Fullerene im Strahlungsgleichgewicht-Untersuchungen in einem Quadrupolspeicher

von der Fakultät für Naturwissenschaften der
Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur zur Erlangung des
akademischen Grades
Doktor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von: Dipl. Phys. Silvio Decker

geboren am: 24.02.1979 in Zschopau

eingereicht am: 05.05.2009

Gutachter: Prof. Dr. Dieter Gerlich
Prof. Dr. Christian von Borczyskowski

Tag der Verteidigung: 11.08.2009

http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2009/0198

Bibliographische Beschreibung

Fullerene im Strahlungsgleichgewicht-
Untersuchungen in einem Quadrupolspeicher

Dissertation an der Fakultät für Naturwissenschaften der
Technischen Universität Chemnitz von Silvio Decker

169 Seiten in Deutscher Sprache mit 71 Zitaten, 4 Tabellen und 62 Abbildungen

Referat

Das wissenschaftliche Ziel der Arbeit ist die Untersuchung von optischen und chemischen Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen Teilchen im besonderen Fullerene bei hohen Temperaturen. Die Arbeit behandelt im Detail den Aufbau und die Charakterisierung einer Messapparatur zur Untersuchung von Fulleren-Kationen. Nach einer kurzen Einführung zum Thema und einer Beschreibung des Aufbaus der Arbeit beginnt diese mit der Charakterisierung der Apparatur als Ganzes und ihrer Elemente. Dazu gehört die weiterentwickelte Sublimationsionenquelle, der Quadrupolspeicher und der Ionendetektor. Es werden eingehende Messungen zur Speicherung und zum Nachweis der absoluten Zahl von gespeicherten Ionen vorgestellt. Weiterhin wird das optische Nachweissystem bezüglich der Sammelleistung und des Empfindlichkeit eingehend untersucht. Nach der Einführung in die Apparatur wird die Verteilung der Ionen im Speicher näher beleuchtet und gezeigt, dass ein optischer Nachweis der Zahl gespeicherter Ionen möglich ist. Außerdem wird gezeigt, dass es gelingt die kinetische Temperatur der Ionen im Speicher, durch die geometrische Vermessung der Ionenverteilung zu bestimmen. Im weiteren wird auf die thermische Emission heißer C_{60}^+ näher eingegangen. Dazu wird ein klassisches dielektrisches Modell zur thermischen Emission vorgestellt. Es werden Messprinzipien zur Temperaturbestimmung der lasergeheizten Ionen erörtert und Messungen zur Temperatur des Ionenensembles präsentiert. Weiterhin werden Messungen zum C_2-Verlust von C_{60}^+ als Funktion der Temperatur vorgestellt. Die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie der C_2-Verlustreaktion mit $E_a = 2,3 \ldots 5,4$eV zeigt deutliche Abweichungen zu bekannten Literaturwerten. Die Ergebnisse dieser Messung werden mit einer nummerischen Simulation zur Energieverteilung im Ionenensemble diskutiert. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf weitere experimentelle Möglichkeiten der Messmethode.

Schlagwörter Ionenspeicher, PAULfalle, Fullerene, C_{60}, thermische Emission, Strahlungsgleichgewicht,C_2-Verlust, Aktivierungsenergie

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **i**

1 Einleitung **1**
1.1 Vorwort 1
1.2 Das Ziel der Arbeit 2
1.3 Die optische Beobachtung von Nanoteilchen in einer PAULfalle 3
1.4 Warum Fullerene? 4
1.5 Der Aufbau der Arbeit 6

2 Die Apparatur **9**
2.1 Einige Aspekte von Ionen in inhomogenen HF-Felder 9
2.2 Die Sublimationsionenquelle 14
2.2.1 Der Sublimationsofen 14
2.2.2 Die Elektronenstoßionenquelle 16
2.3 Der Ionenspeicher SRET 24
2.3.1 Mechanischer Aufbau der SRET und die elektronische Versorgung 25
2.3.2 Das elektrostatische Potential und die Speichereigenschaften 26
2.4 Das Massenspektrometer und der Ionendetektor 41
2.5 Der optische Detektor 47
2.5.1 Die optischen und geometrischen Charakteristika . . 47
2.5.2 Die ICCD-Kamera als Photonenzähler 48
2.6 Das Lasersystem 52

3 Die geometrische Verteilung von C_{60}^+ in der SRET **53**

3.1 Die räumliche Verteilung der Ionen in der SRET 53
3.1.1 Die räumliche Verteilung der Ionen aufgrund der thermischen Bewegung 54
3.1.2 Der Überlapp zwischen Ionenverteilung und Laser . . 55
3.2 Die optische Messung der Ionenverteilung 58
3.2.1 Das Messprinzip zur Bestimmung der lateralen Ladungsverteilung 58
3.2.2 Die Größe der Ionenwolke als Funktion der Zahl gespeicherter C_{60}^+ 60
3.2.3 Der Einfluss der Raumladung auf die Ionenverteilung 61
3.3 Die Bestimmung der Ladungsträgerdichte und die Einflüsse auf die Ionenverteilung 62
3.3.1 Die Ladungsträgerdichte im Ionenensemble 62
3.3.2 Die optische Bestimmung der Anzahl gespeicherter Ionen 65
3.3.3 Die kinetische Temperatur gespeicherter C_{60}^+ 65
3.3.4 Die optische Bestimmung des Fallenparameters z_0 . . 67
3.4 Zusammenfassung und Diskussion 71

4 Thermische Emission und Temperaturbestimmung 73
4.1 Optische Eigenschaften von C_{60} und dessen Ionen 73
4.1.1 Modell der thermischen Emission des C_{60}^+ 75
4.1.2 Die wellenlängenabhängige Emissivität von C_{60}^+ . . . 76
4.1.3 Prinzip der pyrometrischen Temperaturmessung . . . 82
4.1.4 Bisherige Messungen 87
4.2 Die experimentelle Bestimmung der integralen Strahlungsleistung und die Temperaturbestimmung gespeicherter C_{60}^+ 88
4.2.1 Der experimentelle Ablauf 88
4.2.2 Die Strahlungsintensität pro C_{60}^+ und die Temperaturbestimmung 90
4.2.3 Vergleich mit T^6-Modell der thermischen Strahlung . 93
4.2.4 Die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts für $\lambda = 10,6\mu$m 97
4.3 Diskussion 100
4.4 Ausblick 101

5 Die Messung des temperaturabhängigen C_2-Verlusts von C_{60}^+ 103
5.1 Der unimolekulare Zerfall des C_{60}^+ . . . 103
5.1.1 Einige Messmethoden zur Bestimmung der Aktivierungenergie . . . 105
5.2 Die Messung des unimolekularen Zerfalls des C_{60}^+ . . . 107
5.2.1 Grundlage der optischen Messung des C_2-Zerfalls . . 107
5.2.2 Der Nachweis des schnellen Zerfalls der Fragmente . . 108
5.2.3 Experimenteller Ablauf zur Messung des temperaturabhängigen C_2-Verlusts von C_{60}^+ . . . 110
5.3 Experimentelle Ergebnisse der Reaktion $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$ . . . 113
5.3.1 Die optische Messung des C_2-Verlusts . . . 113
5.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a für den C_2-Verlust . . . 116
5.4 Interpretation der Ergebnisse . . . 117
5.4.1 Die thermische Energieverteilung der Ionen im Strahlungsgleichgewicht . . . 117
5.4.2 Weitere mögliche Einflussgrößen auf das experimentelle Ergebnis . . . 128
5.5 Zusammenfassung . . . 130
5.5.1 Ausblick . . . 131

6 Zusammenfassung der gesamten Arbeit und der Ausblick für die Entwicklung der Methode 133
6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse . . . 133
6.2 Entwicklungsmöglichkeiten für das Experiment . . . 135

Literaturverzeichnis 139

Liste von Symbolen und Abkürzungen 147

Abbildungsverzeichnis 150

Tabellenverzeichnis 153

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Vorwort

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer Apparatur und einer Messmethode zur Untersuchung von physikalischen und chemischen Eigenschaften von Objekten in der Größe weniger Nanometer. Diese so genannten Nanoteilchen sind heutzutage ein wichtiger Forschungszweig in Physik, Chemie und Materialwissenschaften. Sie haben schon auf vielzählige Art und Weise Anwendungen gefunden. So sind hier Anwendungen zur Katalyse chemischer Substanzen, Oberflächenveredelungen, wie der bekannte Lotus-Effekt, bis hin zu schmutzabweisenden Sprays in der Textilindustrie zu nennen. Neben diesen gibt es noch weitere Anwendungen bis hin zum Quantencomputer, basierend auf sogenannte Quantendots. Weitere Aspekte sind die Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit und physiologischer Effekte auf den Menschen. So produzieren Verbrennungsprozesse große Mengen von Kohlenstoffnanopartikel, die in der Öffentlichkeit als Fein- oder Feinststaub bezeichnet werden und deren Folgen auf die Umwelt und die Gesundheit bis heute noch nicht eindeutig geklärt sind. Neben den irdischen Nanopartikeln ist natürlich auch der Staub im interstellaren Medium ein interessantes Forschungsobjekt. Nur ein Bruchteil der Gesamtmasse im ISM ist Staub und dennoch wurden letztlich die Planeten unseres Sonnensystems, die Menschheit inbegriffen, aus ihm geformt. Die Untersuchung der Eigenschaften einzelner isolierter Teilchen im Nanometerbereich bildet für viele dieser Wissenschaftsfelder eine wichtige Grundlage und ist essenziell für das Verständnis der chemischen, optischen und physikalischen Eigen-

schaften dieser Teilchen.

1.2 Das Ziel der Arbeit

Die wissenschaftliche Zielstellung der Arbeit ist die Untersuchung des Wachstums und die Zerstörung von kohlenstoffreichen Molekülen und Clustern unter inter- und zirkumstellaren Bedingungen. Diese Zielstellung wurde im Rahmen der DFG-Forschergruppe 388 Labor Astrophysik im Teilprojekt 7 formuliert. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt dabei auf der Entwicklung einer wissenschaftlichen Messmethode zur Untersuchung von Wachstums- und Zerstörungsprozessen von Kohlenstoffclustern bei hohen Temperaturen und der in-situ Bestimmung ihrer Temperatur. Dazu wurde im Rahmen des Teilprojekts 7 eine Apparatur entwickelt, die optische und massenspektrometrische Untersuchungen von geladenen Kohlenstoffpartikeln bei sehr hohen Temperaturen ($T > 2000$K), insbesondere des Fullerens C_{60} und weiterer ähnlicher temperaturstabiler Systeme, ermöglicht. Als erste zu untersuchende Struktur wurde C_{60}^+ gewählt, da dieses Ion schon gut charakterisiert ist und es vergleichbar einfach in Gasphase gebracht werden kann. Es eignet sich somit hervorragend als Testobjekt und als Referenz für weiteren Systemen.

Für quantitative Aussagen wurde eine genaue Charakterisierung der Apparatur und ihrer einzelnen Elemente von der Ionenerzeugung bis hin zum Ionennachweis durchgeführt. Dabei stand vor allem die exakte Bestimmung der absoluten Anzahl gespeicherter Ionen im Vordergrund. Erst diese Information ermöglicht genaue Aussagen über die Temperatur der Ionen und ihre thermischen Emission. Neben dem Nachweis der Ionen wurden u.a. die Dynamik des Ioneneinfangs, die Eigenschaften und Möglichkeiten der Ionenquelle und die Grenzen des Ionenspeichers hinsichtlich der maximalen Speicherzeit untersucht.

Neben den massenspektrometrischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen stand der optische Nachweis der thermischen Emission im Mittelpunkt der Arbeit. Dazu wurde das optische Detektionssystem genau charakterisiert. Ein weitere Aufgabe war die Entwicklung einer Methode zur berührungslosen Temperaturmessung der gespeicherten C_{60}^+ anhand der emittierten thermischen Strahlung. Dazu wurde einerseits die Absolutintensität der thermischen Emission verwendet und andererseits eine auf dem Vergleich zweier spektraler Bereiche basierenden pyrometrischen Messmethode angewendet.

1.3 Die optische Beobachtung von Nanoteilchen in einer Paulfalle

Die optische Beobachtung von Nanoteilchen in einer PAULfalle [Pau89] bietet reichhaltige messtechnische Möglichkeiten. So kann die Masse der Partikel mit sehr großer Präzision bestimmt werden. Das Prinzip der feinsten Waage wurde schon in [Ill00] entwickelt, um Massenveränderungen in der Größenordnung von einem Hunderttausendstel der Teilchenmasse zu bestimmen. In der Dissertation [Ill00] und in verschiedenen Publikationen wurden Siliziumdioxidpartikel verwendet ($d = 500\text{nm}$), die wesentlich größer waren als die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fullerene ($d \approx 0,7\text{nm}$). Ließe sich die an Siliziumdioxidpartikeln erreichte Massenauflösung von $10^{-5} \ldots 10^{-6}$ auf Teilchen zwischen 5 und 20nm anwenden, wäre der Verlust einzelner Atome bzw. Moleküle sichtbar. Dies würde Untersuchungen von katalytischen Reaktionen auf Oberflächen oder die direkte Messung der Moleküle, die bei Desorption emittiert werden, ermöglichen. Die Bestimmung der Masse von elektrodynamisch gespeicherten Partikeln in einer PAULfalle geschieht u.a. durch die Messung ihrer Sekularfrequenz. Diese kann auf verschiedenen Arten gemessen werde. Einerseits werden die gespeicherten Objekte optisch beobachtet und damit die Sekularfrequenz und dadurch das Masse-Ladungsverhältnis bestimmt. Andererseits kann, wie z.B. bei FT-ICR-Massenspektrometern (Abk. Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer) üblich, die Spiegelladung der Teilchen direkt messtechnisch erfasst werden, um damit die Bewegungsfrequenz zu bestimmen.

Die optische Messung der Teilchenbewegung kann dabei auf verschiedene Arten erfolgen. So wird in [Ill00] das von einem gespeicherten Partikel gestreute Licht ausgenutzt. Eine weitere Möglichkeit ist, die Fluoreszenz von an der Oberfläche aufgebrachten Molekülen oder die Fluoreszenz des gespeicherten Objekts selbst zu verwenden. Die Messung mit Streulicht ist für Teilchen in der Größe von wenigen nm nicht geeignet, da die Intensität des gestreuten Lichts, die zur sechsten Potenz mit dem Teilchenradius abnimmt, für Partikel in der Größenordnung weniger Nanometer mit nur wenigen Photonen pro Sekunde zu gering ist. Eine tabellarische Übersicht der gestreuten Lichtmenge bei unterschiedlichen Teilchenradien ist in [Ill00] zu finden. Für die optische Detektion von gespeicherten Nanoteilchen mit Hilfe von Fluoreszenz gibt es diese Beschränkung prinzipiell nicht. Die Ausnutzung resonanter optischer Übergänge erlaubt Photonenraten von bis zu

10^8 Photonen pro Teilchen und Sekunde. Dies machte selbst den Nachweis einzelner gespeicherter Ionen möglich [Neu78]. Die auf die Oberfläche aufgebrachten fluoreszierenden Moleküle könnten aber die chemischen vor allem die katalytischen Eigenschaften des zu Untersuchenden Objekts verändern. Der Ladungszustand des zu untersuchenden Objekts kann ebenfalls einen noch unbekannten Effekt auf die Fluoreszenzeigenschaften haben.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode, die Teilchen innerhalb einer PAULfalle optisch sichtbar zu machen, ist der Nachweis ihrer thermischen Emission. Die $I \propto T^n$ Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Temperatur macht diese Methode allerdings nur bei hohen Temperaturen praktikabel. Ein Vorteil, den dieser Weg des optischen Nachweises bietet ist, dass die Anregungswellenlänge der verwendeten Lichtquelle zur Heizung der Nanoteilchen weit vom detektierten Wellenlängenbereich entfernt sein kann. Damit wird es möglich, trotz durchaus erheblicher Leistung des Anregungslasers, die Teilchen ohne zusätzlich störendes Licht zu beobachten. Ein Unterschied zwischen dem Nachweis über die thermische Strahlung und dem Streulichtnachweis ist zudem, dass die thermische Strahlung lediglich zur dritten Potenz vom Radius des Teilchens abhängt und somit den messtechnischen Zugang zu sehr kleinen Systemen ($d < 5$nm) erlaubt. Der optische Nachweis von gespeicherten Partikeln ist nur bei hohen Temperaturen praktikabel, was Messungen katalytischer Reaktionen auf der Oberfläche der Teilchen bei tiefen Temperaturen ausschließt. Weiterhin schränkt dies auch die Menge an unterschiedlichen Proben ein, die mit dieser Methode untersucht werden können. Der große Vorteil ist aber die Fähigkeit, Untersuchungen bei Temperaturen von mehreren tausend Kelvin durchzuführen, die sich sonst nur schwer unter Laborbedingungen über einen Zeitraum von Stunden bereitstellen lassen.

1.4 Warum Fullerene?

Neben der optischen Detektion gespeicherter Partikel erlaubt die Auswertung der thermischen Emission Rückschlüsse auf die Temperatur. Dazu kann einerseits die spektrale Verteilung und andererseits die Menge des emittierten Lichtes dienen. Messungen der Temperatur von Kohlenstoffnanoteilchen aus einer Laser-Ablationsquelle wurden schon von [Roh88] versucht. Ein Ergebnis dieser Experimente war, dass die spektrale Verteilung der Strahlung erheblich von der Teilchengröße abhängig ist und ohne deren genauen Kenntnis eine aussagekräftige Temperaturbestimmung unmöglich ist. Die

Verwendung von Fullerenen als Probe umgeht dieses Problem, da die Größe dieser Moleküle bzw. Ionen monodispers ist. Dies ist nur eine Motivation, Fullerene als Probe für diese Messmethode zu verwenden. Weitere spezielle Eigenschaften von C_{60} waren dafür auschlaggebend. Erstens ist es ohne Weiteres möglich, diese Moleküle in Gasphase zu bringen und sie zu ionisieren, zweitens bestehen sie ausschließlich aus Kohlenstoff. Drittens ist C_{60}^+ bei hohen Temperaturen chemisch nahezu inert, das heißt sie reagieren nur mit sehr wenigen Stoffen [Boh92]. Viertens ist C_{60}^+ sowohl photo als auch thermisch soweit stabil, dass selbst bei Temperaturen $T > 2000$K ein Zeitfenster von Sekunden bis Minuten zur Beobachtung zu Verfügung steht. Die spektrale Verteilung der thermischen Emission ist weitgehend bekannt und wird meist mit einem einfachen klassischen dielektrischen Modell beschrieben [And00]. Ein weiterer interessanter Punkt bei der Untersuchung von C_{60}^+ ist, dass trotz nunmehr über 20-jährigen experimentellen Untersuchungen die einfache Eigenschaft, wie die Größe der Aktivierungsenergie für den C_2-Verlust, massive Diskrepanzen aufweist. Es wurden für C_{60} bislang noch keine Untersuchungen im Strahlungsgleichgewicht bei hohen Temperaturen durchgeführt.

Ein weitere Motivation ist die Frage ob und welche Menge an Kohlenstoff in Form von Fullerenen im Interstellaren Medium (ISM) gebunden ist. Schon direkt nach der Entdeckung durch Kroto et al.[Kro85] im Jahre 1985 gab es Spekulationen ob Fullerene in größeren Mengen im ISM vorliegen. Die photo und thermische Stabilität dieser Moleküle legt den Schluss zumindest nahe. Zur Überprüfung, ob diese Stoffe tatsächlich eine Rolle im ISM spielen oder nicht, dienen hauptsächlich spektroskopische Methoden. Um in den Spektren kosmischer Objekte Fullerene zu identifizieren, ist eine genaue spektroskopische Untersuchung von ihnen und vor allem deren Anionen und Kationen im Labor notwendig. Die einfach oder mehrfach positiv geladenen Ionen sind dabei von besonderem Interesse, da aufgrund der ionisierenden Strahlung im ISM ein erheblicher Anteil in ionischer Form vorliegt [Ful93]. Spektren mit der Genauigkeit, die einen Vergleich mit gemessenen Absorptionsspektren erlauben, sind aber gerade von den Ionen der Fullerene messtechnisch äußerst schwierig zu erfassen. Bisherige Messungen und Vergleiche mit beobachteten Spektren geben bislang keinen Hinweis auf eine bedeutungsvolle Menge von Fullerenen im ISM [Her00]; bessere spektroskopische Methoden könnten aber in Zukunft diesen Fakt widerlegen. Fullerene sind hier ideale Forschungsobjekte und dienen zum Test der Messmethode, die sich dann auf andere Stoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und hydrogenisierten amorphen Kohlenstoff (HAC's) oder

kohlenstoffreiche Staubpartikel, erweitern lässt. Diese Strukturen werden ebenfalls im ISM in größeren Mengen vermutet. Als Quelle dieser Strukturen werden die Atmosphären und Ausflüsse von kohlenstoffreichen Sternen angenommen [Pas00]. Der hierbei interessante Temperaturbereich erstreckt sich von 5000 bis einige hundert Kelvin und kann im Prinzip vollständig durch die in dieser Arbeit vorgestellten Methode abgedeckt werden.

Die Summe dieser einzelnen Punkte machen C_{60} und weitere Fullerene bzw. deren Kationen zu einer idealen Probe der Untersuchungsmethode.

1.5 Der Aufbau der Arbeit

Die Arbeit beginnt mit der Beschreibung des Aufbaus der Messapparatur. Dazu wird im ersten Kapitel eine kurze Einführung zur Arbeitsweise sowie eine Zusammenstellung wichtiger Daten von Ionenspeichern und Massenspektrometern gegeben. Im Folgenden wird der generelle Aufbau der Apparatur beschrieben. Danach werden die einzelnen Elemente der Versuchsanordnung eingehend erläutert. Beginnend mit der Ionenquelle, die eine Neukonstruktion darstellt, werden deren geometrischer Aufbau und die Betriebs–parameter wie Elektronenstrom und Effizienz zur Ionenerzeugung genau beschrieben. Auf wichtige Eckdaten, wie die Breite der Energieverteilung der erzeugten Ionen, die Anzahl und die Zusammensetzung des Ionenstrahls wird näher eingegangen. Der zur Quelle gehörende Massenfilter wird genau beschrieben und dabei ein besonderes Augenmerk auf die Massenauflösung und die Stabilität gesetzt, da dieses die Qualität und Aussagekraft der experimentellen Ergebnisse entscheidend beeinflusst. Im Anschluss folgt die Charakterisierung des Ionenspeichers hinsichtlich des Einfangs und der Speicherung der Ionen. Dabei werden Untersuchungen zur Einfangwahrscheinlichkeit durchgeführt und der Einfangmechanismus untersucht. Experimentelle Ergebnisse zur Dynamik des Einfangs von Ionen und numerische Simulationen werden verglichen. Neben dem Ioneneinfang werden Messungen zur mittleren Aufenthaltsdauer der Ionen im Speicher durchgeführt und Verlustmechanismen diskutiert. Genauer wird auf den Transfer der Ionen vom Speicher zum Ionendetektor eingegangen. Dieser Punkt ist für die Aussagen zur absoluten Strahlungsintensität entscheidend. Dazu werden Messungen zur Transferzeit und der Transmissionswahrscheinlichkeit vom Speicher zum Detektor vorgestellt. Vor allem die Sättigungseffekte des Ionendetektors werden näher untersucht. Dabei wird aufgezeigt, dass über einen sehr großen Bereich gespeicherter Ionen

($1 \ldots 10^6$ Ionen) ein sicherer Nachweis ihrer exakten Anzahl möglich ist. Im Anschluss wird der Detektor bestehend aus Massenspektrometer und Ionendetektor erklärt und das Massenspektrometer bezüglich Auflösung und Transmissionsverhalten charakterisiert. Die Apparaturbeschreibung endet mit einer detaillierten Charakterisierung des optischen Detektionssystems, wobei die geometrische Sammelleistung und die Eigenschaften des optischen Detektors im Vordergrund stehen.

Das dritte Kapitel der Arbeit beschäftigt sich mit der Verteilung der Ionen im Ionenspeicher und der Möglichkeit, aus der Verteilung die kinetische Temperatur der Ionen zu bestimmen. Es werden Messergebnisse vorgestellt zur geometrischen Ausdehnung der Ionenwolke und des Einflusses der COULOMBwechselwirkung auf ihr. Es wird gezeigt, dass die Größe der Ionenwolke und die thermische Emission ein sicheres Maß darstellen, um die Zahl der Ionen im Speicher zu bestimmen. Eine Überprüfung der Ergebnisse anhand einer Monte-Carlo-Simulation wird vorgestellt. Am Ende des Kapitels wird eine Messung zur räumlichen Verschiebung der Ionenverteilung im Speicher näher erläutert und gezeigt, dass daraus die Berechnung der Fallenparameter erfolgen kann.

Im vierten Kapitel geht es hauptsächlich um die thermische Strahlung der Ionen. Dazu wird zu Beginn näher auf die allgemeinen optischen Eigenschaften von C_{60}^+ eingegangen und im Anschluss ein dielektrisches Modell für die thermische Emission vorgestellt. Es werden Messungen zur absoluten Intensität der thermischen Emission in unterschiedlichen spektralen Bereichen vorgestellt und aus ihnen die mittlere Temperatur der gespeicherten C_{60}^+ bestimmt. Die über die zwei unterschiedlichen Methoden bestimmten Temperaturen werden bezüglich ihrer Aussagekraft miteinander verglichen. Zur Überprüfung des thermischen Modells und der gemessenen Temperatur wird ein Vergleich zwischen der abgestrahlten Leistung und der absorbierten Menge an Energie des Heizlasers durchgeführt. Es wird gezeigt, dass die Temperaturmessungen in Konsistenz mit bestehenden Modellen für die thermische Emission sind und es mit der Messapparatur möglich ist, die Temperatur gespeicherter Partikel zu bestimmen.

Das fünfte Kapitel beschäftigt sich mit dem temperaturabhängigen C_2-Verlust von C_{60}^+. Dazu wird eine kurze Einführung in relevante Zusammenhänge gegeben. Einige Messungen zum C_2 aus der Literatur werden behandelt und damit verbundene Fragestellungen diskutiert. Es wird sowohl theoretisch als auch experimentell gezeigt, dass der thermisch induzierte Ionenverlust im Speicher hauptsächlich auf den C_2-Verlust von C_{60}^+ zurückzuführen ist und allein die optische Beobachtung des Ionenensem-

bles ausreicht, um die temperaturabhängige C_2-Verlustrate $k(T)$ zu bestimmen. Es werden der Ablauf und exemplarische Ergebnisse dieser Messung vorgestellt. Die daraus gewonnen temperaturabhängigen Raten für den C_2-Verlust von C_{60}^+ werden in Form einer ARRHENIUS-Darstellung gezeigt. Die folglich resultierenden Daten wie z.B. die Aktivierungsenergie der Reaktion werden danach diskutiert. Dazu wird eine statistische Simulation vorgestellt, deren Zielstellung es ist, den Einfluss der Dynamik der Ionen in der Ionenwolke zu klären. Als Ergebnis der Simulation wird gezeigt, dass die statistische Bewegung von Ionen einen großen Einfluss auf die Interpretation und Aussagekraft der Verlustmessung hat.

Das sechste Kapitel stellt eine Zusammenfassung aller Ergebnisse dar und gibt einen Ausblick auf weitere Anwendungen und Entwicklungsmöglichkeiten der hier vorgestellten Messmethoden.

Kapitel 2

Die Apparatur

Im folgenden Abschnitt wird die Apparatur als Ganzes sowie ihre einzelnen Komponenten beschrieben. Außerdem werden einige Aspekte der Erzeugung, Speicherung und des Nachweises auf elektrischem und optischem Weg behandelt. Die Ionenspeicherapparatur besteht im Wesentlichen aus vier Hauptkomponenten (siehe dazu Abbildung 2.1). Erstens einer Ionenquelle, welche die Ionen erzeugt und in Verbindung mit einem Quadrupolmassenfilter nach ihrer Masse selektiert. Zweitens einem Ionenspeicher, in dem chemische und optische Experimente an gespeicherten Ionen in einem Zeitraum von Millisekunden bis zu mehreren Stunden durchgeführt werden können. Drittens einem hocheffizienten Ionendetektor, der in Verbindung mit einem hochauflösenden Massenspektrometer, zum exakten Nachweis der Ionen dient. Und Viertens einem hochempfindlichen optischen Detektor, der zum visuellen Nachweis der Ionen und zur Charakterisierung ihrer optischer Eigenschaften verwendet wird.

2.1 Einige Aspekte von Ionen in inhomogenen HF-Felder

Wesentliche Elemente der Apparatur basieren auf der Beeinflussung von geladen Teilchen, im besonderen Ionen, durch inhomogene elektrische Hochfrequenz-Feldern (kurz HF). Es gibt eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu diesem Thema, daher sollen hier nur die wichtigsten Fakten kurz zusammengefasst werden. Bewegen sich Ionen in einem inhomogenen HF-Feld, so erfahren sie eine resultierende Kraft, die im Zeitmittel in die Richtung der

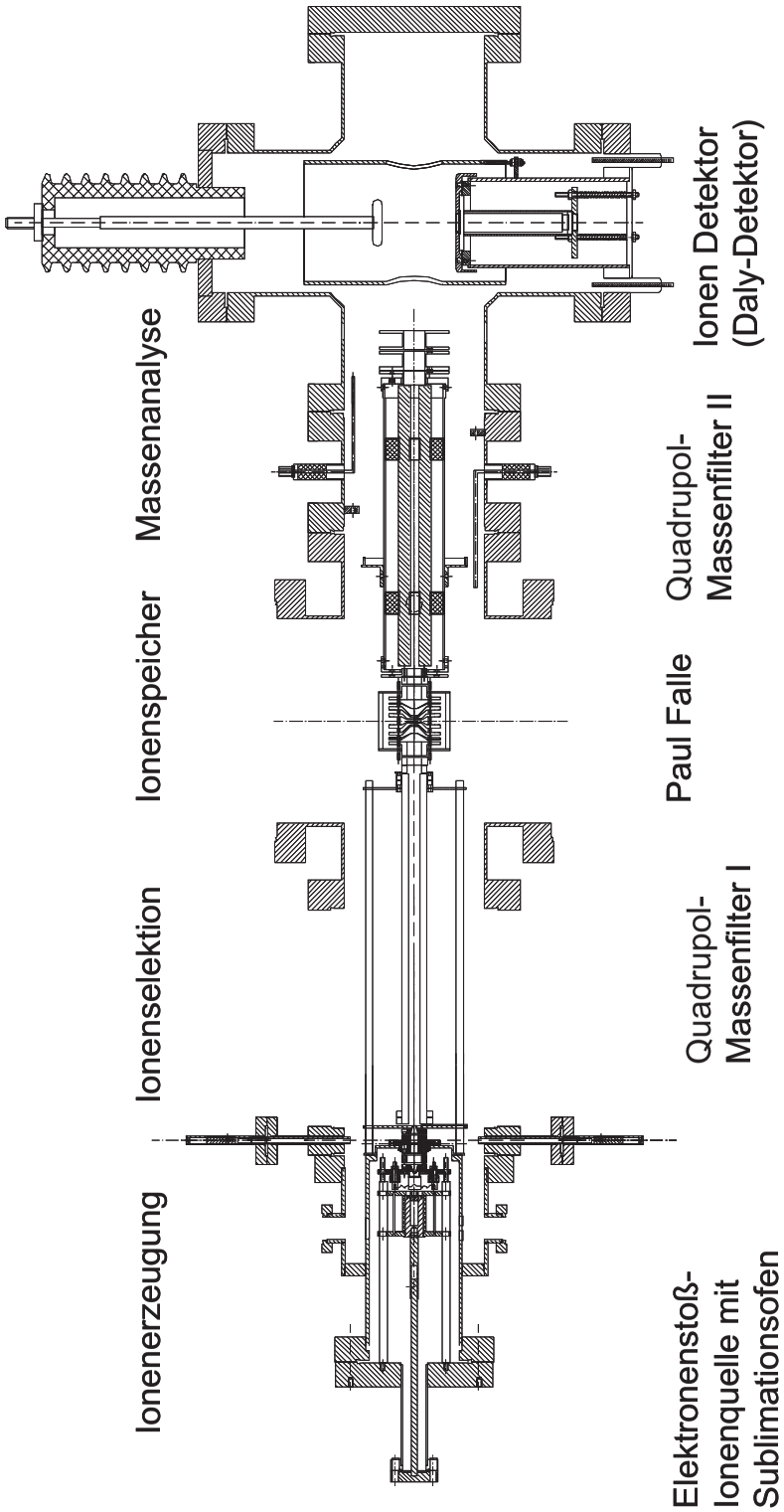

Abbildung 2.1: Ionenspeicherapparatur. Die Darstellung zeigt die Konstruktionszeichnung der Gesamtapparatur mit den einzelnen Funktionselementen.

kleineren Feldstärke wirkt. Unter der Annahme, dass die Ionenbewegung und damit die Änderung der Feldstärke langsam gegenüber der zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes ist (adiabatische Näherung), kann die Bewegung der Ionen durch die Bewegung in einem effektiven Potential (V_{eff}) ausgedrückt werden. Für einen zylinderförmigen n-Pol ergibt sich [Ger92]

$$V_{\text{eff}} = \frac{n^2}{4}\frac{q^2}{m\Omega^2}\frac{V_0^2}{r_0^2}\hat{r}^{2n-2} + qU_0\hat{r}^n\cos(n\varphi) \tag{2.1}$$

Dabei ist Ω die Kreisfrequenz der HF, V_0 die Amplitude, r_0 der kürzeste Abstand vom Fallenzentrum zur Elektrode, U_0 der zur HF überlagerte Gleichspannungsanteil, $\hat{r} = \frac{r}{r_0}$ der reduzierte Abstand und n die Zahl der Stangenpaare. Ein Maß für die Adiabatizität ist der sogenannte Stabilitätsparameter η, der mit folgender Gleichung berechnet wird:

$$\eta = 2n(n-1)\frac{qV_0}{m\Omega^2 r_0^2}\hat{r}^{n-2} \tag{2.2}$$

Es ist ein empirischer Befund, dass für $\eta < 0,3$ die adiabatische Näherung anwendbar ist [Ger92]. Ab $\eta \approx 0,5$ nehmen die Ionen Energie aus dem HF-Feld auf, und es kommt zu Instabilitäten der Bewegung. Im Sonderfall des Quadrupols ist der Stabilitätsparameter unabhängig vom Abstand $\hat{r}$ der Ionen vom Speicherzentrum. Die Stabilität geladener Teilchen wird dann mit einem sogenannten MATHIEU (a,q)-Diagramm dargestellt (siehe Abbildung 2.3). Die Grenzen der niedrigsten Zone der Stabilität bilden die Funktionen [Daw76]:

$$a = \frac{1}{2}q^2 - \frac{7}{128}q^4 \ldots \tag{2.3}$$

$$a = 1 - q - \frac{1}{8}q^2 \ldots \tag{2.4}$$

mit:

$$a = 8\frac{qU_0}{m\Omega^2 r_0^2} \tag{2.5}$$

$$q = 4\frac{qV_0}{m\Omega^2 r_0^2} \tag{2.6}$$

Sie begrenzen eine dreiecksförmige Zone. Die Zone A dient dem Betrieb des Quadrupols als Massentiefpass, Zone B zur Massenselektion. Je näher ein Quadrupol in der Spitze des Stabilitätdreiecks arbeitet, umso besser wird die Massenselektion und damit die Auflösung. Die Transmission bzw. Akzeptanz des Quadrupols kann dabei aber deutlich abnehmen. Im verwendeten Ionenspeicher, der auf dem Grundprinzip einer PAULfalle [Pau89]

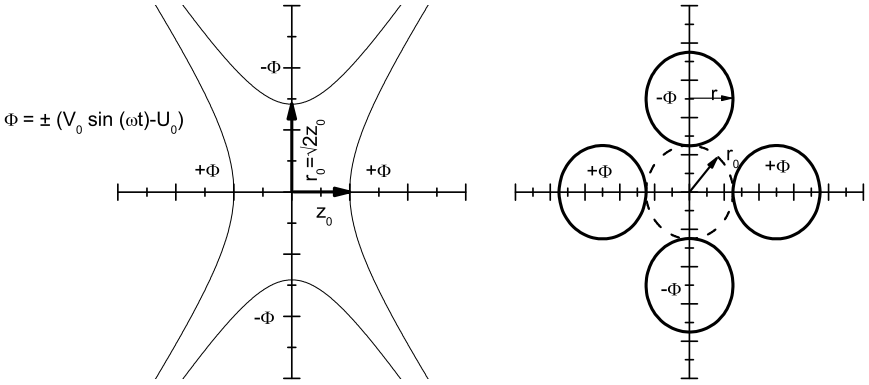

Abbildung 2.2: Die linke Darstellung zeigt einen zentralen Schnitt der Elektroden einer dreidimensionalen PAULfalle mit den Radien r_0 bzw. z_0. Die eigentliche Elektrodenform ergibt sich durch die Rotation um die z-Achse. Die rechte Abbildung ist eine typische Elektrodenform eines linearen Quadrupols, wobei die hyperbolischen Elektroden durch zylinderförmige ersetzt wurden. $2U_0$ ist die Gleichspannungsdifferenz zwischen den Stangenpaaren, V_0 die Amplitude der hochfrequenten Wechselspannung .

basiert (siehe Abbildung 2.2), berechnet sich das effektive Potential mit:

$$V_{eff} = \frac{1}{4}\frac{q^2 V_0^2 (4z^2 + r^2)}{m z_0^4 \Omega^2}. \tag{2.7}$$

Das elektrostatische Potential wird durch:

$$\Phi(r, z) = V_0 \sin(\Omega t)\frac{2z^2 - r^2}{2z_0^2}. \tag{2.8}$$

beschrieben. Dabei sind r und z die zylindrischen Koordinaten, wobei die Symmetrieachse die z-Richtung ist. Die Sekularfrequenzen der Ionen ω_z und ω_r sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} \omega_z &= \sqrt{2}\frac{q}{m}\frac{V_0}{z_0^2 \Omega} \\ \omega_r &= \frac{\omega_z}{2} \end{aligned} \tag{2.9}$$

Die Wahl des Speichers ist von den experimentellen Randbedingungen und den Anforderungen an die Ionenverteilung im Speicher abhängig. Für Experimente mit sehr kalten Ionen sind Speicher mit $n > 2$ empfehlenswert, da durch die $1/r^(2n-2)$ Abhängigkeit des effektiven Potentials der nahezu

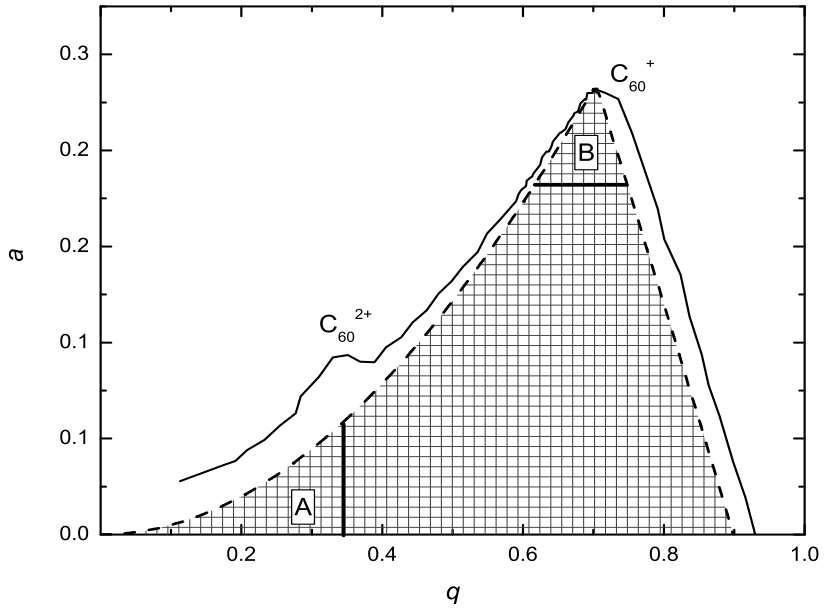

Abbildung 2.3: Das Stabilitätsdreieck. Die schraffierte Fläche zeigt die unterste stabile Zone des MATHIEU'schen (a,q) Diagramms. Der Bereich A wird als Massentiefpass verwendet, der Bereich B zur Massenselektion. Die durchgezogenen Linie zeigt den Stabilitätsbereich für C_{60}^{+}, gemessen am Quadrupolfilter der Ionenquelle. Die Abweichungen vom theoretischen Verlauf entstehen u.a. durch die endliche Länge des Quadrupols, die Einschussbedingungen, die fokussierenden Eigenschaften des QP und durch die Fragmente ($C_{(60\text{-}2n)}^{+}$) bzw. mehrfach geladenen Spezies (besonders C_{60}^{2+}).

feldfreie Raum größer ist und die Ionen nur in einem kleinen Bereich in der Nähe der Elektroden vom HF-Feld beeinflusst werden. Des Weiteren ist der Stabilitätsparameter für $n > 2$ von r abhängig, sodass eine noch bessere Kühlung der Ionen z.B. durch Puffergas möglich ist. Der Grund dafür ist, dass für $n > 2$ der Stabilitätsparameter η für $r \to 0$ gegen Null strebt und damit die adiabatische Näherung mit kleineren Amplituden der Ionenbewegung umso besser wird. Die kleinste zu erreichende kinetische Energie entspricht dem des Vibrations-Grundzustand im harmonischem Potential. Möchte man, wie in den hier beschrieben Experimenten, Versuche bei sehr hohen Temperaturen durchführen, als auch eine möglichst starke Kompression der Ionenwolke bzw. eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zentrum des Speichers erreichen, empfiehlt sich der Einsatz eines Quadrupol-

speichers. Ein weiterer Grund für die Verwendung dieses Speichertyps ist die Möglichkeit, aus der Messung der Sekularfrequenz gespeicherter Partikel das Masse-Ladungsverhältnis zu bestimmten [Ill00]. Bei Multipol-Speichern höherer Ordnung ist dies durch das anharmonischen Potential nicht möglich.

2.2 Die Sublimationsionenquelle

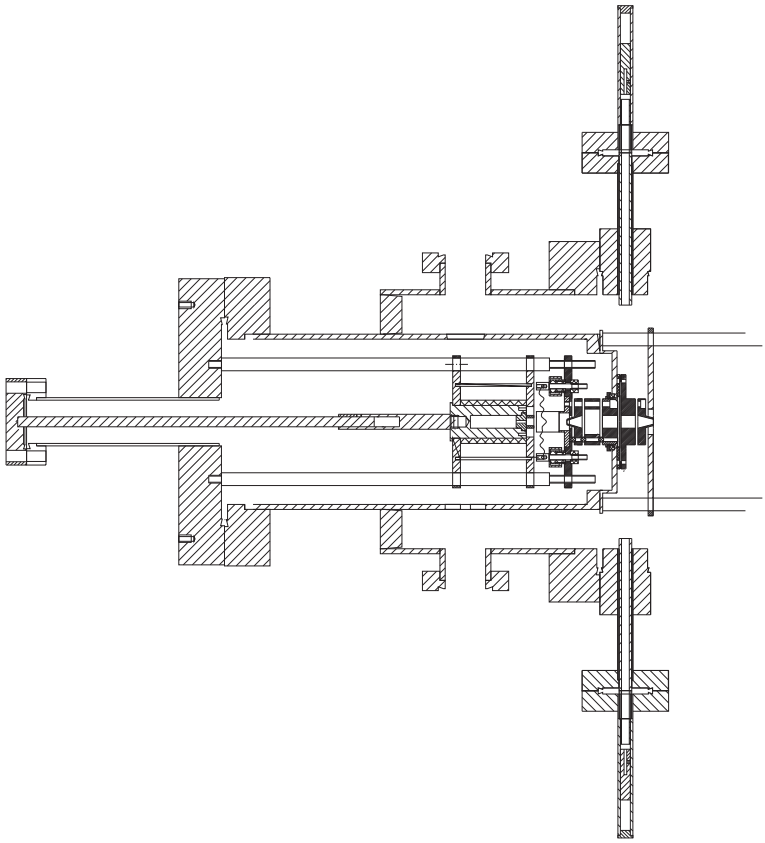

Abbildung 2.4: Konstruktionszeichnung der Sublimationsionenquelle

Dieser Abschnitt behandelt die Ionenerzeugung, die kinetische Energieverteilung und die Grenzen der Massenselektion, die mit der Ionenquelle (siehe Abbildung 2.4) erreicht werden. Der effektive Einfang und die Massenselektion einzelner Ionen spielen im Experiment eine entscheidende Rolle.

2.2.1 Der Sublimationsofen

Der Ofen (siehe Abbildung 2.5) besteht aus einem Kupferrohr mit einem Innendurchmesser von $d = 13\text{mm}$ und einer Länge von $l = 26\text{mm}$. Die

Wandstärke beträgt 1mm . Um den Zylinder ist ein spiralförmig gewickeltes Edelstahlband angebracht. Es verringert die thermische Abstrahlleistung des Ofens und ermöglicht dennoch ein effizientes Abpumpen des inneren Bereichs. Nach außen abgeschlossen wird der Ofen durch einen Edelstahlzylinder mit einem Innendurchmesser von $d = 28\text{mm}$ und einer Wandstärke von 2mm . Der Zylinder selbst ist geschlitzt, um das Abpumpen des inneren Bereichs zu ermöglichen. Die Führung des Edelstahlzylinders und des Kupferrohrs wird durch zwei Edelstahlscheiben erreicht. Diese schließen das Ofenvolumen nach oben und unten ab. Die Probenkammer besteht aus einem Edelstahlzylinder mit einem Durchmesser von $d = 13\text{mm}$. Der Durchmesser der Innenbohrung beträgt $d = 5\text{mm}$ und hat eine Tiefe von $b = 22\text{mm}$. Der Deckel der Probenkammer ist aus Kupfer und hat ein Austrittsloch von 1mm Durchmesser. Die Probenkammer wird rückseitig in die Kupferhülse geschoben. Das ermöglicht einen einfachen Austausch der Probenkammer bzw. leichtes Wiederbefüllen. Die Heizung des Ofens erfolgt ohmsch. Dazu ist ein Heizelement um die Kupferhülse ringförmig angebracht. Als Heizdraht wird Konstantan verwendet. Die Drahtlänge beträgt insgesamt $l = 35\text{cm}$. Das Heizelement hat einen Gesamtwiderstand von $R = 5\Omega$. Der maximal zulässige Strom beträgt zwei Ampere, was einer maximalen Leistung von $P = 20\text{W}$ entspricht. Am inneren Kupferrohr ist zur Temperaturmessung ein Thermoelement (Ni,NiCr) angebracht.

Zum Befüllen wird die Probenkammer rückwärtig aus den Ofen gezogen. Der Verschluss kann einfach herausgelöst werden und das pulverförmige C_{60} wird mittels Spatel in den Ofen gegeben. Bei typischen Betriebsbedingungen wird eine Temperatur des Ofens von $\theta = 420℃$ bei einer Heizleistung von $P = 15\text{W}$ erreicht. Für die Einstellung einer Temperatur werden bei konstanter Heizleistung zwei Stunden benötigt. Zusätzlich zur ohmschen Heizung des Ofens wird dieser auch durch die Kathode des Ionisators erwärmt. Der Ofen hat bei ausgeschalteter Heizung und Normalbetrieb der Ionenquelle eine Temperatur von $\theta = 200℃$. Proben wie z.B. Anthracen, die bei dieser Temperatur bereits einen hohen Dampfdruck besitzen, können somit nicht verwendet werden. Die Strahlungsheizung der Kathode bewirkt, dass der Ausgang der Probenkammer und damit der Verschluss eine höhere Temperatur erreicht als der Boden. Damit kondensiert kein Material am Austritt der Probenkammer, was einen dauerhaft stabilen Betrieb gewährt. Bei $\theta = 450℃$ beträgt der Dampfdruck von C_{60} nach [Pan92] $p = 5 \cdot 10^{-5}\text{mbar}$.

Der Teilchenstrom $F_{C_{60}}$ aus dem Ofen kann mit

$$F_{C_{60}} = \frac{dN}{dt} = \sqrt{\frac{2\pi}{mk_B T}} r^2 \frac{1}{1 + \frac{6}{16}\frac{l}{r}} \cdot p_{C_{60}} \tag{2.10}$$

abgeschätzt werden [Ede98]. Die Gleichung beschreibt den Teilchenstrom $F_{C_{60}}$ durch eine dicke Blende. Dabei ist r der Radius der Ofenöffnung, $p_{C_{60}}$ der Dampfdruck, T die Temperatur, l die Länge der Austrittsöffnung und k_B die BOLTZMANN-Konstante. Für $\theta = 450$℃, $p_{C_{60}} = 5 \cdot 10^5$mbar und $r = 0,5$mm ergibt sich ein Strom von $F_{C_{60}} = 1,6 \cdot 10^{13}$ Molekülen pro Sekunde und damit ein Materialverbrauch von $0,07\,\mathrm{mgh}^{-1}$. Bei einer typischen Füllung des Ofens mit $0,1$g C_{60} Pulver, ergibt sich eine maximale Betriebszeit von $t = 1400$h. Der überwiegende Teil des C_{60} Dampfs kondensiert an

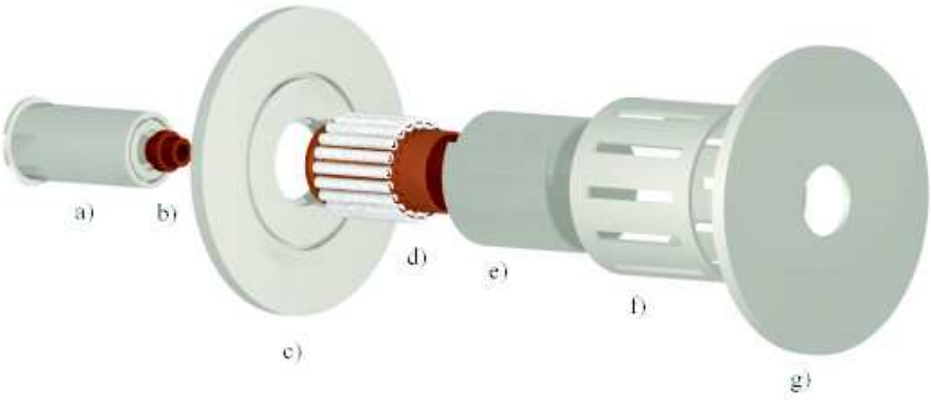

Abbildung 2.5: Explosionsdarstellung des Sublimationsofens. a) Probenkörper b) Probenkörperdeckel c) untere Haltescheibe d) Kupferhülse mit Heizelementen aus Degusit e) spiralfömiger Hitzeschild f) Edelstahlzylinder g) obere Haltescheibe

den Wänden der Quelle. Als problematisch hat sich die Bedeckung der Isolatoren mit C_{60} erwiesen, was nach längerem Betrieb zu Kurzschlüssen im Ionisator führt. Dabei verringerte sich der Widerstand zwischen Kathode und Gitter nach etwa halbjährigem Betrieb von einigen Giga- auf etwa ein Kiloohm. Die Quelle sollte alle sechs Monate komplett zerlegt und gereinigt werden.

2.2.2 Die Elektronenstoßionenquelle

Die Elektronen werden durch Glühemission einer Rheniumkathode erzeugt. Zwei Filamente sind um ein Edelstahlgitter ringförmig angeordnet (siehe

Abbildung 2.6). Beide sind elektrisch parallel verschaltet. Der Widerstand jedes Filaments beträgt $R = 2\Omega$, der Drahtdurchmesser ist $d = 2$mm. Im Experiment wird ein Heizstrom von insgesamt $I_{\mathrm{H}} = 5\mathrm{A}$ und eine Spannung von $U_{\mathrm{H}} = 5\mathrm{V}$ verwendet. Das Gitter ist zylinderförmig. Es hat einen Durchmesser $d = 8$mm und eine Länge $l = 10$mm. Es besteht aus einem Edelstahlnetz geringer Bedeckung. Zum Abzug der Ionen und zum Transfer in den Filtervierpol wird ein elektrostatisches Linsensystem verwendet. Dieses besteht aus fünf Einzelelementen (siehe Abbildung 2.6). Eine zusätzliche Blende zwischen Ofenaustritt und Gitter verringert den Ionenverlust in Richtung des Ofens. Der Abstand zwischen der Ionisationszone und dem Ofenausgang beträgt lediglich zwei Zentimeter. Die mittlere Lebensdauer des Filaments liegt bei typischen Betriebsbedingungen von $I_{\mathrm{H}} = 5\mathrm{A}$ bei ca. einem Jahr. Wolfram Filamente haben sich als nachteilig herausgestellt. Die Quelle ist im Wesentlichen für die Erzeugung von Kohlenwasserstoffionen konzipiert. Chemische Wechselwirkungen zwischen dem heißen Filament und den Kohlenwasserstoffen führten zur Reduzierung der Elektronenemission und zu einer raschen Zerstörung des Filaments. Die Elektronen,

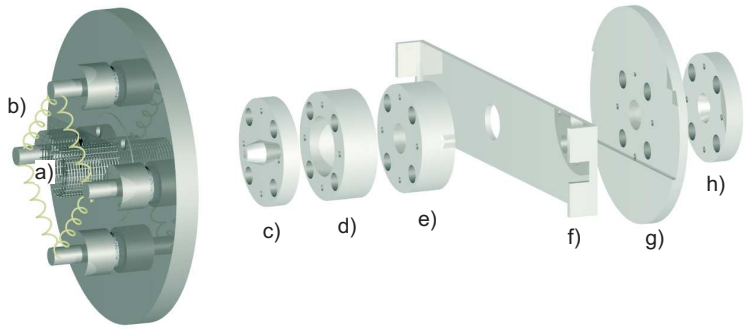

Abbildung 2.6: Explosionsdarstellung des Ionisators. a) Gitter b) Filament aus Rhenium c)d)e)g)h) Linsensystem f) elektromagnetischer Shutter

die durch Glühemission entstehen, werden durch ein elektrostatisches Potential zwischen Gitter und Kathode beschleunigt und oszillieren innerhalb des Gittervolumens. Der Elektronenstrom erzeugt eine Raumladung innerhalb des Gitters. Die Moleküle werden durch Elektronenstoß ionisiert und eine kurze Zeit in der Raumladung gespeichert, was die Ausbeute erheblich vergrößert. Die Potentialdifferenz zwischen Gitter und Kathode und damit die Elektronenenergie beträgt zehn bis einige hundert Volt. Der Elektronen-

strom zwischen Kathode und Gitter liegt in der Größenordnung von einigen hundert Mikroampere. Durch das Anlegen einer negativen Spannung zwischen Gitter und der Abzugsblende werden die Ionen aus dem Ionisationsvolumen durch das Einzellinsensystem in den Filtervierpol transferiert.

Die Sensitivität

Als Sensitivität S wird das Verhältnis aus Ionen- und Elektronenstrom bei vorgegebenem Druck bezeichnet. Da der Ionenstrom innerhalb der Quelle messtechnisch nicht direkt zugänglich ist, wurde als Maß dafür der Strom auf dem Ionendetektor verwendet. Als Einheit der Sensitivität dient mbar^{-1}. Die Bestimmung erfordert die Kenntnis der Teilchendichte bzw. des Partialdruckes $p_{C_{60}}$ des C_{60} -Dampfs im Ionisationsvolumen. Geht man von einem effusiven Teilchenstrom aus, dessen winkelabhängige Dichteverteilung einer Kosinusverteilung genügt, so kann der Bruchteil der Moleküle die aus dem Ofen in das Ionisiationsvolumen fließen, über folgende Gleichung berechnet werden:

$$\frac{F_{\mathrm{eff}}}{F} = \int_0^{2\pi} \int_{-\phi}^{\phi} \frac{1}{\pi^2} \cos(\acute{\phi})^2 d\acute{\phi} d\vartheta \tag{2.11}$$

Der Winkel ϕ ist der halbe Öffnungswinkel zwischen dem Ofenaustritt und dem Ionisationsvolumen. Aus dem Abstand von Ofen zum Gitter $b = 15\mathrm{mm}$ und dem Radius des Ionisationsvolumens $r = 3,6\mathrm{mm}$ ergibt sich der Winkel ϕ zu $13,6°$. Rund 30 Prozent der aus dem Ofen austretenden Moleküle strömen direkt durch das Ionsiationsvolumen. Aus dem Teilchenstrom berechnet sich die Teilchendichte im Ionisationsvolumen $n_{C_{60}}$ über:

$$\begin{aligned} n_{C_{60}} &= \frac{N}{V} \\ &= F \cdot \frac{1}{v_{\mathrm{m}}} \frac{1}{A} \\ \text{mit } v_{\mathrm{m}} &= \sqrt{\frac{8 k_{\mathrm{B}} T}{m\pi}} \text{ folgt} \\ n_{C_{60}} &= \frac{1}{\sqrt{\frac{8 k_{\mathrm{B}} T}{m\pi}} \pi r^2} \\ n_{C_{60}} &= 4 \cdot 10^8 \mathrm{cm}^{-3} \end{aligned} \tag{2.12}$$

Mit der mittleren Geschwindigkeit der C_{60}-Moleküle v_{m} bei einer Temperatur von $\theta = 450℃$ und der kreisförmigen Querschnittsfläche des Gitters mit einem Radius von $r = 3,6\mathrm{mm}$. Der Druck im Ionsiationsvolumen $p_{C_{60}}$

des C_{60} -Dampfes wurde über die allgemeine Gasgleichung aus der Teilchendichte berechnet.

$$p_{C_{60}} = n_{C_{60}} k_B T \tag{2.13}$$

$$p_{C_{60}} = 4 \cdot 10^{-8} \text{mbar} \tag{2.14}$$

Bei einem Elektronenstrom von $I_{El} = 100\mu A$ wurden $1 \cdot 10^7$ Ionen pro Sekunde am DALY-Detektor registriert. Die Sensitivität S ergibt sich dann aus

$$S = \frac{I_{Ion}}{I_{El}} \cdot p_{C_{60}}^{-1} = 0,4 \text{mbar}^{-1} \tag{2.15}$$

und beinhaltet sowohl die Transmission durch die gesamte Apparatur, als auch die Transferwahrscheinlichkeit der Ionen aus dem Ionisationsvolumen heraus. Dabei ist zu beachten, dass der Wert lediglich eine untere Abschätzung von S darstellt. Mit $S = 0,4 \text{mbar}^{-1}$ kann eine untere Grenze für den noch messbaren Partialdruck in der Quelle angegeben werden. Mit einem minimalen Signal von einem C_{60}^+ pro Sekunde und einem maximal zulässigen Elektronenstrom von $I_{El} = 10\text{mA}$ ergibt sich eine untere Schranke von $p_{C_{60}} = 4 \cdot 10^{-17}\text{mbar}$, was einer Teilchendichte im Ionisationsvolumen von $n_{C_{60}V} = 0,4\text{cm}^{-3}$ entspricht.

Der Massenselektor

Als Massenselektor wurde ein linearer Quadrupol verwendet. Das Stangensystem hat eine Länge von $l = 25\text{cm}$ und einen Radius von $r_0 = 4,3\text{mm}$. Für den Betrieb stehen zwei HF-Generatoren mit unterschiedlichen Frequenzen zur Verfügung. Bei beiden handelt es sich um negativ rückgekoppelte LC-Röhrenoszillatoren. Zum Transfer von Massen unter $m = 100\text{u}$ (atomare Masseneinheit) wird eine Frequenz $f = 1\text{MHz}$, für schwererer Ionen, insbesondere C_{60}^+ , eine Frequenz von $f = 310,3\text{kHz}$ verwendet. Die maximale Amplitude beträgt bei beiden Generatoren $V_0 = 300\text{V}$. Die Frequenzstabilität des $310,3\text{kHz}$ Generators wurde auf $5 \cdot 10^{-5}$ ($\Delta f = \pm 30\text{Hz}$) bestimmt, wobei die Schwankungen im Wesentlichen durch die Änderung der Raumtemperatur verursacht wurden. Für die Amplitude kann eine Stabilität von $\Delta V_0 = \pm 1\text{V}$ angegeben werden. Der Quadrupol kann sowohl im integralen Modus ($U_0 = 0\text{V}$) als auch als Massenfilter verwendet werden (siehe Abbildung 2.3). Die typische Massenauflösung beträgt $\Delta m/m = 0,02$. So kann die Masse $m = 720\text{u}$ (C_{60}^+) um neun Größenordnungen gegenüber der Masse $m = 696\text{u}$ (C_{58}^+) unterdrückt werden (siehe Abbildung 2.7). Die

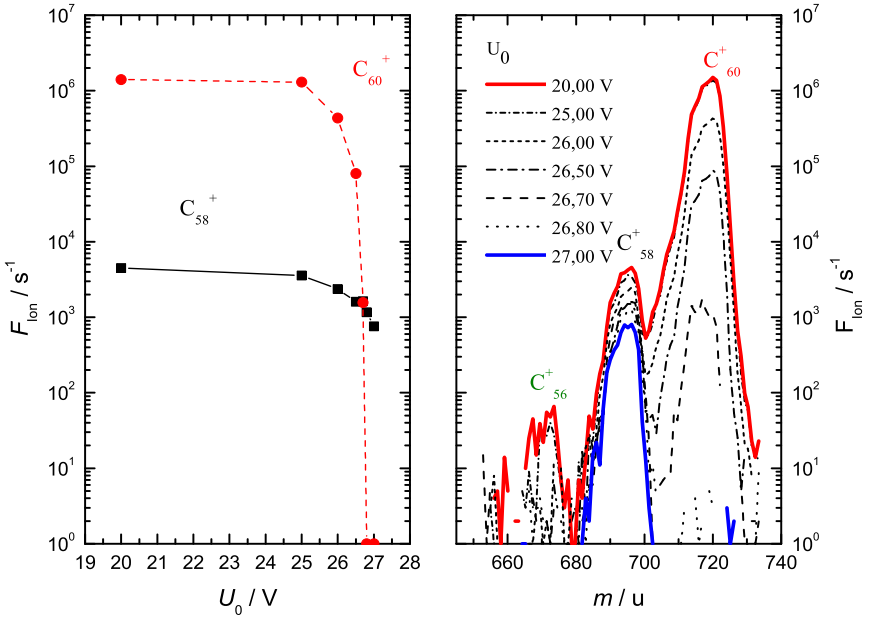

Abbildung 2.7: Die Darstellung zeigt den Verlauf des Ionenstroms für C_{58}^+ und C_{60}^+ als Funktion der Gleichspannungskomponente am Quellquadrupol bei konstanter, auf die Transmission von C_{58}^+ optimierter HF-Amplitude. Die Massenauflösung am Quellquadrupol beträgt $\frac{\Delta m}{m} = 0,02$. Damit kann der Ionenstrom von C_{60}^+ um ca. neun Größenordnungen gegenüber dem des C_{58}^+ reduziert werden.

Filtereigenschaften des Quadrupols sind am Beispiel der Selektion von C_{58}^+ in Abbildung 2.7 illustriert.

Der schnelle elektromagnetische Verschluss

Um das Streulicht der Kathode und den Fluss von neutralen Molekülen aus der Quelle zu blockieren, wurde ein schneller hochvakuumtauglicher elektromagnetischer Verschluss entwickelt. Er besteht im Wesentlichen aus einem Edelstahlblech mit den Dimensionen $(70 \times 15 \times 0,5\text{mm})$. Dieses Edelstahlblech verläuft innerhalb eines Linsenelements der Quelle (siehe dazu Abbildung 2.6). Der Antrieb erfolgt elektromagnetisch. Zwei Weicheisenkerne sind, durch Teflonquader elektrisch isoliert, über zwei Edelstahldrähte mit dem Verschluss verbunden. Diese Kerne laufen in zwei Edelstahlrohren, die seitlich aus dem Quellflansch herausragen. Zwei doppelte Elektromagnete sind über den Edelstahlhülsen angebracht und werden wechselseitig be-

schaltet. Dazu wird ein Stromimpuls von $I = 2\text{A}$ mit einer Pulsdauer von $t = 10$ ms angelegt. Um die Bewegung zu dämpfen sind zwei Vitonringe integriert, die sich an den jeweiligen Anschlägen der Weicheisenkerne befinden. Das Öffnen bzw. Schließen der Quelle dauert durchschnittlich 10ms. Der Verschluss kann mit einer Wiederholfrequenz von bis zu 10Hz betrieben werden. Das Verschlussblech erreicht dabei eine maximale Geschwindigkeit von $v = 0,7\text{ms}^{-1}$. Der Gesamthub beträgt einen Zentimeter. Dauerversuche zeigten, dass der Verschluss mindestens zweihunderttausend Mal bewegt werden kann, bevor die Materialabnutzung zum Verklemmen führte.

Die kinetische Energieverteilung der C_{60}^+

Um einen möglichst effizienten Transfer der Ionen von der Quelle zum Speicher und eine hohe Speichereffizienz zu gewährleisten, sollte die kinetische Energieverteilung der Ionen möglichst schmal sein. Die Verteilung der kinetischen Energie wurde u.a. über Flugzeitmessung (engl. Time Of Flight [TOF]) bestimmt. Dazu wurde ein kurzer Ionenpuls $\Delta t = 10\mu\text{s}$ durch Pulsen eines Einzellinsenelements der Quelle präpariert. Die Flugzeit der Ionen zwischen Ionenpuls und Detektor wurde mit einem Vielkanalzähler gemessen. Als Messstrecke diente der Filtervierpol. Als Ansatz wurde eine GAUSSförmige Energieverteilung verwendet:

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\Delta E} \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2(\Delta E)^2}\right) \tag{2.16}$$

Die Gleichung beschreibt den Anteil der Ionen mit der Energie E im Intervall $[E, E+dE]$. ΔE ist die einfache Standardabweichung und E_0 der Mittelwert der kinetischen Energie. Die Substitution

$$\begin{aligned} E &= \frac{m}{2}\left(\frac{s}{t}\right)^2 \\ dE &= -m\frac{s^2}{t^3}dt, \end{aligned}$$

führt zur Flugzeitverteilung:

$$\frac{dN(t)}{dt} = F_{\text{Ion}} = m\frac{s^2}{t^3}\frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta E} \exp\left(-\frac{\left(\frac{m}{2}(\frac{s}{t})^2 - E_0\right)^2}{2(\Delta E)^2}\right). \tag{2.17}$$

Die Strecke s ist der Weg der Flugzeitmessung und entspricht der Länge des Filtervierpols ($s = 25\text{cm}$). Die Verteilung wurde für verschiedene mittlere kinetische Energien von C_{60}^+ gemessen und die Breite der Verteilung

ΔE durch eine Kurvenanpassung mit Gleichung 2.17 bestimmt (siehe Abbildung 2.8). Die Variation der mittleren kinetischen Energie erfolgte durch das Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Ionisationsvolumen und Filtervierpol. Die mittlere Breite der Energieverteilung der Ionen konnte mit $\Delta E = 1,5\text{eV}$ bestimmt werden. Die im Vergleich zu anderen Ionenquellen

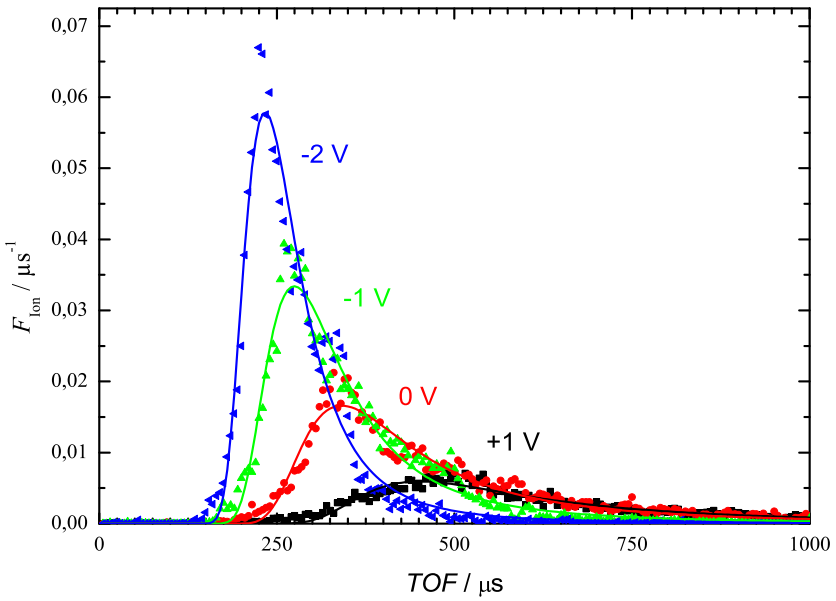

Abbildung 2.8: Flugzeitspektrum (TOF) von C_{60}^+ über den ersten Quadrupol. Dargestellt ist der Ionenstrom als Funktion der Flugzeit. Die durchgezogen Linien sind nichtlineare Kurvenanpassungen einer GAUSSförmigen kinetischen Energieverteilung. Aus den Flugzeitspektren ließ sich eine mittlere Breite der Energieverteilung von $\Delta E = 1,5\text{eV}$ gewinnen.

(z.B. Speicherionenquellen) relativ große Energiebreite ΔE entsteht durch Potentialgradienten innerhalb des Ionisationsvolumens. Diese werden durch die Raumladung der Elektronen innerhalb des Gitters und Potentialdurchgriffe von der Kathode erzeugt. Der Einfluss der Potentialdifferenz zwischen Abzugsblende und Ionisationsvolumen wurde im Bereich zwischen null und zehn Volt untersucht, um Verbreiterungen von ΔE bei höheren Abzugsspannungen auszuschließen. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt, dass das Potential der Abzugsblende die mittlere Energie der Ionen leicht verschiebt, aber nur unwesentlichen Einfluss auf die Breite ΔE hat (siehe Abbildung 2.9). Die Verwendung von Puffergas in der Ionenquelle, ein geringerer Elek-

tronenstrom sowie eine kleinere Elektronenenergie führten zu einer leichten Reduktion der Breite der Energieverteilung, verringerten aber den Ionenstrom unverhältnismäßig stark.

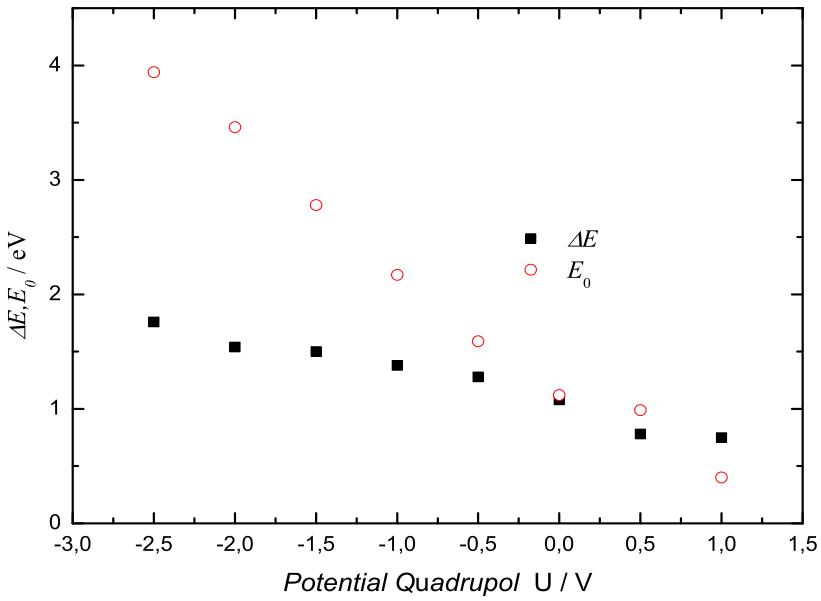

Abbildung 2.9: Kinetische Energie und Breite der Energieverteilung als Funktion des Quadrupolpotentials. Die kinetische Energie der Ionen im Quellquadrupol E_0 steigt erwartungsgemäß linear mit der Potentialdifferenz zwischen QP und Ionenquelle an. Die Energieverteilung wird mit zunehmender negativer Spannung am Massenfilter etwas breiter, was mit der zunehmenden Akzeptanz des QP für einen breiteren Energiebereich zu begründen ist.

Das Restgasspektrum

Nach etwa zweiwöchigem Evakuieren erreichte der Quellbereich der Apparatur ohne zusätzliches Ausheizen den Enddruck von $p = 4 \cdot 10^{-9}$mbar. Das Restgas besteht zum überwiegenden Teil aus Wasserdampf und Kohlenmonoxid. Beim Hochheizen des Ofens wurde ein starker Anstieg von Kohlendioxid in der Quelle beobachtet. Neben den eben benannten Gasen sind vor allem Kohlenwasserstoffe im Restgas vorhanden (siehe Abbildung 2.10). Während der Aufheizphase des Ofens wurden Kohlenwasserstoffe bis zu einer Masse von $m = 150$u beobachtet. Diese Moleküle können aus

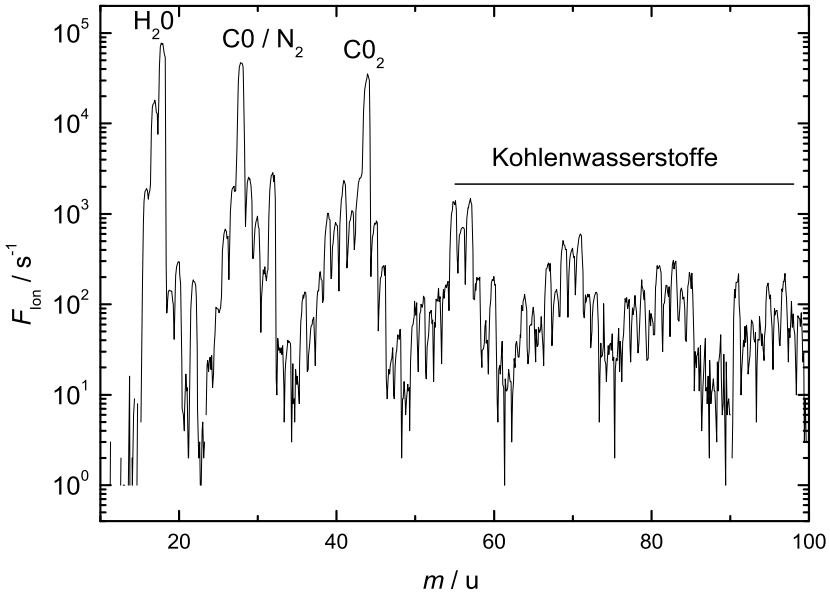

Abbildung 2.10: Restgasspektrum in der Quelle. Neben Wasser und Kohlenstoffoxiden ist noch eine Reihe von Kohlenwasserstoffen in der Apparatur vorhanden. Das Spektrum wurde während des Evakuierens der Apparatur aufgenommen.

dem C_{60} -Pulver im Ofen oder aus Fetten, die zum schmieren der Lager der Turbomolekularpumpen (TMP) verwendet werden, stammen.

2.3 Der Ionenspeicher SRET

In diesem Abschnitt wird u.a. der mechanische Aufbau und die elektrische Versorgung des Ionenspeichers genauer betrachtet. Weiterhin wird der Transfer der Ionen in den Speicher und zum Detektor charakterisiert. Nur dies ermöglicht eine genaue Messung der absoluten Anzahl von Ionen im Speicher und damit quantitative Aussagen über ihre optischen und chemischen Eigenschaften. Des Weiteren werden der Ioneneinfang und die verschiedenen Einflüsse auf ihn dargestellt. Ein besonderes Augenmerk wird auf den Transfer aus dem Speicher zum Detektor gelegt, da nur ein detailliertes Verständnis dieses Prozesses eine Interpretation der Messergebnisse ermöglicht. Ein weiterer Punkt, der in diesem Abschnitt näher erläutert

wird, ist der apparaturbedingte Ionenverlust, da dieser die Dauer der Beobachtung von gespeicherten C_{60}^{+} begrenzt.

2.3.1 Mechanischer Aufbau der SRET und die elektronische Versorgung

Die mechanische Konstruktion

Der Speicher mit geteilter Ringelektrode (kurz SRET engl. für Split Ring Electrode Trap) (siehe dazu die Abbildungen 2.11 und 2.12) ist aus vier Elementen aufgebaut, eine geteilte Ringelektrode mit einem Durchmesser von $d = 11$mm und zwei Deckelelektroden im Abstand von 6mm. Die Deckelelektroden haben jeweils eine Bohrung von $d = 5$mm. Der Abstand beider Ringelektrodenelemente beträgt zwei Millimeter. Zusätzlich sind noch jeweils zwei elektrostatische Blenden spiegelsymmetrisch auf beiden Seiten des Speichers angebracht. Alle Elemente haben einen Außendurchmesser von $d = 20$mm. Die Elemente werden stapelförmig mit vier Gewindestangen verbunden. Die Isolation der Elemente untereinander wird durch ent-

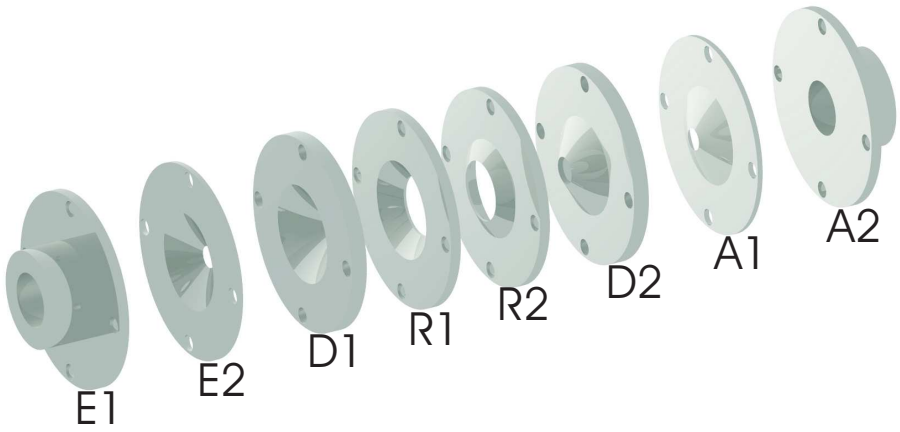

Abbildung 2.11: Explosionsabbildung der SRET. Die eigentliche Falle besteht aus vier Elementen; den Deckelelektroden D1 und D2 und der durchschnittenen Ringelektrode R1 und R2. Daneben gibt es jeweils noch zwei elektrostatische Blenden für den Ioneneinschuß E1 und E2 und die Ionenextraktion A1 und A2.

sprechende Degussit-Isolatoren erreicht. Diese Isolatoren stellen auch den präzisen Abstand der Elemente untereinander sicher. Durch den Austausch jeweils einer Keramik-Isolierung mit einem Edelstahlelement wird der elektrische Kontakt zwischen je einer Ring bzw. Deckelelektrode mit je einer

Gewindestange hergestellt. Die elektrische Versorgung der einzelnen elektrostatischen Blenden (E1/2 bzw. A1/2) ist durch Durchführungen an den Halteblechen sichergestellt. Der gesamte Stapel befindet sich in einem Optik-Würfel der Firma Thorlabs und wird mittels zweier Haltebleche fest darin fixiert.

Die elektronische Versorgung der SRET

Als Hochfrequenzversorgung der SRET wird der kommerzielle quarzstabilisierte LC-Oszillator der Firma EXTREL verwendet. Die Frequenz ist $f = 1,7\text{MHz}$ und die maximale Amplitude beträgt $V_0 = 3200\text{V}$. Die beiden Phasen werden getrennt kapazitiv aufgeteilt, um jede der beiden Deckel bzw. Ringelektroden elektrisch zu versorgen. Auf jede Elektrode wird getrennt ein DC-Potential ohmsch eingekoppelt (siehe dazu Abbildung 2.13) . Die Einkopplung wird jeweils durch eine Widerstandskaskade ($3\times200\text{k}\Omega$) mit einem Gesamtwiderstand von $R = 600\text{k}\Omega$ erreicht. Damit ist es möglich, sowohl Ring als auch Deckelelektroden getrennt voneinander mit unterschiedlichen Gleichspannungspotentialen zu versorgen, was eine gezielte Beeinflussung des effektiven Potentials innerhalb der Falle ermöglicht. Der Schaltplan der HF-Einkopplung ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

2.3.2 Das elektrostatische Potential und die Speichereigenschaften

Das effektive Potential der SRET

Eine einfache analytische Berechnung der elektrischen Potentiale innerhalb der gesamten Falle ist durch die Abweichung der Fallengeometrie im Verhältnis zur idealen PAULfalle und den geometrisch schwer zu beschreibenden Randbedingungen nicht sinnvoll. Die Potentiale der Elektrodenkonfiguration wurde daher mit dem Simulationsprogramm SIMION3D berechnet. Abbildung 2.14 veranschaulicht den Verlauf des Potentials als Funktion der z bzw. r Koordinate. Aus diesen Werten konnten die Fallenparameter $r_0 = 5,4\text{mm}$ bzw. $z_0 = 3,91\text{mm}$ durch Kurvenanpassung einer Parabel gewonnen werden. Ebenso wurde der spannungsabhängige Potentialgradient im Zentrum der Falle für den Fall bestimmt, dass zwischen beiden Deckelelektroden eine Spannungsdifferenz anliegt $U_{\text{D1}-\text{D2}}$. Im Zentrum der Falle ist das elektrische Feld beim Anlegen einer Potentialdifferenz $U_{\text{D1}-\text{D2}}$nahezu homogen. Der Betrag der Feldstärke im Fallenzentrum beträgt $|E| = 0,13\text{mm}^{-1} \cdot U_{\text{D1}-\text{D2}}$. Wie im Abschnitt 3.3.4 gezeigt wird, wei-

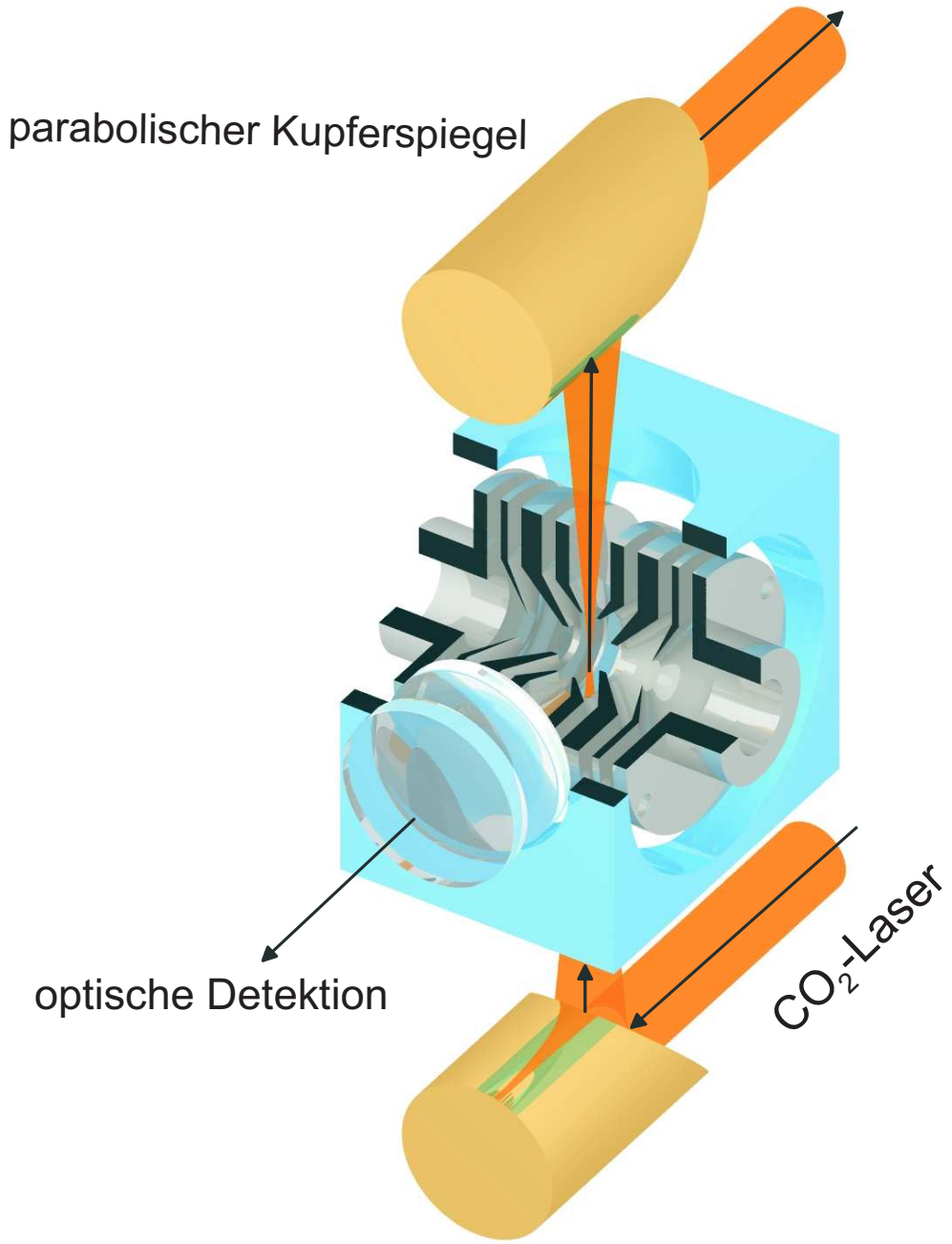

Abbildung 2.12: Dreidimensionales Modell der Falle mit optischen Elementen. Der Laser wird seitlich in die Apparatur eingekoppelt und mit den beiden parabolischen Kupferspiegeln (Brennweite: $f = 63$ mm) ins Zentrum der Falle fokussiert. Der optische Nachweis erfolgt senkrecht dazu über ein achromatisches Linsensystem. Der gesamte Aufbau befindet sich in einem optischen Würfel der Firma Thorlabs und ist mit diesem fest verbunden.

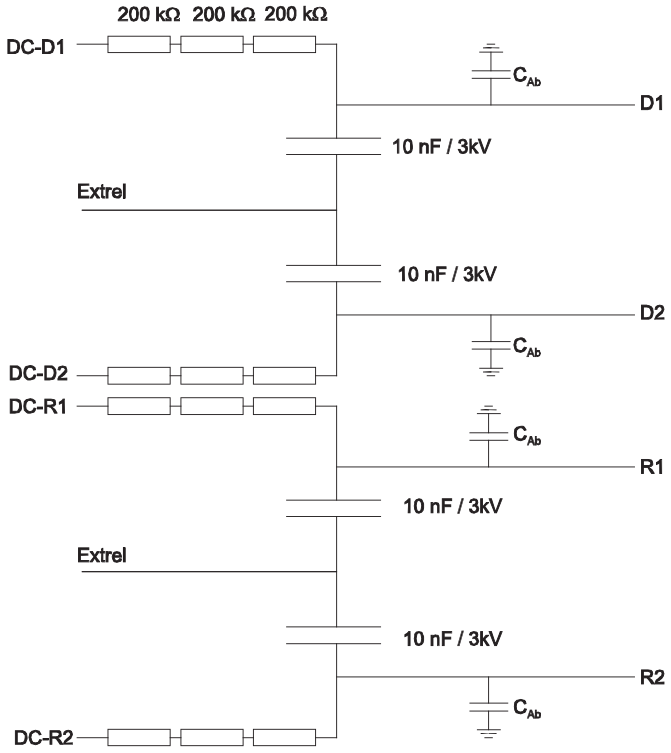

Abbildung 2.13: Schaltbild der elektrischen Versorgung der 4-Pol Falle

chen die gemessenen Fallenparameter nur unwesentlich von den numerisch bestimmten ab.

Der Ioneneinfang und die Speicherung

Der Einfang der Ionen in die SRET ist experimentell etwas trickreich. Da die Ein- und Ausgangsblenden des Speichers aufgrund der hochohmigen Einkopplung der DC-Komponente sehr langsam (Zeitkonstante 10ms) im Vergleich mit der mittleren Transferzeit innerhalb des Speichers (10μs) reagieren, können die Ionen nicht durch eine rasche Änderung der Fallenpotentiale eingefangen werden. Andererseits verbietet Energie- und Impulserhaltung einen direkten Einfang der Ionen. Erschwerend kommen Ein- und Ausgangspotentiale hinzu, die sich zwischen den Deckelelektroden und den Linsensystem bilden und die Transmission von Ionen in den Speicher behindern.

Um dennoch Ionen einzufangen und sicher zu speichern, wird auf eine Methode des Ioneneinfangs zurückgegriffen, die auf die Abbremsung der Ionen durch inelastische Stöße mit dem Puffergas beruht. Dazu werden die

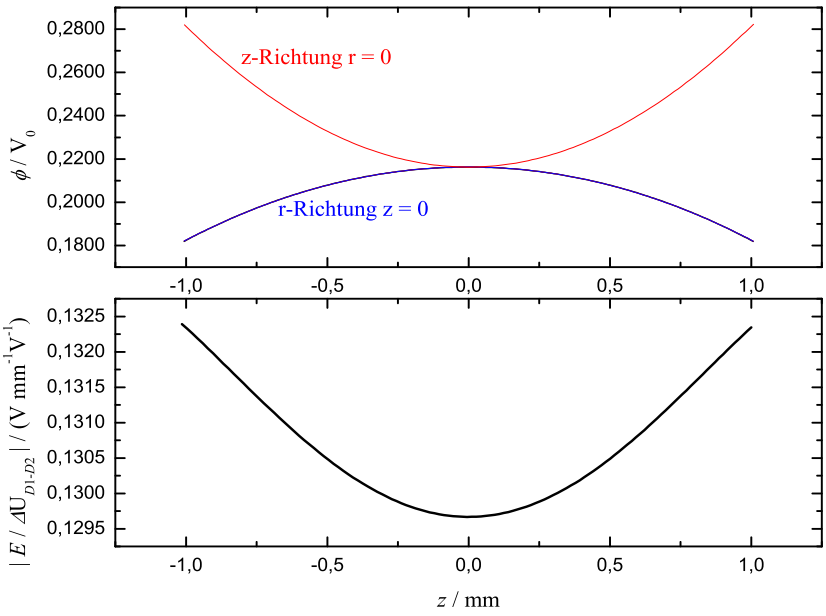

Abbildung 2.14: Numerische Berechnung des Potentialverlaufs im Quadrupolspeicher

Potentiale des Speichers und die HF-Amplitude während des Vorgangs konstant gehalten. Es wird Puffergas verwendet, um durch Stoßprozesse die kinetische Energie der Ionen während des Transfers durch sie SRET zu reduzieren. Erst durch diesen Energieverlust wird das Speichern ermöglicht. Dazu wird ein Ionenstrahl präpariert und ins Fallenzentrum fokussiert. Das Gleichspannungspotential des Speichers wird auf Quellpotential gelegt, um die minimale Geschwindigkeit und damit höchste Ionendichte im Speichermittelpunkt, bei gleichzeitig maximaler Transmission, zu erzeugen. Die HF-Amplitude des Speichers wird auf $V_0 = 330\text{V}$ eingestellt. Bei dieser Amplitude ist der Einfang optimal für C_{60}^+. Um diesen Mechanismus genauer zu charakterisieren und zu optimieren, wurden eine Reihe verschiedener Messungen durchgeführt, die im Folgenden erläutert werden.

Der Einfangmechanismus

Die Darstellung 2.15 skizziert schematisch den Einfangmechanismus. Ein Großteil der Ionen durchströmt den Speicher oder wird durch die Eingangsbarriere zurückgestreut. Im Gegensatz zu elektrostatischen Barrieren ist die

Rückstreuung der Ionen nicht mehr durch einen einfachen Zusammenhang zwischen der Energie der Teilchen und der Amplitude beschreibbar. Vielmehr werden Teilchen bestimmter Energie unter verschiedenen Einschusswinkeln mehr und weniger stark vom HF-Feld beeinflusst. In Abbildung 2.15 ist das Ergebnis einer Simulation mit der Software SIMION3D dargestellt. Dazu wurde die kinetische Energie E_{kin} der C_{60}^+ und ihre Anfangsposition variiert, und die Verweilzeit im Speichervolumen aufgezeichnet. Als HF-Amplitude wurde $V_0 = 330\text{V}$ gewählt. Die mittleren Verweildauer der Ionen im Speicher als Funktion der Energie zeigt eindeutig ein quasiperiodisches Verhalten. Ein geringer Teil der Ionen verweilt deutlich länger im Speicher, als im freien Flug durch den Speicher zu erwarten wäre, da sie innerhalb der Elektroden mehrfach reflektiert werden. In der Simulation werden Verweilzeiten bis zu einigen Millisekunden beobachtet. Besonders stark tritt der Effekt bei Energien unterhalb von 2eV auf. Da die Wahrscheinlichkeit der Relaxion durch Stöße mit dem Puffergas mit steigender Verweilzeit im Speicher wächst, besitzt dieser Teil der Ionen eine höhere Einfangwahrscheinlichkeit. Unterhalb von $1,3\text{eV}$ geht die Verweilzeit im Speicher gegen Null. Unterhalb dieser Schwelle können die Ionen die Eingangsbarriere nicht mehr Überwinden und werden noch außerhalb des Speicherbereichs reflektiert. Eine experimentelle Überprüfung erfolgte durch eine Flugzeitmessung. Ein kurzer Ionenpuls ($\approx 10\mu\text{s}$) wurde generiert und das Flugzeitspektrum bei unterschiedlichen HF-Amplituden mit einem Vielkanal-Zähler aufgezeichnet. Um den Einfluss der HF-Amplitude sichtbar zu machen wurde das Verhältnis aus dem Flugzeitspektrum ohne HF mit dem Spektrum bei unterschiedlichen V_0 bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Wie schon in der Simulation vorhergesagt, existiert ein quasiperiodisches Verhalten der Ionenbeeinflussung als Funktion ihrer kinetischen Energie im Speicher (in diesem Falle der Flugzeit). Ionen mit bestimmten kinetischen Energien (bestimmten Flugzeiten) werden besonders stark beeinflusst und die Transmission durch den Speicher sinkt. Ionen mit anderen Geschwindigkeiten werden nur wenig beeinflusst. Eine quantitative Analyse ist zwar nicht möglich, da die Verzögerungszeit nicht direkt bestimmt wird sondern nur die Transparenz des Speichers als Funktion von E_{kin}, dennoch zeigt die Messung anschaulich qualitative Übereinstimmungen zwischen der Simulation des Ioneneinfangs und der gemessenen Daten.

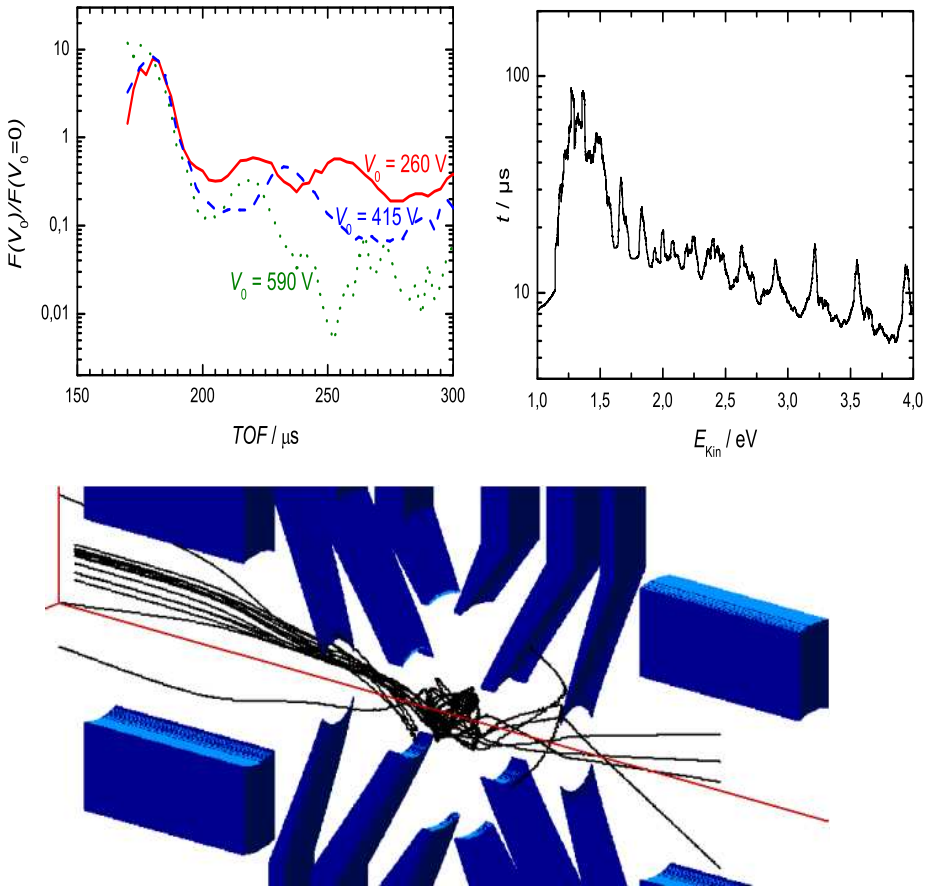

Abbildung 2.15: Mechanismus des Ioneneinfangs. Die untere Darstellung zeigt einige Trajektorien von C_{60}-Ionen mit unterschiedlichen kinetischen Energien und Ausgangspositionen im Strahl. Abhängig von ihren Ausgangsbedingungen werden sie im HF-Feld des Speichers unterschiedlich gestreut und die mittlere Aufenthaltsdauer im Speicher varriert zwischen 10 μs und einigen ms. Die Darstellung oben rechts zeigt das Ergebnis einer numerischen Simulation der mittleren Aufenthaltsdauer t der C_{60}^+ als Funktion ihrer kinetischen Energie. Dabei wurde t über jeweils 250 Trajektorien gemittelt und die Ausgangspostion der C_{60}^+ um 3mm, gemessen vom Strahlzentrum, varriert. Der Einfluß der der mittleren Aufenthaltsdauer als Funktion der kinetischen Energie der C_{60}^+ ist auch in der Abbildung oben links zu erkennen. Diese stellt das Verhältnis von verschiedene TOF Messungen eines kurzen Ionenpulses ($10\mu s$) bei unterschiedlichen HF-Amplituden dar. Dazu wurde das Verhältnis der Ionenströme $F(V_0)$ bei unterschiedlichen Amplituden der HF des Speichers zum Ionenstrom bei ausgeschalteter HF ($F(V_0 = 0)$) gebildet.

Der Einfluss des Puffergasdrucks auf den Ioneneinfang

Abbildung 2.16 zeigt den Einfluss der Puffergasdrucks (Ar) auf die Einfangwahrscheinlichkeit. Dazu wurde die Anzahl der gespeicherten C_{60}^+ im Verhältnis zur Gesamtzahl der Ionen im Strahl gemessen. Es ist ein deutlicher Anstieg der Einfangwahrscheinlichkeit mit zunehmendem Puffergasdruck zu erkennen. Der größte gemessene Wert beträgt etwa ein Prozent und wurde bei einem Druck von $p_{\mathrm{Ar}} = 2 \cdot 10^{-4}$mbar erreicht. Bei einem Ionenstrom von $F_{\mathrm{C_{60}}} = 5 \cdot 10^6 \mathrm{s}^{-1}$ werden innerhalb einer Sekunde ca. $5 \cdot 10^4$ Ionen eingefangen. Der Anstieg in doppellogarithmischer Skalierung beträgt im untereren Druckbereich $p_{\mathrm{Ar}} < 1 \cdot 10^{-6}$ etwa zwei. Dies lässt auf einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Einfangwahrscheinlichkeit p_{Einfang} und dem Puffergasdruck p_{Ar} schließen. Es sind mehrere Stöße mit dem Puffergas notwendig um ein Ion sicher zu speichern. Im Druckbereich von $p_{\mathrm{Ar}} = 1 \cdot 10^{-6} \ldots 1 \cdot 10^{-5}$mbar ist der Zusammenhang weitgehend linear im oberen Druckbereich $p_{\mathrm{Ar}} > 1 \cdot 10^{-5}$mbar wird der Anstieg wieder kleiner. Die Abnahme des Anstiegs kann auf Sättigungseffekte zurückgeführt werden. Eine weitere Zunahme des Puffergasdrucks erhöht die Einfangwahrscheinlichkeit nicht mehr wesentlich, da schon ein großer Teil der Ionen eingefangen wurde, der überhaupt zur Verfügung steht (vornehmlich die Ionen, die mehrfach im Speicher reflektiert werden).

Der Einfluss der HF-Amplitude V_0 auf den Ioneneinfang

Der Einfang von Ionen hängt nicht nur von deren Zustand im Phasenraum ab, es spielt auch die Amplitude der HF eine entscheidende Rolle. Mit steigender Amplitude steigt auch sowohl das effektive Potential als auch die Eingangsbarriere des Speichers an. Die Eingangsbarriere wird durch ein Quadrupolfeld gebildet, welches zwischen der Deckelelektrode und der Speichereingangsblenden entsteht. Die Ionen benötigen genügend kinetische Energie um diese Potentialbarriere zu überwinden und damit den Speichermittelpunkt zu erreichen. Bei einer HF-Amplitude von $V_0 = 330$V beträgt die Höhe dieser Barriere ca. 1,3 eV. Die Darstellung 2.17 zeigt eine Messung der eingefangenen Ionen als Funktion der HF-Amplitude. Ab $V_0 = 220$V werden Ionen gespeichert. Unterhalb dieser Schwelle ist die Verlustrate der Ionen durch ihre thermische Bewegung so stark, dass eingefangen Ionen den Speicher innerhalb kurzer Zeit (einige Millisekunden) wieder verlassen. Die Einfangwahrscheinlichkeit hat ein Plateau zwischen $V_0 = 270 \ldots 400$V und fällt danach bis $V_0 = 500$V steil ab. Der Abfall wird von der steigenden Eingangsbarriere des Speichers verursacht. Ab einer HF-Amplitude

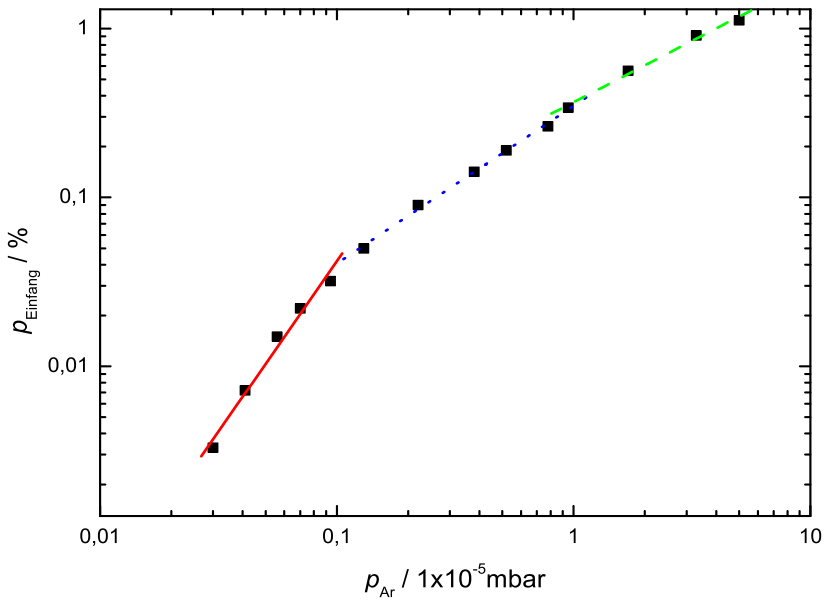

Abbildung 2.16: Die Einfangwahrscheinlichkeit als Funktion der Puffergasdrucks. Dargestellt ist die Einfangwahrscheinlichkeit, die sich aus der Zahl gespeicherter Ionen im Verhältnis zum Ionenstrom durch den Speicher ergibt. Die Geraden sind lineare Regressionen von $\log p_{(\mathrm{Einfang})} = A \cdot \log\left(p_{(\mathrm{Ar})}/\mathrm{mbar}\right) + B$ in den drei verschiedenen Druckbereichen. Als Anstiege ergeben sich $A = 2,0$ (rot durchgezogene Linie), $A = 0,9$ (gepunktete blaue Linie) und $A = 0,75$ (grüne gestrichelte Linie). Nähere Erläuterungen sind im Text zu finden.

von $V_0 = 400\mathrm{V}$ ist die Barriere so groß, dass die Ionen zu einem Großteil einfach reflektiert werden. Ab einer Amplitude von $V_0 = 500\mathrm{V}$ ist die Transmission durch den Speicher faktisch Null (bei konstanter Ionenenergie) und es können keine Ionen mehr gespeichert werden. Als optimal hat sich eine Amplitude von $V_0 = 330\mathrm{V}$ herausgestellt. Dieser Wert stellt, bei den gewählten experimentellen Randbedingungen, den besten Kompromiss zwischen Verlustrate während des Ioneneinfangs und Transparenz des Speichers für die Ionen dar. Im Experiment wird ein Puffergasdruck von $p_{\mathrm{Ar}} = 4 \cdot 10^{-5}\mathrm{mbar}$ verwendet, was einer ausreichenden Einfangwahrscheinlichkeit von $P_{Einfang} = 1 \cdot 10^{-4}$ entspricht.

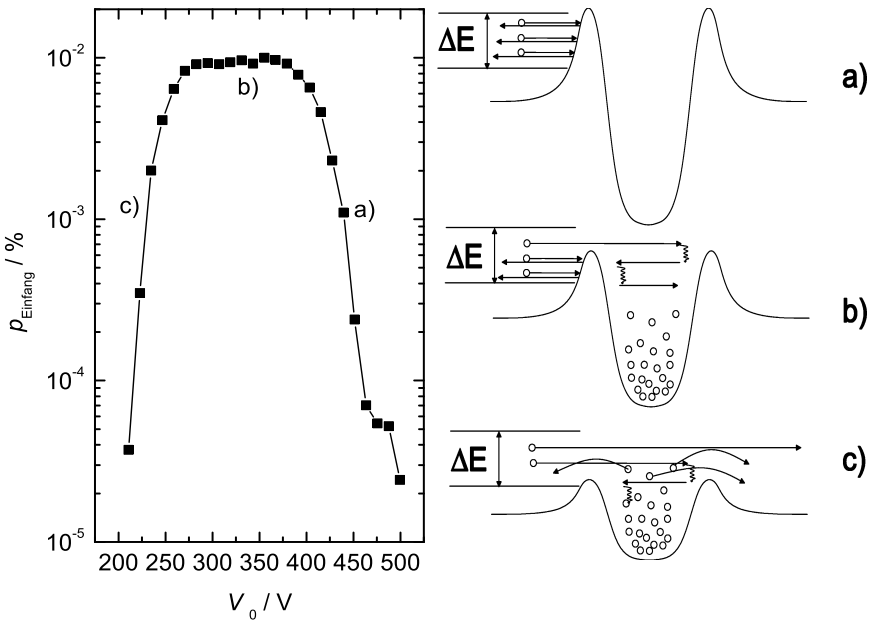

Abbildung 2.17: Der Einfluß der HF-Amplitude auf den Ioneneinfang. b) Die normierte Einfangwahrscheinlichkeit hat ein Plateau zwischen $V_0 = 270 \cdots 370$V . c) Unterhalb dieser Spannung gehen Ionen in der SRET während des Einfanges durch Evaporation verloren. a) Oberhalb von $V_0 = 400$V ist die Eingangsbarriere des Speichers so groß, dass die Ionen vor dem Erreichen des Speichermittelpunktes reflektiert werden. Die Höhe der Eingangsbarriere beträgt etwa 1,3eV bei einer HF-Amlitude von $V_0 = 330$V

Der apparaturbedingte Ionenverlust

Die Ionen können theoretisch unbegrenzt lange in der Falle gespeichert werden. In der Praxis wird dies durch mehrere Mechanismen des Ionenverlusts begrenzt. Mit diesem Verlust ist die untere Grenze von Ratenkoeffizienten chemischer Reaktionen, die noch sicher gemessen werden können, verbunden. Verlustmechanismen sind chemische Reaktionen der Ionen oder Teilchen, Umladungen, oder ein zu schwaches Speicherpotential. Im nachfolgenden Abschnitt werden die im Experiment vorliegenden Verlustmechanismen näher untersucht und gezeigt, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit Umladungsprozesse die wesentlichen Verlustmechanismen sind.

Zur Beschreibung des Ionenverlusts auf Grund der thermischen Bewegung der Ionen im Speicher wurde ein einfacher Ansatz gewählt. Im Falle

eines harmonischen Potentials ist, gemäß des Virial-Satzes, die mittlere kinetische Energie der Ionen gleich ihrer potentiellen Energie [Kni79]. Ein Teil der gespeicherten Ionen hat eine zum effektiven Potential im Abstand r vom Fallenzentrum vergleichbare kinetische Energie. Wenn ein Ion sich im äußeren Bereich der Falle aufhält und es von einem Puffergasatom getroffen wird, dann kann dies dazu führen, dass dieses Ion mit den Elektroden der Falle kollidiert oder den Speicher verlässt. Somit ist die Verlustrate abhängig von der Puffergasdichte, der Größe des effektiven Potentials und der Bewegungsfrequenz des Teilchens in der Falle. Je häufiger die Ionen in die Nähe der Deckelelektroden kommen, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass diese Ionen verloren gehen. Nimmt man eine eindimensionale Maxwell-Boltzmannverteilung für die kinetische Energie der radialen Geschwindigkeitskomponente an mit:

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{k_\mathrm{B}T} \exp\left(-\frac{E}{k_\mathrm{B}T}\right) dE \tag{2.18}$$

dann kann der Anteil der instabilen Ionen $\frac{N_\mathrm{Inst}}{N}$ bei gegebener Temperatur durch die Integration obiger Gleichung von $E = E_\mathrm{g} \ldots \infty$ berechnet werden mit:

$$\frac{N_\mathrm{Inst}}{N} = \exp\left(-\frac{E_\mathrm{g}}{k_\mathrm{B}T}\right) \tag{2.19}$$

E_g ist die Energie, bei der die Ionen gerade noch gespeichert werden. Diese Energie entspricht der maximal zulässigen kinetischen Energie der Ionen und kann über den Virial-Satz als Abstand r im effektiven Potential ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} E_\mathrm{g} &= \frac{-q^2V_0^2}{m\Omega^2}\frac{r^2}{r_0^4} \\ \frac{N_\mathrm{Inst}}{N} &= \exp -\frac{q^2V_0^2r^2}{m\Omega^2r_0^4}\frac{1}{k_\mathrm{B}T}. \end{aligned} \tag{2.20}$$

Die Bewegungsfrequenz der Ionen ist mit Gleichung 2.9 gegeben. Für die Verlustrate wurde dann folgender Ansatz verwendet:

$$\begin{aligned} \frac{dN_\mathrm{Ion}}{dt} &= P\frac{N_\mathrm{Inst}}{N}2f_\mathrm{r} \\ &= P\frac{2\pi qV_0}{\sqrt{2}mr_0^2\Omega} \exp\left(-\frac{q^2V_0^2r^2}{m\Omega^2r_0^4}\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\right) \end{aligned} \tag{2.21}$$

Die Frequenz f_r geht doppelt ein, da pro Periode zwei Mal der Abstand $r = C_\mathrm{kr} \cdot r_0$ erreicht wird. An dieser Stelle wurde noch ein Skalierungsfaktor P eingeführt. Dieser berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit, dass beim

Erreichen von $r = C_{\mathrm{kr}} \cdot r_0$ tatsächlich ein Stoß des Ions mit einem Puffergasmolekül stattfindet, der das Ion derart ablenkt, dass es den Speicher verlässt. Abbildung 2.18 zeigt den Ionenverlust als Funktion der HF-Amplitude V_0. Zwischen $V_0 = (140 \ldots 220)\mathrm{V}$ fällt die Verlustrate steil ab. Ab 220V bleibt sie konstant bei $\frac{dN_{\mathrm{Ion}}}{dt} = 5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Die Messung wurde einen Tag nach dem Abpumpen der Apparatur durchgeführt. Es sind noch zwei weitere Messpunkte früherer Messungen eingezeichnet, die kleinere Verlustraten zeigen. Man kann die Temperatur und den stabilen Bereich $r < C_{kr}$ mit dieser Methode nicht getrennt voneinander bestimmen. Messungen der räumlichen Ionenverteilung zeigten jedoch, dass die kinetische Temperatur der gespeicherten Ionen max. 450 K beträgt (siehe dazu Abschnitt 3.3.3). Für den steil abfallenden Teil der Kurve wurde mit Kurvenanpassung der Messwerte mit Gleichung 2.21 ein kritischer Abstand von $r = 0,54 r_0$ ermittelt. Der Skalierungsfaktor wurde zu $P = 8,8 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Die Reduktion des nutzbaren Speichervolumens wird durch die Abweichung der realen Geometrie durch die Bohrungen in den Deckelelektroden und den Schnitt durch die Ringelektrode verursacht. Der nutzbare Speicherraum ist dennoch mehr als ausreichend groß, da sich die Ionen, bei typischen experimentellen Bedingungen, innerhalb eines Kubikmillimeters um das Fallenzentrum herum aufhalten. Das wird auch durch die Extrapolation von Gleichung 2.21 für höhere HF-Amplituden bestätigt. Dabei geht die Wahrscheinlichkeit für einen Verlust eines Ions durch die thermische Bewegung gegen Null und die mittlere Speicherzeit erreicht Werte in der Größenordnung des Alters des Universums. Dieses Ergebnis zeigt sehr deutlich, dass der Ionenverlust im Experiment nicht durch hochenergetische C_{60}^+ verursacht wird, sondern ein anderer Mechanismus verantwortlich sein muss. Da die Verlustrate bei früheren Messungen und geringerem Restgasdruck in der Apparatur deutlich kleiner war, scheint es plausibel den Verlust auf einen Ladungstransfer der Form:

$$C_{60}^+ + X \longrightarrow C_{60} + X^+$$

zurückzuführen. Das Molekül X muss eine geringere Ionisierungsenergie als C_{60} haben. Zu vermuten sind hier langkettige Kohlenwasserstoffe mit geringem Dampfdruck. Der Partialdruck der Substanz X konnte über die Stoßrate auf unter $1 \cdot 10^{-10}$mbar abgeschätzt werden. Ebenso wurden Reaktionen der Art $C_{60}^+ + X \longrightarrow C_{60}\, X^+$ als Ursache für den Verlust von C_{60}^+ diskutiert, konnten aber bislang nicht bestätigt werden. Außerdem reagiert C_{60}^+ unter diesen Bedingungen nur mit sehr wenigen Stoffen [Boh92].

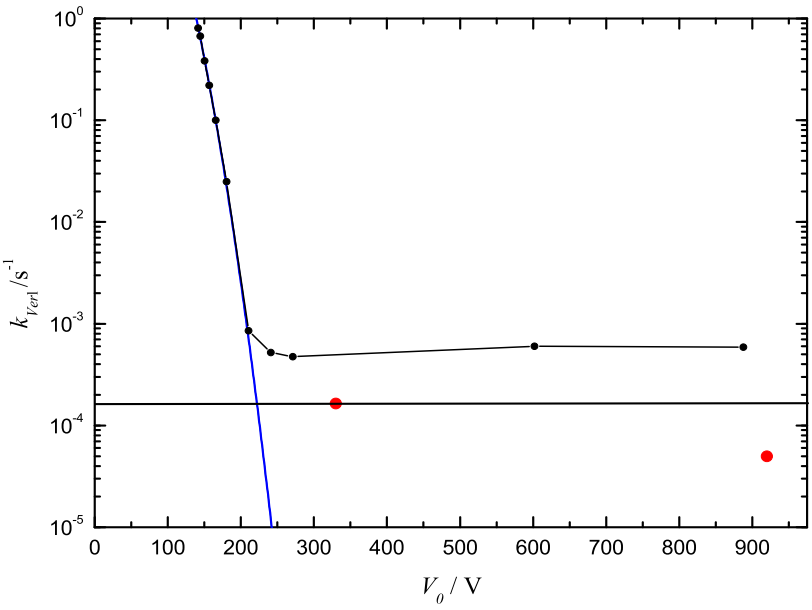

Abbildung 2.18: Ionenverlust als Funktion der HF-Amplitude. Der Verlust der Ionen unterhalb von $V_0 = 250\text{V}$ ist thermisch bedingt. Mit Hilfe einer Kurvenanpassung mit Gleichung 2.21 wurde aus der V_0-Abhängigkeit der Verlustrate ein kritische Abstand vom Fallenzentrum von $r = 0,54 \cdot r_0$ bestimmt. Dabei wurde eine mittleren kinetischen Temperatur von $T = 450\text{K}$ angenommen. Bei den typischen Speicherbedingungen von $V_0 = 920\text{V}$ würde die mittlere Speicherzeit astronomische Zeiten erreichen $t > 10^{50}\text{s}$. Für HF-Amplituden $V_0 > 250\text{V}$ wird der Ionenverlust hauptsächlich durch Reaktionen mit Restgasmolekülen verursacht und ist mit $5 \cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ konstant. Messungen bei längeren Abpumpzeiten der Apparatur weisen auf geringere Verlustraten hin (rote gefüllte Kreise im Diagramm), was auf den dort gemessenen geringeren Restgasdruck ($1 \cdot 10^{-8}$mbar) zurückgeführt werden kann.

Weitere Einflüsse auf den Ionenverlust

Wird der Speicher so kritisch eingestellt, dass ein effektiver Ionenverlust aufgrund der thermischen Bewegung der Ionen eintritt, machen sich noch weitere Einflussgrößen bemerkbar. Wie schon im vorangegangen Abschnitt festgestellt wurde, ist die Puffergasdichte ein wesentlicher Einfluss auf die Verlustrate. Finden mehr Stöße im kritischen Bereich des Speichers statt ($r > 0,5r_0$), dann nimmt auch der Ionenverlust zu. Dieser Fakt ist jedoch nicht zu verwechseln mit Puffergasheizung, also einem Transfer von Energie

aus dem HF-Feld in die Bewegung der Ionen. Vielmehr ist es ein statistischer Prozess. Abbildung 2.19 zeigt eine Messung der Verlustrate als Funktion des Puffergasdrucks bei kritischen Speicherbedingungen mit $V_0 = 160\text{V}$. In doppellogarithmischer Darstellung lässt sich der Zusammenhang zwischen Puffergasdruck und Verlustrate k_{verl} bei dieser HF-Amplitude gewinnen mit:

$$-\frac{d\ln(N_{\text{Ion}})}{dt} = k_{\text{verl}} = (970\text{s}^{-1} \cdot (p[\text{Ar}]/\text{mbar})^{0,76}).$$

Der Zusammenhang ist nichtlinear und flacht mit zunehmendem Puffergasdruck ab. Der Hintergrund des nichtlinearen Verhaltens sind Sättigungseffekte, da der Ionenverlust durch die endliche Aufenthaltsdauer der Ionen im äußeren Speicherbereich begrenzt ist. Im Prinzip kann man diesen Zusammenhang direkt mit dem Skalierungsparameter P aus Gleichung 2.21 erklären, wobei dieser maximal den Wert Eins erreichen kann. Bei kritischen Speicherbedingungen hat, neben der Puffergasdichte, auch die Menge an gespeicherten Ionen einen Einfluss auf die Verlustrate von Ionen. Mit zunehmender Ionenzahl im Speicher nimmt die elektrostatische Abstoßung zu und die Ionen verteilen sich in einem größeren Raumbereich. Damit nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im kritischen Speicherbereich zu und somit auch die Verlustrate. Nähere Erläuterungen zum Einfluss der Raumladung auf die Ionenverteilung sind in Kapitel 4 zu finden.

Der Transfer von Ionen in das Massenspektrometer

Um die gespeicherten Ionen massenspektrometrisch zu untersuchen, müssen diese aus der SRET in das Massenspektrometer transferiert werden. Dazu wird die HF-Amplitude langsam auf $V_0 = 300\text{V}$ abgesenkt und danach auf die detektorseitige Deckelelektrode ein negativer elektrischer Puls von $U = 5,5\text{V}$ gegenüber der Ringelektrode bzw. der anderen Deckelelektrode angelegt. Dieser Gleichspannungsanteil führt zur Verzerrung des Speicherpotentials. Ionen können dann den Speicher verlassen und werden über ein Einzellinsensystem ins Massenspektrometer transferiert. Bei voller HF-Amplitude von $V_0 = 960\text{V}$ können die Ionen nicht aus dem Speicher extrahiert werden, da das zu überwindende effektive Potential zu groß ist. An dieser Stelle ist es günstig eine mittlere Austrittszeit $< \tau >$ einzuführen. Diese stellt die mittlere Dauer zwischen Austrittspuls und Detektionszeitpunk dar. $< \tau >$ ist abhängig von der Zahl gespeicherter Ionen, der Höhe des Austrittspulses und der HF-Amplitude. Da die Zahl der gespeicherten Ionen mit bis zu $1 \cdot 10^6$ sehr hoch ist, kann dies bei zu kurzen Austrittszeiten zu einer Sättigung des Detektors führen.

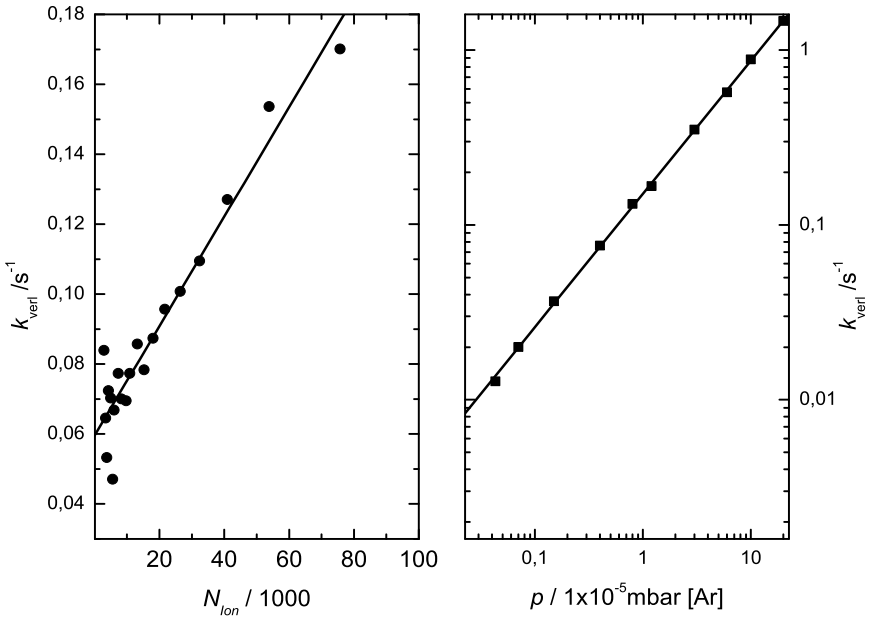

Abbildung 2.19: Ionenverlust als Funktion des Puffergasdrucks und der Anzahldichte. Mit zunehmendem Puffergasdruck steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion im kritischen äußeren Bereich der Falle von einem Puffergasmolekül so gestoßen wird, dass es mit den Elektroden kollidiert und verloren geht (rechte Darstellung). Mit zunehmender Anzahl gespeicherter Ionen nimmt der Ionenverlust bei kritischen Speicherbedingungen aufgrund der COULOMBabstoßung zu (linke Darstellung). Dieser Mechanismus des Ionenverlusts spielt aber nur bei sehr kleinen HF-Amplituden eine Rolle und behindert die durchgeführten Experimente nicht. Den hier dargestellten Messungen beziehen sich auf eine HF-Amplitude von $V_0 = 160\text{V}$.

Diese tritt ab einem Ionenfluss von $F_{\text{Ion}} > 1 \cdot 10^7\ \text{s}^{-1}$ auf. Daher ist es notwendig, den Ionenfluss aus dem Speicher entsprechend anzupassen. Abbildung 2.20 zeigt dazu wesentliche Zusammenhänge. Diese Abbildung veranschaulicht u.a. den Zusammenhang zwischen der HF-Amplitude und der mittleren Ankunftszeit bei konstanter Zahl gespeicherter Ionen und konstantem Austrittspuls von $-5,5\text{V}$ bezogen auf die Elektroden des Speichers. Deutlich tritt eine Verringerung der Transferzeit bei kleineren HF-Amplituden auf. Das effektive Potential im Speicher nimmt mit fallender Amplitude ab. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion den Speicher verlässt, nimmt damit zu, da die Ionen in einem größeren Bereich im Speicher ver-

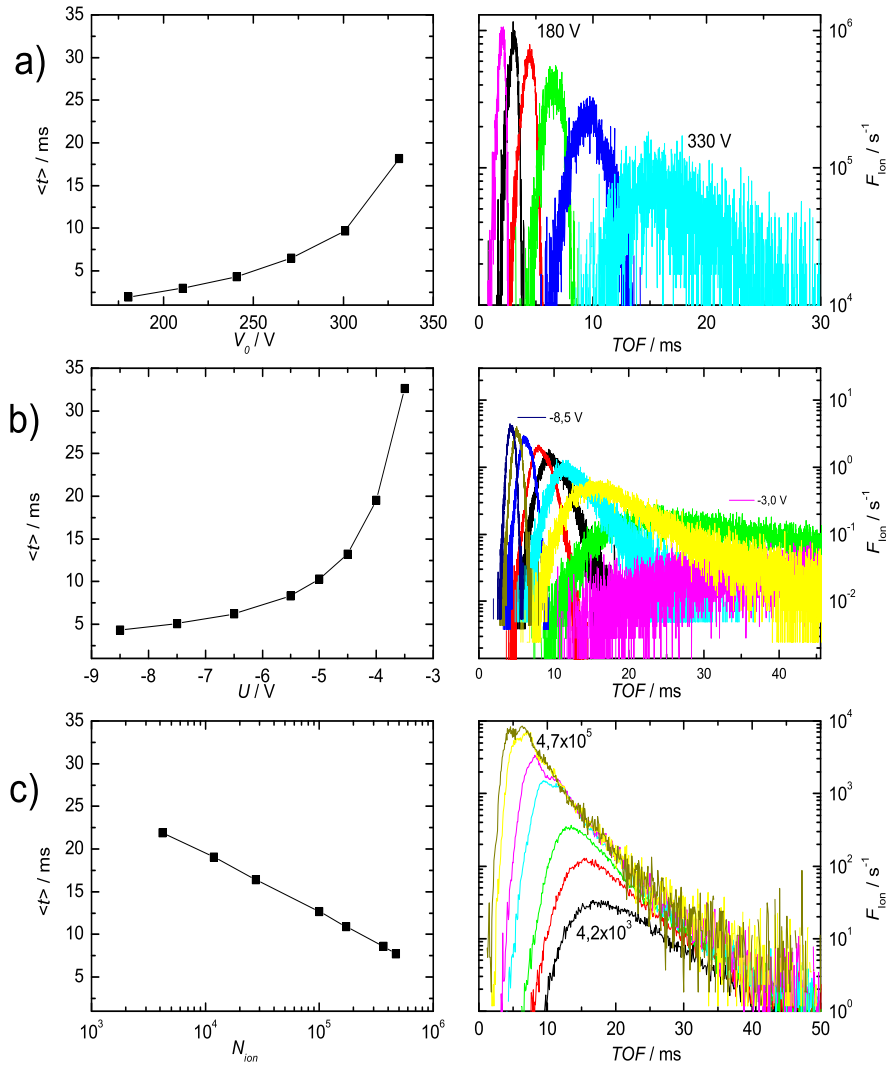

Abbildung 2.20: Transferzeiten zwischen Speicher und Detektor. In der Abbildung ist die mittleren Transferzeit $< t >$ dargestellt in Abhängigkeit von a) HF-Amplitude, b) der Amplitude des Pulses auf die Deckelelektrode D2 und c) der Zahl gespeicherter Ionen. Rechts dargestellt sind die jeweiligen Ankunftsspektren. $< t >$ ist erheblich von den oben genannten Parametern abhängig und sollte so gewählt sein, dass eine Detektorsättigung vermieden wird.

teilt sind. In diesen Bereichen ist der Durchgriff der Deckelelektrode größer. Im Mittel brauchen die Ionen bei einer Amplitude von $V_0 = 280\text{V}$ lediglich $< \tau > = 2$ ms zwischen dem Puls auf die Elektrode und dem Detektor. Bei $V_0 = 330\text{V}$ benötigen die Ionen mit $< \tau > = 18\text{ms}$ bereits die sechsfache Zeit. Daher ist es günstiger bei HF-Amplituden zwischen $V_0 = 300 \ldots 350\text{V}$ zu arbeiten, da der Ionenfluss deutlich kleiner ist und Sättigungseffekte so vermieden werden. Ebenso lässt sich die mittlere Ankunftszeit mit der Höhe des Austrittspulses beeinflussen. Kleine Amplituden führen zu Austrittszeiten von bis zu 30ms. Mit Pulsen von $8,5\text{V}$ können Austrittszeiten unter 5 ms erreicht werden. Interessant ist der Zusammenhang zwischen der mittleren Ankunftszeit und der Anzahl der gespeicherten Ionen. Je mehr Ionen gespeichert sind, umso größer ist der Einfluss der COULOMBwechselwirkung, was zu einer breiteren räumlichen Verteilung führt und die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass die Ionen den Speicher verlassen. Dies macht eine sorgfältige Wahl der Amplitude des Austrittspulses und der HF-Spannung nötig, um eine Sättigung des Detektors zu vermeiden.

Dennoch muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass bei einer sehr großen Zahl gespeicherter Partikel es letztendlich ohne Reduktion des Ionenstroms, z.B. durch die Akzeptanz des MS, nicht möglich ist, die Messung jedes einzelnen gespeicherten Ions zu garantieren. Ein sicherer Nachweis von z.B. $1 \cdot 10^6$ Ionen im Speicher würde bei momentanen experimentellen Randbedingungen mindestens 100ms dauern. Bei einem Austrittspuls von $5,5V$ und einer HF-Amplitude von $V_0 = 300\text{V}$ wurden ab ca. 80000 Ionen im Speicher Sättigungseffekte am Detektor dominant. Der Zusammenhang zwischen Detektorsättigung und Zahl gespeicherter Ionen ist in Abbildung 2.21 veranschaulicht.

2.4 Das Massenspektrometer und der Ionendetektor

Das Massenspektrometer

Für den massenselektiven Ionennachweis wird ein Standard–Quadrupolmassenspektrometer (kurz MS) mit einem Stangendurchmesser von $d = 8\text{mm}$ verwendet. Die Länge der Stangen beträgt $l = 20\text{cm}$. Für den Ioneneinschuss ist an der dem Speicher zugewandten Seite eine elektrostatische Blende angebracht, die in Verbindung mit den elektrostatischen Blenden der Falle ein Einzellinsensystem bildet. Das Massenspektrometer wird mit

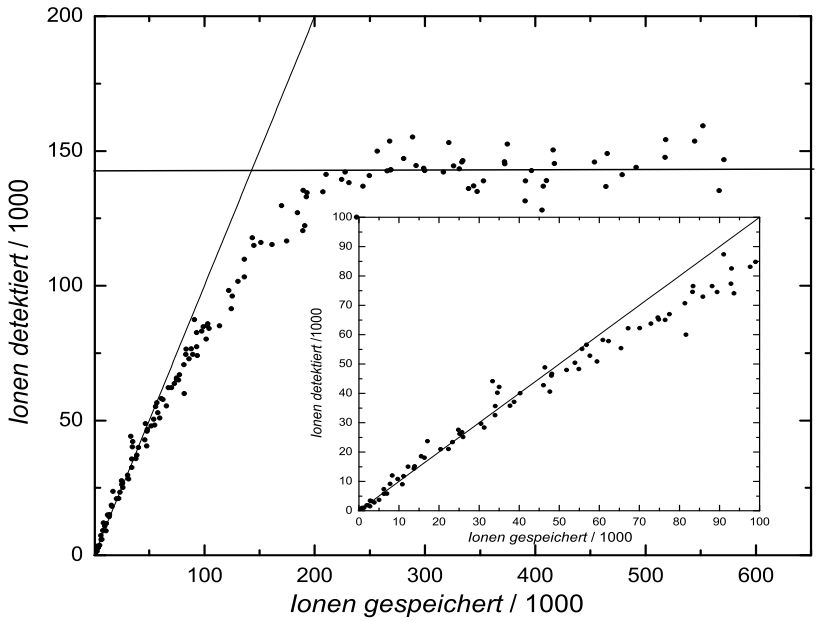

Abbildung 2.21: Detektorsättigung als Funktion der Ionenzahl. Die Abbildung zeigt die Anzahl der registrierten Ionen als Funktion der Zahl gespeicherter Ionen. Die Anzahl der tatsächlich gespeicherten Ionen wurde durch Reduzierung der Transmission des Quadrupolmassenspektrometers gemessen. Ab etwa $5 \cdot 10^4$ Ionen beginnt die Sättigung des Detektors. Die absolute Nachweisgrenze liegt bei ca. 140000 gespeicherten und registrierten Ionen.

dem HF-Generator QMH 410-2 der Firma Balzers betrieben. Die Frequenz beträgt $f = 1,3$MHz. Die Amplitude kann zwischen $V_0 = 1,3 \ldots 3130$V stufenlos eingestellt werden. Das erlaubt einen theoretischen Massenbereich von $m = 1 \ldots 2000$u. Dämpfungen des HF-Kreises bzw. Entladungen erlauben allerdings nur den Betrieb bis ca. 1500 u. Die untere Grenze, bei der noch Massen getrennt voneinander aufgelöst werden können, beträgt 4 u. Die absolute Auflösung des Massenspektrometers Δm kann kontinuierlich zwischen $\Delta m = 0,1 \ldots 10$u eingestellt werden. Im unteren Massenbereich bis $m = 100$u wird eine absolute Massenauflösung $\Delta m = 0,2$u erreicht. Die Transmission des Massenspektrometers ist erheblich von dem zu untersuchenden Massenbereich, und von der verwendeten absoluten Auflösung abhängig. Ebenso spielt der Phasenraum des Ionenstrahls eine entscheidende Rolle. Abbildung 2.22 zeigt eine Messung des C_{60}^+-Peaks. Die Transmission wird mit zunehmender Auflösung erheblich schlechter und beträgt beim

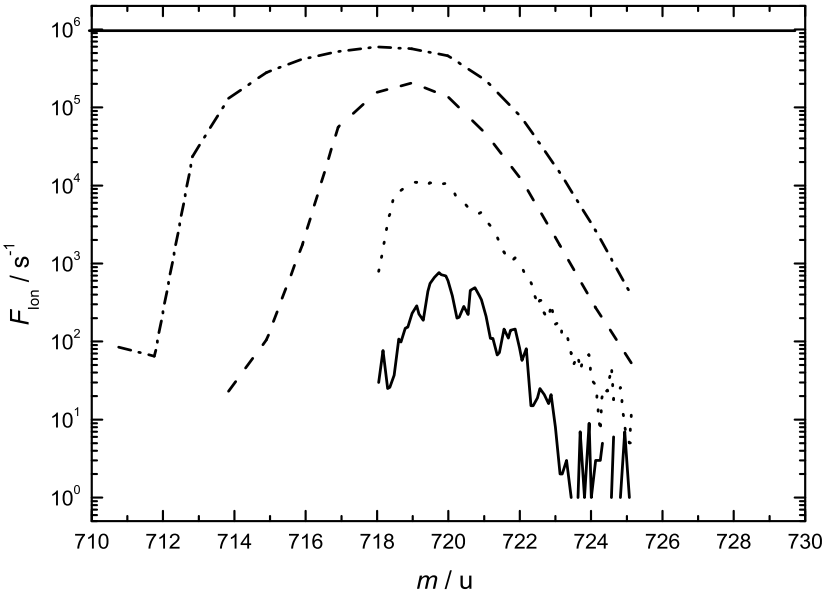

Abbildung 2.22: Massenspektren von C_{60}^+ bei verschiedenen Auflösungen. Eingezeichnet ist eine Beispielmessung bei vier verschiedenen Auflösungen des Massenspektrometers: Strich-Punkt: 0% ; gestrichelte Linie: 50 % ; gepunktete Linie: 80 % ; durchgezogene Linie: 100% . Die prozentualen Angaben entsprechen der Einstellmöglichkeiten des Massenspektrometers. Die Auflösung wird über ein 0 bis 10V Signal gesetzt, wobei 0 V der größten Auflösung(100%) und 10V der kleinsten Auflösung(0%) entspricht. Bei 100 %-iger Auflösung sinkt die Transmission dramatisch auf etwa $\tau = 1 \cdot 10^{-4}$. Die breite Energieverteilung der Ionen und der damit große Phasenraum verursachen u.a. die geringe Akzeptanz des MS bei hohen Auflösungen.

höchstem Wert nur noch ca. $0,1\%$. Diese Werte gelten jedoch nur für den Ionenstrahl. Für gespeicherte Ionen ist die Transmission aufgrund des kleineren Phasenraums besser. Die Abbildung 2.23 zeigt einen Vergleich zwischen der Transmission von gespeicherten Ionen und dem Ionenstrahl. Das Potential auf der Achse des Quadrupols betrug jeweils 100V. Bei höchster Auflösung ist die Transmission 4% was den 10-fachen Wert für die Transmission des Ionenstrahls darstellt. Als 100% wurde jeweils der Ionenstrom im integralen Modus des Massenspektrometers verwendet, wobei davon auszugehen ist, dass in diesem Fall nahezu alle Ionen den Quadrupol passieren. Für die relativ geringe Transmission durch das MS ist hauptsächlich der

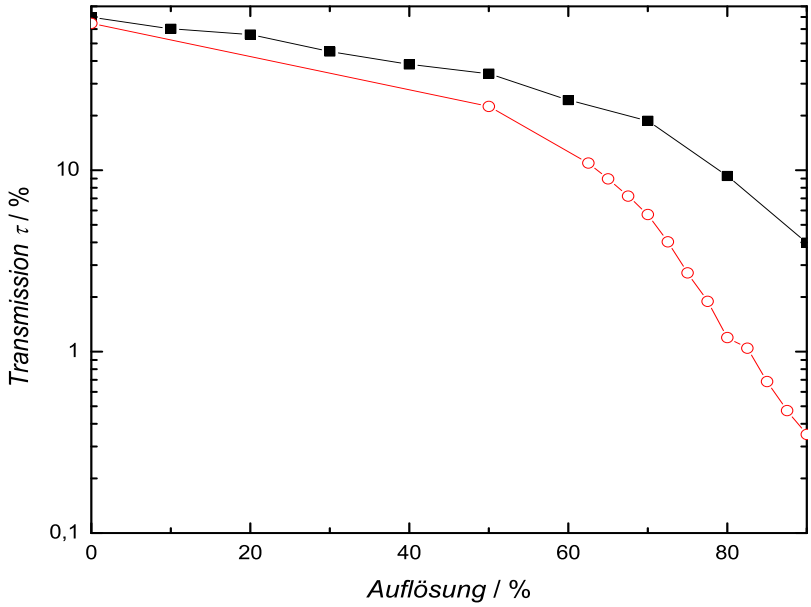

Abbildung 2.23: Vergleich der Transmission gespeicherter Ionen mit der des Ionenstrahls. Die Akzeptanz des Massenspektrometers ist für die thermalisierten gespeicherten Ionen vor allem für hohe Auflösungen um eine Größenordnung besser. Eine Vergrößerung der Auflösung bietet im Fall gespeicherter Ionen die Möglichkeit, den Ionenstrom soweit zu reduzieren, dass Sättigungseffekte am Detektor vermieden werden.

Ioneneinschuss verantwortlich. Da das Quadrupolfeld im Eingangsbereich erheblich vom idealen Feld abweicht, gewinnen die Ionen dort zu viel Impuls in Richtung der Quadrupolstangen und gehen verloren. Mit zunehmendem Achsenpotential, also zunehmendem Impuls in Richtung des Quadrupols nimmt die Akzeptanz des MS deutlich zu, die erreichbare Auflösung leidet jedoch darunter. So beträgt die maximale Auflösung des MS bei 100eV Ionenenergie im mittleren Massenbereich lediglich 5u.

Massenspektrum der C_{60} Proben

In den Abbildungen 2.24 und 2.25 sind Massenspektren der C_{60}-Probe dargestellt. In der Abbildung 2.24 ist der hochaufgelöste C_{60}^+-Peak zu sehen. Das Massenspektrometer erreicht eine Auflösung, welche die Zusammensetzung der C_{60}^+ hinsichtlich der ^{13}C-Isotope sichtbar macht. Der natürliche Anteil

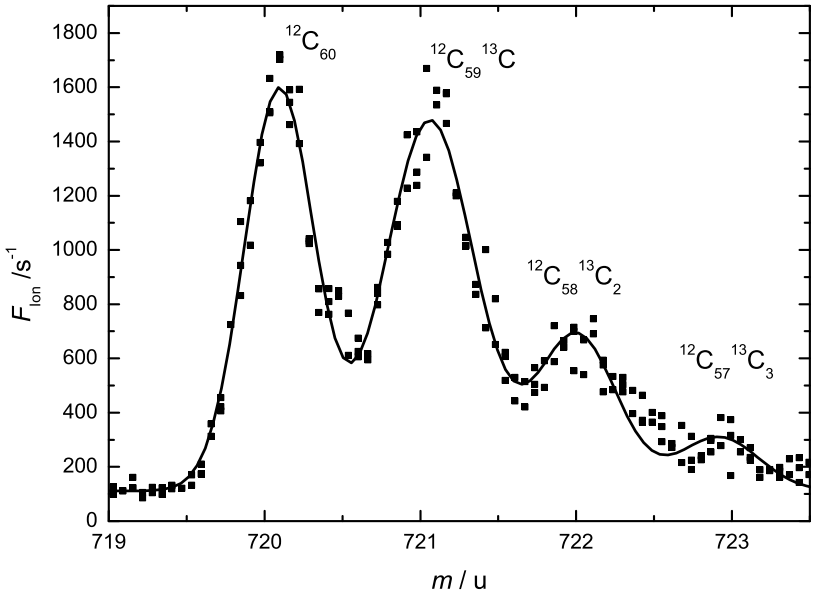

Abbildung 2.24: Hochaufgelöstes Massenspektrum von C_{60}^+. Bei einer sehr hohen Auflösung und geringer Ionenenergie erreicht man ein Massenauflösungsvermögen, dass es erlaubt die Isotopenverteilung von ^{12}C und ^{13}C innerhalb des C_{60}^+-Peaks zu messen.

von ^{13}C beträgt etwa 1%, was durch eine nähere Auswertung der einzelnen Peakhöhen bestätigt wurde. Die Abbildung 2.25 zeigt ein Massenspektrum, wie es bei relativ hohen Elektronenenergien bei der Stoßionisation und geringer Auflösung gemessen wird. Neben den in der Darstellung gezeigten Fragmenten, werden auch bis zu vierfach ionisierte Spezies beobachtet. Die Wahl der Elektronenenergie beeinflusst die Komposition der in der Quelle erzeugten Ionen. Prinzipiell ist es damit möglich, die Fragmente von C_{60}^+ und deren mehrfach geladenen Spezies als Proben für die Messungen zu verwenden, wenngleich der Anteil von kleinen Fragmenten und drei- bzw. vierfach geladenen Spezies äußerst gering im Vergleich zu C_{60}^+ ist.

Der Daly-Detektor

Der Detektor (siehe Abbildung 2.1) besteht aus einem hochpolierten Konverterstempel, der einen Abstand von 25mm von der Apparaturachse besitzt. Der Konverter wird mit -28kV betrieben. Die aus dem MS kommenden

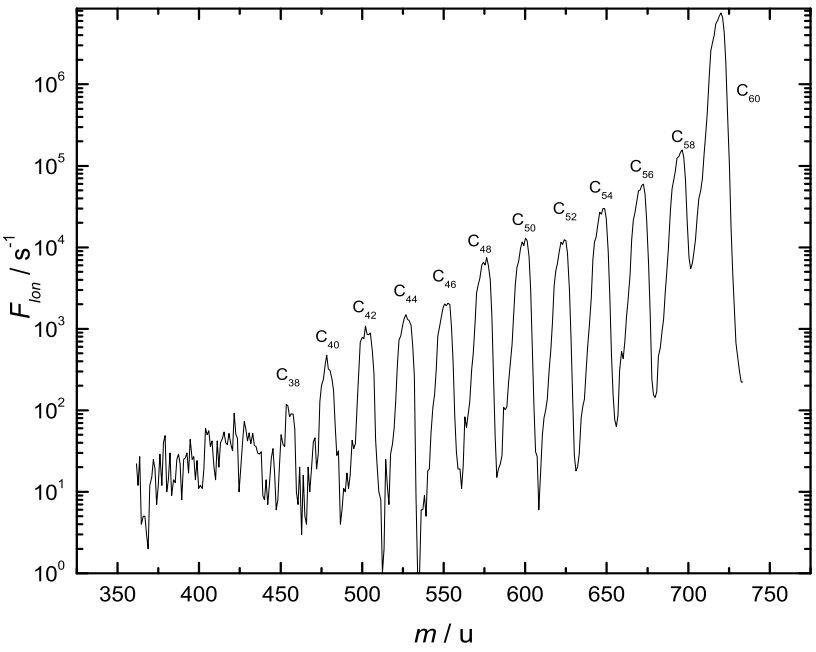

Abbildung 2.25: Niedrig aufgelößtes Massenspektrum von C_{60}^+ und dessen Fragmenten. Das Spektrum entstand bei einer Elektronenenergie von $E = 200$eV. C_{60}^+ fragmentiert bei dieser Elektronenenergie in der Ionenquelle über sukzessiven C_2-Verlust. Dabei werden Fragmente bis zur Masse von C_{38}^+ beobachtet. Mit geschickter Einstellung der Elektronenenergie kann die Ausbeute von Fragmenten zur Untersuchung optimiert werden. Neben den Fragmenten der einfach geladenen C_{60}^+ treten auch bis zu vierfach ionisierte Fullerene im Massenspektrum auf.

Ionen treffen mit 28keV kinetischer Energie auf den Konverter und schlagen mehrere Elektronen aus. Diese Elektronen werden durch das elektrische Feld senkrecht zur Konverteroberfläche beschleunigt. Gegenüber dem zum Konverter befindet sich ein mit Aluminium bedampfter Kunststoffszintillator. Die Elektronen können durch ihre hohe kinetische Energie die Aluminiumschicht passieren (Transmission $> 99\%$). Sie lösen dann im Szintillator einen Lichtblitz in der Größenordung > 1000 Photonen aus. Das Photonensignal wird mit einem Photomultiplier (PMT) des Typs HAMAMATSU R647 verstärkt. Die Gesamtspannung der Sekundärelektronenkaskade beträgt 900V. Der durch die Photonen ausgelöste Spannungspuls wird mit einem Vorverstärker 10-fach verstärkt. Ein nachgeschalteter Diskriminator wandelt den Spannungspuls oberhalb von einer Schwelle von 59mV in einen

NIM-Puls um. Die Diskriminatorschwelle ist so gewählt, dass Einzelphotonenereignisse, z.B. aus Streulicht, herausgefiltert werden. Der NIM-Puls wird mit einem Vielkanal-Zähler registriert und mit einem PC ausgelesen. Die maximale Zählrate ist abhängig vom verwendeten Vielkanal-Zähler und der Breite des NIM-Pulses. Sie beträgt $1 \cdot 10^7$ Ereignisse pro Sekunde. Theoretisch ist bei diesem Detektortyp ein nahezu vollständiger Nachweis positiv geladener Ionen möglich, der praktisch nur durch die geringe Zahl von Ionen begrenzt wird, die keine Elektronen aus den Konverter ausschlagen. Die Wahrscheinlichkeit das keine Elektronen aus den Konverter ausgeschlagen werden ist zwar sehr gering, durch die statistische Natur dieses Prozesses aber immer größer Null. Neben der hohen Nachweisempfindlichkeit ist die Dunkelzählrate mit weniger als einem Ereignis pro Sekunde sehr klein, was die Messung des Ionenstroms bis zu $2 \cdot 10^{-19}$A erlaubt.

2.5 Der optische Detektor

2.5.1 Die optischen und geometrischen Charakteristika

Das emittierte Licht der gespeicherten Ionen wird mit einem achromatischen Linsensystem gesammelt. Die Brennweite der vorderen Linse beträgt $f = 40$mm . Diese ist in einem Abstand vom Fallenzentrum von $d = 25,4$mm angebracht. Ein zweiter Achromat mit der Brennweite $f = 75$mm und gleichem Durchmesser bildet das Licht auf den Detektor ab, der sich außerhalb des Vakuumsystems befindet (siehe dazu Abbildung 2.12). Das gesamte Linsensystem wurde separat getestet. Die optische Vergrößerung beträgt 4,31. Die optische Auflösung wurde mit einem genormten Auflösungsstreifen gemessen und ist besser als 5μm. Das Linsensystem sammelt 2,6% des Lichts, dass vom Fallenzentrum aus in den vollen Raumwinkel abgestrahlt wird. Die begrenzende Größen sind hierbei die numerische Apertur des ersten Achromaten mit $A = 0,58$ und die optische Zugänglichkeit des Speichers selbst. Die Beobachtung erfolgt zwischen den Ringelektroden. Der maximale Beobachtungswinkel wird dadurch auf ca. 18° in vertikaler Richtung begrenzt. Die Achromaten sind oberflächenvergütet und haben im betrachteten spektralen Bereich von 380 bis 900nm eine Transmission von mehr als 99%. Um Streulicht zu vermeiden, wird ein mit Graphit geschwärzter Linsentubus innerhalb des Vakuumsystems verwendet. Dieser schließt am Fenster innerhalb der Apparatur ab, um das Streulicht von den Ionisationsmessröhren und von der Kathode der Ionenquelle zu reduzieren.

2.5.2 Die ICCD-Kamera als Photonenzähler

Einbau und Arbeitsweise

Der Detektor befindet sich in einem hierfür konstruierten lichtdichten Kasten. Dieser wird an das Fenster von außen an die Apparatur angeflanscht. Der Detektor selbst steht auf einen *Ovis*-Schienensystem innerhalb des Kastens und kann somit sehr präzise auf der optischen Achse positioniert werden. Im vorderen Bereich ist noch eine weitere verschiebbare Schiene angebracht, mit deren Hilfe sich optische Filter von außen in den Strahlengang einführen lassen. Die gesamte Konstruktion ist nahezu vollständig lichtdicht, sodass auch bei regulären Umgebungslicht der Einzelphotonennachweis möglich ist.

Als Detektor wird eine ICCD-Kamera (Abk. für Intensified Charged-Coupled Device (ICCD)) vom Typ iStar DH734 der Firma Andor Technology verwendet. In einer Photokathode werden durch Photonen Elektronen herausgeschlagen und in einer nachgeschalteten MCP (Multi Channel Plate) verstärkt. Der verstärkte Elektronenstrom erzeugt auf einem Phosphorschirm einen Lichtblitz. Diese Photonen werden über eine Faseroptik auf einen gekühlten CCD-Chip übertragen, welcher dann von einem Rechner ausgelesen wird.

Die Verstärkung des Photonensignals ermöglicht einen Einzelphotonennachweis, da die Signalstärke pro Photon weit oberhalb der durch das Ausleserauschen verursachten Dunkelzählrate liegt. Die Verstärkung des MCP lässt sich variieren und die Photokathode ist elektrisch pulsbar. Damit werden kurze Belichtungszeiten von bis zu 5ns realisiert. Die Detektorfläche beträgt $13,3\text{mm} \times 13,3\text{mm}$ und die Auflösung $1024\text{Pixel} \times 1024\text{Pixel}$. Das damit erreichte Auflösungsvermögen beträgt $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$. Bei voller Verstärkung entsprechen 1300 Detektor Counts (DCo's) einem Photon. Die DCo ist dabei eine vom Hersteller eingeführte Maßeinheit, die sich aus der Verstärkung des MCP, des AD Wandlers und der Quanteneffizienz der CCD-Einheit ergibt. Im Mittel sind aufgrund der Streuung des Phosphorschirms die DCo's auf 4 Pixel statistisch verteilt, sodass die tatsächliche laterale optische Auflösung nur die Hälfte des angegebenen Wertes ist. Die Abbildung 4.4 zeigt die Quanteneffizienz der Photokathode als Funktion der Wellenlänge. Die Photokathode ist für einen Wellenlängenbereich zwischen 300 und 900nm konzipiert. Die maximale Quanteneffizienz beträgt 13% und ist zwischen 500 und 800nm nur wenig von der Wellenlänge abhängig. Zusätzlich ist noch zu beachten, dass konstruktionsbedingt nur 75% der MCP-Fläche zur Verstärkung genutzt werden kann, und so der effektive

Photonennachweis entsprechend geringer ist. Der Detektor besitzt, verteilt auf den gesamtem Detektionsbereich, ein Dunkelrauschen von $3 \cdot 10^4$ Photoelektronen pro Sekunde.

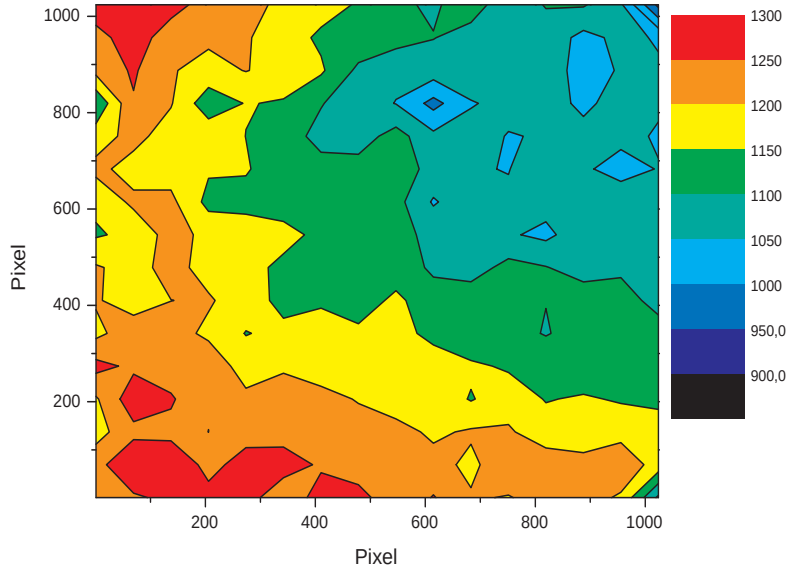

Abbildung 2.26: Ortsaufgelöster Verstärkungsfaktor der ICCD-Kamera. Für jeden Kamerabereich wurde getrennt eine Pulshöhenverteilung aufgezeichnet. Der mittlere Verstärkungsfaktor stimmt mit den Herstellerangaben überein, variiert aber leicht innerhalb der Detektionsfläche.

Messungen zur Detektorcharakterisierung

Die Linearität der Verstärkung wurde gemessen. Dazu wurde die Belichtungszeit der Photokathode auf eine Millisekunde eingestellt und der Detektor optisch dicht verschlossen. Die durch thermische Emission aus der Photokathode austretenden Elektronen wurden zur Kalibrierung genutzt, um die Messung der Verstärkung unabhängig von der Quanteneffizienz des Detektors bestimmen zu können. Da bei den kurzen Belichtungszeiten nur wenige Elektronen aus der Photokathode ausgelöst werden, konnten die Ereignisse auf den Detektor getrennt voneinander registriert werden. Ein Programm wurde entwickelt, das die einzelnen Ereignisse getrennt voneinander registriert und die Anzahl von DCo's bezogen auf einzelne Photoelektronen

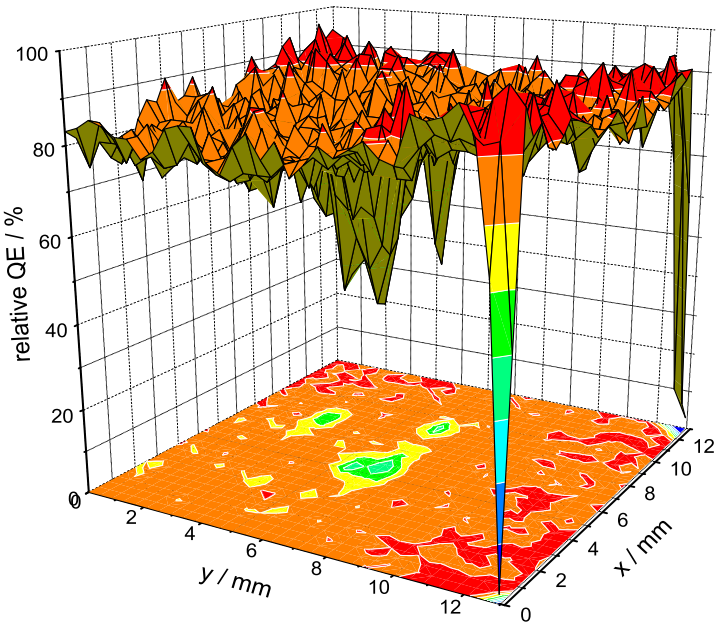

Abbildung 2.27: Ortsaufgelöste relative Quanteneffizienz der ICCD-Kamera. Die Quanteneffizienz des Detektors ist nahezu ortsunabhängig. Innerhalb der Photokathode gibt es jedoch einen beschädigten Bereich, in dem die QE nur etwa 30 % des vom Hersteller angegebenen Wertes erreicht. Dieser Detektorbereich wurde daher für die Messungen nicht verwendet.

auswertet. In diesem Zusammenhang die Anzahl von DCo's pro Photoelektron als Verstärkungsfaktor bezeichnet. Mit Hilfe dieses Programms konnte der ortsaufgelösten Verstärkungsfaktors bestimmt werden. Das Ergebnis ist in der Abbildung 2.26 dargestellt. Die Verstärkung schwankt im gesamten Detektorbereich um etwa 20%. Die minimale Verstärkung beträgt 900 DCo's pro Photoelektron. Die maximale Verstärkung entspricht dem werksseitig angegebenen Wert von 1300 DCo's pro Photoelektron. Die räumliche Variation des Verstärkungsfaktor wird durch Inhomogenitäten des integrierten MCP verursacht.

Die Quanteneffizienz der ICCD-Kamera wurde zum Vergleich mit den Herstellerangaben exemplarisch für die Wellenlänge von $\lambda = 632\text{nm}$ bestimmt. Dazu wurde ein HeNe-Laser als Lichtquelle verwendet. Der Strahl wurde mit einer Linse ($f = -50\text{mm}$) aufgeweitet. Eine Blende mit einem Radius $r = 3\text{mm}$ wurde in der Mitte des Strahlprofils platziert, um einen definierten Teilstrahl zu erhalten. Hinter der Blende wurde mit dem ka-

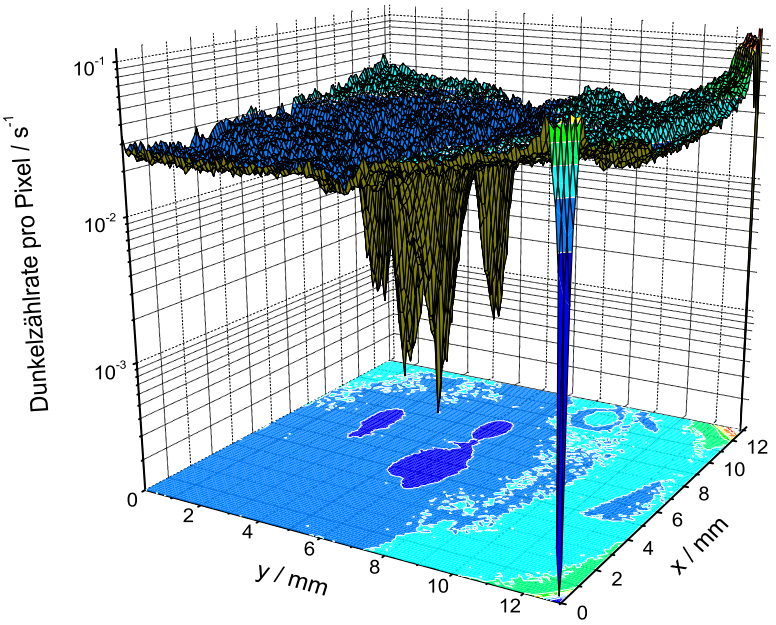

Abbildung 2.28: Ortsaufgelöste Dunkelzählrate der ICCD-Kamera. Die Dunkelzählrate beträgt durchschnittlich $0,03$ Ereigisse pro Pixel und Sekunde, was für die gesamte Detektionsfläche einen Hintergrund von 30000 Ereignissen pro Sekunde bedeutet. Im beschädigtem Bereich des Detektors ist die Dunkelzählrate nahezu zwei Größenordnungen kleiner.

librierten Absolutleistungsmessgerät UDT 40x eine Leistung von $19,0\mu$W gemessen. Mit der gegeben Wellenlänge ergab sich ein Photonenfluss von $F_{\mathrm{Ph}} = 6,12 \cdot 10^{13}\mathrm{s}^{-1}$. Um den Strahl auf messbare und mit dem Experiment vergleichbare Photonenflüsse zu reduzieren, wurde eine Graufilter-Kaskade in den Strahlengang eingebracht. Die Transmission der Filterkombination betrug $\tau = 3,49 \cdot 10^{-8}$ was den Photonenfluss auf $F_{\mathrm{Ph}} = 2,136 \cdot 10^{6} s^{-1}$ herabsetzte. Dieser geringe Fluss ermöglichte für Belichtungszeiten von einer Millisekunde die räumlich getrennte Registrierung einzelner Photonen und damit die Messung ihrer absoluten Anzahl. Auf dem Detektor wurden $F_{\mathrm{Ph}} = 212000$ Photonen pro Sekunde gemessen. Der Anteil aus dem Rauschen betrug dabei 38000 Photonen pro Sekunde. Die Gesamtnachweiswahrscheinlichkeit ergibt sich dann aus der Anzahl der gemessenen Photonen geteilt durch den Photonenfluss. Damit berechnet sich eine Nachweiswahrscheinlichkeit von $8,14\%$. Die tatsächliche Quanteneffizienz der Photokathode ist höher, da der nutzbare Anteil nur 75% der Gesamtfläche des MCP

ist. Unter diesen Randbedingungen ergab sich für die Quanteneffizienz der Photokathode ein Wert von 10,8%, was nahezu der Herstellerangabe von 11,2% entspricht.

2.6 Das Lasersystem

Für die optische Anregung, wobei im vorliegenden Fall eher von Heizung zu sprechen ist, wurde ein CO_2-Laser der Firma Synrad mit der Modellnummer 48-2 verwendet. Durch den Hersteller wird eine maximale Ausgangsleistung von 30 Watt angegeben, bei einer Strahlbreite von $3,5$mm unmittelbar am Laserausgang und einer Strahldivergenz von 4mrad. Die Wellenlänge liegt zwischen $10,57$ und $10,63\mu$m. Die mittlere Ausgangsleistung des Lasers wurde über die Modulation der Pulsweite eines $5 \ldots 20$kHz TTL-Signals gesteuert. Der Laser emittiert nur dann Strahlung, wenn am Steuersignal ein High-Pegel (+5V) anliegt. Die Strahlung ist somit mit dem Steuersignal modelliert und die Leistung wird nur durch die Dauer des High-Pegels variiert. Um die zeitliche Modulation der Strahlung zu vermeiden, kann der Laser auch im Dauerbetrieb verwendet werden, wobei die erzielbare Ausgangsleistung etwas geringer ist. Der Laserstrahl wurde über zwei Goldspiegel in die Apparatur seitlich eingekoppelt. Im Strahlengang wurde eine ZnSe-Linse mit einer Brennweite von 2m in Kombination mit einer Blende mit einem Durchmesser von 5mm eingebracht, um das Strahlprofil vor dem Einkoppeln zu verschmälern. Das Ein- bzw. Auskoppeln des Laserstrahls erfolgt durch zwei *Cleartran*-Fenster an der Apparatur. Wegen des hohen Brechungsindexes des Materials ($n = 2,4$) betrug der Reflexionsverlust pro Fenster 30%. Die Leistung des Lasers wurde mit dem Leistungsmessgerät LaserMate 2000 kontinuierlich nach dem Auskoppeln aus der Apparatur verfolgt. Die tatsächlich eingekoppelte Leistung konnte über die bekannten Reflexionsverluste berechnet werden. Leider zeigte der Laser häufig trotz extra installierter Temperaturstabilisierung starke Leistungsschwankungen, was kontinuierliche und stabile Messungen auf eine Zeitspanne von zwei Stunden beschränkte.

Kapitel 3

Die geometrische Verteilung von C_{60}^{+} in der SRET

3.1 Die räumliche Verteilung der Ionen in der SRET

Gespeicherte Ionen verteilen sich in einer Ionenfalle einerseits durch ihre thermische Bewegung und andererseits durch die COULOMBwechselwirkung. Ist die Temperatur hoch genug, so verhalten sich die Ionen wie ein reales Gas mit entsprechender Temperatur. Die COULOMBwechselwirkung und die thermische Bewegung wirken wie ein innerer Druck des Gases, der versucht, die Ionenwolke zu expandieren. Dem gegenüber steht das Speicherpotential, das im Bild eines Gases die Wände des Gefäßes darstellt. Die Ordnung des Multipolspeichers beeinflusst das Verhalten der Wände. Je größer die Ordnung, das heißt z.B. je höher die Zahl der Stangenpaare im linearen Multipol ist, umso mehr entsprechen die Wände einem starren Gefäß, dessen Volumen unabhängig vom Druck des Gases ist. Im speziellen Fall des Quadrupolspeichers verhalten sich die Wände eher wie ein Ballon, bei dem sich das Volumen mit zunehmendem Druck des Gases vergrößert. In diesem Kapitel wird die Geometrie der Ionenverteilung beschrieben, der Einfluss der COULOMBwechselwirkung und der Speicherbedingungen auf sie dargelegt. Es wird gezeigt, dass durch optische Vermessung der Ionenverteilung die Möglichkeit besteht, Aussagen zur kinetischen Temperatur, der Anzahl der gespeicherten Ionen und zu den Speicherparametern zu machen. Gerade bei optischen Untersuchungen ist die genaue Kenntnis der Absorberdichte

und des Verhältnisses aus der Objektgröße und der Lasertaille entscheidend. Dabei bietet die Untersuchung der thermischen Emission der Partikel zwei entscheidende Vorteile. Einerseits ist die Frequenz des Anregungslichts weit entfernt vom detektierten Frequenzbereich, was den optischen Nachweis geringster Intensitäten ohne Streulichteinflüsse ermöglicht. Andererseits ist die Abkühlung so träge, dass die Temperatur der Partikel innerhalb und außerhalb des Laserstrahls nahezu identisch ist. Damit kann die gesamte Verteilung optisch erfasst werden und nicht nur der ausgeleuchtete Anteil.

3.1.1 Die räumliche Verteilung der Ionen aufgrund der thermischen Bewegung

Vernachlässigt man die COULOMBwechselwirkung können die Ionen wie ein Gas mit einer Temperatur T betrachten werden, solange die adiabatische Näherung gilt (Gleichung 2.2) und die Ionen in einem direkten Kontakt mit einen Wärmebad, z.B. Puffergas, stehen. Für die Bestimmung der räumlichen Verteilungsfunktion der Ionen in der SRET wird auf ein einfaches Modell von [Kni79] zurückgegriffen, was auf dem Virial-Theorem im harmonischen Potential basiert. Darin wird die Wahrscheinlichkeit $P(r, z, v)$ angegeben, ein Ion mit einer Geschwindigkeit v innerhalb eines Geschwindigkeitsintervalls d^3v an einen Ort r im Intervall d^3r vorzufinden mit:

$$P(r, v)d^3rd^3v \propto \exp[-E(r, v)/k_\mathrm{B}T]d^3rd^3v \tag{3.1}$$

Die Energie $E(r, v)$ ist dabei die Gesamtenergie aus kinetischer und potentieller Energie im effektiven Potential V_eff (Gleichung 2.7).

$$E(r, v) = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{r^2}{r_0^2}qD_r + \frac{z^2}{z_0^2}qD_z \tag{3.2}$$

mit den Potentialtiefen:

$$\begin{aligned} D_r &= \frac{qV_0^2}{m^2\Omega^2 r_0^2} \\ D_z &= \frac{qV_0^2}{m^2\Omega^2 z_0^2} \end{aligned} \tag{3.3}$$

Die Integration über d^3v mit der Normierungsbedingung

$$\int f(v, r)d^3rd^3v = N_\mathrm{Ion} = \text{Anzahl von Ionen} \tag{3.4}$$

liefert die räumliche Ionendichte $\rho(x, y, z)$ in kartesischen Koordinaten:

$$\rho(x,y,z)dxdydz = N_{\mathrm{Ion}} \frac{2\sqrt{2}}{\pi^{\frac{3}{2}} a^2 b} \exp\left(-\left(\frac{2x^2}{a^2} + \frac{2y^2}{a^2} + \frac{2z^2}{b^2}\right)\right) dxdydz \tag{3.5}$$

mit den beiden doppelten Standardabweichungen a und b:

$$\begin{aligned} a^2 &= 8k_{\mathrm{B}}T \frac{m z_0^4 \Omega^2}{q^2 V_0^2} \\ b^2 &= 2k_{\mathrm{B}}T \frac{m z_0^4 \Omega^2}{q^2 V_0^2} \end{aligned} \tag{3.6}$$

Im folgenden werden die Breiten a und b als Durchmesser der Ionenwolke bezeichnet. Die obigen Gleichungen 3.6 stellen einen direkten Zusammenhang zwischen thermodynamisches Temperatur und Breite der Ionenverteilung dar. Bei gegebener Temperatur sollte das Verhältnis der Durchmesser der Ionenverteilung $a/b = 2/1$ sein. Im Prinzip kann also durch Messung der Breite der Ionenverteilung die kinetische Temperatur bestimmt werden. Dies wird in der Literatur z.T. als kritisch angesehen. Genauere Untersuchungen zwischen kinetischer Energie und räumlicher Ionenverteilung wurden in [Sub90] durch Messungen der Dopplerverbreiterung optischer Übergänge an gespeicherten Ba^+ durchgeführt. Dort wird erläutert, dass der Ansatz die Bewegung der Ionen einzig durch die Bewegung im effektiven Potential zu beschreiben, fehlschlagen kann. Allerdings muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass bei den Messungen von [Sub90] bei einem hohen Stabilitätsparameter Wert von $q = 0,55$ und einen extrem niedrigen Puffergasdruck gearbeitet wurde ($p < 1 \cdot 10^{-8}$mbar) und damit nicht direkt mit den im Folgenden präsentierten Messungen an C_{60}^+ vergleichbar sind.

3.1.2 Der Überlapp zwischen Ionenverteilung und Laser

Unter den experimentellen Bedingungen sind die Breiten der Ionenverteilung ($a > 150\mu$m, $b > 250\mu$m) größer als die Breite der Taille des CO_2-Lasers $w \approx 0,61 \cdot \frac{63\mathrm{mm} \cdot 10,6\mu\mathrm{m}}{10\mathrm{mm}} = 40\mu$m. Die effektive Leistungsdichte $< I_{\mathrm{L}} >$ ist also im Wesentlichen durch die Größe der Ionenwolke bestimmt und ergibt sich aus dem Überlappungsintegral der Strahlungsintensität und der Ionenver-

teilung.

$$
\begin{aligned}
I_{x,y,z} &= P_0 \cdot \frac{4}{\pi w^2} \exp\left(-2\left(\frac{z^2}{w^2}+\frac{y^2}{w^2}\right)\right) \\
< I_{\mathrm{L}} > &= \frac{1}{N_{\mathrm{Ion}}} \int_{x=-\infty}^{x=+\infty}\int_{y=-\infty}^{y=+\infty}\int_{z=-\infty}^{z=+\infty} I_{x,y,z}\rho_{xyz}dxdydz \\
< I_{\mathrm{L}} > &= P_0 \cdot \frac{2}{\pi\sqrt{w^2+a^2}\sqrt{w^2+b^2}} \qquad (3.7)
\end{aligned}
$$

$I_{x,y,z}$ beschreibt die ortsabhängige Leistungsdichte des CO_2-Lasers im Fallenzentrum bei gegebener Laserleistung P_0. Das Strahlprofil des Lasers wird dabei als GAUSSförmig angenommen und ist unabhängig von der x-Koordinate. Dies ist möglich, da die Länge des Laserfokus etwa der 10-fachen Breite im Brennpunkt entspricht und damit die Breite nur wenig von der Position innerhalb der Ionenwolke abhängt (siehe dazu Abbildung 3.1). Ist die Ionenwolke sehr viel größer die Strahltaille ergibt sich in guter Näherung der einfache Ausdruck:

$$< I_{\mathrm{L}} > \approx P_0 \cdot \frac{2}{\pi ab} \qquad (3.8)$$

Aus der Messung der geometrischen Form der Ionenwolke kann die auf ein Partikel im Zeitmittel wirkende effektive Bestrahlungsintensität bestimmt werden. Die Einführung der effektiven Leistungsdichte darf nur für den Fall erfolgen, wenn die Bewegung der einzelnen Ionen schnell gegenüber der Rate der thermischen Emission ist. Es muss also gewährleistet sein, dass sich keine Ionen zu lange im Fokusbereich des Laser aufhalten und dadurch so viel Energie absorbieren, dass sich deren Temperatur wesentlich von der mittleren Ensembletemperatur unterscheidet. Bei den typischen Speicherbedingungen von $V_0 = 920\mathrm{V}$ und $f = 1,7\mathrm{MHz}$ errechnet sich eine Bewegungsfrequenz von $f_{\mathrm{z}} = 140\mathrm{kHz}$ bzw. $f_{\mathrm{r}} = 70\mathrm{kHz}$. Daraus ergibt sich, dass die Ionen etwa alle $10\mu\mathrm{s}$ den Laserstrahl passieren. Vergleicht man diese Zeit mit der Leistung der thermischen Emission von etwa $10^3 \ldots 10^4\mathrm{eV/s}$, was im Strahlungsgleichgewicht einer Absorption von $10^4 \ldots 10^5$ Photonen bei $\lambda = 10\mu\mathrm{m}$ entspricht, so wird gerade ein Photon pro Durchgang durch den Laserstrahl absorbiert. Die Abstrahlrate von Photonen pro Ion $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ ist aufgrund der mittleren Photonenenergie von 1eV um einen Faktor zehn kleiner als die Absorptionsrate. Damit wird im Zeitmittel nur für jedes zehnte Absorbierte ein Photon emittiert. Das statistische Aufheizen der Ionen durch die Absorption von IR-Photonen sollte unter dieser einfachen Annahme keinen messbaren Einfluss haben, da die zeitliche Temperaturvariation durch die Emission von Photonen sehr viel größer ist. Im Abschnitt 5.4.1

wird der Durchlauf der Ionen durch den Laserstrahl genauer diskutiert. Da nicht alle Ionen entlang ihrer Trajektorie den Laserstrahl pro Periode zwei mal durchlaufen, sondern ein Teil der Ionen sich mehrere Perioden außerhalb und ein anderer innerhalb des Laserstrahls bewegt, kann dies zu einer Verbreiterung der inneren Energieverteilung der Ionen führen. Neben der Bewegungsfrequenz spielt dann auch die Stabilität periodischer Bahnen im Speicher eine Rolle.

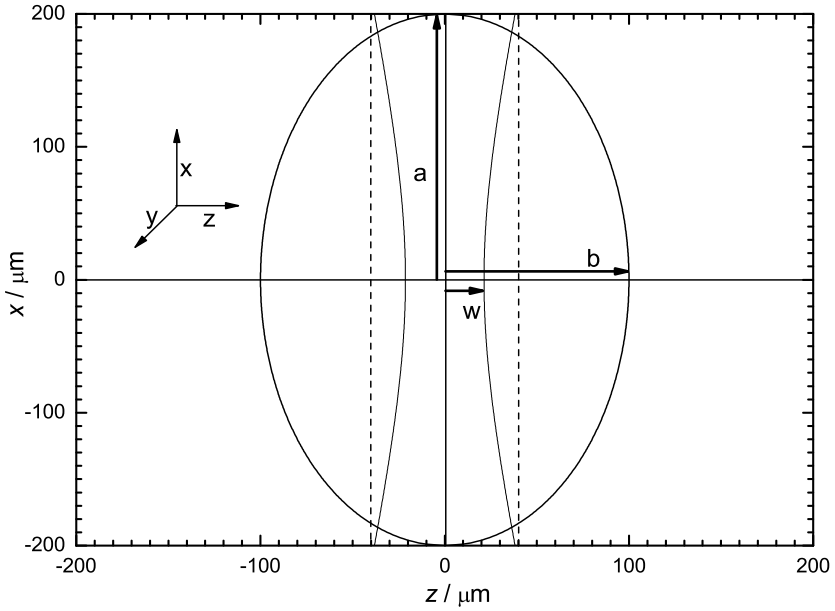

Abbildung 3.1: Die schematische Darstellung des Laserüberlapp. Die Darstellung zeigt die typischen Größe der Ionenverteilung und die Breite des Lasers w. Der Verlauf der Lasertaille wurde mit Hilfe der GAUSSschen Optik berechnet. Die Ionenwolke ist in dieser Darstellung rotationssymetrisch zur z-Achse. Der Laserstrahl ist rotationssymetrisch zur x-Achse.

3.2 Die optische Messung der Ionenverteilung

3.2.1 Das Messprinzip zur Bestimmung der lateralen Ladungsverteilung

Die Ionenverteilung im Speicher wird optisch bestimmt. Unter der Annahme, dass die Ionen unabhängig von ihrer Position im Speicher im Mittel die gleiche Temperatur aufweisen, ist die Intensität der thermischen Emission direkt proportional zur Anzahldichte der Ionen. Da das Bild der Ionenwolke auf der ICCD Kamera eine Projektion in y-Richtung darstellt, ergibt sich folgende Verteilung:

$$\rho_{xz} = A_0 \frac{2}{ab\pi} \exp\left(-2\left(\frac{x^2}{a^2} - \frac{z^2}{b^2}\right)\right) \tag{3.9}$$

Zur Bestimmung der Parameter a und b wird die Intensität jeweils in x bzw. z Richtung aufsummiert. Das Ergebnis sind zwei einfache GAUSSverteilungen:

$$\begin{aligned} \rho_z &= A_0 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{b} \exp\left(-2\left(\frac{z^2}{b^2}\right)\right) \\ \rho_x &= A_0 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{a} \exp\left(-2\left(\frac{x^2}{a^2}\right)\right) \end{aligned} \tag{3.10}$$

Die Parameter a und b, welche die doppelte Standardabweichung einer Normalverteilung darstellen, werden schon während der Messwertaufnahme mit einer Kurvenanpassung bestimmt. Im allgemeinen Fall muss eine ABEL-Transformation durchgeführt werden, um aus dem 2-dimensionalen Bild der Ionenwolke die 3-dimensionale Verteilung zu bestimmen. Da aber die Verteilung GAUSSförmig ist, kann darauf verzichtet werden, da Sie invariant gegenüber der ABEL-Transformation ist [Kni79].

Abbildung 3.2 zeigt die aufsummierte Intensität der thermischen Emission für $6 \cdot 10^4$ Ionen als Projektion auf die xz-Ebende. Die eingezeichnete Kurve ist die Normalverteilung, die durch Kurvenanpassung gewonnen wurde. Zwischen der angepassten und der gemessenen Verteilung besteht eine sehr gute Übereinstimmung und das Residuum gibt ebenso keinen Hinweis auf eine systematische Abweichung der Intensitätsverteilung von einer Normalverteilung. Letztendlich muss dennoch darauf hingewiesen werden, dass es experimentell sehr schwierig ist, eine GAUSSverteilung scharf abzubilden. So führt besonders bei räumlich sehr ausgedehnten Verteilungen die begrenzte Tiefenschärfe dazu, dass die Randbereiche der Ionenwolke verschwommen erscheinen. Dieses Unschärfe ist leider, im Bild der GAUSSschen

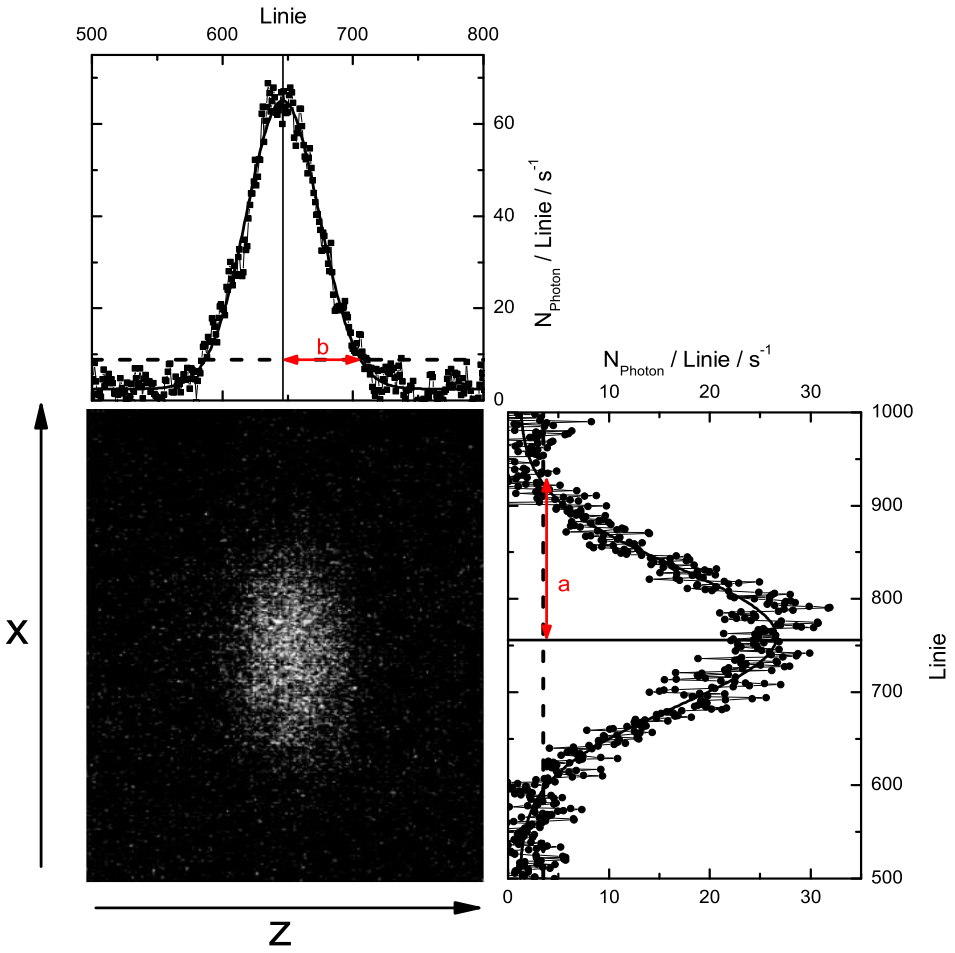

Abbildung 3.2: Abbildung der Ionenwolke. Dargestellt ist eine Aufnahme der thermischen Emission des Ionenensembles mit der ICCD-Kamera bei einer Belichtungszeit von fünf Sekunden. Zu dieser Zeit befanden sich etwa $6 \cdot 10^4$ Ionen im Speicher. Die Punkte höchster Intensität entsprechen etwa 3 Photonen pro Pixel. Die Diagramme stellen die jeweils aufsummierte Intensität in beide Raumrichtungen dar. Die Anpassung einer GAUSSfunktion liefert die Parameter a und b (hier durch Pfeile gekennzeichnet), die der doppelten Standardabweichung entsprechen (siehe Gleichung 3.10).

Optik, wiederum normalverteilt und lässt sich so messtechnisch äußerst schwierig erfassen.

3.2.2 Die Größe der Ionenwolke als Funktion der Zahl gespeicherter C_{60}^+

Die Größe der Ionenwolke wurde als Funktion der HF-Amplitude gemessen. Dazu wurde die Ionenzahl im Speicher für eine vorgegebene HF-Amplitude zwischen 1000 und 10^6 variiert und bei einer Belichtungszeit von jeweils 5s das Bild der Ionenwolke aufgezeichnet. Nach der optischen Detektion werden die Ionen in das Quadrupol-Massenspektrometer transferiert und die Anzahl der Ionen mit dem DALY-Detektor bestimmt. Die Abbildung 3.3 zeigt

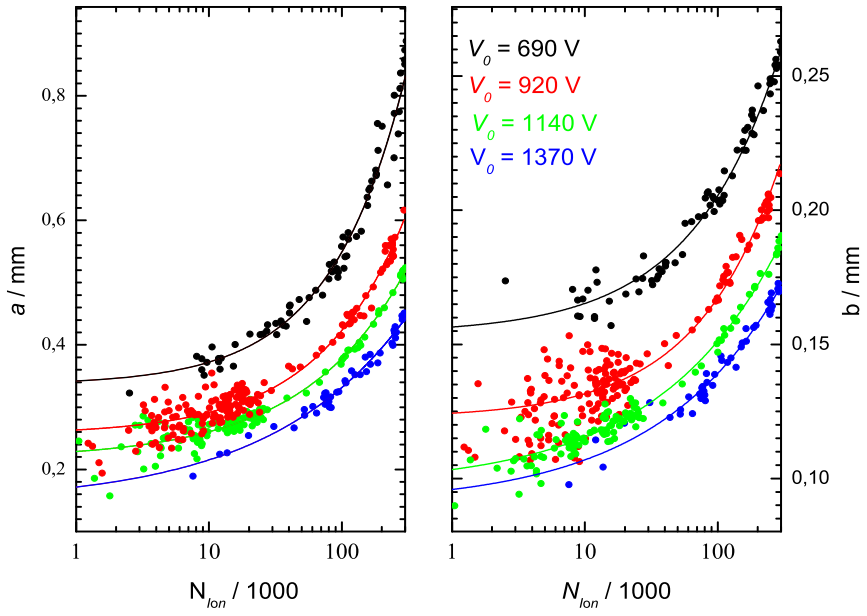

Abbildung 3.3: Die geometrischen Parameter a und b der Ionenwolke als Funktion der Anzahl gespeicherter Ionen. Die Wolke wird mit zunehmender Ionenzahl größer, wobei die Expansion aufgrund der COLOUMBwechselwirkung in die r-Richtung stärker ist

die Größenänderung der Ionenwolke als Funktion der Zahl gespeicherter Ionen. Erwartungsgemäß ist die Ionenwolke bei gleicher Anzahl von Ionen für kleinere HF-Amplituden größer, was auf die quadratische Abhängigkeit des effektiven Potentials von der HF-Amplitude zurückzuführen ist. Die geringste geometrische Ausdehnung der Ionenwolke mit $a = 0,18$mm und $b = 0,09$mm wurden bei einer HF-Amplitude von $V_0 = 1440$V beobachtet.

Die Abhängigkeit der geometrischen Ausdehnung der Ionenwolke als Funktion von N_{Ion} kann mit einer einfachen Funktion der Form $a = a_0 + C_1 \cdot N_{\mathrm{Ion}}^{C_2}$ beschrieben werden. Die Extrapolation für $N_{\mathrm{Ion}} \to 0$ liefert die Ausdehnung ohne COULOMBwechselwirkung. Die jeweiligen Konstanten C_1 und C_2 sind abhängig von der HF-Amplitude. Die Messung der Ionenverteilung lässt die exakte Berechnung der effektiven Leistungsdichte des CO_2-Lasers zu und damit auch die Bestimmung des absoluten Absorptionsquerschnitts. Weiterhin erlaubt diese Messung die Bestimmung der maximalen Ladungsträgerdichte und ermöglicht eine Bestimmung der Raumladung und des damit verbundenen elektrostatischen Potentials.

3.2.3 Der Einfluss der Raumladung auf die Ionenverteilung

Wird eine große Anzahl von Ionen gespeichert, expandiert die Ionenwolke durch deren gegenseitige elektrostatische Abstoßung. Prinzipiell lässt sich die Verteilung der Ionen in der Falle durch Minimierung der Gesamtenergie der Ionenwolke, bestehend aus der COULOMBenergie und der potentiellen Energie im effektiven Potential, bestimmen. Aufgrund der nicht kugelsymmetrischen Form des effektiven Potentials läßt sich leider keine selbstkonsistente Lösung finden. Zur Bestimmung der Ladungsverteilung wurde eine Monte-Carlo-Simulation verwendet. Dabei lässt sich auch der Einfluss der thermischen Energie auf die Ionenverteilung, zumindest qualitativ, erfassen. Die Abbildung 3.4 zeigt das Ergebnis der Simulation als Funktion der Anzahl der gespeicherten Ionen bei experimentellen Bedingungen. Der Fallenparameter z_0 wurde dabei mit $3,91$mm angenommen, was dem experimentellen Abschnitt 3.3.4 und dem berechneten Wert Abschnitt 2.3.2 entspricht. Für eine große Ladungsträgerdichte ergab sich eine elliptische Verteilung mit dem Hauptachsenverhältnis von $a/b = 3,5/1$. Für eine geringe Zahl gespeicherter Ionen berechnete sich das schon erwartete Verhältnis von $a/b = 2/1$. Im Zwischenbereich nähert es sich einander langsam an. Das Verhältnis aus den Hauptachsen bei gegebener Ionenzahl im Speicher und festen Falleneinstellungen ist eine Funktion der Temperatur. So lässt sich theoretisch die thermische Energie der Ionen einzig aus dem Hauptachsenverhältnis bestimmen.

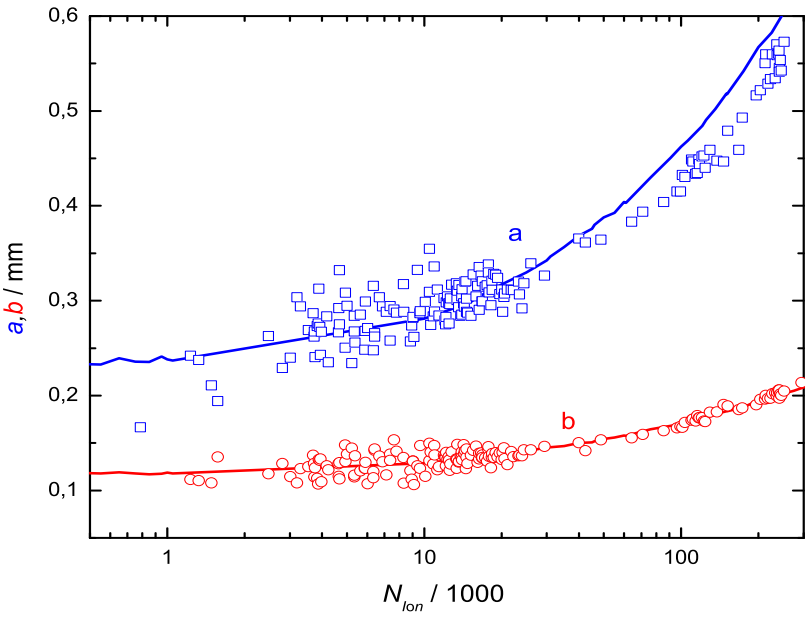

Abbildung 3.4: Simulation der geometrischen Verteilung der Ionenwolke und Vergleich mit gemessenen Daten. Dargestellt sind die geometrischen Parameter der Ionenverteilung a und b als Funktion von N_{Ion}. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis einer Monte-Carlo Simulation bei eine Ensembletemperatur von 350 K. Die Kurve weicht bei großem N_{Ion} etwas davon ab.

3.3 Die Bestimmung der Ladungsträgerdichte und die Einflüsse auf die Ionenverteilung

3.3.1 Die Ladungsträgerdichte im Ionenensemble

Aus der Ionenzahl und den geometrischen Parametern a und b der Ionenwolke lässt sich die Ladungsträgerdichte und damit das Raumladungspotential innerhalb des Ionenensembles bestimmen. Aus der Gleichung 3.5 kann direkt die maximale Ladungsträgerdichte im Zentrum der Wolke berechnet werden. Sie beträgt:

$$\rho_{\max} = N_{\mathrm{Ion}} \frac{2\sqrt{2}}{\pi^{\frac{3}{2}} a^2 b} \tag{3.11}$$

Die Abbildung 3.5 zeigt die Raumladungsdichte als Funktion der Zahl gespeicherter Ionen bei vier verschiedenen HF-Amplituden von $V_0 = 690$V bis $V_0 = 1370$V. Die Raumladungsdichte $\rho_{\max}$ wächst mit zunehmender Zahl

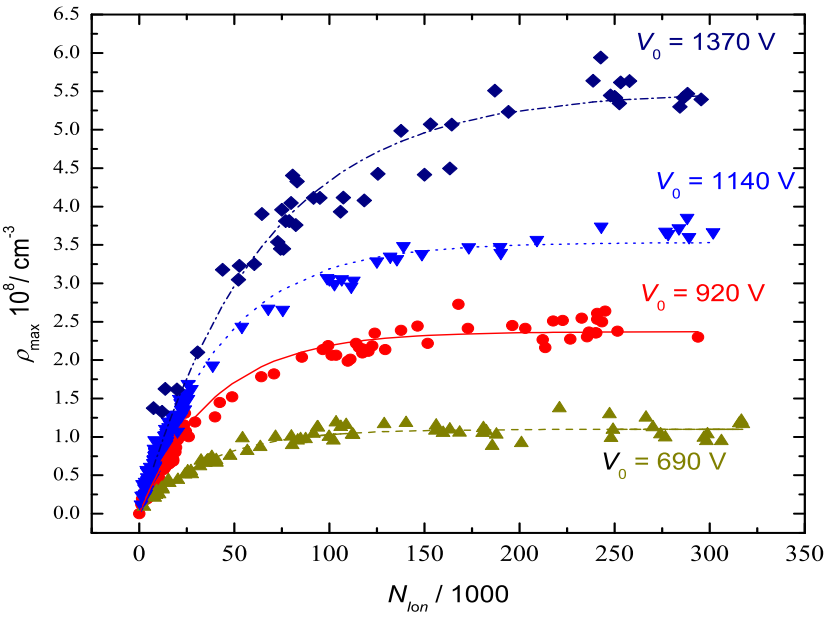

Abbildung 3.5: Die maximale Raumladungsdichte in Abhängigkeit der Ionenzahl. Das Diagramm zeigt den Verlauf der Raumladungsdichte im Zentrum der Ionenverteilung. Für eine große Zahl gespeicherter Ionen konvergiert die Dichte abhängig von der HF-Amplitude gegen unterschiedliche, zum effektiven Potential proportionale Werte. Die Zunahme der Raumladungsdichte beschreibt den Übergang zwischen thermisch- und COLOUMBdominierter Verteilung.

gespeicherter Ionen. Bei ca. 250000 Ionen erreicht sie ihr Maximum. $\rho_{\max}$ erhöht sich mit zunehmendem effektiven Potential und damit proportional zu V_0^2 (siehe Abbildung 3.6). Bei einer großen Zahl gespeicherter Ionen verläuft die Raumladungsdichte nahezu konstant mit weiter zunehmender N_{Ion}, abgesehen von einem kleinen Rückgang, bei HF-Amplituden unterhalb von $V_0 = 900$V. Der Anstieg der Raumladungsdichte bis hin zu $1 \cdot 10^5$ Ionen zeigt den Übergang von der kinetisch dominierten Form des Ionenensembles zur raumladungsdominierten Form. Die Ionenwolke ist bei einer kleinen Ionenzahl, aufgrund der kinetischen Energie der Ionen, größer als die Raumladungsgrenze vorgibt. Erst bei wachsender Anzahl von gespeicherten Ionen wird die Wolke durch die COULOMBabstoßung auseinandergedrückt, bis schließlich die Geometrie in Gänze von der COULOMBwechselwirkung bestimmt wird. Die Messungen sind konsistent mit den Überlegungen aus Abschnitt 3.2.3. Ab ca. $2,5 \cdot 10^5$ Ionen nimmt die Ladungsträgerdich-

te wieder ab. Das Potential des SRET weicht für große Abstände vom Fallenzentrum von dem idealen Verlauf, zu kleineren Werten hin, ab. Das rührt in erster Linie vom Schnitt durch die Ringelektrode bzw. der Bohrungen in den Deckelelektroden her. Dadurch nimmt das effektive Potential für große Ionenwolken ab, was zu einer kleineren erzielbaren Raumladungsdichte führt. Die Abbildung 3.6 zeigt die maximal erreichbare Raumladungs-

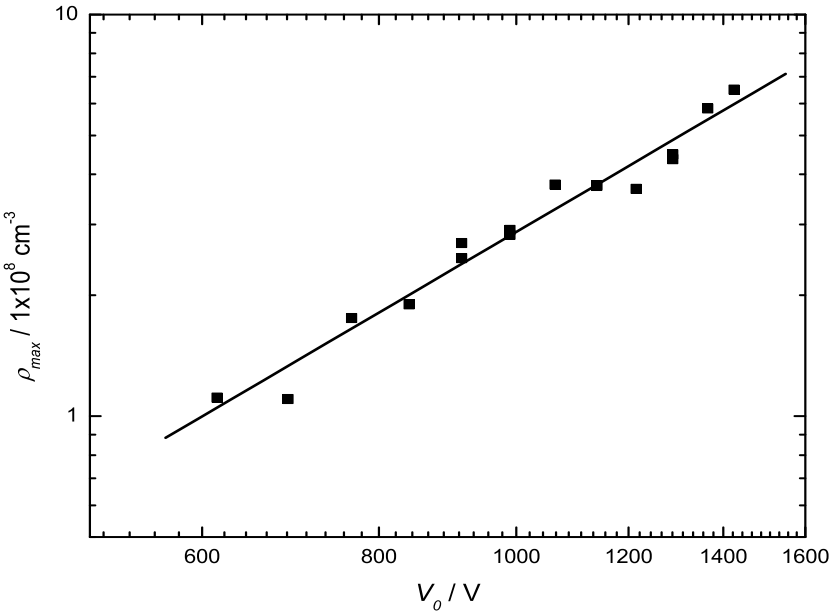

Abbildung 3.6: Das obere Limit der Raumladungsdichte. Die Darstellung zeigt in doppellogarithmischer Skalierung die maximal erreichte Raumladungsdichte im Zentrum der Ionenwolke als Funktion der HF-Amplitude V_0. $\rho_{\max}$ wurde aus dem Sättigungsverhalten der Ladungsträgerdichte im Grenzfall einer großen Zahl gespeicherter Ionen gewonnen. Die Gerade ist eine lineare Regression mit einem Anstieg von 2,1. Gemäß $V_{\text{eff}} \propto V_0^2$ steigt die maximale Ladungsträgerdichte linear mit der Höhe des effektiven Potentials.

dichte für verschiedene HF-Amplituden. Die maximale Raumladungsdichte nimmt gemäß $V_{\text{eff}} \propto V_0^2$ mit der HF-Amplitude zu. Eine weitere Erhöhung der Amplitude führt zu einer größeren Dichte von Ionen im Zentrum des Speichers und zu einem besseren Laserüberlapp. Die maximale erreichbare Dichte wird durch den Stabilitätsparameter η und Entladungen in der Falle begrenzt. So zeigte sich, dass bei der vorliegenden experimentellen Anordnung oberhalb von $V_0 = 1000\text{V}$ kein längerer stabiler Betrieb des Speichers

N_{Ion}	$\frac{\sigma_{\mathrm{b}}}{b}$	$\frac{\sigma_{\mathrm{a}}}{a}$	$\frac{\sigma_{N_{\mathrm{Ion}}}}{N_{\mathrm{Ion}}}$	
5000	0,11	0,09	0,85	1,6
20000	0,041	0,06	0,52	0,52
100000	0,034	0,021	0,11	0,12

Tabelle 3.1: Statistische Sicherheit der Ionenzahlbestimmung aus einmaliger Größenmessung

gewährleistet werden kann. Es kommt dann gelegentlich zu kleineren Entladungen in der SRET , was vor allem den optischen Nachweis der Ionen stört.

3.3.2 Die optische Bestimmung der Anzahl gespeicherter Ionen

Die Tabelle 3.1 zeigt eine Zusammenstellung der statistischen Sicherheit der Größenbestimmung der Ionenwolke aus einer einzelnen Messung mit jeweils fünf Sekunden Belichtungszeit. Bei einer geringen Anzahl von Ionen im Speicher, kann aus einer Einzelmessung nicht deren Anzahl bestimmt werden. Bei etwa $2 \cdot 10^4$ C_{60}^+ beträgt die Unsicherheit noch 50%. Ab ca. $5 \cdot 10^4$ Ionen kann mit einer Genauigkeit von 20% die Zahl der Ionen im Speicher aus der Einzelmessung erfasst werden. Da der statistische Messfehler mit der Wurzel der Zahl von Messungen abnimmt, benötigt man für eine statistische Sicherheit von 5% bei $5 \cdot 10^3$ gespeicherten Ionen etwa 300 Einzelmessungen, bei $1 \cdot 10^5$ weniger als zehn. Die Gesamtintensität der thermischen Emission bei einer gegebenen Laserleistung ist für die Bestimmung von N_{Ion} ein besseres Maß als die Auswertung der Durchmesser a und b. So kann mit einer Messzeit von 5s bei 10^4 gespeicherten Ionen N_{Ion} mit Hilfe der Gesamtabstrahlung bereits auf 12% bei $5 \cdot 10^5$ Ionen auf 4% genau bestimmt werden.

3.3.3 Die kinetische Temperatur gespeicherter C_{60}^+

Im Abschnitt 3.1.1 wurde erwähnt, dass durch die Extrapolation der Ionenwolkengeometrie für den Fall $N_{\mathrm{Ion}} \to 0$ die geometrische Ausdehnung ohne COULOMBwechselwirkung bestimmt werden kann. In diesem Fall ist im Wesentlichen die Größe der Verteilung von der kinetischen Energie der Ionen bestimmt. Mit dem in Gleichung 3.7 im Abschnitt 3.1.1 dargestellten Zusammenhang konnte die Translationstemperatur der Ionen als Funktion

der HF-Amplitude bestimmt werden. Die Abbildung 3.7 zeigt ein typisches Ergebnis. Da die Extrapolationen für beide Hauptachsen der Verteilung bestimmt wurden, sind die bestimmten Translationstemperaturen jeweils einzeln dargestellt. Die gemessenen Werte weichen ca. 150K voneinander ab, wobei die berechnete Temperatur in der symmetrischen Richtung des Speichers a die höhere ist. Ob dieser Unterschied zwischen den beiden Temperaturen durch einen systematischen Fehler bei der Extrapolation $N_{\mathrm{Ion}} \to 0$ entsteht, oder die Abweichung durch die Dynamik der Ionenwolke selbst bestimmt wird, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Temperaturunterschiede zwischen den verschiedenen Achsen werden aber schon in der Literatur erwähnt [Ved91]. Daraus folgt, dass es sich hierbei tatsächlich um einen dynamischen Effekt der Ionenverteilung handelt. Die ermittelte mittlere Temperatur (arithmetisches Mittel aus a und b) ist mit $300 \ldots 400$K etwas höher als die Puffergastemperatur mit $T = 300$K. Die Ursache des

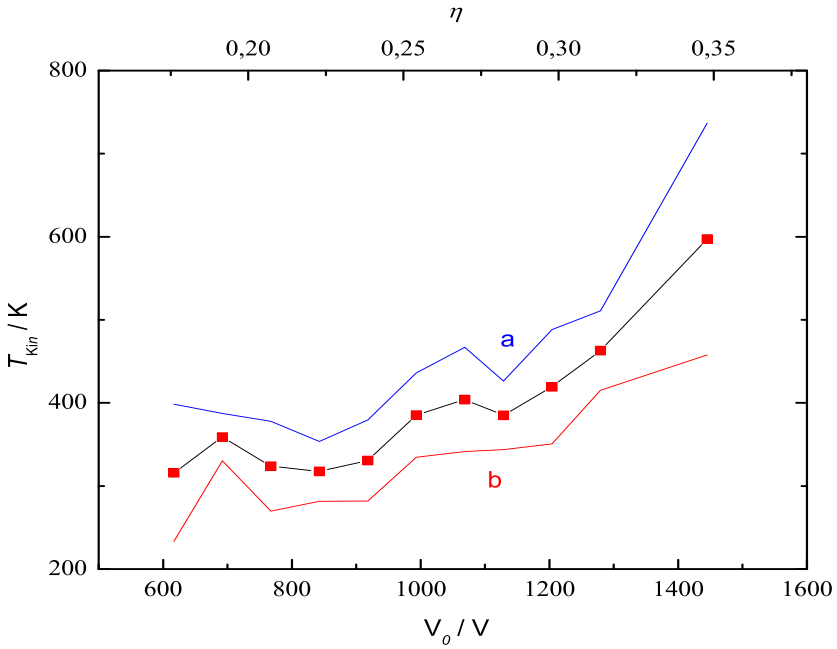

Abbildung 3.7: Die Translationstemperatur steigt ab einer HF-Amplitude von etwa 1200V ($\eta = 0,3$) an, was einer effektiven Heizung der Ionen durch das HF-Feld entspricht. Die Temperaturen wurden jeweils durch die Wolkendurchmesser a (blaue Linie) und b (rote Linie) bestimmt. Die Punkte sind das arithmetische Mittel aus beiden Temperaturbestimmungen. Die Temperatur aus a ist systematisch ca. 150K höher als aus b.

Unterschieds ist ein Energieübertrag aus dem HF-Feld. Im Fall des Quadrupolspeichers existiert kein nahezu feldfreier Raum und die Ionen werden durch die Mikrobewegung etwas geheizt. Der Einfluss der HF-Heizung wird in Abbildung 3.7 deutlich. Dort wird eine Messung zum funktionalen Verlauf der Translationstemperatur als Funktion der HF-Amplitude präsentiert. Ab einer Amplitude $V_0 = 1200\text{V}$ steigt die kinetische Temperatur der Ionen signifikant an. Es wird Energie vom HF-Feld auf die Ionen übertragen. Der Stabilitätsparameter η hat bei dieser Amplitude einen Wert von $0,3$, was als Grenze für eine gute adiabatische Näherung angesehen wird [Ger92]. Das Aufheizen der Ionen durch das HF-Feld wird durch die Puffergasreibung gedämpft. Ein höherer Puffergasdruck führt zu einer geringeren translatorischen Temperatur der Ionen im Speicher. So ist es möglich, das Ionenensemble durch Erhöhung des Puffergasdruckes weiter zu komprimieren. Deutlich wird dieser Zusammenhang in der Abbildung 3.8, in der die gemessenen Translationstemperaturen als Funktion des Puffergasdrucks für zwei verschiedene HF-Amplituden dargestellt sind. Die Translationstemperatur wurde hier ebenso wie in Abbildung 3.7 aus der Extrapolation der Halbachsen der Ionenverteilung für kleine N_{Ion} bestimmt. Bei einer HF-Amplitude von $V_0 = 920\text{V}$ ist die Temperatur zwischen $p = 1 \cdot 10^{-4} \ldots 1 \cdot 10^{-5}\text{mbar}$ konstant mit ca. $T_{\text{kin}} = 400\text{K}$ und steigt dann bis auf $T_{\text{kin}} = 550\text{K}$ bei $p = 1 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ an. Für die größeren HF-Amplituden ist der Anstieg deutlich größer. So erhöht sich die Temperatur von $p = 1 \cdot 10^{-4} \ldots 1 \cdot 10^{-5}\text{mbar}$ um $T_{\text{kin}} = 300\text{K}$ und erreicht bei $p = 2 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$ fast $T_{\text{kin}} = 700\text{K}$. Zwar kann man mit einer höheren HF-Amplitude die Ionenwolke stärker komprimieren und damit einen besseren Laserüberlapp erreichen, jedoch muss dann beachtet werden, dass die Größe der Ionenwolke unter diesen Umständen erheblich vom Puffergasdruck abhängig ist. Eine höhere HF-Amplitude verursacht aber auch einen erheblichen Anstieg der Wahrscheinlichkeit für elektrische Durchschläge innerhalb der SRET , was durch den notwendigerweise größeren Puffergasdruck zusätzlich verstärkt wird. Daher wurde im Experiment zumeist bei einer Amplitude von $V_0 = 920\text{V}$ gearbeitet. Dieses bot den besten Kompromiss zwischen HF-Heizung, Kompression der Ionenwolke und Entladungen innerhalb des Speichers.

3.3.4 Die optische Bestimmung des Fallenparameters z_0

Wie in 2.3.2 beschrieben wurde der Fallenparameter z_0 mit dem Simulationsprogramm SIMION3d 7.0 mit $z_0 = 3,91\text{mm}$ bestimmt. Bei der Simulation wurden keine konstruktionstechnischen Varianzen oder Oberflächen-

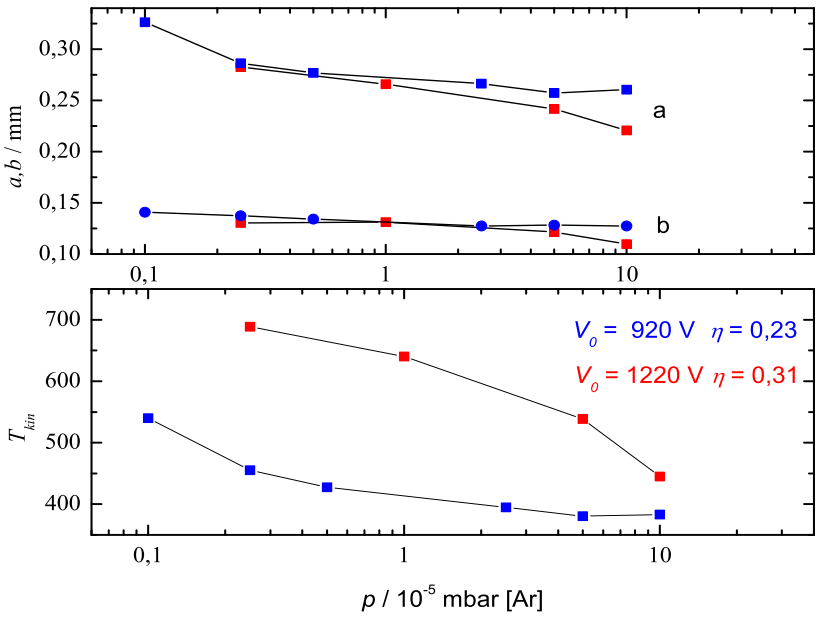

Abbildung 3.8: Die Darstellung zeigt die gemittelte Translationstemperatur gespeicherter C_{60}^+ als Funktion des Puffergasdrucks bei zwei unterschiedlichen HF-Amplituden. Die Stöße mit dem Puffergas wirken der HF-Heizung entgegen. Der Effekt ist bei der höheren HF-Amplitude stärker ausgeprägt, da der Stabiltätsparameter größer als 0,3 ist und somit der Energieübertrag aus dem HF-Feld signifikant wird.

effekte auf den Elektroden berücksichtigt. So können dünne Oxidschichten an der Oberfläche der Falle wie auch Bedeckungen durch C_{60}, die im Laufe des Betriebs auftreten, zu kleinen Störungen des Potentialverlaufs führen. Die Elektrodenoberflächen sind unter diesen Umständen keine Äquipotentialflächen mehr und die tatsächlichen Fallenparameter weichen dann von den theoretischen ab. Um z_0 experimentell zu bestimmen wurde eine Gleichspannungsdifferenz $U_{\mathrm{D1-D2}}$ zwischen den zwei Deckelelektroden der SRET angelegt. Aus Abschnitt 2.3.2 ist die Feldstärke $E = U_{\mathrm{D1-D2}} \cdot 0,13 \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{mm\ V}}$ im Zentrum der Falle bekannt. Das Gesamtpotential ergibt sich dann durch Addition des effektiven Potentials V_{eff} mit dem elektrostatischen Potentials V_{stat}:

$$V_{Ges} = V_{\mathrm{eff}} + V_{\mathrm{stat}} \tag{3.12}$$

Da die Verschiebung nur eindimensional in z-Richtung erfolgte, ergibt sich für das Gesamtpotential:

$$V_{\text{ges}} = \frac{q^2 V_0^2 z^2}{m z_0^4 \Omega^2} + zqU_{\text{D1-D2}} \cdot 0,13 \frac{\text{V}}{\text{mm V}} \tag{3.13}$$

mit der Spannungsdifferenz zwischen den Deckelelektroden $U_{\text{D1-D2}}$. Da die Feldstärke ebenso mit dem Simulationsprogramm berechnet wurde, musste dieser noch auf den tatsächlichen Wert skaliert werden. Dazu wird angenommen, dass sich die Feldstärke E linear mit dem Fallenparameter z_0 gemäss $E_{\text{Korr}} = E \cdot \frac{\acute{z_0}}{z_0}$ verschiebt. $\acute{z_0}$ bezeichnet dabei den berechneten Wert für z_0. Die Feldstärke entspricht in erster Näherung dem eines Kondensators mit dem Plattenabstand $2z_0$ und die obige Skalierung einer kleinen Verschiebung des Plattenabstandes.

Das Minimum des Gesamtpotentials verschiebt sich gegenüber dem Minimum des effektiven Potentials. Damit wird die Position der Ionenwolke linear mit der Spannungsdifferenz $U_{\text{D1-D2}}$ verändert. Aus der Positionsbestimmung der Ionenverteilung konnte der experimentelle Fallenparameter z_0 bestimmt werden, da sonst alle weitern Größen aus Gleichung 3.14 direkt messbar waren. Durch Ableiten des Gesamtpotentials und Null setzen erhält man den Ausdruck für z_0:

$$z_0 = \left(\frac{2V_0^2 q}{m\Omega^2 \cdot 0,13 \frac{\text{V}}{\text{mm V}}} \frac{z}{U_{\text{D1-D2}}} \frac{1}{\acute{z_0}} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{3.14}$$

z ist hierbei die Position der Ionenwolke bei gegebener Spannung $U_{\text{D1-D2}}$. Misst man nun die Position z der Wolke als Funktion von $U_{\text{D1-D2}}$ lässt sich daraus z_0 bestimmen. Die Abbildung 3.9 zeigt die Messung der differenzspannungsabhängigen Verschiebung der Ionenwolke für verschiedene HF-Amplituden. Der Verlauf ist annähernd linear. Durch lineare Regression ließ sich $z/U_{\text{D1-D2}}$ bestimmen und damit der experimentelle Fallenparameter z_0. In der Abbildung 3.10 ist der Fallenparameter als Funktion der HF-Amplitude dargestellt. Die Messungen mit kleinerer HF-Amplituden sind mit einem größeren Fehler behaftet, da die Ionenverteilung breiter und die Intensität der thermischen Emission, durch den kleineren Überlapp zwischen Laser und Verteilung, geringer war. Weiterhin ist ein kleiner systematischer Abfall von z_0 für ein wachsendes effektives Potential zu erkennen. Da das mittlere elektrostatische Feld für größere Ionenwolken, aufgrund der Abweichung des realen Fallenpotentials von dem eines idealen Quadrupols, kleiner ist, weicht der gemessene Wert für kleine V_0 nach unten hin ab. Für z_0 wird aus diesen Grund in dieser Arbeit der Wert $z_0 = 3,91\text{mm}$ verwendet, der

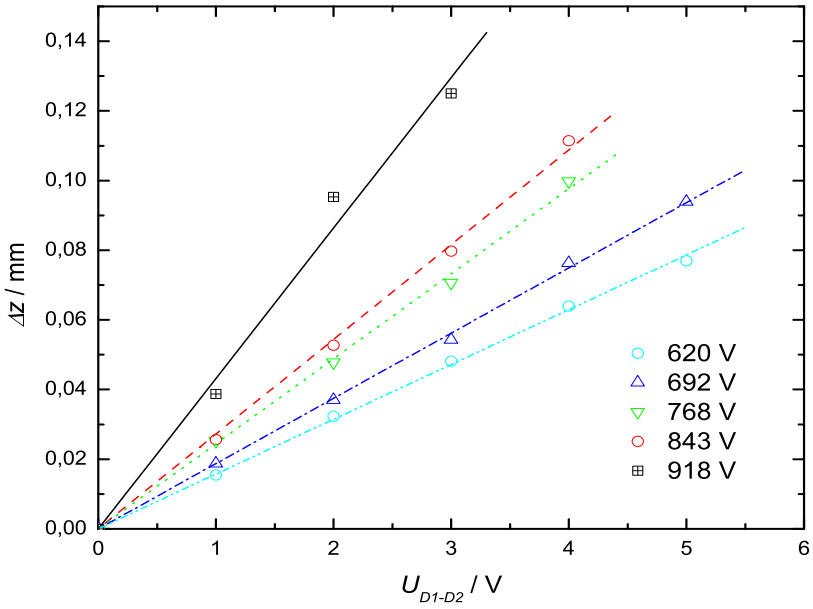

Abbildung 3.9: Die gezielte Positionierung der Ionenverteilung im Speicher. Die Position der Ionenwolke lässt sich mit einer Genauigkeit besser als 100nm mit einer Gleichspannungskompontente $U_{\mathrm{D1-D2}}$zwischen den Deckelelektroden variieren. Der Grad der Verschiebung pro Volt Potentialdifferenz ist eine Funktion des effektiven Potentials und damit bei gegebener Amplitude V_0 eine Funktion des Fallenparameters z_0.

sich aus der Berechnung des elektrostatischen Potentials des Speichers aus Abschnitt 2.3.2 ergab. Einerseits stellt der experimentell gemessene Wert für z_0 eine hervorragende Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert dar, anderseits dient dies auch der Überprüfung des optischen Nachweises hinsichtlich der Abbildungseigenschaften, wie z.B. dessen Vergrößerung. Neben der Möglichkeit der Charakterisierung der Falle bietet die Verschiebung der Ionenwolke auch Wege, den Laserüberlapp geschickt zu variieren bzw. zu optimieren. Die Genauigkeit, mit der die Ionenwolke bewegt werden kann, ist deutlich besser als 100nm. Solche Verschiebungen in Quadrupolspeichern geladener, im Vergleich zu C_{60}^+ sehr viel schwererer Partikel werden insbesondere zur Massenbestimmung nach dem Prinzip der elektrostatischen Waage verwendet.

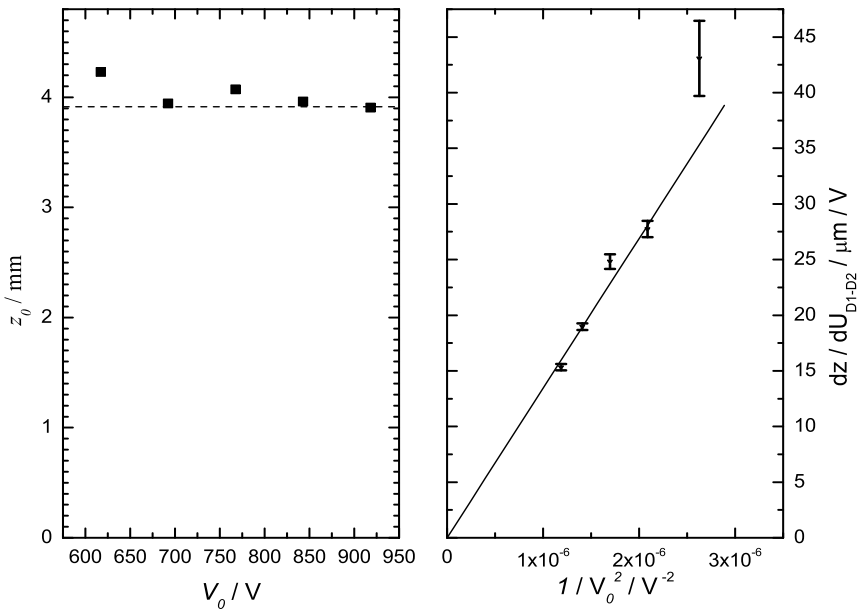

Abbildung 3.10: Der gemessene Fallenparameter z_0. Die differenzspannungsabhängige Verschiebung hängt übereinstimmend mit den theoretischen Überlegungen linear von $\frac{1}{V_0^2}$ ab (rechte Abbildung). Nur die Werte bei kleinen HF-Amplituden zeigen deutliche Abweichungen, einerseits durch die Störung des Fallenpotentials im äußeren Bereich, andererseits durch Bestimmungsfehler der Wolkenposition aufgrund der breiteren Verteilung. Das linke Diagramm zeigt die berechneten Fallenparameter z_0 als Funktion der HF-Amplitude. Die gemessenen Werte von z_0 stimmen nahezu mit der Simulationsrechnung überein (waagerechte Linie).

3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Möglichkeit der direkten Abbildung der Ionenwolke und die damit verbundene Vermessung ihrer Größe und Position erlaubte konkrete Aussagen zum Laserüberlapp und den Fallenparametern zu treffen. Durch die Messung der Ausdehnung der Ionenwolke als Funktion von N_{Ion} konnte die kinetische Temperatur von C_{60}^+ im Grenzfall einer rein thermischen Verteilung ermittelt werden. Der Einfluss der Raumladung konnte ebenso sehr genau untersucht werden.

Die Übereinstimmung der gemessen Größe mit einer einfachen Monte-Carlo-Simulation in Abhängigkeit der Zahl gespeicherter Ionen unterstreicht

die korrekte Messung von N_{Ion}. So dient der Vergleich des gemessenen Einflusses der Raumladung mit dem simulierten der Einschätzung der Genauigkeit der Bestimmung der Zahl gespeicherter C_{60}^+.

Diese Aussage ist essentiell für die Messung der Temperatur des Ionenensembles. Die Übereinstimmung des experimentell bestimmten Fallenparameters mit dem theoretischen liefert eine Überprüfung der Größenmessung und damit der Prüfung des optischen Abbildungsmaßstabs. Die Messung der Größe der Wolke und die Intensität der thermischen Emission bei konstanter Laserleistung erlaubt die optische Bestimmung der Zahl der gespeicherten Ionen. Dabei zeigte sich, dass die Absolutintensität für eine Einzelmessung von N_{Ion} das bessere Maß ist. Die Größenabhängigkeit der Ionenwolke kann aber immer als Kalibrierungsmaß dienen, da sie unabhängig von der eingestrahlten Laserleistung ist. Mit der optischen Beobachtung der Ionenverteilung konnte die kinetische Heizung der Ionen im HF-Feld beobachtet werden. Messungen bei unterschiedlichen Stabilitätsparametern zeigten, dass die Heizung der Ionen durch das HF-Feld erst ab $\eta = 0,3$ signifikant wird. Daneben konnte die Kühlung der translatorischen Freiheitsgrade durch das Puffergas als Funktion des Drucks bestimmt werden. Sicher ist, dass sich die Ionenverteilung rein mit dem effektiven Potential beschreiben lässt. In wie weit die Mikrobewegung der Ionen Einfluss auf die tatsächliche kinetische Temperatur der Ionen hat, kann dabei leider nicht bewertet werden. Hierzu ist die Messung der Dopplerprofile einzelner, diskreter optischer Übergänge in atomaren Ionen die bessere Methode. Ein besonders wichtiger Punkt ist, dass die in die Ionenwolke eingebrachte Heizleistung im Wesentlichen durch die Größe der Ionenwolke selbst bestimmt wird. Die effektive Leistungsdichte ist unter den momentanen experimentellen Randbedingungen nahezu unabhängig von der Breite der Lasertaille im Fallenzentrum. Die Durchmesser a und b der Verteilung sind direkt messbar. Man vermeidet damit, die experimentell aufwendiger durchzuführende direkte Messung der Leistungsdichte im Fokusbereich des Heizlasers. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass dieser Zusammenhang nur dann Gültigkeit besitzt, wenn die Fokusgröße und die Breite der Ionenwolke in einen nicht zu extremen Verhältnis zueinander stehen. So muss garantiert bleiben, das die mittlere Frequenz der Ionenbewegung durch den Laserstrahl in der gleichen Größenordnung ist, wie die mittlere Photonenrate der thermischen Emission. Für sehr kleine Laserfoki, wie sie z.B. bei sehr viel kürzeren Anregungswellenlängen auftreten können, führt dies zur Überhitzung von Ionen und damit zu einer sehr breiten Energieverteilung (siehe Abschnitt 5.4.1).

Kapitel 4

Thermische Emission und Temperaturbestimmung

4.1 Optische Eigenschaften von C_{60} und dessen Ionen

C_{60} besitzt eine isochodrale Symmetrie und gehört zur Punktgruppe mit fünffacher Achse. C_{60} hat lediglich 46 verschiedene Schwingungsfrequenzen und nur vier infrarotaktive Moden [Var96]. Weiterhin besitzt es 10 RAMANaktive Moden. Die geringe Zahl der aktiven Übergänge und der unterschiedlichen Schwingungsmoden geht auf die hohe Symmetrie des Moleküls zurück. Es gibt eine Reihe von theoretischen Arbeiten zur Berechnung der Schwingungsmoden des C_{60}-Moleküls. Bereits 1988 wurden die Normalmoden mit MNDO (engl. Modified Neglect of Differential Overlap) berechnet [Sta88]. Die MNDO/PM3 Methode wurde von [Ste91] verwendet. Mit numerischer LDFT (engl. Local Density Functional Theorem) wurden die Moden von [Wan93] später von [Dix95] bestimmt.

Für die vier aktiven Infrarotübergänge gibt es eine Reihe von Messungen in der Gasphase, sowohl in Absorption als auch in Emission. So wird über das Absorptions- und das Emissionsspektrum von gasförmigen C_{60} im Temperaturbereich von 500 bis 900°C in [Fru91] berichtet. Neben den direkten Messungen wurde auch die Methode der resonanten infraroten Multiphotonenionisation (engl. Infrared Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) [Hel97] zur Bestimmung des Absorptionsspektrums verwendet. Dabei erreichte man eine deutlich bessere Auflösung und Empfindlichkeit. Die Vi-

[Bet90]	[Fru91]	[Nem94]
527	527,1	531,2
577	570,3	574,4
1183	1169,0	1190,8
1428	1406,9	1435,5

Tabelle 4.1: Aktive Infrarotübergänge von C_{60}

brationstemperatur bei dieser Methode wird mit $T = 100$K angegeben. Zusätzlich zur Spektroskopie in der Gasphase gibt es noch eine Reihe von Messungen in fester Phase und auf Substraten. So wird über die IR- bzw. RAMANübergänge in [Bet90] berichtet, die aus Spektren an dünnen Schichten von C_{60} bei einer Temperatur von $T = 1,7$K gemessen wurden. Leider lagen noch keine veröffentlichten Werte der IR-Übergänge von C_{60}^+ vor. Das fehlende Valenzelektron sollte aber nur einen sehr geringen Einfluss auf das Vibrationsspektrum von C_{60}^+ haben [Ful93]. Neben dem vibratorischen ist das elektronische Spektrum von C_{60} und dessen Ionen deutlich komplexer. Der Grundzustand von C_{60} ist ein geschlossener Schalen-Zustand der Form ^1A_g [Cha91] [Neg88]. Die HOMO's (engl. für highest occupied molecular orbitals; höchste besetzte molekulare Orbitale) sind $6h_u$-Orbitale und die LUMO's (engl. für lowest unoccupied molecular orbitals; tiefste unbesetzte molekulare Orbitale) sind $7t_{1u}$-Orbitale [Cha91]. C_{60}^+ besitzt einen ^2H_u Grundzustand. Es gibt eine große Zahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten zum elektronischen Spektrum von C_{60}, aber nur wenig Daten zu C_{60}^+. Hochaufgelöste Gasphasenabsorptionsspektren von C_{60} werden in [Hau91] und [Han97] präsentiert. Beide Messungen wurden mit einem gekühlten Molekularstrahl bei Verwendung der resonanten Zwei-Photonen Ionisationsspektroskopie (engl. Resonant two-photon ionisation spectroscopy; kurz: R2PI) durchgeführt. In [Hau91] wird dabei der Spektralbereich zwischen 375 . . . 415nm bzw. 595 . . . 635nm präsentiert, in [Han97] der zwischen 450 . . . 630nm. Neben den Gasphasenspektren gibt es noch eine Reihe von Veröffentlichungen zu Messungen in Argon bzw. Neonmatrizen [Gas92] und [Ful93] und Absorptionsspektren in Heliumtropfen [Clo97]. In [Gas92][Ful93] wurden neben den Versuchen an C_{60} auch Absorptionslinien von C_{60}^+ bzw. C_{60}^- bestimmt und zugeordnet. Neben dem Vorteil der geringen Vibrationstemperatur der C_{60}-Moleküle und Ionen in Edelgasmatrizen und der damit verbundenen schmalen spektralen Breite der elektronischen Übergänge, haben diese Messungen jedoch den entscheidenden Nachteil, dass die Lage der Absorptionslinien, relativ zur Gasphase, durch

die chemische Umgebung verschoben werden. In [Lea92] werden Absorptionsspektren zwischen $190 \ldots 700$nm bei $T = 300$K in n-Hexan Lösung und bei $T = 77$K in n-hexan und in 3-methylpentan Lösungen gezeigt, wobei 40 Vibrationsbänder beobachtet wurden. Neben den Absorptionsspektren von C_{60} bieten hochaufgelöste Messungen des Anregungs-, Fluoreszenz- und Phosphoreszensspektrums von C_{60} die Möglichkeit, eine Zuordnung der gemessenen Übergänge zu treffen. So werden in [Cat93] sowohl Anregungs- als auch Fluoreszenzspektren von C_{60} in Cyclohexan-Lösung (CyH) bei Raumtemperatur bzw. in Methylcyclohexan (MeCy) bei $T = 77$K präsentiert. In [Heu95] wird über Fluoreszenzmessungen von C_{60} bei $T = 1,7$K in Kohlenwasserstoffglas berichtet, in [Hun96] werden Messungen zur laserinduzierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz in einer Neonmatrix bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen vorgestellt. In [Sas97] wird von hochaufgelösten Fluoreszenzspektren berichtet. Dabei wird der Einfluss der Anregungswellenlänge und der Einfluss der Wahl der Matrix diskutiert. Theoretische Zuordnungen und Interpretationen gemessener Spektren sind in [Neg96] bzw. [Sas97] zu finden. Von besonderem Interesse ist die Absorption im ultravioletten Bereich des Spektrums. In [Ber99] wird eine Zusammenfassung der Photoabsorption und der absoluter Wirkungsquerschnitte präsentiert. In der Gasphase liegen im Bereich zwischen $200 \ldots 400$nm die drei stärksten Maxima bei 328, 229 und 207nm [Gon96]. Die Übergänge sind dipolerlaubt und haben die Form ${}^1T_{1u} \ldots {}^9T_{1u} - 1^1A_g$. Die intensivsten Bänder sind ${}^3T_{1u}, {}^6T_{1u}, {}^8T_{1u} - 1^1A_g$. Berechnungen zur Oszillatorstärke werden u.a. in [Lea92] präsentiert. Das Maximum der Photoabsorption liegt etwa zwischen $21,5$eV [Her92] und $22,0$eV [Kel92]. Der absolute Querschnitt im Bereich des Maximums beträgt etwa 1300Mb [Ber99].

4.1.1 Modell der thermischen Emission des C_{60}^+

Neben der molekularen Betrachtung eines C_{60} und den damit verbundenen diskreten Energiezuständen und Übergängen dazwischen kann man C_{60} auch festkörperartig beschreiben. Das Korrespondenzprinzip fordert ohnehin bei großen Energien bzw. einer großen Zahl von möglichen Zuständen eine Konvergenz hin zum klassischen Festkörper. Dieser Schritt lässt sich im Fall der Fullerene relativ leicht begründen. Bei einer inneren Energie von $18,3$eV beträgt die Zustandsdichte bereits $N(E) = 2,6 \cdot 10^{98}/\mathrm{cm}^{-1}$ [Yoo91]. Es kann also von einem Kontinuum an möglichen Zuständen gesprochen werden. Jeder heiße Körper sendet elektromagnetische Strahlung entsprechend seiner Temperatur aus. Die spektrale Leistung wird mit dem

PLANCK'schen Strahlungsgesetz beschrieben. Nimmt man für C_{60} das geometrisches Modell einer Kugel mit dem Radius r an, so ergibt sich die abgestrahlte Leistung pro Wellenlängenintervall zu:

$$\frac{dP_{\mathrm{rad}}}{d\lambda} = \frac{2\pi hc_0^2}{\lambda^5} \cdot \frac{4\pi r^2}{\exp\left(\frac{hc_0}{k_{\mathrm{B}}\lambda T}\right) - 1}. \tag{4.1}$$

Integriert über den gesamten Wellenlängenbereich erhält man das bekannte Gesetzt von STEFAN und BOLTZMANN für eine Kugel mit dem Radius r und der Temperatur T:

$$P_{\mathrm{rad}} = \sigma_0 4\pi r^2 T^4. \tag{4.2}$$

Die zwei obigen Zusammenhänge sind jedoch nur dann gültig, wenn es sich bei dem Körper um einen idealen schwarzen Strahler handelt. Diese Bedingung ist in der Natur nur äußerst selten erfüllt. So stellt z.B. die kosmische Hintergrundstrahlung ein nahezu perfektes Schwarzkörperspektrum dar. Im Allgemeinen lässt sich das thermische Spektrum von Körpern mit der Einführung einer temperatur- und wellenlängenabhängigen Emissivität $\epsilon(\lambda, T)$ darstellen. $\epsilon(\lambda, T)$ gibt dabei das Verhältnis an, wie intensiv ein Körper bei einer bestimmten Wellenlänge und Temperatur, im Vergleich zum schwarzen Körper, strahlt. Nach dem KIRCHHOFF'schen Gesetz ist die Emission gleich der Absorption. Das ist eine wichtige Grundvoraussetzung, denn sie erlaubt, aus den Absorptionseigenschaften die Emissivität bzw. das thermische Spektrum zu bestimmen. Setzt man die Emissivität in Gleichung 4.1 ein, so ergibt sich die abgestrahlte Leistung pro Wellenlängenintervall für ein C_{60} Molekül zu:

$$\frac{dP_{\mathrm{rad}}}{d\lambda} = \epsilon(\lambda, T)\frac{2\pi hc_0^2}{\lambda^5} \cdot \frac{4\pi r^2}{\exp\left(\frac{hc_0}{k_{\mathrm{B}}\lambda T}\right) - 1} \tag{4.3}$$

4.1.2 Die wellenlängenabhängige Emissivität von C_{60}^+

Zur Bestimmung von $\epsilon(\lambda, T)$ wurde auf ein Modell aus [And01] zurückgegriffen. Für die Annahme sehr kleiner Partikel, klein heißt hierbei, dass die Partikelgröße sehr viel geringer ist als die Wellenlänge des emittierten Lichts, kann für den Absorptionsquerschnitt $\alpha(\omega)$ geschrieben werden:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{\epsilon_0 c} \cdot \Im(\alpha_1(\omega)). \tag{4.4}$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz und $\alpha_1(\omega)$ die elektrische Dipolpolarisierbarkeit [Luc95]. Um die Polarisierbarkeit zu berechnen, nimmt man für C_{60}

folgendes einfaches Modell an: Man stellt sich das Molekül als Kugelschale vor, deren Material aus einem isotropen elektrisch leitfähigen Kontinuum besteht. Die Polarisierbarkeit kann dann folgendermaßen geschrieben werden [Boh83]:

$$\alpha_1(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{(1-\rho)(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{(2\epsilon+1)(\epsilon+2) - 2\rho(\epsilon-1)^2}. \tag{4.5}$$

Darin ist der Parameter $\rho = (r/R)^3$, wobei R der äußere und r der innere Kugelradius ist. ϵ bezeichnet die dielektrische Funktion und ist mit $\epsilon = \epsilon(\omega)$ eine Funktion der Frequenz. Der quadratische Nenner führt zu zwei Polstellen $\epsilon_\pm$, aus denen sich die zwei Eigenfrequenzen $\epsilon(\Omega_\pm) = \epsilon_\pm$ des Plasmons bestimmen lassen. Die Eigenfrequenzen sind in der Abbildung 4.1 skizziert.

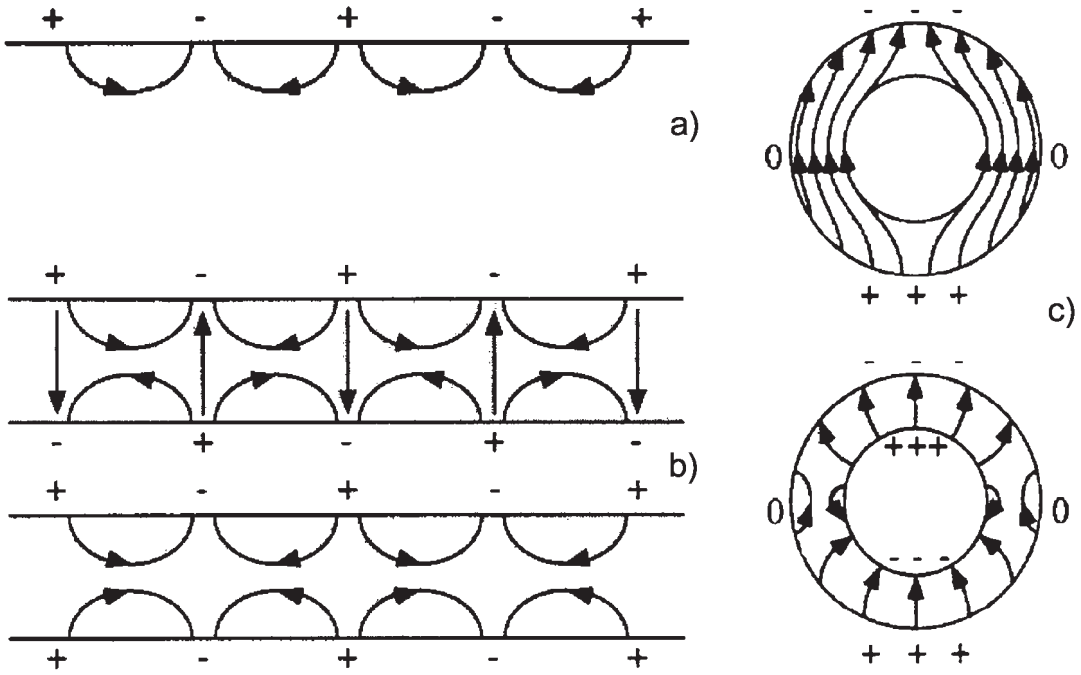

Abbildung 4.1: Darstellung der Eigenmoden des elektrischen Felds des Plasmons von C_{60}. Die Darstellung ist aus [Luc95] [Lam92] entnommen und zeigt den Übergang vom RICHIES Oberflächenplasmon a) zu Eigenmoden einer dünnen Schicht b) bis hin zu zwei bestimmten Moden einer Kugelschale (tangential und radial) c).

Die dielektrische Funktion wird durch eine Summe von LORENZ-Funktionen

angenähert [Luc95]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_{\mathrm{j}} \frac{\omega_{\mathrm{pj}}^2}{\omega_{\mathrm{j}}^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\omega\gamma_{\mathrm{j}}}, \tag{4.6}$$

mit den Eigenfrequenzen ω_{j} und den Dämpfungskonstanten γ_{j}. Die Werte für ω_{j} und γ_{j} entstammen Messungen von anisotropem Graphit. Es wird in [Luc95] darauf hingewiesen, dass, je nach der Art der Messung und den untersuchten graphitischen Strukturen, die Werte für ω_j und γ_j voneinander abweichen können. Fasst man die Gleichungen 4.4 bis 4.6 zusammen, so kann daraus der Absorptionsquerschnitt berechnet werden. Abbildung 4.2 stellt das Ergebnis als Funktion der Photonenenergie im Bereich bis 30eV dar. Er stimmt erstaunlich gut mit den gemessen Gasphasendaten für C_{60} [Ber99] überein, kann jedoch die Resonanzen im niederenergetischem Bereich $E < 10$eV nur ungenau approximieren. Für die experimentell ver-

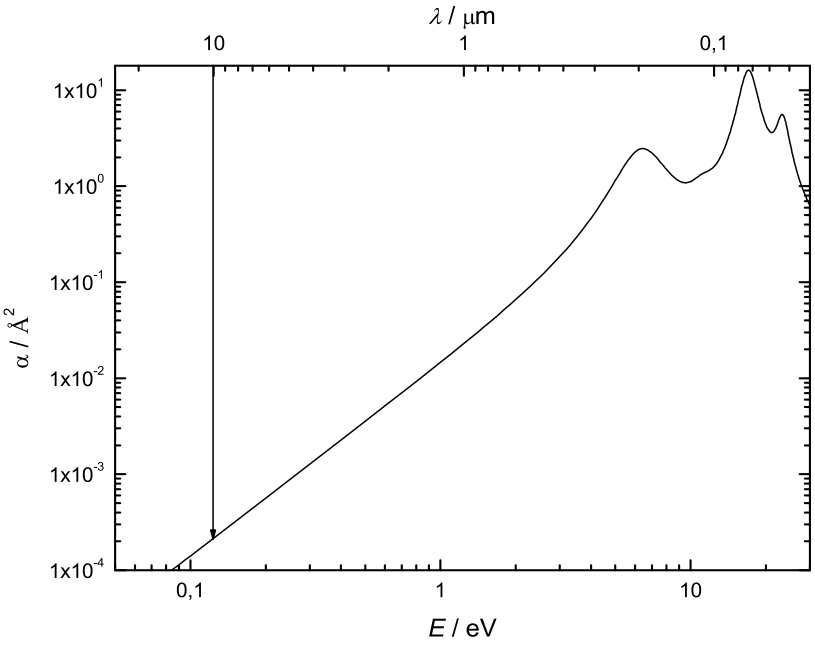

Abbildung 4.2: Wellenlängenabhängiger Absorptionsquerschnitt von C_{60}. Die Darstellung zeigt den berechneten Absorptionsquerschnitt von C_{60} als Funktion der Energie der Wellenlänge des Lichts. Das Modell und die Werte wurden aus [LUC95] übernommen. Der Pfeil markiert die Wellenlänge des CO_2-Lasers. Die Anregung von C_{60} erfolgt somit weitab von elektronischen Resonanzen.

wendeten Anregungswellenlänge von $\lambda \approx 10,6\mu$m berechnet sich ein Absorptionsquerschnitt von $\alpha(\lambda) = 2 \cdot 10^{-24}\text{m}^2$. Ein vereinfachter Ausdruck des Absorptionsquerschnitts wird in [And00b] angegeben. Für die im Verhältnis zu den Resonanzen der plasmonischen Anregung kleinen Photonenenergien, findet man dort den einfachen Ausdruck

$$a(\omega) \simeq 12\gamma \frac{r_1}{c} \frac{\omega^2}{\omega_0^2}. \tag{4.7}$$

zur Beschreibung der Absorptionsfähigkeit. Die verwendeten Parameter sind dabei $\omega_0\hbar = 34\text{eV}$ für die Resonanzfrequenz, die Dämpfungskonstante $\gamma\hbar = 15\text{eV}$ und $r_1 = 4,1\mathring{A}$ für den Radius des C_{60}. Die Werte folgen aus der Anpassung der σ-Resonanz von C_{60}. Umgeformt als Funktion der Wellenlänge λ ergibt sich die Absorptionsfähigkeit zu:

$$a(\lambda) \simeq 12\gamma \frac{r_1}{c} \frac{(2\pi)^2}{\omega_0^2 \lambda^2} \tag{4.8}$$

Bei der Anregungswellenlänge von $\lambda = 10,6\mu$m errechnet sich daraus, unter Zuhilfenahme des geometrischen Querschnitts eines C_{60}-Moleküls $A = \pi r_1^2$, der Absorptionsquerschnitt gemäß folgender Gleichung

$$\alpha(\lambda) = a(\lambda)\pi r_1^2 \tag{4.9}$$

zu $\alpha(\lambda) = 2,3 \cdot 10^{-24}\text{m}^2$. Der $\alpha(\lambda)$ und die damit verknüpfte Emissivität $\epsilon(\lambda)$ aus den beiden Quellen [And01] und [Luc95] unterscheidet sich nur wenig. Aufgrund der mathematisch einfacheren Form und der experimentellen Überprüfung der Emissivität aus [And01], wird dieser Ausdruck für die weiteren Betrachtungen verwendet. Die Näherung von $\epsilon(\lambda)$ gilt nur für den niederenergetischen Bereich des Spektrums, d.h. unterhalb von etwa 2eV, in dem keine weiteren Resonanzen zu erwarten sind. Zudem ist die Dämpfungskonstante γ temperaturabhängig, was vor allem bei sehr niedrigen Temperaturen zu Problemen im Modell der thermischen Emission führen kann.

Es gibt eine Reihe von Veröffentlichungen zur genaueren Betrachtung der kollektiven Anregung des elektronischen Systems von C_{60} bzw. dessen Ionen. So wurden in [Ost96] Berechnungen zur Form der Resonanzen bei verschiedenen Ansätzen der Elektronendichteverteilung durchgeführt. Diese Dichteverteilungen haben eine natürliche Verbreiterung der Übergänge zur Folge. Der grundlegende funktionelle Verlauf des Absorptionsquerschnitts, weit abseits der eigentlichen Resonanzen, bleibt aber erhalten.

Das Einsetzen der Emissivität 4.8 in die Gleichung 4.1 führt zur spektralen Leistung $\frac{dP_{rad}}{d\lambda}$ für ein C_{60}-Molekül:

$$\frac{dP_{\mathrm{rad}}}{d\lambda} = 384\pi^4 \frac{\gamma}{\omega_0^2} \frac{hc^3 r^3}{\lambda^7} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_{\mathrm{B}}\lambda T}\right) - 1}. \tag{4.10}$$

Abbildung 4.3 veranschaulicht die spektrale Strahlungsleistung eines C_{60}-Moleküls im Vergleich zu der eines idealen schwarzen Körpers gleicher geometrischer Ausdehnung ($r = 4,1\mathring{A}$). $\frac{dP_{\mathrm{rad}}}{d\lambda}$ von C_{60} ist, verglichen mit der eines Schwarzkörpers, im Mittel um einige Größenordnungen kleiner. Auf Grund der $1/\lambda^2$-Abhängigkeit der Emissivität ist ihr Maximum blauverschoben.

Für einen schwarzen Körper liefert das Wien'sche-Verschiebungsgesetzt das Maximum der spektralen Leistung bei:

$$\lambda_{\mathrm{max}} = 0,2015 \frac{hc}{Tk_{\mathrm{B}}} \tag{4.11}$$

und für C_{60} unter Verwendung von $\epsilon(\lambda) \sim 1/\lambda^2$:

$$\lambda_{\mathrm{max}} = 0,1430 \frac{hc}{Tk_{\mathrm{B}}} \tag{4.12}$$

Der Vergleich der beiden Gleichungen zeigt, dass die Lage des Maximums der spektralen Strahlungsleistung von C_{60} bei 71% der Wellenlänge des idealen schwarzen Strahlers liegt. Neben dem Wien'schen-Verschiebungsgesetz kann auch das Stefan-Boltzmann Gesetzt speziell für den Fall von C_{60} modifiziert werden. Die Gesamtabstrahlleistung wird durch Integration der spektralen Strahlungsleistung über den gesamten Wellenlängenbereich berechnet. Das Ergebnis lautet:

$$P_{\mathrm{rad}} = 5,4 \cdot 10^{-36} \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}^6} \cdot \mathrm{T}^6. \tag{4.13}$$

Sie ist innerhalb des Modells zur sechsten Potenz von der Temperatur abhängig. Neben P_{rad} kann die Gesamtzahl der emittierten Photonen pro Sekunde über Division von Gleichung 4.10 durch die Photonenenergie hc/λ berechnet werden. Damit ergibt sich der Photonenfluss pro Ion $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ zu:

$$F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}} = 8,0 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\mathrm{K}^5} \cdot T^5 \tag{4.14}$$

Im beobachteten Spektralbereich von $\lambda = 400 \ldots 1000\mathrm{nm}$ und bei $T = 2000\mathrm{K}$ errechnet sich ein Photonenfluss von $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}} = 380$ Photonen pro Sekunde pro C_{60}^+. Bis zu diesem Punkt wurde C_{60}, bis auf die spezifische Emis-

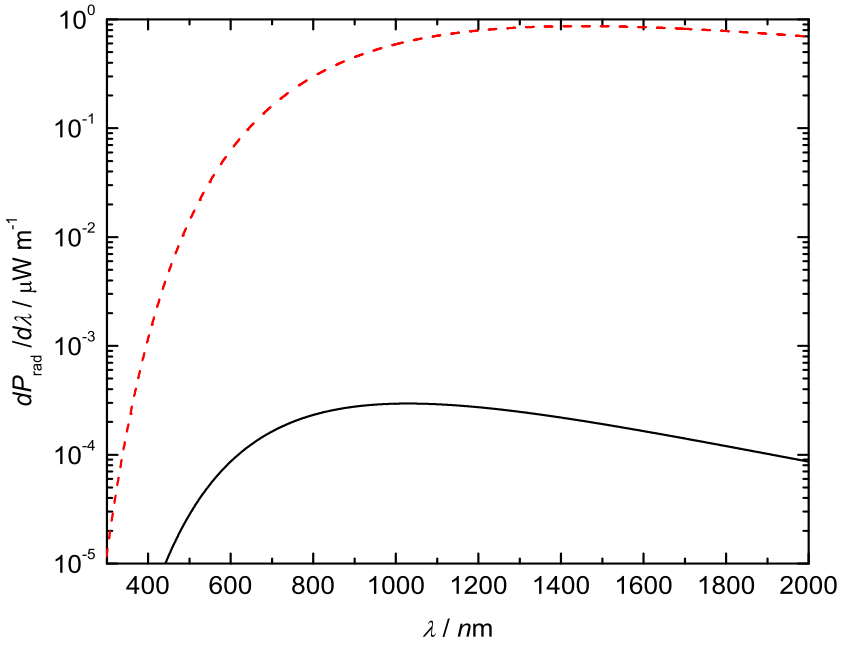

Abbildung 4.3: Spektrale Strahlungsleistung der thermischen Strahlung von C_{60}. Die spektrale Leistung wurde mit der Emissivität aus [**?**] berechnet. Zum Vergleich ist die spektrale Leistung eines sphärischen schwarzen Strahlers gleicher Größe eingezeichnet. Die des C_{60} ist um einige Größenordnung kleiner und aufgrund der $1/\lambda^2$-Abhängigkeit der Emissivität blauverschoben.

sivität, wie ein makroskopischer Festkörper behandelt. Ein Unterschied zwischen so kleinen Objekten wie C_{60} und einem ausgedehnten Körper ist das Verhältnis zwischen der inneren Energie und der Energie der thermisch emittierten Photonen. Im Gegensatz zu einem makroskopischen Körper ändert die Emission eines einzelnen Photons die innere Energie erheblich. Die Abstrahlung eines Photons mit $E = 1\text{eV}$ verringert die Temperatur eines C_{60}^+ um 80K. Dieser Fakt und das Verdampfen von kleinen Clustern wurde in [Klo91] behandelt.

Eine wesentlich einfachere Zusammenfassung ist in [And00b] zu finden. Darin wird eine korrigierte Temperatur T_e, die so genannte Emissionstemperatur eingeführt, die aus dem finiten Wärmebadtheorem stammt. Der Zusammenhang zwischen den beiden Temperaturen ist:

$$T_\text{e} = T - \frac{hc}{2\lambda C} \tag{4.15}$$

mit der Wärmekapazität $C = 0,0138\text{eV/K}$ für ein C_{60}-Molekül zwischen

$T = 1000 \ldots 2000\text{K}$ [And00]. Man kann die Emissionstemperatur auch als diejenige Temperatur bezeichnen, die das Wärmebad haben sollte, um der gleichen thermischen Strahlung der mikrokanonischen Temperatur zu entsprechen [Lif00]. Der Zusammenhang zwischen der inneren Energie E eines C_{60} und der Temperatur T wird bei hohen Temperaturen in sehr gut Näherung beschrieben mit [Han99][And00]:

$$E = (7,4 + (T - 1000\text{K}) \cdot 0,0138\text{K}^{-1})\text{eV}. \tag{4.16}$$

Setzt man die Gleichung 4.15 in Gleichung 4.10 ein so ergibt sich die spektrale Leistung bei gegebener Temperatur T zu:

$$\frac{dP_{\text{rad}}}{d\lambda} = 384\pi^4 \frac{\gamma}{\omega_0^2} \frac{hc^3 r^3}{\lambda^7} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda \left(T - \frac{hc}{\lambda 2C}\right)}\right) - 1}. \tag{4.17}$$

Es muss jedoch an dieser Stelle erwähnt werden, dass diese Gleichung nur dann eine gute Näherung darstellt, wenn die Energie des emittierten Photons nicht zu groß im Vergleich zu der inneren Energie eines C_{60} ist. Im betrachteten Temperaturintervall von $T = 1500 \ldots 2500\text{K}$ ist diese Bedingung ausreichend gut erfüllt.

4.1.3 Prinzip der pyrometrischen Temperaturmessung

Über die Kenntnis von $\frac{dP_{\text{rad}}}{d\lambda}$ kann die Temperatur eines Körpers berührungslos gemessen werden. Dafür gibt es unzählige Anwendungen in Medizin, Bauwesen und Industrie. Bei der Messung der Temperatur kann die absolute Strahlungsintensität verwendet werden oder man wertet das thermische Spektrum direkt aus. Die T^4-Abhängigkeit der Schwarzkörperstrahlung ist ein besonders sensibles Maß zur Temperaturmessung, unter der Voraussetzung, dass man die absolute Strahlungsintensität bestimmen kann. Eine besonders geschickte Methode, die Temperatur eines Objekts zu ermitteln, ist der Vergleich der Strahlungsleistung in zwei oder mehreren spektralen Bereichen. Das Verhältnis der thermischen Emission von verschiedenen spektralen Bereichen ist eine eindeutige Funktion der Temperatur und ist unabhängig von Absolutintensitäten, welche sich z.B. schon durch die Variation des Abstands vom zu messenden Objekt verändern. Diese Messmethode war schon im Altertum bekannt und wird z.B. von Schmieden eingesetzt, um anhand der Farbe des glühenden Stahls auf dessen Temperatur zu schließen.

Das pyrometrische Prinzip lässt sich folgendermaßen darstellen. Nimmt man die Gleichung 4.10 und integriert diese Funktion über zwei unterschiedliche spektrale Bereiche und bildet das Verhältnis daraus, so erhält man eine

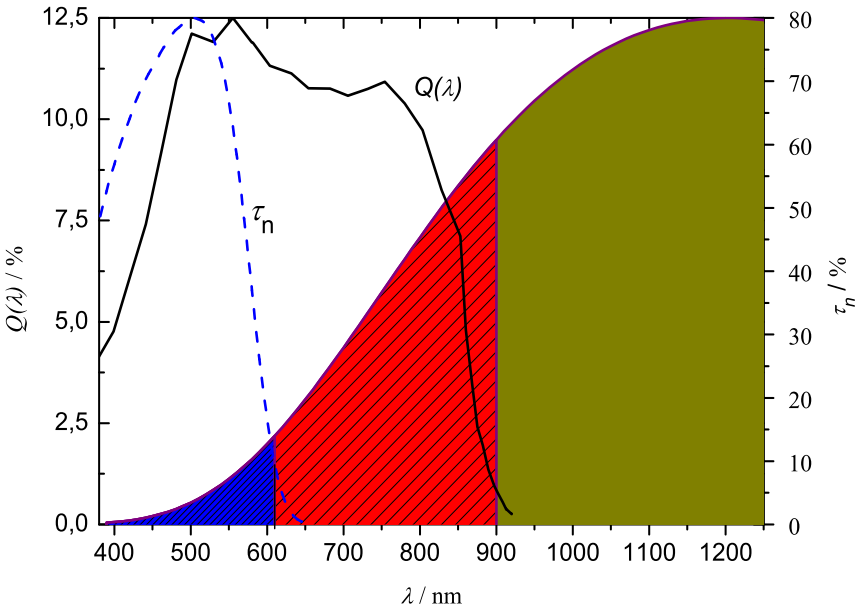

Abbildung 4.4: Spektrale Bereiche bei der pyrometrischen Temperaturbestimmung von C_{60}. Die Quanteneffizienz der ICCD-Kamera $Q(\lambda)$ und die Filterfunktion $\tau_n(\lambda)$ sind dargestellt. Als Filter wurde ein Filter (BG39) der Firma Schott verwendet. Ebenso dargestellt ist die theoretische spektrale Leistungsdichte von C_{60} bei einer Temperatur von $T = 2000$K. Nur ein geringer Teil des Spektrums ist messtechnisch erfassbar. Zur Bestimmung der Temperatur wird der hier blau dargestellte Bereich mit der messbaren Gesamtintensität (hier roter Bereich) verglichen.

neue Funktion $V(T)$

$$V(T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{dP(T)}{d\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \frac{dP(T)}{d\lambda} d\lambda} \tag{4.18}$$

die nur von der Temperatur T abhängig ist. Setzt man Gleichung 4.10 in

Gleichung 4.18 ein, so ergibt sich ohne weitere Annahmen:

$$V(T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{1}{\lambda^7} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda \left(T - \frac{hc}{\lambda 2C}\right)}\right) - 1} d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \frac{1}{\lambda^7} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda \left(T - \frac{hc}{\lambda 2C}\right)}\right) - 1} d\lambda}. \tag{4.19}$$

Alle Vorfaktoren, wie z.B. der Radius des Partikels oder die Dämpfungskonstante γ kürzen sich heraus, da diese in erster Näherung unabhängig von der Temperatur und der Wellenlänge sind. Um in unterschiedlichen spektralen Bereichen zu messen, wurden verschiedene Farbfilter verwendet. Mit bekannter wellenlängenabhängiger Quanteneffizienz $Q(\lambda)$ des Detektionssystems und der Transmissionsfunktionen $\tau_n(\lambda)$ für die Farbfilter lässt sich Gleichung 4.18 folgendermaßen darstellen:

$$V(T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Q(\lambda)\tau_1(\lambda) \frac{1}{\lambda^6} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda \left(T - \frac{hc}{\lambda 2C}\right)}\right) - 1} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Q(\lambda)\tau_2(\lambda) \frac{1}{\lambda^6} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda \left(T - \frac{hc}{\lambda 2C}\right)}\right) - 1} d\lambda} \tag{4.20}$$

$$V(T) = \frac{I_B}{I_G} \tag{4.21}$$

Hierbei wurde die Gleichung 4.10 noch durch die Photonenenergie $E = hc/\lambda$ dividiert, um als Ergebnis das Verhältnis der Photonenflüsse pro C_{60} zu erhalten. Dies wurde durchgeführt, da die verwendete ICCD-Kamera nur auf die Anzahl von Photonen und nicht auf deren Energie empfindlich ist. Im Prinzip ist es ausreichend, nur einen Filter zu verwenden und dann das Verhältnis der gemessen Photonen zwischen dem ausgesuchten spektralen Bereich und der Gesamtemission zu untersuchen. Die Zahlenwerte für $V(T)$ wurden durch numerische Integration berechnet. Die Abbildung 4.5 veranschaulicht den temperaturabhängigen Verlauf der Funktion $V(T)$ bei zwei unterschiedlichen Modellen von $\epsilon(\lambda)$.

Die Abbildung 4.4 zeigt die Quanteneffizienz $Q(\lambda)$ der ICCD-Kamera und Transmissionsfunktion $\tau_n(\lambda)$ des verwendeten Filters (BG39) in Verbindung mit der berechneten spektralen Leistung von C_{60}, unter der Annahme einer Temperatur von $T = 2000$K. Das Maximum von $dF_{Ph}^{Ion}/d\lambda$ liegt bei etwa $\lambda = 1200$nm. Der Großteil der emittierten Photonen wird nicht detektiert, da er außerhalb des empfindlichen spektralen Bereichs der

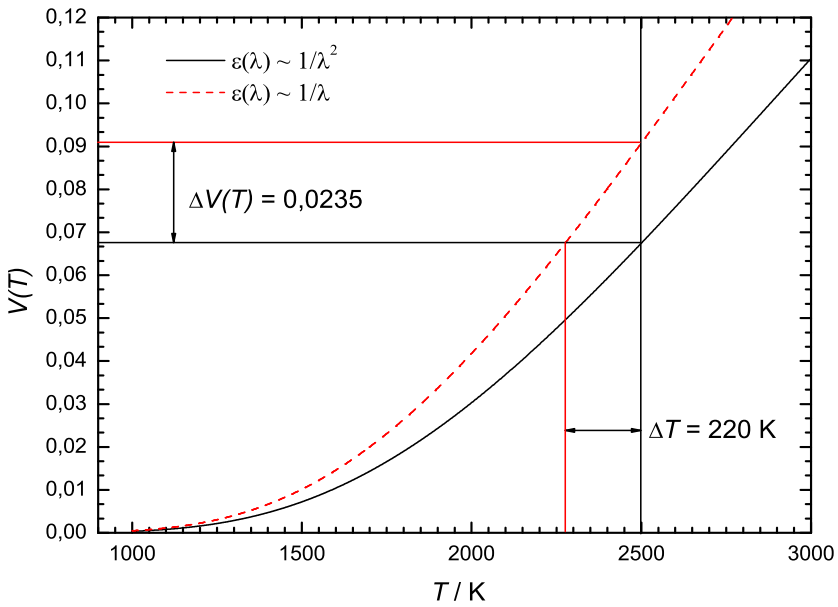

Abbildung 4.5: Die Verhältnisfunktion $V(T)$ für die Temperaturbestimmung. Eingezeichnet sind zwei unterschiedliche Funktionen $V(T)$, einmal mit einer $1/\lambda^2$-Abhängigkeit der Emissivität nach [And00b] und mit einer $1/\lambda$-Abhängigkeit, die bei größeren Nanoteilchen zu erwarten ist (aus MIE-Streuung mit wellenlängenunabhängigem komplexen Brechungsindex). Die Werte von $V(T)$ wurden durch numerische Integration der spektralen Leistung unter Einbeziehung der Quanteneffizienz des Detektors und der Filterfunktion des Farbfilters BG39 berechnet. Die unterschiedlichen Modelle zeigen aufgrund der verschiedenen Blauverschiebung der spektralen Leistungsdichte bei gleicher Temperatur verschiedene Verhältisse $V(T)$, im Diagramm speziell markiert bei einer Temperatur von $T = 2500$K. Die Funktion $V(T)$ ist nur abhängig von dem funktionellen Zusammenhang zwischen der Emissivität und Wellenlänge, nicht jedoch von der absolut abgestrahlten Leistung oder der geometrischen Nachweiswahrscheinlichkeit des optischen Detektionssystems.

ICCD-Kamera liegt. Für die Messung der Temperatur wird das Verhältnis aus dem gesamten spektralen Bereich (I_{G}) und dem Bereich zwischen 600 und 380nm (I_{B}) verwendet. Die Transmission der verwendeten Fenster und Linsen, welche den freien Spektralbereich bei $\lambda = 380$nm zu kürzeren Wellenlängen hin abschneiden, sind nicht mit dargestellt. Für die Messung des „blauen Spektralbereichs“ I_{B} unterhalb von 600nm stand insgesamt nur eine geringe Lichtintensität zu Verfügung. Dennoch war die Wahl der Spek-

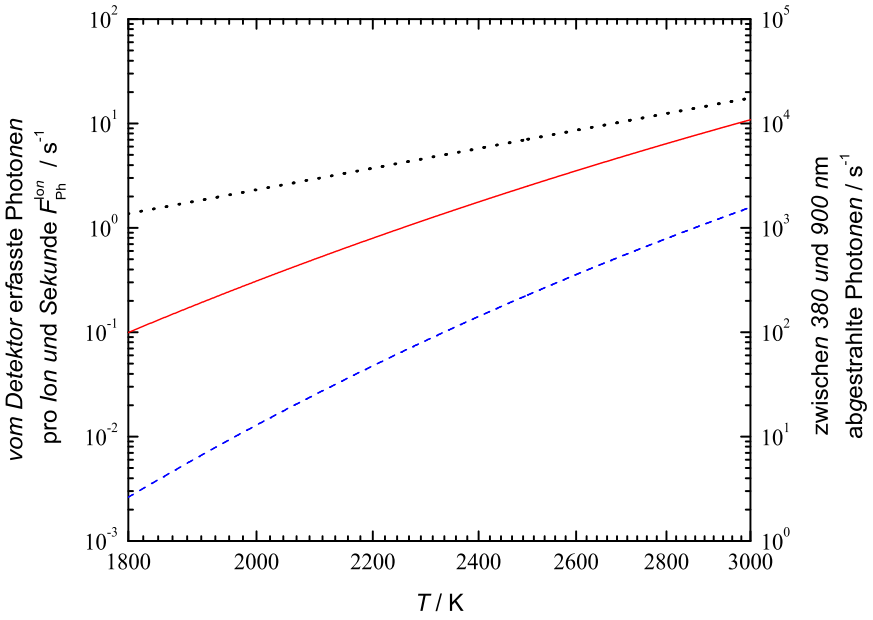

Abbildung 4.6: Messbare Photonenzahl von einem C_{60}^{+}. Die Darstellung zeigt die am Detektor pro Sekunde und Ion zu erwartende Photonenzahl als Funktion der C_{60}^{+} -Temperatur. Der schwarz gepunktete Verlauf zeigt die im Spektralbereich (380...900nm) pro Ion und Sekunde abgestrahlte Anzahl von Photonten (rechte Skala). Die rote durchgezogene Kurve bezieht sich auf die am Detektor registrierbaren Photonen unter Einbeziehung der QE der ICCD-Kamera und der geometrischen Sammelleistung (2,6%) des Linsensystems (linke Skala). Die blaue gestrichelte Kurve ist der Verlauf der detektierbaren Photonen mit dem Filter BG39 im Strahlengang (linke Skala).

tralbereiche, trotz des geringen Photonenflusses im kurzwelligen Bereich, insgesamt günstig, da dadurch $V(T)$ stark von der Temperatur abhängig war.

Neben der pyrometrischen Messung kann die Temperatur auch aus dem Photonenfluss pro gespeicherten C_{60}^{+} $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ bestimmt werden. Neben der exakten Messung von F_{Ph}, ist dann aber eine ebenso exakte Bestimmung von N_{Ion} notwendig. In der Abbildung 4.6 sind die aus dem Modell der thermischen Emission berechneten, messbaren Photonenflüsse pro C_{60}^{+} $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$, für den vollen Raumwinkel und unter Beachtung der geometrischen Sammelleistung des optischen Detektionssystems dargestellt. Die Abbildung zeigt dabei die Gesamtzahl an emittierten Photonen pro C_{60}^{+} und den Photonen-

fluss in den zwei Spektralbereichen I_{G} und I_{B}.

Bei einer Temperatur von $T = 3000\mathrm{K}$ emittiert ein C_{60}^{+} im Rahmen des Modells maximal $1,8 \cdot 10^{5}$ Photonen pro Sekunde in den gesamten Raum. Messbar davon ist jedoch nur ein Bruchteil. Die Nachweiswahrscheinlichkeit eines emittierten Photons liegt in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-4}$, bedingt durch die beschränkten spektrale Empfindlichkeit der ICCD-Kamera und die geometrische Sammelleistung von lediglich 2,6%. Unter Beachtung der Nachweiswahrscheinlichkeit für die pro C_{60}^{+} emittierten Photonen konnte eine Kalibrierungsfunktion bestimmt werden, die zur Messung der Temperatur aus dem gemessenen Photonenfluss pro C_{60}^{+} dient. Diese Kalibrierungsfunktion (siehe Abbildung 4.6) kann zwischen $T = 1800\mathrm{K}$ und $T = 2500\mathrm{K}$ in sehr guter Näherung in der Form

$$
\begin{aligned}
T/\mathrm{K} &= 10^{A+B\cdot(X)+C\cdot(X)^2+D\cdot(X)^3+E\cdot(X)^4} \qquad (4.22)\\
&\text{mit:}\\
X &= \log F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}/\mathrm{s}^{-1}\\
A &= 3,353\\
B &= 0,1071\\
C &= 0,0108\\
D &= 1,251 \cdot 10^{-3}\\
E &= 1,440 \cdot 10^{-4}
\end{aligned}
$$

approximiert werden. Sinnvoll bei dieser Methode ist natürlich die Verwendung des gesamten vom Detektor erfassten Spektralbereichs, da hier $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ mindestens zehn Mal größer ist als im Spektralbereich I_{B}.

4.1.4 Bisherige Messungen

Die thermische Strahlung von C_{60} wurde schon in vielen Experimenten untersucht und spielt vor allen in der Behandlung der Evaporation und der thermionischen Emission von C_{60} und dessen Ionen eine Rolle [And03]. So wurde das Emissionsspektrum von C_{60} nach Laserdesorption durch einen XeCl-Laser vermessen [Mit95] und die Temperatur aus dem thermischen Emissionsspektrum ermittelt. Dabei zeigte sich, dass es dem eines schwarzen Körpers mit entsprechender Modifikation für kleine Partikel insofern entspricht, dass man eine Temperatur zuordnen konnte. Die aufgezeichneten Spektren wurden dabei in der räumlichen Verteilung und im zeitlichem Verlauf nach dem Laserpuls vermessen. Im Zuge dessen konnte die Abkühlrate von C_{60} durch die thermische Strahlung ermittelt werden. In [Hes97]

wird von Experimenten berichtet, in denen C_{60} in der Gasphase durch einen Laserpuls ($\lambda = 193$nm) angeregt wurde. Dabei konnte die zeitliche Veränderung des thermische Spektrums von C_{60} -Gas aufgezeichnet werden, wobei die emittierte Strahlung mit dem eines schwarzen Körpers (in diesen Fall Wolfram) verglichen wurde. Beide Arbeiten nutzten für ihre Experimente gepulste Laser mit Pulslängen im ns-Bereich, wie auch relativ große Dichten von C_{60}. Die Anregung von C_{60} mit gepulsten Lasern ist aber fernab vom thermischen Gleichgewicht. Außerdem unterscheiden sich die Experimente von der hier beschriebenen Methode bezüglich der Anregungswellenlänge deutlich. So werden in [Hes97] und [Mit95] Photonenenergien zwischen 4eV [Mit95] und $6,4$eV [Hes97] verwendet. Weiterhin war in diesen Experimenten der beobachtbare Zeitbereich auf wenige μs eingeschränkt.

Die Arbeiten von J.U. Anderson et al. bestimmten die thermische Strahlungsleistung indirekt durch Messungen der Abweichung von der thermionischen Emission [And00, And00, And01, And03] für C_{60} und kleinerer Fullerene. Hierfür wurde die zeitliche Abnahme der Elektronenemission von gespeicherten C_{60}^- in einem Speicherring durch Messungen des Neutralteilchenstroms ermittelt. Im Verlauf dieser Experimente wurde zwar die integrale temperaturabhängige Strahlungsleistung bestimmt, jedoch nicht die direkte thermische Strahlung als solche optisch beobachtet.

4.2 Die experimentelle Bestimmung der integralen Strahlungsleistung und die Temperaturbestimmung gespeicherter C_{60}^+

4.2.1 Der experimentelle Ablauf

Für die Messung der Absolutintensität wurde folgender experimenteller Ablauf gewählt. Die C_{60}^+ wurden massenselektiert in den Speicher transferiert und danach mit der schon in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Methode eingefangen. Nach dem Ioneneinfang wurde die Ionenwolke durch die Vergrößerung der HF-Amplitude komprimiert und so der Laserüberlapp und damit die effektive Leistungsdichte im Fallenzentrum erhöht. Dabei wurde der Laser mit konstanter und maximaler Leistung betrieben (kontinuierlicher Strahlbetrieb), was einer Gesamtleistung im Fallenzentrum von $P_0 = 10$W entsprach.

Unmittelbar nach der Kompression der Ionenwolke startete die Belichtung der ICCD-Kamera. Als Belichtungszeit wurden für diese Messungen

fünf Sekunden gewählt. Nach dieser Zeit wurde die HF-Amplitude gesenkt, um den Überlapp zwischen dem Laser und der Ionenverteilung zu reduzieren und den Transfer der gespeicherten Ionen zum Detektor zu gewährleisten. Eine längere Aufnahmezeit der thermischen Emission wurde vermieden, um, wie im Kapitel 5 noch berichtet wird, den thermisch induzierten C_2-Verlust möglichst gering zu halten und damit die Messergebnisse nicht zu verfälschen. Ein zu großer Verlust von C_{60}^+ während dieser Messung hätte das Ergebnis zur Bestimmung von N_{Ion} beeinflusst und damit das Resultat von $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ verändert.

Ein elektrischer Puls auf die Ausgangsblende transferierte die Ionen nach der Belichtung zum Detektor, um die Anzahl der gespeicherten C_{60}^+ zu bestimmen. Diese Messung wurde für den gesamten Spektralbereich I_{G} und den eingeschränkten Spektralbereich I_{B} durchgeführt. Zur Aufnahme des eingeschränkten Spektralbereichs wurde der Filter BG39 (Schott) in den Strahlengang eingeführt. Die Ionenzahl wurde durch Variation der Anzahl der Füllpulse verändert und lag zwischen einigen hundert und etwa $2 \cdot 10^5$ Ionen. Die Zeit, die zur Befüllung des Speichers benötigt wurde, variierte zwischen einigen Sekunden bis zu einer Minute. Um systematische Abweichungen auszuschließen, wie sie etwa durch eine Drift der Laserleistung entstehen können, wurde die Zahl der Füllpulse bei jedem Messzyklus zufällig gewählt.

Die Laserleistung wurde mit dem Leistungsmessgerät LaserMATE2000 in situ gemessen und via Computer aufgezeichnet. Die Langzeit(in)stabilität des CO_2-Lasers ermöglichte leider nur Messzyklen von 30 Minuten bis zu wenigen Stunden (siehe Abschnitt 2.6).

Für die Auswertung des Kamerabilds wurde nur der Teil der Aufnahme verwendet, auf der auch die Ionenwolke abgebildet war. Die Größe des Auswertebereichs wurde der Wolkengröße und damit der Ionenzahl, angepasst. Sie betrug im Mittel 400x200 Pixel. Dies entspricht ca. 8% der zur Verfügung stehenden Detektionsfläche. Die Verkleinerung der verwendeten Detektorfläche verringerte die Dunkelzählrate auf etwa 2500 Ereignisse pro Sekunde. Zur Bestimmung der Photonenrate F_{Ph}, wurde die Summe über den ausgesuchten Bereich numerisch gebildet und das Ergebnis mit einer vorangegangen Messung des Hintergrunds korrigiert. Der Hintergrund wurde vor jeder Einzelmessung erneut bestimmt, um ein langsames systematisches Driften dieses Wertes, z.B. durch äußere Helligkeitsänderungen bzw. Temperaturschwankungen auszugleichen. Die relativ große Photonenrate im gesamten Spektralbereich F_{Ph} bis zu $1{\cdot}10^4\mathrm{s}^{-1}$ erlaubte zudem die optische Vermessung jeder einzelnen Ionenwolke und damit die Bestimmung ihrer geometrischen

Größe. Dies diente einerseits der Messung des Laserüberlapps, andererseits der Kontrolle des Ionendetektors, da die Anzahl der gespeicherten Ionen direkt mit der Größe korreliert ist (siehe Abschnitt 3.1).

4.2.2 Die Strahlungsintensität pro C_{60}^+ und die Temperaturbestimmung

In Abbildung 4.7 ist das Ergebnis der Messung der Photonenrate pro Ion und Sekunde ($F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$) dargestellt. Zur Bestimmung von $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ wurde die werksseitige Einheit DCo's durch den Verstärkungsfaktor (1300), die Belichtungszeit (5s) und die Zahl gespeicherter Ionen dividiert. $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ variierte zwischen $(0,1\ldots1)\mathrm{s}^{-1}$ im gesamten Spektralbereich I_{G} und $(0,01\ldots0,1)\mathrm{s}^{-1}$ im blauen Spektralbereich I_{B}. In doppellogarithmischer Darstellung zeigt sich ein nahezu linearer Verlauf zwischen der Zahl gespeicherter C_{60}^+ und der Photonenrate pro Ion. Um einen analytischen Ausdruck zwischen $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ und N_{Ion} zu erzeugen, wurde ein Polynom 3. Grades der Form:

$$F_{Ph}^{Ion}/\mathrm{s}^{-1} = 10^{A+B\cdot\log N_{\mathrm{Ion}}+C\cdot\log {N_{\mathrm{Ion}}}^2} \tag{4.23}$$

gewählt. Die freien Parameter sind für beide Spektralbereiche in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Sie besitzen keine spezielle physikalische Bedeutung.

Die Temperatur der Ionen konnte einmal aus der Photonenrate pro Ion und der Verhältnisfunktion $V(T)$ bestimmt werden. Für die Temperaturmessung aus der Photonenrate wurde die Photonenrate des gesamten Spektralbereichs verwendet, da dessen Intensität um einen Faktor zehn, verglichen mit I_{B}, höher war. Zur Ermittlung der Temperatur aus $V(T)$ wurde der Zusammenhang $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ (N_{Ion}) verwendet, da die Messung der Photonenraten beider Spektralbereiche sequenziell erfolgt und so ein direkter Vergleich ausgeschlossen war. In der Abbildung 4.8 sind die aus beiden Methoden bestimmten Temperaturverläufe als Funktion der Zahl gespeicherter Ionen dargestellt. Beide Zusammenhänge zeigen einen signifikanten Abfall der Temperatur der C_{60}^+ mit Zunahme der Zahl gespeicherter Ionen. Die pyrometrisch bestimmte Temperatur T_{P} ist ca. $100\ldots150$K höher als die Temperatur T_{G}, die aus der Photonenrate pro Ion ermittelt wurde. Der Unterschied nimmt dabei signifikant mit wachsender Temperatur des Ionenensemble zu. T_{G} steigt nahezu linear mit der Abnahme von $\log(N_{\mathrm{Ion}})$. Die gemessenen Temperaturen liegen zwischen 1850K bei $1\cdot10^5$ C_{60}^+ und 2250K bei $1\cdot10^3$ gespeicherten Ionen. T_{P} fällt zwar ebenso wie T_{G} monoton mit zunehmender N_{Ion}, der Temperaturanstieg als Funktion von N_{Ion}

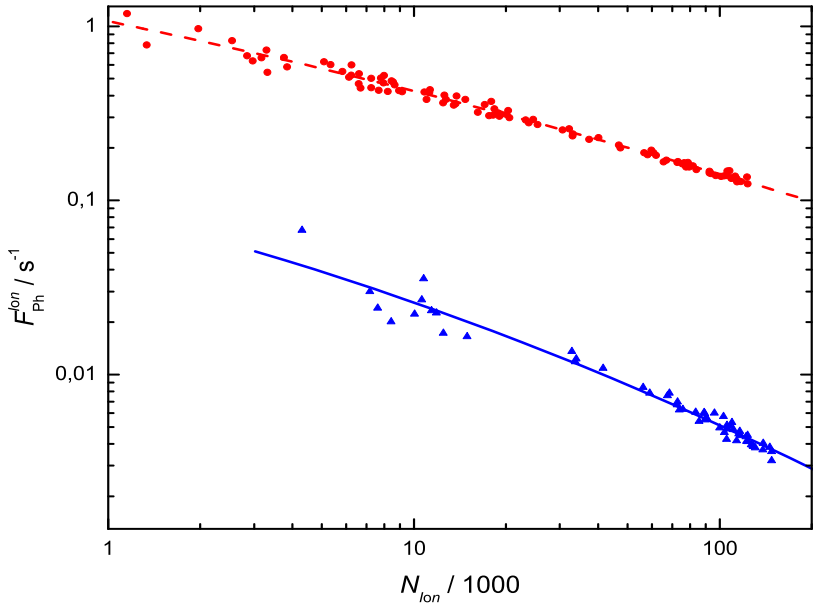

Abbildung 4.7: Die Zahl der emittierten Photonen pro Sekunde und Ion im gesamten zugänglichen Spektralbreich (rote Kreise) und blauen Spektralbereich (Filter RG39) sind als Funktion der gespeicherten Ionen dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind Kurvenanpassungen der Messwerte mit Gleichung 4.23. Details dazu sind im Text zu finden. Die maximale Intensität pro Ion beträgt lediglich ein Photon pro Sekunde. Die Temperatur der Ionen kann sowohl aus der Gesamtintensität als auch aus dem Verhältnis beider Spektralbereiche gewonnen werden.

Parameter	Gesamte Spektralbereich	Blauer Spektralbereich
A	0,79148	-0,59004
B	0,14329	0,11597
C	-0,03693	-0,09225

Tabelle 4.2: Parameter für den Funktionellen Zusammenhang zwischen N_{Ion} und $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$

nimmt aber bei einer kleinen Zahl gespeicherter Ionen ab. Die absolute Abweichung beider Temperaturen beträgt maximal 8%, was eine befriedigende Übereinstimmung mit dem thermischen Emissionsmodell darstellt. Da die Absolutintensität F_{Ph} bei konstanter Laserleistung und konstanten Speicherparametern ($V_0 =$ konstant) eine eindeutige und monotone Funktion

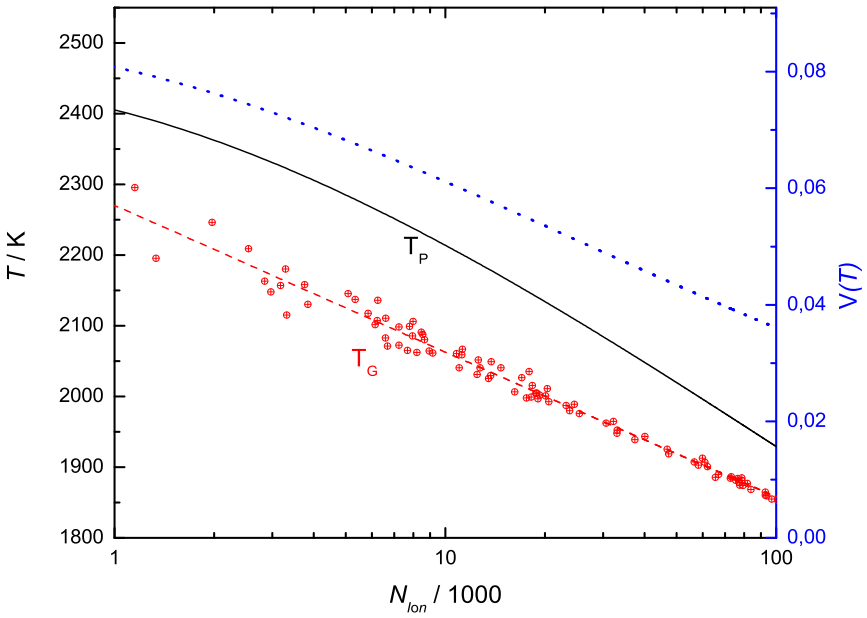

Abbildung 4.8: Temperaturmessung gespeicherter C_{60}^+. Die blau gepunktete Linie (rechte Skale) stellt die aus der Kurvenanpassung der Intensität beider spektralen Bereiche gewonnene Verhältnisfunktion $V(T)$ dar. Die roten Punkte bezeichnen die aus der Absolutintenistät berechneten Temperaturen des Ionenensembles. Die schwarze Kurve ist der aus $V(T)$ berechnete Verlauf der Temperatur des Ionensembles als Funktion von N_{Ion}. Beide Methoden lassen einen Temperaturanstieg bei kleineren Ionenwolken erkennen. Da die gleichzeitige Messung der spektralen Bereiche noch nicht möglich ist, musste $V(T)$ aus der Kurvenanpassung der Intensität der thermischen Strahlung beider Spektralbereiche ermittelt werden. Der rot gestrichelte Verlauf zeigt eine Kurvenanpassung der Temperatur aus der Absolutintensität der thermischen Strahlung in Abhängigkeit von N_{Ion}

von N_{Ion} ist, lag der Schluss nahe, das Prinzip umzukehren. Aus der Messung der Absolutintensität kann, nach einmaliger Kalibrierung für eine bestimmte Laserleistung, die Ionenzahl direkt daraus bestimmt werden. Diese Methode hat den enormen Vorteil, dass die Zahl der gespeicherten Ionen in situ optisch gemessen werden kann und zumindest theoretisch über einen beliebig langen Zeitraum verfolgbar bleibt. Für diese Anpassung wurde ein

Polynom vierten Grades in doppellogarithmischer Skalierung gewählt.

$$\begin{aligned} \log N_{\mathrm{Ion}} &= A + B \cdot X + C \cdot X^2 + D \cdot X^3 + E \cdot X^4 \qquad (4.24) \\ X &= \log F_{\mathrm{Ph}}/\mathrm{s}^{-1} \\ A &= 3,35293 \\ B &= 0,10716 \\ C &= 0,0108 \\ D &= 0,00125 \\ E &= 1,44 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Somit konnte, allein aus den optischen Messung in Verbindung mit der massenspektrometrischen Bestimmung der Ionenzahl, der Zusammenhang zwischen der Intensität, der Temperatur und der Ionenzahl hergestellt werden. Diese Messung stellt die Grundlage der Bestimmung des C_2-Verlusts von C_{60}^+ in Kapitel 5 dar.

4.2.3 Vergleich mit T^6-Modell der thermischen Strahlung

Eine geeignete Methode, die Konsistenz der gemessenen Temperaturen zu überprüfen, ist der Vergleich zwischen der Gesamtabstrahlleistung und der effektiven Leistungsdichte des Anregungslasers. Gemäß Gleichung 4.13 muss die Abstrahlleistung mit der Temperatur zur sechsten Potenz bzw. die Zahl emittierter Photonen pro Sekunde zur fünften Potenz zunehmen. Die Gesamtabstrahlleistung ist experimentell nicht zugänglich, da der Detektor nur einen geringen Teil des Spektrums der thermischen Strahlung erfasst. Die Abstrahlleistung pro Ionen ist aber im Strahlungsgleichgewicht äquivalent zur absorbierten Energie pro C_{60}^+, wenn andere Formen des Energieverlustes vernachlässigt werden können. Die absorbierte Leistung als solche ist im Experiment nicht messbar und würde der Leistungsabnahme des CO_2-Lasers nach der Passage der Ionenwolke entsprechen. Diese ist aber aufgrund der äußerst geringen Teilchendichten ($1 \cdot 10^8 \mathrm{cm}^{-3}$) und des kurzen Absorptionswegs (0,4mm) zur messtechnischen Erfassung zu klein. Dennoch kann zumindest die Änderung der absorbierten Energie erfasst werden. Die absorbierte Leistung P_{absorb} ergibt sich durch das Produkt von Leistungsdichte und Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda = 10,6\mu\mathrm{m})$. Solange $\sigma(\lambda)$ nicht oder nur schwach von T abhängt, ist die absorbierte Leistung eine lineare Funktion der effektiven Leistungsdichte $< I_{\mathrm{L}} >$. Die Bestimmung der $< I_L >$ erfolgte durch die Messung der Laserleistung und der Breiten der Ionenwolke

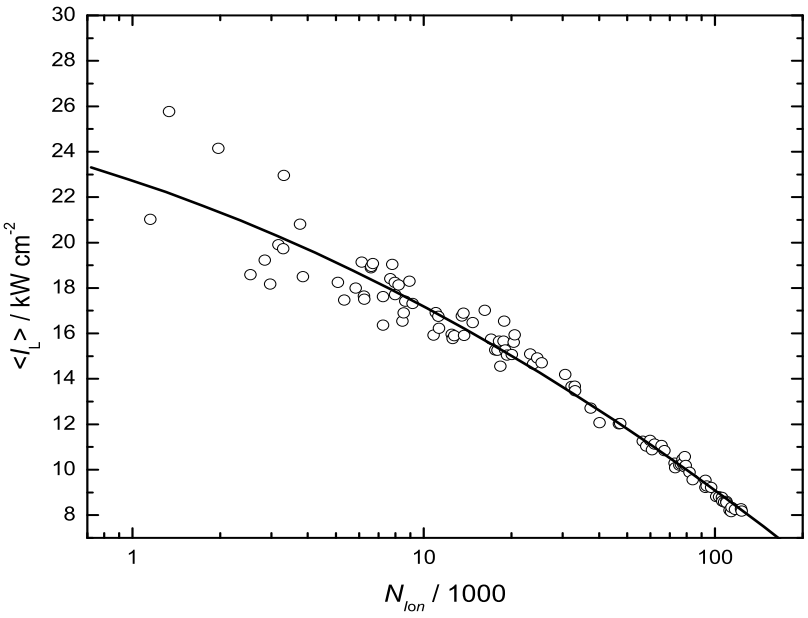

Abbildung 4.9: Effektive Leistungsdichte des Anregungslasers im Ionenspeicher. Dargestellt ist die aus a und b bestimmte effektive Leistungsdichte im Fallenzentrum. Die effektive Leistungsdichte bezeichnet dabei diejenige Leistungsdichte, welcher die Ionen aufgrund ihrer räumlichen Verteilung im Zeitmittel ausgesetzt sind. Bei dieser Berechnung wurde die Breite des Laserfokus vernachlässigt, da diese im Vergleich mit der Ausdehnung der Ionenwolke klein ist. Die durchgezogene Linie stellt eine Kurvenapassung mit Gleichung 4.25 dar.

mit Gleichung 3.8. In Abbildung 4.9 ist die aus den Durchmessern a und b bestimmte effektive Leistungsdichte, als Funktion von N_{Ion} dargestellt. $< I_L >$ variierte zwischen $4\mathrm{kWcm}^{-2}$ bei $1 \cdot 10^5$ gespeicherten Ionen und $25\mathrm{kWcm}^{-2}$ bei $1 \cdot 10^3$ gespeicherten Ionen. Um einen formellen Zusammenhang zwischen N_{Ion} und $< I_L >$ herzustellen, wurde eine Kurvenanpassung in der Form eines Polynoms zweiten Grades in logarithmischer Skalierung der N_{Ion} gewählt.

$$\begin{aligned} < I_{\mathrm{L}} > / \left(\mathrm{kW/cm}^{-2}\right) &= [A + B \cdot \log N_{\mathrm{Ion}} + C \cdot \log {N_{\mathrm{Ion}}}^2] \quad (4.25) \\ A &= 25,651 \\ B &= 3,599 \\ C &= -1,358 \end{aligned}$$

In Verbindung mit dem schon bekannten Zusammenhang zwischen der Zahl gespeicherter Ionen und der Temperatur der C_{60}^+, erhält man eine eindeutige Zuordnung zwischen der Temperatur des Ionenensembles und der effektiven Leistungsdichte.

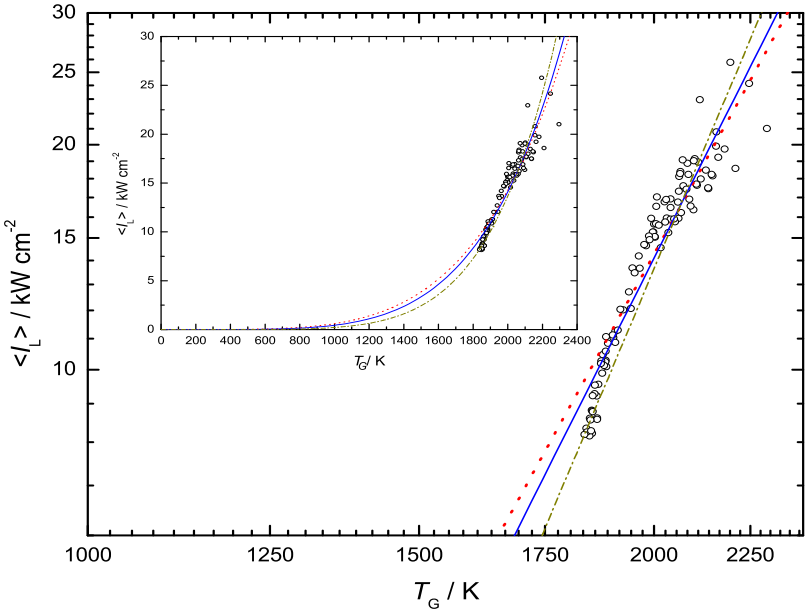

Abbildung 4.10: Die Temperatur aus der Gesamtintensität in Abhängigkeit der effektiven Leistungsdichte. Die Darstellung zeigt die aus den geometrischen Parametern a und b bestimmte, effektive Leistungsdichte als Funktion der aus der Gesamtintensität abgeleiteten Temperatur des Ionenensembles (Kreise). Neben den Messwerten sind noch Kurvenanpassungen der Form $< I_{\mathrm{L}} >= A \cdot T^{\mathrm{n}}$ eingezeichnet. Dabei ist n = 5 für den theoretischen Verlauf aus der Streutheorie (blaue geschlossene Linie) n = 6 für den theoretischen Verlauf für C_{60} (Ocker Strich Punkt) und n = 4, 5 für die beste Kurvenanpassung (rot gepunktet).

In den Abbildungen 4.10 und 4.11 sind die Abhängigkeiten der effektiven Leistungsdichte von den gemessen Temperaturen T_{P} und T_{G} dargestellt. Zur besseren Verdeutlichung der physikalischen Zusammenhänge sind die Diagramme sowohl in doppellogarithmischer als auch linearer Skalierung gezeichnet. Die Messwerte lassen sich im Fall von T_{G} befriedigend mit einem Potenzgesetz der Form $< I_L > = C \cdot T^{\mathrm{n}}$ darstellen. Die beste Kurvenanpassung ergab einen Wert für $n = 4, 5$. Neben diesem Verlauf sind noch die Kurven für die Exponenten n = 5 (Mie-Theorie) und n = 6 eingezeichnet.

Die Messwerte lassen sich befriedigend mit allen drei Verläufen darstellen, wobei eine auffällige systematische Abweichung in der doppellogarithmischen Darstellung zu erkennen ist. Eine eindeutige Zuordnung des Werts des Exponenten n lassen die Messwerte aber nicht zu. Einen ähnlichen Zusammenhang erhält man bei der Auswertung der pyrometrisch bestimmten Temperatur mit Hilfe der effektiven Leistungsdichte. Hier ist die Abweichung vom erwarteten Verhalten $< I_{\mathrm{L}} > \propto T^6$ noch stärker ausgeprägt. Die beste Kurvenanpassung liefert einen Exponenten $\mathrm{n} = 4,15$. Insgesamt ist die Kurve zu flach.

Der Vergleich der mit Hilfe der Kurvenanpassung bestimmten funktionellen Zusammenhänge von $< I_{\mathrm{L}} > (T_{\mathrm{G}})$ und $< I_{\mathrm{L}} > (T_{\mathrm{P}})$ lässt folgende Schlussfolgerungen zu: Entweder wird die Temperatur speziell im Fall geringer Ionenzahlen systematisch zu hoch, oder die effektive Leistungsdichte zu gering bestimmt. Da $< I_L >$ aus den rein geometrischen Größen a und b bestimmt wurde und diese unabhängig vom Emissionsverhalten der C_{60}^+ sind, liegt der Schluss nahe, die Abweichungen in der Temperaturmessung zu vermuten.

Ein zu hoher Anteil kurzwelliger Photonen, im Vergleich zum verwendeten thermischen Emissionsmodell, kann sowohl die Diskrepanz zwischen beiden Temperaturen T_{G} und T_{P} als auch die systematische Abweichung der emittierten Leistung als Funktion der Temperatur erklären. Ein zusätzlicher Anteil kurzwelliger Photonen führt zu einer Blauverschiebung des thermischen Spektrums und damit zu einer Bestimmung einer überhöhten Temperatur mit Hilfe der pyrometrischen Methode. Dabei verändert sich die Gesamtzahl der emittierten Photonen nur unwesentlich. Wird z.B. die Anzahl emittierter Photonen im kurzwelligen Spektralbereich verdoppelt, so verändert sich $V(T)$ um einen Faktor zwei, die Gesamtzahl der abgestrahlten Photonen aber nur um 10%. Unter diesen Voraussetzungen würde T_{P} um etwa 500K, T_{G} lediglich um 50K abweichen. Eine nur unwesentliche Störung der spektralen Verteilung der thermischen Emission hat dementsprechend eine große Auswirkung auf T_{P} aber nur eine unwesentliche auf T_{G}. Eine Blauverschiebung des Spektrums kann z.B. durch einen Anteil heißerer C_{60}^+ im Ionenensemble oder Abweichungen im Emissionsmodell, z.B. durch die nicht beachteten zusätzlichen Resonanzen im UV-Bereich, hervorgerufen werden. Um jedoch eine genauerer Aussage treffen zu können, müssen genauere spektroskopische Untersuchungen der thermischen Emission durchgeführt werden.

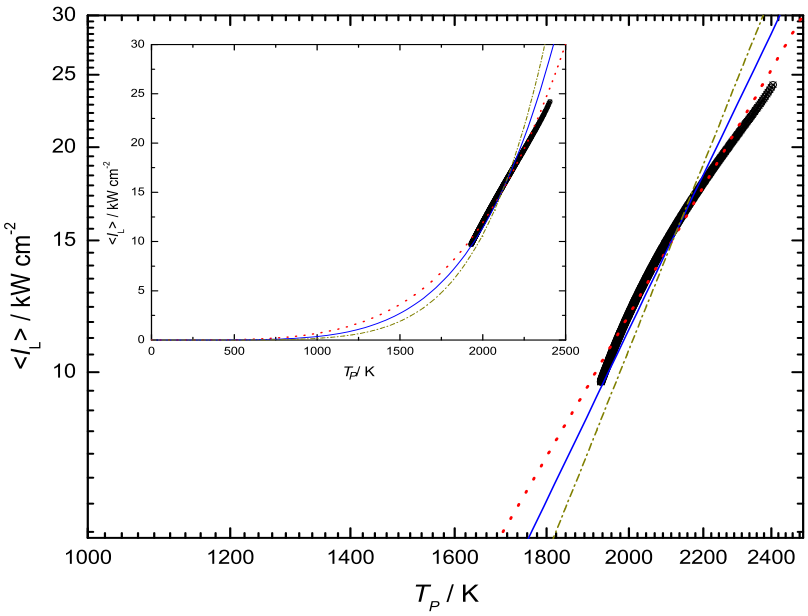

Abbildung 4.11: Die Temperatur aus der pyrometrischen Messung in Abhängigkeit der effektiven Leistungsdichte. Die Darstellung zeigt die effektive Leistungsdichte als Funktion der pyrometrisch bestimmten Temperatur (schwarze Kreise). Die Geraden sind Kurvenanpassungen der Form $< I_{\mathrm{L}} >= C \cdot T^{\mathrm{n}}$. Die rot gepunktete Linie ist die beste Kurvenanpassung mit $\mathrm{n} = 4,15$. Die blaue geschlossene Linie mit $\mathrm{n} = 5$ (Mie Theorie) und die ocker Strich Punkt Linie $\mathrm{n} = 6$ (thermisches Modell mit $\epsilon = 1/\lambda^6$) sind Vergleiche mit dem theoretischen Verlauf. Die große Darstellung ist doppellogarithmisch skaliert, die kleine zur besseren Darstellung des Gesamtverlaufs linear.

4.2.4 Die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts für $\lambda = 10,6\mu$m

Neben dem Vergleich der effektiven Leistungsdichte mit der Temperatur und damit der Überprüfung des thermischen Emissionsmodells von C_{60}^+, kann darüber hinaus auch der Absorptionsquerschnitt für den Anregungslaser bestimmt werden. Der Absorptionsquerschnitt für $\lambda = 10,6\mu$m ist im Emissionsmodell durch Gleichung 4.9 schon enthalten, dennoch ist es nicht eindeutig ob das thermische Modell bis zu dieser Wellenlänge entwickelt werden darf. Eine quantitative Bestimmung des Absorptionsquerschnitts dient neben der rein zahlenmäßigen Bestimmung dieses Werts auch der Überprüfung ob und gegebenenfalls in welchen Umfang sich das thermische Mo-

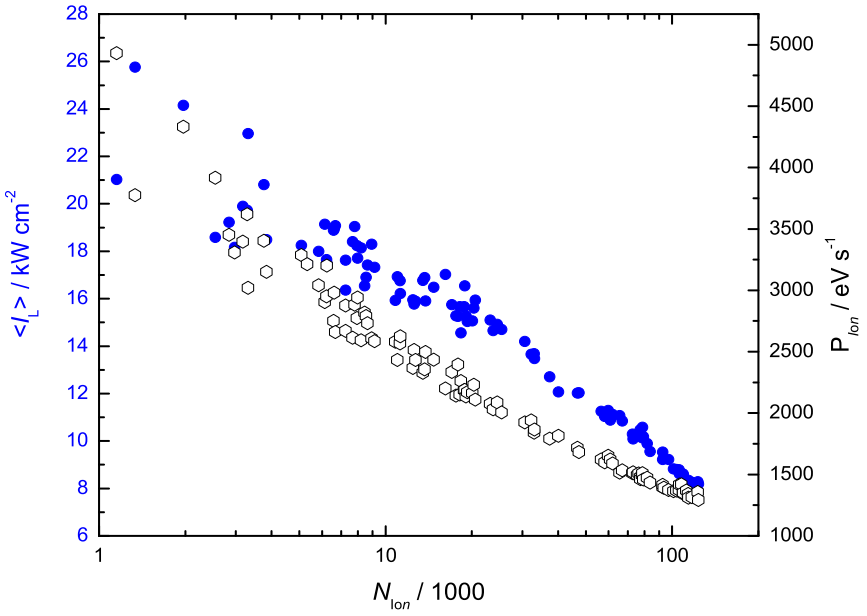

Abbildung 4.12: Vergleich von Abstrahlleistung und effektiver Leistungsdichte. Die Darstellung veranschaulicht die effektive Leistungsdichte und die Abstrahlleistung eines C_{60} -Moleküls als Funktion von N_{Ion}. Die absolute Abstrahlleistung (schwarze Sechsecke) wurde aus der Temperaturbestimmung mit dem modifizierten STEFAN-BOLTZMANNgesetz (Gleichung 4.13) und die effektive Leistungsdichte (blaue Punkte) aus den geometrischen Parametern a und b der Ionenwolke bestimmt.

dell auf diesen Wellenlängenbereich übertragen lässt. Da die ICCD-Kamera nur Photonen zählt, die Energie pro Photon und damit die abgestrahlte Leistung messtechnisch nicht zugänglich ist, musste die pro C_{60}^+ emittierte Leistung über das thermische Modell (Gleichung 4.13) mit der gemessenen Temperatur T_{G} bestimmt werden. In Abbildung 4.12 ist die insgesamt abgestrahlte Leistung $P_{C_{60}^+}$ pro C_{60}^+ und die effektive Leistungsdichte $< I_{\mathrm{L}} >$, als Funktion der Anzahl gespeicherter Ionen N_{Ion} dargestellt. Zur Berechnung der gesamten Abstrahlleistung wurde die Temperatur verwendet, die sich durch die Auswertung der Absolutintensität ergab. Beide Funktionen sollten den gleichen Anstieg besitzen, da die emittierte Leistung gleich der absorbierten Leistung ist. Dividiert man die emittierte Leistung, durch die effektive Leistungsdichte des CO_2-Lasers, so erhält man den Absorptions-

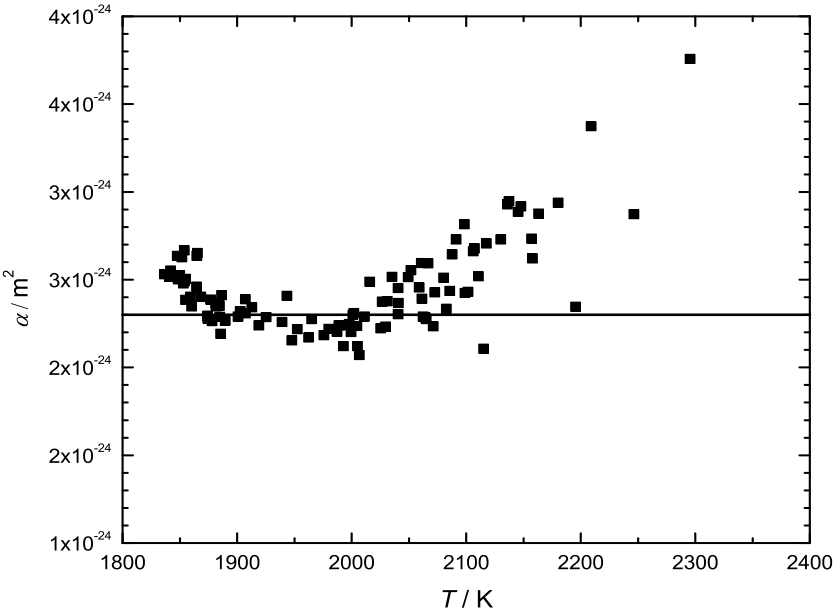

Abbildung 4.13: Absorptionsquerschnitt von C_{60}^+ bei $\lambda = 10,6\mu m$. Der Absorptionsquerschnitt wurde aus dem Verhältnis der absoluten Abstrahlleistung und effektiver Leistungsdichte des Anregungslasers bestimmt. Die Abstrahlleistung wurde aus der Temperatur T_{G} des Ionenensembles und dem thermischen Modell (Gleichung 4.13) ermittelt. Die waagerechte Linie ist der Mittelwert $\alpha = 2,3{\cdot}10^{-24}\mathrm{m}^2$ des Absorptionsquerschnitts unter Zuhilfenahme der Absolutintensität. Der Mittelwert stimmt nahezu exakt mit den theoretischen Annahmen aus Gleichung 4.8 überein.

querschnitt α.

$$\alpha(10,6\mu\mathrm{m}) = \frac{P_{\mathrm{C}_{60}^+}}{< I_L >} \tag{4.26}$$

Die Darstellung 4.13 zeigt α als Funktion von T_{G}. Dabei wird deutlich, dass α nahezu unabhängig von T_{G} ist. Die systematische Krümmung des Verlaufs ist die gleiche Abweichung, wie sie auch schon in der Abbildung 4.10 zu erkennen ist. Das arithmetische Mittel von α beträgt $2,5 \cdot 10^{-24}\mathrm{m}^2$ und entspricht etwa den Wert mit $\alpha(\lambda = 10,6\mu\mathrm{m}) = 2,3 \cdot 10^{-24}\mathrm{m}^2$ der sich aus Gleichung 4.9 ergab. Diese Übereinstimmung ist hervorragend, wenn man beachtet, dass der theoretische Wert aus einer Resonanz abgeleitet wird, deren Energie einen Faktor 300 mal so hoch ist wie dem Energieäquivalent der Anregungswellenlänge von $10,6\mu$m. Diese Übereinstimmung stellt somit

auch eine sehr gute Überprüfung des Emissionsmodells dar.

4.3 Diskussion

Die Fehler der Messungen zur thermischen Abstrahlung werden durch zwei ausschlaggebende Messgrößen bedingt, erstens der Zahl gespeicherter Ionen N_{Ion} und zweitens der Zahl detektierter Photonen pro Sekunde F_{Ph} . Beide Größen gehen gleichermaßen in die Berechnung von $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ ein, welche die Grundlage der Temperaturmessung aus der absoluten Strahlungsintensität darstellt. Beide Größen sind aber auch Maximalwerte, d.h. beide können nur Abweichungen zu kleineren Werten hin zeigen. N_{Ion} kann durch eventuelle Verluste beim Transfer in den Ionendetektor und der Nachweiswahrscheinlichkeit am Daly-Detektor verringert sein. Eine Fehlerabschätzung ist schwierig. Der Vergleich zwischen der gemessenen geometrischen Ausdehnung der Ionenwolke mit der simulierten liefert eine Fehlerabschätzung von ca. 30%. Ein ähnlicher Wert kann für die Messung der Photonenrate angegeben werden. Dabei ist die größte Unsicherheit die geometrische Sammelleistung des Nachweises, wobei ein Messfehler von ebenfalls 30% eine Abschätzung darstellt. Da beide Messgrößen mit einem systematischen Fehler gleicher Richtung belegt sind, ist der Messfehler von $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ maximal so groß wie der höchste Einzelfehler beider Messwerte. So kann der Fehler von $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ mit maximal 30% abgeschätzt werden, wobei dieser systematischer Natur ist. Legt man die Proportionalität von $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}} \propto T^5$ zu Grunde, ergibt sich eine systematische Abweichung der Temperaturbestimmung von 6%.

Obwohl die Messung von $V(T)$ genauere Ergebnisse der Temperatur liefern sollte, da die oben genannte systematische Abweichung hier nicht auftritt, zeigt gerade diese eine stärkere Diskrepanz. Kleine Abweichungen des Emissionsmodells führen hier zu großen Abweichungen bei der Temperaturbestimmung. Der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt α basiert auf der Entwicklungen der σ-Resonanz des plasmonischen Systems von C_{60}^{+}. Das elektronische System besitzt aber noch mehrere Übergänge im nahen UV-Bereich des Spektrums, sodass der Absorptionsquerschnitt und damit die Emissivität im unteren messbaren Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 400 \ldots 600\mathrm{nm}$ bereits Abweichungen zeigen kann. Das thermische Spektrum würde dann in diesem Bereich eine höhere resultierende spektrale Leistungsdichte besitzen, als im verwendeten Modell angenommen. Die Folge wäre eine Blauverschiebung, die zu einer höheren Temperatur bei der pyrometrischen Methode führt. Ein weiterer Ansatz, der zu einer ähnli-

chen Verschiebung des thermischen Spektrums und somit zu einer scheinbar höheren Temperatur führt, basiert auf einem Anteil besonders heißer Ionen innerhalb des Ensembles. Dieser Ansatz wird näher im Abschnitt 5.4.1 behandelt.

Insgesamt kann zusammengefasst werden, dass die thermische Strahlung ein gutes Instrument für die Messung der Temperatur gespeicherter C_{60}^+ ist. So zeigte sich, dass die Verbindung exakter Messungen der Photonenrate und der Anzahl von gespeicherten Ionen die Möglichkeit bietet, die Temperatur sowohl aus der spektralen Verteilung, als auch einzig und allein aus der absoluten Strahlungsleistung zu bestimmen. Damit ist es möglich, die Temperaturentwicklung über einen mit anderen Experimenten vergleichbar langen Zeitraum von mehreren Stunden zu verfolgen. Die genaue Kenntnis der Ladungsträgerverteilung innerhalb der SRET ermöglicht es, direkte Messungen von wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitten durchzuführen. Die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und theoretischen Absorptionsquerschnitten weist auf eine in sich konsistente Temperaturbestimmung hin. Dabei ist es nicht unerheblich, dass der Absorptionsquerschnitt aus zwei völlig unabhängigen Größen, einerseits der geometrischen Verteilung der Ionen im Speicher und andererseits der absoluten Zahl emittierte Photonen pro Ion, bestimmt wurde. Das Neue an dieser Methode, das sich vor allem von vorangegangen Messungen an dem System unterscheidet, ist, dass C_{60}^+ oder ähnliche Strukturen bei sehr hohen Temperaturen im Strahlungsgleichgewicht quasi beliebig lang untersucht werden können.

4.4 Ausblick

Diese Experimente können problemlos auf weitere temperaturstabile Systeme ausgedehnt werden. So kann diese Methode verwendet werden, um Absorptionsspektren in einem weiten Wellenlängenbereich zu vermessen. Insbesondere ist geplant das elektronische Spektrum verschiedener Fullerene, anhand der emittierten Leistung, als Funktion der Wellenlänge des Anregungslasers zu untersuchen. Der enorme Vorteil dieser Methode ist, dass sie mit einer extrem kleinen Anzahl von Teilchen auskommt. So kann die Absolutintensität schon sicher bei einer Zahl von unter 1000 Ionen im Speicher detektiert werden, da es praktisch keine Begrenzung in der Messzeit gibt. Ein weiterer Vorteil ist, dass die zu untersuchenden Partikel oder Moleküle sehr sicher über ihr Ladungs- zu Masseverhältnis selektiert wer-

den können, sodass die gemessen Spektren keinerlei Überlagerungen mit anderen Spezies zeigen. Neben dem Absorptionsspektrum kann auch die Temperaturabhängigkeit dieser Größe untersucht werden, da die Temperatur des Ensembles einzig durch die Leistung des Anregungslasers vorgegeben wird. Da die effektive Leistungsdichte des Lasers fast ausschließlich eine Funktion der Größe der Ionenwolke ist, lassen sich Absolutwerte für Absorptionquerschnitte messen. Ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist, dass die hier benötigten Laserleistungen sehr gering sind. Dies wird durch die hohe Kompression der Ionen auf ein sehr kleines Volumen ermöglicht ($V = 4 \cdot 10^{-3}\text{mm}^3$). Messungen z.B. in Gaszellen benötigen für die Erzeugung gleicher Temperaturen sehr viel höhere Leistungen. So scheint es denkbar, Absorptionsquerschnitte in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-26}\text{m}^2$ messen zu können.

Kapitel 5

Die Messung des temperaturabhängigen C_2-Verlusts von C_{60}^+

5.1 Der unimolekulare Zerfall des C_{60}^+

Erreicht die Temperatur eines C_{60}^+ einen kritischen Wert, so beginnt es zu verdampfen. Der Begriff des Verdampfens muss aber in diesem Umfeld relativiert werden. Es wird bei diesem Prozess auch häufig von einer unimolekularen Reaktion der Form: $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$ gesprochen. Die Fragmente $C_{60\text{-}2n}^+$ verdampfen, immer durch Abgabe eines C_2-Moleküls, sukzessiv weiter. Dieses Verhalten ist eine Besonderheit, da bei anderen grafitischen Strukturen der Dampf hauptsächlich aus C_3-Molekülen besteht [Fol97]. Es gibt einige Ansätze, dass daneben auch die Abgabe größerer C_n-Gruppen bei diesem Prozess eine Rolle spielt [Fol97]. Dafür existieren aber bis jetzt keine gesicherten experimentellen Belege. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde solch ein Prozess nicht beobachtet. Das Verdampfen des C_{60} zeigt viele Besonderheiten. Das thermisch stabilste Fulleren bildet den so genannten Flaschenhals für den sukzessiven C_2-Verlust.

Die Zerfallsrate (oder Verdampfungsrate) wird häufig in Form einer Arrhenius-Gleichung beschrieben.

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{5.1}$$

Ganz analog zur thermischen Strahlung aus Abschnitt 4.1.1 ergibt sich unter

Berücksichtigung der finiten Wärmebadtheorie [Han06]:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{k_\mathrm{B}(T - E_\mathrm{a}/(2C))}\right) \tag{5.2}$$

Dabei ist E_a die Aktivierungsenergie der Reaktion, C die spezifische Wärme eines C_{60}^+ und A der statistische Faktor (auch bekannt als Frequenzfaktor). Für E_a findet man in der Literatur auch andere Bezeichnungen wie Bindungsenergie, Dissoziationsenergie oder Verdampfungsenergie [Mat01].

Daneben wurde auch die sogenannte RRKM (Rice, Ramsberger, Kassel und Marcus) Theorie verwendet, um die Rate der unimolekularen Reaktion zu bestimmen. Die Temperatur T ist hierbei ein direktes Maß für die innere Energie eines C_{60}^+, die sich in den Vibrationsfreiheitsgraden verteilt.

Der sogenannte Gspann-Parameter γ stellt eine weitere wichtige Größe in diesem Zusammenhang dar. Die folgende Erläuterung ist aus [Han04] übernommen. Die Idee die sich hinter der Einführung von γ verbirgt ist die Annahme, dass die Temperatur von Clustern in einem Molekularstrahl eine obere Grenze besitzt. Die Cluster, die eine sehr hohe Temperatur im Vergleich zum Ensemble besitzen, verdampfen sehr schnell, da die Verdampfungsrate extrem stark von der Temperatur abhängig ist und werden experimentell nicht beobachtet. Die Folge daraus ist, dass die relative Änderung der Verdampfungsrate durch Teilchen verursacht wird, die in einem sehr schmalen Energiebereich bzw. Temperaturbereich liegen. Die zu heißen Cluster sind bereits verdampft und die zu kalten spielen für die Beobachtung des Prozesses keine Rolle, da die mittlere Zerfallszeit erheblich größer ist, als die experimentell zugängliche Zeitspanne. Damit ist es bei Molekularstrahlexperimenten prinzipiell möglich aus Messungen der KERDs (engl. kinetic energy release distribution) die Temperatur der Cluster zu ermitteln. Auf Basis der Kenntnis der Temperatur ist es dann möglich, die Aktivierungsenergie für den C_2-Verlust zu bestimmen. Das Produkt aus dem natürlichen Logarithmus, der Beobachtungszeit (Messzeit) und dem Frequenzfaktor ergibt dann den Gspann-Parameter. Er verknüpft die Aktivierungsenergie mit der isokinetischen Temperatur T_e und dem statistischen Faktor folgendermaßen [Lif00]:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{E_\mathrm{a}}{k_\mathrm{B}T_\mathrm{e}} \\ \gamma &= \ln(A) - \ln(k(T_\mathrm{e})). \end{aligned} \tag{5.3}$$

Die Kenntnis von γ erlaubt somit die Extraktion von E_a aus der Rate $k(T_\mathrm{e})$ ohne genauere Kenntnis von A. γ sollte eine universelle Größe sein, die in der

Literatur angegeben Werte erstrecken sich jedoch über einen Bereich von 16 bis 30 für C_{60}^+. γ ist bei dem hier vorliegenden Experiment nicht zugänglich, da im Strahlungsgleichgewicht gearbeitet wird und die Energieverteilung daher nur unwesentlich durch das Verdampfen der C_{60}^+ beeinflusst wird. Sehr viel stärker ist die Energieverteilung von der thermischen Strahlung abhängig. Dieser Aspekt wird in diesem Kapitel noch verdeutlicht.

5.1.1 Einige Messmethoden zur Bestimmung der Aktivierungenergie

Es gab schon viele Versuche die Aktivierungsenergie des C_2-Verlusts von C_{60}^+ experimentell und theoretisch zu bestimmen. Die Größe von E_a schwankt dabei von Experiment zu Experiment erheblich. Eine Zusammenfassung und Neuinterpretation von E_a aus verschiedenen Experimenten und theoretischen Arbeiten wird in [Mat97] und [Mat01] gegeben. Die in der Literatur angegebenen Aktivierungsenergien variieren von 4 bis 13eV. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Messmethoden zur Bestimmung von E_a findet sich in [Lif00].

Zu den Methoden gehört die Messung der *appearance energies (AE)* (engl. für Auftritts-Energie oder Erscheinungs-Energie) [Yoo91], die *kinetic energy release distributions (KERDs)* (engl. für die Verteilung der freiwerdenden kinetischen Energie) und die Analyse der *metastable fractions (MF)* (engl. für metastabiler Anteil oder Analyse der Wahrscheinlichkeit des metastabilen Zerfalls). Zudem gewinnt man die Aktivierungsenergie noch aus der Untersuchung der sog. *Breakdown curves (BDC's)*. Die BDC's stellen den relativen Anteil von Fragmenten als Funktion der inneren Energie des Mutterions (C_{60}^+) oder der z.B. durch Stöße transferierten Energie dar. Die Aktivierungsenergie kann nicht direkt aus der Messung der AE bestimmt werden, da C_{60} eine große konventionelle und intrinsische Verschiebung zeigt [Lif00] [Hua90] [Chu52]. Sie muss durch sorgfältige Modellierung der experimentellen Daten gewonnen werden [Lif00].

Bei allen diesen Untersuchungen spielt die Abkühlung der thermischen Strahlung eine wichtige Rolle. Der Energieverlust durch thermische Strahlung stört die Messmethoden z.T. erheblich. Die zusätzliche Kühlung der Fragmente oder der Mutterionen, durch die Abgabe von Photonen, verändert z.B. die BDC's bzw. die MF erheblich und macht die Interpretation schwierig. Ebenso werden die KERDs Messungen von der Photonenemission beeinflusst.

Viele der experimentellen Ergebnisse zur Aktivierungsenergie, die in

der Literatur zu finden sind, wurden durch Zuhilfenahme des GSPANN-Parameters ausgewertet. Das Wachsen der Aktivierungenergie im Laufe der letzen Jahre ist laut [Lif00] nicht auf neue experimentelle Ergebnisse, sonder durch der Veränderung der Auswertung mit Hilfe anderer GSPANN-Parameter zurückzuführen.

Nahezu alle bisherigen Experimente nutzen zum Heizen entweder Stoßprozesse (vor allem Elektronenstoß) oder Photonenabsorption. Beim Energietransfer über Strahlungsquanten wurde multiple Photonenabsorption gepulster Laser oder Einzelphotonenabsorption im kurzwelligen UV-Bereich [Yoo91] [Rei04] verwendet. Bei vielen bisher bekannten Messungen zum C_2-Verlust wurden die C_{60}^+ oder ähnliche Systeme durch einen Energietransfer geheizt und dann ihr Verhalten beim Abkühlen untersucht. Die typische Beobachtungsdauer von C_{60}^+ bei diesen Experimenten beträgt etwa $10\mu s \ldots 10ms$. Die Temperatur, oder in dem Fall besser die innere Energie, muss dann über die auf das C_{60}^+ transferierte Energie modelliert werden. Dabei spielt die Ausgangstemperatur der C_{60}^+ eine erhebliche Rolle. Die Energieverteilung der Fullerene ist zu Beginn thermisch und entspricht der Temperatur des C_{60}-Dampfs. Typische Temperaturen liegen zwischen 500 und 1000K, bei [Kol95] allerdings bis zu 2000K.

Die wesentlichen Unterschiede, der hier vorgestellte Methode zu bisherigen Messungen des C_2-Verlusts sind:

1. Die C_{60}^+ befinden sich in einem stationären Gleichgewicht. Die Energie der emittierten thermischen Strahlung entspricht der aufgenommenen Menge an Energie aus dem Strahlungsfeld. Die Kühlung durch Evaporation und ihr Einfluss auf die Energieverteilung kann vernachlässigt werden.

2. Die gemessenen Zerfallsraten sind bis zu zehn Größenordnungen kleiner als bei bisherigen Experimenten.

3. Die Energieverteilung wird einzig durch die Statistik der emittierten und absorbierten Photonen bestimmt. Es besteht aber keine exakte Übereinstimmung mit einer rein thermischen Verteilung, da das anregende Strahlungsfeld nicht dem einer thermischen Quelle entspricht.

4. Die Temperatur der C_{60}^+ wird durch die Messung der thermischen Emission direkt bestimmt.

5.2 Die Messung des unimolekularen Zerfalls des C_{60}^+

5.2.1 Grundlage der optischen Messung des C_2-Zerfalls

Im speziellen Fall der Reaktion $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$ ist die optische Messung des C_2-Verlusts als Funktion der Temperatur der C_{60}^+ möglich. Mehrere Aspekte sind dafür ausschlaggebend. Die Fragmentionen (oder Tochterionen) C_{58}^+, $C_{56}^+ \ldots$ haben eine erheblich geringere Aktivierungenergie für den C_2-Verlust als C_{60}^+ und sind damit thermisch instabiler. Die Differenzen der Aktivierungsenergien werden in der Literatur unterschiedlich angegeben. So wird von einer Differenz zwischen C_{60}^+ und C_{58}^+ von $\Delta E_a \approx 0,5eV$ in [Las98] und von bis zu $\Delta E_a \approx 1,5eV$ in [Tom01] gesprochen.

Legt man den gleichen statistischen Faktor A aus der ARRHENIUS-Gleichung 5.1 für beide Kationen zu Grunde und vernachlässigt zunächst die finite Wärmebadkorrektur, so ergibt sich durch Division der Raten von C_{60}^+ und C_{58}^+ ihr Verhältnis zu:

$$\begin{aligned} \frac{k_{C_{58}^+}}{k_{C_{60}^+}} &= \frac{A \cdot \exp\left(-(E_a^{C_{60}} - \Delta E_a)/(k_B T)\right)}{A \cdot \exp\left(-E_a^{C_{60}}/(k_B T)\right)} \\ \frac{k_{C_{58}^+}}{k_{C_{60}^+}} &= \exp\left(\Delta E_a/(k_B T)\right) \end{aligned} \tag{5.4}$$

Unter der Annahme der gleichen Temperatur zerfallen die Fragmente sehr viel schneller als C_{60}^+. Bei einer Temperatur von 2000K und einem Unterschied der Aktivierungsenergie zwischen C_{58}^+ und C_{60}^+ von $\Delta E_a = 0,5\text{eV}$ ergibt sich ein Faktor von 20, bei einem Unterschied von $\Delta E_a = 1,5\text{eV}$ sogar von 330. Für kleinerer Tochterionen sinkt die Aktivierungsenergie weiter und die C_2-Verlustrate steigt [Las98]. Zusätzlich beschleunigt wird diese sukzessive Fragmentation in unserem Experiment durch das größere effektive Potential ($V_{\text{eff}} \propto \frac{1}{m}$) für kleinere Massen, das zu einer höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Fallenzentrum führt und damit zu einer erheblich längeren Verweildauer im Laserstrahl. Dies führt zu einer stärkeren Aufheizung und damit zu einem beschleunigten Zerfall.

Der im Vergleich zum C_{60}^+ schnelle Zerfall der Fragmente führt dazu, dass ihr Anteil an der Gesamtionenzahl im Speicher bei kleinen Zerfallsraten von C_{60}^+ (unter $k = 1s^{-1}$) vernachlässigbar ist (weit unter 10%). Das System lässt sich prinzipiell genau so behandeln, wie der radioaktive Zerfall bei den natürlichen Zerfallsreihen. Das zahlenmäßige Verhältnis zwischen den Tochterionen und C_{60}^+ stellt sich nach kurzer Zeit ein (abhängig von den

Zerfallsraten) und entspricht im Gleichgewichtsfall dem reziproken Verhältnis der Zerfallsraten. In Abbildung 5.2 ist ein berechnetes Beispiel und eine Messung zur zeitabhängigen Ionenpopulation im Speicher dargestellt.

Ab einer bestimmten Masse ist das Stabilitätskriterium q nicht mehr erfüllt. Die Fragmente verlassen den Speicher unterhalb einer kritischen Zahl von Kohlenstoffatomen, da die Trajektorien instabil werden. Die Rate der Abnahme der Gesamtionenzahl im Speicher wird durch die Rate des stabilsten Glieds der Zerfallsreihe bestimmt. In diesem Fall ist es der C_2-Verlust von C_{60}^+ . Wird die Abnahme der Ionenzahl im Speicher gemessen, entspricht dies somit gerade der Rate des C_2-Verlusts.

Die Bestimmung von N_{Ion} kann über die zwei schon erwähnten Methoden erfolgen. Einerseits über die Messung der Größe des Ionenensembles, andererseits über die Messung der thermischen Emission bei konstanter Laserleistung. Da letztere Methode die genauere ist, wurde diese zur Bestimmung des C_2-Verlusts verwendet. Neben dem Zusammenhang zwischen der thermischen Emission und der Ionenzahl ist aus Abschnitt 4.2.2 schon der Zusammenhang zwischen der Gesamtemission und der Temperatur des Ensembles bekannt. Das Ergebnis ist die gleichzeitige Messung der Zerfallsrate $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$, durch die Differentiation der Anzahl gespeicherter Ionen als Funktion der Speicherzeit, und die zu jedem Zeitpunkt herrschende Temperatur der C_{60}^+.

5.2.2 Der Nachweis des schnellen Zerfalls der Fragmente

Zum experimentellen Nachweis, dass der Zerfall der Tochterionen sehr schnell im Vergleich zum Zerfall von C_{60}^+ erfolgt, wurde eine massenspektrometrische Untersuchung des C_{58}^+-Zerfalls durchgeführt. Dazu wurden 3000 C_{58}^+ gespeichert und bis zu 12s der Laserstrahlung ausgesetzt. Die Laserleistung im Fallenzentrum wurde im Vergleich zur Messung mit C_{60}^+ halbiert und betrug $5,3$W. Die effektive Leistungsdichte wurde aus der Messung der Wolkengröße mit etwa $< I_{\mathrm{L}} >= 10\mathrm{kWcm}^{-2}$ bestimmt. Die Ionen wurden nach der jeweiligen Belichtungszeit aus der Ionenfalle ins MS transferiert und gezählt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die C_{58}^+ zerfallen rasch mit einer Rate von $k = 0,18\mathrm{s}^{-1}$ zu C_{56}^+.

Auffällig ist, dass C_{56}^+ sehr viel stabiler ist als C_{58}^+ und lediglich mit einer Rate von $k = 0,035\mathrm{s}^{-1}$ weiter zu C_{54}^+ zerfällt. Das C_{54}^+ zerfällt wiederum sehr rasch weiter (Rate $k = 0,9s^{-1}$) zu C_{52}^+. Von den weiteren Fragmenten wurden nur Spuren gefunden, was darauf hindeutet, dass diese noch erheblich instabiler bei der eingestellten Leistungsdichte des Anregungslasers

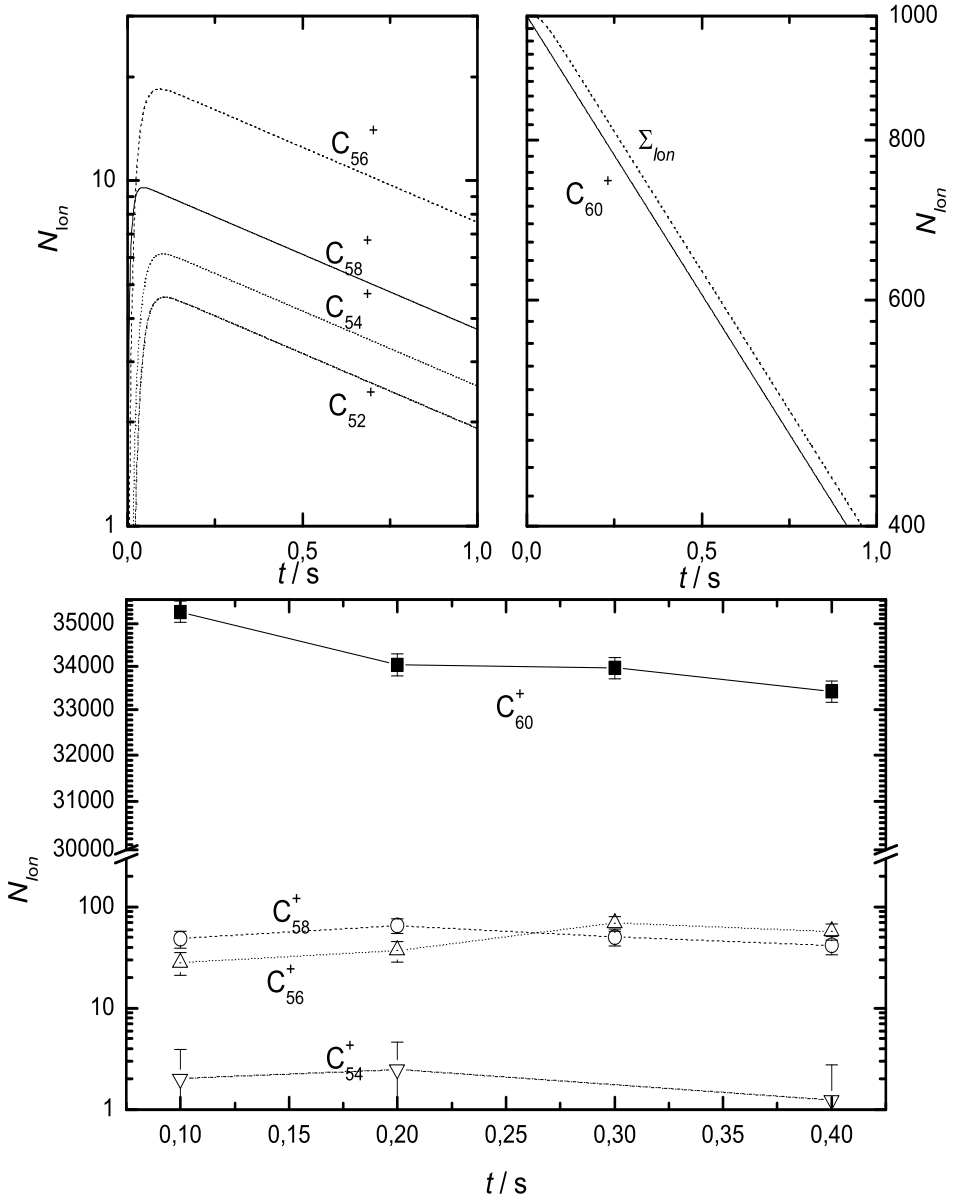

Abbildung 5.1: Die Darstellung zeigt ein gerechnetes Beispiel für einen angenommenen sukzessiven C_2 -Verlust von C_{60}^+ (obere Darstellungen). Dabei wurde die Rate des C_2-Verlusts der Fragmente um den Faktor 50 größer angenommen als die Verlustrate von C_{60}^+ . Die Gesamtverlustrate von Ionen im Speicher ist dann nach kurzer Zeit gleich der des C_2-Verlusts von C_{60}^+. Die untere Darstellung zeigt eine Messung der Fragmentation für $3,5 \cdot 10^4$ gespeicherte C_{60}^+ . Der Anteil der Fragmente ist im Verhältnis zur Gesamtionenzahl vernachlässigbar klein.

sind. Die Rate des C_2-Verlusts von C_{60}^+ bei vergleichbarer Leistungsdichte ist mit $k < 1 \cdot 10^{-3}\mathrm{s}^{-1}$ mindestens um den Faktor 40 kleiner. Damit bilden die Tochterionen nur einen sehr geringen Anteil der Gesamtionenzahl im Speicher, die durch C_{60}^+ dominiert wird. Wird der Verlust der gespeicherten Ionen optisch gemessen, wird im Prinzip die Rate des C_2-Verlusts des C_{60}^+ bestimmt.

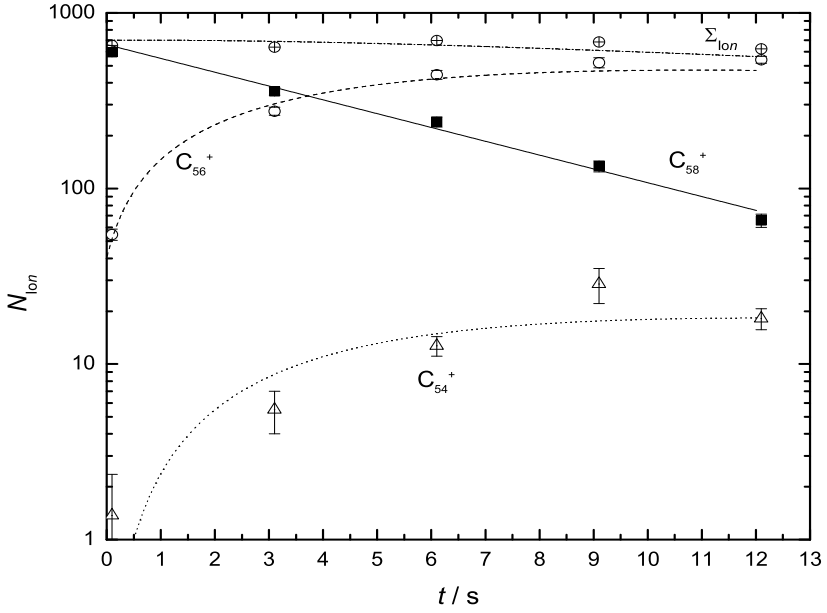

Abbildung 5.2: Die Darstellung zeigt eine Messung für den Zerfall des Fullerenes C_{58}^+. Die Leistungsdichte im Fallenzentrum betrug während der Messung ca. $10\mathrm{kWcm}^{-2}$. Die Ratenkoeffizienten für den jeweiligen C_2-Verlust wurden durch Anpassung des entsprechenden Ratengleichungssystems bestimmt und betrugen: $k_{C_{58}^+ \to C_{56}^+} = 0,18\mathrm{s}^{-1}$; $k_{C_{56}^+ \to C_{54}^+} = 0,035\mathrm{s}^{-1}$; $k_{C_{56}^+ \to C_{54}^+} = 0,9\mathrm{s}^{-1}$. Der C_2-Verlust bei vergleichbarer Leistungsdichte des Anregungslasers ist mit $k < 1 \cdot 10^{-3}\mathrm{s}^{-1}$ mindestens um einen Faktor 40 kleiner.

5.2.3 Experimenteller Ablauf zur Messung des temperaturabhängigen C_2-Verlusts von C_{60}^+

Der Speicher wurde mit einer festgelegten Zahl von Ionen gefüllt, um den gleichen Überlapp zwischen Laser und Ionenwolke und damit die gleiche Temperatur zu Beginn jedes Messzyklus zu garantieren. Um die Konstanz

von N_{Ion} sicherzustellen, wurde zu Beginn jedes einzelnen Zyklus eine Probemessung durchgeführt. Bei dieser wurde der Speicher mit eine gewissen Anzahl von Füllpulsen mit C_{60}^+ beladen. Daran anschließend wurde, ohne die HF-Amplitude zu erhöhen und die Wolke damit zu komprimieren, die SRET wieder geleert und die gemessene Zahl gespeicherter Ionen mit dem Sollwert verglichen. Bei einer Abweichung von mehr als 10% vom Sollwert wurde die Anzahl der Füllpulse entsprechend korrigiert. Die Notwendigkeit für diese Probemessung war u.a. die langsame Veränderungen des Ionenstroms innerhalb der Messzeit von etwa zwei Stunden, die durch die Veränderung des Elektronenstroms oder durch eine leichte Variation der HF-Versorgung des Filtervierpols entstanden. Nach dieser Messung wurde die HF-Amplitude auf den Wert erhöht ($V_0 = 920$V), der in der eigentlichen Messung verwendet wurde. Im Folgenden wurde der Hintergrund (ohne Ionen im Speicher) mit der ICCD-Kamera aufgezeichnet. Diese Hintergrundmessung war nötig, da abhängig von der eingestellten HF-Amplitude ein gewisses diffuses Hintergrundlicht auftrat, was durch kleine elektrische Entladungen am Speicher verursacht wurde. Dieses Licht war zwar zeitlich nahezu konstant, veränderte sich aber als Funktion von V_0. Nach der Messung des Hintergrunds wurde der Speicher erneut mit C_{60}^+ gefüllt und dann langsam ($t \approx 100$ms) die HF-Amplitude auf einen Wert von 920V erhöht. Die Leistung des Laser wurde während des gesamten Messzyklus nicht verändert und stetig mit aufgezeichnet. Eine Reduzierung der Laserleistung oder ein Abschotten des Lasers war nicht nötig, da erst nach der Kompression der Ionenverteilung der Überlapp so groß wurde, dass die C_{60}^+ effektiv geheizt wurden und ein messbarer C_2 -Verlust einsetzte.

Nach der Kompression wurde das Ionenensemble kontinuierlich mit der ICCD-Kamera beobachtet. Die Belichtungszeit betrug abhängig von der Zerfallsrate eine Sekunde (kleine Ionenwolke schneller Zerfall) oder fünf Sekunden (große Ionenwolke, langsamer Zerfall). Nach einer Messzeit von einer bis mehreren Minuten wurde die HF-Amplitude gesenkt, damit der Laserüberlapp reduziert und die noch eventuell im Speicher vorhandenen Ionen durch einen negativen elektrischen Puls auf die Deckelelektrode ins MS transferiert. Diese konnten dann im Detektor gezählt werden. Der Messzyklus wurde vielfach wiederholt. Durch zeitweises Einschieben des Farbfilter BG39 in den optischen Strahlengang wurde eine pyrometrische Messung der Ionentemperatur ermöglicht. Der gesamte Messablauf ist zum besseren Verständnis in der Abbildung 5.3 schematisch dargestellt.

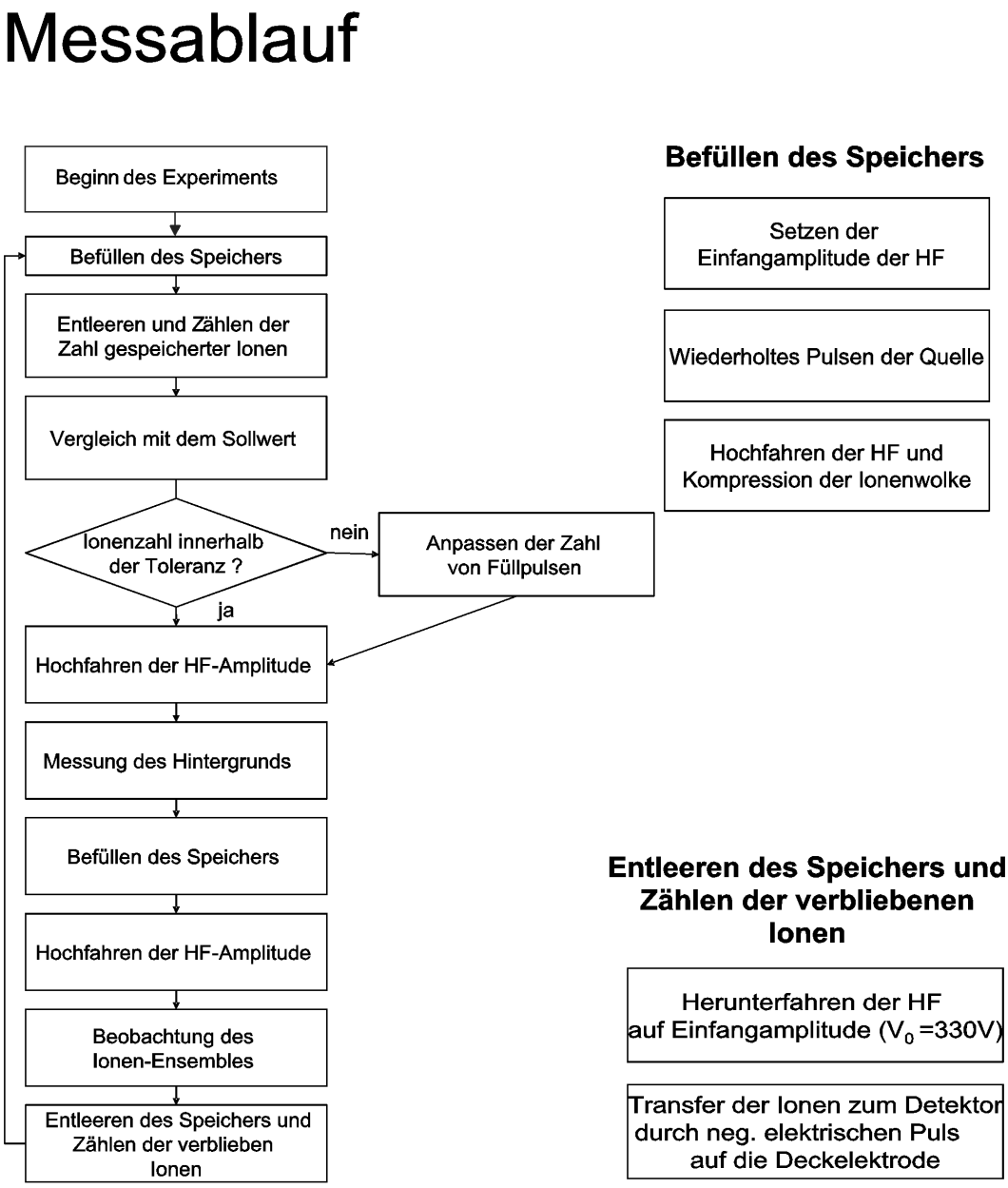

Abbildung 5.3: Schematischer Messablauf

5.3 Experimentelle Ergebnisse der Reaktion $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$

5.3.1 Die optische Messung des C_2-Verlusts

In den Abbildungen 5.4 und 5.5 sind die Photonenrate in beiden Spektralbereichen, die daraus bestimmte Zahl von Ionen im Speicher und die mittlere Temperatur des Ionenensembles über der Speicherzeit für zwei verschiedene Messungen exemplarisch dargestellt. Die Ionenzahl wurde aus der absoluten Photonenrate über den Zusammenhang aus Abschnitt 4.2.2 bestimmt. Die Temperatur wurde über den absoluten Photonenfluss und pyrometrisch aus dem Verhältnis der Photonenflüsse beider Spektralbereiche gewonnen.

Die Einstellung der Temperatur erfolgte durch die Wahl der Größe des Ionenensembles. Das Schrumpfen der Ionenwolke während des C_2-Verlustes verändert die Temperatur. Experimente zeigten, dass der Ionenverlust messbar ab einer Zahl von $5 \cdot 10^4$ Ionen im Speicher einsetzte. Daher wurden Messreihen bei unterschiedlicher Zahl gespeicherter Zahl von C_{60}^+ durchgeführt um einen möglichst breiten Temperaturbereich abzudecken. Die Folgenden Angaben zur Ionenzahl beziehen sich auf die zu Beginn der Messung im Speicher vorhandenen C_{60}^+.

Die obere Grenze der Ionenzahl war durch die minimal messbare Zerfallsrate bestimmt, welche durch den natürlichen Ionenverlust bedingt war. Die untere Grenze von $k(T)$ wurde schon im Abschnitt 2.3.2 näher erläutert und lag in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-4}\mathrm{s}^{-1}$. Die obere Grenze der Zerfallsrate, die noch gemessen werden konnte, war durch die Zeitauflösung begrenzt, welche sich aus der nötigen Belichtungszeit der ICCD-Kamera (1s) ergab. Bei der Messung von $5 \cdot 10^4$ Ionen im Speicher wurde auf Grund des langsamen Zerfalls eine Belichtungszeit von 5s gewählt. Bei $7 \cdot 10^3$ Ionen wurde mit einer Belichtungszeit von 1s gearbeitet. Die maximale Temperatur, die beobachtet werden konnte, war nach oben durch den maximalen Laserüberlapp und damit eingebrachte Heizleistung begrenzt.

Die einzelnen Messungen aus den Abbildungen 5.4 und 5.5 stellen den Mittelwert aus ca. 30 Einzelmessungen dar. Dabei wurde der Messzyklus für den blauen Spektralbereich I_B im Mittel zehn mal häufiger wiederholt, da der Photonenfluss hier nur 10% des Photonenflusses I_G betrug.

Bei der Beobachtung des kleinen Ionenensembles mit $7 \cdot 10^3$ C_{60}^+ konnte ein sich beschleunigender Ionenverlust im Laufe der Speicherzeit festgestellt werden. Die Temperatur stieg dabei von $T_\mathrm{G} = 2080\mathrm{K}$ auf 2320K bzw. von $T_\mathrm{P} = 2230$ auf 2450K. Der Temperaturunterschied zwischen bei-

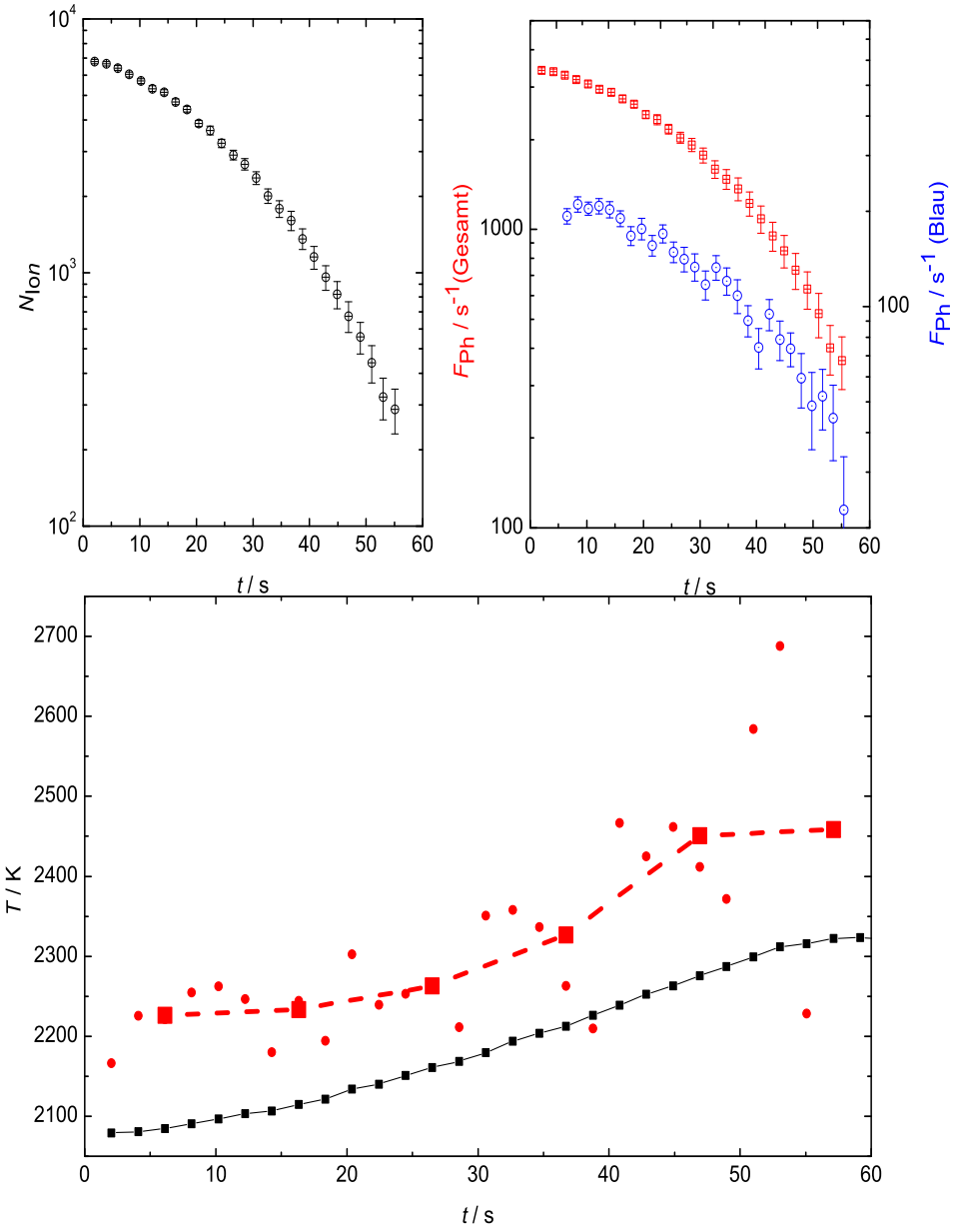

Abbildung 5.4: C_2-Verlust bei kleiner Wolke (7000 C_{60}^+). Oben rechts ist die gemessene Photonenrate für den gesamten (rote Rechtecke) und eingeschränkten Spektralbereich (blau Kreise) dargestellt. Das Diagramm oben links zeigt, die aus dem Photonenfluss des gesamten Spektralbereichs ermittelte Zahl von Ionen in der SRET. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichung der Einzelmessung. Deutlich zu erkennen ist der im Laufe der Messzeit beschleunigte Ionenverlust. Die untere Darstellung zeigt den Temperaturverlauf des Ionenensembles, pyrometrisch (rote Kreise) und aus dem Photonenfluss pro Ion bestimmt (schwarze Rechtecke). Die gestrichelte Linie ist eine Glättung des pyrometrischen Temperaturverlaufs.

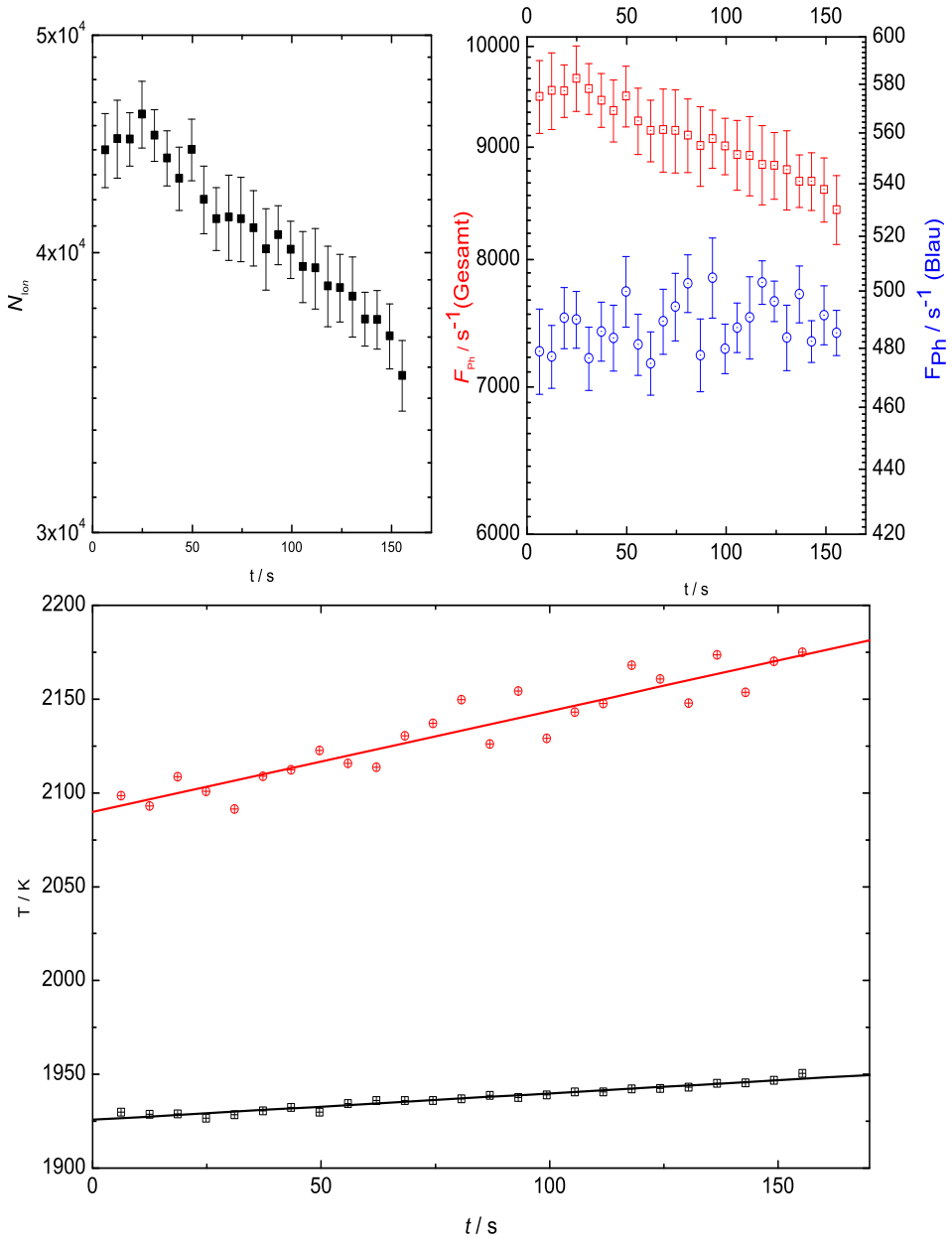

Abbildung 5.5: C_2-Verlust bei großer Wolke (50000 C_{60}^+). Oben rechts ist die gemessene Photonenrate für den gesamten (rote Rechtecke) und eingeschränkten Spektralbereich (blau Kreise) dargestellt. Das Diagramm oben links zeigt, die aus dem Photonenfluss des gesamten Spektralbereichs ermittelte Zahl von Ionen in der SRET . Die Fehlerbalken sind die Standardabweichung der Messung. Der Ionenverlust ist im zeitlichen Verlauf nahezu konstant. Die untere Darstellung zeigt den Temperaturverlauf des Ionenensembles, pyrometrisch (rote Kreise) und aus dem Photonenfluss pro Ion bestimmt (schwarze Rechtecke). Der Temperaturverlauf ist bei den beiden Methoden leicht verschieden. Man beachte die geringe messbare Temperaturänderung des Ensembles im Laufe des Schrumpfens der Ionenverteilung.

den Methoden ist mit 150K vergleichbar mit dem, der schon im Abschnitt 4.2.2 diskutiert wurde. Die Temperatur die mit Hilfe der pyrometrischen Methode bestimmt wurde, streut sehr viel stärker als die aus der Absolutintensität. Dieses wurde durch die Messung im blauen Spektralbereich verursacht, welche eine große statistische Unsicherheit aufwies. Die Ionenzahl konnte während der Messung bis zu einem Wert von etwa 300 Ionen im Speicher sicher verfolgt werden. Im Gegensatz zu der Messung bei einer geringen Zahl von Ionen, wurde bei den Experimenten mit $5 \cdot 10^4$ Ionen keine Beschleunigung des C_2-Verlusts im Laufe der Speicherung beobachtet. Die Streuung der Messwerte für die optisch bestimmte Ionenzahl lassen zumindest keinen genaueren Schluss zu. Die Temperatur stieg im Laufe eines Messzyklus und damit während des Schrumpfens der Ionenverteilung von $T_\mathrm{G} = 1925$ auf $T_\mathrm{G} = 1950$K bzw. von $T_\mathrm{P} = 2095$ auf $T_\mathrm{P} = 2175$K. Man beachte die geringe messbare Temperaturänderung von 1,3% bei T_G bzw. 4% bei T_P. Auch bei dieser Messung trat die systematische Abweichung von 150K zwischen den beiden Methoden zur Temperaturbestimmung auf. Im Gegensatz zu den Messungen kleinerer Ionenensembles wurde hier eine zusätzliche Abweichung in der Temperaturänderung beobachtet. Neben den in den Abbildungen 5.4 und 5.5 im Detail dargestellten Messungen wurde noch je eine Messung mit $2 \cdot 10^4$ und eine mit $7 \cdot 10^3$ C_{60}^+ durchgeführt.

5.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a für den C_2-Verlust

Die Rate des C_2-Verlusts wurde aus der Messung von $N_\mathrm{Ion}(\mathrm{t})$ durch lokale logarithmische Differentiation der Form:

$$k(T) = -\frac{d}{dt}\left(\ln(N_\mathrm{Ion})\right) \tag{5.5}$$

gewonnen werden. Das Ergebnis ist in der Form eines Arrhenius-Diagramms in Abbildung 5.6 dargestellt. Die obere Darstellung zeigt die Rate k als Funktion von T_P, die untere als Funktion von T_G. Die pyrometrische Temperaturbestimmung T_P erwies sich dabei als unvorteilhaft, da die Messwerte der Temperaturbestimmung sehr stark streuen, vor allem im oberen Temperaturbereich bei einer kleinen Zahl gespeicherter Ionen. Die schwarzen, gekreuzten Kreise kennzeichnen die Mittelwerte der einzelnen Messdurchläufe. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher die Auswertung der unteren Darstellung gewählt, da die Temperaturbestimmung über die Absolutintensität weniger streut ist. Das deckt sich insgesamt mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.2.2.

Die Zerfallsrate wächst erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur, flacht aber bei Temperaturen oberhalb von 2100K ab, unabhängig vom verwendeten Temperaturmodell. Da die Steigung der Kurve nicht konstant ist, wurde die Aktivierungsenergie für die beiden unterschiedlichen Bereiche getrennt voneinander bestimmt.

Für den oberen Temperaturbereich von 2100 . . . 2300K und für den Unteren von 1950 . . . 2100K wurden durch eine Kurvenanpassungen der Form:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_\mathrm{a}}{k_\mathrm{B}(T - \frac{E_\mathrm{a}}{2C})} \tag{5.6}$$

die Aktivierungsenergien für die Reaktion $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$ getrennt ermittelt. Es ergab sich $E_\mathrm{a} = 5,3\mathrm{eV}$ für den tieferen und $E_\mathrm{a} = 2,4\mathrm{eV}$ für den höheren Temperaturbereich. Vergleicht man dies mit den Literaturwerten, so sind die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien viel zu klein, verglichen mit dem heute akzeptierten Wert von etwa 10eV.

5.4 Interpretation der Ergebnisse

5.4.1 Die thermische Energieverteilung der Ionen im Strahlungsgleichgewicht

Entscheidend für die Interpretation der Messergebnisse ist die Energieverteilung der lasergeheizten C_{60}^+ im Strahlungsgleichgewicht. Das heißt zu einen beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt haben die C_{60}^+ innerhalb der Wolke unterschiedliche innere Energien. Da die Emission eines einzelnen Photons zu einer relativ großen Änderung der inneren Energie führt, ist die Energieverteilung relativ breit im Vergleich zur inneren Energie sein. z.B. führt die Emission eines einzelnen Photons mit einer Wellenlänge von $\lambda = 500\mathrm{nm}$ zu einer Änderung der inneren Energie von 2,5eV, was ca. 10% der inneren Energie entspricht. Aus der Literatur kann man entnehmen, dass die thermische Energieverteilung eines C_{60}^+-Ensembles mit einer GAUSSverteilung modelliert wird [Kol95].

$$\frac{dN_\mathrm{e}}{dE} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta E(E_0)} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\Delta E(E0)^2}\right) \tag{5.7}$$

Das Verhältnis δ_E zwischen der Breite der Energieverteilung $\Delta E(E_0)$ und der mittleren inneren Energie E_0 beträgt bei thermisch aktivierten C_{60}^+ etwa $0,121$ [Kol95].

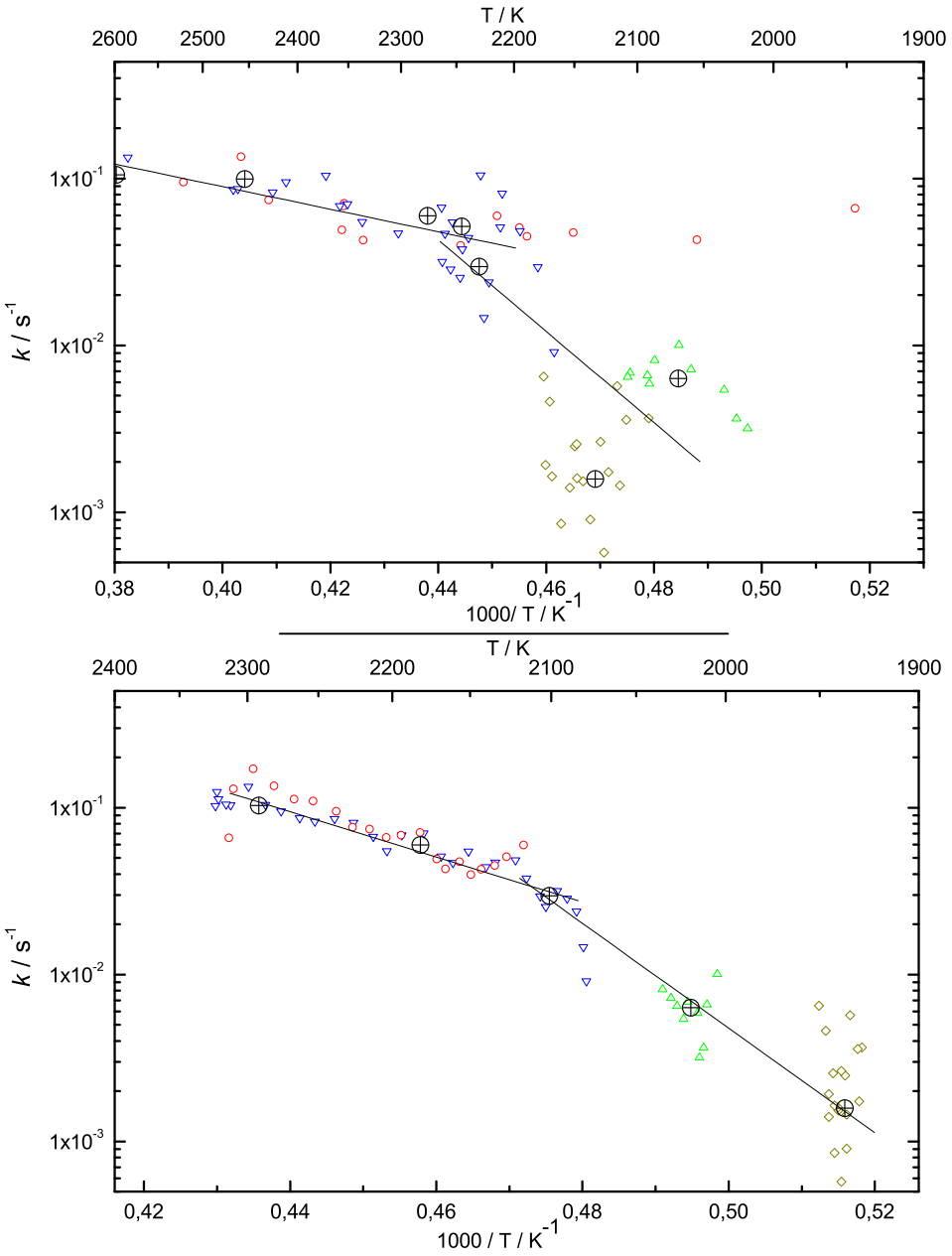

Abbildung 5.6: AHRRENIUSdarstellung des C_2-Verlusts von C_{60}^+. In der oberen Abbildung ist die C_2-Verlustrate k als Funktion der inversen pyrometrisch bestimmten Temperatur abgetragen, in der unteren als Funktion der inversen Temperatur aus der Absolutintensität. Die Messwerte der pyrometrischen Temperaturbestimmung streuen sehr viel mehr als die aus der Absolutintensität bestimmten. Die unterschiedlichen Symbole stehen für verschiedene Messreihen mit unterschiedlicher Anzahl von Ionen im Speicher. Die Experimente begannen dabei mit 7000 Ionen (rote Kreise, blaue Dreiecke), 20000 Ionen (grüne Dreiecke) und 50000 Ionen (braune Rauten) im Speicher. Die Kreise mit Kreuz kennzeichnen Mittelwerte der Messreihen. Aus der unteren Darstellung wurde die Aktivierungsenergie für den C_2-Verlust von C_{60}^+ in zwei unterschiedlichen Temperaturbereichen bestimmt. Die ermittelten Werte sind: $E_a = 5,3$eV unterer Temperaturbereich; $E_a = 2,4$eV oberer Temperaturbereich.

Erschwerend kommt bei den hier präsentierten Experimenten hinzu, dass die Ionen nicht innerhalb der gesamten Wolke geheizt werden, da der Laserstrahl nur ein kleines Volumen im Zentrum einnimmt. Das vom Laser ausgeleuchtete Volumen entspricht bei einer Größe der Wolke von $a = 250\mu m$ bzw. $b = 150\mu$m und einer Strahltaille von $w = 40\mu$m 3,2% des Gesamtvolumens. Diese Abschätzung basiert auf der Annahme eines zylinderförmigen ausgeleuchteten Volumens mit $V = \pi w^2 \cdot a$ und einem Gesamtvolumen der Ionenwolke von $V = 4/3\pi a^2 b$, welches dem eines Ellipsoiden mit den Halbachsen a und b entspricht.

Es kann also sein, dass ein kleiner Teil der Ionen zu lange im Laserstrahl verweilt, da ihre periodischen Bahnen immer wieder durch den Fokus führen. Ein anderer Teil der Ionen kann vom Laser gar nicht berührt werden, z.B. Ionen die Trajektorien aufweisen, die immer um den Laserstrahl herum führen. Wenn diese Effekte im Experiment dominant werden, wird die Energieverteilung zusätzlich stark verbreitert. Da sich sehr viele Ionen im Speicher befanden, sollte jedoch die Coulombwechselwirkung und die Stöße mit dem Puffergas dazu geführt haben, dass die Trajektorien erheblich gestört wurden. Das verhindert ein zu starkes Aufheizen bzw. Abkühlen der Ionen. Um diese Effekte quantitativ zu erfassen, wurde eine Simulationsrechnung für die Energieverteilung der Ionen durchgeführt, die im Weiteren näher erläutert wird.

Simulation der Energieverteilung lasergeheizter C_{60}^+

Die Simulation basiert auf der einfachen statistischen Betrachtung der Energie eines herausgegriffenen C_{60}^+. Es wird dabei der zeitliche Verlauf der inneren Energie betrachtet, der sich aus Absorption und Emission von Photonen ergibt. Die Absorption wird dabei in Anlehnung zu den experimentellen Randbedingungen betrachtet und der Einfluss des quasiperiodischen Heizens durch den Laser näher untersucht.

Die Simulation läuft wie folgt ab: Die Energie eines C_{60}^+ wird in jedem Zeitschritt beobachtet und erfasst. Abhängig von seiner Temperatur die sich aus den Zusammenhang 4.16 ergibt, wird die Wahrscheinlichkeit berechnet, dass ein Photon emittiert wird. Diese Entscheidung wird von einem Zufallsgenerator erzeugt, dessen Basis das modifizierte Stefan-Boltzmann-Gesetz (Gleichung 4.14) ist. Wird ein Photon emittiert, dann wird die Wellenlänge zufällig (mit der modifizierten Planckverteilung nach Gleichung 4.10) ausgewählt und die Energie hc/λ von der inneren Energie des C_{60}^+ subtrahiert.

Um den Effekt des statistischen Aufenthalts der Ionen im Speicher zu modellieren, wird nur dann ein Photon des Anregungslasers absorbiert, wenn gerade eine Heizphase aktiv ist. Die Heizphasen werden durch Heizbereiche modelliert, die ein vereinfachtes Modell einer periodischen Bahn durch den Laserstrahl darstellen. Sie stellen ein Maß für eine mittlere Aufenthaltsdauer im Laserstrahl dar und entsprechen der zeitlichen Dauer einer ungestörten Bewegung eines C_{60}^+ im Speicher.

Diese Bereiche besitzen eine variable Breite und werden zufällig gesetzt. Dies simuliert den Effekt eines Ion sich auch nach einer Störung, z.B. durch eine Streuung mit einem zweiten Ion oder einem Stoßprozess, wieder in einer stabile Bahn durch den Laserstrahl zu befinden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass innerhalb eines Zeitschritts in der Heizphase ein Photon absorbiert wird, ist variabel, um die zeitliche Dauer der Heizphasen variieren zu können. Bei einer Absorptionswahrscheinlichkeit $p << 1$ ist es nicht entscheidend, ob die Wahrscheinlichkeit für Absorption und Emission pro Zeitintervall etwas erhöht wird, oder die Heizphasen verlängert werden. Diese Wahrscheinlichkeit für die Absorption konnte dann über der bekannten Absorptionsquerschnitt wieder in eine Verweildauer im Laserstrahl umgerechnet werden.

Wird ein Photon absorbiert, so erhöht sich die innere Energie des C_{60}^+ um gerade dessen Energiebetrag, was beim verwendeten CO_2-Laser eine Wert von 0,117eV entspricht. In jedem Zeitschritt wird die Energie des C_{60}^+ und die Wellenlänge des eventuell emittierten Photons gespeichert. Dieser Ablauf wird nun so lange wiederholt, bis sich eine konstante Temperatur einstellt. Wenn dies geschehen ist (nach ca. 10000 Iterationsschritten), wird die innere Energie, die Wellenlänge der emittierten Strahlung und die Zahl der emittierten Photonen in und außerhalb der Heizphase erfasst. Aus den aufgezeichneten Energiewerten wird ein Histogramm erstellt, welches der Energieverteilung der gespeicherten C_{60}^+ entspricht. Aus den emittierten Photonen wird ebenso ein Histogramm berechnet, welches die Anzahl der Photonen innerhalb eines Wellenlängenbereichs enthält und somit dem Spektrum der emittierten thermischen Strahlung entspricht.

Nach ca. $1 \cdot 10^8$ Durchläufen werden die Daten gespeichert und die Simulation beginnt mit anderen Randbedingungen erneut. Um unterschiedliche Temperaturen zu modellieren, wurden die Heizphasen schrittweise verbreitert. Das entsprach dem Schrumpfen der Ionenwolke und damit der für ein einzelnes Ion wachsenden Wahrscheinlichkeit sich im Laserstrahl aufzuhalten.

Diese Simulation wurden unter verschiedenen Annahmen einer mittleren

Aufenthaltsdauer im Strahl des Lasers durchgeführt, um die Körnigkeit des Heizprozesses näher zu untersuchen. Lange Aufenthaltsdauern führen zu einem stärkeren Temperaturanstieg der Ionen innerhalb einer Heizphase und zu einem stärkeren Abkühlen außerhalb.

Ergebnisse der Simulation und Einfluss auf die Interpretation der Aktivierungsenergie

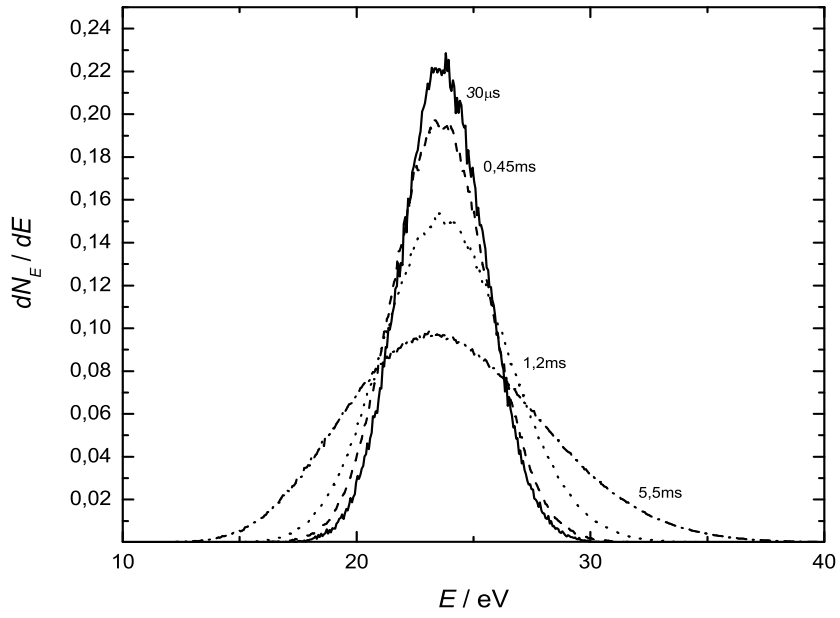

Abbildung 5.7: Energieverteilungen bei $T = 2200$K. Dargestellt ist die Energieverteilung des C_{60}^+-Ensembles unter Annahme verschiedener mittlerer Verweildauern im Heizlaser. Durchmischen sich die Ionen nur schlecht im Speicher, sodass die mittlere Verweildauer im Laserstrahl lang wird (5,5ms), so wird die Energieverteilung sehr breit. Für alle gezeigten Verteilungen ist der Mittelwert der innneren Energie gleich und äquivalent zu 2200K. Auffällig ist, dass die Verteilung bei sehr langer Verweildauer beginnt, asymmetrisch zu werden. Der hochenergetische Anteil führt zu einer starken Erhöhung der Zerfallsrate k und zu einer signifikanten Blauverschiebung des thermischen Spektrums des Ensembles.

Wird der Temperaturverlauf eines herausgegriffenen C_{60}^+ im einzelnen betrachtet, zeigt sich sehr deutlich, dass die Momentantemperatur zeitlich sehr stark variiert. In der Abbildung 5.8 ist die zeitliche Entwicklung der Temperatur bei einer mittleren Temperatur eines C_{60}^+ von 2000K und einer

mittleren Verweildauer von $0,45$ms im Strahl dargestellt. Die Zeitachse wird hier durch die Iterationsschritte repräsentiert. Die Temperatur schwankt zwischen 1800 und 2400K. Die hohen Sprünge im Temperaturverlauf werden durch die Emission von Photonen im sichtbaren Spektralbereich verursacht. Die Verweildauer von $0,45$ms bedeutet dabei nicht, dass ein Ion diese Zeit ständig im Strahl ist, vielmehr repräsentiert diese, wie lange eine periodische Trajektorie im Mittel durch den Strahl führt. Das in diesem Zeitverlauf emittierte elektromagnetische Spektrum entspricht demjenigen eines Partikels bei einer Temperatur von 2000K.

Wird die mittlere Verweildauer im Strahl verlängert, werden die Temperaturunterschiede im zeitlichen Verlauf größer. In Abbildung 5.7 ist das Spektrum der inneren Energie für verschiedene Verweildauern im Laser bei einer mittleren inneren Energie äquivalent zu 2200K dargestellt.

Die Zahlenwerte entsprechen der Wahrscheinlichkeit, ein C_{60}^+ zu einem bestimmten Zeitpunkt im Energieintervall $[E, E + dE]$ vorzufinden. Für kurze Verweildauern im Laserstrahl entspricht die Energieverteilung einer Gaussverteilung, wie sie bereits aus der Literatur bekannt ist (siehe Abschnitt 5.2.1). Wird die Verweildauer verlängert, verbreitert sich die Energieverteilung. Neben der Verbreiterung wird sie unsymmetrisch. Der Anteil heißer Ionen steigt dabei überproportional an. Die Verbreiterung der Energieverteilung selbst ist wiederum eine Funktion der mittleren inneren Energie der C_{60}^+. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.9 für verschiedene mittlere Verweildauern dargestellt. Das Diagramm zeigt das Verhältnis zwischen der Breite der Energieverteilung und der mittleren inneren Energie als Funktion der mittleren inneren Energie. Für kurze mittlere Verweildauern ist das Verhältnis nahezu unabhängig von E und beträgt im Mittel $\delta_E = 0,08$. Dies ist ein kleinerer Wert als er z.B. in [Kol95] mit $0,121$ angegeben wird. Diese Abweichung kann damit erklärt werden, dass in dem hier vorliegenden Fall die Absorption der Photonen des CO_2-Lasers lediglich zu einer Änderung der inneren Energie von etwa 0,1eV führt. Im natürlichen Strahlungsgleichgewicht ist die Temperatur der Strahlung gleich der Temperatur eines gespeicherten C_{60}^+. Die mittlere Photonenenergie im Strahlungsfeld beträgt bei 2000K etwa 1eV und ist damit zehn Mal größer als die Energie eines Photons des CO_2-Lasers. Neben der Emission verbreitert dann die Absorption die Energieverteilung des Ionenensembles zusätzlich.

Für längere Verweildauern im Anregungslaser steigt das Verhältnis δ_E erheblich an und erreicht bei $5,5$ms und einer mittleren Energie von 27eV einen Wert von $0,17$. Damit kann folgendes Fazit gezogen werden: Gibt es Ionen deren periodische Bahnen so stabil sind, dass sie erheblich länger im

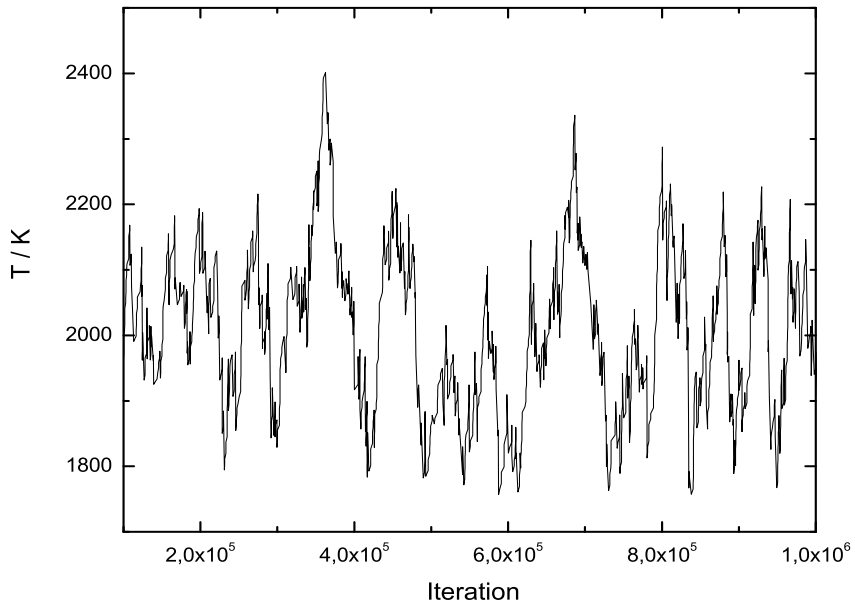

Abbildung 5.8: Temperaturverlauf eines gespeicherten C_{60}^+ . Dargestellt ist der Temperaturverlauf eines C_{60}^+ während der Simulation bei einer mittleren Temperatur von 2000K. Die simulierte Verweildauer war $0,45$ms. Durch die statistische Photonenemission und -absorption ändert sich die Temperatur eines individuell betrachteten C_{60}^+ erheblich und schwankt zwischen 1800K und 2400K. Die mittlere Breite der Energieverteilung ΔE beträgt für diesen Fall $0,085 \cdot E_0$.

Laserstrahl verweilen, wird die Breite der Energieverteilung und damit der Anteil von heißen Ionen im Speicher stark zunehmen.

Eine Folge dieser Verbreiterung ist der Effekt, dass die heißeren Ionen, obwohl ihr relativer Anteil gering ist, das thermische Spektrum des Ionenensembles beeinflussen. Die geringe Zahl von deutlich heißeren Ionen führt zu einer Blauverschiebung des thermischen Spektrums, ohne jedoch die Gesamtintensität und damit den Gesamtphotonenfluss merklich zu verändern.

In der Abbildung 5.10 ist der Unterschied ΔT_{rad} zwischen der mittleren Temperatur des Ensembles und der Temperatur dargestellt, die sich aus der Lage des Maximums der thermischen Emission ergab. Bei mittleren Verweildauern, die länger als eine Millisekunde sind, wird der Unterschied der beiden Temperaturen mit 50 bis 200 K drastisch. Misst man also das Spektrum der thermischen Emission, so misst man, im Vergleich zur mittleren inneren Energie, eine zu hohe Temperatur. Da der integrale Photonenfluss nur wenig

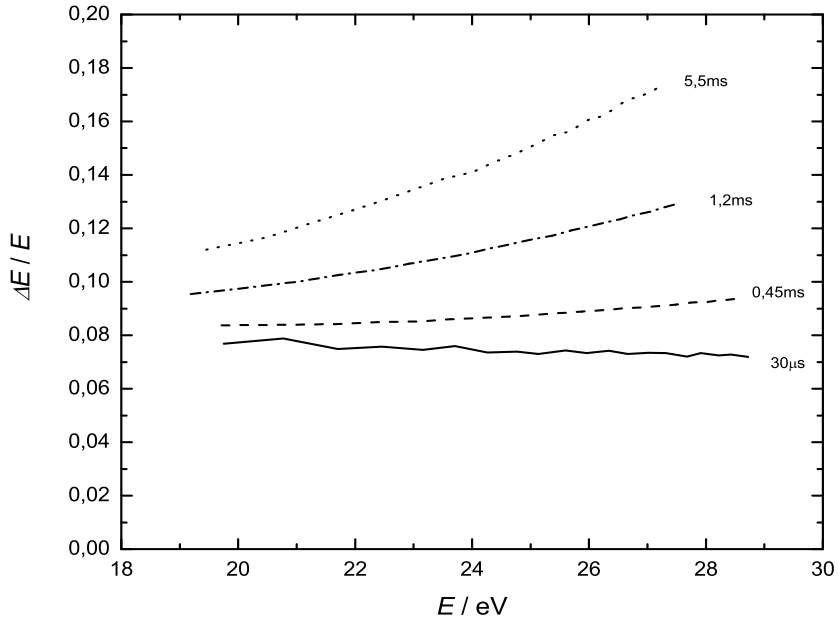

Abbildung 5.9: Die Breite der Energieverteilung als Funktion der mittleren inneren Energie. In der Darstellung ist das Verhältnis der mittleren Breite der Energieverteilung zur mittleren Energie des Ionenensembles dargestellt. Dieses Verhältnis ist erheblich von der Verweildauer abhängig. Ist die Verweildauer kurz, was einer guten Durchmischung der Ionen in Speicher entspricht, dann ist das Verhälnis nahezu unabhängig von der mittleren Energie. Nimmt die Verweildauer zu, dann wächst das Verhältis mit zunehmender Energie an, was einen beschleunigten Verlust von C_2 zur Folge hat.

beeinflusst wird, würde sich dieser Effekt in einem deutlichen Unterschied zwischen der pyrometrisch bestimmten Temperatur und der Temperatur die man durch die Messung des integralen Photonenflusses erhält, widerspiegeln. Dieser Unterschied tritt, bei den in dieser Arbeit präsentierten Messungen, tatsächlich auf (siehe Abschnitt 4.2.2). Das lässt zumindest die Vermutung zu, dass ein Teil der Ionen unter experimentellen Bedingungen zu lange im Laserstrahl verweilte und so zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Energieverteilung des Ionenensembles führte. Ein weiterer Punkt, der direkt aus der Simulation abgelesen werden kann, ist, dass die Temperatur die sich aus der absoluten Strahlungsintensität ergibt das bessere Maß für die mittlere Energie der C_{60}^+ im Ensemble darstellt. Der Photonenfluss pro Ion ist sehr viel schwächer vom Anteil sehr heißer Ionen im Ensemble

abhängig als die spektrale Verteilung der thermischen Emission.

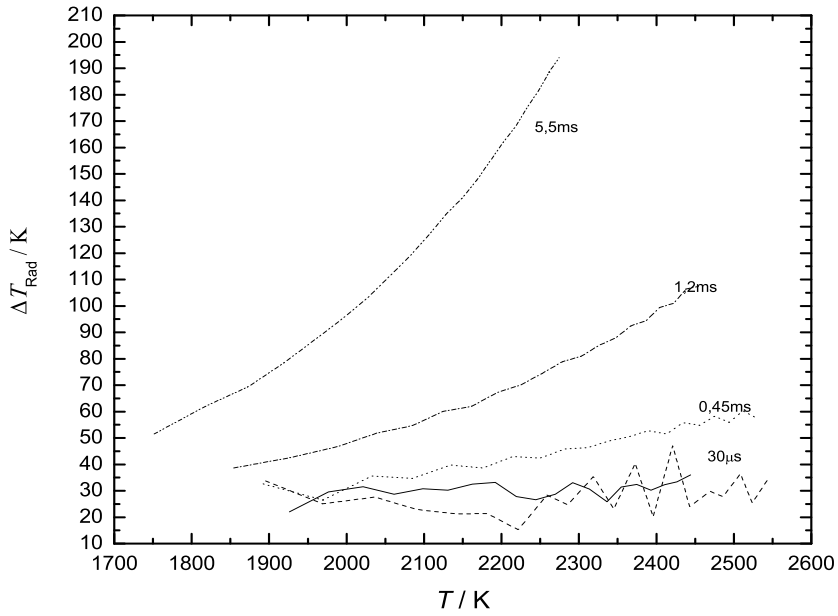

Abbildung 5.10: Die Blauverschiebung als Folge superheißer C_{60}^+. In der Abbildung ist der Temperaturunterschied dargestellt, der sich aus der Lage des Maximums der thermischen Emission und der mittleren inneren Energie ergibt. Aufgrund des hochenergetischen Teils der Energieverteilung, bei großer Verweildauer im Strahl, ergibt sich ein im Vergleich zur rein thermischen Verteilung zusätzlicher Anteil von Photonen im unteren Spektralbereich (unter 1000nm) und damit eine zusätzliche Blauverschiebung im Spektrum, ohne jedoch die mittlere Zahl emittierter Photonen wesentlich zu erhöhen. Das kann zu unterschiedlichen Messergebnissen der Temperaturbestimmung führen und verschiebt die pyrometrisch bestimmte Temperatur im Vergleich zur Temperaturbestimmung aus der Absolutintensität nach oben.

Neben der Charakteristika des thermischen Spektrums ist ebenfalls der C_2-Verlust der C_{60}^+ stark von ΔE abhängig. Um diesen Einfluss zu berechnen, wurde eine mittlere Zerfallsrate $< k >$ definiert:

$$< k >= \int_0^\infty k(T(E)) \cdot \frac{dN_e}{dE} dE \tag{5.8}$$

Dabei ist $k(T(E))$ die Temperaturabhängige C_2-Verlustrate aus Gleichung 5.2 in Verbindung mit dem Zusammenhang zwischen Temperatur und in-

mittlere Verweildauer	E_a/ eV	A / s^{-1}
$5,5$ms	$9,11$	$1,7 \cdot 10^{27}$
$1,2$ms	$8,84$	$1,1 \cdot 10^{24}$
$0,45$ms	$8,4$	$2,3 \cdot 10^{23}$
30μs	$8,07$	$5 \cdot 10^{19}$
$\Delta E = 0$	$9,25$	$1,2 \cdot 10^{21}$

Tabelle 5.1: ARRHENIUSparameter die sich bei Annahme verschiedener Verweildauern im Laser ergeben

nerer Energie aus Gleichung 4.16. Dabei ist $\frac{dN_e}{dE}$ die normierte Energieverteilung für eine mittlere Energie E_0.

$< k >$ stellt nur dann ein Maß für die tatsächliche Zerfallsrate dar, wenn die Kühlung des Ensembles durch Evaporation vernachlässigbar klein ist. Der im Experiment erfasste Temperaturbereich erfüllt diese Bedingung, da die thermische Emission mit einer Kühlleistung von $10^3 \ldots 10^4 \mathrm{eVs}^{-1}$ im Vergleich zur Evaporation mit maximal $10\mathrm{eVs}^{-1}$ um mindestens einen Faktor 100 größer war. Die evaporative Kühlung wurde aus dem mittleren Energieverlust pro C_2-Emission mit etwa 10eV und einer maximalen Rate von $1\mathrm{s}^{-1}$ abgeschätzt.

In Abbildung 5.11 sind die aus den Energieverteilungen berechneten mittleren Zerfallsraten als Funktion der mittleren Temperatur, unter der Annahme einer Aktivierungsenergie $E_a = 9,25$eV und eines statistischen Faktors $A = 1,2 \cdot 10^{21}\mathrm{s}^{-1}$ des C_{60}^+-Ensembles, dargestellt.

Die berechneten mittleren Raten sind extrem von der mittleren Verweildauer und damit der Breite der mittleren Energieverteilung im Laserstrahl abhängig.

So ändert sich $< k >$ zwischen dem nahezu statistischen Heizen bei 30μs und der längsten simulierten Verweildauer von $5,5$ms um vier Größenordnungen. Der Unterschied zwischen der Rate eines monoenergetischen C_{60}^+ und der längsten betrachteten Verweildauer beträgt sogar neun Größenordnungen. Die funktionelle Abhängigkeit zwischen der Rate des C_2-Verlusts und der inversen Temperatur ändert sich dabei aber nur wenig. In der Tabelle 5.1 sind die aus Abbildung 5.11 mit Gleichung 5.2 durch Kurvenanpassung bestimmten Werte für die Aktivierungsenergie und die Frequenzfaktoren zusammengestellt. Die Aktivierungsenergie, die aus dem Anstieg von $< k >$ als Funktion der inversen Temperatur folgt, verringert sich nur um $1,1$eV bei der kürzesten simulierten Verweilzeit und steigt für längere Verweilzeiten bis auf einen Wert von $9,11$eV an, der schon relativ nahe dem eines

einzeln betrachteten C_{60}^+ ist. Zusammenfassend ergibt sich damit folgen-

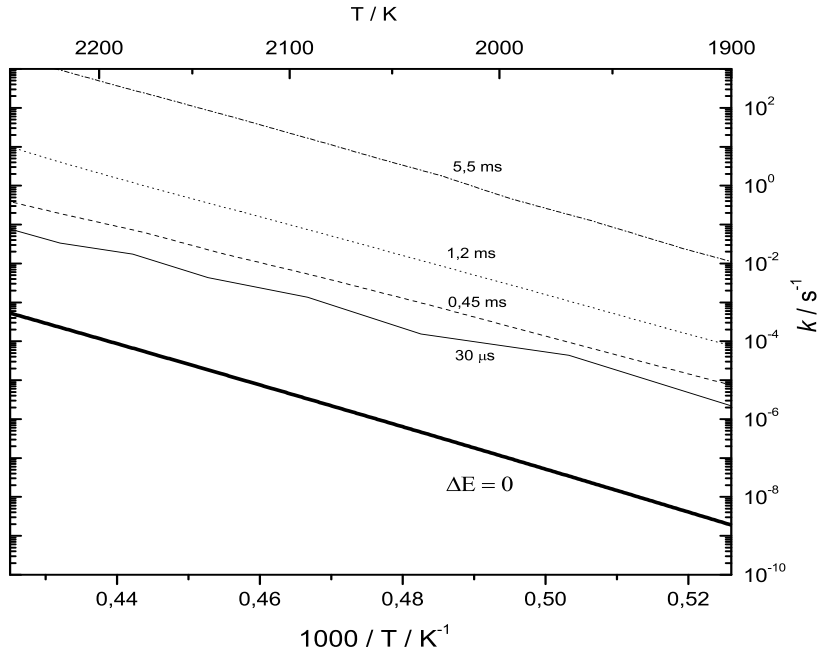

Abbildung 5.11: Zerfallsrate als Funktion der Temperatur unter der Annahme verschiedener mittleren Verweildauern im Laserstrahl. Im Diagramm ist der berechnete Verlauf der Zerfallsrate als Funktion der inversen Temperatur dargestellt. Zugrunde liegend für die Berechnung waren die simulierten Energieverteilungen. Der hochenergetische Anteil der Energieverteilungen führt zu einer erheblichen Erhöhung des Ratenkoeffizienten im Vergleich zu dem hypotetischen Wert, der sich für ein monoenergetisches Ensemble ($\Delta E = 0$) ergeben würde. Die Differenz kann bis zu sechs Größenordungen betragen.

des Bild: Die gemessene Rate des C_2-Verlusts ist stark von der Breite der Energieverteilung abhängig. Die nähere Analyse ergibt, dass vor allem der gemessene Frequenzfaktor erheblich verändert wird. Der Anstieg der Rate und damit die gemessene Aktivierungsenergie wird jedoch nur wenig, bis maximal $1,2$eV bei der betrachteten Aktivierungsenergie von $9,25$eV nach unten verschoben.

Aus der Analyse des ARRHENIUSplots aus Abbildung 5.6 konnte eine Aktivierungsenergie von $5,3$eV für den unteren Temperaturbereich extrahiert werden. Nimmt man relativ kurze Verweildauern im Laserstrahl an, so ergibt sich eine Aktivierungsenergie für den C_2-Verlust von $6,5$eV unter Beachtung der maximalen Verschiebung von $1,2$eV. Dieser Wert weicht noch

immer erheblich von den Literaturwerten ab. Diese große Abweichung kann demnach nicht allein durch die Breite der Energieverteilung hervorgerufen worden sein.

5.4.2 Weitere mögliche Einflussgrößen auf das experimentelle Ergebnis

Fehler in der Temperaturmessung Es stellt sich nun die Frage, was die große Abweichung der bestimmten Aktivierungsenergie von den Literaturwerten bewirkt. Dazu kann zuerst die Temperaturmessung betrachtet werden. Wird im Experiment die Temperaturänderung zu hoch gemessen, dann wird als Ergebnis eine zu geringe Aktivierungsenergie bestimmt. Der Fehler der Messung der Temperaturdifferenz muss, um die Diskrepanz bezüglich Literaturwerte zu beheben, ein Faktor von zwei sein. Die Messergebnisse und der Vergleich zu den theoretischen Werten in Kapitel 4 weisen aber keineswegs auf einen so großen Messfehler hin.

Es existieren zwar Abweichungen zwischen der gemessenen Temperatur und der Leistungsdichte des Anregungslasers bei hohen Temperaturen (siehe Abbildung 4.9), diese sind aber zu gering um den großen Unterschied bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie zu erklären. Die Abweichung bei der Temperaturbestimmung bei sehr kleinen Ionenwolken kann aber zumindest eine Erklärung des Abflachens des funktionellen Verlaufs der Rate bei hohen Temperaturen sein. Da die gemessenen Temperaturen, im Vergleich zum thermischen Emissionsmodell, für sehr kleine Ionenensemble zu höheren Werten hin abweichen, kann es zur Messung eines zu großen Temperaturunterschieds und damit zu einer zu gering bestimmten Aktivierungsenergie kommen.

Supergeheizte Ionen Ein weiter Punkt, der zu einer zu kleinen Aktivierungsenergie führen kann, sind supergeheizte Ionen in der Falle. Dabei handelt es sich um Ionen, die sich praktisch dauerhaft im Laserstrahl aufhalten. Wäre der Anteil dieser extrem heißen Ionen zu groß würde man jeweils nur deren C_2-Verlust beobachten. Die Zerfallsrate wäre dann nur durch die geometrische Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt der C_{60}^+ im Strahl bestimmt. Sie würde ebenso für kleine Ionenensemble zunehmen. Die Rate wäre dann nicht wesentlich zur Temperatur proportional sondern zur effektiven Leistungsdichte, welche mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Strahl korreliert ist.

Es gibt jedoch zwei Argumente die dagegen sprechen. Einerseits ändert sich $< I_L >$ im Experiment nur um einen Faktor von drei, die Rate jedoch um drei Größenordnungen, andererseits würden die superheißen Ionen im Laserstrahl eine deutlich höhere Temperatur besitzen als der Rest der Ionen. Dieses würde sich bei der optischen Beobachtung in Form eines heißen Kerns in der Ionenwolke zeigen, was aber nicht beobachtet wird. Neuere Messungen von M. Kämpf [Kam09] mit dieser Apparatur unter der Verwendung eines Nd:YAG-Lasers als Anregungslaser zeigten, zumindest bislang, keinerlei messbare Temperaturunterschiede innerhalb der Ionenwolke.

Isomerisierung des C_{60}^+ Die Isomerisierung des C_{60}^+ kann für den Wert der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie eine entscheidende Rolle spielen. In [Kol95] wird bei ähnlich kleinen gemessenen Werten für E_a ein zweistufiger Zerfall von C_{60}^+ ins Gespräch gebracht. Dabei wird in einer ersten Stufe ein Isomer von C_{60}^+ gebildet, wobei die Barrierenhöhe für diesen Übergang mit 2 bis 2,5eV deutlich unter der Aktivierungsenergie des C_2-Verlusts ist. Dieses Isomer zerfällt dann in einem zweiten Schritt unter Emission einer C_2-Gruppe, wobei die Aktivierungsenergie in der Größenordung von 4 bis 5eV liegt. Entscheidend für diesen Prozess ist die Wahrscheinlichkeit oder die Rate, dieses Isomer zu bilden und die Lebensdauer dieses Zwischenzustands. Interessant an den Messungen und Ergebnissen aus [Kol95] ist außerdem, dass bei diesem Experiment die Änderung der Temperatur der C_{60}^+ durch thermisches Heizen erfolgte und die Ausgangstemperatur der C_{60}^+ im vergleichbaren Temperaturbereich zu den hier vorgestellten Messungen lag.

Isomere von C_{60} werden schon lange in der Literatur diskutiert. So wurden schon 1986 stabile Isomere von C_{60} in einer Arbeit von A.J.Stone und D.J.Wales behandelt [Sto86]. Viele dieser Isomere sind durch eine Transformation von zwei Atomen miteinander verknüpft. Diese Transformation wird in der Literatur als die Stone-Wales-Transformation [Pod05] oder auch „concerted exchange“ (engl. für abgestimmter Austausch) [Yi92] bezeichnet und ist einfach ausgedrückt die Drehung einer C_2 Gruppe, die zur Bildung zweier benachbarter Pentagone im C_{60}^+ führt. Es existieren verschiedene Transformationswege, die sich in der Barrierenhöhe aber nur unwesentlich unterscheiden. Die Höhe der Barriere liegt dabei in der Größenordnung von (7 ± 1)eV [Pod05]. Der Übergang zwischen den verschiedenen Barrieren wird bei hohen Temperaturen und langen Heizzeiten erwartet [Yi92]. Beide Faktoren sind im vorliegenden Experiment erfüllt.

Es ist also ohne weiteres denkbar, dass die Rate der Isomerisierung oder

die Rate des Zerfalls des Isomers der begrenzende Faktor in dem hier betrachteten Temperaturbereich ist und der Zerfallsmechanismus sich deutlich von dem bei höheren Temperaturen unterscheidet. Die Barrierenhöhe zur Bildung des Isomers ist mit $6,5$eV wesentlich kleiner als die theoretische Aktivierungsenergie des direkten C_2-Verlusts von C_{60}^+ und liegt näher an den hier gemessenen Wert der Aktivierungsenergie von $E_a = 5,3$eV . Damit wäre der von uns vermessene C_2-Verlust entweder die Rate der Isomerisierung oder die Rate des C_2-Verlusts des Isomers, je nach dem, welcher Prozess im einzelnen der langsamere, und damit der die Rate begrenzende ist.

Ein weiterer Punkt der mit der Isomerisierung einhergeht ist, dass der Absorptionsquerschnitt für den Anregungslaser wesentlich von der Struktur von C_{60}^+ abhängen kann. So ist es zumindest denkbar, dass ein Bruch der Symmetrie des C_{60}^+ zu einem höheren Absorptionsvermögen führt und damit ein sprunghafter Anstieg der Temperatur verursacht wird. Der Absorptionsquerschnitt ist innerhalb des dielektrischen Modells von der dritten Potenz des Radius abhängig, sodass schon seine kurzzeitige Vergrößerung um z.B. 10% zu einer Zunahme der Absorptionsrate von ca. 30% führt.

5.5 Zusammenfassung

Der C_2-Verlust von C_{60}^+ wurde im Temperaturbereich von $1900 \ldots 2400$K untersucht. Es konnte am Beispiel der Reaktion von $C_{58}^+ \rightarrow C_{56}^+ + C_2$ gezeigt werden, dass der optisch beobachtete Verlust von gespeicherten C_{60}^+ durch die sequenzielle unimolekulare Reaktion $C_n^+ \rightarrow C_{n-2}^+ + C_2$ verursacht wurde.

Die Rate des Ionenverlusts wird durch den C_2-Verlust von C_{60}^+ bestimmt. In der Verbindung mit der Temperaturbestimmung konnte k als Funktion der mittleren Temperatur des Ionenensembles gemessen werden. Aus $k(T)$ ließ sich die Aktivierungsenergie für die unimolekulare Reaktion als Funktion der Temperatur bestimmen. Dabei zeigten sich große Abweichungen zu den bisher gemessenen Aktivierungsenergien und dem statistischen Faktor.

Zur qualitativen Erfassung des Einflusses der thermischen Energieverteilung wurde diese unter Zuhilfenahme einer nummerischen Simulation als Funktion der mittleren Verweildauer im Anregungslaser und der mittleren inneren Energie analysiert. Es wurde gezeigt, dass die Länge der mittleren Verweildauer von Ionen im Laserstrahl, was langlebigen stabilen Bahnen durch den Laserfokus entspricht, erheblichen Einfluss auf die Breite der Energieverteilung und damit auf die Zerfallsrate hat. Eine genauere Un-

tersuchung zeigte jedoch, dass die C_2-Verlustraten zwar wesentlich mit der Breite der Energieverteilung im Ensemble zunehmen, der funktionelle Verlauf zwischen der Rate und der inversen Temperatur aber erhalten bleibt. Damit ist der Einfluss auf die gemessene Aktivierungsenergie mit maximal $1,2\text{eV}$ bei $E_\text{a} = 9,25\text{eV}$ relativ gering im Vergleich zur beobachteten Diskrepanz. Das von den Literaturwerten wesentlich abweichende Messergebnis konnte damit allein nicht begründet werden.

Die Isomerisierung von C_{60}^+ kann eine Erklärung darstellen. Der Mechanismus eines Zerfalls mit einem metastabilen Zwischenzustand kann aber mit den bisherigen zur Verfügung stehenden Messergebnissen nicht aufgeklärt werden. Der Vergleich mit Messungen aus [Kol95], bei denen unter vergleichbaren Temperaturbedingungen der C_2-Verlust gemessen wurde, gibt zumindest einen Hinweis darauf, dass die unimolekulare Reaktion in dem Temperaturbereich zwischen 2000 und 2500K durch Isomerisierung beeinflusst sein kann.

Das vorliegende Experiment lässt sich nur schwer direkt mit den vorausgegangen Messungen vergleichen, da hier unter anderen Randbedingungen gearbeitet wurde. Einerseits wurde ein Gleichgewichtszustand präpariert, andererseits sind die gemessenen C_2-Verlustraten bis zu zehn Größenordnungen kleiner als bisherige Ergebnisse. Die hier vorgestellten Messungen stellen aber einen neuen Zugang zu der Problematik dar. Wenngleich es noch einige offene Fragestellungen im Blick auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des statistischen Faktors gibt, liefern die Ergebnisse Erkenntnisse zur thermischen Stabilität von C_{60}^+. Die thermische Stabilität spielt eine wichtige Rolle für die Frage, ob und in welchem Umfang, Fullerene z.B. im ISM erwartet werden können. Die hier vorgestellten Messungen zur unimolekularen Reaktion stellen lediglich einen Anfang für umfassende systematische Untersuchung von Reaktionen, Wachstums- und Zerstörungsprozessen thermisch stabiler Strukturen unter extremen Bedingungen, wie sie auch in Atmosphären stellarer Objekten anzutreffen sind, dar.

5.5.1 Ausblick

Die Grenze der Genauigkeit der Messungen des C_2-Verlusts war hauptsächlich durch die Instabilität des Lasers bedingt. Der Einsatz neuer, erheblich stabilerer Strahlungsquellen wird sicher einen großen Sprung in der Genauigkeit der Ergebnisse, vor allem des temperaturabhängigen C_2-Verlusts liefern. Wenn es gelingt, bei relativ kleinen Änderungen der C_{60}^+ Menge im Speicher die Raten genau zu messen, kann die Variation der

Leistungsdichte durch die Änderung der Ionenwolke vernachlässigt werden. Dann besteht die Möglichkeit, die Leistungsdichte direkt durch die Leistung des Anregungslasers zu steuern und damit den Umweg über die Größenänderung der Wolke zu vermeiden. Neben dem C_2-Verlust von C_{60}^+ ist geplant, die temperaturabhängigen Raten für den weiteren sukzessiven Zerfall zu bestimmten. Damit erreicht man einen direkten Vergleich zwischen den Raten und den Aktivierungsenergien der unterschiedlichen Fullerene. Fragestellungen wie die Verweildauer der Ionen im Laserstrahl und ihr Einfluss auf die Ergebnisse bei der Messung der C_2-Verlustrate, können durch Variation des durchstrahlten Volumens der Ionenverteilung erreicht werden, in dem man den Durchmesser des Fokus im Fallenzentrum verändert. Wenn man messtechnisch zeigen kann, dass die Breite der Lasertaille, die gleiche effektive Leistungsdichte vorausgesetzt, keinen Einfluss auf die Verlustraten hat, dann werden die experimentellen Ergebnisse zur Bestimmung der Aktivierungsenergie erheblich aussagekräftiger.

Kapitel 6

Zusammenfassung der gesamten Arbeit und der Ausblick für die Entwicklung der Methode

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden Aufbau und Charakteristika der einzelnen Elemente der Apparatur beschrieben. Es wurden Messungen zur Dynamik des Einfangs und der Speicherung von C_{60}^+ vorgestellt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Nachweis der absoluten Anzahl der gespeicherten C_{60}^+ möglich ist. Dies stellt die Grundvoraussetzung zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von den gespeicherten C_{60}^+ dar. Die Apparatur erlaubt die Untersuchung von wenigen hundert bis zu $1{\cdot}10^6$ Ionen und bietet damit einen weiten Dynamikbereich. Eine genauere Charakterisierung der Ionenverteilung im Speicher erlaubte es qualitative Aussagen zur Raumladung, der kinetischen Temperatur gespeicherter Ionen und dem Einflüssen von HF-Heizung und Puffergasdämpfung zu treffen. Weiterhin wurde gezeigt, dass die optische Auswertung der Ionenverteilung erlaubt, die Anzahl gespeicherter Partikel sowohl aus der absoluten Strahlungsintensität als auch aus der geometrischen Verteilung der Ionen im Speicher zu bestimmen. Die Kernaussage dieses Abschnitts lautet also: *Die genaue visuelle Charakterisierung der Ionenverteilung in geometrischer Form und Strahlungsintensität ermöglicht die Bestimmung der Anzahl der gespeicherten Ionen noch während der Messung.*

Neben der Messung der Anzahl von gespeicherten Ionen konnte gezeigt werden, dass eine genaue Auswertung der pro gespeicherten C_{60}^+ emittierten Zahl von Photonen die Möglichkeit eröffnet, die mittlere Temperatur des Ensembles zu bestimmen. Neben der absoluten Strahlungsintensität pro Ion konnte die Temperatur auch über eine pyrometrische Methode gemessen werden. Beide Temperaturbestimmungsmethoden basierten auf einem in der Arbeit vorgestellten klassischen dielektrischen Modell für die thermische Strahlung von C_{60}^+. Der Vergleich beider Methoden zur Temperaturbestimmung offenbarte, dass die Temperatur der Ionen unter momentanen experimentellen Randbedingungen mit einer höheren Genauigkeit aus der absoluten Strahlungsintensität pro Ion gemessen werden kann. Der Temperaturunterschied zwischen den zwei verschiedenen Bestimmungsmethoden liegt zwischen 80 und 150K und beträgt damit maximal 8%. Der Vergleich zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Absorptionsquerschnitt ergab eine Abweichung von lediglich 10% und untermauerte damit die Genauigkeit der Temperaturmessung. Es wurden im Weiteren verschiedene Einflüsse auf die Temperaturbestimmung diskutiert und erörtert, dass die gemessenen Abweichungen zwischen den beiden Methoden einerseits durch das einfache Modell der thermischen Emission, andererseits durch sehr heiße Ionen im Ensemble, erklärt werden können. So zeigte der Vergleich zwischen der emittierten Strahlung und der effektiven Leistungsdichte des Anregungslasers im Fallenzentrum geringe Abweichungen vom theoretischen Verlauf, besonders für Temperaturen oberhalb von $T = 2250$K. Insgesamt betrachtet stimmen aber Messung und Theorie so gut überein, dass man folgende Kernaussage treffen kann: *Mit der hier vorgestellten Apparatur ist es möglich, in Verbindung mit einem entsprechenden Modell der thermischen Emission, eine berührungslose optische Temperaturmessung gespeicherter Partikel im Temperaturbereich von* 1800 *bis* $2500K$ *durchzuführen.*

Die Kombination von Temperaturmessung und optischer Bestimmung der Zahl gespeicherter C_{60}^+ erlaubte die Messung des temperaturabhängigen C_2-Verlusts von C_{60}^+. Aus der daraus gewonnenen temperaturabhängigen Rate $k(T)$ des C_2-Verlusts konnte über den ARRHENIUS-Zusammenhang die Aktivierungsenergie für die unimolekulare Reaktion bestimmt werden. Die Auswertung der Messdaten ergab dabei eine Aktivierungsenergie zwischen $E_\mathrm{a} = 2,9 \ldots 5,4$eV. Die große Diskrepanz zwischen den gemessenen Werten von E_a und dem allgemein akzeptierten Literaturwert von $E_\mathrm{a} \approx 10$eV wurde in dieser Arbeit ausgiebig diskutiert. Dabei wurde der Einfluss der Breite der Energieverteilung des Ionenensembles auf die Bestimmung von $k(T)$ näher beleuchtet und auf andere Fehler, wie die Temperaturmessung,

näher eingegangen. Es konnte gezeigt werden, dass die Breite der Energieverteilung und die Unsicherheit der Temperaturbestimmung die großen Abweichungen zwischen den Literaturwerten und den Gemessenen für E_a und A nicht vollständig erklären können. Daher ist anzunehmen, dass Isomerisierungseffekte des C_{60}^+ bei dem hier gemessenen C_2-Verlust eine entscheidende Rolle spielen können. Des weiteren wurde der Einfluss von sehr heißen Ionen im Ensemble anhand eines Modells für die statistische Absorption und Emission von Photonen untersucht. Durch dieses Modell wurde deutlich, dass Ionen mit stabilen periodischen Bahnen, die immer wieder durch den Laserstrahl führen, die mittlere Breite der Energieverteilung im Ensemble, durch ihre deutlich höhere Temperatur, vergrößern. Es wurde gezeigt, dass diese Verbreiterung einen erheblichen Einfluss auf die gemessene temperaturabhängige Rate des C_2-Verlusts hat. Dabei wird aber die Bestimmung der Aktivierungsenergie nur unwesentlich beeinflusst.

Es kann damit folgende Aussage formuliert werden: *Die vorgestellte Messmethode erlaubt die Messung der temperaturabhängigen Rate $k(T)$ des C_2-Verlusts von C_{60}^+. Die Auswertung erlaubt eine Aussage zur Größe der Aktivierungsenergie aber nicht zum Wert des statistischen Faktors. Die Abweichung zwischen der gemessen Aktivierungsenergie und den Literaturwerten gibt einen experimentellen Hinweis auf Isomerisierungseffekte bei dem C_2-Verlust von C_{60}^+ im beobachtetem Temperaturbereich zwischen* 1900 *und* $2400K$.

6.2 Entwicklungsmöglichkeiten für das Experiment

Die Apparatur und die Messmethode bieten eine ganze Reihe von zukünftigen experimentellen Möglichkeiten. Neben der Ausdehnung der Messungen auf weitere Fullerene, um damit in sich vergleichbare Werte zur thermischen Stabilität zu erhalten, können die Untersuchungen auf andere temperaturstabile Strukturen ausgeweitet werden. Insbesondere ist geplant, mit einer vergleichbaren Methode größere Kohlenstoffnanoteilchen ($d = 5 \ldots 50$nm) zu untersuchen. Die emittierte Lichtmenge wächst zur dritten Potenz bei steigendem Radius, oder proportional zur Zahl von Atomen pro Partikel. Für ein Nanoteilchen mit z.B. $d = 5$nm erreicht man, unter den momentanen experimentellen Randbedingungen, einen nachweisbaren Photonenfluss von bis zu 350 Photonen pro Sekunde. Für Partikel mit $d = 50$nm bereits $3,5 \cdot 10^5$ Photonen pro Sekunde. Dieser Photonenfluss ist ausreichend, um

die Bewegung einzelner Teilchen im Speicher zu beobachten. Der optische Nachweis einzelner Nanoteilchen ermöglicht wiederum die Messung ihrer Sekularfrequenz und damit ihres Masse-Ladungsverhältnisses. Einen weiteren Schub für die Experimente kann der Einsatz eines empfindlicheren optischen Detektors sein. APD's erreichen eine nahezu um eine Größenordnung bessere QE (bis 90%) und besitzen dazu noch einen breiteren empfindlichen spektralen Bereich. Dieser reicht bis hin in das nahe infrarote Spektrum, was die Empfindlichkeit der Messmethode um einen Faktor von zehn steigern kann.

Ein Kohlenstoffnanopartikel mit $d = 5\text{nm}$ besteht aus, basierend auf der Dichte von Graphit, etwa $1 \cdot 10^5$ Kohlenstoffatomen. Würde man die Massenauflösung von $1 \cdot 10^5$, die bei Siliziumdioxidpartikeln bereits erreicht wurde, auf Teilchen mit $d = 5\text{nm}$ übertragen, dann ließe sich eine direkte Beobachtung der Emission einzelner Atome anhand der Messung ihrer Sekularfrequenz beobachten. Es können dabei mehrere Ansätze verfolgt werden, die Sekularfrequenz einzelner gespeicherter Nanoteilchen zu messen. Die Bewegung der Teilchen durch den Heizlaser führt zu einer periodischen Änderung der Temperatur und damit zu einer periodisch modulierten Emission von thermischer Strahlung. Die Modulation des emittierten Lichts kann über eine FOURIERanalyse [Ill00] zur Bestimmung der Bewegungsfrequenzen genutzt werden. Diese Methode ist aber nur bei relativ hohen Photonenraten praktikabel, wenn pro Bewegungsperiode im mittel mindestens ein Photon gemessen wird. Bei geringeren messbaren Photonenflüssen können stroboskopische Messmethoden verwendet werden. So können z.B. „stehende" Bilder der gespeicherten Partikel aufgezeichnet werden, wenn die Belichtung und die Bewegung der Teilchen die gleiche Frequenz besitzen. Die ICCD Kamera kann mit einer Rate von bis zu 50kHz mehrfach belichtet werden. Dieses Konzept des stroboskopischen Nachweises wäre demnach für Teilchen in der Größenordnung von mehreren Nanometern geeignet, da ihre Bewegungsfrequenz mit einigen kHz deutlich kleiner als die maximale Belichtungsrate der Kamera ist. Ein weiterer Weg, die Eigenfrequenz der Partikel zu bestimmen ist der Einsatz mehrerer Photodioden. Durch die Abbildung der Bewegungstrajektorie auf eine einzelne Photodiode entsteht ein periodisches Signal, da das Bild der Teilchen aufgrund ihrer Bewegung periodisch von der Photodiode erfasst wird.

Ein weitere interessanter Punkt ist die Spektroskopie der thermischen Emission. Die Verwendung eines Spektrometers würde die genaue Messung der spektralen Verteilung der thermischen Emission ermöglichen. Daraus können nähere Rückschlüsse auf das Modell für die thermischen Emission

gezogen werden. Das wiederum würde zu einer erheblich aussagekräftigeren Temperaturbestimmung gespeicherter Teilchen führen. Fragestellungen, die in dieser Arbeit diskutiert wurden, wie der zu hohe Anteil von Photonen im blauen Spektralbereich oder die Existenz von erheblich heißeren Ionen im Ensemble, können damit beantwortet werden.

Für eine allgemeine Verbesserung der pyrometrsichen Temperaturbestimmung empfiehlt sich zukünftig der Einsatz eines dichroitischen Strahlteilers im optischen Strahlengang, der es erlaubt verschiedene Spektralbereiche gleichzeitig zu Messen. Ob dann die ICCD-Kamera als Detektor verwendet wird, oder gegebenenfalls auf andere Detektoren wie APD's zurückgegriffen wird, bleibt zunächst offen. Einerseits hat die ICCD-Kamera ein großes Dunkelrauschen, von immerhin $5 \cdot 10^4$ Ereignissen pro Sekunde auf dem gesamten Detektor, andererseits erlaubt sie aber durch ihre hohe Ortsauflösung genaue Aussagen zur Position der Ionen oder Nanoteilchen und deren Verteilung im Speicher zu treffen.

Die Kombination verschiedener Heizlaser kann ebenso zur spektroskopischen Untersuchung von gespeicherten Nanoteilchen genutzt werden. Wie in [Kam09] dargelegt, ist es prinzipiell Möglich mit der Apparatur Absorptionsspektren von C_{60}^+ bei hohen Temperaturen ($T \approx 2000$K) zu messen. Dazu wird der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt aus dem Zusammenhang zwischen Laserleistung und Temperatur der Teilchen oder über den Zusammenhang zwischen Laserleistung und C_2-Verlustrate bestimmt.

Der Einsatz der Messmethodik in der Umwelttechnik ist ebenfalls denkbar. So können mit dieser Methode in der Atmosphäre vorhandene Staubpartikel ins Vakuumsystem transferiert und dann untersucht werden. Die daraus gewonnenen Informationen, wie z.B. die Masse, die spektralen Eigenschaften und thermische Stabilität können zur Identifizierung unterschiedlicher Staubklassen wie z.B. anorganischer Stäube (Ruß , Sand, Asche) oder organischer Stäube (z.B. Pollen) verwendet werden. Die Methode atmosphärischen Staub in elektrodynamischen Speichern zu untersuchen ist nicht neu, sie wird bereits flächendeckend eingesetzt [Nob00]. Dennoch bietet gerade die Untersuchung bei sehr hohen Temperaturen in Kombination mit Nanoteilchenmassenspektroskopie neue experimentelle Zugänge zu dieser aktuellen Problematik.

Literaturverzeichnis

[And00] J.U. Anderson and E. Bonderup. Local field corrections for light absorption by fullerenes. *Eur. Phys. J. D*, 11:435–448, 2000. [zitiert auf S. 5, 82, 88]

[And00b] J.U. Anderson and E. Bonderup. Classical dielectric models of fullerenes and estimation of heat radiation. *Eur. Phys. J. D*, 11:413–434, 2000. [zitiert auf S. 79, 81, 85]

[And01] J.U. Andersen, C. Gottrup, K. Hansen, P. Hvelplund, and M.O. Larsson. Radiative cooling of fullerene anions in a storage ring. *Eur. Phys. J. D*, 17:189–204, 2001. [zitiert auf S. 76, 79, 88]

[And03] J.U. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen, P. Hvelplund, B. Liu, U.V. Pedersen, and S. Tomita. Temperature concepts for small, isolated systems; 1/t decay and radiative cooling. *Eur. Phys. J. D*, 24:191196, 2003. [zitiert auf S. 87, 88]

[Ber99] J. Berkowitz. Sum rules and the photoabsorption cross sections of c_{60}. *J. Chem. Phys.*, 111:1446–1453, 1999. [zitiert auf S. 75]

[Bet90] Donald S. Bethune, Gerard Meijer, Wade C. Tang, Hal J. Rosen, Hajime Seki William G. Golden, Charles A. Brown, and Mattanjah S. de Vries. Vibrational raman and infrared spectra of chromatographically separated c_{60} and c_{70} fullerene clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 179:181–186, 1991. [zitiert auf S. 74]

[Boh83] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York, 1983. [zitiert auf S. 77]

[Boh92] Diethard K. Bohme. Pah and fullerene ions and ion/molecule reactions in interstellar and circumstellar chemestry. *Chem. Rev.*, 92:1487–1508, 1992. [zitiert auf S. 5, 36]

[Cat93] Javier Catalán and José Elguerot. Fluorescence of c_{60} and c_{70}. *Chem. Phys.*, 160:9249–9252, 1993. [zitiert auf S. 75]

[Cha91] Agnes H. H. Chang, Walter C. Ermler, and Russell M. Pitzer. c_{60} and its ions: Electronic structure, ionization potentials, and excitation energies. *J. Phys. Chem.*, 95:9288–9291, 1991. [zitiert auf S. 74]

[Chu52] William A. Chupka. Effect of unimolecular decay kinetics on the interpretation of appereance potentials. *J. Chem. Phys.*, 30:191–211, 1959. [zitiert auf S. 105]

[Clo97] J.D. Close, F. Federmann, K. Hoffmann, and N. Quaas. Absorption spectroscopy of c_{60} molecules isolated in helium droplets. *Chem. Phys. Lett.*, 276:393–398, 1997. [zitiert auf S. 74]

[Daw76] P.H. ed. Dawson. *Quadropole Mass Spektrometry and its Applications*. Reprint AIP Press, 1995. [zitiert auf S. 11]

[Dix95] David A. Dixon, Bruce E. Chase, George Fitzgerald, and Nobuyuki Matsuzawao. Prediction of the fundamental vibrational frequencies for c_{60} by local density functional theory. *J. Phys. Chem.*, 99:4486–4489, 1995. [zitiert auf S. 73]

[Ede98] Christian Edelmann. *Vakuumphysik*. Spektrum Akademischer Verlag, 1998. [zitiert auf S. 16]

[Fol97] M. Foltin, O. Echt, P. Scheier, Dünser, R. Wörgötter, D. Muigg, S. Matt, and T. D. Maärk. Dissociation of singly and multiply charged fullerenes: Emission of c_4, or sequential emission of c_2? *J. Chem. Phys.*, 107:6246–6256, 1997. [zitiert auf S. 103]

[Fru91] C.I. Frum, Rolf Engleman Jr., Hartmut G. Hedderich, and Peter F. Bernath. The infrared emission spectrum of gas-phase c_{60} (buckminsterfullerene). *Chem.Phys.Lett.*, 176:504–508, 1991. [zitiert auf S. 73, 74]

[Ful93] Jan Fulara, Michael Jakobi, and John P. Maier. Electronic and infrared spectra of c_{60}^+ and c_{60}^- in neon and argon matrices. *Chem.Phys.Lett.*, 211:227–234, 1993. [zitiert auf S. 5, 74]

[Gas92] Zbigniew Gasyna, Lester Andrews, and Paul N. Schatz. Near-infrared absorption spectra of c_{60} radical cations and anions prepared simultaneously in solid argon. *J. Phys. Chem.*, 96:1525–1527, 1992. [zitiert auf S. 74]

[Ger92] Dieter Gerlich. Inhomogeneous rf fields: a versatile tool for the study of processes with slow ions. *Adv. Chem. Phys.*, 1992. [zitiert auf S. 11, 67]

[Gon96] Qihuang Gong, Yuxing Sun, Zhiwen Huang, Xihuang Zhou, Zhenna Gu, and Di Qiang. Optical and thermodynamic properties of isolated fullerene molecules. *J. Phys. B-At Mol Opt*, 26:49814986, 1996. [zitiert auf S. 75]

[Han04] K. Hansen and E. E. B. Campbell. Do we know the value of the gspann parameter? *Int. J. Mass. Spectrom.*, 233(1-3):215 – 221, 2004. Special Issue: In honour of Tilmann Mark. [zitiert auf S. 104]

[Han06] K. Hansen, E.E.B. Campbell, and O. Echt. The frequency factor in statistical fullerene decay. *Int.J.of Mass Spectrom.*, 252:7995, 2006. [zitiert auf S. 104]

[Han97] K. Hansen and O. Echt. Thermionic emission and fragmentation of c_{60}. *Phys. Rev. Lett*, 78:2337–2340, 1997. [zitiert auf S. 74]

[Han99] K. Hansen. Thermionic emission laser spectroscopy of stored c_{60}^-. *Eur. Phys. J. D*, 9:2781–2789, 1999. [zitiert auf S. 82]

[Hau91] R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, R. B. Weisman M. R. Fraelich, R. F. Curl, and R. E. Smalley. Cold molecular beam electronic spectrum of c_{60} and c_{70}. *J. Chem. Phys.*, 95:2197–2199, 1991. [zitiert auf S. 74]

[Hel97] G. von Helden, I. Holleman, G. M. H. Knippels, A. F. G. van der Meer, and G. Meijer. Infrared resonance enhanced multiphoton ionization of fullerenes. *Phys.Rev.Lett.*, 79:5234–5237, 1997. [zitiert auf S. 73]

[Her00] G.H. Herbig. The search for interstellar c_{60}. *Astrophys. J.*, 542:334–343, 2000. [zitiert auf S. 5]

[Her92] I. V. Hertel, H. Steger, J. de Vries, B. Weisser, C. Menzel, B. Kamke, and W. Kamke. Giant plasmon excitation in free c_{60} and c_{70} molecules studied by photoionization. *Phys. Rev. Lett.*, 68(6):784–787, Feb 1992. [zitiert auf S. 75]

[Hes97] P. Heszler and J. O. Carlsson. Photon emission from gas phase fullerenes excited by 193 nm laser radiation. *J.Chem.Phys.*, 107:10440–10445, 1997. [zitiert auf S. 87, 88]

[Heu95] D. J. van den Heuvel, G. J. B. van den Berg, E. J. J. Groenen, and J. Schmidt. Lowest exited singlet state of c_{60}: A vibronic analysis of the fluorescence. *J. Chem. Phys.*, 99:11644–11649, 1995. [zitiert auf S. 75]

[Hua90] Fu-Shiuan Huang and Robert C. Dunbar. Time-resolved photodissociation of methylnaphtalene ion. an illustration of kinetic shifts in large-ion dissociation. *J Am. Chem. Soc.*, 112:8167–8169, 1990. [zitiert auf S. 105]

[Hun96] Wen-Ching Hung, Chang-Dar Ho, Chin-Ping Liu, and Yuan-Pern Lee. Laser-induced fluorescence and phosphorescence of c_{60} isolated in solid ne. *J. Chem. Phys.*, 100:3927–3932, 1996. [zitiert auf S. 75]

[Ill00] J. Illemann. *Präzsionsmassebestimmung einzelner Partikel im Femtogrammbereich und Anwendungen in der Oberflächenphysik.* PhD thesis, TU Chemnitz, 2000. [zitiert auf S. 3, 14, 136]

[Kam09] Mirko Kämpf. Wellenlängenselektives heizen von c_{60}^+ ionen: Diplomarbeit. 2009. [zitiert auf S. 129, 137]

[Kel92] John W. Keller and M. A. Coplan. Electron enegy loss spectroscopy of c_{60}. *Chem. Phys. Lett.*, 193:89–92, 1992. [zitiert auf S. 75]

[Klo91] Cornelius E. Klots. Systematics of evaporation. *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, 20:105–109, 1991. [zitiert auf S. 81]

[Kni79] R.D. Knight and M.H. Prior. Laser scanning measurements of the density distribution of confined $^6li^+$ ions. *J Appl. Phys.*, 50(5):3044–3049, 1979. [zitiert auf S. 35, 54, 58]

[Kol95] E. Kolodney, B. Tsipinyuk, and A. Budrevich. The thermal energy dependence $(10 - 20$ ev) of electron impact induced fragmentation of c_{60} in molecular beams: Experiment and model calculations. *J. Chem. Phys.*, 102:9263–9275, 1995. [zitiert auf S. 106, 117, 122, 129, 131]

[Kro85] H.W. Kroto, J.R. Health, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. *Nature (London)*, 318:162, 1985. [zitiert auf S. 5]

[Lam92] P.H. Lambin, A.A. Lucas, and J.-P. Vigneron. Polarization waves and van der waals cohesion of c_{60}-fullerite. *Phys. Rev. B*, 46:1794–1802, 1992. [zitiert auf S. 77]

[Las98] J. Laskin, B. Hadas, T.D. Märk, and C. Lifshitz. New evidence in favor for a high (10ev) c_2 binding energy in c_{60}. *Int. J. Mass. Spectro.*, 177:L9–L13, 1998. [zitiert auf S. 107]

[Lea92] Sydney Leach, Michel Vervloet, Alain Després, Emilienne Bréheret, Jonathan P. Hare, T. John Dennis, Harold W. Kroto, Roger Taylor, and David R.M. Walton. Electronic spectra and transitions of the fullerene c_{60}. *Chem. Phys.*, 160:451–466, 1992. [zitiert auf S. 75]

[Lif00] C. Lifshitz. c_2 binding energy in c_{60}. *Int. J. Mass. Spectrom.*, 198:1–14, 2000. [zitiert auf S. 82, 104, 105, 106]

[Luc95] A.A. Lucas, L. Henrard, and Ph. Lambin. Plasmons on spherical carbon shells. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 1995. [zitiert auf S. 76, 77, 78, 79]

[Mat01] S. Matt, O. Echt, P. Scheier, and T.D. Märk. Binding energy of c_{60}^+ revisited - what is the problem? *Chem. Phys. Lett.*, 348:194–202, 2001. [zitiert auf S. 104, 105]

[Mat97] S. Matt, O. Echt, R. Wörgötter, P. Scheier, C.E. Klots, and T.D. Märk. Relative dissociation energies of singly and doubly charged fullerene ions, c_n^{z+} for $n = 52to70$. *Int. J. Mass. Spectrom.*, 168:703–722, 1997. [zitiert auf S. 105]

[Mit95] Rolf Mitzner and E.E.B. Campbell. Optical emission studies of laser desorped c_{60}. *J. Chem. Phys.*, 1995. [zitiert auf S. 87, 88]

[Neg88] Fabrizia NEGRI and Giorgio ORLANDI. Quantum-chemical investigation of franck-condon and jan-teller activity in the electronic spectra of buckminsterfullerene. *Chem. Phys. Lett.*, 144:31–37, 1988. [zitiert auf S. 74]

[Neg96] Fabrizia Negri, Giorgio Orlandi, and Francesco Zerbetto. New assignments in the 600 nm region of c_{60} : The origins of the t_{1g} and g_g transitions. *J. Chem. Phys.*, 100:10849–10853, 1996. [zitiert auf S. 75]

[Nem94] Laszlo Nemes, Ram S. Ram, Peter F. Bernath, Frank A. Tinker, Michael C. Zumwalt, Lowell D. Lamb, and Donald R. Huffman. Gas-phase infrared emission spectra of c_{60} and c_{70} temperature-dependent studies. *Chem. Phys. Lett.*, 218:295–303, 1994. [zitiert auf S. 74]

[Neu78] W. Neuhauser, M. Hohensatt, and P. E. Toschek. Visual observation and optical cooling of electrodynamically contained ions. *Appl. Phys.*, 17:123–129, 1978. [zitiert auf S. 4]

[Nob00] Christopher A. Noble and Kimberly A. Prather. Real-time single particle mass spectrometry: A historical review of a quarter century of the chemical analysis of aerosols. *Mass. Spectrom. Rev.*, 19:248–274, 2000. [zitiert auf S. 137]

[Ost96] D Östlingy, S. P. Apell, G. Mukhopadhyay, and A Rosény. Collective resonances of the c_{60} molecule: effects of electron-density profile. *J. Phys. B-At Mol Opt*, 29:51155125, 1996. [zitiert auf S. 79]

[Pan92] C. Pan, M. S. Chandrasekharaiah, D. Agan, R. H. Hauge, and J. L. Margrave. Determination of sublimation pressures of a c_{60}/c_{60} solid solution. *J. Phys. Chem.*, 96:6752–6755, 1992. [zitiert auf S. 15]

[Pas00] G. Pascoli and A. Pollex. Condensation and growth of hydrogenated carbon clusters in carbon-rich stars. *Astron. Astrophys.*, 359:799–810, 2000. [zitiert auf S. 6]

[Pau89] W. Paul. Electromagnetic traps for charged and neutral particles. 1989. [zitiert auf S. 3, 11]

[Pod05] A.I. Podlivaev and L.A. Openov. Stone-wales transformation path in fullerene c_{60}. *JETP. Lett+*, 10:533–537, 2005. [zitiert auf S. 129]

[Rei04] A Reinköster, S. Korica, G. Prümper, J. Viefhaus, K. Godehusen, O. Schwarzkopf, M. Mast, and U. Becker. The photoionization and fragmentation of c_{60} in the energy range $26-130$eV. *J. Phys. B-At Mol Opt*, 37:21352144, 2004. [zitiert auf S. 106]

[Roh88] E.A. Rohlfing. Optical emission studies of atomic, molecular and particulate carbon produced from laser vaporization cluster source. *J. Chem. Phys.*, 89:227–23, 1988. [zitiert auf S. 4]

[Sas97] A. Sassara, G. Zerza, M. Chergui, F. Negri, and G. Orlandi. The visible emission and absorption spectrum of c_{60}. *J. Chem. Phys.*, 107:8731–8741, 1996. [zitiert auf S. 75]

[Sta88] Richard E. Stanton and Marshall D. Newton. Normal vibrational modes of buckminsterfullerene. *J. Phys. Chem.*, 92:2145–2149, 1988. [zitiert auf S. 73]

[Ste91] J. J. P. Stewart and M. B. Coolidge. *J COMPUT CHEM*, 12:1157, 1991. [zitiert auf S. 73]

[Sto86] A.J. Stone and D.J. Wales. Theoretical studies of icosahedral c_{60} and some related species. *Chem. Phys. Lett.*, 128:501–503, 1996. [zitiert auf S. 129]

[Sub90] M. Schubert, I. Siemers, and R. Blatt. Kinetic energy and spatial width of ion clouds in paul traps. *Appl. Phys. B*, 51:414–417, 1990. [zitiert auf S. 55]

[Tom01] S. Tomita, J.U. Andersen, C. Gottrup, P. Hvelplund, and U.V. Pedersen. Dissociation energy for c_2 loss from fullerene cations in a storage ring. *Phys. Rev. Lett.*, 87:073401, 2001. [zitiert auf S. 107]

[Var96] Ferenc Vargay, Laszlo Nemesy, and James K.G. Watson. The numbers of anharmonic potential constants of the fullerenes c_{60} and c_{70}. *J. Phys. B-At Mol Opt*, 29:50435048, 1996. [zitiert auf S. 73]

[Ved91] Fernande Vedel. On the dynamics and energy of ion clouds stored in an r.f. quadrupole trap. *Int. J. Mass. Spectrom.*, 106:33–61, 1991. [zitiert auf S. 66]

[Wan93] X.Q. Wang, C.Z. Wang, and K. M. Ho. *Phys. Rev. B*, 48:1884, 1993. [zitiert auf S. 73]

[Yi92] Jae-Yel Yi and J.Bernhold. Isomerization of c_{60} fullerenes. *J. Chem. Phys.*, 96:8634–8636, 1992. [zitiert auf S. 129]

[Yoo91] R. K. Yoo, B. Rustic, and J. Berkowitz. Vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometric study of c_{60}. *J. Chem. Phys.*, 96:911–918, 1991. [zitiert auf S. 75, 105, 106]

Liste von Symbolen und Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung	Definition
a und b	geometrische Parameter der Ionenverteilung in SRET	page 54
A	ARRHENIUS-Parameter	page 103
AE	Appearance energies, Messmethode zur Bestimmung von Aktivierungsenergien	page 105
BDC	engl. für *B*reak*D*own *C*urves	page 105
C	spezifische Wärmekapazität eines C_{60} - Moleküls bei hohen Temperaturen	page 82
$dP_{\mathrm{rad}}/d\lambda$	spektrale Strahlungsleistung	page 75
E_0	Mittlere kinetische Energie z.B. der Ionen	page 21
E_{a}	Aktivierungsenergie der Reaktion $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$	page 103
ΔE	Breite der Energieverteilung	page 21
ΔE_{a}	Differenz der Aktivierungsenergien zwischen Fragmenten und C_{60}^+	page 107
δ_E	Verhältnis zwischen der Breite der Energieverteilung und mittlere Energie	page 117
F	Teilchenstrom	page 16
FT-ICR	Abkürzung für Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer	page 3
F_{Ph}	Photonenrate aller gespeicherter C_{60}^+	page 75
$F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$	Photonenrate pro N_{Ion} und Sekunde	page 75
I_{G}	vom Detektor erfasste Photonenrate im gesamten Spektralbereich	page 84

Abkürzung	Beschreibung	Definition
I_{B}	vom Detektor erfasste Photonenrate im eingeschränkten Spektralbereich	page 84
I_{Ion}	Ionenstrom	page 18
I_{H}	Heizstrom des Filaments	page 17
I_{El}	Elektronenstrom	page 18
$< I_L >$	effektive Leistungsdichte der Anregungslasers	page 55
ISM	Abkürzung für *I*nter*s*tellares *M*edium	page 4
k_{B}	Boltzmann-Konstante	
LDFT	engl. Local Density Functional Theorem	page 73
MS	Massenspektrometer	page 41
MNDO	engl. Modified Neglect of Differential Overlap	page 73
N_{Ion}	Anzahl von Ionen, oder Anzahl gespeicherter Ionen	page 26
$n_{\mathrm{C_{60}}}$	Teilchendichte von C_{60}	page 18
$n_{\mathrm{C_{60}V}}$	Teilchendichte von C_{60} im Ionsiationsvolumen	page 18
P_0	Gesamtleistung des Lasers	page 55
$p_{\mathrm{C_{60}}}$	Dampfdruck von C_{60}	page 18
$p_{\mathrm{C_{60}V}}$	Druck von C_{60} im Ionsiationsvolumen	page 18
p_{Einfang}	Einfangwahrscheinlichkeit der C_{60}^+	page 32
P_{rad}	Strahlungsleistung pro C_{60}	page 75
REMPI	engl. *I*nfrared *R*esonance *E*nhanced *M*ultiphoton *I*onization	page 73
r_0,z_0	geometrische Parameter der SRET	page 11
SRET	engl. *S*plit *R*ing *E*lektrode *T*rap	page 25
S	Sensitivität der Ionenquelle	page 18
T_{P}	pyrometrisch bestimmte Temperatur der C_{60}^+	page 90
T_{G}	Aus $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ bestimmte Temperatur der C_{60}^+	page 90
ΔT_{rad}	Differenz zwischen T_{P} und T_{G}	page 123
u	Atomare Masseneinheit	page 19
U_{H}	Heizspannung des Filaments	page 17
v_{m}	Mittlere Teilchengeschwindigkeit	page 18
$\alpha(\lambda)$	Wellenlängenabhängiger Absorptionsquerschnitt	page 75
γ	Gspann Parameter	page 104
$\rho(x, y, z)$	Ionendichte in der Falle	page 55
ρ_{xz}	Ionendichte Projektion auf die x-z-Ebene	page 58
ρ_x	Ionendichte Projektion auf die x-Achse	page 58
ρ_z	Ionendichte Projektion auf die z-Achse	page 58
τ_n	Filterfunktion	page 84
η	Stabilitätsparameter	page 11

Abbildungsverzeichnis

2.1 Ionenspeicherapparatur 10
2.2 Schematische Darstellung eines dreidimensionalen und eines linearen Quadrupols 12
2.3 Das Stabilitätsdreieck 13
2.4 Konstruktionszeichnung der Sublimationsionenquelle 14
2.5 Explosionsdarstellung des Sublimationsofens 16
2.6 Explosionsdarstellung des Ionisators 17
2.7 Massenselektion am ersten Quadropol 20
2.8 Flugzeitspektrum von C_{60}^{+} 22
2.9 Breite der kinetischen Energieverteilung 23
2.10 Restgasspektrum in der Quelle 24
2.11 Explosionsabbildung der der SRET 25
2.12 Dreidimensionales Modell der Falle mit optischen Elementen . . 27
2.13 Schaltbild der elektrischen Versorgung der 4-Pol Falle 28
2.14 Numerische Berechnung des Potentialverlaufs im Quadrupolspeicher 29
2.15 Mechanismus des Ioneneinfangs 31
2.16 Die Einfangwahrscheinlichkeit als Funktion der Puffergasdrucks 33
2.17 Der Einfluß der HF-Amplitude auf den Ioneneinfang 34
2.18 Ionenverlust als Funktion der HF-Amplitude 37
2.19 Ionenverlust als Funktion des Puffergasdrucks und der Anzahldichte 39
2.20 Transferzeiten zwischen Speicher und Detektor 40
2.21 Detektorsättigung als Funktion der Ionenzahl 42
2.22 Massenspektren von C_{60}^{+} bei verschiedenen Auflösungen 43
2.23 Vergleich der Transmission gespeicherter Ionen mit der des Ionenstrahls 44

2.24 Hochaufgelöstes Massenspektrum von C_{60}^+ 45
2.25 Niedrig aufgelößtes Massenspektrum von C_{60}^+ und Fragmenten . 46
2.26 Ortsaufgelöster Verstärkungsfaktor der ICCD-Kamera 49
2.27 Ortsaufgelöste relative Quanteneffizienz der ICCD-Kamera . . . 50
2.28 Ortsaufgelöste Dunkelzählrate der ICCD-Kamera 51

3.1 Die schematische Darstellung des Laserüberlapp 57
3.2 Abbildung der Ionenwolke 59
3.3 Die geometrischen Parameter a und b der Ionenwolke als Funktion der Anzahl gespeicherter Ionen 60
3.4 Simulation der geometrischen Verteilung der Ionenwolke und der Vergleich gemessenen Daten 62
3.5 Die maximale Raumladungsdichte in Abhängigkeit der Ionenzahl 63
3.6 Das obere Limit der Raumladungsdichte 64
3.7 Translationstemperatur in Abhängigkeit der HF-Amplitude . . . 66
3.8 Translationstemperatur in Abhängigkeit vom Puffergasdruck . . 68
3.9 Die gezielte Positionierung der Ionenverteilung im Speicher . . . 70
3.10 Der gemessene Fallenparameter z_0 71

4.1 Darstellung der Eigenmoden des elektrischen Felds des Plasmons von C_{60} 77
4.2 Wellenlängenabhängiger Absorptionsquerschnitt von C_{60} 78
4.3 Spektrale Strahlungsleistung der thermischen Strahlung von C_{60} 81
4.4 Spektrale Bereiche bei der pyrometrischen Temperaturbestimmung von C_{60} 83
4.5 Die Verhältnisfunktion $V(T)$ für die Temperaturbestimmung . . 85
4.6 Messbare Photonenzahl von einem C_{60}^+ 86
4.7 Gemessene Zahl von Photonen pro Sekunde und Ion in den beiden verschiedenen Wellenlängenbereichen 91
4.8 Temperaturmessung gespeicherter C_{60}^+ 92
4.9 Effektive Leistungsdichte des Anregungslasers im Ionenspeicher 94
4.10 Die Temperatur aus der Gesamtintensität im Vergleich mit der effektiven Leistungsdichte 95
4.11 Die Temperatur aus der pyrometrischen Messung in Abhängigkeit der effektiven Leistungsdichte 97
4.12 Vergleich von Abstrahlleistung und effektiver Leistungsdichte . . 98
4.13 Absorptionsquerschnitt von C_{60}^+ bei $\lambda = 10,6\mu m$ 99

5.1 Beispiel für C_2-Verlust 109
5.2 Zerfall von C_{58} 110

5.3 Schematischer Messablauf 112
5.4 C_2-Verlust bei kleiner Wolke (7000 C_{60}^+) 114
5.5 C_2-Verlust bei kleiner Wolke (50000 C_{60}^+) 115
5.6 ARRHENIUSdarstellung des C_2-Verlusts von C_{60}^+ 118
5.7 Energieverteilungen bei $T = 2200$K 121
5.8 Temperaturverlauf eines gespeicherten C_{60}^+ 123
5.9 Die Breite der Energieverteilung als Funktion der mittleren inneren Energie 124
5.10 Die Blauverschiebung als Folge superheißer C_{60}^+ 125
5.11 Zerfallsrate als Funktion der Temperatur unter der Annahme verschiedener mittleren Verweildauern im Laserstrahl. 127

Tabellenverzeichnis

3.1 Statistische Sicherheit der Ionenzahlbestimmung aus einmaliger Größenmessung 65

4.1 Aktive Infrarotübergänge von C_{60} 74
4.2 Parameter für den Funktionellen Zusammenhang zwischen N_{Ion} und $F_{\mathrm{Ph}}^{\mathrm{Ion}}$ 91

5.1 ARRHENIUSparameter die sich bei Annahme verschiedener Verweildauern im Laser ergeben 126

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.
Ich erkläre, nicht bereits früher oder gleichzeitig bei anderen Hochschulen oder an dieser Universität ein Promotionverfahren beantragt zu haben.
Ich erkläre obige Angaben Wahrheitsgemäß gemacht zu haben und erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz vom 10. Oktober 2001 an.

Silvio Decker

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name:	Silvio Decker
Geburtsdatum:	24.02.1979
Geburtsort:	Zschopau
Familienstand:	ledig
Kinder:	Joshua Krummbein

Ausbildung und wissenschaftlicher Werdegang

1985–1993	Polytechnische Oberschule „Deutsch Sowjetische Freundschaft“ Ehrenfriedersdorf
1992–1997	Greifenstein-Gymnasium Thum
1997	Abitur im Juni 1997 („gut“)
1997–1998	Grundwehrdienst
1998–2003	Hochschulstudium: Diplom Physik, TU Chemnitz
2003	Diplom zum Thema: Temperaturbestimmung von elektrisch und Lasergeheizten Kohlenstoff-Teilchen
2004-2009	Promotionsstudent am Institut für Physik der Technischen Universität Chemnitz Themengebiet: Aufbau von Speicherapparturen zur Untersuchung von Kohlenstoffstrukturen bei hohen Temperaturen
Mai 2009	Eröffnung des Promotionsverfahrens

Veröffentlichungen

S. Decker , I. Savić and D. Gerlich, *Astrochemistry in ion traps: from cold hydrogen to hot carbon*, Molecules in Space & Laboratory, Paris, J.L. Lemaire & F.Combes (eds), 2007

Konferenzbeiträge

S. Decker,I. Savić, I. Čermák, D. Gerlich,*Characterization of a carbon sublimation source for studying the growth of small carbon cluster ions* C_n^+, Poster, DPG-Frühjahrstagung,München March 2004, Germany

S. Decker, H.J. Deyerl , D. Gerlich,*Temperature measurement of laser heated* C_{60}^+ *via blackbody radiation*, Poster, 19. Vortragstagung mit Sonderforum der GDCh der Fachgruppe Photochemie - Neue spektroskopische Entwicklungen in der Photochemie ,Jena März 2005, Germany

S. Decker, H.J. Deyerl, D. Gerlich,*Black body radiation from trapped* C_{60}^+ *ions*, Poster, Symposium organized by the FOR 388, Schloss Hotel Pillnitz, Dresden June 2005, Germany

S. Decker, H.J. Deyerl, D. Gerlich,*In situ measurement of* C_2*emission and black body radiation of trapped* C_{60}^+ *ions*, Poster, 22-Pol Symposium, Chemnitz Mai 2006, Germany

Danksagung

Ich danke herzlich allen, die an dieser Arbeit beteiligt waren.

Zuerst einmal danke ich Prof. Dr. Dieter Gerlich für die große Geduld die er mit mir hatte, die Möglichkeit eine Promotion anzustreben und die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Weiterhin danke ich der DFG und dem Freistaat Sachsen für die finanzielle Unterstützung.

Besonders möchte ich mich bei meiner Familie, meiner Lebensgefährtin Daniela Krummbein und meinen Sohn Joshua für die Aufmunterung und Unterstützung bedanken.

Ein besonderes Lob geht an meine Eltern, Karin und Werner die mich in allen Belangen Unterstützt haben.

Zu erwähnen ist die Hilfe von meinen Lektoren, Mirko Kämpf, Thomas Mehner und Ivonne Schubert, ohne die diese Arbeit wohl nicht lesbar gewesen wäre (von der Verständlichkeit meiner Angaben ganz abgesehen)

Ein großer Dank geht an das Team der mechanischen Werkstatt, für all die wichtigen Sachen die sie für mich gebaut haben.

Ganz besonderes Lob möchte ich für diejenigen aussprechen, die mich wissenschaftlich während meines Werdegangs unterstützt haben: Dr. Alfonz Luca (für die allgemeinen Hilfe bei Speicherfragen),Dr. Igor Savić (the carbon specialist), Dr. Hans Jürgen Deyerl (Diskussionen rund ums C_{60}), Doreen Kunte (für all die technischen Zeichnungen), Angelika Hiller und Gunter Vales.