12 anhand der für einfach positiv geladene Indiumcluster gemessenen Mobilitäten dargestellt. Um nun größenabhängige Anomalien in den Stoßwirkungsquerschnitten besser hervorzuheben, wird zumeist eine Normierung der Meßwerte vorgenommen. Im Falle des Indiums bietet es sich an, den Stoßquerschnitt einer stetig wachsenden Kugel als Normierung heranzuziehen. Dabei wird für die Dichte der Wert des Indiumfestkörpers ( $\rho_{\text{In}} = 7.36 \text{ g/cm}^3$ ) und als Stoßpartner Helium angenommen. Der so gewonnene hypothetische Verlauf des Stoßquerschnitts ist in Abb.6.12 zusätzlich zu den Meßwerten eingezeichnet. Aus der Division der gemessenen inversen Mobilitäten durch die aus diesem Kugelmodell erhaltenen Werte berechnet sich die sogenannte *relative inverse Mobilität* [Jarr93]:

$$K_{\text{rel}}(n) = \frac{K_{\text{exp}}(n)}{K_{\text{sph}}(n)} . \quad (Gl.56)$$

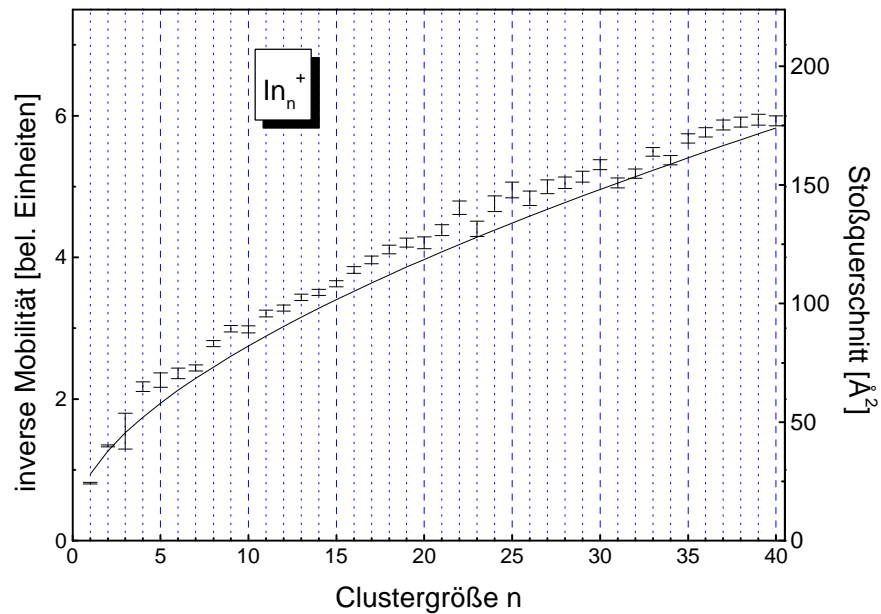


Abb.6.12: Experimentell ermittelte inverse Mobilitäten für einfach positiv geladene Indiumclusterionen. Zusätzlich ist der gemäß dem beschriebenen Kontinuumsmodell zu erwartende Verlauf eingezeichnet.

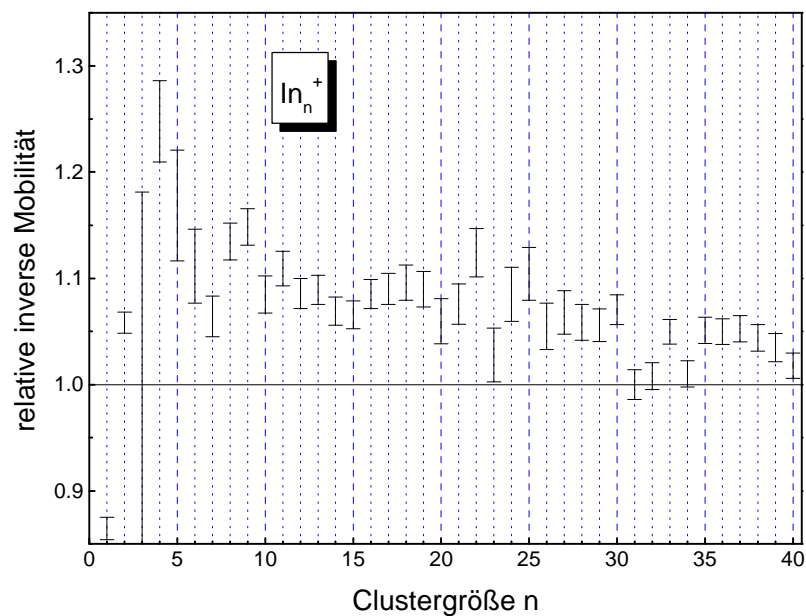


Abb.6.14: Durch Normierung erhaltene relative inverse Mobilität von Indiumclustern.

In Abb.6.14 ist die mit Hilfe dieser Normierung erhaltene relative inverse Mobilität von Indiumclustern dargestellt. Nahezu alle gemessenen Werte sind größer als 1, was darauf zurückzuführen ist, daß bei vorgegebenem Volumen die

Kugelform im Vergleich zu allen anderen Geometrien die größtmögliche Mobilität aufweist.

## 6.2 Interpretation der Testmessung

Wie in Kapitel 4.1 erläutert, können bei der Interpretation von Stoßquerschnitten metallischer Cluster die im Rahmen des Jelliummodells gewonnenen Ergebnisse angewandt werden. Danach sollten für abgeschlossene elektronische Schalen jeweils Cluster mit sphärischer Symmetrie vorliegen. Die Hauptabschlüsse treten gemäß K. Clemenger [Clem85] für Cluster mit 2, 8, 20, 40, 58 und 92 Valenzelektronen auf. Da es sich bei Indium um ein dreiwertiges Metall handelt ( $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2p^1$ ), werden nicht sämtliche Abschlüsse realisiert. Betrachtet man wie im hier vorliegenden Fall positiv geladene Ionen, so findet man die Abschlüsse für  $n_e = 8, 20$  und  $92$  bei  $\text{In}_3^+, \text{In}_7^+$  und  $\text{In}_{31}^+$ . Weiterhin wird bei  $n_e = 68$  mit  $\text{In}_{23}^+$  ein Unterschalenabschluß ( $2d^{10}$ ) vorgefunden. Zwischen diesen Schalenabschlüssen erreichen die Cluster durch elliptische Deformation, ähnlich den in der Kernphysik vorzufindenden Verzerrungen [Nils55], eine Minimierung ihrer Energie. Wie stark diese Verzerrungen sind, kann für Indium lediglich anhand der in Abb.4.4 dargestellten Werte für Natriumcluster abgeschätzt werden. In Kapitel 4.1.2 wurde bereits gezeigt, daß für elliptische Verzerrungen mit  $h = \pm 0.5$  für die hier betrachteten Systeme durchaus Abweichungen in der Mobilität von ca. 10% zu erwarten sind.

Deutet man damit die in Abb.6.14 gezeigten relativen inversen Mobilitäten von Indiumclustern, so erkennt man für  $\text{In}_7^+, \text{In}_{23}^+$  und  $\text{In}_{31}^+$  jeweils im Vergleich zur Umgebung erniedrigte Werte. Diese relativ kleinen Stoßwirkungsquerschnitte sind auf die kugelförmige Gestalt dieser Ionen zurückzuführen. Für  $\text{In}_3^+$  konnten im Experiment keine ausreichenden Intensitäten erzielt werden, wodurch eine Interpretation dieses Meßpunktes unmöglich wird. Zudem sollte hierbei in Betracht gezogen werden, daß eine Interpretation von Stoßquerschnitten im Rahmen des Jelliummodells für sehr kleine Cluster ohnehin nicht zweckmäßig erscheint. Eine Zuordnung der gemessenen Mobilitäten zu oblater oder prolater Verzerrung ist über die Bestimmung des Stoßquerschnittes nicht möglich, da für beide Verzerrungen ein relativer Zuwachs des Querschnittes auftritt.

Die Ergebnisse für Indiumclusterionen zeigen, daß neben den in der Gruppe von W. Knight [Selb89] durchgeführten optischen Methoden zum Nachweis von nichtsphärischen Metallclustern, auch die Ionenmobilitätsmessung geeignet ist, diese geringen Verzerrungen nachzuweisen.

## 7. Struktur von Natriumiodidclustern

### 7.1 Direkt ionisierte Natriumiodidcluster

Zur Erzeugung der Cluster wurde als Ausgangssubstanz Natriumiodid der Reinheitsstufe „ultrapur“ (Fa. Johnson Matthey) verwendet. Die in einem Edelstahlriegel befindliche Substanz wird bei einem Heliumdruck von  $p_{He} \approx 10.0$  mbar auf eine Temperatur von  $T_{oven} = 820$  K erhitzt. Die Quelle wird zusätzlich mit der in Kapitel 5.1 beschriebenen Glimmentladung betrieben, wodurch man direkt aus der Aggregationsquelle Natriumiodidclusterionen  $(Na_n I_{n-1})^+$  erhält. Aufgrund des hohen Heliumdruckes kann davon ausgegangen werden, daß die Ionen beim Verlassen des Aggregationsraumes die Temperatur

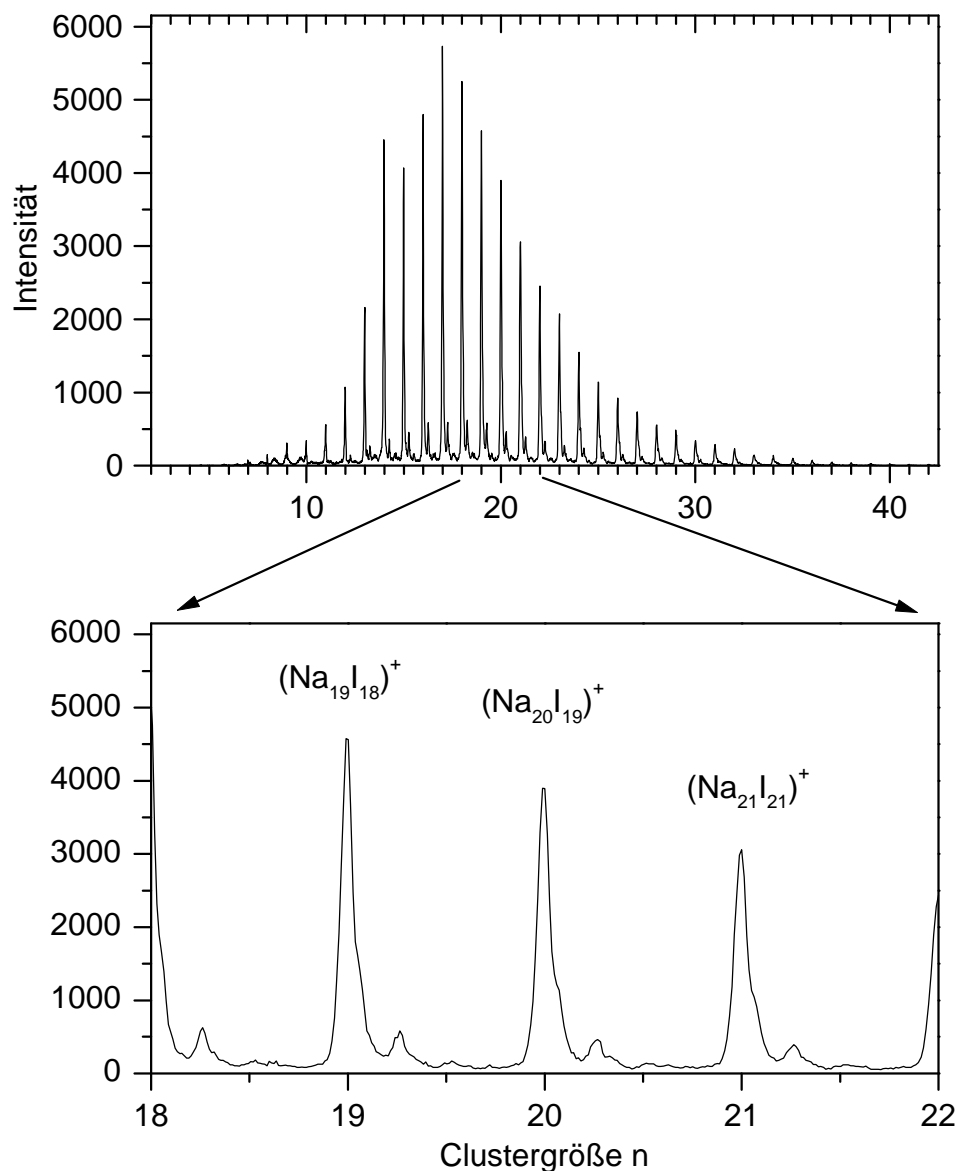


Abb.7.2: Massenspektrum von direkt in der Quelle ionisierten  $(Na_n I_{n-1})^+$  Clustern. ( $T_{oven} = 820$  K,  $p_{He} = 10.0$  mbar,  $T_{He} = 270$  K,  $U_{Tip} = 235$  V)

des Heliums ( $T_{He} = 290$  K) besitzen. Im Gegensatz zu Ionenverteilungen, wie sie nach Elektronenstoßionisation beobachtet werden, treten bei den so erzeugten Clusterionenverteilungen, wie in Abb.7.2 gezeigt, keine mehrfach geladenen Ionen auf. Allerdings sind in geringem Maße Clusterionen mit Verunreinigungen durch Tantalatome zwischen den Masselinien der  $(Na_nI_{n-1})^+$ -Ionen zu erkennen. In dem im Folgenden betrachteten Massenbereich sind diese Ionen jedoch massenspektrometrisch eindeutig von den reinen Natriumiodidclustern zu trennen, womit eine Beeinflussung der Meßwerte ausgeschlossen werden kann.

Betrachtet man die Laufzeitverteilungen dieser direkt in der Quelle erzeugten Ionen, so zeigt sich, daß diese sich für sämtliche beobachteten Clustergrößen in guter Näherung mit einer einzelnen Gaußverteilung beschreiben lassen. Diese Laufzeitverteilungen sind in Abb.7.4 für  $12 \leq n \leq 25$  gezeigt. Die ab der Clustergröße  $n \approx 15$  zu beobachtende Intensität bei kürzeren Driftzeiten kann in den Massenspektren als Störung, die von den oben

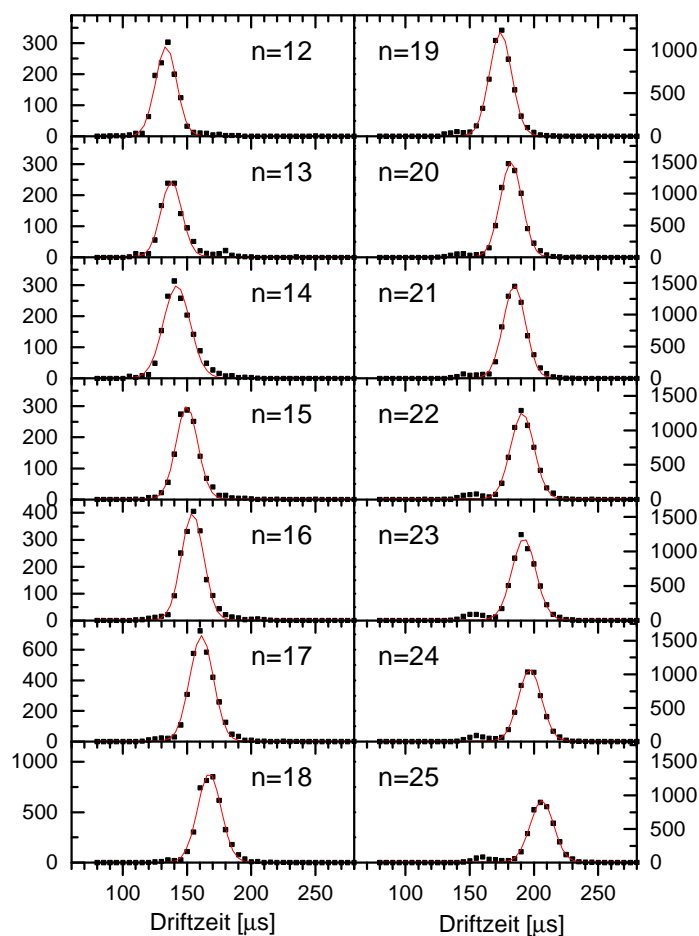


Abb.7.4: Laufzeitverteilungen direkter Natriumiodidclusterionen  $(Na_nI_{n-1})^+$ . Im untersuchten Größenbereich können die Kurven in guter Näherung mit einer Gaußkurve angepaßt werden.

erwähnten, mit Tantalatomen verunreinigten Clusterionen herrührt, identifiziert werden.

Durch eine Analyse der Halbwertsbreiten der Verteilungsfunktionen läßt sich genauer überprüfen, ob eine Überlagerung von Formisomeren unterschiedlicher Mobilität vorliegt. In Abb.7.6 sind zu diesem Zweck die aus den Anpassungsfunktionen gewonnenen Halbwertsbreiten für den betreffenden Clustergrößenbereich aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Halbwertsbreiten, wie in Anhang 9.2 beschrieben, im wesentlichen durch die Breite des Ioneneintrittspulses ( $\Delta t_{ein} = 15 \mu\text{s}$ ) und die diffusionsbedingte Verbreiterung bestimmt werden. Eine Mischung von Ionen unterschiedlicher Mobilität kann mit Hilfe dieses Tests, auch bei stark unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Ionensorten, mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden [Jarr95]. Daher kann hier davon ausgegangen werden, daß in der vorliegenden Messung keine Überlagerungen von Isomeren unterschiedlicher Mobilität vorliegen.

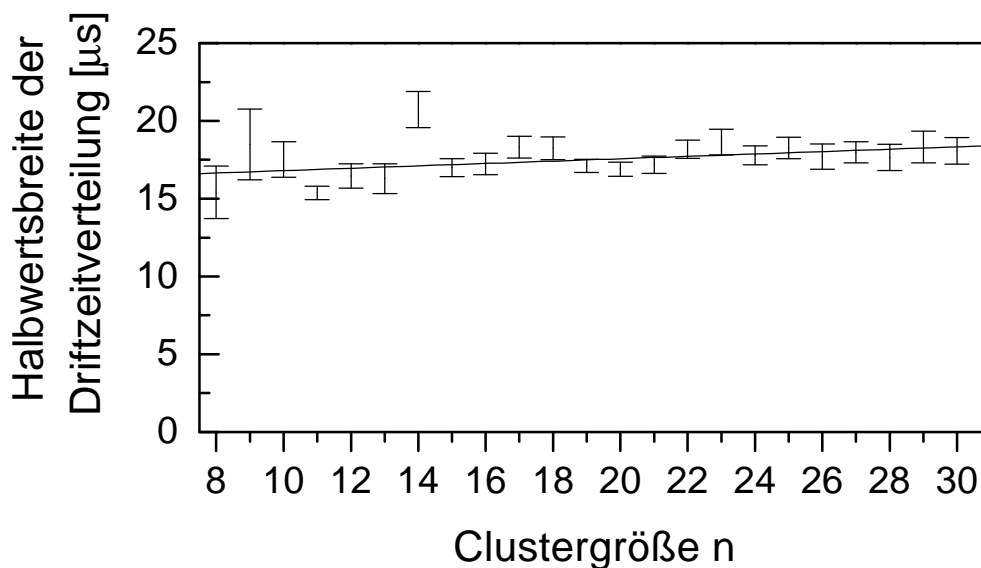


Abb.7.6: Auftragung der Halbwertsbreiten der an die Laufzeitverteilungen angepaßten Gaußkurven für Natriumiodidcluster im Bereich  $8 \leq n \leq 30$ .

Durch Auswertung von Laufzeitverteilungen bei unterschiedlichen Driftspannungen kann gemäß Kapitel 6 für alle Clustergrößen im betrachteten Größenbereich die Mobilität bestimmt werden. Wie bereits in Abb.7.2 dargestellt, werden bei der direkten Ionisation in der Clusterquelle für die kleinen Clustergrößen nur sehr geringe Intensitäten nachgewiesen. Dies ist auf die nicht optimale Transmission der differentiellen Pumpstufen für leichte

geladene Teilchen zurückzuführen. Daher konnten, wie in Abb.7.8 gezeigt, bei diesen Messungen nur Mobilitäten für Natriumiodidcluster ab einer Größe von  $n = 12$  ermittelt werden.

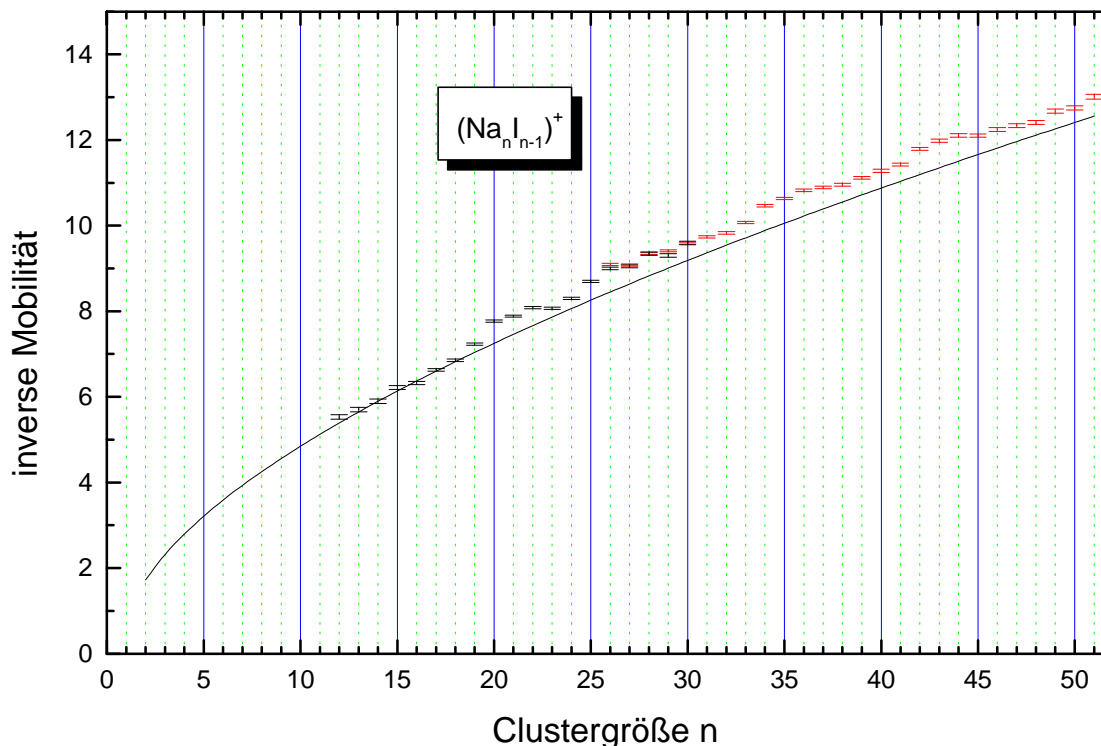


Abb.7.8: Inverse Mobilität von  $(\text{Na}_n \text{I}_{n-1})^+$ . Zusätzlich zu den Meßwerten ist der zu erwartende Verlauf für einen kontinuierlich wachsenden Natriumiodidwürfel eingezeichnet.

Zur detaillierteren Interpretation der Meßwerte kann die relative inverse Mobilität gebildet werden. Dazu wird die, für einen stetig mit der Dichte des Natriumiodidfestkörpers wachsenden Würfel, zu erwartende Mobilität als Normierung gewählt. In Abb.7.10 sind die für die obige Messung erhaltenen relativen inversen Mobilitäten abgebildet. Um eine gewisse Übersicht zu wahren, wurden keine Fehlerbalken eingezeichnet. Der relative Fehler der Meßwerte kann jedoch über den gesamten Größenbereich näherungsweise auf 1% gesetzt werden. Die Meßwerte sind in Abb.7.10 nicht über der Clustergröße  $n$ , sondern über die Gesamtzahl der im Cluster enthaltenen Atome  $k = 2n - 1$  aufgetragen. Dadurch ist es möglich die Lage sämtlicher Quaderstrukturen  $N_1 \times N_2 \times N_3$  anzugeben. Aufgrund des einfach positiven Ladungszustandes der beobachteten Cluster findet man im Experiment ausschließlich Clustergrößen mit ungeradzahligem  $k$ .

Betrachtet man den Verlauf der gemessenen Werte, so erkennt man, daß jeweils in der direkten Umgebung möglicher Quaderstrukturen die relative

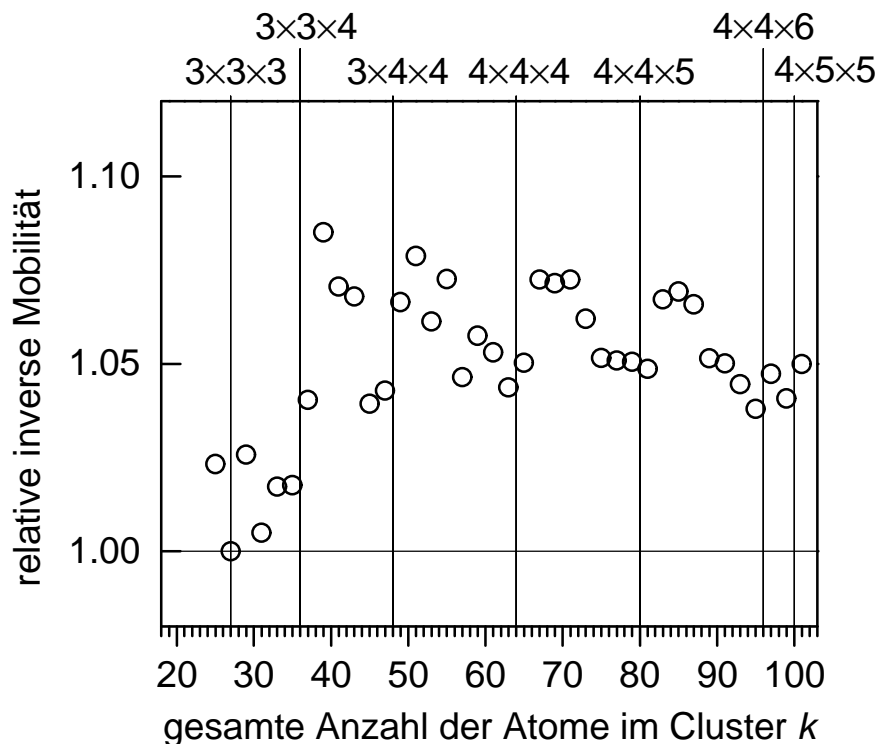


Abb.7.10: Gemessene relative inverse Mobilität für  $(Na_n I_{n-1})^+$ -Clusterionen. Zur Verdeutlichung der Lage der möglichen Quaderstrukturen sind die Meßwerte über der gesamten Anzahl Atome im Cluster aufgetragen.

inverse Mobilität ein lokales Minimum besitzt. Dies bedeutet, daß es sich in diesen Bereichen um sehr kompakte Clusterstrukturen mit kleinem Wirkungsquerschnitt handeln muß. Quaderstrukturen mit einer oder wenigen Fehlstellen sind eine Möglichkeit, kompakte Konfigurationen für diese Clustergrößen aufzubauen. Zwischen diesen Clustergrößen mit kompakten Strukturen findet man jeweils Bereiche mit deutlich erhöhtem Stoßwirkungsquerschnitt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Aufbau einer neuen Atomlage auf eine abgeschlossene Quaderstruktur immer eine starke Erhöhung des mittleren Querschnitts zur Folge hat.

Für eine quantitative Untersuchung des gemessenen Verlaufs der relativen inversen Mobilität dient der Vergleich mit den Stoßwirkungsquerschnitten der gemäß Kapitel 4.2.1 ermittelten Clusterstrukturen. Zusätzlich zu den Meßwerten werden dazu auch die mit Hilfe des in Kapitel 4.2.2 beschriebenen numerischen Verfahrens erhaltenen Stoßquerschnitte auf den oben beschriebenen Kontinuumsansatz normiert (Abb.7.12). Bei den Unsicherheiten in der numerischen Bestimmung der Stoßquerschnitte müssen zwei Fehlerquellen unterschieden werden. Ein mit Hilfe des in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Verfahrens ermittelter Stoßquerschnitt besitzt in jedem Fall eine

statistisch bedingte Restunsicherheit [ZeLe97]. Für die hier durchgeführten Stoßquerschnittsberechnungen wurde jeweils eine Konvergenzschranke von 0.3% gefordert. Zusätzlich entsteht jedoch eine Unsicherheit aufgrund der Wahl der Stoßradien ( $r(\text{He} - \text{Na}^+) = 3.3 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{He} - \text{I}^-) = 3.8 \text{ \AA}$ ). Die verwendeten Radien wurden in Anlehnung an Mobilitätsmessungen von  $\text{Na}^+$  beziehungsweise  $\text{I}^-$  Ionen in Helium [Elli84] berechnet.

Für einige Clustergrößen können die gemessenen Mobilitätswerte eindeutig bestimmten Formisomeren zugeordnet werden. Der relative Mobilitätswert von  $(\text{Na}_{14}\text{I}_{13})^+$  liegt aufgrund der Normierung trivialerweise beim Wert 1. Zudem zeigt sich, daß kein anderer Meßwert eine so kleine relative inverse Mobilität besitzt. Dies ist damit in Einklang zu bringen, daß die für diesen Cluster vorhergesagte Würfelstruktur ( $3 \times 3 \times 3$ ) den kleinstmöglichen relativen Wirkungsquerschnitt besitzt. Über den gesamten betrachteten Clustergrößenbereich ist keine Ausbildung einer weiteren perfekten Würfelstruktur, also ohne Fehlstelle, möglich. Die nächste magische Clustergröße  $(\text{Na}_{63}\text{I}_{62})^+$ , die eine  $5 \times 5 \times 5$ -Würfelstruktur besitzen sollte, liegt außerhalb des mit ausreichender Zählrate untersuchten Größenbereichs.

Wie bereits durch den Verlauf in Abb.7.10 angedeutet, besitzen auch

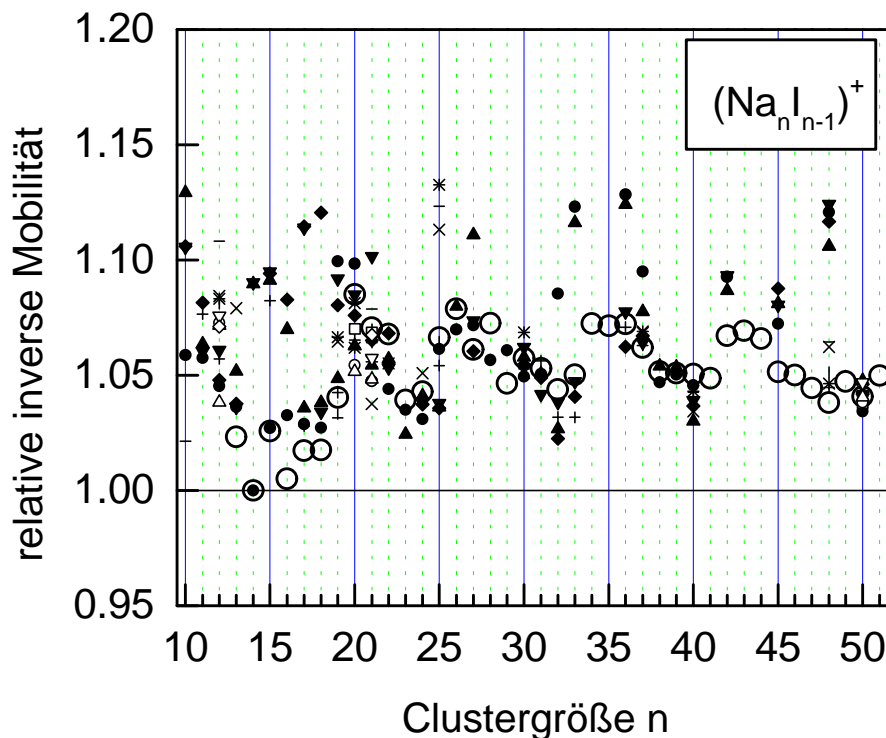


Abb.7.12: Relative inverse Mobilität von  $(\text{Na}_n \text{I}_{n-1})^+$  Clustern. Die  $\circ$ -Symbole zeigen die gemessenen Werte, alle sonstigen Symbole repräsentieren theoretisch ermittelte Mobilitäten.

diejenigen Clustergrößen, bei denen die Entstehung einer kompakten quaderähnlichen Struktur nur unter Ausbildung einer Struktur mit Fehlstelle möglich ist, diese kompakte Geometrie. Als Beispiel hierfür können die Clustergrößen  $(\text{Na}_{32}\text{I}_{31})^+$ ,  $(\text{Na}_{33}\text{I}_{32})^+$ ,  $(\text{Na}_{36}\text{I}_{35})^+$ ,  $(\text{Na}_{40}\text{I}_{39})^+$ ,  $(\text{Na}_{48}\text{I}_{47})^+$ ,  $(\text{Na}_{50}\text{I}_{49})^+$  genannt werden.

Insbesondere für  $(\text{Na}_{32}\text{I}_{31})^+$  kann dieses Verhalten sehr deutlich demonstriert werden. Obwohl dieser Cluster auch eine Quaderstruktur ohne Fehlstellen  $(3 \times 3 \times 7)$  besitzen könnte, zeigt sich im Experiment eine Mobilität die einem Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_{\text{exp}} = 350 \pm 5 \text{ \AA}^2$  entspricht und daher einer Würfelstruktur  $(4 \times 4 \times 4)^{\text{f}}$  mit einer Fehlstelle zuzuordnen ist. Die aus der Optimierungsrechnung gewonnene Bindungsenergie ist dagegen für den Cluster ohne Fehlstelle  $(3 \times 3 \times 7)$  mit  $E_{\text{B}} = 198.88 \text{ eV}$  am stärksten.

	a	b	c	d
Struktur				
Bindungsenergie [eV]	-198.88	-198.60	-198.37	-197.25
Stoßquerschnitt [ $\text{\AA}^2$ ]	365.0	345.2	347.0	349.1

Tab.7.2: Einige mögliche Strukturen von  $(\text{Na}_{32}\text{I}_{31})^+$  mit den nach 4.2.1 theoretisch ermittelten Bindungsenergien und dazugehörigen Stoßquerschnitten.

Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, daß das Modell zur Ermittlung der Clusterstrukturen lediglich Grundzustände betrachtet. Im hier durchgeführten Experiment befinden sich die Cluster dagegen im thermischen Gleichgewicht mit dem Stoßgas, das eine Temperatur von  $T_{\text{He}} = 300 \text{ K}$  besitzt. Durch die Betrachtung der *freien Energie* des Systems ist es möglich, die Verhältnisse bei endlichen Temperaturen besser zu beschreiben. Für kleine Metallhalogenidcluster kann dieser Zusammenhang, wie von T. P. Martin gezeigt [Mart83], bei Kenntnis der Schwingungszustandsdichte der jeweiligen Struktur, berechnet werden.

Geht man davon aus, daß bei Erwärmung des Clusters auf die Temperatur  $T$  die Schwingungsmoden  $\omega_i$  angeregt werden, so schreibt sich die freie Energie eines Clusters als:

$$F = V_0 + \frac{1}{2} \cdot \sum_i \hbar \cdot \omega_i + k_B \cdot T \cdot \sum_i \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar \cdot \omega_i}{k_B \cdot T}} \right), \quad (Gl.57)$$


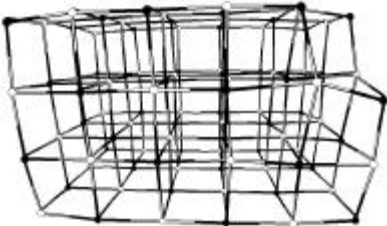
wobei  $V_0$  die Grundzustandsenergie der betreffenden Struktur ist. Die relative Konzentration zweier Formisomere  $a$ ,  $b$  bei einer Temperatur  $T$  ergibt sich dann abhängig von der Differenz der freien Energien  $\Delta F = F_a - F_b$ :

$$\frac{C_a}{C_b} = e^{\frac{-\Delta F}{k_B \cdot T}}. \quad (Gl.58)$$

Da für die hier betrachteten Systeme keine Daten zu möglichen Schwingungsmoden  $\omega_i$  vorliegen, ist eine quantitative Aussage über die freie Energie als Funktion der Temperatur nicht möglich. Daher kann die relative Konzentration der Formisomere im Rahmen dieses Modells nicht exakt vorhergesagt werden. Eine zeitaufgelöste Molekulardynamik, wie sie für kleine ionisch gebundene Cluster bereits durchgeführt wurde [Heid92], könnte die notwendigen Schwingungsmoden liefern bzw. direkt Einblick in den Isomerisierungsprozeß geben. Die Größe der hier betrachteten Cluster ( $(\text{Na}_{32}\text{I}_{31})^+$  besteht aus 63 Atomen) erschwert jedoch eine solche Simulation. Zudem sollte bei einem Thermalisierungsprozeß, wie er beim Kontakt des Clusters mit dem umgebenden Stoßgas vorliegt, korrekterweise eine Simulation mit konstanter Temperatur und nicht, wie für isolierte Cluster, mit konstanter Energie vorgenommen werden.

Qualitativ kann jedoch gesagt werden, daß die Strukturen, die die größten Bindungsenergien besitzen zumeist in einem eher steilen Minimum der Potentialfläche liegen und somit nur wenige tief liegende Schwingungsanregungszustände besitzen. Schwächer gebundene Systeme sollten demnach aufgrund ihrer flacheren Umgebung in der Potentialfläche über eine größere Zustandsdichte nahe dem jeweiligen Grundzustand verfügen. Daher besteht gemäß Gl.58 eine Tendenz, bei steigender Temperatur die Strukturen minimalster Grundzustandsenergie zu entvölkern.

Auch für  $(\text{Na}_{48}\text{I}_{47})^+$  läßt sich die Tendenz zur Einnahme einer möglichst kompakten Struktur aus den Meßwerten folgern. Da dieser Cluster insgesamt aus 95 Atomen aufgebaut ist, lassen sich zwei Strukturfamilien unterscheiden. Zum einen sind stark elongierte Quader  $3 \times 4 \times 8$  mit einer Fehlstelle möglich. Andererseits bilden auch  $4 \times 4 \times 6$ -Quader mit einer Fehlstelle eine weitere Familie möglicher Strukturen von  $(\text{Na}_{48}\text{I}_{47})^+$ .

	a	b
Struktur		
Bindungsenergie [eV]	-301.27	-301.73
Stoßquerschnitt [ $\text{\AA}^2$ ]	472.1	445.9

Tab.7.4: Zwei mögliche Strukturen von  $(\text{Na}_{48}\text{I}_{47})^+$ . Die Struktur (a) gehört zur Familie der  $(3 \times 4 \times 8)^f$ -Quader, (b) ist eine  $(4 \times 4 \times 6)^f$ -Struktur.

Wie bei den bereits diskutierten Beispielen, ist auch hier der Unterschied in der Bindungsenergie des Grundzustandes relativ zur gesamten Bindungsenergie sehr gering. Dies gilt auch für alle hier nicht explizit gezeigten Strukturen beider Familien, bei denen sich die Fehlstelle an einer anderen als der in Tabelle 7.4 gezeigten Stelle befindet. Die für diese Strukturen erhaltenen Wirkungsquerschnitte gruppieren sich für alle  $(3 \times 4 \times 8)^f$ -Strukturen im Bereich  $475 \pm 5 \text{\AA}^2$ , wohingegen sämtliche Wirkungsquerschnitte der  $(4 \times 4 \times 6)^f$ -Quader  $450 \pm 5 \text{\AA}^2$  betragen. Die experimentellen Daten liefern einen Wirkungsquerschnitt von  $S_{\text{exp}} = 443 \pm 4 \text{\AA}^2$ , womit gezeigt ist, daß im Experiment die kompaktere der beiden Strukturfamilien (Tab.7.4b) vorliegt.

Die Strukturen sämtlicher berechneter Natriumiodidcluster finden sich zusammen mit den dazu ermittelten Bindungsenergien und Stoßquerschnitten in Anhang 9.3.1.

## 7.2 Messung an elektronenstoßionisierten NaI-Clustern

Analog zu Kapitel 7.1 wird die Substanz in einem Edelstahlofen auf eine Temperatur  $T_{oven} \approx 920$  K erhitzt. Der Heliumdruck beträgt hierbei  $p_{He} \approx 11.5$  mbar. Da die Quelle ohne Glimmentladung betrieben wird, entstehen hierbei neutrale Cluster. Diese Cluster werden mit Elektronen der kinetischen Energie  $E_i = 300$  eV ionisiert. In Abb.7.14 ist ein Massenspektrum von so erzeugten Natriumiodidclusterionen gezeigt. Wie bei Alkalihalogenidclustern zu erwarten, findet man im Massenspektrum der positiven Ionen die Stöchiometrie  $(Na_n I_{n-1})^+$  vor. Weiterhin sind ab  $n \approx 10$  auf halbzahligen Werten von  $n$  die Massenlinien doppelt geladener Clusterionen  $(Na_{2n} I_{2n-2})^{++}$  und ab  $n \approx 20$  zusätzlich die Linien von dreifach geladenen Ionen  $(Na_{3n} I_{3n-3})^{3+}$  zu erkennen. Bei Zerfallsmessungen an Alkalihalogenidclustern nach Elektronenstoßionisation [Jerg95] beziehungsweise an gesputterten Clustern [Hwan89] wurde nachgewiesen, daß auf einer Zeitskala von einigen  $10 \mu s$  ein großer Teil der Ionen einen metastabilen Zerfallsprozeß durchläuft. Da für die Messung der Ionenmobilitäten im hier vorgestellten Aufbau Driftzeiten bis zu einigen  $100 \mu s$  betrachtet werden, sollte der Zerfallsprozeß zu einer so großen Verbreiterung der Laufzeitspektren führen [MaMD88], daß eine clustergrößenabhängige Bestimmung der Mobilitäten nicht möglich wäre. Durch die Thermalisierung der Clusterionen in der Driftzelle tritt dieses Problem bei den hier betrachteten Clustern nicht auf: Die innere Anregung der Cluster wird

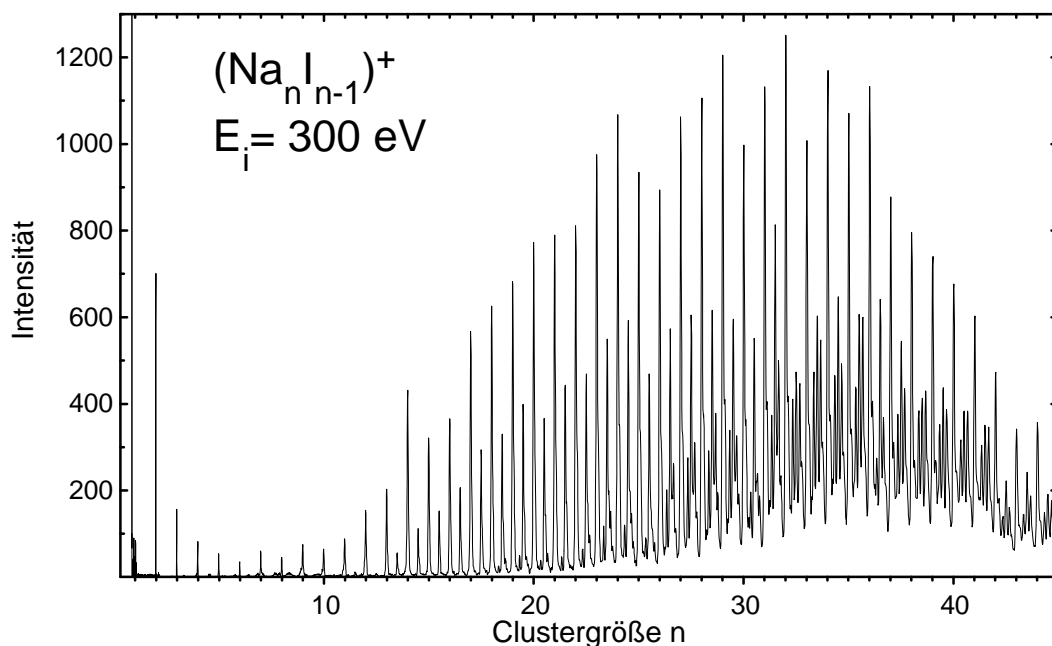


Abb.7.14: Massenspektrum von Natriumiodidclustern.

( $T_{oven} = 920$  K,  $p_{He} = 11.5$  mbar,  $E_i = 300$  eV)

sehr schnell durch das umgebende Helium ( $T_{He} = 290$  K) abgeführt, und die Zerfallswahrscheinlichkeit nimmt entsprechend stark ab (siehe hierzu auch Anhang 9.1).

In Abb.7.16 sind die Laufzeitverteilungen von Natriumiodidclustern dargestellt. Die gemessenen Halbwertsbreiten der Laufzeitverteilungen sind in Übereinstimmung mit den nach Anhang 9.2 berechneten diffusionsbedingten Aufweitungen der 15 ns langen Eintrittspulse. Es fällt der generelle Trend zu größeren Driftzeiten bei wachsender Clustergröße auf. Diese Verschiebung beruht im wesentlichen auf die trivialerweise mit steigender Clustergröße wachsende Querschnittsfläche der Teilchen (siehe Kapitel 3.3). Zudem ist in dieser, noch unkorregierten Driftzeit, die Flugstrecke enthalten, die von den Clustern direkt vor und direkt nach der Driftzelle durchlaufen wird (siehe Kapitel 6). Weiterhin ist gezeigt, daß ab der Clustergröße  $n \approx 10$  der Verlauf nicht mehr mit einer einzelnen Gaußkurve zu beschreiben ist. Die zusätzlich zu

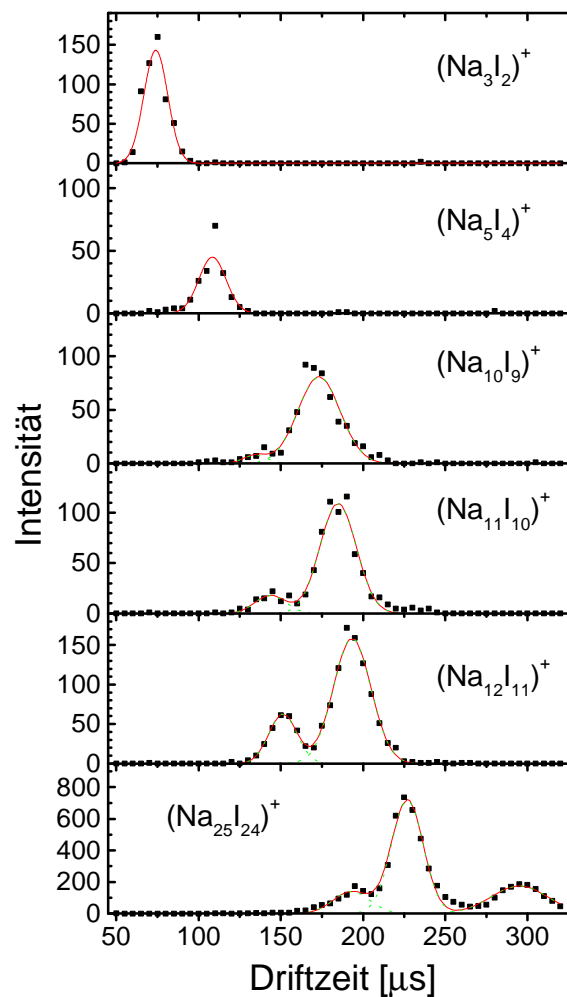


Abb.7.16: Laufzeitverteilungen von Natriumiodidclustern nach Elektronenstoßionisation. ( $E_i = 300$  eV,  $U_D = 40$  V,  $p_D = 2$  mbar)

beobachtenden Ionenintensitäten treten bei kleineren Driftzeiten auf. Es handelt sich hierbei um zweifach positiv geladene Ionen  $(\text{Na}_{2n}\text{I}_{2n-2})^{2+}$ . Aufgrund der doppelten Ladung erfahren diese Ionen im Driftfeld die doppelte Beschleunigungskraft. Die Erhöhung der Stoßquerschnittsfläche findet jedoch nicht in gleichem Maße statt:

$$A \propto r^2 \propto V^{2/3} \propto n^{2/3} . \quad (\text{Gl.59})$$

Bei doppelter Clustergröße erhält man damit eine  $2^{2/3} \approx 1.6$ -fache Stoßquerschnittsfläche. Somit ergibt sich für einen Cluster  $(\text{Na}_{2n}\text{I}_{2n-2})^{2+}$  eine erhöhte Mobilität gegenüber  $(\text{Na}_n\text{I}_{n-1})^+$ . Eine Überprüfung dieser Zuordnung ist durch die Bestimmung der Mobilität der ungeradzahigen doppelt geladenen Clusterionen möglich. Diese sind, wie bereits in Abb.7.14 gezeigt, im

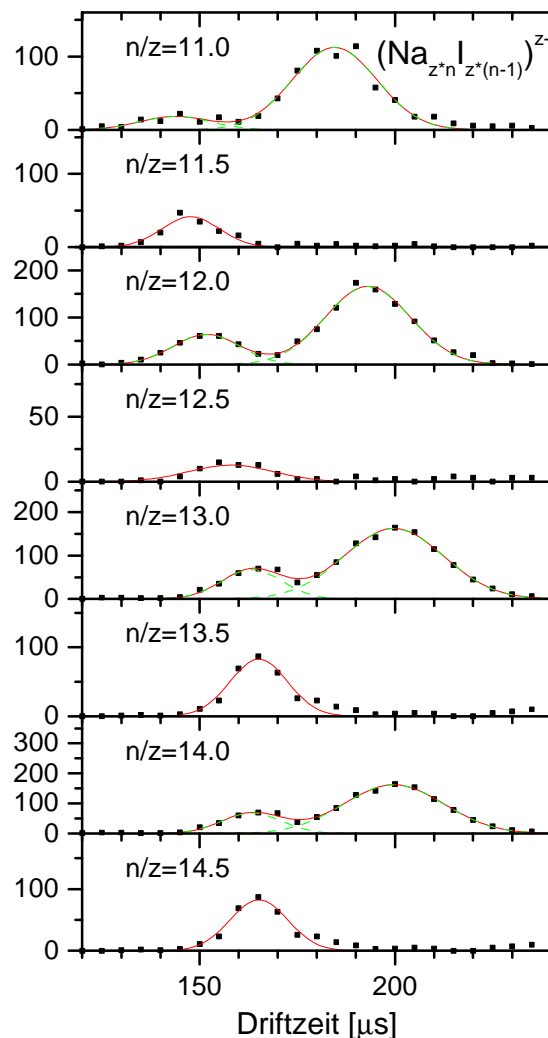


Abb.7.18: Laufzeitverteilungen für Natriumiodidcluster. Für ganzzahliges  $n/z$  erkennt man eine Überlagerung zweier Laufzeitverteilungen. Die kürzere der beiden Zeiten ist, wie aus den halbzahligem  $n/z$  Werten zu erkennen, doppelt geladenen Ionen zuzuordnen.

Massenspektrometer eindeutig zu identifizieren. Trägt man die Laufzeitverteilungen sowohl für ganzzahlige, als auch für halbzahlige Clustergrößen auf (siehe Abb.7.18), so wird deutlich, daß die zu kürzeren Driftzeiten verschobenen Intensitäten bei ganzzahligem  $n$  sich in die Serie der Laufzeitverteilungen bei halbzahligem  $n$  einreihen. Für noch größere Cluster werden auch die Mobilitäten der dreifach geladenen Ionen  $(\text{Na}_{3n}\text{I}_{3n-3})^{3+}$ , für die analoges gilt, beobachtet. Die im Experiment gefundene kritische Größe  $n_{krit}(2+) = 19$  für doppelt geladene Ionen  $(\text{Na}_n\text{I}_{n-2})^{2+}$  ist in Übereinstimmung mit dem von Sattler et al. [Satt81] ermittelten Wert.

Durch Bestimmung der Laufzeitverteilungen bei unterschiedlichen Driftspannungen erhält man gemäß Kapitel 6 die in Abb.7.20 aufgetragenen inversen Mobilitäten für alle beobachteten Clustergrößen. Ab der Größe  $n = 22$  sind die Werte für doppelt geladene Ionen eingezeichnet. Aufgrund der zusätzlichen Parameter bei der Anpassung der hierfür notwendigen zweifachen und dreifachen Gaußkurven erhält man für die eingezeichneten Meßwerte, trotz guter Zählraten, nur teilweise eine befriedigende Genauigkeit.

Für einen Vergleich der gemessenen Ionenmobilitäten mit Stoßquerschnitten, wie sie aus der Simulationsrechnung erhalten werden, sollen daher nur die in Kapitel 7.1 vorgestellten Meßwerte Verwendung finden.

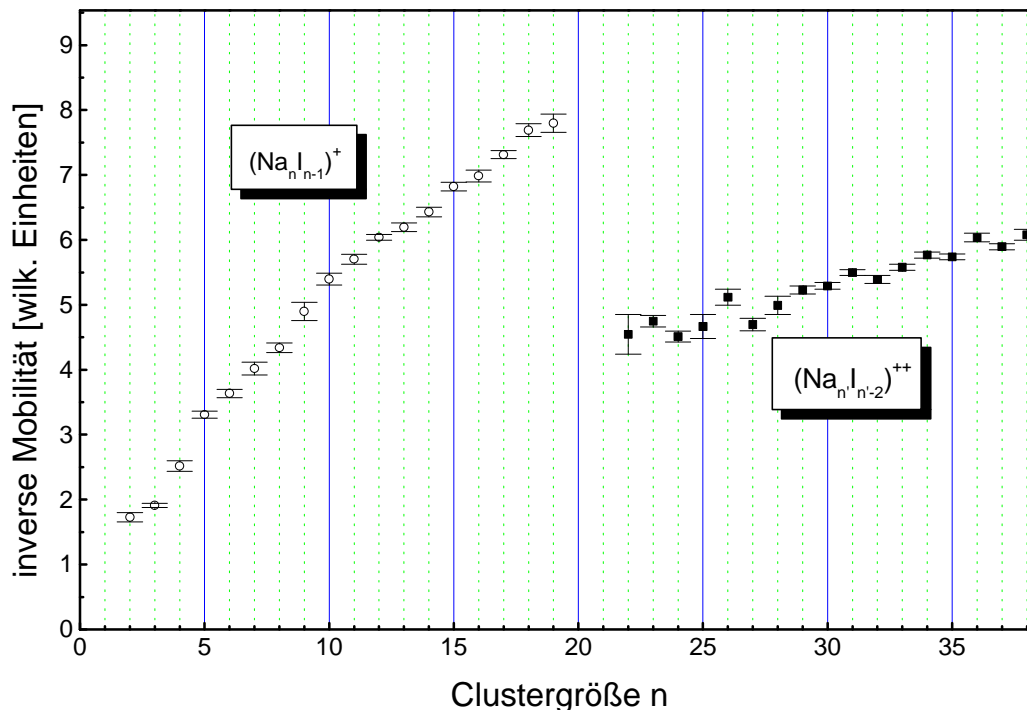


Abb.7.20: Inverse Mobilität einfach und doppelt geladener Natriumiodidclusterionen als Funktion der Clustergröße  $n$ .

## 8. Struktur von Cäsiumiodidclustern

### 8.1 Ionenmobilitätsmessungen an direkt erzeugten Cäsiumiodidclusterionen

Cäsiumiodid der Reinheitsstufe 99.999% (Fa. Aldrich Inc.) wurde im Tiegel der Clusterquelle bei einer Temperatur von  $T_{oven} \approx 780$  K in einer Heliumatmosphäre ( $T_{He} = 290$  K,  $p_{He} = 12.7$  mbar) verdampft. Um möglichst kalte und zudem nur einfach geladene Clusterionen zu erhalten, wurden Cäsiumiodidcluster mit Hilfe der in 5.1 beschriebenen Glimmentladung direkt im Aggregationsraum ionisiert. Wie in Abb.8.2 dargestellt, erhält man damit eine Ionenverteilung, die ausschließlich einfach geladene Clusterionen aufweist. Die in Abb.8.2 ebenfalls vorzufindenden Nebenlinien zwischen den

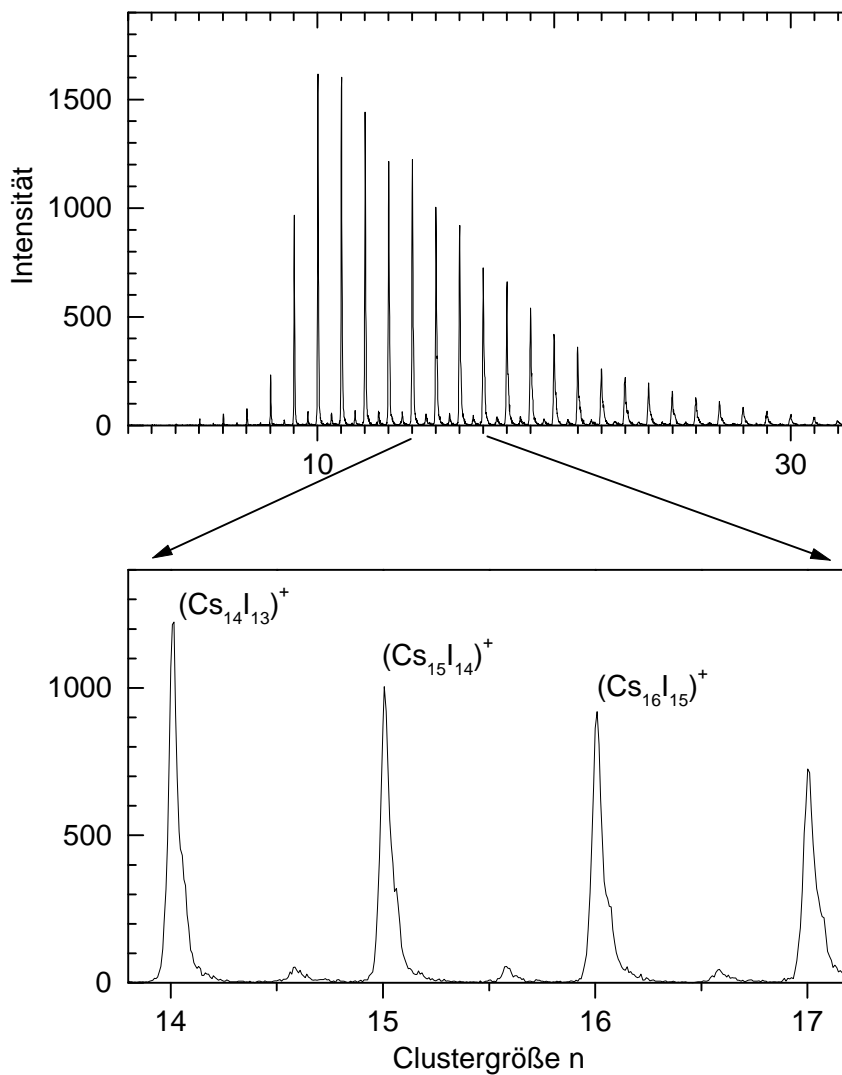


Abb.8.2: Flugzeitmassenspektrum von Cäsiumiodidclustern nach direkter Ionisation. Die Ionenintensitäten zwischen den Hauptlinien stammen von Verunreinigungen durch Tantal.

ganzzahligen Clustergrößen sind auf Verunreinigungen durch einzelne Tantalatome, die von der Entladungsspitze stammen, zurückzuführen. In dem im Folgenden untersuchten Massenbereich können die betreffenden Linien jedoch

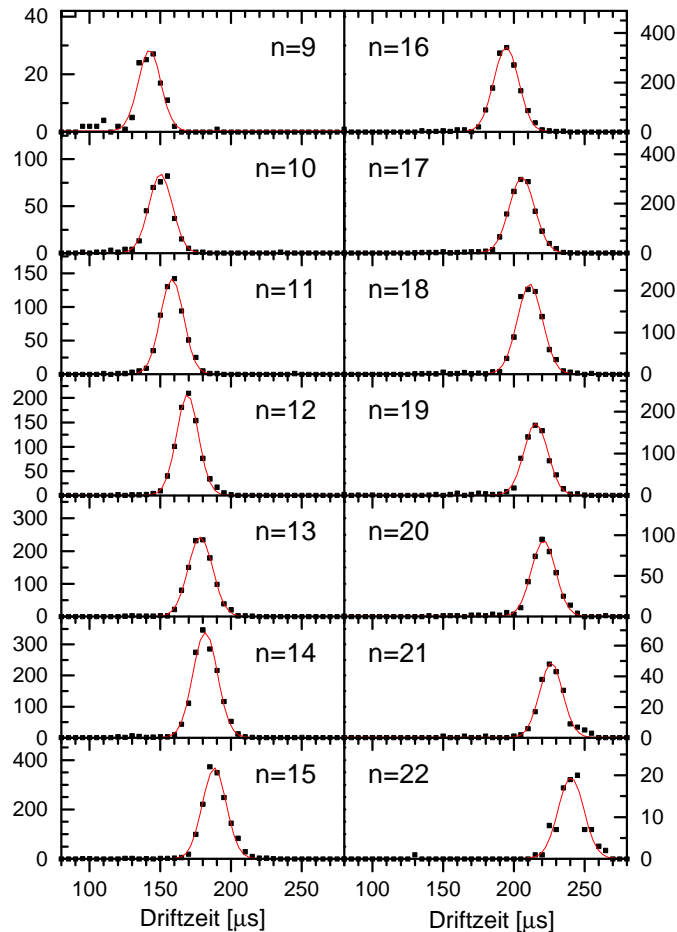


Abb.8.4: Laufzeitverteilungen von direkt ionisierten Cäsiumiodidclustern.  
 $(p_D = 2.0 \text{ mbar}, \quad U_D = 50 \text{ V}, \quad T_{\text{oven}} = 780 \text{ K}, \quad T_{\text{He}} = 290 \text{ K},$   
 $p_{\text{He}} = 12.7 \text{ mbar}, \quad U_{\text{Tip}} = 170 \text{ V})$

massenspektrometrisch vollständig getrennt werden, wodurch eine Beeinträchtigung der Meßergebnisse auszuschließen ist.

Analog zu den in den vorangegangenen Kapiteln durchgeführten Auswertungen werden wiederum Laufzeitverteilungen der einzelnen Clustergrößen für unterschiedliche Spannungen aufgenommen. In Abb.8.4 sind exemplarisch die Laufzeitverteilungen der Clustergrößen  $(\text{Cs}_9\text{I}_8)^+$  bis  $(\text{Cs}_{22}\text{I}_{21})^+$  bei der Driftspannung  $U_D = 50 \text{ V}$  gezeigt. Wie auch bei den direkten Natriumiodidclusterionen ist im Rahmen der zeitlichen Auflösung jeweils nur eine einfache Gaußverteilung zu erkennen.

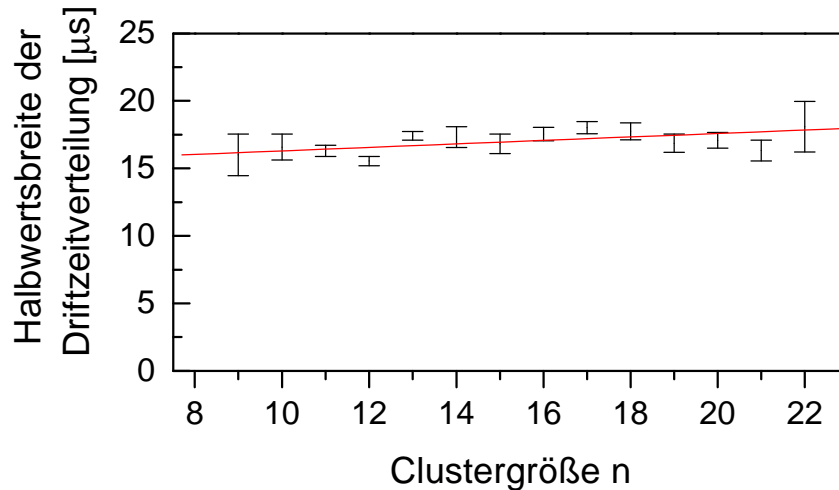


Abb.8.6: Halbwertsbreiten der gemessenen Laufzeitverteilungen von Cäsiumiodidclustern bei  $U_D = 50 \text{ V}$ .

Um eine Überlagerung mehrerer Verteilungen mit ähnlichen Laufzeiten ausschließen zu können betrachtet man die Halbwertsbreiten der an die Meßwerte angepaßten Gaußfunktionen. Für die oben behandelten Clustergrößen ist dies in Abb.8.6 dargestellt. Im Rahmen der statistischen Fehler bewegen sich die gemessenen Breiten alle im gleichen Bereich. Die leichte Zunahme der Halbwertsbreiten bei steigender Clustergröße entspricht der gemäß Anhang 9.2

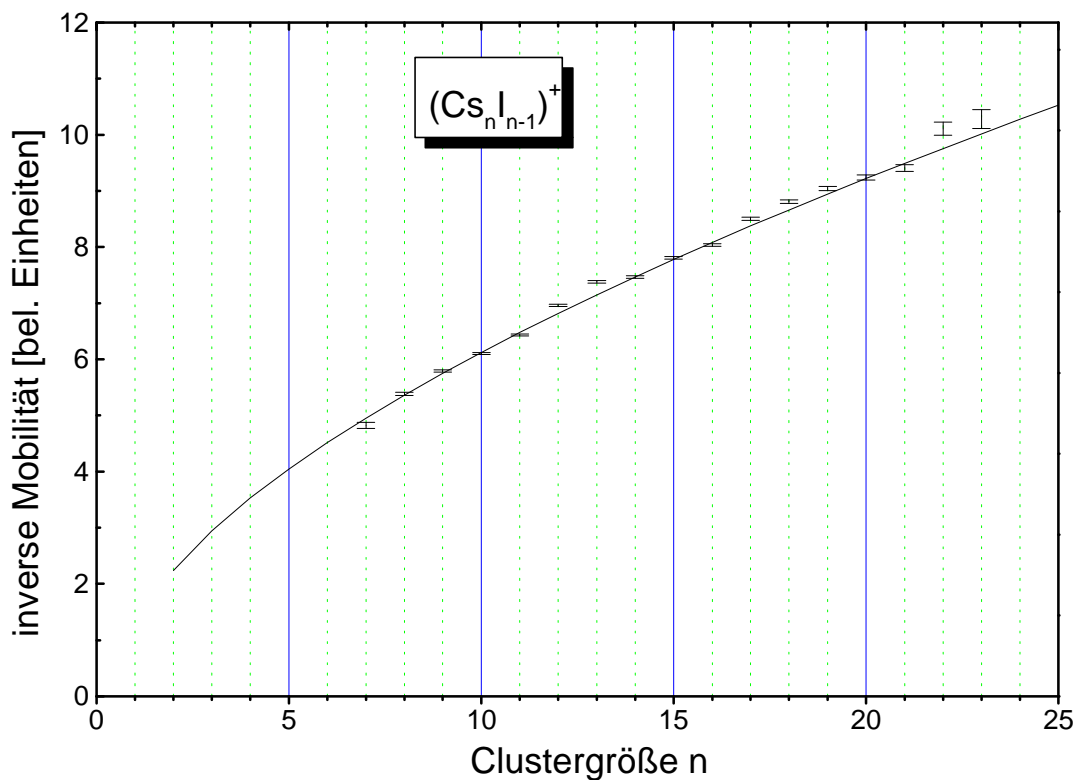


Abb.8.8: Verlauf der inversen Mobilität von Cäsiumiodidclusterionen als Funktion der Clustergröße n.

zu erwartenden diffusionsbedingten Verbreiterung durch längere Driftzeiten.

Für die Ermittlung der Mobilitäten von Cäsiumiodidclustern wurden Laufzeitverteilungen für  $U_D = 35, 40, 45, 50$  und  $55$  V aufgenommen. Die daraus erhaltenen Werte sind in Abb.8.8 gezeigt. Weiterhin ist in Abb.8.8 der größenabhängige Verlauf der inversen Mobilität eines stetig anwachsenden Würfels eingezeichnet. Für dieses einfache Modell werden die Atomvolumina von Cäsium und Iod im Cäsiumiodidfestkörper zur Berechnung einer effektiven Dichte herangezogen. Zusätzlich muß noch ein mittlerer Radius für den Stoß mit den Heliumatomen berücksichtigt werden. Dieses Modell, das eine leichte Abwandlung des in Kapitel 4.1.2 ausführlich erläuterten Modells für Metallcluster darstellt, gibt den generellen Verlauf der gemessenen Mobilitäten sehr gut wieder. Für eine detaillierte Interpretation der Meßwerte ist es jedoch notwendig, die Stoßquerschnitte der Strukturen, die die Molekulardynamik liefert zu betrachten.

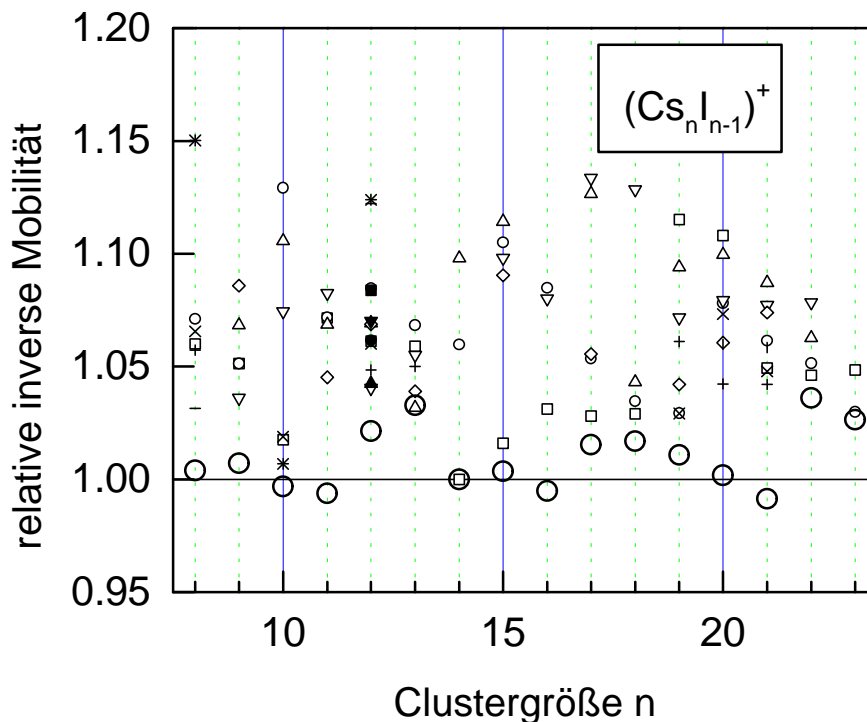


Abb.8.10: Relative inverse Mobilität von  $(Cs_n I_{n-1})^+$  Clustern. Die  $\circ$ -Symbole zeigen die normierten gemessenen Werte, alle sonstigen Symbole repräsentieren Mobilitätswerte, die für theoretisch ermittelte Strukturen erwartet werden.

Dazu wurde analog zu Kapitel 7.1 eine Normierung der gemessenen Werte auf die aus dem Kontinuumsmodell erhaltenen Werte vorgenommen. In Abb.8.10 sind die so erhaltenen relativen inversen Mobilitäten für  $(Cs_n I_{n-1})^+$

aufgetragen. Zudem zeigt Abb.8.10 die Werte, die für die mit Hilfe der Molekuldynamik ermittelten Strukturen zu erwarten sind. Im Vergleich zu den in Abb.7.12 gezeigten Resultaten für  $(\text{Na}_n\text{I}_{n-1})^+$  fällt hierbei auf, daß einige der experimentellen Werte kleiner sind als die dazugehörigen kleinstmöglichen theoretisch ermittelten Werte.

Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß für Cäsiumiodid das Modell, das zur Ermittlung der Stoßquerschnitte verwendet wird, nur noch sehr schlecht erfüllt ist. Im Cäsiumiodidcluster ist der mittlere Bindungsabstand wesentlich größer als im Natriumiodidcluster. Da der Stoßquerschnitt der einzelnen Atome im Cluster bei beiden Substanzen als sehr ähnlich anzusetzen ist ( $r(\text{He} - \text{Cs}^+) = 3.6 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{He} - \text{Na}^+) = 3.3 \text{ \AA}$ ), ändern sich die beim Stoß mit dem Helium vorliegenden Verhältnisse. Insbesondere die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuprozesse ist daher beim Stoßprozeß Helium- $(\text{Cs}_n\text{I}_{n-1})^+$ -Cluster wesentlich größer als beim Helium- $(\text{Na}_n\text{I}_{n-1})^+$ -Cluster-Stoß. Damit ist die in Kapitel 4.2.2 durchgeführte Näherung, bei der das Stoßintegral durch die räumlich gemittelte Projektionsfläche eines Clusters ersetzt wurde, für Cäsiumiodid wesentlich schlechter erfüllt. Um diesen Effekt quantifizieren zu können, müßte anstelle des bisher verwendeten numerischen Verfahrens zur Projektionsflächenberechnung ein Algorithmus verwendet werden, der die komplette Trajektorie eines Helium-Cluster-Stoßes ermittelt. A. A. Shvartsburg konnte unter Verwendung eines solchen Algorithmus [Shva96] für Kohlenstoffcluster zeigen, daß bei großen konkaven Anteilen auf einer Clusteroberfläche Abweichungen von einigen Prozent in der Mobilität zu erwarten sind. Insbesondere werden aufgrund des Vorhandenseins konkaver

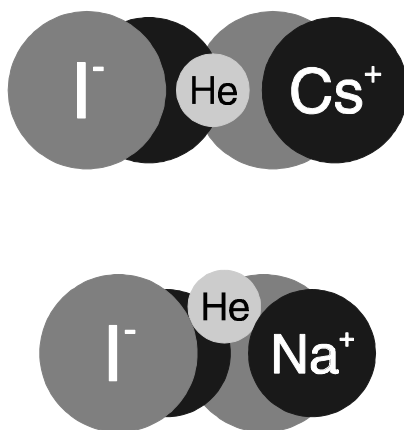


Abb.8.12: Vergleich der Stoßradien bzw. Bindungsabstände bei  $(\text{Na}_n\text{I}_{n-1})^+$  und  $(\text{Cs}_n\text{I}_{n-1})^+$ .

Oberflächen Mehrfachstreuprozesse möglich.

Zur Veranschaulichung ist in Abb.8.12 eine Gegenüberstellung möglicher Streuprozesse von Helium an Cäsium- bzw. Natriumiodidstrukturen gezeigt. Die Abbildung zeigt Schnitte durch sechseckige Ringstrukturen, wie sie als Bestandteile vieler Clusterstrukturen gefunden werden (siehe Anhang 9.3). Während bei den für Natriumiodid erhaltenen Bindungsabständen und den verwendeten

Stoßradien die Struktur als geschlossen angesehen werden muß, ist bei Cäsiumiodid der Ring für Helium offen. Insbesondere Clusterstrukturen, die eine Stapelung solcher offenen Ringe darstellen, verhalten sich im Stoßexperiment nicht so wie es das vereinfachte Modell, in dem lediglich Projektionsflächen berechnet werden, vorhersagt.

Als Beispiel dafür kann man die Trajektorie eines Heliumatoms betrachten, das in eine dieser offenen Strukturen gelangt. Im Rahmen des Projektionsmodells wird jedes Atom, das mit dem Cluster stößt, gleich behandelt und das gesuchte Stoßintegral wird aus der Wahrscheinlichkeit, daß ein Stoß überhaupt stattfindet, gebildet. Diese Näherung ist für rauhe oder offene Strukturen nicht mehr gut erfüllt. Ein Beispiel für einen solchen Streuprozess ist in Abb.8.14 gezeigt. Es handelt sich dabei um eine mögliche Heliumstreuung an einer Stapelung sechszähliger Cäsiumiodidringe. Die eingezeichnete Trajektorie des Heliumatoms würde keinen oder zumindest nur einen sehr geringen Impulsübertrag auf den Cluster mit sich bringen. Bei der Ermittlung des Stoßquerschnittes mit Hilfe des Projektionsmodells wird der Gesamtverlauf eines Stoßprozesses nicht betrachtet, womit auch der abgebildete Stoß ohne Berücksichtigung des fehlenden Impulsübertrages gewertet würde. Damit wird klar, daß für einen solchen Fall die bei diesem Berechnungsverfahren entstehenden Fehler immer zu einem zu hohen Stoßwirkungsquerschnitt führen.

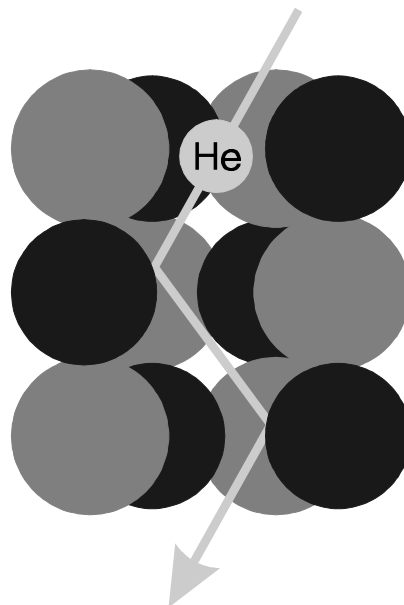
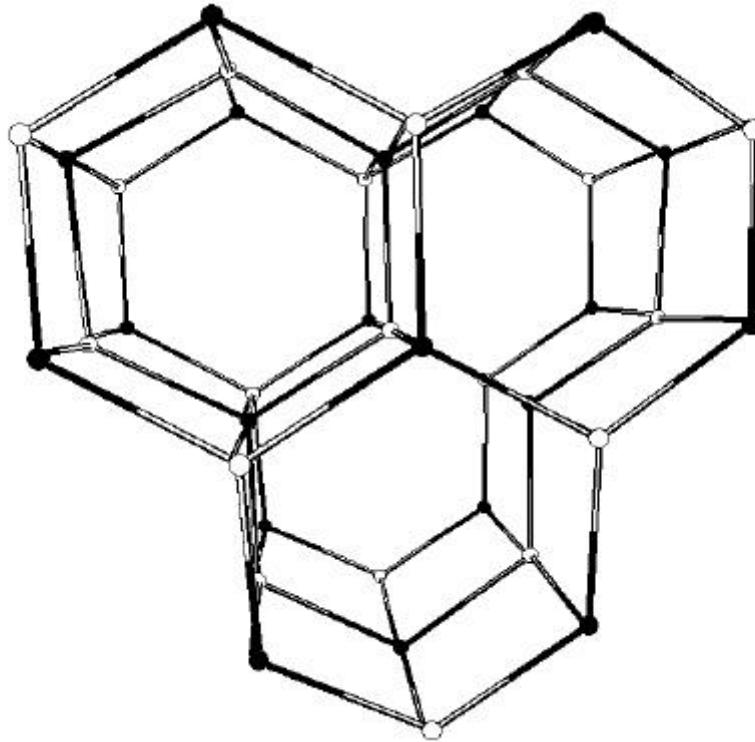


Abb.8.14: Prinzipskizze für mögliche Mehrfachstöße bei Cäsiumiodidclustern.

Ein Beispiel für eine Clusterstruktur, die im wesentlichen aus sechszähligen Ringen aufgebaut ist, zeigt Abb.8.16. Es handelt sich dabei um eine mögliche Geometrie von  $(\text{Cs}_{20}\text{I}_{19})^+$ . Der Durchmesser der Ringe ergibt sich

zu ca. 7.5 Å. Setzt man die Stoßradien, wie bereits bei der Ermittlung der Stoßquerschnitte gemäß 4.2.2 auf  $r(\text{He} - \text{Cs}^+) = 3.6 \text{ \AA}$  und  $r(\text{He} - \text{I}^-) = 3.8 \text{ \AA}$ , so erhält man eine Durchlässigkeit der Struktur für Helium. Auch wenn der Anteil der transmittierten Heliumatome recht klein ausfällt wird damit klar, daß die Oberfläche einer solchen Struktur nicht wie für das Projektionsmodell in Kapitel 4.2.2 gefordert, als glatte Flächen anzunähern sind.



*Abb.8.16: Mögliche Struktur von  $(\text{Cs}_{20}\text{I}_{19})^+$ . Die Durchmesser der Ringstrukturen betragen ca. 7.5 Å.*

Eine mögliche Überprüfung der gefundenen Abweichungen ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Erfassung der Mehrfachstreuprozesse [Shva96]. Eine weitere Möglichkeit stellt die Messung der Mobilitäten von Cäsiumiodidclustern in anderen Edelgasen, zum Beispiel in Argon, dar. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß bei Gasen, die eine größere Polarisierbarkeit als Helium besitzen, die Beschreibung der Stoßprozesse in Form von elastischen Stößen harter Kugeln nur noch bedingt gerechtfertigt ist.

## 8.2 Ionenmobilität von elektronenstoßionisierten Cäsiumiodidclustern

Cäsiumiodid wurde im Tiegel der Clusterquelle bei einer Temperatur von  $T_{oven} \approx 815$  K in einer Heliumatmosphäre ( $T_{He} = 290$  K,  $p_{He} = 11.0$  mbar) verdampft. Die entstehenden neutralen Cluster werden mittels Elektronenstoß in der Hauptkammer ionisiert. In Abb.8.18 ist ein typisches Massenspektrum einer auf diese Art erzeugten Clusterionenverteilung abgebildet. Einzelne Clustergrößen, wie z. B.  $n = 14$ , zeigen eine im Vergleich zu ihren benachbarten Größen erhöhte Intensität [Mart83]. Im Gegensatz zu dem in Abb.7.14 dargestellten Massenspektrum von Natriumiodidclustern erkennt man im hier gezeigten Spektrum von Cäsiumiodidclustern bereits ab  $n/z \approx 8.5$  doppelt geladene Ionen. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb.8.20 dieser Bereich vergrößert dargestellt. Man erkennt weiterhin, daß zusätzlich zu den halbzahligen  $n/z$ , bereits ab  $n \approx 11$  Ionenintensitäten bei drittelzahligen  $n/z$ -Werten auftreten. Daraus folgt eine kritische Größe für doppelt geladene Clusterionen  $n_{krit}(2+) \approx 17$  und analog für dreifach geladene Ionen  $n_{krit}(3+) \approx 33$  [Satt81].

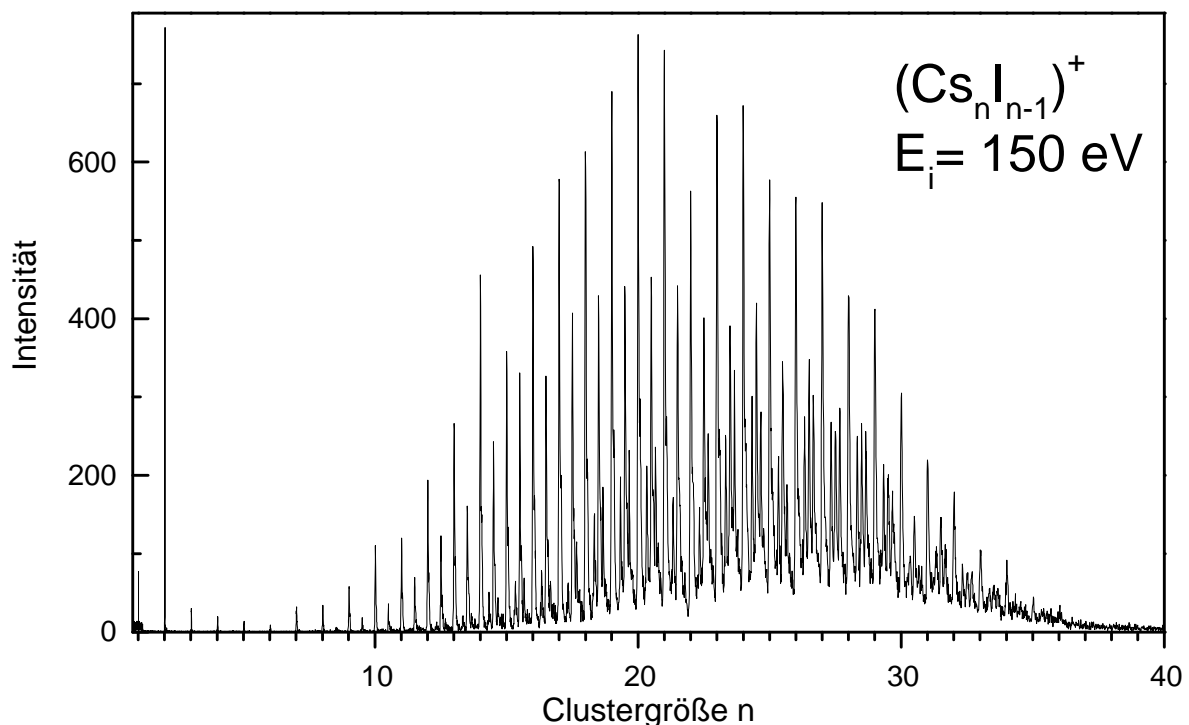


Abb.8.18: Massenspektrum von Cäsiumiodidclustern nach Elektronenstoßionisation.

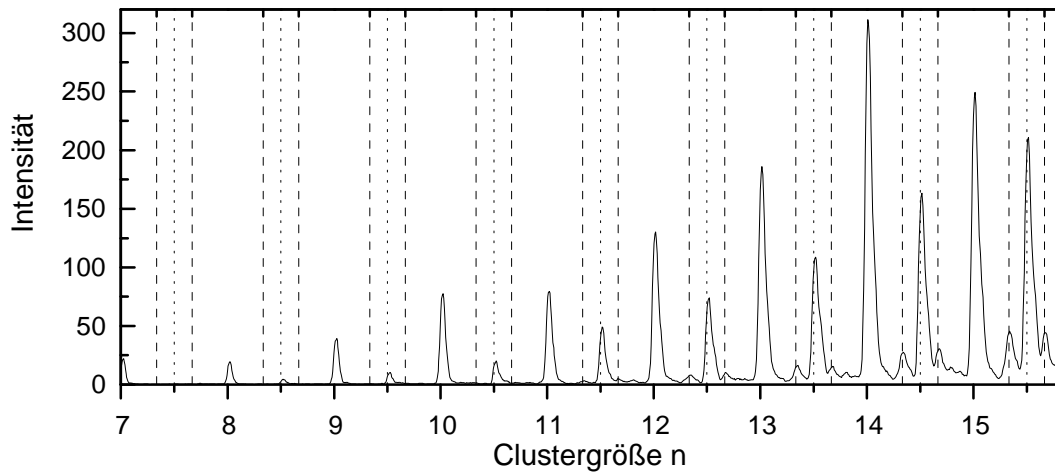


Abb.8.20: Vergrößerter Ausschnitt des Clustergrößenbereichs  $n \approx 7 - 15$ .

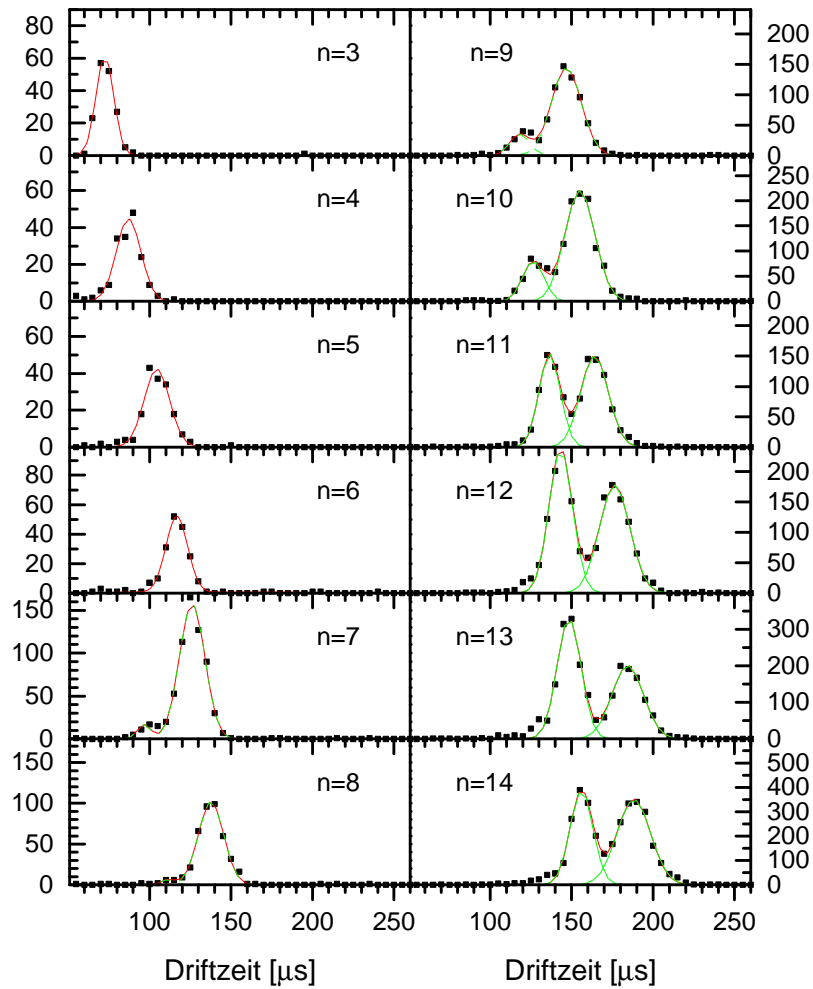


Abb.8.22: Laufzeitverteilungen von  $(Cs_nI_{n-1})^+$ -Clustern nach Elektronenstoßionisation.

$(T_{oven}=815\text{ K}, p_{He}=11.0\text{ mbar}, U_D=50\text{ V}, p_D=2.0\text{ mbar}, E_i=300\text{ eV})$

Bei der Analyse der Laufzeitverteilungen müssen für jedes  $n/z$  die Überlagerungen der unterschiedlichen Ladungszustände beachtet werden. In Abb.8.22 ist gezeigt, daß bereits für  $n=7$  eine Anpassung des Laufzeitspektrums mit nur einer Gaußkurve nicht mehr möglich ist. Damit folgt, daß entgegen den Vorhersagen aus massenspektrometrischen Untersuchungen [Satt81] bereits  $(\text{Cs}_{14}\text{I}_{12})^{2+}$  als kleinster stabiler doppelt geladener Cäsiumiodidcluster existiert. Eine mögliche Struktur für  $(\text{Cs}_{14}\text{I}_{12})^{2+}$ , wie sie in ähnlicher Weise von T. P. Martin für  $(\text{Na}_{14}\text{Cl}_{12})^{2+}$  vorgeschlagen wurde, ist in Abb.8.26 dargestellt. Es handelt sich dabei um eine relaxierte Form des bereits von den Clustergrößen  $(\text{M}_{14}\text{X}_{13})^+$  bekannten Würfels, bei dem hier jedoch das zentrale Halogenatom fehlt.

Bereits bei  $n=12$  sind aufgrund des Vorhandenseins dreifach positiv geladener Ionen  $(\text{Cs}_{3n}\text{I}_{3n-3})^{3+}$  auch zwei Gaußkurven nicht mehr ausreichend. In Abb.8.24 sind zur Verdeutlichung die Laufzeitverteilungen sowohl für

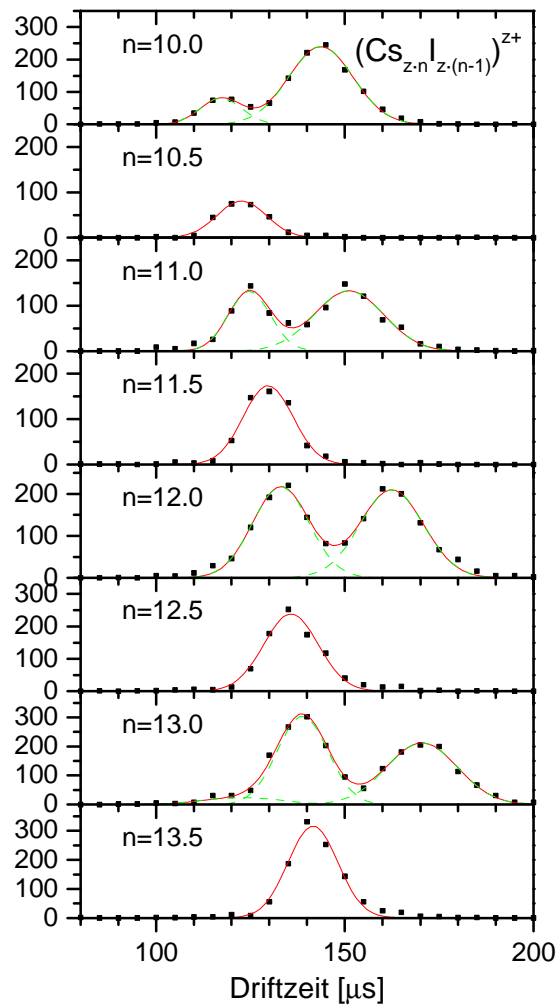


Abb.8.24: Laufzeitverteilungen für Cäsiumiodidclusterionen nach Elektronenstoßionisation für ganz- und halbzahlige  $n$ -Werte.

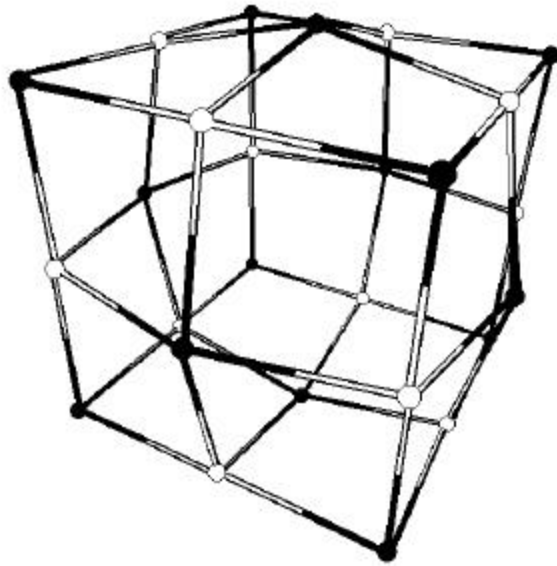


Abb.8.26: Struktur von  $(Cs_{14}I_{12})^{2+}$ .

ganzzahlige  $n/z$ -Werte als auch für die dazwischen liegenden halbzahligen Werte aufgetragen.

Aus der steigenden Anzahl notwendiger Anpassungsparameter resultieren größere Unsicherheiten in den daraus ermittelten Mobilitäten. Daher sind in Abb.8.28 die Ionenmobilitäten der einfach geladenen Ionen  $(Cs_n I_{n-1})^+$  lediglich für  $2 \leq n \leq 23$  und die der doppelt geladenen Ionen  $(Cs_n I_{n-2})^{2+}$  für

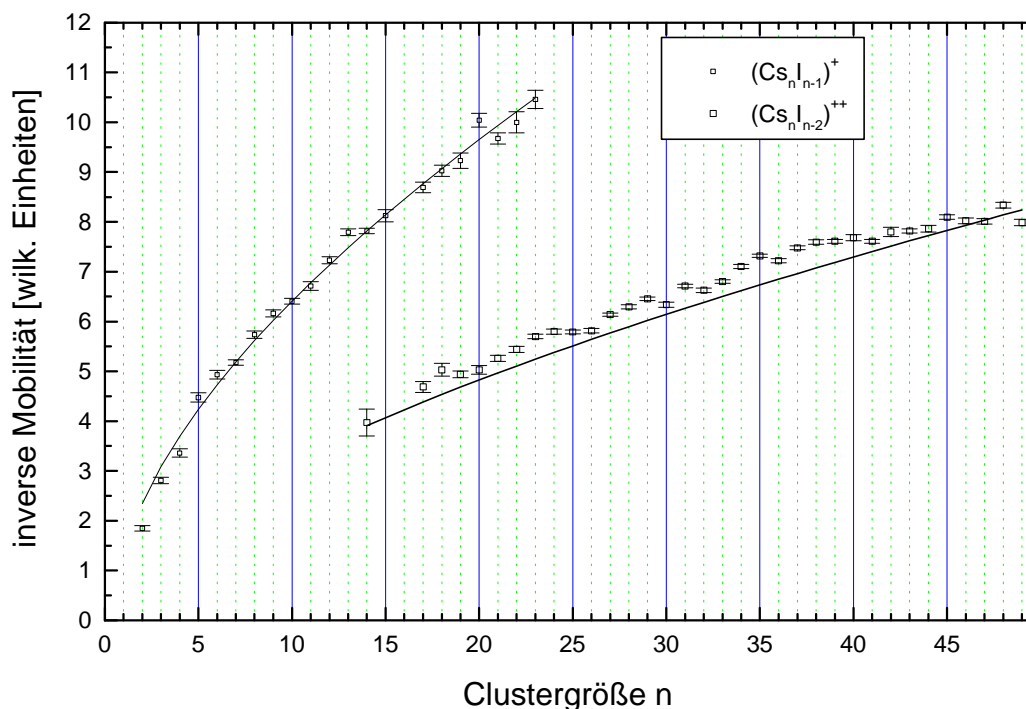


Abb.8.28: Aus den Messungen mit Elektronenstoßionisation bei  $E_i=300$  eV erhaltene inverse Mobilitäten von Cäsiumiodidclustern.

$17 \leq n' \leq 49$  aufgetragen. Eine Auswertung der dreifach geladenen Clusterionen war mit den vorliegenden Meßdaten nicht möglich.

Aufgrund der Vielzahl der Unsicherheiten, die aus den oben beschriebenen Gründen hier auftreten und der bereits in Kapitel 8.1 diskutierten Grenzen des verwendeten Modells bei der Behandlung von Cäsiumiodidstrukturen, kann für diese Meßwerte kein Vergleich mit theoretisch bestimmten Stoßquerschnitten erfolgen. Als charakteristisches Merkmal des aufgetragenen Verlaufs der inversen Ionenmobilität soll jedoch das Plateau bei  $n=13, 14$  erwähnt werden, das die Ausbildung der ersten Quaderstruktur ( $3 \times 3 \times 3$ ) repräsentiert. Die gemessenen inversen Mobilitäten der  $(\text{Cs}_n\text{I}_{n-1})^+$ -Cluster folgen wiederum in guter Näherung einem Verlauf, wie er für einen kontinuierlich wachsenden Cäsiumiodidwürfel erwartet wird. Die Anpassungsfunktion für die doppelt geladenen Clusterionen besitzt dabei die gleichen Werte für die notwendigen Anpassungsparameter, wie die der einfach geladenen Ionen. Sie ist lediglich um einen Faktor  $\frac{1}{2}$  erniedrigt, womit gemäß Gl.30 der doppelten Ladung Rechnung getragen wird. Es wird deutlich, daß auch die Wirkungsquerschnitte der doppelt geladenen Ionen, im Rahmen der vorhandenen Meßunsicherheiten, dem vorhergesagten Verlauf folgen. Insbesondere die Clustergröße  $(\text{Cs}_{14}\text{I}_{12})^{2+}$  zeigt dabei einen Wirkungsquerschnitt, der dem einer sehr kompakten Struktur entspricht. Dies unterstützt die Zuordnung dieser gemessenen Mobilität zu der in Abb.8.26 gezeigten Struktur. Sämtliche Mobilitätswerte der sonstigen doppelt geladenen Ionen liegen über der Anpassungsfunktion. Dies ist damit in Einklang zu bringen, daß keine weiteren Würfelstrukturen im betrachteten Größenbereich erwartet werden.

## 9. Anhang

### 9.1 Energieübertrag beim Cluster-Helium-Stoß

Im Folgenden wird, basierend auf der von E. Uggerud et al. [Ugge89] entwickelten Impulsive Collision Transfer (ICT) Theorie ermittelt, wie stark die innere Energie der Cluster durch Stöße mit Heliumatomen erhöht werden kann. Zu betrachten sind im vorliegenden Experiment insbesondere die beim Eintritt in die Driftzelle stattfindenden Kollisionen, da hier die Clusterionen eine kinetische Energie von  $E_{in} \approx 20$  eV besitzen, wohingegen für die nachfolgend in der Driftzelle stattfindenden Stöße von thermischen Stoßenergien ausgegangen werden kann. Die Anwendbarkeit der ICT-Theorie auf den Energieübertrag bei Cluster-Edelgas-Stößen wurde bereits von Jarrold et al. [Jarr91b] demonstriert.

Der Grundgedanke der ICT-Theorie besteht darin, daß die Kollision zwischen einem Cluster und einem Gasatom im ersten Moment als elastischer Stoß eines einzelnen Atoms (A) des Clusters mit einem Gasatom (He) betrachtet werden kann. Eine schematische Darstellung einer solchen Kollision ist in

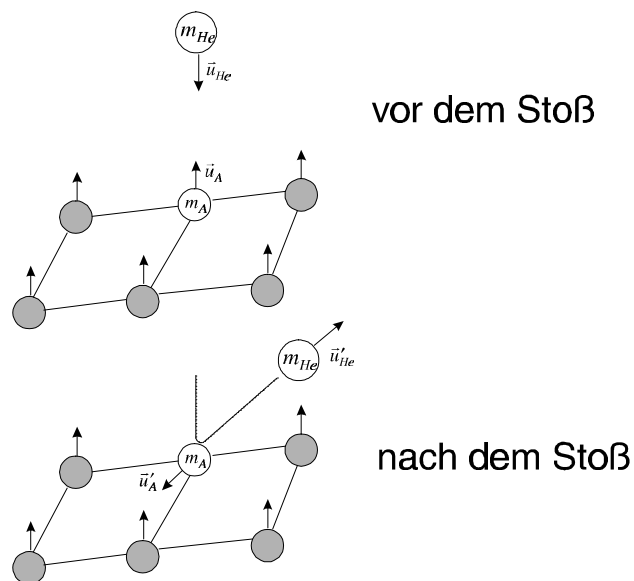


Abb.9.2: Schematische Darstellung einer Kollision. Im Rahmen der ICT-Theorie wird der Stoß zwischen Cluster und Heliumatom als Kollision zwischen einem Atom des Clusters und dem Heliumatom angesehen.

Abb.9.2 dargestellt. Die maximal für einen Energietransfer vorhandene Energie in diesem System ist die Schwerpunktenenergie des kompletten Systems:

$$E_{SP} = \frac{m_{He}}{m_{Ion} + m_{He}} \cdot E_{in} \quad , \quad (Gl.60)$$

wobei  $m_{Ion}$  die Masse des Clusters sei. Aufgrund der Vereinfachung, daß es sich bei den stoßenden Atomen um harte Kugeln handelt, erhält man im Schwerpunktsystem aus der Forderung nach Impulserhaltung, bei geeigneter Wahl der y-z-Ebene:

$$m_A \cdot u_{A,x} + m_{He} \cdot u_{He,x} = m_A \cdot u'_{A,x} + m_{He} \cdot u'_{He,x} \quad (Gl.61)$$

$$0 = m_A \cdot u'_{A,y} + m_{He} \cdot u'_{He,y} \quad (Gl.62)$$

Ebenso folgt aus der Energieerhaltung: (Gl.63)

$$m_A \cdot u_{A,x}^2 + m_{He} \cdot u_{He,x}^2 = m_A \cdot u'_{A,x}^2 + m_{He} \cdot u'_{He,x}^2 + m_A \cdot u'_{A,y}^2 + m_{He} \cdot u'_{He,y}^2$$

Mittels Definition eines Stoßwinkels  $\mathbf{j}$  gemäß Abb.9.4 erhält man aus der Drehimpulserhaltung: (Gl.64)

$$u_{He,x} \cdot (r_A + r_{He}) \cdot \sin \mathbf{j} = u'_{He,x} \cdot (r_A + r_{He}) \cdot \sin \mathbf{j} - u'_{He,y} \cdot (r_A + r_{He}) \cdot \cos \mathbf{j}$$

$$u'_{He,y} = (u'_{He,x} - u_{He,x}) \cdot \tan \varphi \quad (Gl.65)$$

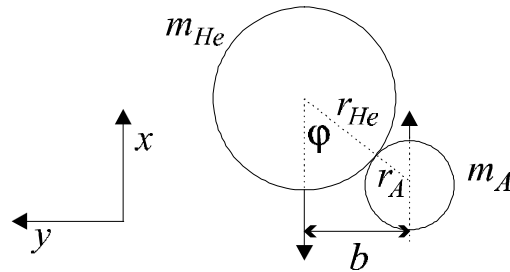


Abb.9.4: Definition des Stoßwinkels  $\mathbf{j}$  .

Durch geeignete Kombination dieser Ansätze [Ugge91] gelangt man, nach Rücktransformation ins Laborsystem, zu den Geschwindigkeiten der Stoßpartner nach der elastischen Kollision:

$$v'_{A,x} = \frac{m_A - m_{He} \cdot (2 \cos^2 \mathbf{j} - 1)}{m_{He} + m_A} \cdot v \quad (Gl.66)$$

$$v'_{A,y} = \frac{2 \cdot m_{He} \cdot \cos \mathbf{j} \sin \mathbf{j}}{m_{He} + m_A} \cdot v \quad (Gl.67)$$

$$v'_{He,x} = \frac{2 \cdot m_A \cdot \cos^2 j}{m_{He} + m_A} \cdot v \quad (Gl.68)$$

$$v'_{He,y} = \frac{2 \cdot m_A \cdot \cos j \sin j}{m_{He} + m_A} \cdot v \quad (Gl.69)$$

wenn  $v$  die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner ist. Die in den Cluster übertragene Energie  $Q$  erhält man nun aus der Differenz der Energien nach dem Stoß ( $E'_{A_n^+} + E'_{He}$ ) und der Eintrittsenergie  $E_{in}$  :

$$Q = E_{in} - (E'_{A_n^+} + E'_{He})$$

$$= 4 \cdot \frac{m_{He} \cdot m_A}{(m_{He} + m_A)^2} \cdot \frac{m_{He}}{m_{A_n^+}} \cdot \frac{m_{A_n^+} - m_A}{m_{A_n^+}} \cdot E \cdot \cos^2 j \quad (Gl.70)$$

Als maximal möglichen Energieübertrag erhält man damit:

$$Q_{max} = 4 \cdot \frac{m_{He} \cdot m_A}{(m_{He} + m_A)^2} \cdot \frac{m_{He}}{m_{A_n^+}} \cdot \frac{m_{A_n^+} - m_A}{m_{A_n^+}} \cdot E \quad (Gl.71)$$

Für Natriumiodidcluster ist in Abb.9.6 der maximal mögliche Energietransfer, der bei einer kinetischen Energie von  $E_{in} = 20$  eV auftreten kann, als Funktion der Clustergröße aufgetragen. Im Rahmen der Impulsive Collision Transfer

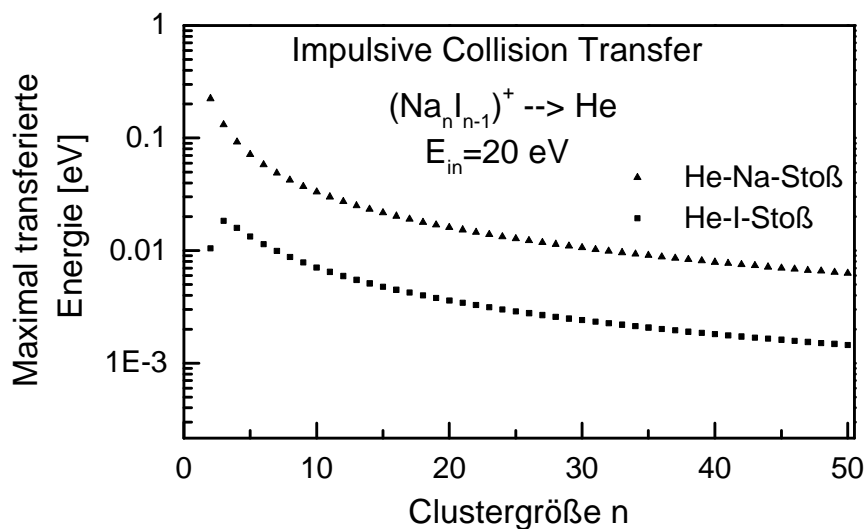


Abb.9.6: Nach Gl.71 berechnete, maximal transferierte Energie bei einem 20 eV Stoß von Natriumiodidclustern mit Helium.

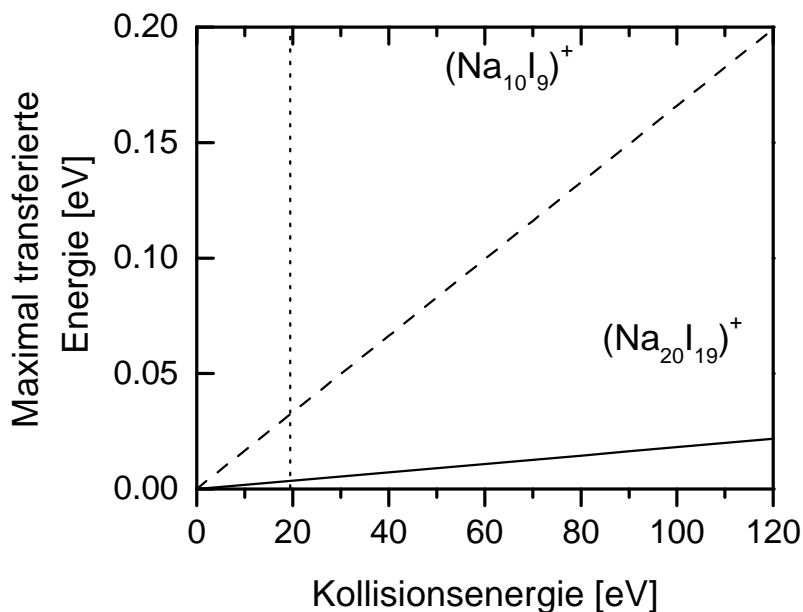


Abb.9.8: Auftragung der bei einem einzelnen Stoß maximal in innere Anregungen transferierten Energie für die Clustergrößen  $n = 10, 20$ .

Theorie ist dabei zu unterscheiden, ob das Helium mit einem Natrium- oder einem Iodatome stößt. Für den leichteren Stoßpartner (Natrium) ist der mögliche Energieübertrag größer. Aufgrund der hohen Bindungsenergie der in dieser Arbeit betrachteten Systeme ( $E_B \geq 5$  eV pro Molekül) ist jedoch in jedem Fall davon auszugehen, daß die auf diese Weise beim Eintritt in die Stoßzelle in den Cluster eingebrachte Energie nur unwesentlich zu stoßinduzierter Fragmentation führt. Wie in Abb.9.8 gezeigt, werden bei der im Experiment verwendeten Einschußenergie von  $E_{in} = 20$  eV selbst auf kleinere Cluster lediglich einige Hundertstel Elektronenvolt Anregungsenergie pro Stoß übertragen wird.

## 9.2 Pulsform der Laufzeitverteilung

Der Teilchenstrom  $\vec{J}$  durch eine Fläche  $A$  die ein beliebiges Volumen  $V_A$  umschließt, ist gleich der zeitlichen Änderung der Teilchenzahl  $n$  in diesem Volumen:

$$\oint_A \vec{J} d\vec{f} = - \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_A} n dt \quad . \quad (Gl.72)$$

Mit Hilfe des Gausschen Satzes ergibt sich daraus:

$$\int \left( \frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \right) dt = 0 \quad . \quad (Gl.73)$$

Da die Wahl der umschließenden Fläche willkürlich erfolgen kann, muß auch der Integrand für sich bereits verschwinden:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad . \quad (Gl.74)$$

Als Gesamtteilchenstrom  $\vec{J}$  muß im Falle eines Ionenmobilitätsexperimentes die Überlagerung von diffusiver Bewegung (Gl.1) und Driftbewegung (Gl.2) betrachtet werden. Damit ergibt sich eingesetzt in (Gl.74):

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} n) + \vec{v}_D \cdot \vec{\nabla} n = 0 \quad . \quad (Gl.75)$$

Der tensorartige Charakter von  $D$ , der auf der Unterscheidung von transversaler und longitudinaler Diffusion beruht, soll hier vernachlässigt werden, da diese beiden Komponenten im hier vorliegenden Fall in guter Näherung gleich sind (MaMD88). Ergänzt man (Gl.75) um einen Quellenterm, der die durch die Eintrittsöffnung in die Driftzelle gelangenden Ionen berücksichtigt, so ergibt sich:

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} - D \Delta n(r,t) + \vec{v}_D \cdot \vec{\nabla} n(r,t) + \mathbf{b}(r,t) = 0 \quad . \quad (Gl.76)$$

Für diese Differentialgleichung läßt sich mittels Greenscher Funktion eine Lösung finden. Aufgrund der im Experiment vorliegenden Geometrie empfiehlt es sich, Zylinderkoordinaten zu wählen. Damit lautet die Lösung der DGL:

$$n(r, \mathbf{q}, z, t) = \int_0^\infty r' dr' \int_0^{2\pi} d\mathbf{q}' \int_{-\infty}^\infty dz' \int_{-\infty}^\infty dt' \frac{b(r', \mathbf{q}', z', t')}{[4pDt - t']^{3/2}} \times \exp\left\{ -\frac{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \alpha_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'} - [z - z' - v_D(t - t')]^2}{4D(t - t')} \right\} \quad (Gl.77)$$

Auch der Quellterm ist zylindersymmetrisch anzusetzen. Man schreibt diesen mittels Stufenfunktion:

$$b(r', z', t') = \frac{b}{pr_0^2} S(r - r') \delta(z') \delta(t') \quad (Gl.78)$$

Hierbei ist  $r_0$  der Radius der Eintrittsöffnung und es muß gelten  $S(\mathbf{f}) = 0$  für  $\mathbf{f} < 0$ ,  $S(\mathbf{f}) = 1$  sonst.

Einsetzen des Quellterms in Gl.77 liefert nach Integration für  $r = 0$ , also auf der z-Achse:

$$n(0, z, t) = \frac{s}{(4pDt)^{1/2}} \cdot \exp\left\{ -\frac{r_0^2}{4Dt} \right\} \cdot \exp\left\{ -\frac{bz - v_D t}{4Dt} \right\} \quad (Gl.79)$$

In der hier betrachteten Anordnung besitzt die Austrittsöffnung den gleichen Durchmesser wie die Eintrittsöffnung. Damit ergibt sich für den aus der Driftzelle austretenden Ionenstrom:

$$\Phi(0, z, t) = pr_0^2 \cdot J_z(0, z, t) \quad (Gl.80)$$

wobei die Stromdichte über die Fläche der Austrittsöffnung als konstant angenommen wurde. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da bei der vorliegenden transversalen Diffusion die räumliche Halbwertsbreite des Ionenpaketes in x- bzw. y- Richtung in der Größenordnung von 10 mm liegt. Gemäß Gl.75 gilt für die Stromdichte in z-Richtung:

$$J_z(0, z, t) = -D \frac{\partial n(0, z, t)}{\partial z} + v_D n \quad (Gl.81)$$

Mit Gl.79 und Gl.81 eingesetzt in Gl.80 ergibt sich daher als Ionenstrom aus der Austrittsöffnung der Driftzelle nach der Länge  $z$  unter Voraussetzung eines  $\delta$ -förmigen Eintrittspulses: (Gl.82)

$$\Phi_d(0, z, t) = \frac{\sqrt{p} \cdot r_0^2 \cdot s}{4(Dt)^{1/2}} \left[ v_D + \frac{z}{t} \right] \exp\left[-\frac{r_0^2}{4Dt}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(z - v_D t)^2}{4Dt}\right].$$

Der letzte Term in dieser Gleichung beschreibt eine Gaußkurve, die sich mit der Geschwindigkeit  $v_D$  in  $z$ -Richtung bewegt. Im zweitletzten Term wird die Abschwächung der Intensität aufgrund transversaler Diffusion berücksichtigt.

Betrachtet man nun den Ionenstrom, wie er aus der Zelle austritt, wenn anstelle des  $\delta$ -förmigen Eintrittspulses ein Rechteckpuls der Länge  $t_R$  eingebracht wird, so erhält man:

$$\Phi(0, L_D, t) = \frac{1}{t_R} \int_0^{t_R} dt' [\Phi_d(0, L_D, t - t')]. \quad (\text{Gl.83})$$

Für eine Laufzeit, wie sie typischerweise im Experiment vorliegt, ist die Ionenintensitätsverteilung  $\Phi(0, L_D, t)$  am Ausgang der Zelle in Abb.9.10 dargestellt. Die eingebrachte Rechteckform ist aufgrund des Diffusionsprozesses vollständig verlorengegangen. Die zusätzlich eingezeichnete Gaußkurve stimmt gut mit dem erhaltenen Verlauf überein, da der Einfluß des Abschwächungsterms auf der Zeitskala der erhaltenen Verbreiterung keinen sehr großen Einfluß besitzt. Im Gegensatz zu der in Abb.9.10 gezeigten Intensitätsverteilung findet man für sehr viel kürzere Driftzeiten

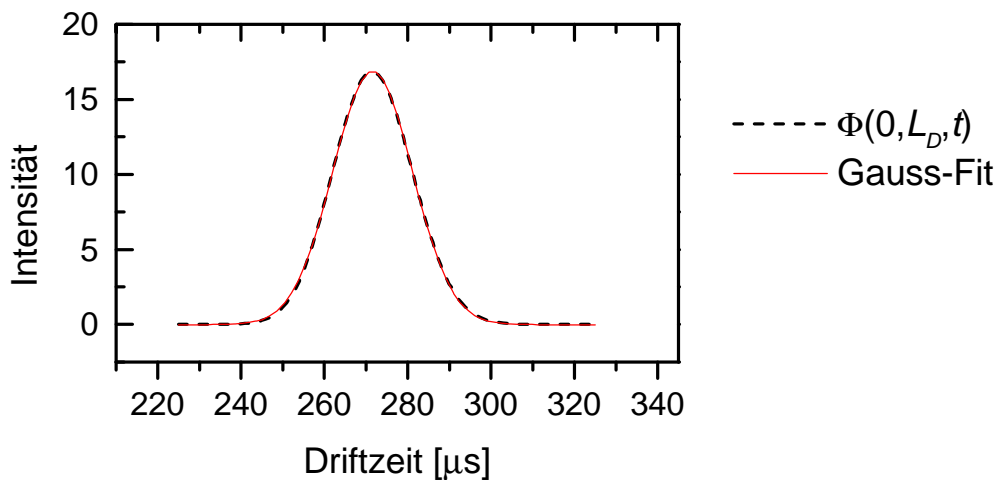


Abb.9.10: Laufzeitverteilung, wie sie gemäß Gl.83 erwartet wird. Als Breite für den eingebrachten Rechteckpuls wurde  $t_R = 15 \text{ ns}$  gesetzt.

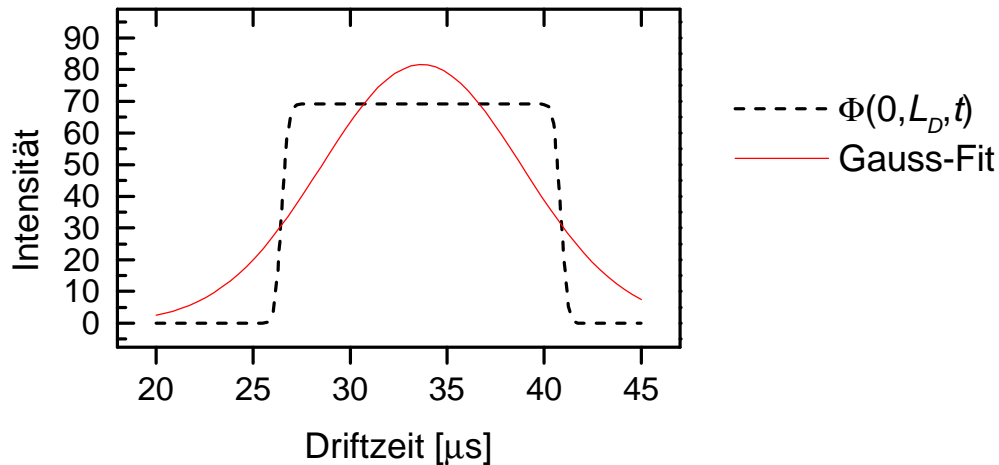


Abb.9.12: Laufzeitverteilung  $\Phi$ , wie sie bei  $U_D = 500$  V erwartet würde. Die Rechteckform des Eintrittspulses dominiert den Intensitätsverlauf.

Intensitätsverteilungen, bei denen die ursprünglich eingebrachte Rechteckform noch deutlich die Pulsform dominiert. Eine Laufzeitverteilung, wie sie bei einer Driftspannung von  $U_D = 500$  V, also dem zehnfachen Wert der im Experiment maximal verwendeten Spannung, zu erwarten wäre, ist in Abb.9.12 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß eine gaußförmige Anpassung nicht mehr gerechtfertigt ist. Im Experiment ist die Verwendung einer größeren Driftspannung bei dem vorliegenden Stoßgasdruck ohnehin nicht möglich, da hierdurch der für die in Kapitel 3.3 durchgeführten Näherungen geforderte Energiebereich nicht mehr eingehalten würde.

Betrachtet man dagegen sehr viel größere Driftzeiten, wie sie zum Beispiel bei einer weiteren Herabsetzung der Driftspannung auftreten würden,

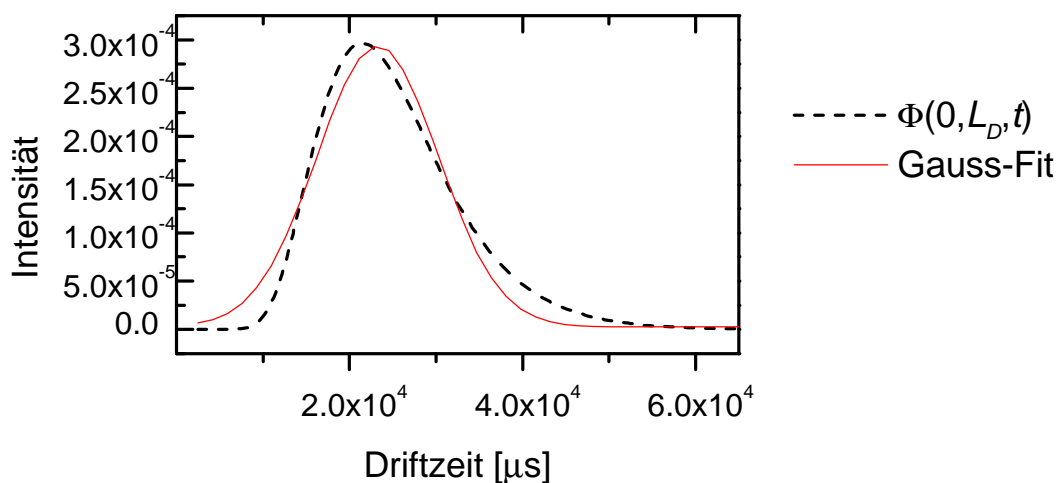


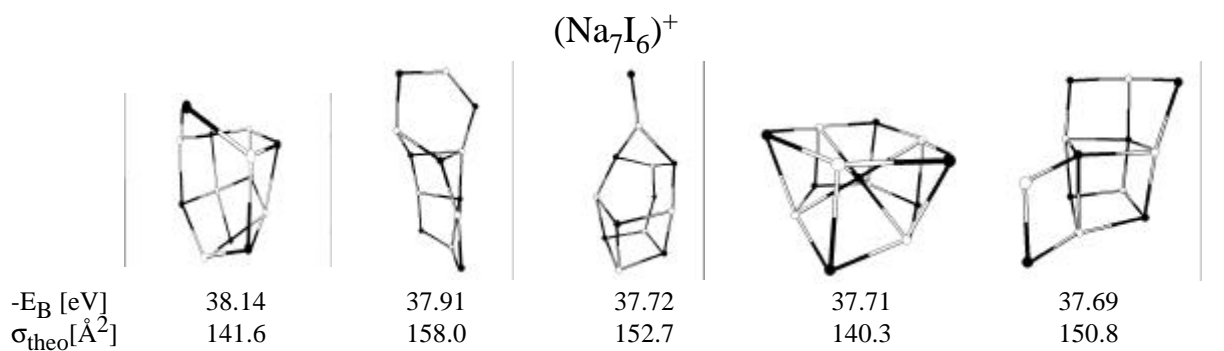
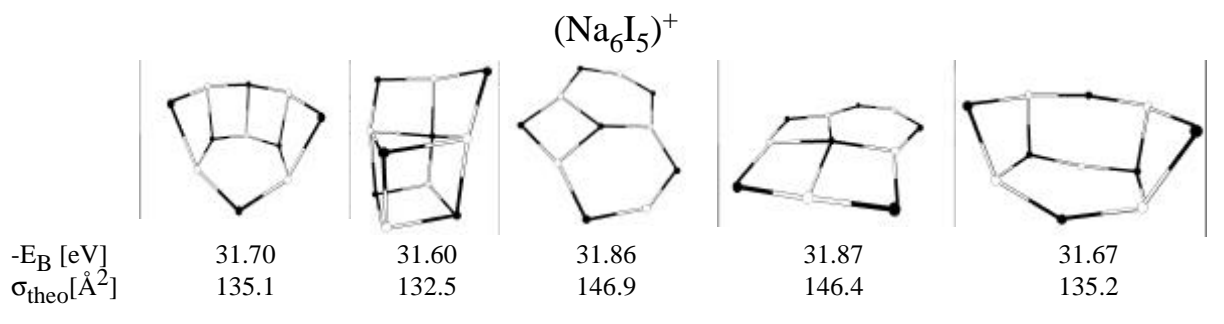
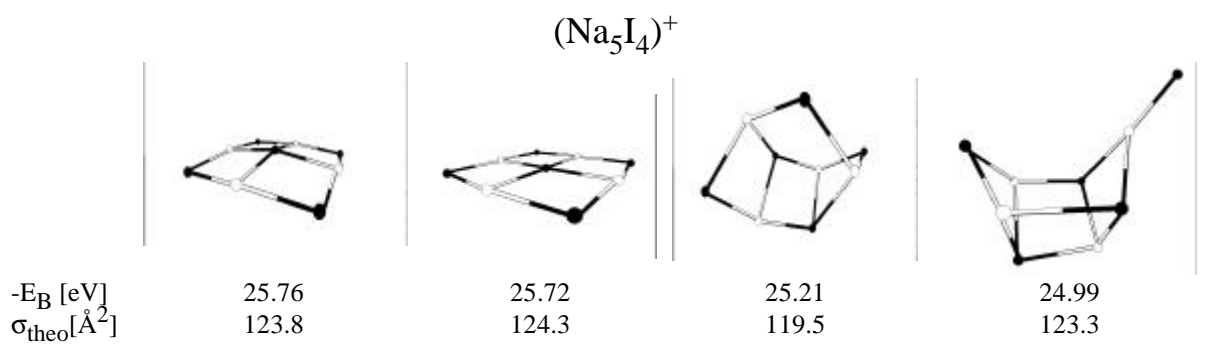
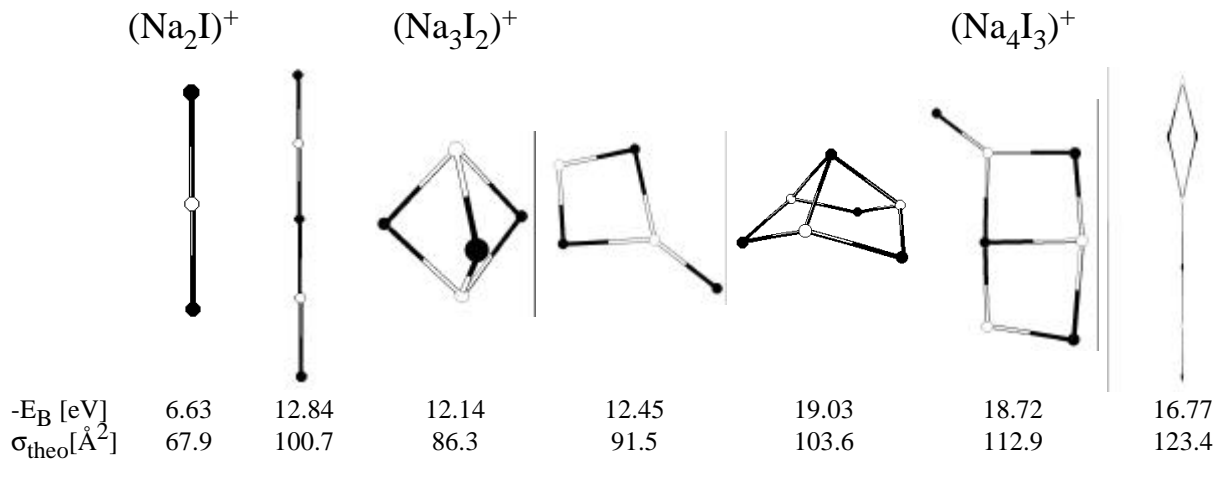
Abb.9.14: Laufzeitverteilung, wie sie bei sehr großer Driftzeit erwartet wird. Der Vergleich mit einer angepaßten Gaußkurve verdeutlicht den asymmetrischen Charakter.

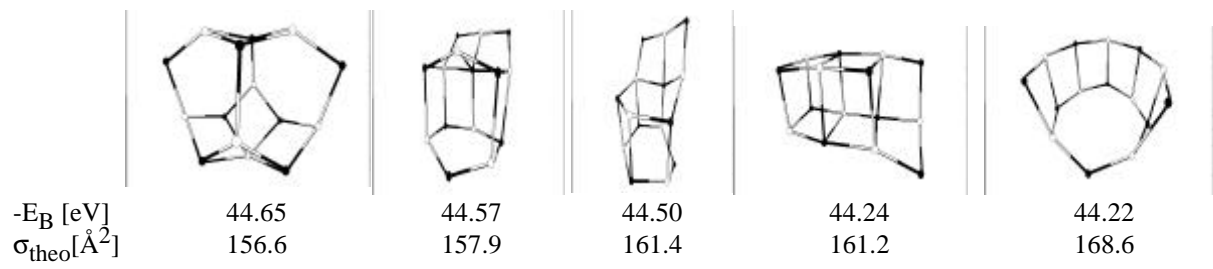
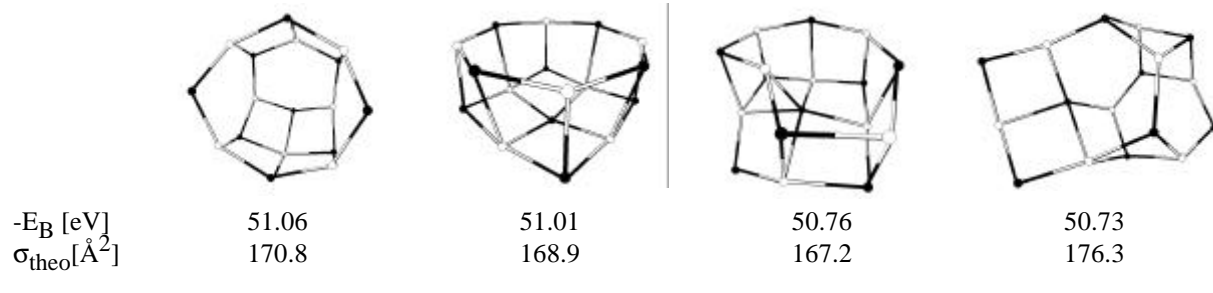
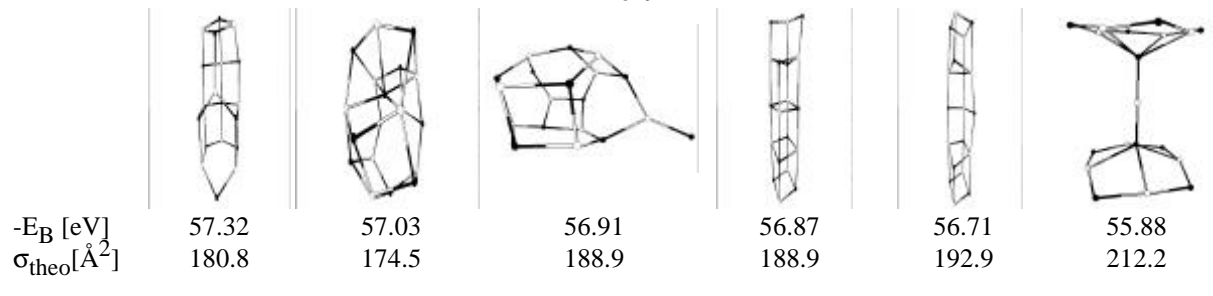
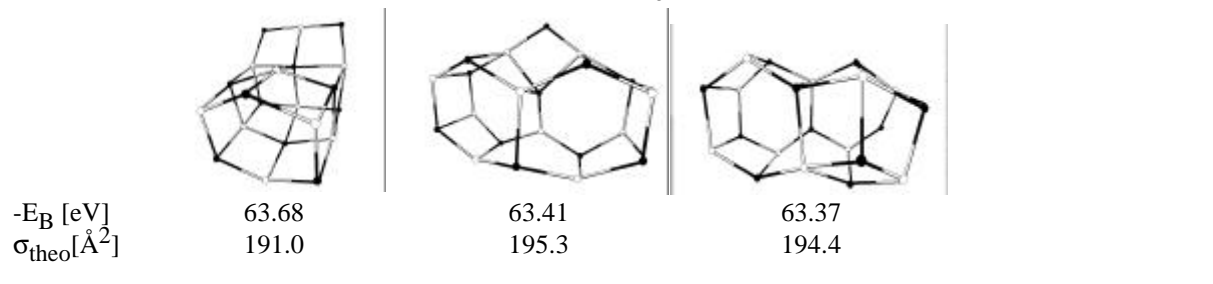
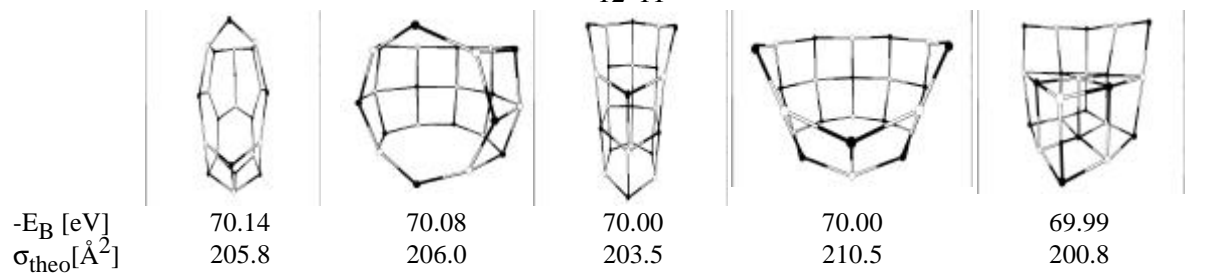
so gewinnt der Abschwächungsterm in Gl.82 an Einfluß. Daher erhält man für sehr große Driftzeiten asymmetrische Laufzeitverteilungen. In Abb.9.14 ist dies anhand einer Verteilungsfunktion demonstriert, die bei einer Driftspannung von  $U_D = 0.5 \text{ V}$  für ein Teilchen mit einem Stoßquerschnitt von  $\sigma = 350 \text{ \AA}^2$  erwartet wird.

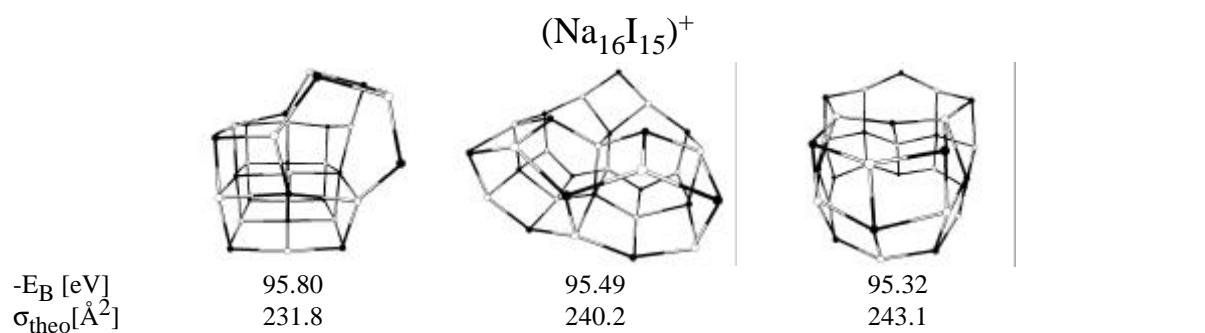
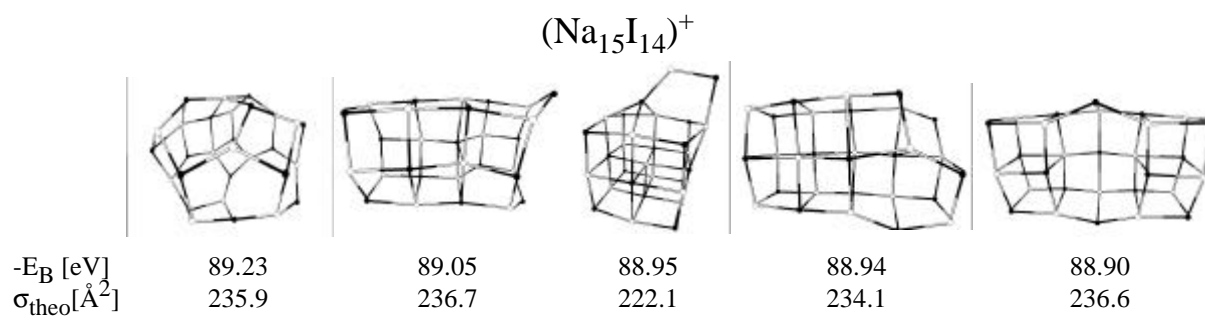
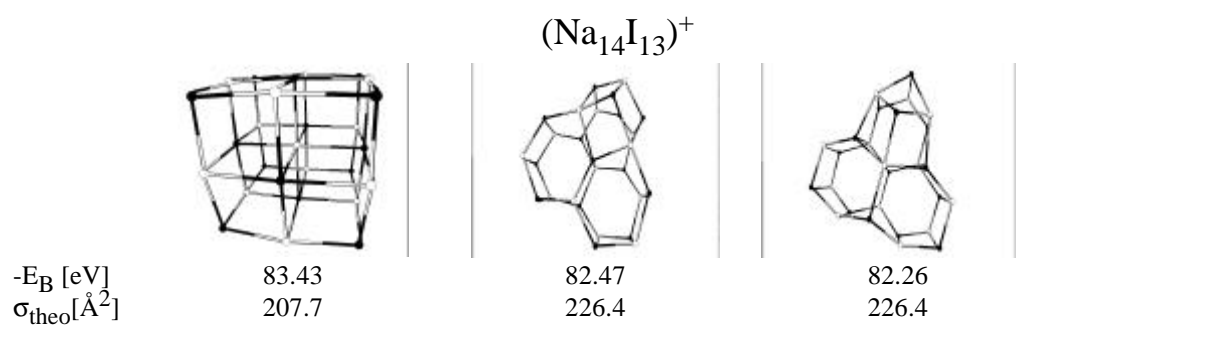
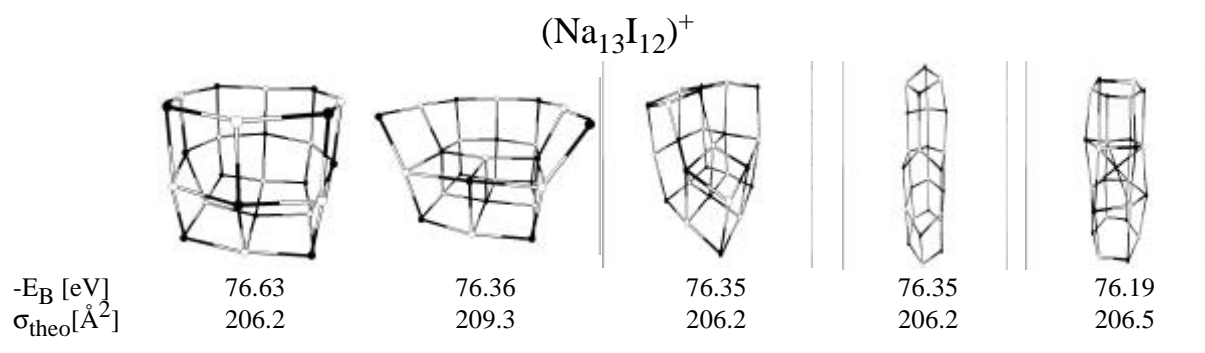
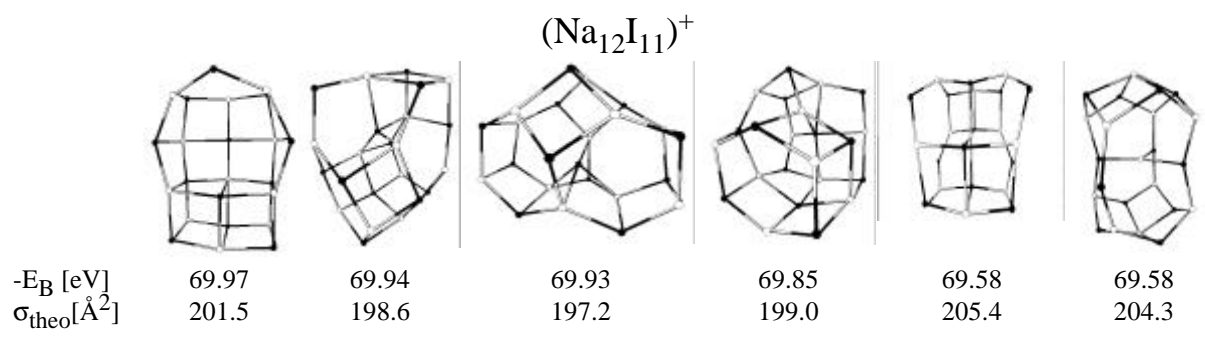
Für die im Experiment zu wählenden Bedingungen ist daher neben der Einhaltung der Bereiche für das Verhältnis von elektrischem Feld zu Teilchenzahldichte ( $E/N$ ) gemäß der kinetischen Überlegungen in Kapitel 3.3 auch eine richtige Wahl der mittleren Driftzeit zu beachten. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten liegen die erhaltenen Driftzeiten zwischen  $80 \text{ ns} \leq t_D \leq 300 \text{ ns}$ . In der vorliegenden Anordnung ist damit in jedem Fall eine mit Abb.9.10 vergleichbare Situation erzielt und eine Anpassung der Laufzeitverteilung mittels Gaußkurve gerechtfertigt.

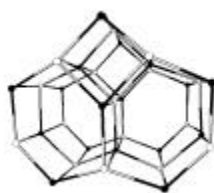
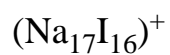
## 9.3 Berechnete Konfigurationen von Metallhalogenidclustern

### 9.3.1 Natriumiodidclusterstrukturen



$(\text{Na}_8\text{I}_7)^+$  $(\text{Na}_9\text{I}_8)^+$  $(\text{Na}_{10}\text{I}_9)^+$  $(\text{Na}_{11}\text{I}_{10})^+$  $(\text{Na}_{12}\text{I}_{11})^+$ 



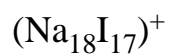


$-E_B$  [eV]  
 $\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$

102.51  
240.9

102.48  
239.2

101.90  
259.0



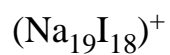
$-E_B$  [eV]  
 $\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$

108.63  
248.6

108.57  
246.9

108.47  
249.6

108.02  
269.4



$-E_B$  [eV]  
 $\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$

114.72  
256.3

114.70  
268.0

114.58  
255.9

114.57  
272.7

114.44  
264.1



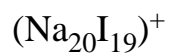
$-E_B$  [eV]  
 $\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$

114.35  
270.8

114.33  
260.1

114.32  
264.5

114.25  
258.6



$-E_B$  [eV]  
 $\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$

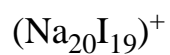
121.46  
272.5

121.45  
273.5

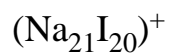
121.41  
272.3

121.37  
271.4

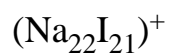
120.97  
275.0



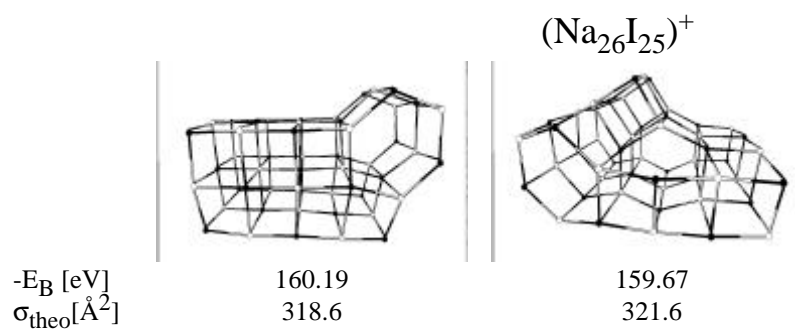
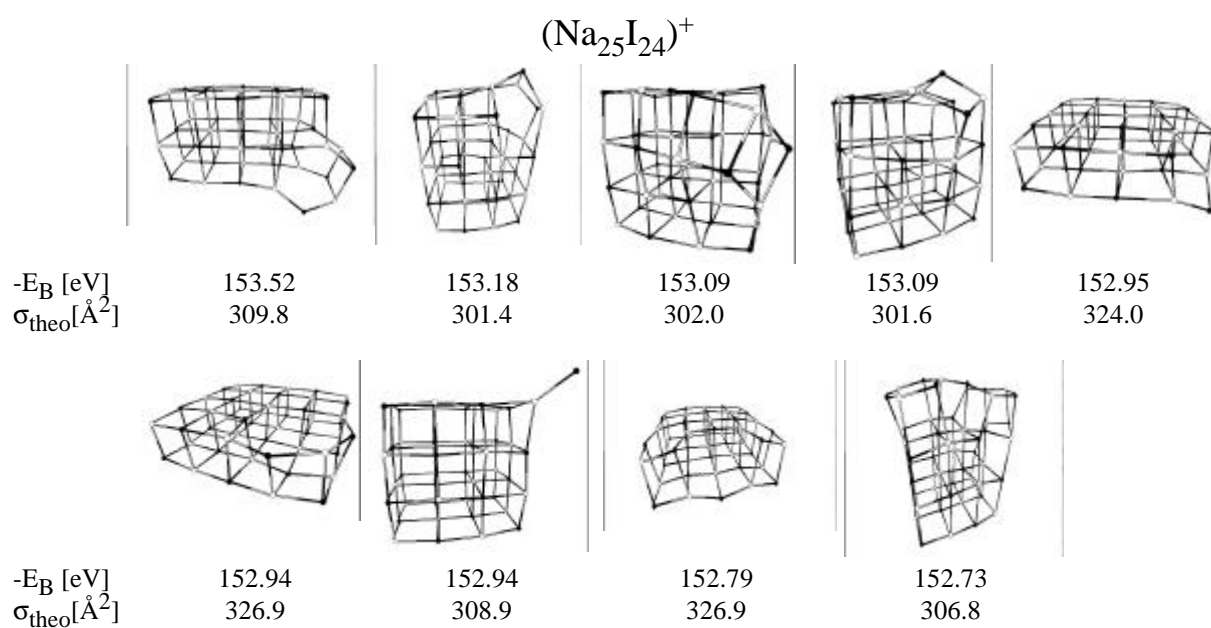
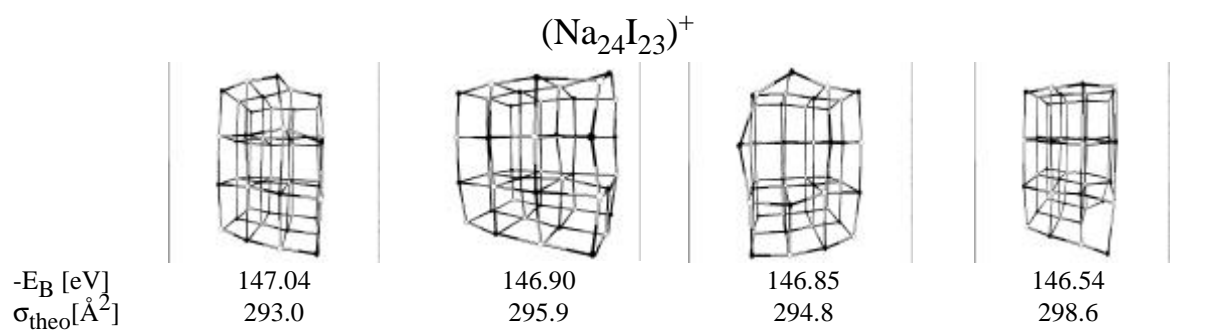
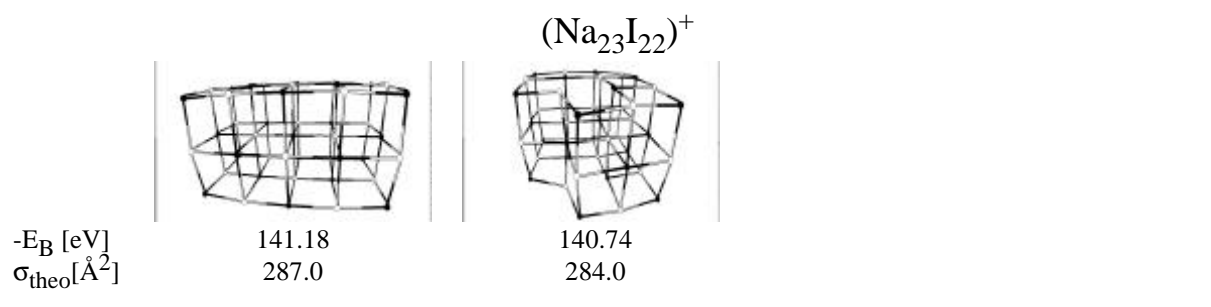
$-E_B$ [eV]	120.93	120.91	120.84	120.72	120.49
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	280.7	276.4	277.3	276.5	269.5

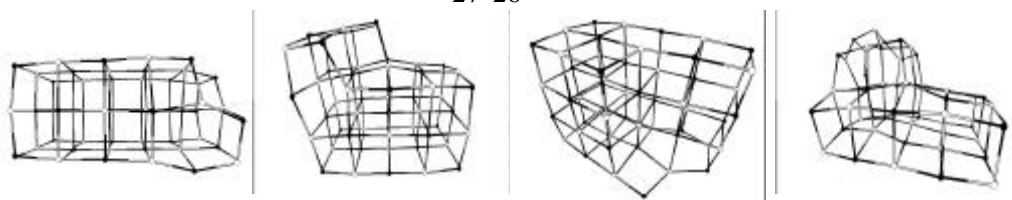
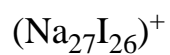


$-E_B$ [eV]	127.72	127.72	127.68	127.52
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	275.4	280.1	278.0	277.2
$-E_B$ [eV]	127.45	127.43	127.35	127.15
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	272.8	279.8	277.6	275.4
$-E_B$ [eV]	127.14	127.12	126.98	126.86
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	281.1	283.6	281.3	289.6

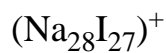


$-E_B$ [eV]	134.10	134.10	133.76	133.72	133.39
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	284.5	288.6	285.5	287.0	285.0





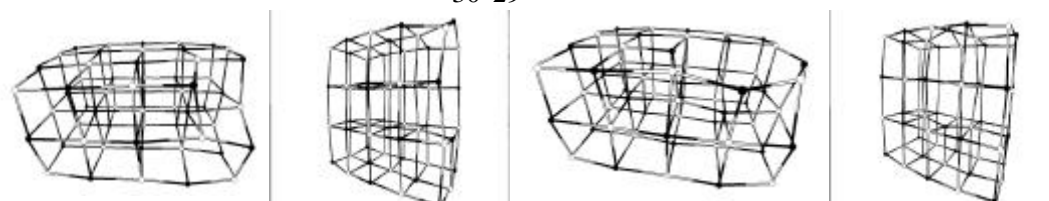
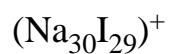
$-E_B$ [eV]	166.32	166.22	165.86	165.47
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	326.2	322.8	326.8	338.2



$-E_B$ [eV]	172.57
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	328.6



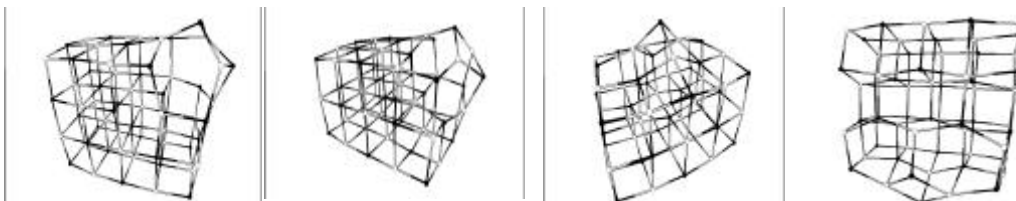
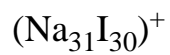
$-E_B$ [eV]	178.76
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	336.7



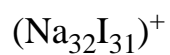
$-E_B$ [eV]	185.62	185.45	185.41	185.40
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	339.8	340.3	341.4	341.7







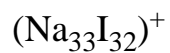
$-E_B$ [eV]	185.30	185.28	185.20	185.14
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	340.8	341.1	342.5	343.8








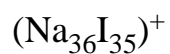
$-E_B$ [eV]	191.74	191.61	191.59	191.51
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	346.2	346.7	343.8	348.6








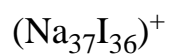
				
$-E_B$ [eV]	198.88	198.60	198.37	197.25
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	365.0	345.2	347.0	349.1







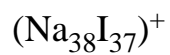
					
$-E_B$ [eV]	204.78	204.60	204.54	204.47	204.37
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	384.5	353.2	356.3	358.5	382.1





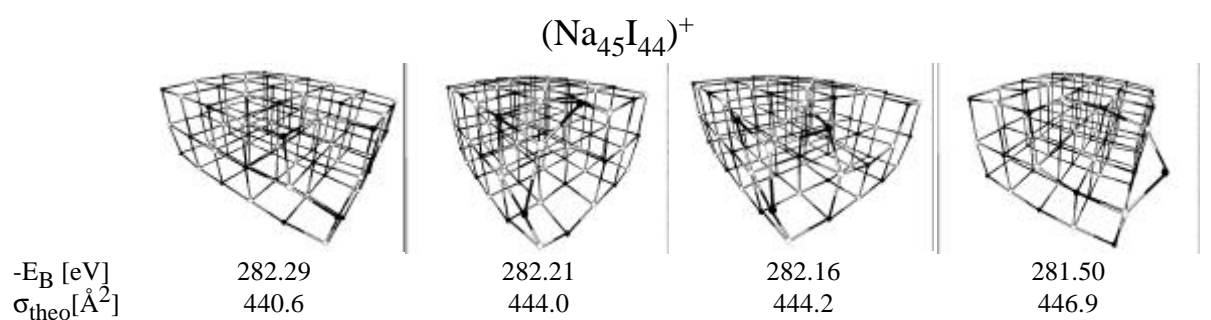
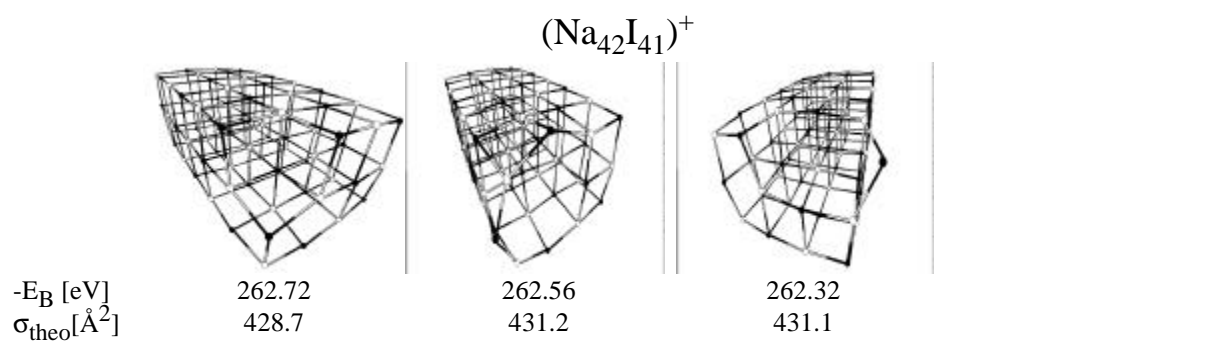
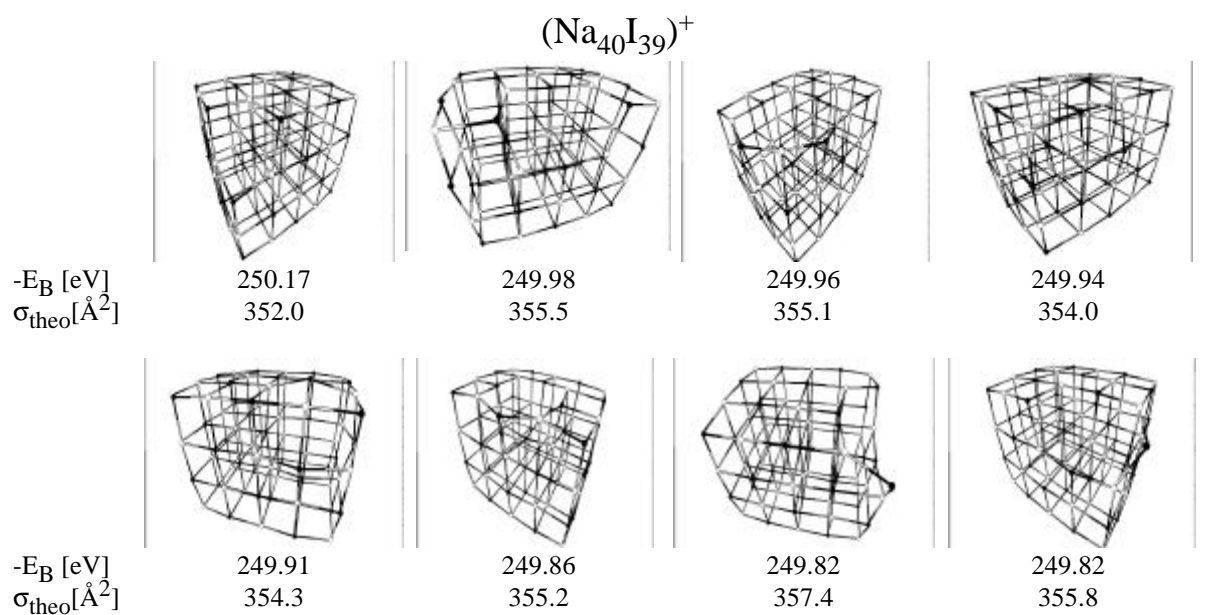
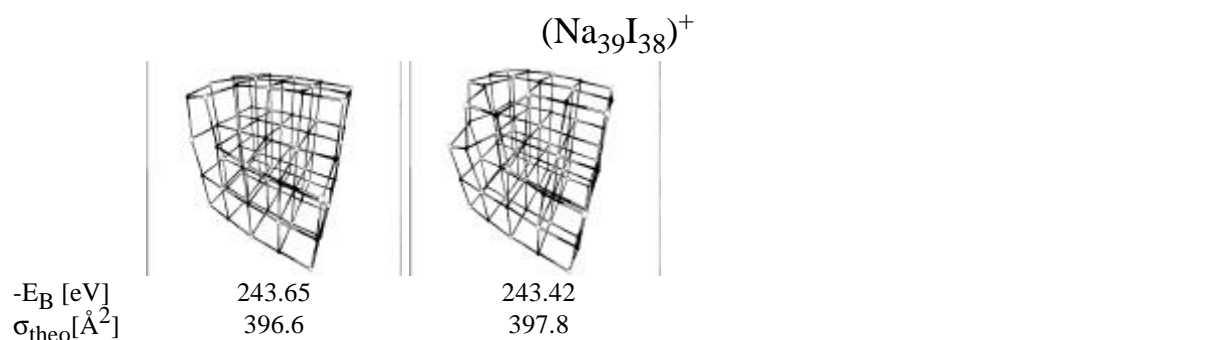
					
$-E_B$ [eV]	224.16	224.06	224.01	224.00	223.77
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	382.8	406.5	405.0	385.8	388.2

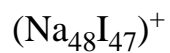


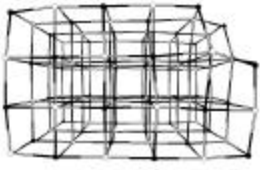

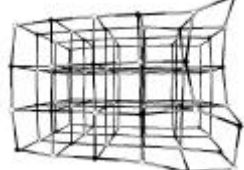





				
$-E_B$ [eV]	230.28	230.27	230.17	230.12
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	394.5	390.7	389.6	391.2

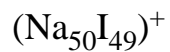












		
$-E_B$ [eV]	237.83	237.25
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	389.4	392.0



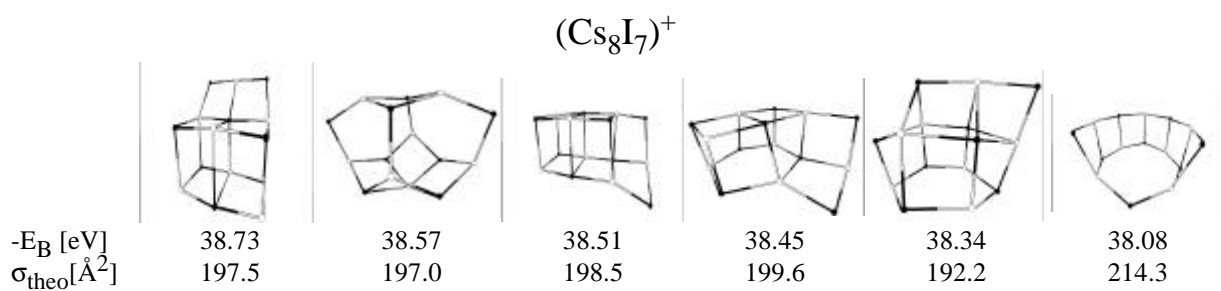
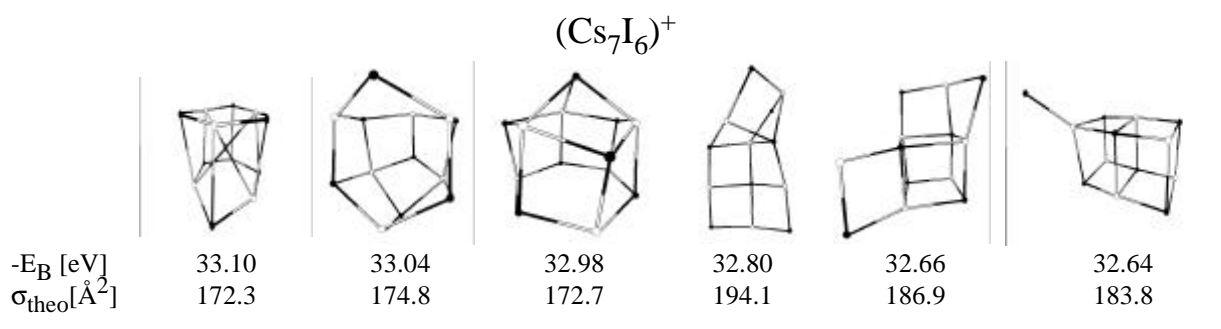
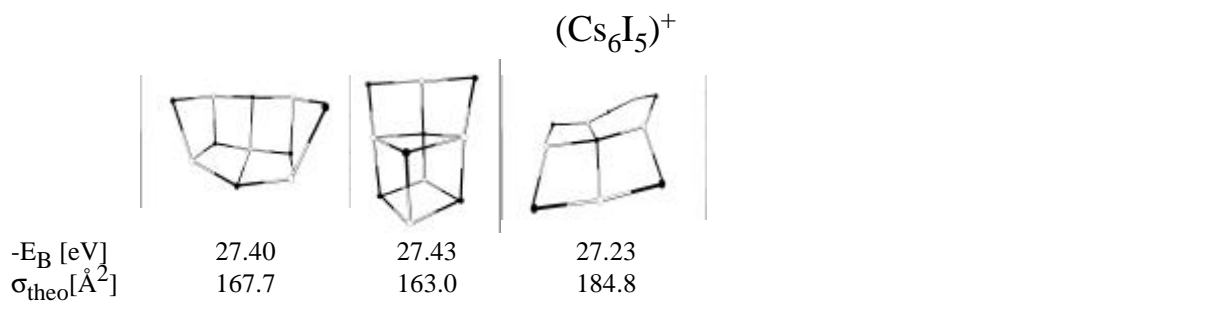
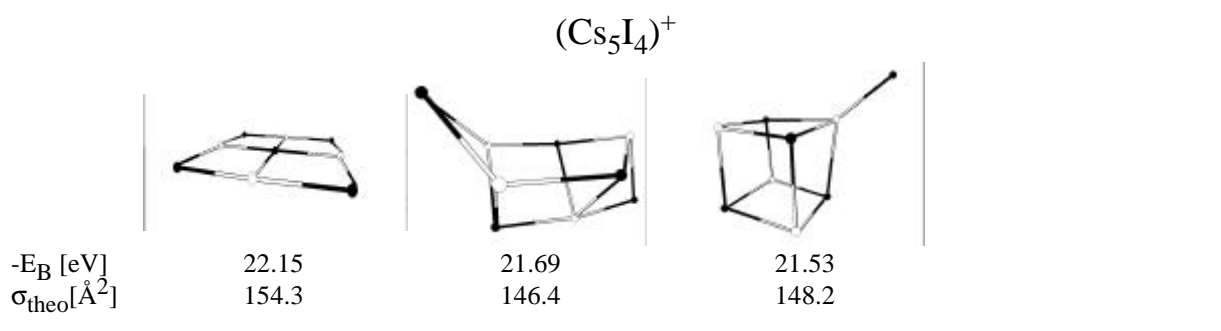
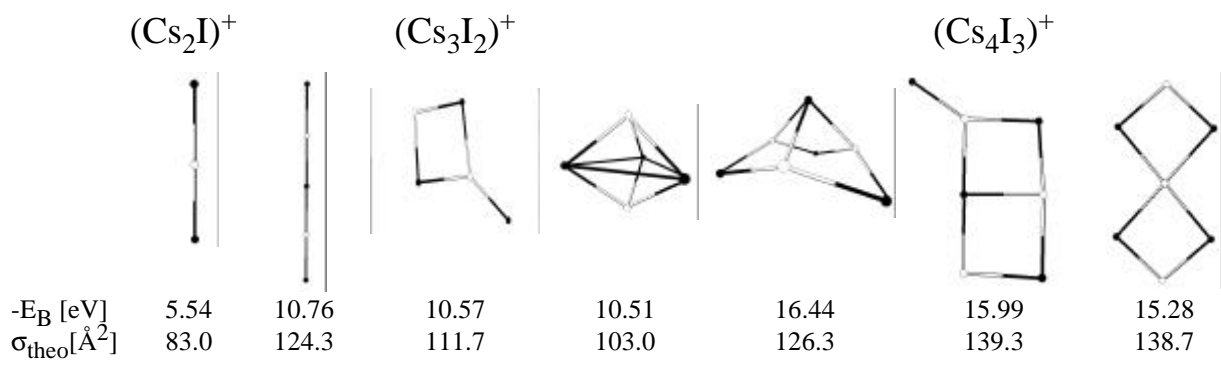


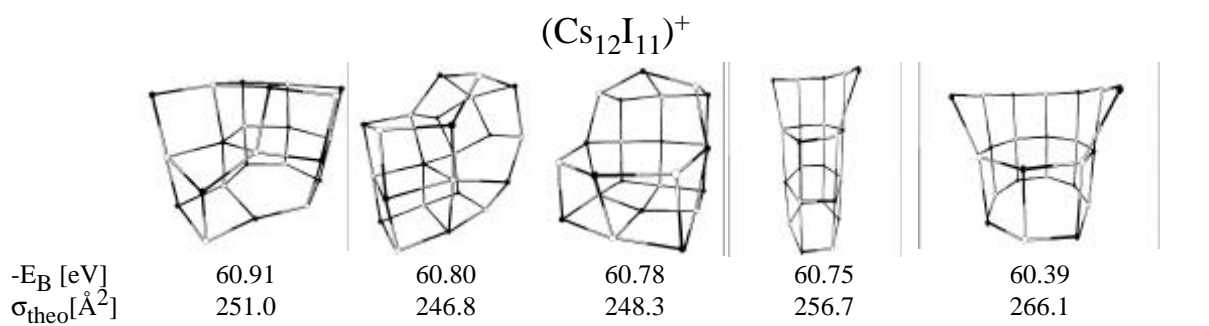
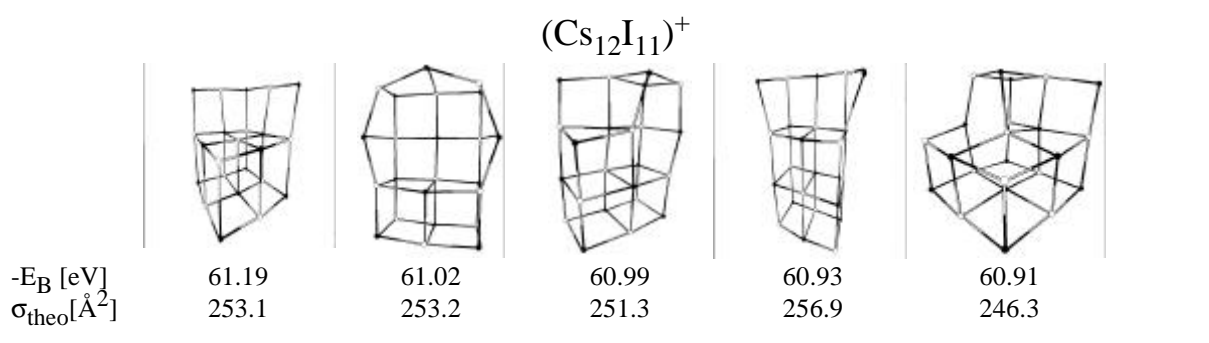
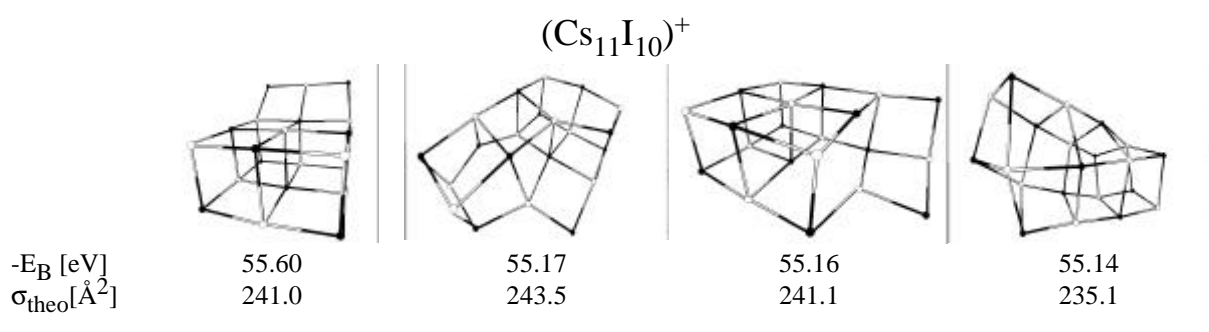
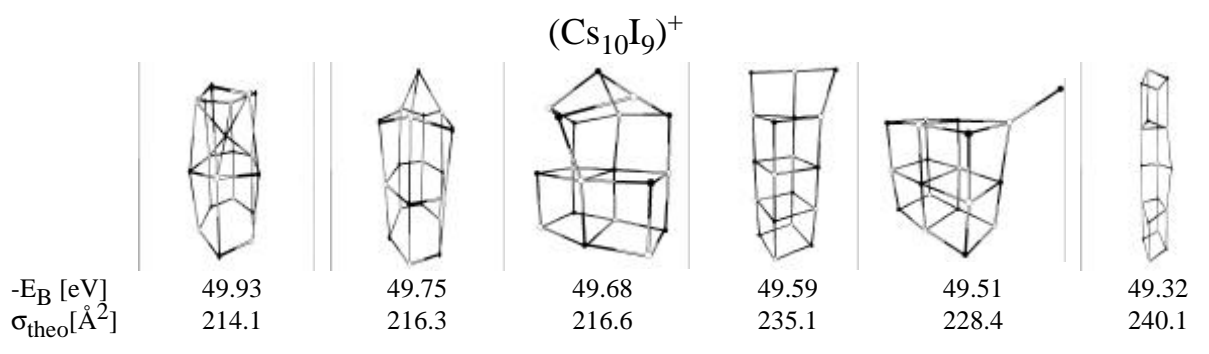
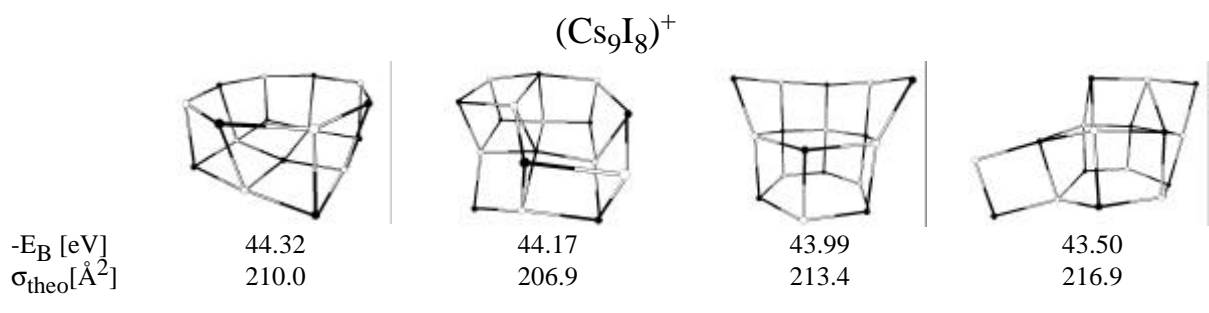
				
$-E_B$ [eV]	301.73	301.48	301.39	301.40
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	445.93	448.79	453.46	454.35
				
$-E_B$ [eV]	301.27	301.11	300.87	300.72
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	472.1	476.7	478.4	479.8

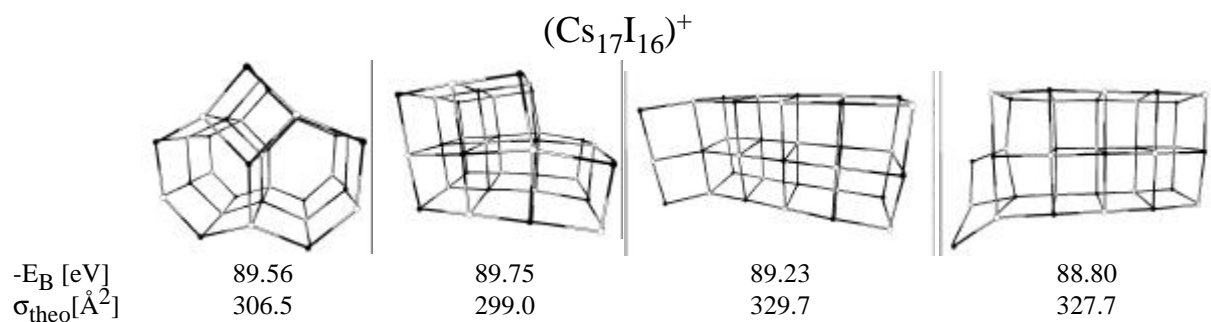
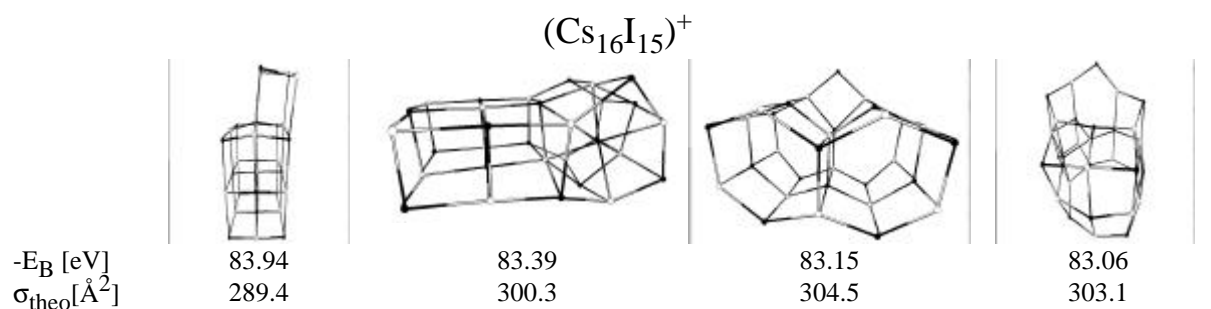
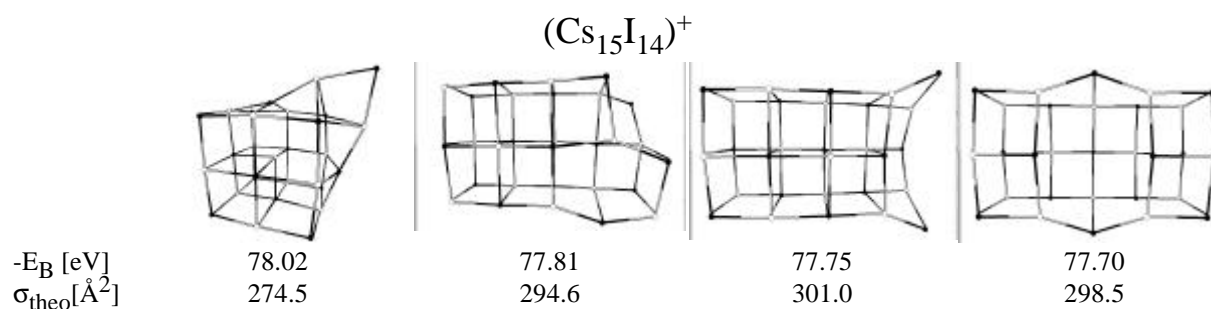
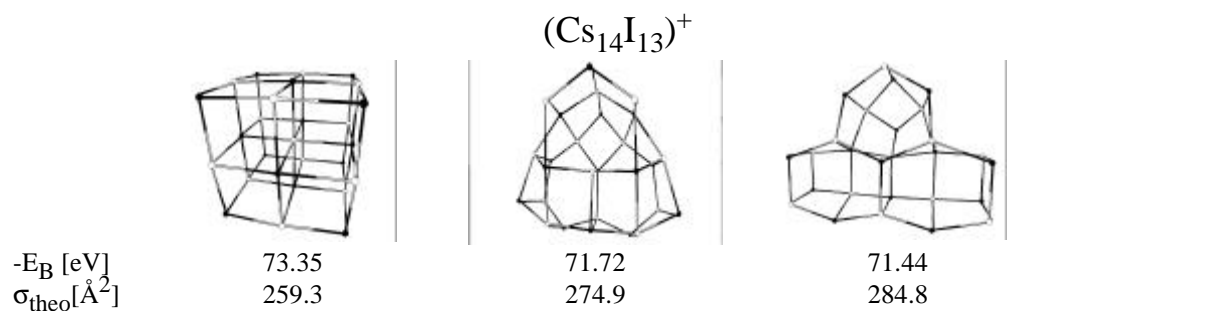
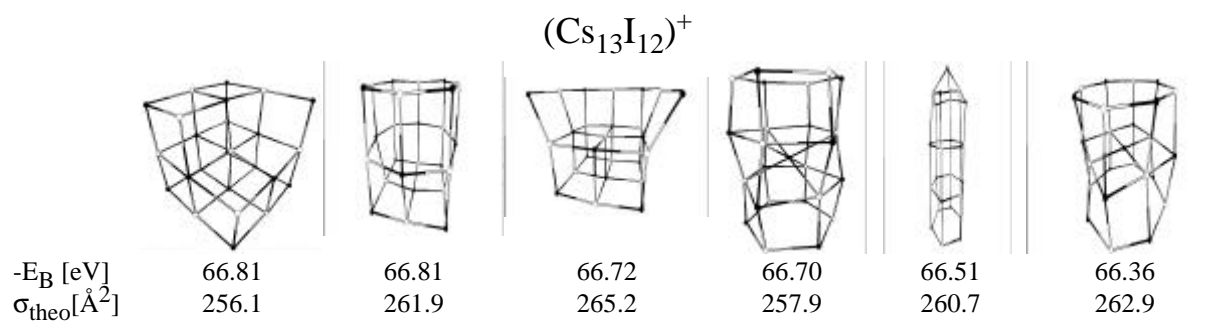


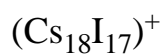
				
$-E_B$ [eV]	314.77	314.62	314.59	314.58
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	452.3	455.3	455.5	458.1
				
$-E_B$ [eV]	314.51	314.48	314.44	314.39
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	454.8	454.0	453.9	455.5
				
$-E_B$ [eV]	314.38	314.36		
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	456.7	455.0		




## 9.3.2 Cäsiumiodidclusterstrukturen

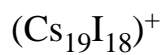












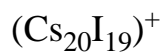






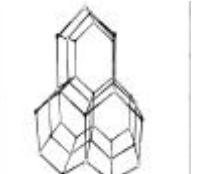


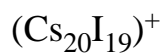
			
$-E_B$ [eV]	95.44	95.28	94.63
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	313.8	309.6	339.5



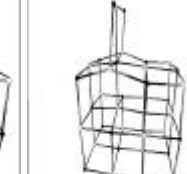




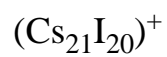
				
$-E_B$ [eV]	100.79	100.61	100.53	100.43
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	319.8	329.6	332.9	323.7
				
$-E_B$ [eV]	100.29	100.20	100.10	100.09
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	321.2	346.4	339.9	319.7













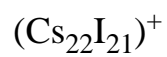
					
$-E_B$ [eV]	106.69	106.13	106.13	106.10	105.86
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	343.7	339.4	354.8	338.4	347.9








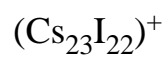
					
$-E_B$ [eV]	105.82	105.69	105.67	105.66	105.27
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	345.6	336.1	336.7	339.6	352.1

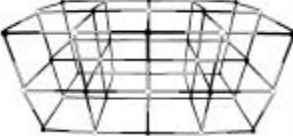



					
$-E_B$ [eV]	112.27	112.08	112.01	111.88	111.58
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	355.1	345.9	349.9	354.0	343.6
					
$-E_B$ [eV]	111.41	111.27	111.24	111.22	111.18
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	355.5	346.1	345.4	343.5	351.8



					
$-E_B$ [eV]	117.91	117.80	117.09	117.05	117.03
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	360.1	365.4	355.8	354.5	356.3



		
$-E_B$ [eV]	124.44	123.87
$\sigma_{\text{theo}}[\text{\AA}^2]$	364.8	358.3

## 10. Ausblick

Mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit lassen sich die für bestimmte Clustergrößen der betrachteten Metallhalogenide vorhergesagten Quaderstrukturen bestätigen. Für die dazwischen liegenden Clustergrößen sind nur teilweise eindeutige Zuordnungen zu theoretisch ermittelten Strukturen möglich. Eine Erhöhung der Auflösung in der Bestimmung der Ionenmobilität könnte in einigen Fällen weitere Zuordnungen ermöglichen. Dies ist prinzipiell durch eine Verlängerung der Driftzelle zu erreichen, wobei der damit einhergehende Intensitätsverlust einer beliebigen Verlängerung Grenzen setzt. Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Auflösung ist die Herabsetzung der Temperatur des Stoßgases, da im wesentlichen die thermische Diffusion für die Verbreiterung der Laufzeitverteilungen verantwortlich ist. Bereits eine Abkühlung auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff (70 K) würde einen wesentlichen Effekt mit sich bringen.

Eine über einen weiten Bereich variable Stoßgastemperatur könnte auch genaueren Einblick in eventuell stattfindende Isomerisierungsprozesse geben. Wie bereits anhand der Ergebnisse in Kapitel 7 und Kapitel 8 erläutert, kann durch eine Veränderung der Temperatur eine Umbevölkerung von einem Isomer in ein anderes erzielt werden. Da teilweise für die gemessenen Clusterstrukturen bei Raumtemperatur bereits nicht mehr die Konfigurationen größter Grundzustandsbindungsenergie eingenommen werden, wäre auch unter diesem Aspekt eine Erniedrigung der Temperatur des Stoßgases zweckmäßig.

Da mit Hilfe der Glimmentladungsspitze eine direkte Ionisation der Cluster im Aggregationsbereich der Quelle möglich geworden ist, sollte für eine weitere Verbesserung der Apparatur ein Aufbau in Erwägung gezogen werden, bei dem die Cluster nicht mehr erst den gasgefüllten Bereich, in dem sie gebildet werden, verlassen müssen. Man könnte die Ionen im direkten Anschluß an ihre Entstehung in einen Driftbereich mit einem Heliumdruck, der dem des Aggregationsbereiches entspricht, einbringen. Somit würden die technisch ungünstigen Übergänge von gasgefüllten Bereichen in Hochvakuumbereiche reduziert werden.

Da mit der hier verwendeten Clusterquelle kontinuierlich Ionen erzeugt werden, sollte zudem abgeschätzt werden, ob anstelle des bisher verwendeten gepulsten Verfahrens, eine Methode zur kontinuierlichen Ermittlung der Ionenmobilität, wie sie zum Beispiel für Aerosole [Reis91] angewandt wird, auf Cluster übertragbar ist.

Im Hinblick auf weitere Möglichkeiten zur Strukturbestimmung kleiner Clusterionen sollte auch eine Kombination der Ionenmobilitätsmessung mit

anderen Verfahren in Erwägung gezogen werden. Als ein schon in der Clusterphysik bewährtes Verfahren würde sich die Photoelektronenspektroskopie anbieten. Die für diese Messungen notwendigen Clusteranionen können mit der verwendeten Gasaggregationsquelle mit Glimmentladung in ausreichender Intensität erzeugt werden.

Ein Vergleich der Mobilitätsdaten von  $(M_n X_{n-1})^+$ -Kationen mit denen von  $(M_{n-1} X_n)^-$ -Anionen würde zudem ein besseres Verständnis der dem Stoßprozeß zu Grunde liegenden Helium-Metallatom-, bzw. Helium-Halogenatom-Stöße liefern.

Anhand der gemessenen Ionenmobilitäten von Cäsiumiodidclustern hat sich bereits gezeigt, daß der verwendete Algorithmus zur Berechnung der Stoßwirkungsquerschnitte nicht für alle Clustertypen gleich gut geeignet ist. Die dabei verwendete Vereinfachung, den Streuquerschnitt einer Struktur durch die Mittelung über Projektionsflächen der Struktur anzunähern, wird bei größer werdenden konkaven Anteilen der Clusteroberflächen sehr ungenau. Eine Möglichkeit diese Fehlerquelle einzuschränken, ist die Berechnung der gesamten Trajektorie eines mit dem Cluster stoßenden Heliumatoms. Dadurch könnten die durch Mehrfachstoßprozesse verursachten Effekte bei der Berechnung des Stoßquerschnittes entsprechend gewichtet werden.

## 11. Literaturverzeichnis

- [Beck95] R. D. Beck, P. Weis, G. Bräuchle, J. Rockenberger;  
Rev. Sci Instrum. **66** (8) (1995) 4188
- [Berk66] J. Berkowitz, W. A. Chupka;  
J. Chem. Phys. **45** (1966) 1287
- [Bevi92] P. R. Bevington, D. K. Robinson:  
Data reduction and error analysis for the physical sciences;  
McGraw-Hill, New York (1992)
- [Broy88] M. Broyer, G. Delacrétaz, Ni Guoquan, J. P. Wolf, L. Wöste;  
Chem. Phys. Lett. **145** (3) (1988) 232
- [Clem85] K. Clemenger;  
Phys. Rev. B **32** (1985) 1359
- [deHe87] W. A. de Heer;  
Sol. State Phys. **40**, (1987) 93
- [deHe93] W. A. de Heer;  
Rev. Mod. Phys. **65**, 3 (1993) 611
- [Dief85] J. Diefenbach;  
Dissertation, Stuttgart (1985)
- [Dugo97] P. Dugourd, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold;  
Chem. Phys. Lett. **267** (1997) 186
- [Echt81] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel;  
Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1121
- [Ecka84] W. Eckardt;  
Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1925
- [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; At. Data Nucl. Data Tables **17** (1976) 177
- [Elli78] H. W. Ellis, E. W. McDaniel, D. L. Albritton, L. A. Viehland,  
S. L. Lin, E. A. Mason; At. Data Nucl. Data Tables **22** (1978) 179
- [Elli84] H. W. Ellis, M. G. Thackston, E. W. McDaniel, E. A. Mason;  
At. Data Nucl. Data Tables **31** (1984) 113

- [Farg80] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet;  
Surf. Science **106** (1980) 95
- [Fate96] F. K. Fatemi, D. J. Fatemi, L. A. Bloomfield;  
Phys. Rev. Lett. **77** (24) (1996) 4895
- [Fick55] A. Fick;  
Ann. Phys. **94** (1855) 59-86
- [Fren91] U. Frenzel;  
Diplomarbeit, Universität Konstanz (1991)
- [Futr86] J. H. Futrell: Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry;  
Wiley, New York (1986) 41
- [Heid92] A. Heidenreich, J. Jortner, I. Oref;  
J. Chem. Phys. **97** (1) (1992) 197
- [Hirs67] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird:  
Molecular Theory of Gases and Liquids; Wiley, New York (1967)
- [Hunt94] J. M. Hunter, J. L. Fye, E. J. Roskamp, M. F. Jarrold;  
J. Phys. Chem. **98** (1994) 1810
- [Huxl66] L. G. H. Huxley, R. W. Crompton, M. T. Elford;  
Br. J. Appl. Phys. **17** (1966) 1237
- [Hwan89] H. J. Hwang, D. K. Sensharma, M. A. El-Sayed;  
J. Phys. Chem. **93** (1989) 5012
- [Jarr91a] M. F. Jarrold, V. A. Constant;  
Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2994
- [Jarr91b] M. F. Jarrold, E. C. Honea;  
J. Phys. Chem. **95** (1991) 9185
- [Jarr93] M. F. Jarrold, J. E. Bower;  
J. Phys. Chem. **97** (1993) 1746
- [Jarr95] M. F. Jarrold;  
J. Phys. Chem. **99** (1995) 11
- [Jerg95] T. Jerger;  
Dissertation, Konstanz, Germany (1995)
- [Kemp90] P. R. Kemper, M. T. Bowers;  
J. Am. Soc. Mass Spectrom. **1** (1990) 197

- [Kitt83] C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik",  
R. Oldenburg Verlag, München Wien, 6. Auflage) 359 ff
- [Knig84] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M.  
Y. Chou, M. L. Cohen; Phys. Rev. Let. **52**, 24 (1984) 2141
- [Leis86] T. Leisner;  
Diplomarbeit, Universität Konstanz (1986)
- [Levs78] K. Levsen: Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry;  
Verlag Chemie, Weinheim (1978)
- [Mack62] A. L. Mackay;  
Acta Cryst. **15** (1962) 916
- [MaMD88] 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. Smikk, V. A. Zagulin;  
Sov. Phys.-JETP **37** (1) (1973) 45
- [Mart77] T. P. Martin;  
J. Chem. Phys. **67** (1977) 5207
- [Mart83] T. P. Martin;  
Phys. Rep. **95** (1983) 167
- [Maxw60] J. C. Maxwell;  
Philos. Mag. **20** (1860) 21
- [Nern88] W. Nernst;  
Z. Phys. Chem. **2** (1888) 613
- [Ochs92] C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs;  
J. Chem. Phys. **97** (1991) 3487
- [Ochs95] C. Ochsenfeld, J. Gauss, R. Ahlrichs;  
J. Chem. Phys **103** (17) (1995) 7401
- [Petr95] J. Petry;  
Diplomarbeit, Universität Konstanz (1995)
- [Pfla85] R. Pflaum, P. Pfau, K. Sattler, E. Recknagel;  
Surf. Sci. **156** (1985) 165
- [Pres58] R. D. Present; Kinetic Theory of Gases;  
McGraw-Hill, New York (1958) 136

- [Rein93] T. Reiners, W. Orlik, C. Ellert, M. Schmitt, H. Haberland;  
Chem. Phys. Lett. **215** (1993) 357
- [Reis91] G. P. Reischl;  
Aerosol Sci. and Tech. **14** (1991) 5
- [Ritt51] E. Rittner;  
J. Chem. Phys. **19** (1951) 1030
- [Satt80] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel;  
Phys. Rev. Lett. **45** (10) (1980) 821
- [Satt81] K. Sattler, J. Mühlbach, O. Echt, P. Pfau, E. Recknagel;  
Phys. Rev. Lett. **47** (3) (1981) 160
- [Schr90] K. E. Schriver, J. L. Persson, E. C. Honea, R. L. Whetten;  
Phys. Rev. Lett. **64** (21) (1990) 2539
- [Selb89] K. Selby, M. Vollmer, J. Masui, V. Kresin, W. A. de Heer,  
W. Knight; Phys. Rev. B **40** (1989) 5417
- [Seli90] A. Selinger, P. Schnabel, W. Wiese, M. P. Irion;  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990)
- [Shva97] A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold;  
Chem. Phys. Lett. **261** (1996) 86
- [Stre94] R. Strehle;  
Diplomarbeit, Universität Konstanz (1994)
- [Tayl88] J. R. Taylor: Fehleranalyse,  
VCH, Weinheim (1988)
- [Town99] J. S. Townsend;  
Philos. Trans. R. Soc. London **A193** (1899) 129
- [Ugge89] E. Uggerud, P. J. Derrick;  
Z. Naturforsch. **44a** (1989) 245
- [Ugge91] E. Uggerud, P. J. Derrick;  
J. Phys. Chem. **95** (1991) 1430
- [vHel91] G. von Helden, M.-T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers;  
J. Chem. Phys. **95** (1991) 3835
- [vHel93] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers;  
J. Phys. Chem. **97** (1993) 8182

- [Ze97] S. Zelenka;  
Diplomarbeit, Universität Konstanz (1997)
- [Zema77] H. D. Zeman;  
Rev. Sci. Instrum. **48** (8) (1977) 1070
- [Zimm94] U. Zimmermann, N. Malinowsky, U. Näher, S. Frank,  
T. P. Martin; Z. Phys. D **31** (1994) 85

---

# DANK

Zum Gelingen dieser Arbeit haben sehr viele Personen beigetragen. Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Recknagel nicht nur für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl, sondern auch für die Bereitstellung einer Arbeitsumgebung bedanken, die ihresgleichen sucht.

Bei Dietmar Kreisle möchte ich mich dafür bedanken, daß es ihm gelungen ist, unsere recht unterschiedlichen Arbeitsweisen zugunsten optimaler Effizienz zusammenzuführen.

Robert Strehle, Jürgen Petry, Peter Löffler und Stefan Zelenka als direkten Mitstreitern am Experiment (in chronologischer Reihenfolge) ist es bestens gelungen ihre jeweiligen Fähigkeiten den vorhandenen Problemstellungen - und damit dieser Arbeit - zugute kommen zu lassen. In diesem Zusammenhang danke ich auch allen leuchtenden kleinen Teilchen von nebenan: Ulrich Frenzel, Ulrike Hammer, Klaus Jäckle, Konstantin Jerger, Uwe Kalmbach, Andrea Roggenkamp und Hartmut Westje.

Die Erfassung sämtlicher in dieser Arbeit vorgestellten Meßwerte und deren weitere Verarbeitung war nur durch den Einsatz von original Herbysoft™ Programmen möglich.

Von den ehemaligen *KLEINEN TEILCHEN* möchte ich meinen besonderen Dank an Thomas Jerger richten. Seine Unterweisung in die experimentelle Clusterei bildet die wesentliche Grundlage für mein Tun im Labor. Zudem konnte ich mich immer erfolgreich in den weniger physikalischen Belangen auf seinen Rat verlassen .

Als nicht ganz unschuldig an meiner Wahl, mich in der Clusterphysik zu verdingen, möchte ich außerdem Peggy Athanssenas, Tomi Leisner, Götz Riefer, Uli Eins und Otto Kandler nennen.

Ohne die wissenschaftlichen Werkstätten wäre es völlig undenkbar gewesen den Aufbau eines Experiments in diesem Umfang im Rahmen einer Doktorarbeit überhaupt in Angriff zu nehmen.

Renate Beck danke ich dafür, daß sie mich jeweils darüber in Kenntnis gesetzt hat, wieviele Seemeilen man - geschickte Zeiteinteilung vorausgesetzt - in der laufenden Saison bereits segeln konnte.

Ohne Gisi Froböse wäre P10 nicht das was es ist (unter anderem eine grüne Oase).

Jutta Lax danke ich dafür, daß sie mir immer sämtlichen Kram den ich zu Clustern machen wollte in optimaler Qualität aufgetrieben hat. Herr W. Möbius stand mir in vielen elektronischen Fragen zur Seite.

Ein besonderer Dank geht an Manfred Deicher. Ohne seinen Beistand und seine Ausdauer in Computerbelangen wäre der Nutzen dieser Kisten für mich nahe Null.

Danken möchte ich auch Prof. Kurt Hartl, der oftmals meinen Blick auf wesentliche Fragestellungen zurück gelenkt hat.

Eine bessere Unterstützung meiner Bestrebungen als die, die mir meine Eltern haben zukommen lassen, kann ich mir nicht vorstellen.

Zum Abschluß noch das Wichtigste: Danke Heidi.