

KFK-383

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

Oktober 1965

KFK 383

Institut für Kernverfahrenstechnik

Die Bestimmung des effektiven Ionisierungsquerschnitts
in kondensierten Molekularstrahlen

O. -F. Hagen, W. Henkes

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Hauptabteilung Bibliothek und Medien



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Die Bestimmung des effektiven Ionisierungsquerschnitts
in kondensierten Molekularstrahlen

OTTO-FRIEDRICH HAGENA und WOLFGANG HENKES

Die Bestimmung des effektiven Ionisierungsquerschnitts in kondensierten Molekularstrahlen

OTTO-FRIEDRICH HAGENA * und WOLFGANG HENKES

Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule

(Z. Naturforsch., 20 a, 1344—1348 [1965]; eingegangen am 26. Juli 1965)

Clusters of condensed CO_2 -molecules that form a "condensed molecular beam" are being ionized by electron impact in the energy range $40 \text{ eV} < E_{\text{el}} < 580 \text{ eV}$. The average size of clusters is controlled by the pressure p_0 of CO_2 -gas in the nozzle of the beam source. By calibrating the apparatus with uncondensed N_2 -beams the ion currents can be converted into an effective cross section σ_{eff} for ionization per molecule contained within the clusters relative to the corresponding cross section σ_0 of uncondensed CO_2 .

In the range covered by the experimental parameters it is found that always $\sigma_{\text{eff}} \leq \sigma_0$. With increasing size of clusters σ_{eff} tends to decrease and its maximum as function of electron energy moves to higher energies. At the highest value of p_0 $\sigma_{\text{eff}} = 0.31 \sigma_0$ for $E_{\text{el}} = 150 \text{ eV}$, and the maximum of σ_{eff} is situated at 290 eV compared to 95 eV for uncondensed CO_2 .

Durch Expansion eines Gases aus einer Düse ins Hochvakuum erhält man unter geeigneten Anfangsbedingungen kondensierte Molekularstrahlen^{1, 2}, bei denen die Atome oder Moleküle des Strahlgas zum größten Teil zu Agglomeraten zusammengelagert sind.

Vor einiger Zeit wurde vorgeschlagen, ionisierte und anschließend auf hohe Energie beschleunigte Agglomerate an Stelle von Moleküllionen oder neutralen Atomen zum Aufbau eines Hochtemperaturplasmas zu verwenden³⁻⁵. In diesem Zusammenhang interessiert es, mit welchem Wirkungsgrad sich

kondensierte Molekularstrahlen ionisieren lassen, d. h. welcher Prozentsatz der in den kondensierten Agglomeraten vorhandenen Moleküle nach einer Ionisierung durch Elektronenstoß in ionisierten Agglomeraten enthalten ist.

Ein Wirkungsquerschnitt für Ionisation der Agglomerate kann nicht angegeben werden, da aus Untersuchungen der Massenverteilung von Agglomerat-Ionen bekannt ist, daß deren mittlere Masse bei steigender Elektronenenergie kleiner wird, daß also offensichtlich die Agglomerate bei der Ionisierung teilweise zerstört werden^{3, 6-8}. Man kann jedoch

* Z. Zt. Research Laboratories for The Engineering Sciences Thornton Hall, University of Virginia, Charlottesville, Va., USA.

¹ E. W. BECKER, K. BIER u. W. HENKES, Z. Phys. **146**, 333 [1956].

² E. W. BECKER, R. KLINGELHÖFER u. P. LOHSE, Z. Naturforsch. **17 a**, 432 [1962].

³ W. HENKES, Z. Naturforsch. **17 a**, 786 [1962].

⁴ W. HENKES, Phys. Letters **12**, 322 [1964].

⁵ F. PREVOT, private Mitteilung 1964.

⁶ R. E. LECKENBY, E. J. ROBBINS u. P. A. TREVALION, Proc. Roy. Soc. London **A 280**, 409 [1964].

⁷ E. T. GREENE u. T. A. MILNE, J. Chem. Phys. **39**, 3150 [1963].

⁸ J. BAUCHERT u. O. HAGENA, Z. Naturforsch. **20 a**, 1135 [1965].

einen effektiven Ionisierungsquerschnitt pro Molekül in kondensierten Molekularstrahlen bestimmen, aus dem, zusammen mit der aus den zitierten Messungen bekannten mittleren Ionenmasse, der Wirkungsgrad für die Erzeugung geladener Agglomerate in einer gegebenen Ionenquelle abgeschätzt werden kann.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Bestimmung des effektiven Ionisierungsquerschnitts σ_{eff} pro Molekül in kondensierten CO_2 -Strahlen, relativ zum Ionisierungsquerschnitt σ_0 des freien Moleküls, als Funktion der Elektronenenergie E_{el} . Die mittlere Größe der Agglomerate wird dabei durch den Einlaßdruck p_0 des Strahlgas in die Düse des Strahlerzeugungssystems variiert.

Apparatur

Für die Versuche wurde die gleiche Molekularstrahlapparat wie in vorangegangenen Arbeiten ⁸ benutzt. Sie ermöglicht die Erzeugung stationärer und gepulster Überschallmolekularstrahlen, die im Hochvakuum durch eine rotierende Unterbrecherscheibe zerhackt werden können. Das Strahlerzeugungssystem befindet sich auf Zimmertemperatur. Die zur Strahlerzeugung benutzte konvergente Düse hatte einen Mündungsdurchmesser von 0,15 mm.

Zur Messung der Molekülstromdichte der kondensierten Molekularstrahlen wurde die Apparatur durch ein Differential-Ionisationsmanometer (DIM) erweitert ⁹. Das DIM arbeitet als Brückenordnung aus zwei normalen Ionisationsmanometerrohren, von denen die eine nur den Untergrunddruck, die andere den Untergrunddruck und das Molekularstrahlsignal registriert. Bei einer Eintrittsöffnung von 2 mm ϕ und einem Meßraumvolumen von ca. 15 cm³ war sichergestellt, daß das Meßsignal proportional zur Molekülstromdichte $j = \text{Moleküle/cm}^2 \text{ sec}$ war, unabhängig davon, ob der Molekularstrahl aus Einzelmolekülen oder aus Agglomeraten bestand. Die Meßröhre befand sich zur Vermeidung von Temperaturdifferenzen mit der Vergleichsröhre in einer gemeinsamen Halterung aus Messing und konnte von außen in den Molekularstrahl eingeschwenkt werden. Die Eintrittsöffnung war 100 mm von der Düse entfernt.

Die Bestimmung des Ionisierungsquerschnittes erfolgte in dem in der vorangegangenen Arbeit ⁸ beschriebenen Ionisationsdetektor ID. In diesem wird der Molekularstrahl durch einen senkrecht dazu verlaufenden Elektronenstrahl ionisiert. Die gebildeten Ionen werden in Richtung des Molekularstrahles durch das Feld einer Hilfselektrode abgesaugt und auf den Ionenauffänger hin beschleunigt. Bei den verwendeten Spannungen von $U_{\text{H}} = -50 \text{ V}$, $U_{\text{ion}} = -400 \text{ V}$ (vgl. Abb. 2 der unter ⁸ zitierten Arbeit) betrug die Feldstärke in der Ionisierungszone etwa 30 V/cm. Der Emissionsstrom der

Kathode war stets kleiner als 0,1 mA. Selbst bei der kleinsten Elektronenenergie war dadurch gewährleistet, daß die auf Grund der Raumladung mögliche Feldstärke stets klein gegen die Absaugfeldstärke war. Der gemessene Ionenstrom war im ganzen untersuchten Bereich der Elektronenenergie E_{el} innerhalb der Meßgenauigkeit proportional zum Emissionsstrom.

Zur Vermeidung der früher untersuchten Störung des Ionenstromsignals durch Strahlteilchen, die am Ionenauffänger in die Ionisierungszone zurückgestreut werden ⁸, wurden die Messungen unter Benutzung der Unterbrecherscheibe an hinreichend kurzen Strahlimpulsen durchgeführt, bei denen eine deutliche zeitliche Trennung zwischen dem primären Strahlsignal und dem Störsignal durch reflektierte Teilchen besteht.

Versuche

Zur Eichung der Anordnung wurde der Ionenstrom i_+ als Funktion der Elektronenenergie für den Fall eines unkondensierten Stickstoffstrahls gemessen, da für N_2 die sich über den ganzen, interessierenden Energiebereich erstreckenden Messungen des Ionisierungsquerschnitts von TATE und SMITH ¹⁰ zum Vergleich vorliegen, während für CO_2 nur der Energiebereich bis 100 eV untersucht wurde ¹¹.

Abb. 1 zeigt den im Maximum auf 1 normierten Ionenstrom für Stickstoff zusammen mit dem ebenso

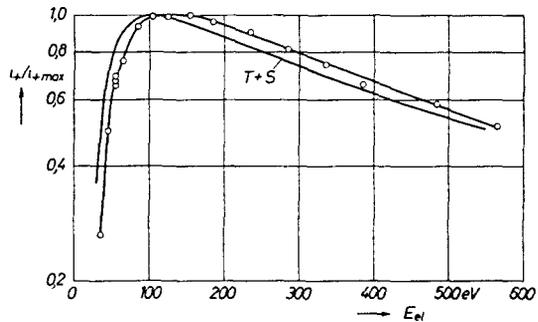


Abb. 1. Eichung der Apparatur mit unkondensierten Stickstoffstrahlen. Der im Maximum auf 1 normierte Ionenstrom i_+ in Abhängigkeit von der Elektronenenergie E_{el} (Meßpunkte). Zum Vergleich ist der entsprechend normierte N_2 -Ionisierungsquerschnitt nach TATE und SMITH ¹⁰ eingetragen (T+S).

normierten Ionisierungsquerschnitt nach TATE und SMITH. Besonders bei $E_{\text{el}} < 100 \text{ eV}$ werden Abweichungen der Meßwerte von der Wirkungsquerschnittskurve beobachtet, während sie sich für $E_{\text{el}} > 150 \text{ eV}$ durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor gut an diese anpassen lassen. Kontrollversuche zei-

⁹ F. C. HURLBUT, Phys. Rev. 94, 754 (A) [1954].
¹⁰ J. T. TATE u. P. T. SMITH, Phys. Rev. 39, 270 [1932].

¹¹ R. K. ASUNDI, J. D. CRAGGS u. M. V. KUREPA, Proc. Phys. Soc. London 82, 967 [1963].

gen, daß diese Abweichungen empfindlich von der Position der Kathode abhängen. Von einer Anzahl von Meßreihen zeigt Abb. 1 das Ergebnis der Position mit der kleinsten Differenz, die auch für alle folgenden Messungen benutzt wurde. Aus dem Vergleich der Kurven läßt sich ein Korrekturfaktor

$$k = [(i_{+\max} \sigma) / (i_{+\max} \sigma_{\max})] N_2$$

ableiten, mit dem sämtliche Meßwerte des Ionenstroms multipliziert werden. Ein Vergleich der derart korrigierten Kurve für unkondensiertes CO_2 ¹² mit den Relativwerten des Ionisierungsquerschnitts nach¹¹ ergibt befriedigende Übereinstimmung. Offensichtlich ist also der Korrekturfaktor für fest vorgegebene Betriebsparameter des ID eine Apparatekonstante, die von der Art des zu messenden Strahls unabhängig ist. Es erscheint somit gerechtfertigt, diese Korrektur auch auf kondensierte Strahlen anzuwenden. Abb. 2 zeigt den bei verschiedenen Einlaßdrücken

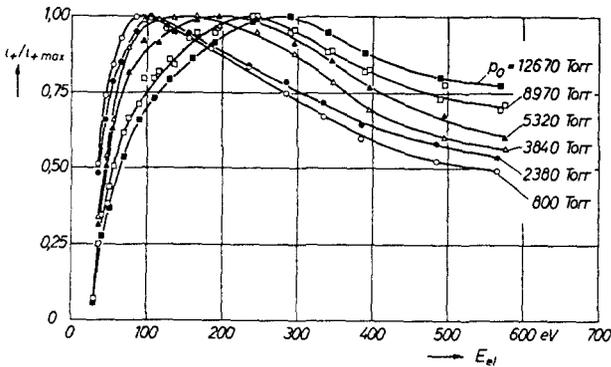


Abb. 2. Der korrigierte und normierte Ionenstrom i_+ bei CO_2 -Strahlen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie bei verschiedenen Werten des Einlaßdruckes p_0 .

mit CO_2 -Strahlen gemessenen Ionenstrom i_+ , der zum besseren Vergleich der Kurvenform wieder im Maximum auf 1 normiert ist. Beim Einlaßdruck von 800 Torr ist, wie aus der Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung hervorgeht, noch keine Kondensation zu beobachten. Die Werte dieser Kurve sind also proportional zum Ionisierungsquerschnitt von CO_2 -Gas. Mit zunehmendem Einlaßdruck, also auch zunehmender Größe der Agglomerate, verschiebt sich das Maximum des Ionenstroms zu größerer Elektronenenergie.

In Abb. 3 sind die Ergebnisse zweier Versuche aufgetragen, bei denen der Ionenstrom als Funktion des Einlaßdruckes für $E_{el} = 150$ eV (Kurve a) und

$E_{el} = 580$ eV (Kurve b) gemessen wurde. Außerdem enthält Abb. 3 die Teilchendichte im Strahl (Kurve c). Alle Kurven sind für $p_0 = 750$ Torr, also bei unkon-

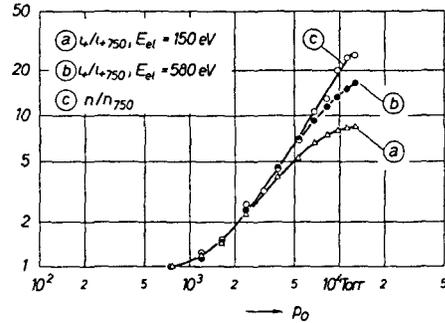


Abb. 3. Verlauf des Ionenstrom i_+ und der Teilchendichte n (Moleküle/cm³) von CO_2 -Molekularstrahlen in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0 . Für $p_0 = 750$ Torr (nichtkondensierter Strahl) wurden Ionenstrom und Teilchendichte auf 1 normiert.

densiertem Strahl, willkürlich auf 1 normiert. Die Teilchendichte erhält man aus der mit dem DIM gemessenen Teilchenstromdichte durch Division mit der Strahlgeschwindigkeit, die aus Laufzeitmessungen bekannt ist und die sich in dem mit p_0 überstrichenen Bereich nur um ca. 12% ändert. Kurve 3c ist proportional zu dem Ionenstrom, den der ID in einem unkondensierten Strahl gleicher Dichte wie der des kondensierten messen würde. Aus dem Vergleich von 3a bzw. 3b mit 3c gewinnt man den Faktor, um den der effektive Ionisierungsquerschnitt pro Molekül σ_{eff} im kondensierten Strahl kleiner ist als der des einzelnen CO_2 -Moleküls σ_0 . Bei $p_0 = 12660$ Torr z. B. beträgt σ_{eff}/σ_0 61% für $E_{el} = 580$ eV und nur 31% für $E_{el} = 150$ eV. Mit den aus Abb. 3 gewonnenen Faktoren lassen sich die normierten Ionenströme der Abb. 2 auf relative Ionisierungsquerschnitte umrechnen, die in Abb. 4 aufgetragen sind. Die Kurven für $p_0 = 2380$ Torr, 3840 Torr und 5320 Torr münden bei höherer Energie in die des unkondensierten CO_2 ein ($p_0 = 800$ Torr), während die für $p_0 = 8970$ Torr und 12670 Torr im ganzen Bereich unter dieser liegen.

Negativ geladene Agglomerate von hinreichender Größe können in der Lage sein, gegen das Potential des Ionenauffängers von -400 V anzulaufen und könnten dadurch die Messungen von i_+ verfälschen. Deshalb wurde der Versuch gemacht, durch Umpolen von U_{II} und U_{ion} negative Agglomerate zu entdecken. Hierbei wurde die Spannung des Auffängers auf $+800$ V erhöht, um positive Teilchen zurückzuhal-

¹² siehe Abb. 2, $p_0 = 800$ Torr.

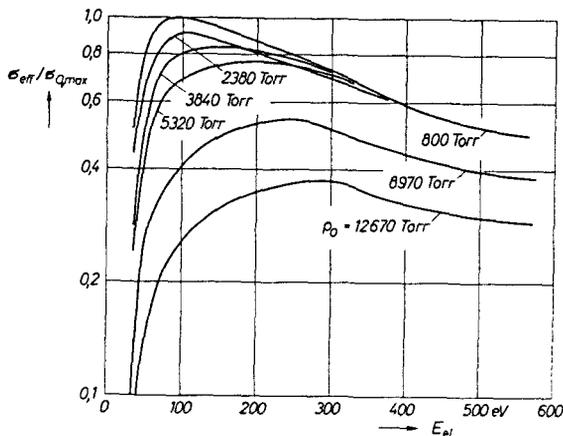


Abb. 4. Die Größe des effektiven Wirkungsquerschnitts σ_{eff} , bezogen auf das Maximum $\sigma_{0,\text{max}}$ des nichtkondensierten CO_2 ($p_0=800$ Torr), in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für verschiedene Einlaßdrücke.

ten. Es konnten jedoch keine negativ geladenen Agglomerate nachgewiesen werden. Falls solche existieren sollten, ist ihre Häufigkeit offenbar so gering, daß die Messung des positiven Ionenstroms durch sie nicht merklich beeinflusst werden kann.

Diskussion

Durchquert ein Elektron einen unkondensierten Molekularstrahl, so ist unter den dort normalerweise herrschenden Teilchendichten und Strahlabmessungen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es mit mehr als einem Molekül stößt, verschwindend gering. Im Gegensatz hierzu nimmt im *kondensierten* Molekularstrahl die Wahrscheinlichkeit für solche Mehrfachprozesse mit zunehmender Größe der Agglomerate zu, selbst wenn die gemittelte Moleküldichte im Strahl nicht größer ist als in einem unkondensierten Strahl. Während also beim unkondensierten Strahl ein ionisierendes Elektron stets die volle Anfangsenergie E_{el} hat, ist dies im Agglomerat nicht mehr der Fall.

Im folgenden werden die Agglomerate zunächst als dicht gepackte Ansammlung von CO_2 -Molekülen betrachtet, deren Ionisationsquerschnitt gleich dem eines freien Moleküls ist.

Um einem Agglomerat eine positive Ladung zu verleihen, ist es nicht nur nötig, mindestens eines der in ihm enthaltenen Moleküle zu ionisieren, sondern es muß sowohl das ionisierende Primärelektron (PE) als auch das Sekundärelektron (SE) das Agglomerat verlassen. Für PE niedriger Energie ist schon aus energetischen Gründen die Zahl der Ionen,

die es erzeugen kann, begrenzt. Ein PE mit 90 eV wird z. B. im Mittel nicht mehr als 2 Ionen auf einem Weg von höchstens $2,5 \cdot 10^{-7}$ cm erzeugen können¹³. Die Eindringtiefe, die wegen der Streuung noch kleiner ist, erreicht höchstens den Durchmesser eines kugelförmigen Agglomerats von 1000 Molekeln¹³. Bei größeren Agglomeraten wird also das PE tiefer unter der Oberfläche liegenden Moleküle nicht erreichen, und selbst wenn alle SE und PE das Agglomerat verlassen, wird σ_{eff} hinter σ_0 zurückbleiben, und zwar um so mehr, je größer die Agglomerate sind, d. h. je größer der Einlaßdruck ist. Bei festgehaltenem p_0 und steigender PE-Energie steigt nach dieser Vorstellung zunächst die Eindringtiefe und damit die Zahl der Ionen an, bis schließlich die PE die Agglomerate ganz durchdringen und die Zahl der Ionen wieder auf Grund des bei steigender Energie fallenden Ionisationsquerschnitts σ_0 abnimmt. σ_{eff} durchläuft also ein Maximum, wenn die Eindringtiefe gleich dem mittleren Agglomeratdurchmesser ist. Demgemäß verschiebt sich das Maximum mit wachsender Agglomeratgröße, d. h. mit steigendem Einlaßdruck, zu größerem E_{el} (Anfangsenergie der PE).

Nach diesem Modell lassen sich also die experimentellen Ergebnisse der Abb. 5 qualitativ deuten. Allerdings sollte bei hinreichend großem E_{el} jenseits des Kurvenmaximums, wenn die Energie des austretenden PE größer als 100 eV ist, $\sigma_{\text{eff}} > \sigma_0$ sein, vorausgesetzt, daß alle SE die Agglomerate verlassen. Denn, wie bereits oben erwähnt, verliert das PE auf seinem Weg durch das Agglomerat Energie, wodurch σ_0 wächst. Das Experiment zeigt jedoch, daß stets $\sigma_{\text{eff}} \leq \sigma_0$ ist, und es kann geschlossen werden, daß nicht alle SE bzw. PE die Agglomerate verlassen. Dabei ist es gleichgültig, ob die zurückgebliebenen Elektronen rekombinieren oder nicht.

Die obige Betrachtung zur Bildung von CO_2^+ -Ionen wird durch die teilweise Zerstörung der Agglomerate bei der Ionisierung offensichtlich nicht beeinflusst, da diese wegen der großen Masse der Moleküle relativ langsam verläuft; die CO_2^+ werden also gebildet, ehe sich Größe oder Dichte der Agglomerate ändern kann. Ein Einfluß auf σ_{eff} kann sich durch die ladungstrennende Tendenz jeder Zerteilung ergeben, durch die nicht emittierte Elektronen von den Ionen getrennt werden können.

¹³ Bei dieser Abschätzung wurde ein Energieverlust von 45 eV pro Ionenpaar und die Dichte des festen CO_2 bei -80°C ($1,56 \text{ g/cm}^3$) zugrunde gelegt.

Der Grenzfall sehr großer Agglomerate, deren Durchmesser groß gegen die Eindringtiefe der PE ist, nähert sich offensichtlich dem des makroskopischen Festkörpers und wird durch SE-Emission und Rückstreuung der PE zu beschreiben sein.

Da, wie die Messungen zeigen, σ_{eff} in der gleichen Größenordnung wie σ_0 liegt, kann man einen hohen Wirkungsgrad η für die Ionisierung kondensierter Molekularstrahlen erwarten. Wenn nämlich γ der

Bruchteile der ionisierten Strahlmoleküle ist, dann ist $\eta = \gamma N$ der Anteil der ionisierten Strahlmoleküle, der in Agglomerat-Ionen der mittleren Größe N enthalten ist. Schon für $\gamma \approx 10^{-3}$ kommt also, mit mittleren Größen der Agglomerat-Ionen, wie sie in⁸ beobachtet wurden, η in der Größenordnung 1.

Herrn Professor Dr. E. W. BECKER danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.