

8 Messungen der Mobilität von Kohlenstoffclustern

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Mobilitätsmessungen von einigen Kohlenstoffclustern vorgestellt. Die Ergebnisse erlauben eine Zuordnung von geometrischen Strukturen zu den einzelnen Clusterionen, wenn die experimentell bestimmten Mobilitäten im Rahmen der Fehlergrenzen mit den simulierten Mobilitäten übereinstimmen. Die Ergebnisse werden mit den bereits aus der Literatur bekannten Messungen verglichen werden [HHK91], [HHG93a], [HGP94], [SHJ94], [HGB93]. Es wurden nur Messungen an Kationen durchgeführt.

Für eine Messung der Mobilität eines bestimmten Kohlenstoffclusters ist es zunächst wichtig, die Parameter der Clusterquelle so zu wählen, daß der gewünschte Cluster möglichst maximale Intensität hat. Wie im Abschnitt über die massenspektroskopische Analyse der Kohlenstoffcluster beschrieben wurde, ist dies durch eine geeignete Wahl der Laserfluenz, der Trägergaskonzentration, der Verzögerungszeiten und der Spannung am Extraktionsnetz möglich. Die Clusterverteilung konnte dabei mit Hilfe des 90° -Ablenkers am MSP nachgewiesen werden (vgl. das Kapitel über den experimentellen Aufbau). Entscheidend für die Mobilitätsmessung ist insbesondere auch die Stabilität der Quelleinstellung, da für eine ausreichende Statistik eine längere Akkumulation von Daten notwendig ist. In Abb. 8.1 werden beispielhaft einige Quelleinstellungen gezeigt.

Ist die Quelle zufriedenstellend eingestellt, so wird der 90° -Ablenker auf Massepotential gelegt. Nun können die Ionen, die durch die zunächst nicht mit Helium gefüllte Driftzelle gelangen, mit dem Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesen werden. Zur Einstellung der günstigsten Potentiale der Ionenoptik wird das Quadrupol im integrativen Modus betrieben, so daß alle Ionen ab einer einstellbaren unteren Masse nachgewiesen werden. Als Trigger wird der Abzugspuls des TOFs benutzt. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde eine Ioneneintrittsenergie von 20 eV gewählt.

Sind die Potentialeinstellungen der Ionenoptik optimiert, kann der Massenselektor so eingestellt werden, daß nur noch eine Clustergröße passieren kann (es ist hierzu anzumerken, daß bei keiner Einstellung der Quelle zweifach oder höher ionisierte Ionen beobachtet wurden). Es wurden in der Regel Bedingungen gewählt, bei denen sichergestellt war, daß den Massense-

lektor keine Cluster passieren konnten, die größer waren als die anschließend mit dem Quadrupol untersuchte Größe. Kleinere Cluster spielen aufgrund der Massenselektion durch das Quadrupol keine Rolle, da nur Fragmentationen größerer Cluster das Spektrum verfälschen können.

Der Massenselektor erfüllt auch eine weitere Funktion: er stellt sicher, daß der in die Driftzelle eintretende Ionenpuls kurz ist gegen die typische Driftzeit. Es wurden Pulslängen von 1 bis 2 μs gewählt.

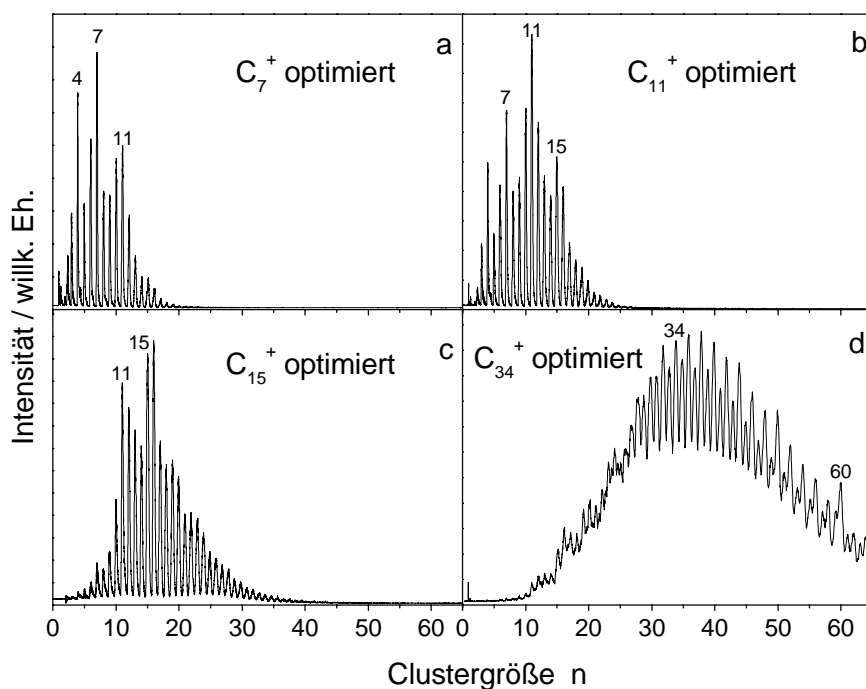


Abb. 8.1: Einstellungen der Quelle zur Messung der Mobilität. Je nach untersuchtem Cluster wurde die Quelle auf eine bestimmte mittlere Größe eingestellt. In allen gezeigten Spektren betrug der Heliumdruck 1 bar, die Laserfluenz etwa 1 J/cm^2 . Die Spannungen am Extraktionsnetz und die Verzögerungszeit zwischen Laser und TOF waren jeweils (a) -17 V/165 μs (b) -25 V/157 μs (c) -21 V/185 μs (d) -57 V/190 μs .

Auch ohne Massenselektion vor der Driftzelle können sinnvolle Messungen durchgeführt werden. Dies ist möglich, wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Der in die Driftzelle eintretende Ionenpuls muß kurz sein gegen die typische Driftzeit.
2. Es darf keine Fragmentation stattfinden.

Bei geeigneten Einstellungen der Abzugsspannungen am TOF ist sichergestellt, daß die Ionen einer Clustergröße nur innerhalb eines Zeitfensters von kleiner als $3 \mu\text{s}$ (absoluter Maximalwert) in die Driftzelle eintreten. Dies wurde im Rahmen einer SIMION-Simulation untersucht [Ebe99]. Es zeigte sich, daß die Pulslänge für eine Clustergröße bei geeigneter Einstellung der Spannungen an den Abzugsnetzen des TOFs kleiner als $3 \mu\text{s}$ war. Damit ist die erste Voraussetzung erfüllt.

Daß keine Fragmentation stattfindet, ist die zweite wesentliche Voraussetzung. Davon kann man nur ausgehen, wenn die Eintrittsenergie der Clusterionen klein genug ist. Von Helden et al. und Jarrold et al. haben keine Fragmentation bei Eintrittsenergien von kleiner als etwa 50 eV beobachtet [JaB92], [HFR94].

Wie in dem Kapitel über den experimentellen Aufbau bereits kurz beschrieben wurde, erfolgt die Datenaufnahme bei der Aufzeichnung der Ankunftszeitspektren der Cluster hinter der Driftzelle mit einem Vielkanalzähler. Bei den Messungen wurde die minimale Kanalbreite von 125 ns gewählt. Da die einzelnen Peaks einige hundert Mikrosekunden breit sind, wird die Kanalbreite in der Analyse auf $10 \mu\text{s}$ erhöht und das gleitende Mittel von je fünf dieser neuen Kanäle dargestellt. Die gezeigten Spektren bestehen in der Regel aus der Summe mehrerer Einzelspektren, die bei gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Ohne Helium in der Driftzelle wurde in der Analyse eine Kanalbreite von $1 \mu\text{s}$ verwendet (vgl. Abb. 8.2).

In Abb. 8.2 wird zunächst einmal deutlich, welchen Einfluß das Einfüllen von Helium in die Driftzelle auf den Ionenpuls hat. Ohne Helium erreichen die in diesem Fall untersuchten C_{11}^+ -Ionen den Detektor im Quadrupolmassenspektrometer nach etwa $100 \mu\text{s}$. Bei einem Druck von $0,43 \text{ mbar}$ Helium in der Driftzelle kommen die Ionen bei einem Driftfeld von $0,5 \text{ V/cm}$ erst nach etwa 1 ms am Detektor an. Die Pulsform hat ein gaußförmiges Profil angenommen. Bei dem Ionenpuls ohne Helium erkennt man eine Schulter zu längeren Flugzeiten hin, die die Energieverteilung des Ionenstrahls wiedergibt.

Vergleicht man für den Fall mit Helium in der Driftzelle die beiden in Abb. 8.2 gezeigten Spektren, bei denen einmal die C_{11}^+ -Ionen durch den Massenselektor vor der Driftzelle selektiert wurden und einmal keine vorherige Massenselektion stattfand, so stellt man fest, daß sich die beiden Spektren im Rahmen der Statistik nicht unterscheiden. Dies bestätigt, daß die zuvor angeführten Voraussetzungen für die gegebenen experimentellen Bedingungen erfüllt sind. Es wurde deshalb bei den meisten hier vorgestellten Messungen auf eine vorherige Massenselektion verzichtet.

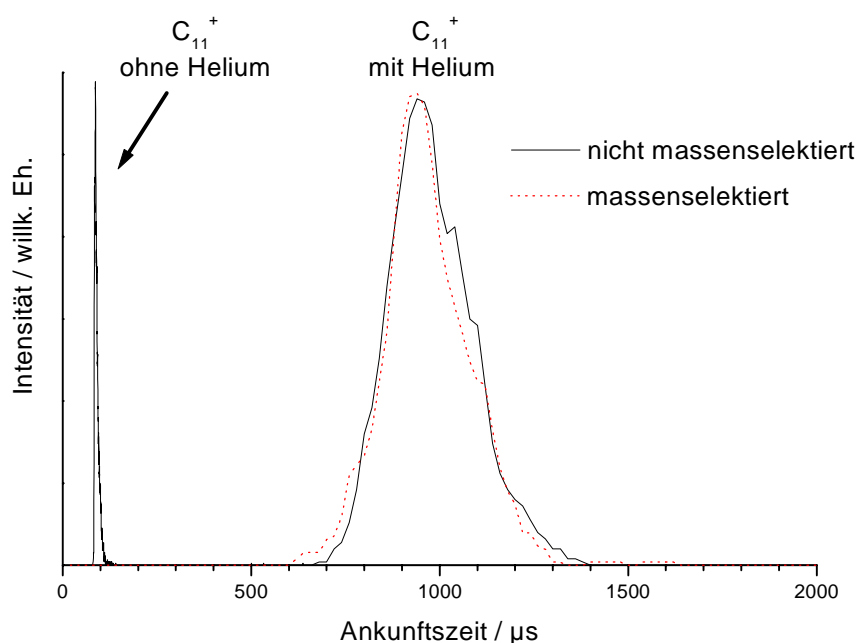


Abb. 8.2: Ohne Helium in der Driftzelle erreichen die C_{11}^+ -Ionen den Detektor des Quadrupols nach einer Flugzeit von etwa $100 \mu\text{s}$. Driften die Ionen durch Helium mit einem Druck von $0,43 \text{ mbar}$ und einem Driftfeld von $0,5 \text{ V/cm}$, so erreichen sie den Detektor nach einer um etwa eine Größenordnung längeren Zeit. Die Ionen werden vor Eintritt in die Driftzelle auf eine Energie von 20 eV abgebremst. Werden die Cluster vor Eintritt in die Driftzelle nicht massenselektiert, so erhält man für die genannten Bedingungen ein im Rahmen der Statistik identisches Spektrum. Die Spektren wurden auf gleiche Höhe normiert. Für die Spektren mit Helium wurden mit eine breitere Kanallänge gewählt (siehe Text). Alle drei Spektren haben etwa gleiche Statistik. Als Trigger wird der Abzugspuls am TOF verwendet.

Die gaußförmige Ankunftszeitverteilung von C_{11}^+ läßt vermuten, daß es nur einen einzigen Isomer dieser Clustergröße gibt. Dies steht in Einklang mit den bisher bekannten Messungen [HHG93a]. Dasselbe gilt auch für C_{15}^+ . Für diese beiden Cluster wurde untersucht, wie sich die Ankunftszeitverteilung bei Variation des Driftfeldes verändert. Für C_{11}^+ wurde dabei ein Druck von $0,43 \text{ mbar}$ verwendet, für C_{15}^+ wurden zusätzlich Messungen bei einem höheren Druck, nämlich $0,60 \text{ mbar}$, durchgeführt.

In Abb. 8.3 ist die mittlere Ankunftszeit, die aus der jeweiligen Ankunftszeitverteilung durch Anpassen einer Gaußkurve bestimmt wurde, gegen die inverse an der Driftzelle anliegende

Spannung aufgetragen. Wie in der theoretischen Einführung erläutert wurde, ergibt sich eine Gerade. Der y-Achsenabschnitt der an die Meßpunkte gefitteten Gerade ist die Zeit, während der sich die Ionen außerhalb der Driftzelle befinden (für $V \rightarrow \infty$). Der Wert von knapp $100 \mu\text{s}$, den man erhält, stimmt im Rahmen des Fehlers mit der Zeit überein, die sich bei der Messung der Flugzeit ohne Helium ergeben hat (vgl. Abb. 8.2).⁴

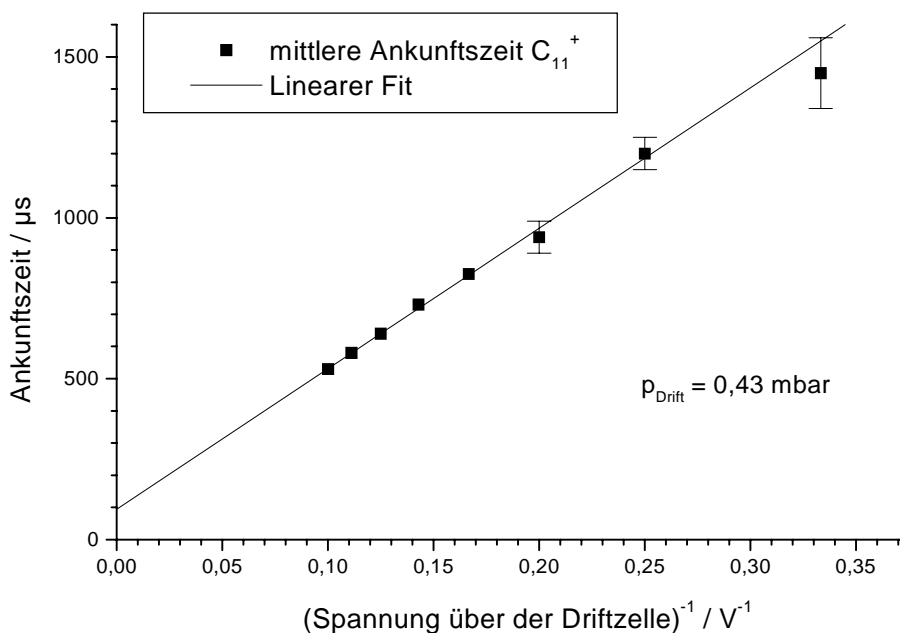


Abb. 8.3: Die mittlere Ankunftszeit der C_{11}^+ -Cluster variiert mit dem Driftfeld. In der Auftragung über die inverse Spannung, die über der Driftzelle abfällt, ergibt sich eine Gerade, deren Achsenabschnitt der Zeit entspricht, die die Cluster außerhalb der Driftzelle zubringen, und deren Steigung der inversen Mobilität proportional ist. Bei den hier gezeigten Messungen betrug der Druck in der Driftzelle $0,43 \text{ mbar}$, die Cluster traten mit einer Energie von 20 eV in die Driftzelle ein.

Aus der Steigung der Geraden ergibt sich für die Mobilität von C_{11}^+ in Helium bei $p = 0,43 \text{ mbar}$ und 295 K ein Wert von $22.900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. für die reduzierte Mobilität K_0 ein Wert von $9,0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

⁴ Dieser gemessene Wert sollte etwas länger sein als der sich aus der Extrapolation ergebende Wert, nämlich um die Zeit, die die Ionen (ohne Helium) durch die Driftzelle fliegen.

Kennt man die Zeit, die die Ionen außerhalb der Driftzelle zubringen, so kann man auch direkt die Driftgeschwindigkeit bestimmen. Für C_{11}^+ und C_{15}^+ ist dies in Abb. 8.4 zu sehen. Wie bereits erwähnt, wurden für C_{15}^+ nicht nur Messungen bei 0,43 mbar durchgeführt, sondern auch für 0,60 mbar. Diese Meßpunkte wurden entsprechend normiert und ebenfalls im gleichen Graphen dargestellt.

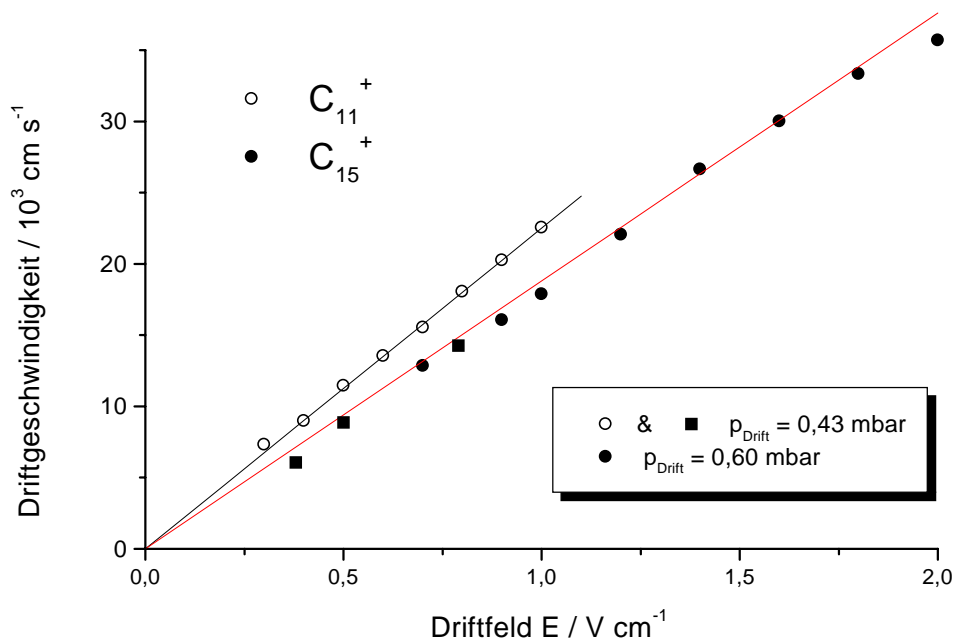


Abb. 8.4: Die Driftgeschwindigkeit ist proportional zum Driftfeld, solange das Driftfeld schwach ist. Für C_{11}^+ betrug der Heliumdruck in der Driftzelle 0,43 mbar, für C_{15}^+ 0,60 mbar (soweit nicht anders bezeichnet). Alle Werte wurden auf einen Druck von 0,43 mbar normiert. Die Eintrittsenergie der Clusterionen in die Driftzelle betrug 20 eV. Die beobachtete lineare Abhängigkeit zeigt, daß das Feld als schwach angesehen werden kann.

In beiden Fällen ergibt sich eine Gerade. Die Streuung ist für C_{15}^+ etwas größer, für C_{11}^+ ergibt sich eine exzellente Übereinstimmung der Meßpunkte mit der angepaßten Gerade. Die Steigung der Geraden ist in dieser Auftragung die Mobilität. Es ist sofort ersichtlich, daß die Mobilität von C_{15}^+ kleiner ist als die von C_{11}^+ . Aufgrund der größeren Clustergröße ist dies einsichtig.

Daß sich für beide Cluster Geraden ergeben, zeigt, daß die gewählten Bedingungen im Bereich eines schwachen Feldes liegen. Anderenfalls würde sich für höhere Driftfelder eine Ab-

weichung zu kleineren Driftgeschwindigkeiten ergeben. Für C_{15}^+ deutet sich dieses Verhalten bei einem Feld von 2,0 V/cm an (für den Druck von $p = 0,60$ mbar).

Bei den weiteren Messungen wurde bei einem Druck von 0,43 mbar eine elektrische Feldstärke von 0,5 V/cm gewählt (bzw. 0,9 V bei 0,60 mbar). Beides entspricht einem Wert von $E/N \leq 6$ Td (unter der Annahme von $Q = 50 \text{ \AA}^2$).

Berechnet man mit Hilfe der in der theoretischen Einführung gegebenen Formel (7.7) den Stoßquerschnitt, so erhält man für C_{11}^+ einen Wert von 52 \AA^2 . Dies entspricht genau dem Wert, für den in der Einführung der Grenzwert von C_{crit} zu 6 Td bestimmt wurde. Wie erwähnt, wurden alle Messungen mit $E/N \leq 6$ Td durchgeführt. Für größere Cluster ist der Stoßquerschnitt größer, so daß es möglich ist, entsprechend höhere Werte von E/N zu wählen, ohne die Bedingung eines schwachen Feldes zu verletzen. Für den gewählten Wert von E/N ist die Bedingung eines schwachen Feldes aber für alle untersuchten Clustergrößen erfüllt.

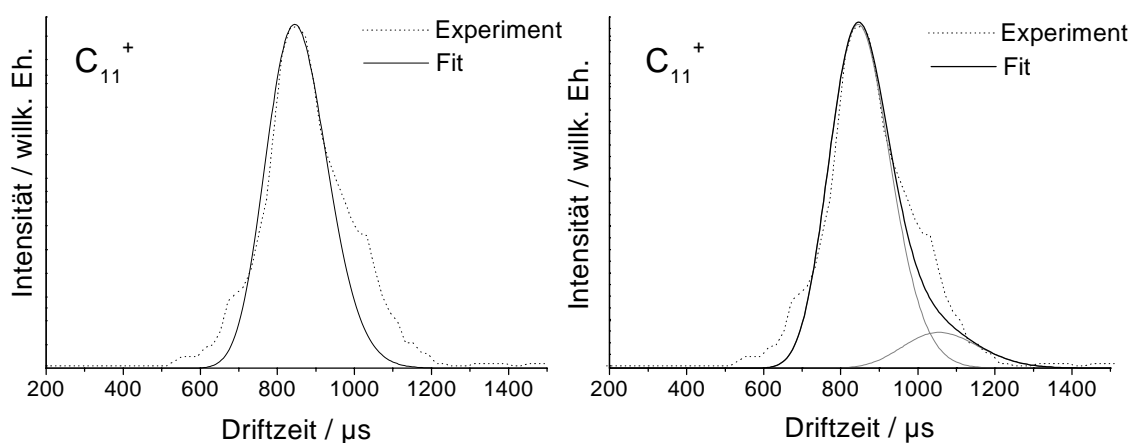


Abb. 8.5: **Links:** Der experimentell erhaltenen Kurve, die bereits in Abb. 8.2 gezeigt wurde, wurde mit dem beschriebenen theoretischen Modell angefitet. Man beachte, daß auf der Zeitachse nun die Driftzeit der Ionen in der Driftzelle aufgetragen ist. Bei dem Fit wurde nur die Mobilität als freier Parameter gewählt, außerdem wurde die Höhe der Kurve auf die experimentell erhaltene skaliert. Die Breite der Fitkurve ist kein Fitparameter. Die Mobilität, die man auf diese Weise erhält, stimmt mit der zuvor bestimmten überein. **Rechts:** Die Schulter zu größeren Driftzeiten hin kann als Hinweis auf das Vorhandensein eines weiteren Isomers mit einem Anteil von ca. 12% gesehen werden. Die Einzelbeiträge sind grau gezeichnet. Siehe Diskussion im Text.

Die Kenntnis der Zeit, die die Ionen außerhalb der Driftzelle zubringen, erlaubt es, die Ankunftszeitverteilung mit der in der theoretischen Einführung vorgestellten Ankunftszeitfunktion (7.14) anzufitten. Bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur ist dabei die Mobilität des Ions der einzige freie Fitparameter (wenn man von dem Normierungsfaktor absieht, der im Rahmen der Ankunftszeitfunktion aus der Unkenntnis der Ionenzahldichte in der Quellverteilung herrührt). Die Breite der Verteilung ergibt sich allein aufgrund der Diffusion und hängt nur von der über der Driftzelle abfallenden Spannung ab.

In Abb. 8.5 ist das Ergebnis eines solchen Fits für eine Ankunftszeitverteilung von C_{11}^+ zu sehen. Die sich ergebende Mobilität des Hauptpeaks von $22.900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ entspricht exakt dem Wert, der sich bereits aus der Geradensteigung in Abb. 8.3 und Abb. 8.4 ergeben hat.

Die Linienform der experimentellen Ankunftszeitverteilung entspricht im wesentlichen der theoretisch erwarteten, wenn auch die experimentelle Kurve etwas breiter ist und Füße zeigt. Das Vorhandensein eines zweiten Isomers mit 12% Anteil ist mit der gefundenen Verteilung vereinbar, wie der Fit in Abb. 8.5 rechts zeigt. Die Linienform der experimentellen Kurve wird jedoch auch durch das Anfitten von zwei Isomeren nicht vollständig wiedergegeben. Aufgrund der Statistik ist davon auszugehen, daß die experimentellen Abweichungen nicht unbedingt auf das Vorhandensein anderer Isomere schließen lassen. Das gezeigte Spektrum stellt wie die meisten vorgestellten Spektren die Summe mehrerer Einzelspektren dar. Obwohl darauf geachtet wurde, immer bei denselben Druckverhältnissen zu arbeiten, ist dies nur im Rahmen der Meßgenauigkeit möglich. Für den Driftzellendruck ist der Fehler $0,01 \text{ mbar}$. Der Druck in der Driftzelle wurde jedoch nicht nur nach dem direkt in der Driftzelle gemessenen Druck eingestellt, sondern zusätzlich so reguliert, daß auch der Quadrupoldruck gleich war. Somit stellt die Genauigkeit von $0,01 \text{ mbar}$ eine obere Grenze dar. Auch bei dieser Genauigkeit führen unterschiedliche Drücke zu einer leichten Verbreiterung der experimentellen Ankunftszeitverteilung.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß für C_{11}^+ aufgrund der guten Anpassung der theoretischen Ankunftszeitverteilung an die experimentell erhaltene Kurve geschlossen werden kann, daß vermutlich nur ein einziger Strukturisomer vorliegt. Das Vorhandensein eines zweiten Isomers mit 12% Anteil ist jedoch mit den Daten vereinbar.

In Abb. 8.6 sind die Ankunftszeitspektren von C_{11}^+ bis C_{19}^+ zu sehen. Alle Spektren wurden bei denselben Bedingungen aufgenommen, nämlich einem Druck von $0,60 \text{ mbar}$ und einem Driftfeld von $0,9 \text{ V/cm}$ ($E/N \leq 6 \text{ Td}$). Die Statistik ist in allen Spektren gleich. Für alle Cluster

wurde die Ankunftszeit des Clusters ohne Helium gemessen. Diese Zeit wurde von der Ankunftszeit mit Helium abgezogen, um so die Driftzeit zu erhalten, wie bereits ausgeführt wurde.

Zunächst einmal fällt beim Betrachten der Spektren auf, daß die Linienform in allen Spektren ähnlich aussieht. Die Fits mit der theoretischen Ankunftszeitverteilung, die stellvertretend für C_{14}^+ bis C_{17}^+ im rechten Teil von Abb. 8.6 zu sehen sind, zeigen, daß die Spektren durch die Fitkurven im Rahmen der Statistik gut wiedergegeben werden. Es gibt keine Anzeichen für das Vorhandensein weiterer Isomere für alle Cluster von C_{12}^+ bis C_{19}^+ . Wie man von der Theorie erwartet, werden die Kurven mit abnehmender Mobilität (also bei zunehmender Clustergöße) breiter.

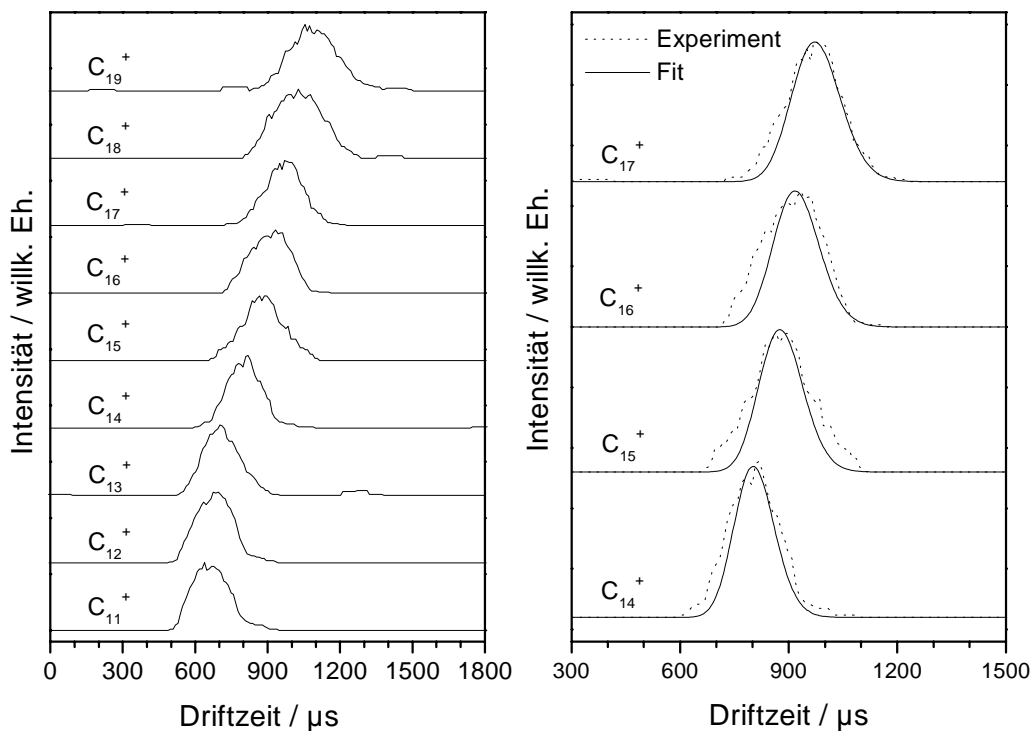
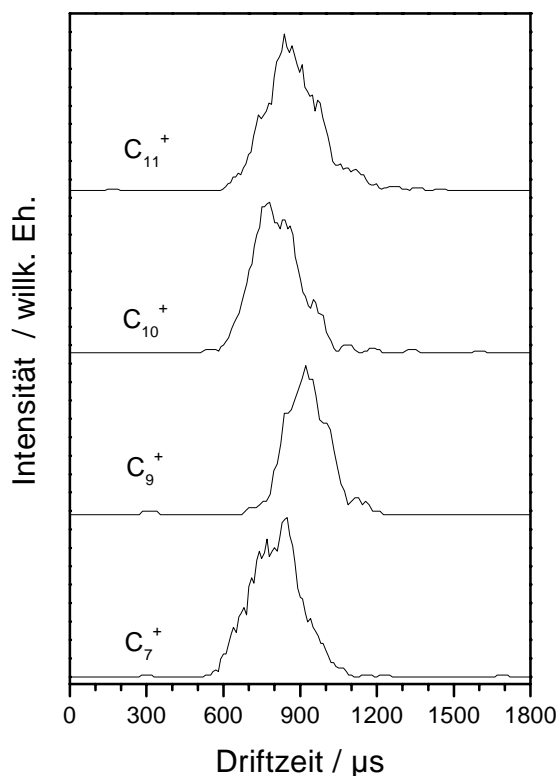


Abb. 8.6: Die hier gezeigten Ankunftszeitspektren von C_{11}^+ bis C_{19}^+ wurden alle bei gleichen Bedingungen aufgenommen (einem Druck von 0,60 mbar und einem Driftfeld von 0,9 V/cm, also $E/N \leq 6$ Td). Die mittlere Ankunftszeit verschiebt sich kontinuierlich mit zunehmender Clustergröße. Dies spricht dafür, daß alle Cluster derselben Strukturfamilie angehören. Stellvertretend sind im rechten Bild für die Cluster von C_{14}^+ bis C_{17}^+ die Fits der theoretischen Ankunftszeitverteilung zu sehen, die gut mit den experimentellen Kurven übereinstimmen und zeigen, daß jeweils nur ein Strukturisomer existiert.

Die mittlere Driftzeit nimmt mit zunehmender Clustergröße kontinuierlich zu. Dies bedeutet, daß auch der Stoßquerschnitt mit wachsender Clustergröße kontinuierlich zunimmt. Daher läßt sich vermuten, daß alle Cluster ähnliche Struktur haben, also derselben Familie von Isomeren angehören.

Die in Abb. 8.7 gezeigten Spektren wurden bei dem im Vergleich zu den zuvor gezeigten Spektren niedrigeren Druck von $p = 0,43$ mbar aufgenommen. Das Driftfeld betrug $0,5$ V/cm, somit war $E/N \leq 6$ Td. Daher sind die Driftzeiten entsprechend länger (vgl. insbesondere C_{11}^+). Es ist wieder die Signalintensität gegen die Driftzeit aufgetragen. Es läßt sich kein so klarer Trend wie für die Ankunftszeitverteilungen von C_{11}^+ bis C_{19}^+ ausmachen. Es fällt jedoch ein Sprung zwischen der Verteilung von C_9^+ und C_{10}^+ auf. Obwohl die Clustergröße zunimmt, nimmt die mittlere Driftzeit von C_{10}^+ ab. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß unterschiedliche Strukturen vorliegen.

Abb. 8.7: Die hier gezeigten Ankunftszeitenspektren von C_7^+ bis C_{11}^+ wurden bei einem Druck von $0,43$ mbar und einer Driftspannung von $0,5$ V/cm aufgenommen. Zwischen C_9^+ und C_{10}^+ tritt ein Sprung auf: trotz zunehmender Clustergröße driften die Ionen schneller durch die Driftzelle. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine strukturelle Veränderung. Hier findet der Übergang von linearen Ketten zu monozyklischen Ringen statt.



Auch diese Spektren wurden mit der theoretischen Ankunftszeitverteilung gefittet. Für die Cluster C_9^+ und C_{10}^+ ergaben sich im Rahmen der erzielten Auflösung wie bereits für die Cluster von C_{12}^+ bis C_{19}^+ keine Hinweise auf das Vorliegen unterschiedlicher Strukturisomere. In Abb. 8.8 werden die Fits von C_7^+ und C_9^+ gezeigt. Die Verteilung von C_9^+ stimmt für einen

einziges Strukturisomer gut mit der theoretischen Funktion überein. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu [HHG93a], die zwei unterschiedliche Isomere für C_9^+ fanden. Die Verteilung ist für C_7^+ deutlich breiter, als man es nach der Theorie für einen Isomer erwarten würde. In Übereinstimmung mit [HHG93a] spricht dies für das Vorliegen von zwei Isomeren, wenn auch die erzielte Auflösung nicht ausreichte, um die Peaks sauber zu trennen.

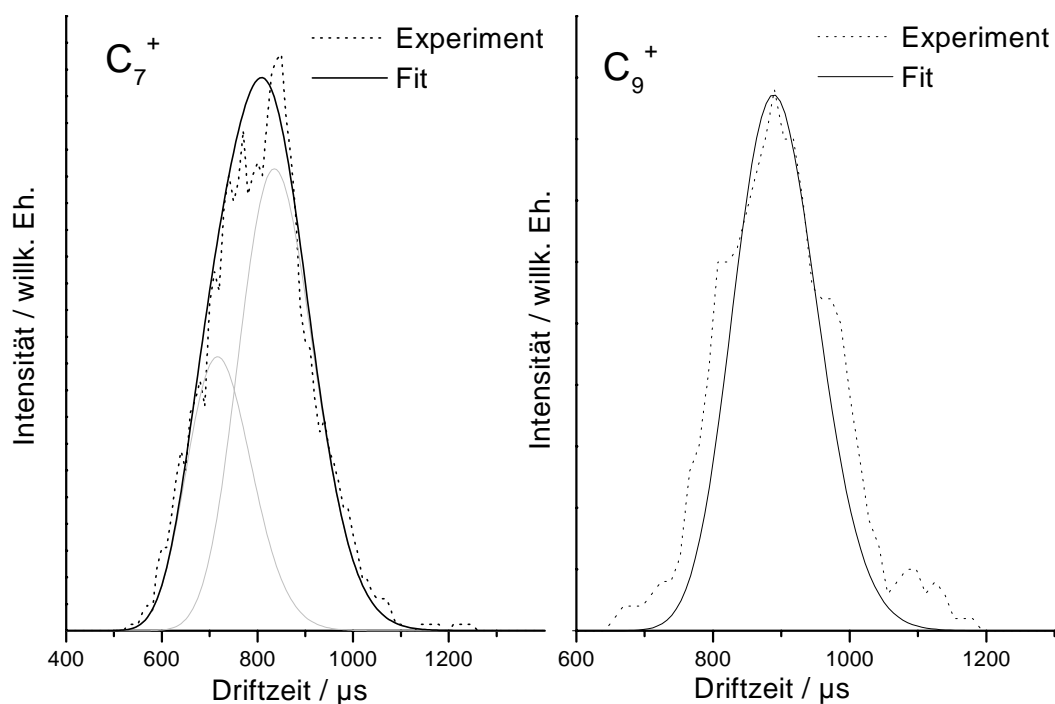


Abb. 8.8: Die Ankunftszeitverteilung von C_7^+ ist deutlich breiter, als man es für einen Isomer erwartet. Für C_9^+ ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Fit der theoretischen Ankunftszeitverteilung für einen Isomer. Es scheint sich also nur um einen Strukturisomer zu handeln, nämlich eine lineare Kette. Bei C_7^+ ist zu vermuten, daß zwei – nicht aufgelöste – Isomere vorliegen. Gezeigt wird der Fit und die beiden einzelnen Beiträge der Strukturisomere (monozyklischer Ring und lineare Kette).

Aus den mit Hilfe der theoretischen Ankunftszeitverteilung bestimmten Mobilitäten lassen sich die reduzierten Mobilitäten berechnen. In Abb. 8.9 sind sowohl die experimentell bestimmten (inversen) reduzierten Mobilitäten gegen die Clustergröße aufgetragen als auch die im Rahmen des „hard-sphere“ Modells berechneten Werte.

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen Werte mit den simulierten Werten, wenn man den Kohlenstoffclustern von C_{10}^+ bis C_{19}^+ monozyklische Ringstrukturen zuweist, C_9^+ eine lineare Kette und C_7^+ sowohl einen Ringisomer (mit etwa 30% Anteil) als auch eine lineare Kette (etwa 70%). Die Mobilität des eventuell vorhandenen zweiten Strukturisomers von C_{11}^+ ist mit einer linearen Kette gut vereinbar (etwa 12% Anteil).

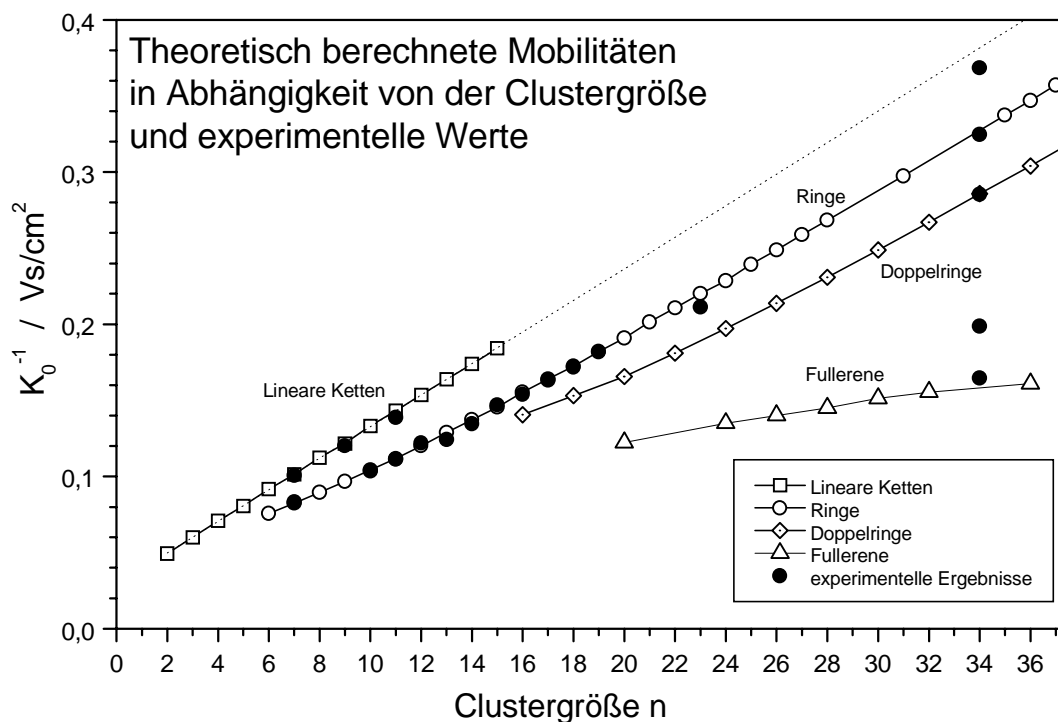


Abb. 8.9: In dem Graphen sind zum einen die mit dem „hard-sphere“ Modell berechneten reduzierten inversen Mobilitäten gegen die Clustergröße aufgetragen. Zum anderen sind die experimentell bestimmten inversen Mobilitäten zu sehen, die meist eine eindeutige Zuordnung der entsprechenden Peaks zu bestimmten Strukturisomeren erlauben. Man beachte insbesondere die experimentellen Werte von C_{34}^+ , die sich aus den fünf angefütteten Peaks in der Ankunftszeitverteilung zusammensetzt. Die Linien sollen nur das Auge führen.

In der Abb. 8.9 sind auch die Fitergebnisse für C_{23}^+ und C_{34}^+ eingetragen. Die in Abb. 8.10 zu sehende Ankunftszeitverteilung von C_{23}^+ zeigt keine Hinweise auf das Vorhandensein von mehr als einem Isomer. Der erhaltene Wert für die Mobilität spricht für auch in diesem Fall für eine monozyklische Ringstruktur. Von Helden et al. haben einen etwa 10%igen Anteil an Doppelringstrukturen gefunden. Dafür gibt es hier keine Hinweise.

Abb. 8.10: Das Ankunftszeitenspektrum von C_{23}^+ wurde bei 0,60 mbar und einem Driftfeld von 0,9 V/cm aufgenommen. Der Fit zeigt, daß es nur einen Isomer gibt. Dabei handelt es sich um einen monozyklischen Ring.

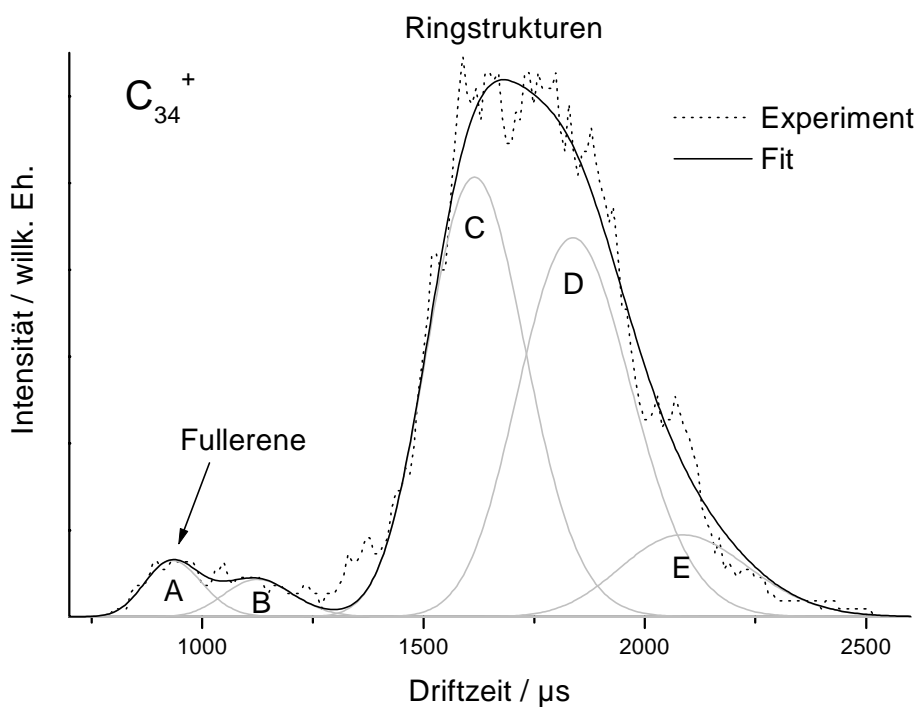
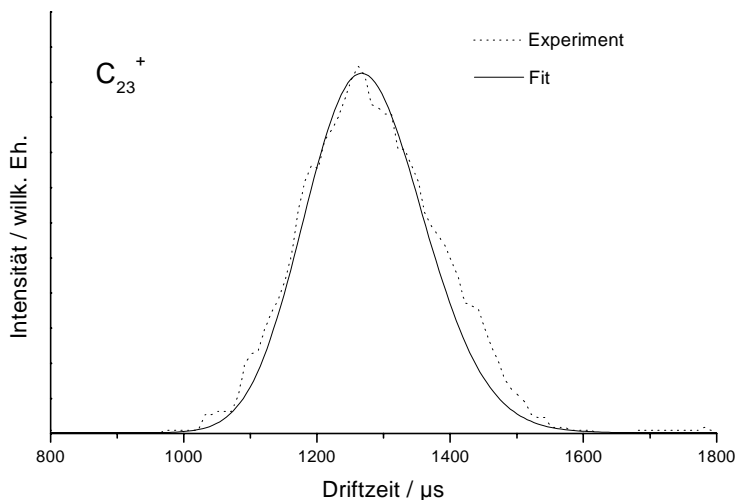


Abb. 8.11: Mehrere Strukturisomere lassen sich im Falle von C_{34}^+ unterscheiden. Am schnellsten gelangen die kompakten Fullerene durch die Driftzelle (Peak A). Den Hauptanteil bilden Ringstrukturen, Peak C entspricht Doppelringstrukturen, Peak D dem monozyklischen Ring. Das Spektrum wurde bei einem Druck von 0,60 mbar und einem Driftfeld von 0,9 V/cm aufgenommen.

Im Falle von C_{34}^+ lassen sich dagegen deutlich mehrere Strukturisomere unterscheiden, wie man in Abb. 8.11 sieht. Am schnellsten sind die kompakten Fullerene, die bei einer Driftzeit von unter einer Millisekunde erscheinen (Peak A). Die Ringstrukturen (Peaks C und D), die mit 85% den größten Anteil an den Strukturisomeren einnehmen, benötigen um bis zu einen Faktor 2 mehr Zeit, um die Driftzelle zu durchqueren. Die experimentell erhaltene Ankunftszeitverteilung läßt sich durch das Vorhandensein von fünf Isomeren erklären. Die Einzelbeiträge dieser Isomere sind in Abb. 8.11 zu sehen. Die so erhaltenen reduzierten Mobilitäten sind auch in der Abb. 8.9 eingetragen. Es ist sofort ersichtlich, daß die erhaltenen Werte in exzellenter Übereinstimmung mit den im Rahmen des „hard-sphere“ Modells berechneten Mobilitäten sind, wenn man dem schnellen Peak A Fullerene, dem langsameren Peak C Doppelringstrukturen und dem Peak D einen monozyklischen Ring zuweist. Peak B läßt sich durch kompliziertere, dreidimensionale Ringstrukturen erklären, der Peak E legt das Vorhandensein von linearen Ketten nahe.

Das Vorhandensein linearer Ketten aufgrund des vorliegenden experimentellen Ergebnisses ist nicht gesichert, weil die Verteilung auch ohne den Peak E gut angefüttet werden kann.

Die beobachteten Strukturisomere für C_{34}^+ stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorherigen Untersuchungen von von Helden et al. [HHG93a]. Unterschiede gibt es allerdings bezüglich der relativen Häufigkeit der unterschiedlichen Strukturisomere. Während in der vorliegenden Messung nur 3% Fullerene gefunden wurden, lag dieser Anteil bei von Helden et al. bei über 10%. Dies spricht dafür, daß die Cluster im hier vorliegenden Fall heißer sind.

Auch bei den bereits vorgestellten Ergebnissen für C_7^+ , C_9^+ , C_{10}^+ , C_{11}^+ und C_{23}^+ wurden Unterschiede bezüglich der beobachteten Isomere und deren relativer Häufigkeit deutlich. Dies muß als Hinweis darauf gewertet werden, daß die Isomerverteilung einer Kohlenstoffclusterquelle von den Quellbedingungen abhängt. Von Helden hat eine solche Abhängigkeit insbesondere für größere Kohlenstoffcluster beobachtet, aber nicht näher untersucht [HHG93a].

Die im Experiment erreichte Auflösung betrug für einen Spannungsabfall von 9 V über der Driftzelle $\frac{\Delta t_d}{t_d} = 0,2$. Aus der Gleichung (7.30) berechnet man einen Wert von 0,18. Dies steht in Einklang mit der beobachteten Auflösung. Daß die erzielte Auflösung nahe der

theoretisch erreichbaren liegt, war zu erwarten, da die Ankunftszeitverteilungen nur wenig breiter als die Fitkurven sind.

Eine größere Auflösung ist für höhere Spannungswerte möglich, wird aber durch die Bedingung beschränkt, ein schwaches Driftfeld zu verlangen. Abhängig von dem Stoßquerschnitt Q der untersuchten Ionen sind auch etwas höhere Felder möglich als in den vorliegenden Untersuchungen, ohne die Bedingung des schwachen Feldes zu verletzen. Jedoch muß der Druck in der Driftzelle entsprechend erhöht werden, wenn man die Auflösung erheblich steigern möchte, also bei größeren Feldstärken arbeiten möchte. Letztlich wird also durch die Pumpleistung der eingesetzten Pumpen die Auflösung limitiert.

