III. Geometrie der Kohlenstoffcluster

7 Mobilität und Diffusion von Ionen in Gasen

7.1 Definition

Schichtet man Alkohol vorsichtig über Wasser oder reines Wasser über eine Salzlösung, so wird die anfangs scharfe Trennfläche mit der Zeit immer diffuser. Der zunächst stufenförmig verlaufende Dichteunterschied wird immer flacher. Schließlich findet eine vollkommene Durchmischung statt. Dieses Phänomen wird als Diffusion bezeichnet.

Diffusion findet auch in Gasen statt. Befindet sich in einem Gas mit konstantem Druck und konstanter Temperatur lokal eine Anhäufung fremder Moleküle oder Ionen, so werden sie sich entgegen des Gradienten ihrer Teilchenzahldichte in dem Gas ausbreiten. Während die Diffusion in Flüssigkeiten sehr langsam vonstatten geht und auf einer Zeitskala von Stunden stattfindet, so braucht sie in Gasen nur Sekunden.

Im Falle der Ionen ist wichtig, daß ihre Teilchenzahldichte n so klein ist, daß die Coulombwechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigt werden kann. Im folgenden sollen nur noch Ionen in Gasen betrachtet werden. Die Darstellung lehnt sich an das Standardwerk von McDaniel und Mason an [McM73].

Die Ionenstromdichte **J**, ein Vektor, dessen Betrag die Anzahl von Teilchen darstellt, die pro Sekunde durch eine Flächeneinheit treten, ist dem Gefälle der Teilchenzahldichte n der Ionen proportional:

$$\mathbf{J} = -D\ \nabla n\,. \qquad (7.1)$$

Dieser Zusammenhang ist als das Ficksche Gesetz bekannt. Dabei ist D die Diffusionskonstante. Sie stellt eine gemeinsame Eigenschaft des jeweiligen Ions und des Gases, durch das die Diffusion stattfindet, dar und hat die Dimension m^2s^{-1}.

Wird nun außerdem ein schwaches, gleichförmiges Feld in dem Gas angelegt, so werden sich die Ionen zusätzlich entlang der elektrischen Feldlinien ausbreiten. Diese Bewegung überlagert sich der sehr viel schnelleren, ungeordneten Bewegung, die zur Diffusion führt. Die Geschwindigkeit des Schwerpunkts der Ionenwolke, oder äquivalent die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Ions, wird als die Driftgeschwindigkeit $\mathbf{v_d}$ bezeichnet. Wenn das elektrische Feld schwach ist, ist diese Geschwindigkeit der elektrischen Feldstärke ***E*** direkt proportional:

$$\mathbf{v_d} = K \cdot \mathbf{E} . \tag{7.2}$$

Die Proportionalitätskonstante K ist die Mobilität des Ions. Genauso wie D ist sie abhängig von dem betrachteten Ion und Gas. Die Dimension von K ist $m^2V^{-1}s^{-1}$.

Zwischen der Mobilität K (für schwache elektrische Felder) und der Diffusionskonstanten D besteht ein einfacher Zusammenhang, der als Einstein-Beziehung bezeichnet wird:

$$K = \frac{qe\,D}{k\,T} . \tag{7.3}$$

Dabei bezeichnet q den Ladungszustand des Ions, e ist die Elementarladung, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur des Gases.

Es ist wichtig festzuhalten, daß die Einstein-Beziehung nur für schwache Felder gilt, also nur dann, wenn die aufgrund des elektrischen Feldes verschobene Geschwindigkeitsverteilung der Ionen nur wenig von der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung abweicht, die die Ionen für ein elektrisches Feld von 0 V/cm hätten. Es soll nun quantifiziert werden, wann ein Feld als „schwach" gelten darf.

7.2 Bedingung des schwachen Feldes

Da es um die Frage geht, wann die Mobilität eines Ions bei zunehmender Feldstärke (und konstantem Druck) nicht mehr konstant bleibt, ist einsichtig, daß der entscheidende Parameter nicht die elektrische Feldstärke allein, sondern das Verhältnis der Feldstärke zur Teilchenzahldichte des Gases, die mit N bezeichnet werden soll, ist. Dieser Parameter E/N bestimmt die mittlere Energie, die ein Ion im elektrischen Feld aufnimmt.

Die Feldenergie ist dann vernachlässigbar im Vergleich zur thermischen Energie, wenn

$$\left(\frac{M}{m} + \frac{m}{M}\right) qe\,E\,\lambda \ll k\,T . \tag{7.4}$$

Hier steht M für die Masse des Ions, m für die Masse des Gases und λ für die mittlere freie Weglänge. Die Energie $qe\,E\,\lambda$ wird von einem Ion aufgenommen, das sich die mittlere freie Weglänge entlang des Feldes bewegt. Der die Massen enthaltende Faktor trägt Rechnung da-für, daß Ionen ihre Energie nur allmählich verlieren, also während mehrerer Stöße, wenn Ionen und Gasatome stark unterschiedliche Massen haben. Die mittlere freie Weglänge ist gegeben als

$$\lambda = \frac{1}{N\,Q}, \tag{7.5}$$

Q ist dabei der Stoßquerschnitt von Ion und Gasatom. Damit folgt als Bedingung

$$\frac{E}{N} << \frac{k\,T \cdot Q}{\left(\frac{M}{m} + \frac{m}{M}\right) qe} \equiv C_{crit}\,. \tag{7.6}$$

Für den Fall, daß einfach geladene Ionen des Gases selbst, durch das die Ionen driften, betrachtet werden, ergibt sich unter der Annahme eines Stoßquerschnitts von $Q = 50$ Å^2 bei Raumtemperatur ein Wert von $C_{crit} \approx 6$ Td. Die Einheit „Townsend", abgekürzt Td, wird hier gerne benutzt [HCE66]. Es ist 1 Td = 10^{-17} V·cm^2.

Aus der Ankunftszeitverteilung von Ionen, die durch eine mit Gas gefüllte Driftzelle gedriftet sind, kann man den Stoßquerschnitt auch direkt bestimmen und so eine Abschätzung erhalten, wann das Feld noch als schwach gelten darf. Wenn t_d die mittlere Driftzeit bezeichnet (was nächsten Abschnitt näher ausgeführt wird) und L die Länge der Driftzelle, so läßt sich der Stoßquerschnitt wie folgt berechnen [McM73, HWJ97]:

$$Q = \frac{(18\,\pi)^{1/2}}{16} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^{1/2} \frac{qe}{(k\,T)^{1/2}}\, \frac{t_d\;E}{L}\, \frac{1}{N}\,. \tag{7.7}$$

Erhöht man bei gleichbleibender Teilchenzahldichte die elektrische Feldstärke E, so daß $E/N > C_{crit}$ wird, so ist die Mobilität nicht mehr unabhängig von der elektrischen Feldstärke. Die Driftgeschwindigkeit v_d ist nun nicht mehr proportional zur Feldstärke, sondern zur Wurzel aus der Feldstärke. Außerdem wird die Diffusion nicht mehr isotrop sein, der skalare Diffusionskoeffizient muß durch einen Tensor ersetzt werden. Dieser hat die Form

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_T & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_L \end{pmatrix}. \tag{7.8}$$

Dabei ist D_T der transversale Diffusionskoeffizient, der die Diffusionsrate senkrecht zu der Richtung des elektrischen Feldes beschreibt, und D_L der longitudinale Diffusionskoeffizient, der die Diffusion in Richtung des elektrischen Feldes beschreibt.

7.3 Reduzierte Mobilität

Die Mobilität eines gegebenen Ions in einem bestimmten Gas ist umgekehrt proportional zu der Teilchenzahldichte des Gases. Die Temperaturabhängigkeit ist geringer, eine Änderung von einigen Grad Kelvin bewirkt keine große Änderung der Mobilität. Zum Vergleich von Mobilitätsdaten wird oft die Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte eliminiert, indem die sogenannte „reduzierte Mobilität" K_0 verwendet wird, die wie folgt definiert ist:

$$K_0 = K \cdot \frac{p}{1013\,\mathrm{mbar}} \cdot \frac{273{,}15\,\mathrm{K}}{T} . \qquad (7.9)$$

Mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen Druck und Temperatur für ein ideales Gas von $p = N\,k\,T$ sieht man, daß die so definierte reduzierte Mobilität K_0 proportional zu $N\,K$ ist. Sie wird auf Normalbedingungen von 0° C und 1013 mbar normiert.

7.4 Theoretische Ankunftszeitverteilung

Wie bereits erwähnt wurde, erhält man eine Ankunftszeitverteilung, indem man das Ionensignal am Ausgang der Driftzelle gegen die Zeit aufzeichnet, nachdem ein zeitlich kurzer Ionenpuls in die Driftzelle geschickt wurde. Für die Interpretation von Ankunftszeitverteilungen ist es wünschenswert, den Ionenfluß aus dem Austrittsloch der Driftzelle zu berechnen. Dies ist analytisch möglich. Dabei geht man davon aus, daß zum Zeitpunkt t = 0 ein zeitlich durch eine Deltafunktion beschriebener Puls von Ionen (einer einzigen Sorte) durch das Eintrittsloch in die Driftzelle eintritt. Der Radius des Eintrittsloches sei dabei r_0. Die Teilchenzahldichte der Ionen sei klein genug, daß Coulombwechselwirkungen zwischen den Ionen vernachlässigt werden können. Der Druck in der Driftzelle sei konstant, außerdem herrsche innerhalb der Driftzelle ein gleichförmiges elektrisches Feld, das die Ionen vom Eintrittsloch in Richtung auf das Austrittsloch zieht. Die z-Achse sei die Symmetrieachse der Driftzelle, habe ihren Ursprung im Eintrittsloch und zeige in Richtung auf das Austrittsloch der Driftzelle. Das Feld sei im Sinne der oben gegebenen Definition schwach.

Neben der Diffusion findet ein Ionenfluß aufgrund des elektrischen Feldes statt. Die Ionenflußdichte wird in Erweiterung des Fickschen Gesetzes nun beschrieben durch die Gleichung

$$\mathbf{J}(\mathbf{r},t) = \mathbf{v_d}\; n(\mathbf{r},t) - D\;\nabla n(\mathbf{r},t) . \qquad (7.10)$$

Dabei ist $\mathbf{v_d}$ die bereits eingeführte Driftgeschwindigkeit der Ionen und D die Diffusionskonstante. Verwendet man die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \mathbf{J} = 0 , \qquad (7.11)$$

so kommt man zu der folgenden Differentialgleichung für die Teilchenzahldichte *n(x, y, z, t)* der Ionen:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{D} \cdot \nabla n + \mathbf{v_d} \nabla n = 0 . \qquad (7.12)$$

Unter Berücksichtigung der Symmetrie läßt sich diese Gleichung lösen. Aus der so erhaltenen Teilchenzahldichte *n(r, z, t)* läßt sich der Ionenfluß aus dem Austrittsloch der Fläche *a*, das sich in einer Entfernung *z = L* befindet, berechnen. Dabei ist *L* die Länge der Driftzelle.

$$\Phi (0, L, t) = a \cdot J (0, L, t) . \qquad (7.13)$$

Die z-Komponente der Ionenflußdichte in der Driftzelle *J (0, z, t)* wird durch Gleichung (7.10) mit Hilfe der berechneten Teilchenzahldichte *n(r, z, t)* bestimmt. Das Resultat für den Ionenfluß lautet dann:

$$\Phi (0, L, t) = \frac{s\, a}{4(\pi\, D\, t)^{1/2}} \left(\mathrm{v_d} + \frac{L}{t} \right) \left[1 - \exp\left(- \frac{r_0^{\ 2}}{4\, D\ t} \right) \right] \exp\left(- \frac{(L - \mathrm{v_d}\ t)^2}{4\, D\ t} \right) . \qquad (7.14)$$

Diese Gleichung gibt den Ionenfluß einer Ionenspezies aus der Austrittsöffnung einer Driftzelle als Funktion der Zeit *t* und der Driftstrecke *L* an. Die Variable *s* ist die Quelldichte der Ionen für t = 0.

Zum Fitten einer experimentellen Ankunftszeitverteilung läßt sich der Diffusionskoeffizient mittels der Einstein-Beziehung durch die Mobilität ausdrücken:

$$D = \frac{k\, T \cdot K}{qe} . \qquad (7.15)$$

Da außerdem $\mathrm{v_d} = K \cdot E$ ist, ist bei gegebenem Feld die Mobilität der einzige Parameter, der variiert werden kann, um eine experimentelle Kurve zu fitten (wenn man von dem Skalierungsfaktor absieht).

Die Fitroutine, mit der experimentell gefundene Ankunftszeitverteilung gefittet und damit Mobilitäten bestimmt werden können, wurde in [Ebe99] beschrieben.

Die Funktion $\Phi (0, L, t)$ stellt also die theoretische Ankunftszeitverteilung dar. Durch Variation der eingehenden Parameter kann man ein Gefühl für die Empfindlichkeit der Messungen bekommen. Da die Mobilität eines Ions von der Temperatur und dem Druck abhängt, gehen diese Parameter indirekt in die Ankunftszeitverteilung ein. Die Änderung des Drucks oder der elektrischen Feldstärke hat erheblichen Einfluß auf die Ankunftszeitverteilung. Die Temperatur spielt dagegen eine untergeordnete Rolle. In Abb. 7.1 wird gezeigt, welchen Einfluß eine Erhöhung des Drucks bei ansonsten konstanten Parametern auf das Ankunftszeitspektrum hat. Wie zu erwarten, verschiebt sich das Spektrum zu immer größeren Driftzeiten. Außerdem wird die Verteilung immer breiter und flacher – die Fläche unter den verschiedenen Kurven bleibt konstant. Prinzipiell dasselbe Verhalten zeigt sich bei einer Erniedrigung des Driftfeldes bei im übrigen konstanten Parametern oder bei einer Abnahme der Mobilität. Ionen mit einer geringeren Mobilität erreichen den Ausgang der Driftzelle also später als Ionen hoher Mobilität.

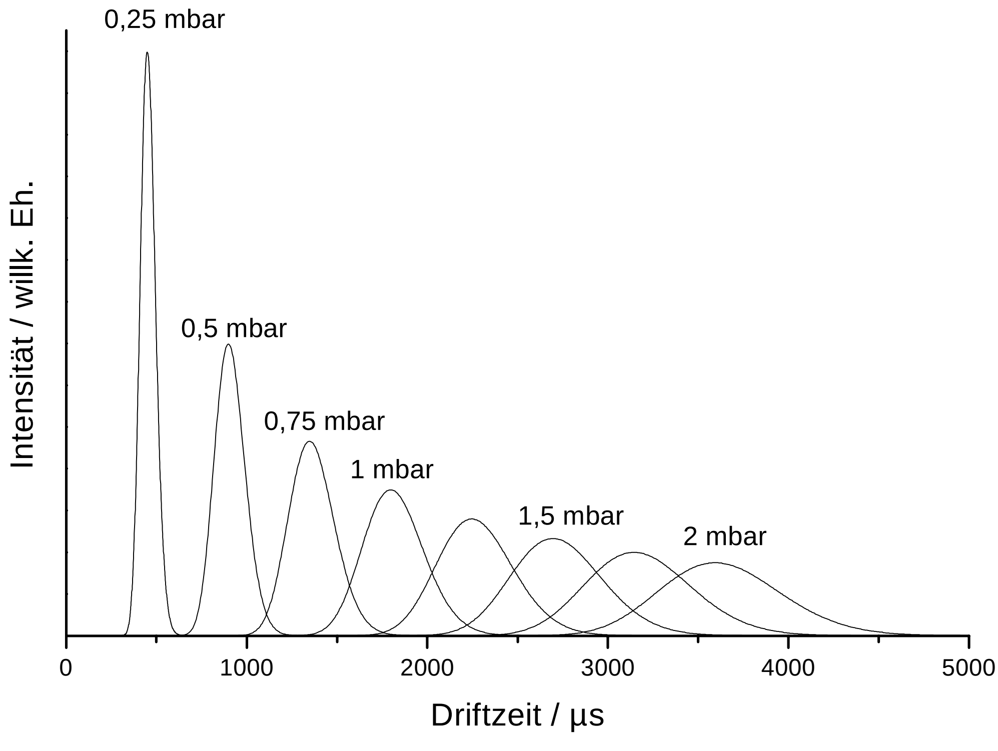

Abb. 7.1: Die theoretische Ankunftszeitverteilung hat ein gaußförmiges Profil. Erhöht man bei ansonsten konstanten Parametern den Druck in der Driftzelle, so erreichen die Ionen den Ausgang der Driftzelle entsprechend später. Die gezeigten Verteilungen wurden für ein Feld von 0,5 V/cm und eine reduzierte Mobilität von $K_0 = 10\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ *bei Raumtemperatur (T = 295 K) berechnet, und zwar für die verwendete Driftzelle mit einer Länge von 10 cm und Helium als Driftgas.*

7.5 Experimentelle Bestimmung der Mobilität

Kennt man im Experiment die Zeit, die die Ionen außerhalb der Driftzelle zubringen, so kann man aus dem Ankunftszeitspektrum mit Hilfe der theoretischen Ankunftszeitverteilung einen Fit des experimentellen Spektrums durchführen und so die Mobilität bestimmen.

Eine weitere, einfache Methode, die Mobilität für ein gegebenes Ion (einen Isomer) experimentell zu bestimmen, besteht darin, die mittlere Ankunftszeit gegen den inversen Spannungsabfall über der Driftzelle aufzutragen [KeB91]. Dies führt zu einer Geraden, deren Steigung der inversen Mobilität proportional ist. Bezeichnet man die mittlere Ankunftszeit mit t_d, so ergibt sich für eine Driftzelle der Länge L aus der Definition der Mobilität folgender Zusammenhang:

$$K = \frac{|\mathrm{v}_d|}{|\mathbf{E}|} = \frac{L / t_d}{V / L} . \qquad (7.16)$$

Dabei bezeichnet V den Spannungsabfall über der Driftzelle. Dies läßt sich schreiben als

$$t_d = \frac{L^2}{K} \cdot \frac{1}{V} . \qquad (7.17)$$

Diese Vorgehensweise beruht auf den Annahmen, daß K unabhängig von der Feldstärke ist (das Feld also schwach ist), daß das Zentrum eines Peaks in der Ankunftszeitverteilung (die mittlere Ankunftszeit) für die Driftzeit des Gaußschen Ionenpakets repräsentativ ist und daß das Ionenpaket nach Eintritt in die Driftzelle schnell thermalisiert. Anderenfalls würde sich die effektive Länge der Driftzelle verkürzen.

Aus dem Achsenabschnitt des linearen Fits an die Meßwerte kann man dann direkt die Zeit ablesen, die die Ionen außerhalb der Driftzelle zubringen (da dies der Wert für $V \rightarrow \infty$ ist).

Wenn man die Zeit, während der sich die Ionen außerhalb der Driftzelle aufhalten, so oder auf andere Weise bestimmt hat, kann man auch direkt die Driftgeschwindigkeit bestimmen und gegen das elektrische Feld auftragen. Diese Methode erlaubt es, direkt zu prüfen, ob ein Feld noch als schwach gelten darf.

7.6 Berechnung der Mobilität eines Clusterions

Um aus einer experimentell bestimmten Ankunftszeitverteilung Rückschlüsse auf die Geometrie des Clusters ziehen zu können, muß man die Mobilität eines Clusters gegebener Geometrie berechnen. Der so bestimmte Wert kann dann mit den experimentellen Werten verglichen werden. Wenn die Übereinstimmung besser ist als der experimentelle Fehler, kann die betreffende Geometrie zugeordnet werden. Es ist allerdings immer denkbar, daß es auch noch andere Geometrien mit ähnlicher Mobilität gibt, so daß eine Übereinstimmung der experimentell gefundenen Mobilität und der theoretisch berechneten keinen Beweis für eine solche Zuordnung liefert.

Im folgenden sollen einige einfache theoretische Überlegungen angestellt werden, die zeigen, wie die Mobilität berechnet werden kann. Es wird sich zeigen, daß das Ergebnis mit dem der genaueren theoretischen Analyse übereinstimmt.

Es wird vorausgesetzt, daß das elektrische Feld schwach ist. Ein Ion wird in dem Gas durch das elektrische Feld E beschleunigt, die Beschleunigung ist qeE/m. Bezeichnet τ die mittlere freie Zeit zwischen zwei Stößen des Ions mit Gasatomen, so wird die Geschwindigkeit des Ions aufgrund des elektrischen Feldes, also die Driftgeschwindigkeit $\mathrm{v_d}$,

$$\mathrm{v_d} \propto \left(\frac{qeE}{m}\right)\tau \,. \qquad (7.18)$$

Dies ergibt sich aus der Überlegung, daß das Ion bei jedem Stoß einen Teil seines Impulses verliert. Der Proportionalitätsfaktor wird im allgemeinen von dem Massenverhältnis m/M und dem Ion-Atom-Potential abhängen. Die Massenabhängigkeit des Impulsverlustes beim Stoß läßt sich aus dem Energie- und Impulssatz berechnen. Mittelt man über alle Stöße, so erhält man in guter Näherung

$$\mathrm{v_d} = \xi \left(1+\frac{m}{M}\right)\left(\frac{qeE}{m}\right)\tau \,. \qquad (7.19)$$

Der Faktor ξ von der Größenordnung 1 beinhaltet alle übrigen Abhängigkeiten. Die mittlere freie Zeit zwischen zwei Stößen ergibt sich aus dem Stoßquerschnitt Q und der mittleren Geschwindigkeit der Ionen relativ zu den Gasatomen zu

$$\frac{1}{\tau} = \overline{v_r}\, N\, Q \,. \qquad (7.20)$$

Es ist vernünftig, die mittlere Geschwindigkeit $\overline{v_r}$ wie folgt anzusetzen:

$$\overline{v_r} = \left(\overline{v_i^2} + \overline{v_a^2}\right)^{1/2} . \tag{7.21}$$

Dabei steht $\overline{v_i^2}$ für das quadratische Mittel der Ionengeschwindigkeit und $\overline{v_a^2}$ für das quadratische Mittel der Atomgeschwindigkeit. Ungenauigkeiten in diesem Ansatz können letztlich auch wieder in ξ berücksichtigt werden.

Durch Einsetzen erhält man somit

$$v_d = \xi \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \frac{qeE}{\left(\overline{v_i^2} + \overline{v_a^2}\right)^{1/2} N\,Q} . \tag{7.22}$$

Nun muß nur noch das quadratische Mittel $\overline{v_i^2}$ der Ionengeschwindigkeit gefunden werden, die sowohl thermische als auch Feldkomponenten beinhaltet. Für den hier betrachteten Fall, daß das Feld schwach ist, kann $\overline{v_i^2}$ als thermisch betrachtet werden. Aus dem Äquipartitionsprinzip ergibt sich

$$\overline{v_i^2} + \overline{v_a^2} = 3\,kT \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right). \tag{7.23}$$

Damit erhält man

$$v_d = \xi' \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^{1/2} \frac{qe}{(k\,T)^{1/2}\,Q} \cdot \frac{E}{N} . \tag{7.24}$$

In dieser Formal sieht man explizit die Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit von *E/N*. Der Vergleich mit der genauen Chapman-Enskog Theorie [McM73], [ChC70] in ihrer ersten Näherung zeigt, daß alle dimensionsbehafteten Faktoren korrekt sind und daß

$$\xi' = \frac{3}{16} (6\,\pi)^{1/2} . \tag{7.25}$$

In dieser Näherung ist also ξ' glücklicherweise eine Konstante. Die Mobilität K ergibt sich gemäß ihrer Definition $\mathbf{v_d} = K \cdot \mathbf{E}$ somit als

$$K = \frac{(18\,\pi)^{1/2}}{16} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^{1/2} \frac{qe}{(k\,T)^{1/2}\,N\,Q} . \tag{7.26}$$

Diese Beziehung wurde für die Abschätzung des Stoßquerschnittes aus dem Experiment bereits angegeben, siehe Gleichung (7.7).

Der Stoßquerschnitt Q ist die einzige Größe, in die die Geometrie des Clusters eingeht. Seine genaue Definition erfordert mehr Aufwand, etwa im Rahmen der Chapman-Enskog Theorie, die auf der Lösung der Boltzmanngleichung beruht. Es zeigt sich, daß Q ein Diffusions- bzw. Impulsübertragswirkungsquerschnitt ist, der wie folgt definiert ist:

$$\begin{aligned} Q &= \int \left(1-\cos\theta\right) I_s(\theta)\, \mathrm{d}\,\Omega_{CM} \\ &= 2\,\pi \int_0^{\pi} \left(1-\cos\theta\right) I_s(\theta) \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \quad . \end{aligned} \tag{7.27}$$

Dabei ist θ der Streuwinkel im Schwerpunktssystem, $I_s(\theta)$ ist der differentielle Streuquerschnitt. In den Streuwinkel geht das Ion-Atom-Potential ein, die analytische Berechnung des Integrals ist nur in Ausnahmefällen möglich.

Im Grenzfall klassischer harter Kugeln, dem „hard-sphere“-Modell, reduziert sich der Stoßquerschnitt Q. In diesem Fall beschreibt man die Atome durch Kugeln. Es finden nur elastische Stöße statt. Der wesentliche Parameter in diesem Modell ist der Radius der Atome bzw. der Kontaktradius, bei dem eine Wechselwirkung stattfindet.

Zur Berechnung der Mobilitäten der Kohlenstoffcluster wurden die Stoßquerschnitte im Rahmen des „hard-sphere“-Modells numerisch bestimmt. Die Berechnung erfolgte im Rahmen einer Diplomarbeit [Ebe99] und soll hier nur kurz skizziert werden. Die Berechnungsroutine sieht wie folgt aus: ein Kohlenstoffcluster gegebener Geometrie wird zufällig um drei Eulerwinkel gedreht. Anschließend wird die Projektion auf eine Ebene betrachtet und der Stoßquerschnitt mit Hilfe von Monte-Carlo Methoden für diesen Fall berechnet. Anschließend wird der Cluster wieder gedreht, für die neue Projektion wieder der Stoßquerschnitt bestimmt. Dies wird solange durchgeführt, bis die Abweichung des über die Winkel gemittelten Stoßquerschnitts kleiner als 0,1% wird. Aus den so berechneten Stoßquerschnitten folgt nach Gl. (7.26) die Mobilität, die direkt mit den experimentell bestimmten Werten verglichen werden kann.

7.7 Auflösung

Die Auflösung bei der Messung von Mobilitäten wird durch die Diffusion bestimmt, wenn der in die Driftzelle eintretende Ionenpuls kurz genug ist. Die Auflösung läßt sich wie folgt abschätzen. Die mittlere Strecke, die ein Ion diffundiert, wird durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\bar{r} = \left(\frac{16\, D\, t}{\pi} \right)^{1/2} . \qquad (7.28)$$

Setzt man für die Driftzeit $t_d = L/\mathrm{v}_\mathrm{d}$ und für die Halbwertsbreite $\Delta t_d = \bar{r}\left(t_d\right) / \mathrm{v}_\mathrm{d}$, so erhält man für das Verhältnis

$$\frac{\Delta t_d}{t_d} = \left(\frac{16\, k\, T}{\pi\, qe\, V} \right)^{1/2} , \qquad (7.29)$$

wobei die Gleichungen (7.2) und (7.3) verwendet wurden. V steht wieder für den Spannungsabfall über der Driftzelle. Eine genauere Betrachtung [RiM75] liefert

$$\frac{\Delta t_d}{t_d} = \left(\frac{16 \cdot \ln 2 \cdot k\, T}{qe\, V} \right)^{1/2} . \qquad (7.30)$$

Bei konstanter Temperatur ist es nur ein Parameter, der die Auflösung bestimmt: die über der Driftzelle abfallende Spannung V. Je größer V, desto besser ist die Auflösung der Ankunftszeitverteilung. Der Druck in der Driftzelle geht zwar nicht direkt in die Formel ein, ist aber dennoch ein wichtiger Parameter, da man unter Bedingungen eines schwachen Feldes arbeiten möchte. Dies limitiert praktisch die maximale Spannungsdifferenz, die man erreichen kann.

Die im Experiment erreichte Auflösung wird im folgenden Kapitel diskutiert.