

MASTER

Penning ionisatie van molekulen : invloed van electron-orbitalen op energie-afhankelijkheid

Schonenberg, J.H.M.

Award date:
1986

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Technische Hogeschool Eindhoven
Afdeling der Technische Natuurkunde
Vakgroep Deeltjesfysica
Onderwerpgroep Atomaire en Optische Wisselwerking

8680712

Penning ionisatie van molükulen:
Invloed van electron-orbitalen op
energie-afhankelijkheid

J.H.M. Schonenberg

afstudeerverslag VDF/no 86-01

januari 1986

SAMENVATTING

In dit afstudeerverslag staan gekruiste bundelexperimenten beschreven die leiden tot de bepaling van absolute totale botsingsdoorsneden voor ionisatie van molekulen M voor de systemen $\text{Ne}^*(^3\text{P}_0, ^3\text{P}_2) - \text{M}$ (M: N_2 , O_2 , H_2 , NO , CO , N_2O , CO_2 , CH_4 en Ar). Deze botsingsdoorsneden zijn gemeten als functie van de botsingsenergie (0,7 - 6 eV; voor H_2 : 0,7 - 1 eV) en zijn geselecteerd naar de toestand van het metastabiel $\text{Ne}^*(^3\text{P}_0$ en $^3\text{P}_2)$ - atoom.

Voor de bepaling van absolute totale botsingsdoorsneden is het noodzakelijk de dichtheid van de dwarsbundel ter plaatse van het interactiecentrum nauwkeurig te kennen. Met behulp van drukdalingsmetingen en intensiteitsmetingen zijn de $\langle n \rangle$ -produkten voor de botsingspartners M ter plaatse van het interactiecentrum bepaald.

De experimenteel bepaalde absolute totale botsingsdoorsneden komen goed overeen met de - in het thermische energiegebied gemeten - werkzame doorsneden van West et. al. [WES 75]. De verhouding van onze waarden voor de totale werkzame doorsnede voor ionisatie en de niet toestandsgeselecteerde resultaten van West is gelijk aan $Q/Q_{\text{west}} = 1,035 \pm 0,03$ voor N_2O , NO , O_2 en CO_2 . Voor deze molekuul-systemen vinden we ionisatie-werkzame doorsneden die slechts weinig afhankelijk zijn van de botsingsenergie in het thermische energiegebied (0,05 - 1 eV). De verhouding $^2Q/Q^0$ van de toestandsgeselecteerde resultaten geven voor lage energieën een tendens naar verhoudingen $^2Q/Q^0$ die overeenkomen met de resultaten van Yokoyama [YOK 81].

Voor het systeem $\text{Ne}^* - \text{H}_2$ is een reële potentiaal van $\text{Na} - \text{H}_2$ aangenomen zoals berekend door Botschwina et. al. [BOT 81]. Uit deze reële potentiaal en de gemeten cross-secties is een voorstel voor een imaginaire potentiaal berekend.

Er zijn analyses uitgevoerd om het lokale maximum in de cross-secties van $\text{Ne}^*(\text{Ar}, \text{N}_2, \text{CO}$ en $\text{CH}_4)$ te verklaren. Dit maximum kan verklaard worden uit een "kink" in de reële potentiaal. Daarnaast is er een studie verricht naar de electronorbitalen van de molekulen. Ook uit het karakter van de electronorbitalen kan het optreden van een lokaal maximum verklaard worden. Het karakter van de electronorbitalen kan beschreven worden door een "knik" in de imaginaire potentiaal.

INHOUDSOPGAVE

Samenvatting	blz. 1
1. Inleiding	5
2. Penning- en associatieve ionisatie: theorie	
2.1 Inleiding	7
2.2 Beschrijving van Penning- en associatieve ionisatie: theorie	8
2.3 Potentialen voor de systemen $Ne^* - M$	14
2.4 Numerieke berekening van de totale cross-sectie voor ionisatie uit de optische potentiaal	17
2.5 Berekening van de totale ionisatie cross-sectie voor $Ne^* - Ar$	18
3. Ne^* en molekulen	
3.1 Inleiding	21
3.2 Notaties en energienivo's voor Ne^*	21
3.3 Ionisatie-energieën van molekulen; geëxciteerde molekulen	24
3.4 Electronorbitalen van molekulen	30
4. Experiment	
4.1 Inleiding	37
4.2 Plasmabron en thermische bron	38
4.3 Detectoren: efficiëncy's	40
4.4 Modulatie van de Ne^* ($1s_3, 1s_5$) bundel: optisch pompen	41
4.5 Meetstrategie	44
4.6 Totale ionisatie cross-secties uit looptijdspectra	46

5.	Dwarsbundelintensiteit: het nl-produkt	
5.1	Inleiding	50
5.2	Theoretische beschrijving van de supersone bron	51
5.3	Verkleining van de effectieve nozzlestraal door grenslaagvorming in de nozzle	57
5.4.1	Invloed van de skimmer en collimator op het nl-produkt	59
5.4.2	De geometrische transmissiefactor T_{skim}	60
5.4.3	De verzwakking ten gevolge van de aanwezigheid van restgas: T_{dif}	63
5.5	Theoretische intensiteit $I(0)$: Resultaat	65
5.6	Bepaling van de grenslaagparameter β	66
5.7	Bepaling van f_{tot} en w_{tot}	69
6.	Toestandsgeselecteerde totale ionisatie cross-secties: analyse, resultaten en discussie	
6.1	Inleiding	73
6.2	Toestandsgeselecteerde totale ionisatie cross-secties	73
6.3	Bepaling van de imaginaire potentiaal voor $Ne^* - H_2$	89
6.4	Invloed van de "knik" in de reële potentiaal op de cross-sectie	97
6.5	Invloed van de electronenconfiguratie op de cross-sectie	101
7.	Slotopmerkingen	106
	Geraadpleegde literatuur	108
	Lijst van gebruikte symbolen	114

Appendices

A.	Resolutie $\Delta E/E$ in TOF-spectrum	119
B.	Afschatten van statistische fouten voor metingen bij verschillende golflengten	
	B.1.0 Inleiding	121
	B.1.1 Tweemaal uit $1s_5$ pompen	122
	B.1.2 Eénmaal uit $1s_5$ en één maal uit $1s_3$ pompen	128
	B.2.1 Conclusie	130
C.	Benodigde software voor het bepalen van toestandsgeselecteerde totale ionisatie cross-secties	131
D.	Theoretische berekening van κ	132
E.	Transmissiefactor voor één skimmer: rechtvaardiging van benadering	134
F.	De invloed van de tweede viriaalcoëfficiënt en het parasitair volume	136
G.	Programmatuur voor bepaling van dwarsbundelparameters	139
H.	Software voor de intensiteitsmetingen	140
I.	Het KOP-array	142
J.	Resultaten van de intensiteitsmetingen	143
K.	Gegevens voor optisch pompen van Ne* ($J=0, 2$)	148
L.	De invloed van de onzekerheid in f_λ op de cross-sectie	151
M.	Schatten van de zes q-parameters	153

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Binnen de onderwerpgroep Atomaire- en Optische Wisselwerking is de afgelopen jaren een onderzoeksprogramma gerealiseerd, waarin de nadruk lag op onderzoek aan de wisselwerking tussen metastabiele edelgasatomen en grondtoestand edelgasatomen en het molecuul N_2 . Dit onderzoek werd uitgevoerd in een aantal experimentele opstellingen, ieder gericht op één aspect van de wisselwerking.

In de opstelling Looptijd II wordt de totale absolute waarde van de totale cross-sectie voor elastische verstrooiing gemeten als functie van de energie. Deze energie-afhankelijke cross-sectie wordt voornamelijk bepaald door de attractieve tak en de put van de potentiaal [KRU 85].

In de opstelling Klavertje IV worden absolute totale cross-secties voor ionisatie gemeten (zoals Penning- en associatieve ionisatie) die gevoelig zijn voor de repulsieve tak van de potentiaal.

In Kist II wordt aan stralingsverval van geëxciteerde molekuuliontoestanden gemeten. Uit deze metingen kunnen vertakkingsverhoudingen ionisatieporces en de bezetting van de vibratienivo's berekend worden ($He^* + N_2$ [VLI 85]).

In de Minibundel I worden fluorescentie-experimenten gedaan aan kortlevende geëxciteerde dubbel aangeslagen edelgas-atomen.

In de nieuw te bouwen Minibundel II worden experimenten gedaan die veel overeenkomen met de experimenten van Kist II. Het verschil is dat er slechts bij één energie gemeten wordt, maar de resolutie van deze metingen is zo groot dat rotatietemperaturen gemeten kunnen worden [JAS 84, BOG 85].

In dit verslag worden experimenten voor de bepaling van absolute totale botsingsdoorsnedes voor ionisatie van molekulen voor de systemen $Ne^*(^3P_0, ^3P_2) - M$ ($M = H_2, N_2, O_2, NO, CO, N_2O, CO_2, CH_4$ en Ar) beschreven. Deze experimenten zijn uitgevoerd in de opstelling Klavertje IV. Uit absolute botsingsdoorsnedes - gemeten als functie van de energie - kunnen optische potentialen berekend worden. Deze potentialen beschrijven enerzijds de wisselwerking tussen Ne^* en M en anderzijds dragen zij bij tot een beter begrip van de processen die aan deze wisselwerking ten

grondslag liggen. In deze experimenten zijn de totale botsingsdoorsneden voor ionisatie gemeten voor $\text{Ne}^*(^3\text{P}_0, ^3\text{P}_2)$ -molekuul systemen naar toestand geselecteerd en als functie van de energie in het energiegebied 50 meV tot 5 eV (voor H_2 : 50 meV tot 1 eV).

In het verleden zijn door West, Yokoyama en Brom metingen verricht aan $\text{Ne}^*(^3\text{P}_0, ^3\text{P}_2)$ -molekuul-systemen, maar zij hebben niet energieafhankelijk gemeten. West [WES 75] heeft in een bundelopstelling gemeten, maar niet toestandsopgelost. Brom [BRO 78] heeft alleen $\text{Ne}^*(^3\text{P}_2)$ -molekuul-systemen gemeten. Zo'n experiment middelt over een snelheidsverdeling. Yokoyama [YOK 81] heeft wel toestandsopgelost gemeten. Brom en Yokoyama hebben flowing-afterglow-experimenten gedaan, waardoor gemiddeld wordt over een snelheidsverdeling.

Eerder zijn door Verheijen [VER 84c] in dezelfde experimentele opstelling experimenten gedaan voor onder andere Ar. De resultaten van deze Ne^* -Ar metingen zijn hier gebruikt als referentie voor onze metingen.

In hoofdstuk 2 wordt de theorie van Penning- en associatieve ionisatie behandeld. Daarnaast wordt de berekening van theoretische crosssecties uit de optische potentiaal behandeld.

In hoofdstuk 3 wordt een overzicht gegeven van de voor deze experimenten relevante eigenschappen van Ne in de grondtoestand en de enkel en dubbel aangeslagen toestanden. Daarnaast worden de relevante eigenschappen van de molekulen behandeld (met name de electronorbitalen van de molekulen).

De experimentele opstelling en de meetstrategie worden besproken in hoofdstuk 4.

Voor de bepaling van absolute botsingsdoorsneden is het noodzakelijk een goede beschrijving van de dwarsbundel te hebben. De theorie en de experimenten die voor een goede bepaling van de dichtheid in het interactiecentrum gebruikt zijn worden behandeld in hoofdstuk 5.

In hoofdstuk 6 worden de resultaten van de experimenten, zoals behandeld in hoofdstuk 4, besproken. Daarnaast worden er analyses op de resultaten uitgevoerd.

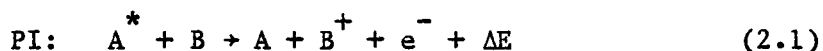
In hoofdstuk 7 wordt een overzicht gegeven van toekomstige experimenten die een aanvulling vormen op deze experimenten en die de theorie van Penning- en associatieve ionisatie kunnen verfijnen en/of aanvullen.

HOOFDSTUK 2. PENNING- EN ASSOCIATIEVE IONISATIE: THEORIE

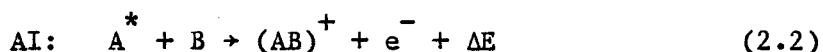
2.1. Inleiding

De botsing tussen een geëxciteerd atoom A^* en een molecuul B in de grondtoestand kan inelastisch of elastisch verlopen. In het geval van elastische verstrooiing wordt alleen kinetische energie tussen A^* en B overgedragen. De wisselwerking tussen A^* en B wordt in dat geval beschreven door de zogenaamde reële potentiaal. In het geval van inelastische verstrooiing wordt interne energie van A^* aan B overgedragen. De voornaamste processen hiervoor zijn:

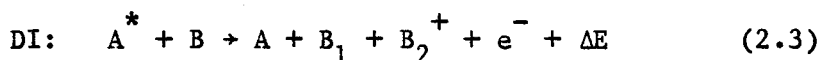
1. Penning ionisatie (PI) (genoemd naar de ontdekker F.M. Penning [PEN 27]). Bij dit proces wordt deeltje B door deeltje A^* geïoniseerd:



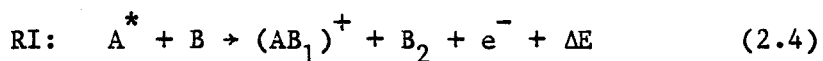
2. Associatieve ionisatie (AI). Bij dit proces vormen A^* en B één moleculaire toestand $(AB)^+$:



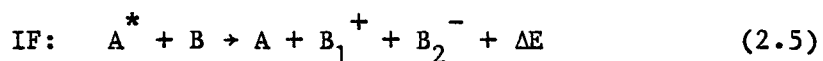
3. Dissociatieve ionisatie (DI). Dit proces kan alleen optreden bij molekulen. We nemen aan dat B uit de delen B_1 en B_2 bestaat. Het proces wordt beschreven door:



4. Recombinante ionisatie (RI):



5. Ion paar formatie (IF):



In hoofdstuk 3 zal blijken dat voor N_2O en H_2 circa 75 % van de ionisaties via PI en AI verloopt. Voor de andere molekulen (N_2 , O_2 , NO , CO , CO_2 en CH_4 verlopen alle processen via PI en AI.

Bij PI en AI verdwijnen deeltjes A^* en B. De absorptie van deeltjes kan beschreven worden met behulp van de optische potentiaal:

$$V(r) = V_0(r) - i \cdot V_{im}(r) \quad (2.6a)$$

In de literatuur wordt het imaginaire gedeelte vaak geschreven als $\frac{1}{2}\Gamma(r)$, met $\Gamma(r)$ de zogenaamde "autoionisation width":

$$V(r) = V_0(r) - \frac{1}{2} \cdot i \cdot \Gamma(r) \quad (2.6b)$$

(de naam "optische potentiaal" is gekozen in analogie met de complexe brekingsindex in de optica). In deze potentiaal wordt de wisselwerking van A^* en B beschreven door het reële deel $V_0(r)$ van de potentiaal. De kans op ionisatie van B door A^* (oftewel de overgang van het systeem $A^* - B$ naar het systeem $A - B^+$) wordt beschreven door het imaginaire deel van de potentiaal: $V_{im}(r)$.

In paragraaf 2.2 wordt een semi-klassieke beschrijving gegeven van PI en AI.

In paragraaf 2.3 worden de potentiaalmodellen voor de $Ne^* - B$ systemen toegelicht. Uit analyses van Gregor en Siska blijkt de IAMMSV-potentiaal een goede beschrijving te zijn voor $V_0(r)$.

In paragraaf 2.4 wordt aangegeven hoe uit de semi-klassieke uitdrukking, gegeven in paragraaf 2.2, de totale ionisatie cross-sectie berekend wordt.

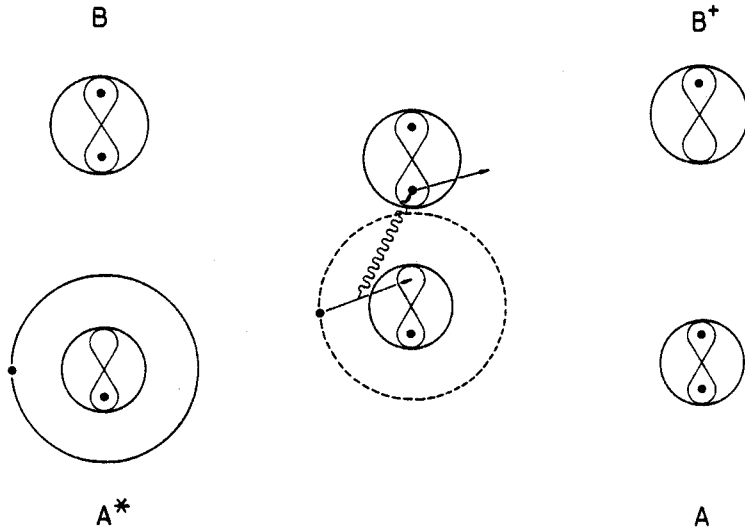
In paragraaf 2.5 wordt een voorbeeld van zo'n berekening behandeld, voor de IAMMSV-potentiaal van $Ne^* - Ar$, zoals voorgesteld door Gregor en Siska.

2.2. Beschrijving van Penning- en associatieve ionisatie: theorie

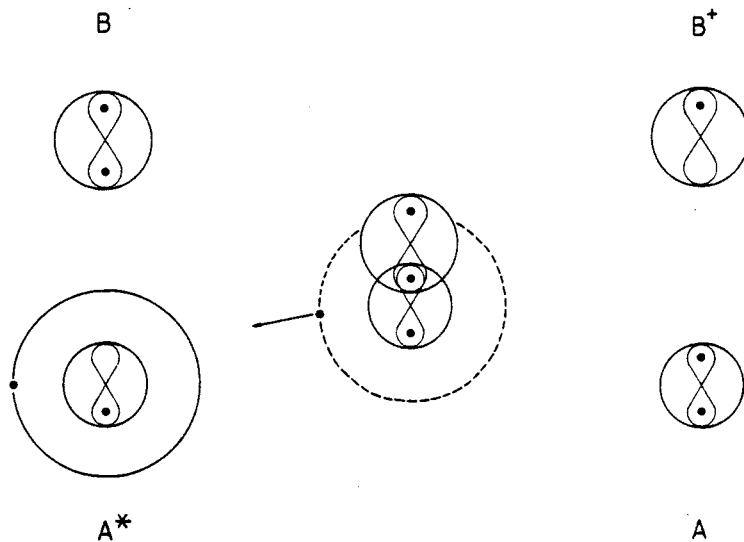
Penning ionisatie en associatieve ionisatie kunnen beide door dezelfde theorie beschreven worden, omdat ze beide een gevolg zijn van

hetzelfde proces. Bij associatieve ionisatie blijven de deeltjes na de botsing in een gebonden toestand. In geval van Penning ionisatie is er geen binding tussen A en B^+ . Voor het mechanisme van PI en AI zijn twee modellen in omloop:

1. Stralingsmechanisme. Tijdens de botsing vervalt A^* naar de grondtoestand en zendt daarbij straling uit. Deze straling wordt door B geïoniseerd, waardoor B geïoniseerd wordt.



figuur 2.1.a. Stralingsmechanisme



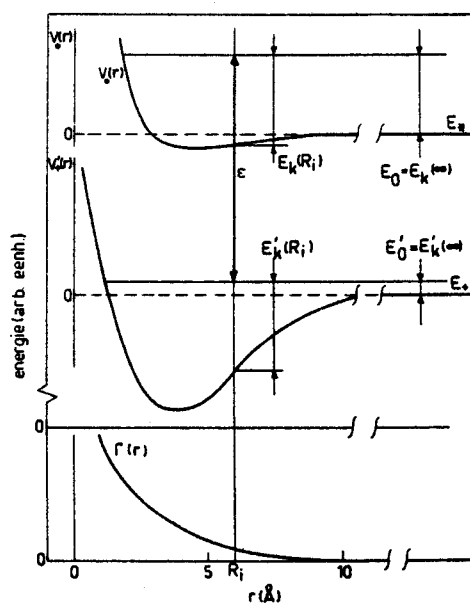
figuur 2.1.b. Uitwisselingsmechanisme

2. Uitwisselingsmechanisme. A^* heeft in de aangeslagen toestand een gat in één van de p-orbitalen. Dit gat is ontstaan omdat het electron dat in de grondtoestand in een p-orbital zit, nu in een aangeslagen baan - ver van de kern verwijderd - beweegt. Wanneer A^* en B elkaar

dicht genoeg naderen, kan er overlap optreden tussen een electronorbital van B en de "orbital" van het gat van A^* . Er is dan een kans dat het electron van B in het gat van A^* "springt" en dat het buitenste electron van A^* niet meer gebonden wordt, en uitgeworpen wordt. Na de botsing is A weer in de grondtoestand, en B^+ is één electron kwijt.

In figuur 2.1 zijn A en B voorgesteld als bollen. Zo'n bol is de omhullende van alle electronorbitalen. A^* is weergegeven door dezelfde omhullende bol, maar nu is een binnen de bol gelegen p-orbitaal slechts half gevuld. Het electron dat ontbreekt, zit in een s-orbitaal dat zich tot ver buiten de omhullende bol uitstrekt. B^+ mist één electron in één van zijn p-orbitalen. In het algemeen is de bijdrage van het stralingsmechanisme aan Penning- en associatieve ionisatie te verwaarlozen [HOF 79, GRE 81].

Aangezien het electron "oneindig" snel beweegt ten opzichte van de beweging van de kernen, kunnen we de processen PI en AI als een "verticale overgang" tussen twee potentiaalcurves voor $A^* - B$ en $A - B^+$ beschouwen (zie figuur 2.2). In figuur 2.2. zijn de potentiaal $V_0(r)$ voor het systeem $A^* - B$, en de potentiaal $V_+(r)$, voor het systeem $A - B^+$, getekend.



figuur 2.2. Potentiaalmodel van Penning ionisatie [NIE 73]

Indien er tijdens de electron-uitstoot geen impulsoverdracht is naar de zware deeltjes A en B zullen de kinetische energie in het massamiddelpuntssysteem E_k , en het impulsmoment l behouden grootheden zijn:

$$E_k(R_i) = E_k'(R_i) \quad l = l' \quad (2.7)$$

$$E_o + V_o(R_i) = E_o' + V_+(R_i)$$

De vetgetekende pijl geeft de overgang van de ene naar de andere potentiaal weer, waarbij A^* en B op een afstand R_i genaderd zijn. De lengte van de pijl geeft de energie ϵ van het electron weer. Deze energie is gelijk aan het verschil in potentiële energie plus het verschil in inwendige energie, voor en na de botsing van beide deeltjes:

$$\epsilon = V_o(R_i) - V_+(R_i) + E_* - E_+ \quad (2.8)$$

De energie van het electron wordt dus bepaald door de afstand R_i waarbij de ionisatie optreedt. De totale energie is altijd een behouden grootheid:

$$E_{tot} = E_* + E_o = E_+ + E_o' + \epsilon \quad (2.9)$$

Hieruit volgt dat de kinetische energie van het systeem $A - B^+$ volledig door de internucleaire afstand R_i bepaald wordt. Indien $E_o' > 0$ gaan A en B^+ uiteen en spreken we van Penning ionisatie. In het geval $E_o' < 0$ kan het systeem $A - B^+$ niet uit de potentiaalput van $V_+(r)$, waardoor er een gebonden toestand $(AB)^+$ ontstaat, we spreken in dat geval van associatieve ionisatie.

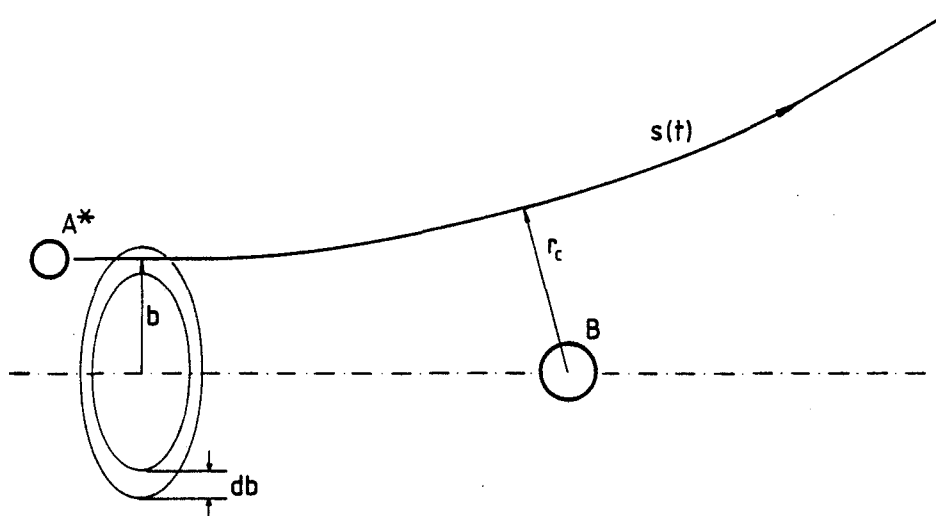
De waarschijnlijkheid dat ionisatie optreedt is evenredig met de mate van overlap van de electrongolffunctie van het p-gat in Ne^* en een electrongolffunctie van het molekuul. Op grote afstand nemen de electrongolffuncties exponentieel af zodat we in eerste orde benadering voor de ionisatiekans $W(r)$ kunnen schrijven:

$$W(r) \sim \exp[-\beta \cdot r] \quad (2.10)$$

In plaats van $W(r)$ wordt vaak de corresponderende energiebreedte $\Gamma(r)$ gebruikt:

$$\Gamma(r) = \bar{h} \cdot W(r) \quad (2.11)$$

Wanneer we het hele proces in de tijd bekijken zien we een deeltje A^* dat vanuit het oneindige een baan langs deeltje B beschrijft, en weer in het oneindige verdwijnt (zie figuur 2.3).



figuur 2.3. Schematische tekening van het botsingsproces van A^* en B

Langs deze baan heeft het systeem $A^* - B$ per tijdseenheid een kans $W(t)$ om geïoniseerd te worden. Wanneer $n_s(t)$ systemen $A^* - B$ deze baan $s(t)$ doorlopen, zal op een tijdstip t de ionisatiesnelheid gegeven worden door:

$$- \frac{dn_s(t)}{dt} = W(t) \cdot n_s(t) \quad (2.12)$$

Het aantal systemen $A^* - B$ dat nog over is na de baan doorlopen te hebben wordt gegeven door:

$$n_s(\infty) = n_s(-\infty) \cdot \exp\left[\int_{-\infty}^{+\infty} -W(\tau) \cdot d\tau\right] \quad (2.13)$$

waarin $n_s(-\infty)$ randvoorwaarde is voor het aantal systemen op $t = -\infty$

De fractie systemen $A^* - B$ die geïoniseerd wordt, wordt gegeven door:

$$A = 1 - \exp\left[\int_{-\infty}^{+\infty} -W(\tau) \cdot d\tau\right] \quad (2.14)$$

We passen een transformatie van τ naar r toe, omdat W als functie van r bekend is (vergelijking 2.10). Hiervoor hebben we de Jacobiaan $\left|\frac{dr}{d\tau}\right| = v_{\text{rad}}(r)$ nodig. Deze kunnen we afleiden uit de kinetische energie E_{rad} voor de beweging in radiële richting:

$$\frac{1}{2} \cdot \mu \cdot v_{\text{rad}}^2 = E_{\text{rad}} = \left(E_0 - V_0(r) - \frac{L^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}\right) \quad (2.15)$$

waarin $L = \mu \cdot g \cdot b$ het totale impulsmoment
 b impactparameter

Hieruit volgt:

$$\frac{dr}{d\tau} = \left\{ \frac{2}{\mu} \cdot \left(E_0 - V_0(r) - \frac{L^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

Combinatie van 2.14 en 2.16 levert:

$$A_b(E_0) = 1 - \exp \left[2 \cdot \sqrt{\frac{\mu}{2}} \cdot \int_{r_c}^{+\infty} \frac{-W(r) \cdot dr}{\left(E_0 - V_0(r) - \frac{L^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (2.17)$$

waarbij geïntegreerd wordt vanaf het klassieke omkeerpunt, omdat de baan - en dus de integrand - symmetrisch is ten opzichte van $r = 0$. We zien in vergelijking 2.17 een afhankelijkheid van A_b van de impactparameter b . Voor de totale verzwakking, die de cross-sectie wordt genoemd, moeten we integreren over alle impactparameters b , resulterend in:

$$Q(E_0) = \int_0^{\infty} A_b(E_0) \cdot 2 \cdot \pi \cdot b \cdot db \quad (2.18)$$

In de klassieke mechanica is dit het eindresultaat. Voor de vergelijking met de semi-klassieke benadering in de quantum-mechanische aanpak wordt deze integraal herschreven met behulp van de relaties:

$$L = (\ell + \frac{1}{2}) \cdot \bar{h} \quad (2.19)$$

$$b = (\ell + \frac{1}{2}) \cdot \bar{\lambda} = (\ell + \frac{1}{2})/k \quad (2.20)$$

$$db = \bar{\lambda} \cdot d\ell = d\ell/k$$

waarin $k = 1/\bar{\lambda}$ het golfgetal

$\bar{\lambda} = \lambda/2\pi$ λ is de de Broglie golflengte

De quantummechanische berekeningen [VER84c, MIC 76] leiden tot:

$$Q(E_0) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \cdot \{1 - \exp(-4\zeta_{\ell})\} \quad (2.21)$$

$$\zeta_{\ell} = \sqrt{\left(\frac{\mu}{2}\right)} \cdot \frac{1}{h} \int_{r_c}^{\infty} \frac{\Gamma(r) \cdot dr}{\left(E_0 - V_0(r) - \frac{\hbar^2 \cdot (\ell + \frac{1}{2})^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.22)$$

wat volledig in overeenstemming is met vergelijking 2.18, wanneer we 2.19 en 2.20 combineren met 2.18 en de integratie over de impactparameters b vervangen door een sommatie over het quantumgetal ℓ . In onze berekeningen maken we gebruik van de quantummechanische uitdrukkingen 2.21 en 2.22.

2.3. Potentialen voor de systemen $Ne^* - M$

Voor de berekening van de ionisatie cross-sections moet een reële potentiaal $V_0(r)$ bekend zijn, naast de imaginaire potentiaal $V_{im}(r) = \frac{1}{2} \cdot \Gamma(r)$. Voor deze potentiaal wordt een Ion-Atom-Morse-Morse-Spline-Vanderwaals-potentiaal (IAMMSV) gekozen. Deze potentiaal is een combinatie van een atoom-atoom(of molekuul)-potentiaal en een ion-atoom(molekuul)-potentiaal. De keuze voor zo'n soort potentiaal wordt ingegeven door de volgende beschrijving van het botsingsproces. Wanneer het atoom (molekuul) het Ne^* zeer dicht genaderd is, dan zal het buitenste aangeslagen electron geen invloed meer hebben op de wisselwerkingspotentiaal van Ne^* en M . Het Ne^* wordt waargenomen als Ne^+ en we hebben te maken met

een wisselwerking tussen een ion en een atoom/molekuul, die beschreven wordt door de potentiaal $V_+(r)$. Op grote afstand geldt een Morse-Morse-Spline-Vanderwaals-potentiaal (MMSV) $V_*(r)$. De IA- en MMSV-potentiaal vloeien in elkaar over via een switch-over-functie $f(r)$.

De functievoorschriften voor $V_*(r)$, $V_+(r)$ en $f(r)$ luiden:

$$V_0(r) = f(r) \cdot V_*(r) + \{1 - f(r)\} \cdot V_+(r) \quad (2.23)$$

$$f(r) = \{1 + \exp[(r - r_0)/d]\}^{-1} \quad (2.24)$$

$$V_*^{\text{MMSV}}(r) = \varepsilon^* \cdot z \cdot (z-2) \quad (2.25)$$

$$z = \exp[-\beta_1 \cdot (\frac{r}{r_m} - 1)] \quad 0 < r < r_m$$

$$z = \exp[-\beta_2 \cdot (\frac{r}{r_m} - 1)] \quad r_m < r < r_1$$

$$V_*^{\text{MMSV}}(r) = \text{cubic spline polynoom} \quad r_1 < r < r_2$$

$$V_*^{\text{MMSV}}(r) = -C_6/r^6 - C_8/r^8 - C_{10}/r^{10} \quad r > r_2$$

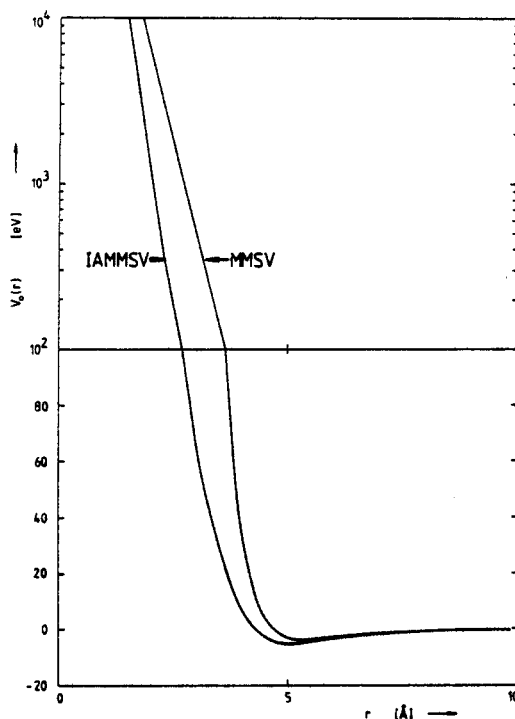
$$V_+^{\text{IA}}(r) = \varepsilon_+ \cdot z \cdot (z-2) \quad (2.26)$$

$$z = \exp[-\beta_+ \cdot (\frac{r}{r_m} - 1)] \quad 0 < r < r_1$$

$$V_+^{\text{IA}}(r) = \text{cubic spline polynoom} \quad r_1 < r < r_2$$

$$V_+^{\text{IA}}(r) = -C_4/r^4 \quad r > r_2$$

Een voorbeeld van een MMSV- en IAMMSV-potentiaal is gegeven in figuur 2.4. De potentiaal $V_+^{\text{IA}}(r)$ is ongelijk aan $V_+(r)$ in de vergelijkingen 2.7 en 2.8 en beschrijft de wisselwerking van Ne^+ en M. De potentiaal V_+ beschrijft de wisselwerking van Ne en M^+ . De superscripts MMSV en IA worden in het vervolg weggelaten.



figuur 2.4. Voorbeeld van een MMSV- en IAMMSV-potentiaal volgens Verheijen [VER 84c]

Voor de imaginaire potentiaal $V_{im}(r)$ wordt de volgende vorm gekozen:

$$\begin{aligned}
 V_{im}(r) &= \epsilon_{im} \cdot \exp\left[-\beta_{im} \cdot \left(\frac{r}{r_m} - 1\right)\right] & r > r_{im} & \quad (2.27) \\
 &= \epsilon_{im} \cdot \exp\left[-\beta_{im} \cdot \left(\frac{r_{im}}{r_m} - 1\right)\right] & r < r_{im} &
 \end{aligned}$$

$V_{im}(r)$ krijgt een konstante waarde voor $r < r_{im}$. Dit sluit geheel aan bij ons beeld van het ionisatieproces, omdat de overlap van golf-functies niet aldoor toe kan nemen. Deze verzadiging blijkt noodzakelijk te zijn om een goede overeenstemming tussen theorie en experiment te krijgen [VER84c, KRO 85].

2.4. Berekening van de totale cross-sectie voor ionisatie uit de optische potentiaal

De totale cross-sectie voor ionisatie wordt berekend door numerieke integratie en sommatie van vergelijking 2.21. De integraal levert een numeriek probleem op omdat de integrand niet gedefinieerd is in $r = r_c$. Dit probleem wordt opgelost door de integraal te splitsen in twee delen:

$$\zeta_\ell = \zeta_{\text{start}} + \zeta_{\text{rest}} \quad (2.28)$$

$$\zeta_{\text{start}} = \sqrt{\left(\frac{\mu}{2}\right)} \cdot \frac{1}{\hbar} \int_{r_c}^{r_c + \delta r} \frac{\Gamma(r) \cdot dr}{\left(E_0 - V_0(r) - \frac{\hbar^2 \cdot (\ell + \frac{1}{2})^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}\right)}$$

$$\zeta_{\text{rest}} = \sqrt{\left(\frac{\mu}{2}\right)} \cdot \frac{1}{\hbar} \int_{r_c + \delta r}^{\infty} \frac{\Gamma(r) \cdot dr}{\left(E_0 - V_0(r) - \frac{\hbar^2 \cdot (\ell + \frac{1}{2})^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}\right)}$$

De integraal voor ζ_{start} benaderen we met een analytische uitdrukking. We nemen voor de snelheid $v_\ell(r)$ als benadering:

$$v_\ell(x) = \sqrt{\left(\frac{2}{\mu} \cdot \frac{-\partial V}{\partial x} \text{eff} \Big|_{x=0} \cdot x\right)} \quad (2.29)$$

$$\text{waarin: } x = \frac{r - r_c}{r_m}$$

$$V_{\text{eff}} = E_0 - V_0(r) - \frac{\hbar^2 \cdot (\ell + \frac{1}{2})^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}$$

gecombineerd met het uitschrijven van $\Gamma(r)$ en de transformatie van r naar x levert dit:

$$\zeta_{\text{start}} = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \cdot \frac{1}{\hbar} \int_0^{\delta x} \frac{\exp[-\beta_{\text{im}} \cdot (x + x_c - 1)]}{\sqrt{\left(\frac{2}{\mu} \cdot \frac{-\partial V_{\text{eff}}}{\partial x} \cdot x\right)}} dx = \quad (2.30)$$

$$= \sqrt{\left\{ \frac{-\mu \cdot \pi}{2 \cdot \beta_{\text{im}} \cdot \left(\frac{-\partial V_{\text{eff}}(x)}{\partial x}\right)} \right\}} \cdot \Gamma(x_c) \cdot \text{erf}(\sqrt{\beta_{\text{im}} \cdot \delta x}) \quad \text{voor } x > x_{\text{im}}$$

$$\text{of } \sqrt{\left\{ \frac{-\mu \cdot \pi}{2 \cdot \beta_{\text{im}} \cdot \left(\frac{-\partial V_{\text{eff}}(x)}{\partial x}\right)} \right\}} \cdot \Gamma(x_c) \cdot \sqrt{\beta_{\text{im}} \cdot \delta x} \quad \text{voor } x < x_{\text{im}}$$

waarin: $x = r / r_m$
 $\delta x = \delta r / r_m$

Numerieke analyses [VER 84] leren dat $\frac{\zeta_{\text{start}}}{\zeta_{\text{rest}}} < 3 \%$.

2.5. Berekening van de totale ionisatie cross-sectie voor $\text{Ne}^* - \text{Ar}$

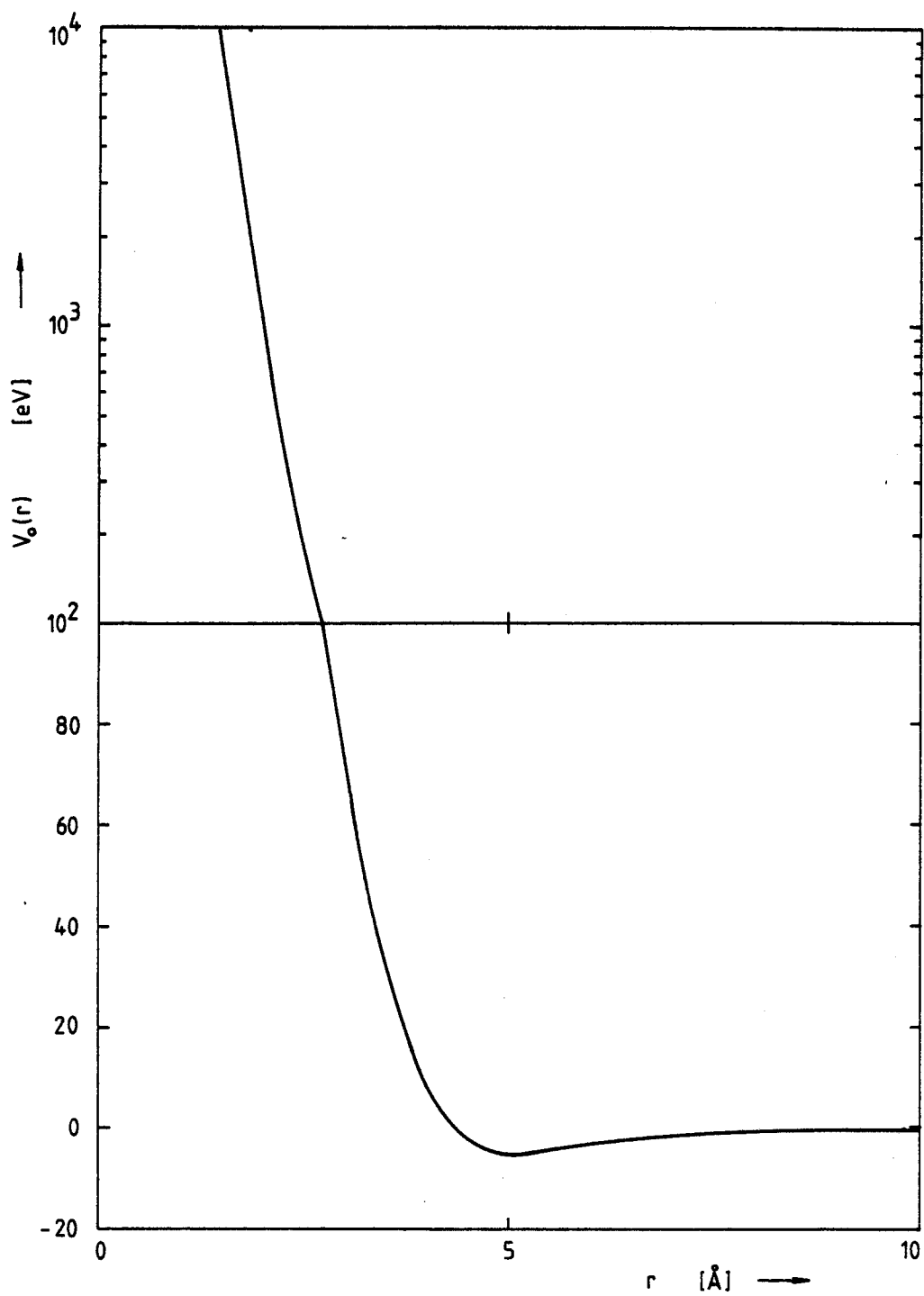
In figuur 2.5 is het resultaat getekend van een IAMMSV-potentiaal voor het systeem $\text{Ne}^* - \text{Ar}$, volgens Gregor en Siska [GRE 81]. De parameterwaarden staan vermeld in tabel II.1. We kiezen het systeem $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ omdat van dit systeem de optische potentiaal het best bekend is. Door Gregor en Siska is een potentiaal berekend uit eigen experimenten, en uit experimenten van Tang, Neynaber, Brom en West. De Ion-Atom-Morse-Morse-Spline-Vanderwaals-potentiaal (IAMMSV) bleek de enige potentiaal te zijn die voor alle experimentele resultaten voldoet.

Aguilar [AGU 83] heeft ook een $V_{\text{im}}(r)$ bepaald, met als resultaat:

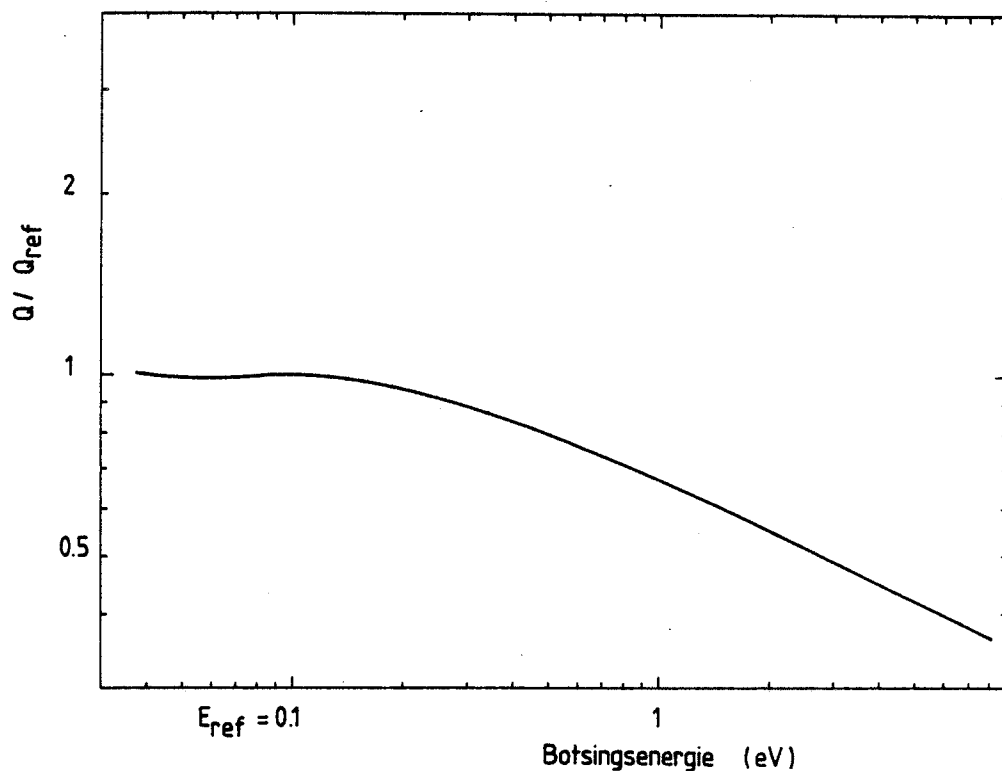
$$V_{\text{im}}(r) = 0,107 \text{ [eV]} \cdot \exp[-1,643 \cdot r] \quad (2.31)$$

waarin r in Å

De berekeningen met de $V_{\text{im}}(r)$ volgens Aguilar en met de $V_{\text{im}}(r)$ van Gregor en Siska geven nagenoeg gelijke resultaten.



figuur 2.5.a. IAMMSV-potentiaal voor $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ volgens Gregor en Siska [GRE 81]



figuur 2.5.b. Totale cross-sectie voor ionisatie voor de optische potentiaal van Gregor en Siska geschaald op $Q_{ref} = Q(0,1 \text{ eV})$

	$V_o(r)$		$V_*(r)$		$V_{im}(r)$
ϵ	5,45 meV	ϵ^*	4,17 meV	ϵ_{im}	30,27 μeV
r_m	5,0 \AA	r_m^*	5,229 \AA	β_{im}	7,35
		β_1	5,98	r_{im}	0 \AA
	$V_+(r)$	β_2	5,333		
ϵ^+	187 meV	$C_6/\epsilon \cdot r_m^6$	1,436		$f(r)$
r_m^+	2,65 \AA	$C_8/\epsilon \cdot r_m^8$	0,955	r_o	3,6 \AA
β^+	4,83	$C_{10}/\epsilon \cdot r_m^{10}$	0,831	d	0,69 \AA
$C_4/\epsilon r_m^{+4}$	1,284				

Tabel II.1. Parameterwaarden voor IAMMSV-potentiaal van $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ volgens Gregor en Siska [GRE 81]

HOOFDSTUK 3. Ne* EN MOLEKULEN

3.1. Inleiding

In onze experimenten bestuderen we botsingen van metastabiele Ne* (3P_0 , 3P_2)-atomen met een achttal molekulen: N₂, O₂, H₂, NO, CO, N₂O, CO₂ en CH₄. In paragraaf 3.2 worden de toestanden en notaties van Ne* en Ne** besproken.

Naast Penning- en associatieve ionisatie treden er bij botsingen van Ne* met molekulen ook andere reacties op, waarbij ionen geproduceerd worden. Deze reacties worden beschreven in paragraaf 3.3.

In paragraaf 3.4 wordt een overzicht gegeven van een aantal voor ons relevante eigenschappen van de molekulen. Met name zal aandacht besteed worden aan de electronorbitalen van de molekulen.

3.2. Energienivo's van Ne* en Ne** ; notatie/conventies

Neon heeft 10 electronen. In de grondtoestand is de electronconfiguratie $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. In de eerste aangeslagen toestand van Ne is een 2p-electron in een 3s toestand overgegaan. De electronconfiguratie voor Ne* luidt $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3s)$. Door Coulomb wisselwerking en spin-baankoppeling is deze toestand in 4 toestanden opgesplitst (zie figuur 3.1). De toestanden worden in de Paschen notatie weergegeven door $1s_2$ tot en met $1s_5$ (zeer waarschijnlijk heeft Paschen zich bij de nummering van deze toestanden vergist, waardoor de reeks met $1s_2$ in plaats van $1s_1$ begint).

In het geval van een tweemaal geëxciteerd Ne zit het aangeslagen electron in een 3p baan. De electronconfiguratie voor Ne** luidt nu $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3p)$. Er zijn tien fijnstructuur toestanden, genummerd $2p_1$ tot en met $2p_{10}$.

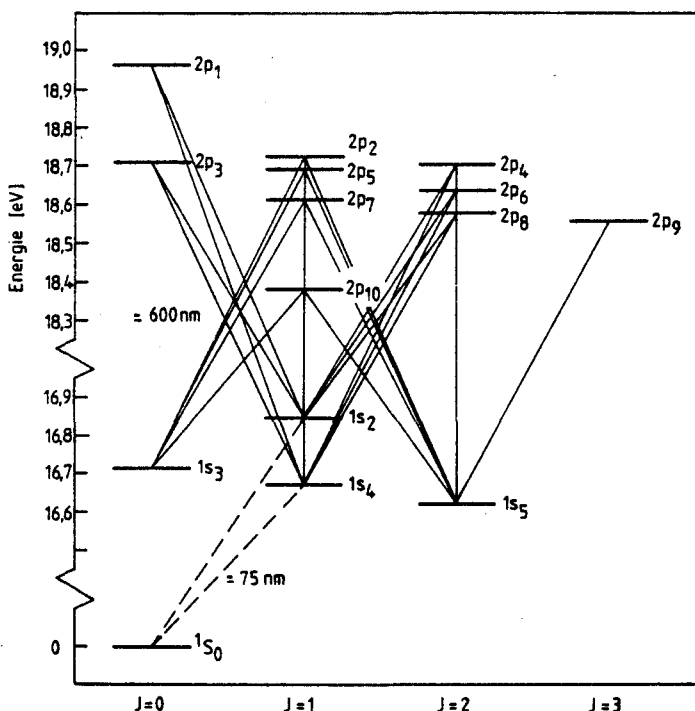
	Paschen	$2S+1L_J$	$E_{\text{excitatie}}$
Ne	-	$1S_0$	0 eV
Ne [*]	$1s_2$	$1P_1$	16,847 eV
	$1s_3$	$3P_0$	16,715
	$1s_4$	$3P_1$	16,670
	$1s_5$	$3P_2$	16,619
Ne ^{**}	$2p_1$	$1S_0$	18,965 eV
	$2p_2$	$3P_1$	18,725
	$2p_3$	$3P_0$	18,710
	$2p_4$	$3P_2$	18,703
	$2p_5$	$1P_1$	18,692
	$2p_6$	$1D_2$	18,636
	$2p_7$	$3D_1$	18,612
	$2p_8$	$3D_2$	18,575
	$2p_9$	$3D_3$	18,554
	$2p_{10}$	$3S_1$	18,380

Tabel III.1. Notaties en energieën van Ne, Ne^{*} en Ne^{**}. Alleen het totale impulsmoment J is een goed quantumgetal.

Een veel gebruikte notatie wordt verkregen wanneer we de toestanden volgens de LS-koppeling beschrijven: $2S+1L_J$. Omdat Ne in het overgangsgedrag tussen LS- en jL-koppeling ligt, kan Ne eigenlijk niet door een zuivere LS-koppeling beschreven worden. In feite is alleen J een goed quantumgetal [MAR 84]. De Paschen- en LS-notaties staan vermeld in tabel III.1. Tevens zijn daar de energieën gegeven van de verschillende toestanden.

De $1s_3$ - en de $1s_5$ -toestand zijn langlevend. Volgens de selectieregels kan er namelijk alleen een stralingsovergang plaatsvinden indien $\Delta J = \pm 1$ of 0 terwijl de $J = 0 \rightarrow J = 0$ ook verboden is. De grondtoestand van Ne is $1S_0$. Zoals in figuur 3.1 is getekend, vervallen de toestanden $1s_2(1P_1)$ en $1s_4(3P_1)$ naar de grondtoestand onder uitstraling van een uv-foton ($\lambda \approx 75$ nm). De $1s_3(3P_0)$ - en $1s_5(3P_2)$ -toestand kunnen niet naar de grondtoestand vervallen. Indien echter een wisselwerking met de omgeving optreedt - zoals een botsing - kan het Ne*-atoom naar de grondtoestand overgaan.

In figuur 3.1 zijn tevens de vervalmogelijkheden van Ne** naar Ne* aangegeven. Een overzicht van de branching-ratios, en de golflengte van het licht dat bij dit verval wordt uitgezonden, wordt gegeven in appendix K. De Ne**-toestanden hebben een levensduur van ongeveer 20 ns.



figuur 3.1. Energienivo's en vervalsschema voor Ne* en Ne**

3.2. Ionisatieënergieën van molekulen; geëxciteerde ionen

De processen van Penning- en associatieve ionisatie treden op indien de excitatie energie van Ne^* groter is dan de ionisatieënergie van het molecuul. Een overzicht is gegeven in tabel III.2 [HER 50] waarin ook de minimale energie van het vrijkomende electron is vermeld.

Naast Penning- en associatieve ionisatie kunnen er ook andere reacties plaatsvinden (zie vergelijking 2.1 t/m 2.5). In tabel III.3 is de verdeling van de ionisatiereacties vermeld, gemeten door West e.a. bij thermische energieën [WES 75].

Gas	Ionisatieënergie	$E_* - E_+$	
		$\text{Ne}(^3\text{P}_0)$	$\text{Ne}(^3\text{P}_2)$
Ar	15,7 eV	1,02 eV	0,92 eV
H_2	15,4	1,32	1,22
N_2	15,6	1,12	1,02
O_2	12,2	4,52	4,42
NO	9,5	7,22	7,12
CO	14,0	2,72	2,62
N_2O	12,9	3,82	3,72
CO_2	13,8	2,92	2,82
CH_4	13,0	3,72	3,62

Tabel III.2. Ionisatieënergieën [HER 50], met de minimale energie van het vrijkomend electron volgens vgl. 2.9.

molekuul /aatom	produkt	fractie
Ar	Ar ⁺	0,69 ± 10%
	NeAr ⁺	0,31 ± 10%
H ₂	H ₂ ⁺	0,78 ± 10%
	NeH ⁺	0,22 ± 10%
	NeH ₂ ⁺	
N ₂	N ₂ ⁺	0,941 ± 1%
	NeN ₂	0,059 ± 10%
O ₂	O ₂ ⁺	0,997 ± 1%
	NeO ₂ ⁺	0,003 ± 15%
NO	NO ⁺	0,993 ± 1%
	NeNO ⁺	0,007 ± 25%
CO	CO ⁺	0,925 ± 2%
	NeCO ⁺	0,085 ± 10%
N ₂ O	N ₂ O ⁺	0,76 ± 10%
	NO ⁺	0,17 ± 12%
	O ⁺	0,063 ± 12%
	NeN ₂ O ⁺	0,007 ± 15%
CO ₂	CO ₂ ⁺	0,994 ± 1%
	NeCO ₂ ⁺	0,0055 ± 15%

Tabel III.3. Reactieproducten van de reactie Ne^{*}-M, zoals gemeten door West [WES 75] bij een energie van E₀ ≈ 43 meV (voor H₂ bij E ≈ 35 meV)

Uit dit overzicht blijkt dat ionisatie bijna altijd door Penning- of associatieve ionisatie geschiedt. Uitzonderingen zijn N_2O en H_2 . Bij deze molekulen verloopt een aanmerkelijk deel van de ionisatieprocessen via dissociatieve ionisatie. Voor H_2 is de fractie die dissociatief geïoniseerd wordt 22 %, voor N_2O is dit 23 %. In onze experimenten worden alle soorten ionen geteld. We kunnen dus geen onderscheid maken tussen PI, AI en DI.

Bij Penning ionisatie gaan we uit van het systeem $Ne^* - M$. Voor de potentiële energie van dit systeem geldt:

$$E_{Ne^* - M} = E_{Ne^*} + E_M + V_0(r) \quad (3.3)$$

waarin E_{Ne^*} = excitatie energie van $Ne^* \approx 16,7$ eV
 E_M = energie van het molecuul M in de grondtoestand ≈ 0
 $V_0(r)$ = potentiële energie van Ne^* en M
 $V_0(\infty) = 0$ eV

Een molecuul bevindt zich in een vibratietoestand die beschreven wordt door het vibratiequantumgetal v . Voor de molekulen M verwachten we, op grond van de temperatuur van de molekulen (15 K $\approx 1,3$ meV), alleen molekulen in de laagste vibratietoestand $v = 0$.

Door Penning ionisatie krijgen we het systeem $Ne - M^+$. De potentiële energie van dit systeem wordt gegeven door:

$$E_{Ne - M^+} = E_{Ne} + E_{M^+} + V_+(r) \quad (3.4)$$

waarin E_{Ne} = de energie van Ne $\equiv 0$ eV
 E_{M^+} = de energie van M^+
 $V_+(r)$ = potentiële energie van Ne en M^+
 $V_+(\infty) = 0$ eV

De inwendige energie van het molekuulion kunnen we opsplitsen in drie delen:

$$E_M^+ = E_I + E_E + E_V \quad (3.5)$$

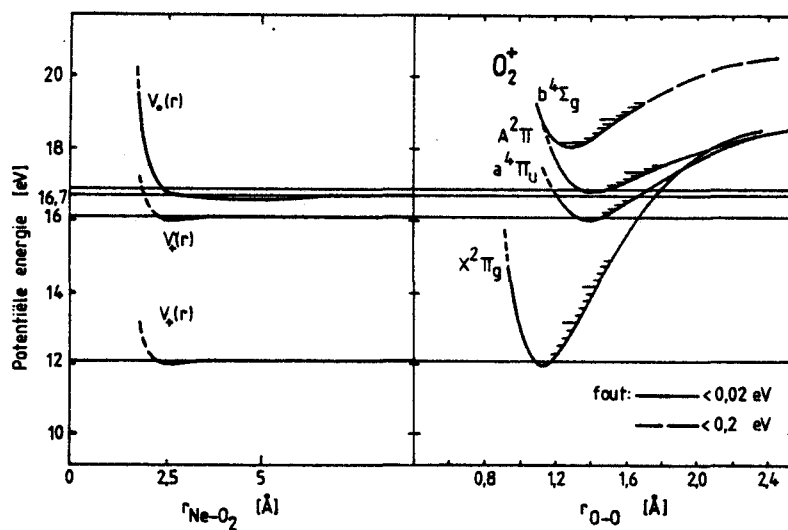
waarin E_I = ionisatie-energie (zie tabel III.2)

E_E = excitatie-energie

E_V = vibratie-energie, gequantificeerd door het vibratiequantumgetal v

De rotatie-energie wordt buiten beschouwing gelaten.

De ionisatie-energieën uit tabel III.2 zijn gegeven voor de grondtoestand (X-toestand) van de molekulen ($E_E = 0$ eV) met $v' = 0$ ($E_V = 0$ eV).



figuur 3.2. Potentialen voor $\text{Ne}^* - \text{O}_2$, $\text{Ne} - \text{O}_2^+$ en intramoleculaire potentiaal van O_2

In figuur 3.2 is een voorbeeld van de wisselwerkingspotentialen voor de systemen $\text{Ne}^* - \text{O}_2$ gegeven. In de linkerhelft van de figuur zijn de potentiële energieën ten gevolge van de wisselwerking tussen Ne^* en O_2 ($E_{\text{Ne}^*} + V_o(r)$) en tussen Ne en O_2^+ ($E_M^+ + V_+(r)$) getekend als functie van hun onderlinge afstand.

In de rechterhelft is de potentiële energie ten gevolge van de wisselwerking van de twee O-atomen binnen het O_2^+ -molekuul getekend als functie van de afstand tussen die twee O-atomen [GIL 65]. Het molekuul O_2 is in het rechterdeel van figuur 3.2 buiten beschouwing gelaten omdat de inwendige energie van M: $E_M \approx 0$ eV.

De potentiële energie van het systeem $Ne - M^+$ is $E_{Ne} + V_O(r) = 16,7$ eV + $V_O(r)$. Dit systeem kan overgaan naar het systeem $Ne - M^+$, mits de potentiële energie van het systeem $Ne^* - M$ groter is dan de potentiële energie van het systeem $Ne - M^+$. Deze voorwaarde wordt "fysisch" duidelijk als we de energiebalans voor het ionisatieproces opschrijven:

$$E_{kin} + E_{Ne^*} + V_O(r) = E'_{kin} + E_{M^+} + V'_+(r) + \epsilon \quad (3.6)$$

waarin ϵ = de kinetische energie van het vrijkomende electron

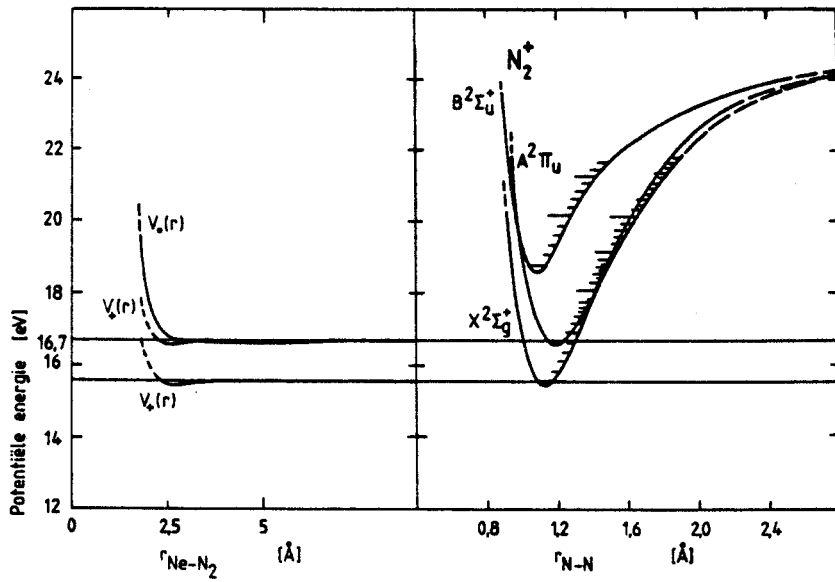
$$E_{kin} = E'_{kin} \text{ kinetische energie voor en na de botsing}$$

Na herschrijven vinden we:

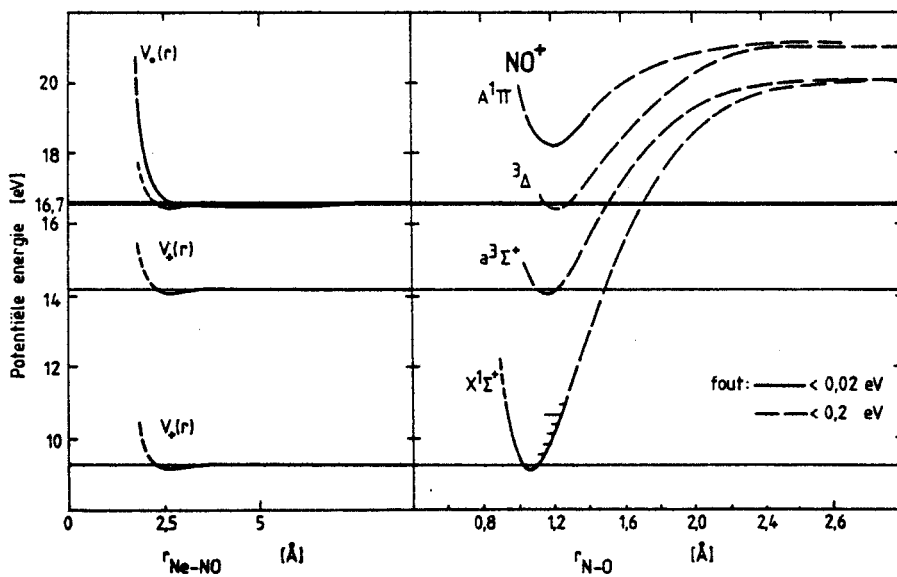
$$\epsilon = E_{Ne^*} + V_O(r) - (E_{M^+} + V'_+(r)) \quad (3.7)$$

Wanneer de electronenergie $\epsilon < 0$ treedt er geen ionisatie op. De overgang in het potentiaalplaatje van figuur 3.1 moet dus altijd op een lager gelegen potentiaal uitkomen.

Ter wille van het overzicht zijn alleen de potentiaalkrommes voor $v'=0$ getekend. Indien de overgang naar de grondtoestand (= X-toestand) zou plaatsvinden zou er voldoende potentiële energie beschikbaar zijn om één van de vibratietoestanden $v' \neq 0$ aan te slaan, zonder dat daardoor ϵ negatief wordt. Door de redelijk lage ionisatie-energie van O_2 is het zelfs mogelijk om een $(M^+)^*$ te vormen. Een voorbeeld van zo'n geëxciteerd ion is de, boven de grondtoestand gelegen, $a^4\Pi_u$ -toestand (zie rechterhelft van figuur 3.2). Voor deze toestand is in de linkerhelft van figuur 3.2 weer de potentiële energie voor de vibratietoestand $v'=0$ getekend. Uit de ligging van de potentiaalcurves kunnen we afleiden dat het mogelijk zal zijn de laagste vibratietoestanden van de $a^4\Pi_u$ -toestand te bereiken.



figuur 3.3. Potentialen voor de systemen $\text{Ne}^* - \text{N}_2$ en $\text{Ne} - \text{N}_2^+$



figuur 3.4. Potentialen voor de systemen $\text{Ne}^* - \text{NO}$ en $\text{Ne} - \text{NO}^+$

In figuur 3.3 zijn de potentialen voor de systemen $\text{Ne}^* - \text{N}_2$ en $\text{Ne} - \text{N}_2^+$ getekend. We zien dat de grondtoestand van N_2^+ , met vibratietoestanden $v'=0$ tot en met $v'=4$, bereikt kan worden. Voor hogere energieën, met kleine indringdiepte r_c , is het mogelijk de laagste toestand ($v'=0$) van de $a^4\Pi_u$ -toestand te bereiken.

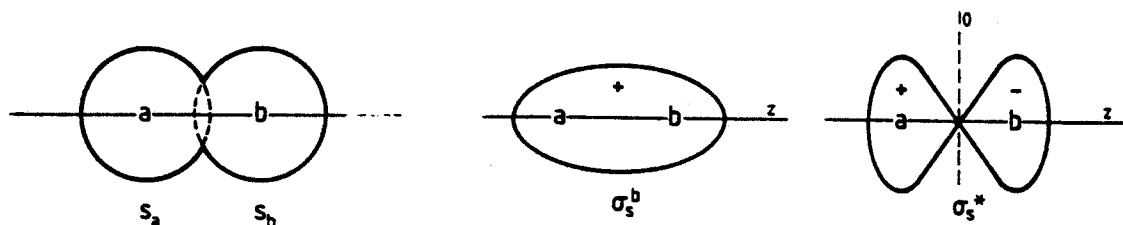
In figuur 3.4 is een overzicht voor de systemen $\text{Ne}^* - \text{NO}$ en $\text{Ne} - \text{NO}^+$ gegeven. Van NO^+ zijn de $X^1\Sigma^+$ - en de $a^3\Sigma^+$ -toestanden voor verschillende vibratienivo's bereikbaar. De $^3\Delta$ -toestand is alleen voor hogere energieën bereikbaar.

De waarschijnlijkheid waarmee het systeem $\text{Ne}^* - \text{M}$ overgaat in $\text{Ne} - \text{M}^+$ wordt gegeven door $\Gamma(r)$. De waarschijnlijkheid waarmee het molecuul in vibratietoestand v overgaat naar de vibratietoestand v' wordt gegeven door de Franck-Condon-factor $M_{vv'}$.

In de experimentele opstelling Klavertje IV, waarin deze experimenten gedaan zijn, kan geen onderscheid gemaakt worden tussen de verschillende excitatie- en vibratietoestanden van de ionen. Dit is wel mogelijk in de opstelling Kist II. In Kist II zijn echter nog geen $\text{Ne}^* - \text{M}$ metingen gedaan.

3.4. Electronorbitalen van molekulen

In paragraaf 2.2 is beschreven dat de kans op ionisatie evenredig is met de mate van overlap van de golffuncties van het "gat" van het Ne^* -atoom en de golffuncties van de elektronen van het molecuul. In onze experimenten hebben we steeds een Ne^* -atoom met één van de molekulen N_2 , O_2 , H_2 , NO , CO , N_2O , CO_2 en CH_4 laten wisselwerken. De molekulen hebben verschillende golffuncties, die een verschillende ionisatie cross-sectie zullen opleveren. Daarom is het zinvol de golffuncties van de molekulen nader te bekijken.



figuur 3.5. Golffuncties $1s$ voor H , en σ_s^b en σ_s^* voor H_2

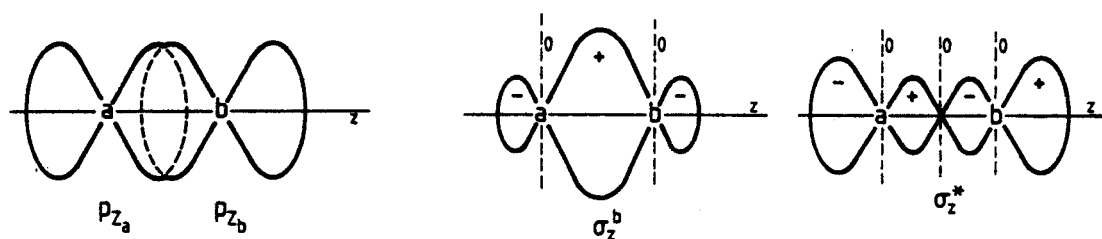
De golffunctie van een electron beschrijft de waarschijnlijkheid waarmee we een electron op een bepaalde plaats kunnen aantreffen. De omhullende van alle mogelijke plaatsen waar we een electron aan kunnen treffen wordt electronorbitaal genoemd. In figuur 3.5 is een voorbeeld van electronorbitalen gegeven voor het H_2 -molekuul. Een H_2 -molekuul bestaat uit 2 H -atomen, die hier met a en b aangeduid worden. De twee H -atomen hebben ieder één electron, dat zich in een $1s$ -orbital bevindt. In het molekuul zijn de twee golffuncties $\Psi(1s_a)$ en $\Psi(1s_b)$ van de orbitalen $1s_a$ en $1s_b$ gecombineerd tot de genormeerde golffunctie $\Psi(\sigma_s^b)$:

$$\Psi(\sigma_s^b) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(1s_a) + \Psi(1s_b)] \quad (3.8)$$

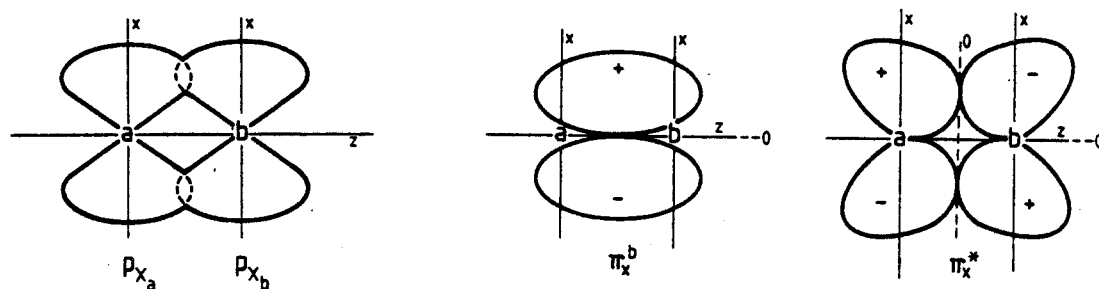
Er is nog een combinatie van de twee golffuncties $\Psi(1s_a)$ en $\Psi(1s_b)$ mogelijk:

$$\Psi(\sigma_s^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(1s_a) - \Psi(1s_b)] \quad (3.9)$$

De orbital σ_s^b wordt de "bonding" orbital genoemd. De orbital σ_s^* wordt de "antibonding" orbital genoemd. De σ_s^b -golffunctie is symmetrisch onder verwisseling van de electronen. De σ_s^* -golffunctie is antisymmetrisch. Er is in het geval van de symmetrische golffunctie een grote waarschijnlijkheid het electron midden tussen de H-atomen aan te treffen. Bij de anti-symmetrische golffunctie is deze waarschijnlijkheid nul. De σ_s^b -orbital heeft een lagere potentiële energie dan de σ_s^* -orbital, en zal dus eerder gevuld worden dan de σ_s^* -orbital. Iedere orbital kan twee electronen bevatten: één electron met spin up en één electron met spin down (Pauli principe). In het geval van het H_2 -molekuul zullen beide electronen in het laagste orbital: de σ_s^b -orbital gaan zitten. De electronenconfiguratie van H_2 luidt dus $(\sigma_s^b)^2$.



figuur 3.6. $2p_z$ -orbitalen van atomen en σ_z -orbitalen van molekulen



figuur 3.7. $2p_x$ -orbitalen van atomen en π_x -orbitalen van molekulen

De overige molekulen bevatten elementen met valentie-elektronen in de 2s- en 2p-orbitalen. Bij deze atomen gaat de ruimtelijke oriëntatie een rol spelen. Er wordt een loodrecht assenstelsel x , y , z gedefinieerd. De z -as wordt gevormd door de verbindingzas van de moleculaire atomen (voor lineaire molekulen zoals O_2 , N_2 , H_2 , NO , CO en CO_2 . Van N_2O zijn (nog) geen electronorbitalen bekend, zodat N_2O noodgedwongen buiten beschouwing wordt gelaten). De 2s- en 2p_z-orbitalen combineren tot σ -orbitalen (zie figuur 3.5 en figuur 3.6). De vier genormaliseerde σ -orbitalen worden gegeven door:

$$\Psi(\sigma_s^b) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2s_a) + \Psi(2s_b)] \quad (3.10)$$

$$\Psi(\sigma_s^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2s_a) - \Psi(2s_b)] \quad (3.11)$$

$$\Psi(\sigma_z^b) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2p_{z_a}) + \Psi(2p_{z_b})] \quad (3.12)$$

$$\Psi(\sigma_z^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2p_{z_a}) - \Psi(2p_{z_b})] \quad (3.13)$$

Deze σ -orbitalen zijn symmetrisch voor rotatie om de z -as. Bij de bonding orbitalen zien we weer dat de lading tussen de atomen geconcentreerd is. Bij de antibonding orbitalen zijn er de knoopvlakken waar geen lading aanwezig is weer aangegeven met de stippellijn.

De p_x - en p_y -orbitalen kunnen combineren tot π_x - en π_y -orbitalen. Deze orbitalen hebben de x -as respectievelijk de y -as als rotatie-symmetrie-as. De π_x - en π_y -orbitalen worden gegeven door:

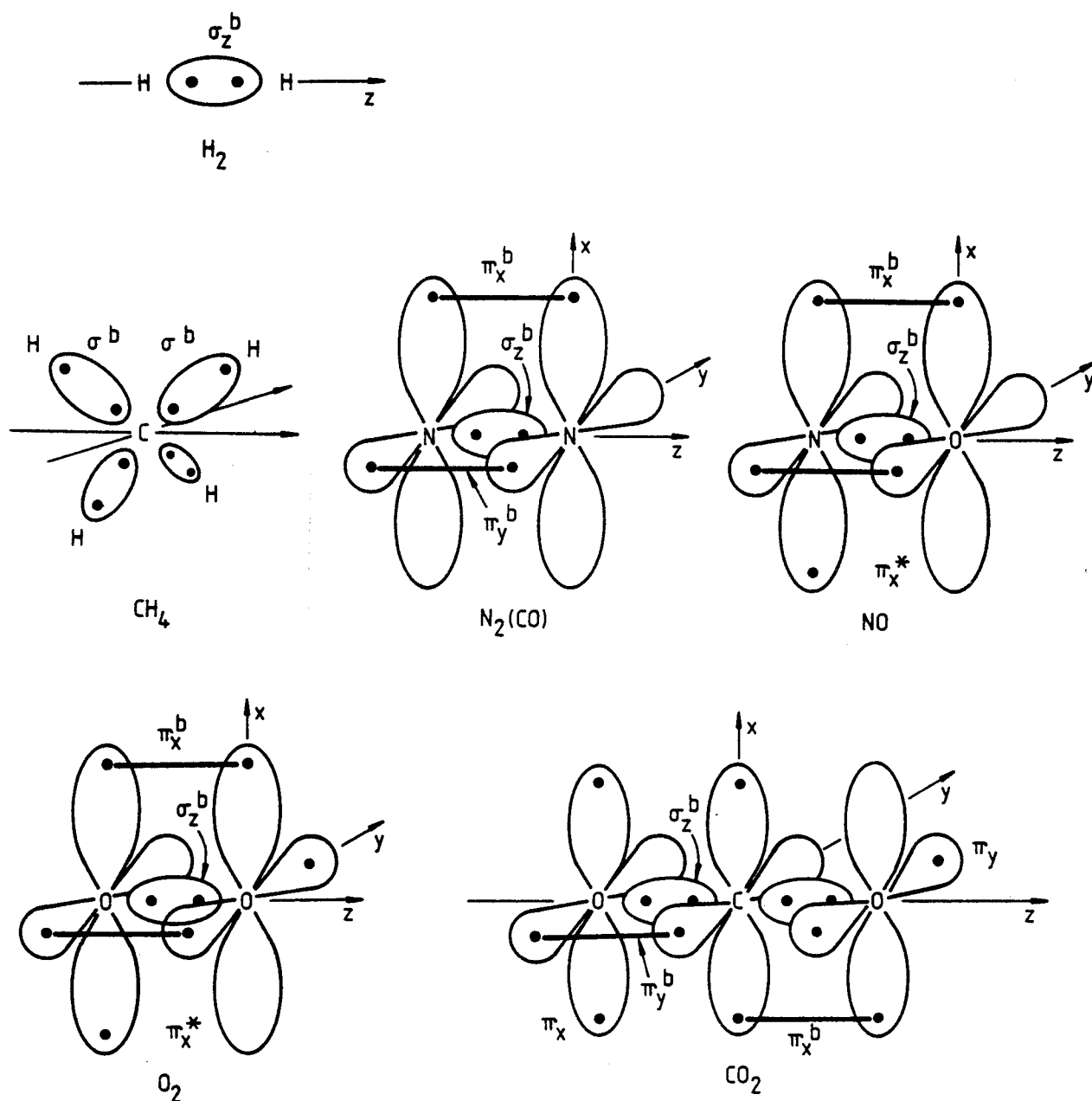
$$\Psi(\pi_x^b) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2p_{x_a}) + \Psi(2p_{x_b})] \quad (3.14)$$

$$\Psi(\pi_x^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2p_{x_a}) - \Psi(2p_{x_b})] \quad (3.15)$$

$$\Psi(\pi_y^b) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2p_{y_a}) + \Psi(2p_{y_b})] \quad (3.16)$$

$$\Psi(\pi_y^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2p_{y_a}) - \Psi(2p_{y_b})] \quad (3.17)$$

Het kan voorkomen dat een elektronenpaar van een atoom geen interactie aangaat met een naburig atoom. Dit is het geval voor CO_2 . CO_2 is een lineair molecuul met het C-atoom op de centrale positie. Het C-atoom heeft vier valentie-electronen: $2s^2 2p^2$. Ieder O-atoom heeft zes valentie-electronen: $2s^2 2p^4$. We duiden deze twee atomen weer aan met a en b. De combinatie $(2p_{x_a} - 2p_{x_b})$ heeft geen netto overlap met de $2p_x$ -orbital van het C-atoom (zie figuur 3.8).



figuur 3.8. Electronorbitalen voor diverse molekulen

De genormaliseerde golf functie voor deze "nonbonding"-orbitalen, die geen binding opleveren, luidt:

$$\Psi(\pi_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2p_{x_a}) - \Psi(2p_{x_b})] \quad (3.18)$$

en evenzo
$$\Psi(\pi_x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi(2p_{y_a}) - \Psi(2p_{y_b})] \quad (3.19)$$

Methaan CH_4 is geen lineair molecuul. Het loodrecht assenstelsel x, y, z wordt toch gehandhaafd waarbij de oorsprong samenvalt met het koolstofatoom.

In tabel III.4 staan de elektronorbitalen van de molekulen vermeld.

Gas	Electronenconfiguratie	Ionisatie-orbital
H_2	$(\sigma^b)^2$	σ^b
N_2	$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y}^b)^4 (\sigma_z^b)^2$	σ_z^b
CO	$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y}^b)^4 (\sigma_z^b)^2$	σ_z^b
CH_4	$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_x^b)^2 (\sigma_y^b)^2 (\sigma_z^b)^2$	onbekend
O_2	$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y}^b)^4 (\sigma_z^b)^2 (\pi_x^*) (\pi_y^*)$	$\pi_{x,y}^*$
NO	$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y}^b)^4 (\sigma_z^b)^2 (\pi_{x,y}^*)$	$\pi_{x,y}$
CO_2	$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y}^b)^4 (\pi_{x,y})^4$	onbekend

Tabel III.4. Electronenconfiguratie en ionisatie-orbitalen van molekulen [GRA 64]

De notatie ($\pi_{x,y}$) geeft aan dat er sprake is van een π_x - of π_y -orbital. Het ionisatie-orbital is dat orbital waaruit een electron verwijderd wordt bij ionisatie.

De figuren 3.5 tot en met 3.8 geven aan dat het electron dat bij ionisatie verwijderd wordt zich bij H_2 , N_2 , CO en CH_4 met de grootste waarschijnlijkheid tussen de atomen bevindt. In het geval van O_2 , NO en CO_2 bevindt het te verwijderen ion zich meer aan de buitenkant van het molekuul.

HOOFDSTUK 4. EXPERIMENT

4.1. Inleiding

De experimentele opstelling is een bundelopstelling waarin een primaire bundel metastabiele Ne-atomen gekruist wordt door een secundaire bundel molekulen in de grondtoestand.

Voor het meten van de energie-afhankelijkheid van de totale ionisatie cross-sectie hebben we de beschikking over twee metastabiele bronnen die tesamen een groot energiegebied omvatten (zie paragraaf 4.2). De relatieve botsingsenergie wordt bepaald door de snelheid van de hoofdbundel atomen en de snelheid van de dwarsbundel deeltjes. De snelheid van de hoofdbundel wordt gemeten door middel van een looptijdspectrum. De snelheid van de dwarsbundel volgt uit de dwarsbundel parameters. Een beschrijving van de dwarsbundel (4) en een overzicht van de belangrijkste parameters van de dwarsbundel worden gegeven in hoofdstuk 5.

In paragraaf 4.3 worden de eigenschappen van de detectoren voor de detectie van ionen, metastabielen en uv-fotonen besproken.

Voor de toestandselectie van de metastabielen in de primaire bundel wordt gebruik gemaakt van een laserbundel (7) (zie paragraaf 4.4).

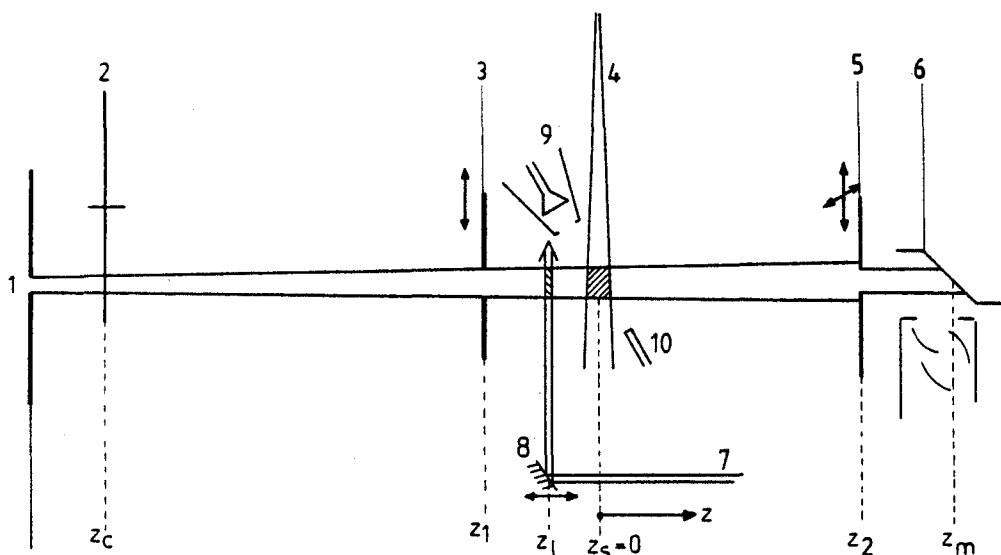
In paragraaf 4.5 wordt de meetstrategie beschreven. De keuze van de golflengte van het ingestraalde laserlicht blijkt van invloed te zijn op de statistische fouten.

In feite meten we geen cross-secties, maar ionisatiekansen. De relatie tussen cross-sectie en ionisatiekans wordt in paragraaf 4.6 beschreven.

In Appendix C is een overzicht gegeven van de benodigde besturingssoftware voor de experimenten en de software voor de verwerking van data.

4.2. Plasmabron en thermische bron

Een schematisch overzicht van de experimentele opstelling is gegeven in figuur 4.1.



figuur 4.1. Schematische tekening van de opstelling.

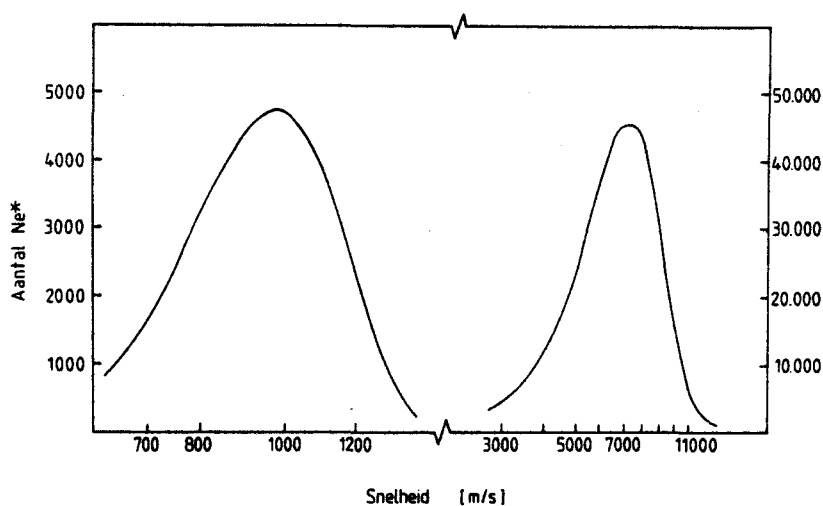
1:hoofdbundel; 2:chopper; 3:diafragma; 4:dwarsbundel
5:diafragma; 6:metastabielen-detector; 7:laserbundel;
8:spiegel; 9:spiraltron; 10:repeller.

De hoofdbundel (1) bestaat uit Ne^* ($1s_3, 1s_5$)-metastabielen die geproduceerd worden met een zogenaamde thermische bron [VER84d] of een plasmabron (holle kathode boog ontlading) [THE 81]. Deze bronnen bestrijken een energiegebied van respectievelijk 10-250 meV en 1-10 eV. Voor Ne^* betekent dit snelheden van respectievelijk 300-1550 m/s en 3100-11000 m/s. Typische snelheidsverdelingen voor de beide bronnen zijn gegeven in figuur 4.2.

In de hoofdbundel is 75 % van de metastabielen in de $1s_5$ -toestand; 15 % is in de $1s_3$ -toestand (Paschen-notatie); 10 % van de Ne^* metastabielen is afkomstig van Neon isotopen (voornamelijk ^{22}Ne).

In de hoofdbundel is een chopper (2) geplaatst. Een chopper is een schijf met aan de rand twee spleten, die twee keer per omwenteling de hoofdbundel heel even doorlaat. De chopper draait met een toerental van ongeveer 125 omw/s, dus de doorlaatfrequentie is 250 Hz. Iedere 4 ms wordt er dus een "plukje" hoofdbundel doorgelaten, met een snelheidsver-

deling die representatief is voor de bron. Dit plukje zal op zijn weg naar de metastabielen-detector uiteenwaaiëren: de snelle metastabielen zullen de detector het eerst bereiken; de langzamere komen later aan. Wanneer we nu het aantal op de metastabielen-detector vallende metastabielen als functie van de tijd meten, krijgen we een looptijd- of TOF-spectrum (TOF = Time Of Flight). Omdat de looplengte tussen chopper en metastabielen-detector bekend is (2744,6 mm) kan de aankomsttijd naar snelheid omgerekend worden, door de looplengte door de vluchttijd te delen. De resultaten van TOF-metingen, voor de thermische bron en de plasmabron, zijn de snelheidsverdelingen, die gegeven zijn in figuur 4.2.



figuur 4.2. Snelheidsverdeling van Ne^* - hoofdbundel uit de thermische bron en holle kathode boog.

Door de eindige openingstijd van de chopper is er een bovengrens aan de resolutie in de vluchttijd, en dus ook in de snelheid en in de kinetische energie. De resoluties $\Delta E/E$ voor de thermische- en plasmabron worden berekend in appendix A, en zijn voor de typische snelheden van beide bronnen 5,48 % respectievelijk 20,1 %, waarbij wel verschillende breedtes van de chopperspleet zijn gebruikt.

De typische waarde voor de druk in de buurt van de chopper is 10^{-6} Torr. Rond het interactiecentrum is de druk typisch 10^{-7} Torr.

4.3. Detectoren; efficiëncy's

Voor de in dit hoofdstuk beschreven experimenten zijn twee detector- en belangrijk: de spiraltrondetector (9) voor het tellen van ionen en uv-fotonen, en de metastabielen-detector (6) voor het tellen van metastabielen.

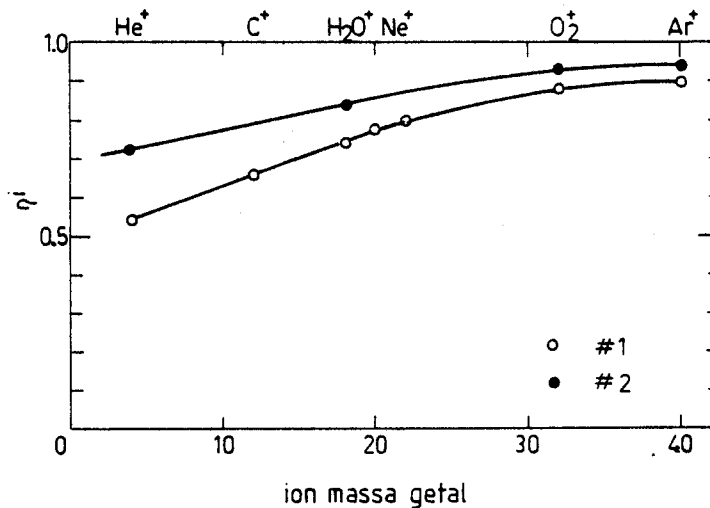
De metastabielen-detector is aan het eind van de hoofdbundel geplaatst en bestaat uit een roestvrij stalen plaatje met daaronder een electron-multiplier. De werking van de detector berust op secundaire emissie: een metastabiel atoom of molecuul valt op het RVS-plaatje en vervalt daardoor naar de grondtoestand. De inwendige energie die hierbij vrijkomt wordt gebruikt om een electron uit het RVS-plaatje vrij te maken. Dit electron wordt met behulp van de electron-multiplier gedetecteerd.

Op 10 mm van het botsingscentrum is een spiraltrondetector (9) geplaatst, die geschikt is om ionen en uv-fotonen te detecteren. Om een onderscheid te kunnen maken tussen uv-fotonen en ionen is een repeller aangebracht (10). Deze repeller kan op een spanning van +328 Volt of -328 Volt gezet worden. Wanneer de spanning een negatieve waarde heeft, zullen alle ionen naar de repeller getrokken worden en zullen alleen uv-fotonen gedetecteerd worden. Wanneer de repeller een positieve spanning heeft zullen alle ionen naar de detector gestuwd worden (ruimtehoek door de detector waargenomen is dan 4π). Aangezien het telsignaal voor de ionen veel hoger ligt dan voor de uv-fotonen (verhouding ionen/uv-fotonen ≈ 700) worden in dat geval voornamelijk ionen geteld.

De efficiëncy van het spiraltron voor de detectie van ionen η_{ion} blijkt een functie van het massagetal van het opvallende ion te zijn. Deze afhankelijkheid is weergegeven in figuur 4.3 [POT 72].

In onze berekeningen zijn we uitgegaan van detectorefficiëncy's voor ionen $\eta_{ion} = 1$ en voor uv-fotonen $\eta_{uv} = 5,66 \cdot 10^{-4}$. De detectorefficiëncy $\eta_{uv} (= \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \eta_{qe} \cdot \eta_T)$ wordt voornamelijk bepaald door de geringe ruimtehoek die door de detector wordt waargenomen: $\Omega = 7,27 \cdot 10^{-3} * 4\pi$. Daarnaast wordt de efficiëncy η_{uv} bepaald door de quantumefficiëncy $\eta_{qe} = 0,21$ en

de transmissie-efficiëncy $\eta_T = 0,37$. De efficiëncy η_{qe} geeft aan welke fractie van de ionen, die op de detector vallen, resulteert in een puls. De efficiëncy η_T geeft aan welke fractie van de uv-fotonen door de versnellingsroosters van de detector doorgelaten worden.



figuur 4.3. Detectorefficiëncy η_{ion} als functie van het massagetal van het opvallende ion voor twee verschillende spiraltrons #1 en #2 [POT 72].

4.4. Modulatie van de Ne* (3P_0 , 3P_2) bundel: Optisch pompen

De totale ionisatie cross-sectie wordt bepaald door botsingen van metastabiele Ne-atomen in de 3P_0 - en de 3P_2 -toestand. De cross-secties voor deze toestanden zullen in het algemeen niet gelijk zijn. Om de waarden voor beide toestanden te bepalen worden er drie metingen gedaan:

- één meting waarbij de bundel de natuurlijke bezetting van 75 % metastabiel ^{20}Ne in de 3P_2 -toestand en 15 % in de 3P_0 -toestand heeft.
- twee metingen waarbij de bezettingen van de 3P_2 - en de 3P_0 -toestanden met verschillende bedragen gemoduleerd worden.

De bezetting van de 3P_2 - en de 3P_0 -toestand kan gemoduleerd worden door instraling van laserlicht met de juiste golflengte (zie figuur 4.4).

Door instraling van dat laserlicht komt het metastabiel in een hoger, kortlevend (levensduur ≈ 20 ns) nivo. Het geëxciteerde Ne^{**} in de 2p-toestand kan terugvallen naar drie verschillende toestanden:

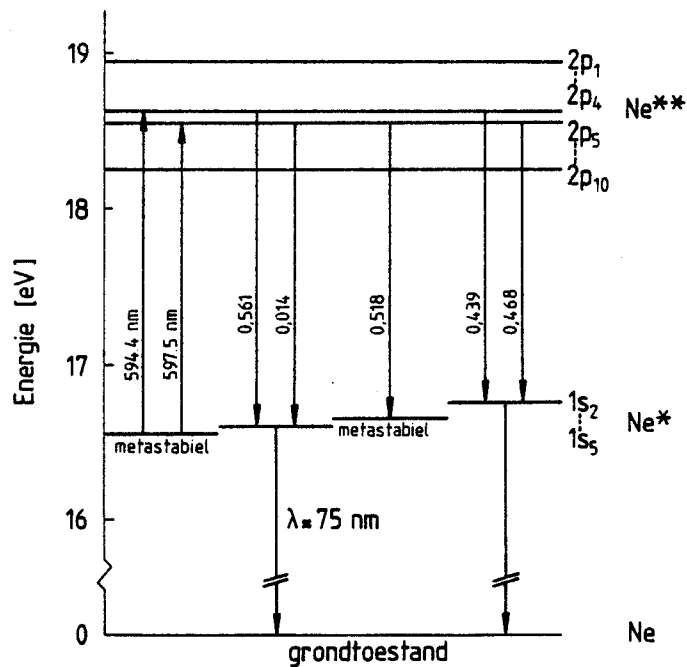
- het oude metastabiele nivo ($^3P_0(1s_3)$ of $^3P_2(1s_5)$).
- het andere metastabiele nivo (3P_2 of 3P_0).
- via het $^1P_1(1s_2)$ - of $^3P_1(1s_4)$ -nivo naar de grondtoestand. Bij verval van de 1P_1 - of 3P_1 -toestand naar de grondtoestand wordt een uv-foton uitgezonden ($\lambda_{uv} \approx 75$ nm). De fractie die vanuit het bovennivo naar de grondtoestand vervalt wordt f_λ genoemd.

Voor het optisch pompen naar de 2p-toestand moet men niet een zodanige golflengte kiezen, dat het kortlevende Ne^{**} alleen terug kan vallen naar de toestand waaruit het opgepompt is. In dat geval wordt de bezetting van de metastabiele toestanden niet gemoduleerd.

In ons experiment snijdt de hoofdbundel op het punt z_1 de laserbundel, die een diameter van circa 3 mm heeft (cirkel waarbinnen de intensiteit groter is dan $1/e^2$ maal de maximale intensiteit). Het totale vermogen van de laser bedraagt 12 - 18 mW. In figuur 4.2 zien we dat de maximale snelheid van het Ne^* 11000 m/s is. Ieder Ne^* zal dus minimaal 250 ns in de laserbundel verblijven. Wanneer een metastabiel naar zijn oude nivo terugvalt is er tijd genoeg om het nogmaals naar een bovennivo te brengen, waardoor het alsnog naar een andere toestand kan vervallen. De verblijftijd in de laserbundel is ten opzichte van de levensduur van het bovennivo zo groot dat het nivo van waaruit gepompt wordt asymptotisch leeggepompt wordt.

Het blijkt dat de keuze van de golflengte - en dus de keuze van de modulatie diepte - doorspreekt in de statistische fouten in de meetresultaten. Een beschouwing over de juiste keuze van de golflengte voor de experimenten wordt gegeven in appendix B. Een volledig overzicht van de vertakkingsverhoudingen voor het verval vanuit het 3s- naar het 3p-multiplet wordt gegeven in appendix K. Op grond van deze beschouwingen kiezen we golflengtes van 594,4 nm en 597,5 nm.

Aldus wordt in deze experimenten voor de modulatie iedere keer de $1s_5$ -toestand leeggepompt. Eén maal wordt de 3P_2 -toestand volledig leeggepompt naar een nivo met $J'=2$ door instralen van laserlicht met een golflengte van 594.4 nm (zie nivoschema in figuur 4.4 en figuur 3.1), waarbij de bezetting van het $1s_3$ -nivo onaangestast blijft. Voor de tweede



figuur 4.4. Nivoschema van de Neon $1s$ - en $2p$ -multipletten.

λ	$1s_3$ zonder laser	$1s_3$ met laser	$1s_5$ zonder laser	$1s_5$ met laser
594.4 nm	15 %	15 %	75 %	0 %
597.6 nm	15 %	50 %	75 %	0 %

tabel IV.1. Ideale modulatie van de bezetting van de $1s_3$ - en de $1s_5$ -toestand, uitgaande van de vertakkingsverhoudingen volgens appendix K en een verhouding van 1:5 voor de bevolking van 3P_0 en 3P_2 en 10 % isotopen.

meting wordt de bezetting gemoduleerd door instraling van laserlicht met een golflengte van 597,5 nm. Hiermee wordt de $1s_5$ -toestand ontvolkt, maar de $1s_3$ -toestand wordt aangevuld met metastabielen die via het bovenniveau overgepompt zijn. Een overzicht van de aangebrachte modulaties is gegeven in tabel IV.1.

Bij het instralen van laserlicht moet er voor gezorgd worden dat de laserbundel (7) en de metastabielenbundel (1) onderling een rechte hoek maken, om aldus een snelheidsafhankelijke pompefficiëncy te krijgen. Wanneer de laserbundel niet loodrecht op de hoofdbundel ingestraald wordt zal er Dopplerverschuiving in de golflengte van het ingestraalde laserlicht optreden: het door het metastabiel waargenomen licht zal met name voor hogere snelheden af gaan wijken van de golflengte waarmee ingestraald wordt. Hierdoor zullen de snellere metastabielen niet meer gepompt worden.

De laatste spiegel (8) in de laserbundel heeft twee vrijheidsgraden [VER 85]:

- Transleren evenwijdig aan de hoofdbundel, om zo precies in het botsingscentrum òf ver voor het botsingscentrum in te kunnen stralen.
- Roteren om een as loodrecht op de laserbundel (en hoofdbundel), om de laserbundel loodrecht op de hoofdbundel uit te kunnen lijnen.

Voor de uitlijning van de laserbundel richten de laserbundel zo goed mogelijk in het strooicentrum, loodrecht op de hoofdbundel. Vervolgens meten we bij een aantal hoeken - tussen -2 mrad en $+2$ mrad - het totale aantal metastabielen dat op de metastabielen-detector valt. Wanneer de laserbundel loodrecht op de hoofdbundel staat zullen alle metastabielen in de $1s_5$ -toestand verdwijnen (en in het geval $\lambda = 597,5$ nm gedeeltelijk terugkomen in de $1s_3$ -toestand). Wanneer laserbundel en hoofdbundel onderling loodrecht staan zal er altijd een minimum aantal metastabielen geteld worden, dat op grond van de vertakkingsverhoudingen berekend kan worden.

4.5. Meetstrategie

Bij totale cross-sectie metingen wordt alleen gebruik gemaakt van de spiraltrondetector. De spiraltrondetector wordt gebruikt om het aantal ionen dat in het botsingscentrum geproduceerd wordt te meten. Daarnaast wordt deze detector gebruikt om metastabielenflux in het botsingscentrum

te bepalen. Daartoe schakelen we de dwarsbundel uit en geven we de repeller een negatieve spanning. Door de spiraltrondetector zullen nu uv-fotonen gedetecteerd worden. De bijdragen van negatieve ionen, die bij ion paar formatie (IF) geproduceerd worden, zijn te verwaarlozen (zie tabel III.3). De elastische terugstrooiing van metastabielen wordt buiten beschouwing gelaten omdat de telfrequentie voor metastabielen zeer veel kleiner is dan de telfrequentie voor uv-fotonen. We richten de laserbundel nu precies in het botsingscentrum ($z_1 = z_s = 0$) en pompen daarmee een gedeelte f_λ naar de grondtoestand (zie figuur 4.4). Het aantal getelde fotonen is nu gelijk aan f_λ maal het aantal metastabielen in de $1s_5$ -toestand (zie ook paragraaf 4.6). Hieruit kan het aantal metastabielen in het botsingscentrum eenvoudig bepaald worden.

Een meetcyclus voor één golflengte bestaat uit het opnemen van vijf looptijdspectra bij de volgende instellingen van laser, repeller en dwarsbundel:

	signaal	laser- positie	laser- bundel	repeller	dwarsbundel
1	ionen	- 14 mm	uit	+ 328 V	aan
2	ionen	- 14 mm	aan	+ 328 V	aan
3	uv	0 mm	aan	- 328 V	uit
4	ionen achtergrond	- 14 mm	uit	+ 328 V	uit
5	ionen achtergrond	- 14 mm	aan	+ 328 V	uit

Tabel IV.2. Instellingen van laser, repeller en dwarsbundel bij vijf looptijdspectra van één meetcyclus.

De looptijdspectra 1 en 2 leveren ionenspectra die niet gecorrigeerd zijn voor de wisselwerking van Ne^* met achtergrondgas of Ne. De correctie wordt met de looptijdspectra 4 (als correctie op 1) en 5 (als correctie op 2) gemeten. Looptijdspectrum 1 wordt opgenomen met een hoofdbundel in de natuurlijke bezetting. Looptijdspectrum 2 wordt opgenomen met een gewijzigde bezetting van de hoofdbundel. Het verschil van de gecorrigeerde looptijdspectra 1 en 2 geeft de invloed van de modulatie op de ionenproductie. Looptijdspectrum 3 bepaalt het aantal metastabielelen. Hoe deze gegevens mathematisch verwerkt worden staat aangegeven in paragraaf 4.6.

4.6. Totale ionisatie cross-secties uit looptijdspectra

In deze paragraaf zal aangegeven worden hoe uit looptijdspectra cross-secties berekend kunnen worden. We gaan daarbij uit van de volgende veronderstellingen en gegevens:

- Wanneer we optisch pompen met een golflengte λ , dan vervalt een fractie f_λ naar de grondtoestand. Een fractie $(1-f_\lambda)$ vervalt naar de andere metastabiele toestand.
- Het pompen vanuit het $1s$ -niveau naar het $2p$ -multiplet gebeurt met een efficiëncy $\eta_\uparrow(v_1)$ die afhankelijk is van de snelheid v_1 van het Ne^* , maar onafhankelijk van de plaats waar laserbundel en hoofdbundel elkaar snijden.
- Isotopen van Ne worden niet door de laserbundel naar een bovennivo aangeslagen.
- De ionisatiekans voor de dwarsbundeldeeltes wordt niet beïnvloed door de mate waarin restgas aanwezig is.
- De bezetting van $1s_3$ -toestand is gelijk aan de fractie s_3 van het totale aantal deeltes in de bundel. Voor het $1s_5$ -nivo is dit s_5 .
- De kans voor een $\text{Ne}^* ({}^3P_0; J=0)$ en $\text{Ne}^* ({}^3P_2; J=2)$ met snelheid v_j om een dwarsbundelmolekuul te ioniseren is respectievelijk 0K_j en 2K_j .
- De metastabielenflux door het botsingscentrum bedraagt \dot{N}^* . De openingstijd van de chopper is τ_{ch} . Per chopperslag passeren er dus $\dot{N}^* \cdot \tau_{\text{ch}}$ metastabielen het botsingscentrum (in het vervolg wordt

ter wille van de duidelijkheid de superscript * weggelaten).

- Er worden twee metingen gedaan. Beide keren wordt vanuit de $1s_5$ -toestand gepompt met golflengtes $\lambda_1 = 594,4$ nm en $\lambda_2 = 597,5$ nm.

Per chopperslag meten we per tijdseenheid de volgende signalen in kanaal j (de index j wordt hierna weggelaten):

$$1: \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot [s_5 \cdot {}^2K + s_3 \cdot {}^0K] + I_{au} + I_0 \quad (4.1)$$

$$2: \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot [(1-f_\lambda) \cdot \eta_\uparrow(v_1) \cdot s_5 \cdot {}^0K + s_3 \cdot {}^0K] + I_{aa} + I_0 \quad (4.2)$$

$$3: \text{suladu} = \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{uv} \cdot \eta_\uparrow(v_1) \cdot f_\lambda \cdot s_5 \quad (4.3)$$

$$4: I_{au} + I_0$$

$$5: I_{aa} + I_0$$

Met: I_{au} = aantal ionen tengevolge van interactie met achtergrondgas met laser uit.

I_{aa} = aantal ionen tengevolge van interactie met achtergrondgas met laser aan.

I_0 = aantal ionen dat geproduceerd wordt door Ne^* isotopen.

suladu = signaal uv laser aan dwarsbundel uit

De verschilsignalen van 1 en 4 en van 2 en 5 leveren de ionensignalen gecorrigeerd voor achtergrond en isotopen:

$$\text{ionsiglu} = \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot [s_5 \cdot {}^2K + s_3 \cdot {}^0K] \quad \{\text{laser uit}\} \quad (4.4)$$

$$\text{ionsigla} = \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot [(1-f_\lambda) \cdot \eta_\uparrow(v_1) \cdot s_5 \cdot {}^0K + s_3 \cdot {}^0K + (1-\eta_\uparrow(v_1)) \cdot s_5 \cdot {}^2K] \quad \{\text{laser aan}\} \quad (4.5)$$

Het verschilsignaal $\text{ionsig}\Delta$ van ionsiglu en ionsigla geeft de bijdrage aan de cross-sectie van metastabielen die door optisch pompen uit de bundel zijn verwijderd, of hierdoor juist aan de bundel zijn toegevoegd:

$$\begin{aligned}
 \text{ionsig}\Delta &= \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{ion}} \cdot [\eta_{\uparrow}(v_1) \cdot s_5 \cdot {}^2K + (f_{\lambda}-1) \cdot \eta_{\uparrow}(v_1) \cdot s_5 \cdot {}^0K] = \\
 &= \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{ion}} \cdot \eta_{\uparrow}(v_1) \cdot s_5 \cdot [{}^2K + (f_{\lambda}-1) \cdot {}^0K] \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

De gemeten ionisatiekans KM_{λ} wordt gegeven door:

$$\begin{aligned}
 KM_{\lambda} &= \frac{\eta_{\text{uv}} \cdot \text{ionsig}\Delta}{\eta_{\text{ion}} \cdot \text{suladu}} = \\
 &= \frac{\tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\uparrow}(v_1) \cdot s_5 \cdot [{}^2K + (f_{\lambda}-1) \cdot {}^0K]}{\tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\uparrow}(v_1) \cdot f_{\lambda} \cdot s_5} = \\
 &= \frac{[{}^2K + (f_{\lambda}-1) \cdot {}^0K]}{f_{\lambda}} \quad (4.7)
 \end{aligned}$$

Deze uitdrukking is onafhankelijk van $\eta_{\uparrow}(v_1)$ (De pompefficiëncy $\eta_{\uparrow}(v_1)$ heeft echter wel invloed op de statistische fouten in de meetresultaten).

Wanneer we twee metingen uitvoeren met twee verschillende f_{λ} 's, f_1 en f_2 , dan vinden we twee vergelijkingen met twee onbekenden 0K en 2K :

$$KM_1 = \frac{1}{f_1} \cdot {}^2K + \left(1 - \frac{1}{f_1}\right) \cdot {}^0K \quad (4.9)$$

$$KM_2 = \frac{1}{f_2} \cdot {}^2K + \left(1 - \frac{1}{f_2}\right) \cdot {}^0K$$

Uit dit stelsel kunnen we 2K en 0K oplossen:

$${}^0K = \frac{-f_1}{f_2 - f_1} \cdot KM_1 + \frac{f_2}{f_2 - f_1} \cdot KM_2 \quad (4.10)$$

$${}^2K = \frac{f_1 \cdot (f_2 - 1)}{f_2 - f_1} \cdot KM_1 - \frac{f_2 \cdot (f_1 - 1)}{f_2 - f_1} \cdot KM_2$$

Samenvattend: er worden twee metingen KM_1 en KM_2 uitgevoerd bij twee verschillende golflengtes λ_1 en λ_2 . Deze twee golflengtes moeten twee verschillende vervalsfactoren f_1 en f_2 hebben. Vanuit statistisch en experimenteel oogpunt gezien, blijkt het verstandig te zijn bij de golflengtes $\lambda_1 = 594,4$ nm en $\lambda_2 = 597,6$ nm te meten (zie appendix B).

Voor deze golflengtes geldt:

$$\begin{aligned}
 f_1 &= 1 & f_2 &= 0.482 \\
 {}^0K &= 1,931 \cdot KM_1 - 0,931 \cdot KM_2 & & (4.11) \\
 {}^2K &= & & KM_1
 \end{aligned}$$

De waarden voor f_λ die hier gebruikt worden zijn van Kandela [KAN 81]. In het verleden zijn NBS-waarden gebruikt. De invloed die dit heeft op het resultaat van 0K en 2K wordt gegeven in appendix L.

De relatie tussen ionisatiekans en totale ionisatie cross-sectie wordt gegeven door [KAA 83]:

$$i_K = \frac{i_Q}{Q_{tot}} \cdot (1 - \exp[-\langle g/v_1 \cdot nl \rangle \cdot Q_{tot}]) \quad (4.12)$$

waarin i_Q = de totale botsingsdoorsnede voor ionisatie
 Q_{tot} = de totale botsingsdoorsnede voor elastische- en inelastische verstrooiing
 g = relatieve snelheid = $(v_1^2 + v_2^2)^{\frac{1}{2}}$
 v_1 = snelheid van hoofdbundel Ne^*
 v_2 = snelheid van dwarsbundel molekuul
 nl = nl-product: dichtheidslengte van de dwarsbundel
 (zie hoofdstuk 5) $\approx 3,72 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ (voor Ar)

Een eerste orde benadering voor Q_{tot} is de totale botsingsdoorsnede voor de harde bol verstrooiing, die voor het systeem $Ne^* - Ar$ 65 \AA^2 bedraagt. De verzwakking - gegeven door de factor $\exp[-\langle g/v_1 \cdot nl \rangle \cdot Q_{tot}]$ is daarmee kleiner dan 1 %. We kunnen i_K nu benaderen door:

$$i_K = i_Q \cdot \langle g/v_1 \cdot nl \rangle \quad (4.13)$$

ðf in woorden:

ionisatiekans = effectief oppervlak*aantal deeltjes per oppervlak

HOOFDSTUK 5. DE DWARSBUNDEL: HET NL-PRODUKT

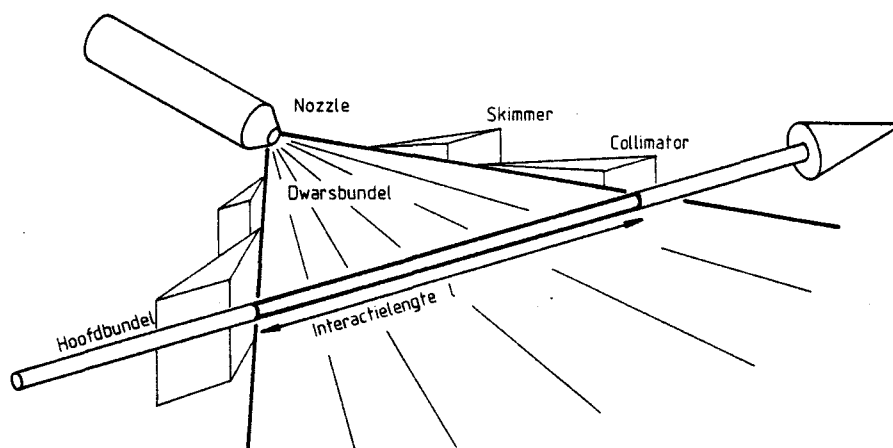
5.1. Inleiding

Zoals in de voorgaande hoofdstukken vermeld is, bestaat tussen de ionisatiekans i_K , de cross-sectie i_Q en het nl-produkt de volgende relatie:

$$i_Q \cdot \langle g/v_1 \cdot nl \rangle = i_K \quad (5.1)$$

In onze experimenten worden ionisatiekansen gemeten. Voor de bepaling van absolute botsingsdoorsnedes moeten we dus het nl-produkt ter plaatse van het interactiegebied, de hoofdbundel- en dwarsbundelsnelheid kennen. Het nl-produkt is de integraal van de dwarsbundeldichtheid n [m^{-3}] ter plaatse van het interactiecentrum over de lengte l [m] van het interactiecentrum (zie figuur 5.1):

$$nl = \int n(z) \cdot dz \quad (5.2)$$



figuur 5.1. Het interactiecentrum van hoofd- en dwarsbundel.

Voor de berekening van dit nl-produkt gebruiken wij een beschrijving van de bron volgens een supersone expansie (toegelicht in paragraaf 5.2). Deze bron is geen puntbron, maar heeft een ruimtelijke uitgebreidheid die beschreven wordt middels de bimodale bronverdeling. Op de wand van de nozzle vormt zich een grenslaag, waardoor de flux door de nozzle kleiner is dan verwacht op grond van de straal van de nozzle en de druk (vermeld in paragraaf 5.3). Tussen de bron in het interactiecentrum zijn een skimmer en een collimator aangebracht. Deze combinatie zorgt voor een goed gedefinieerde lengte van het interactiecentrum, maar dit vermindert tevens de deeltjesflux door het botsingscentrum. Tussen de skimmer en de collimator, en in de expansiekamer vindt verstrooiing van de dwarsbundelatomen uit de centrale bundel plaats, waardoor een gedeelte van de dwarsbundelatomen het interactiecentrum niet bereikt. De theoretische berekening van deze verzwakking staat beschreven in paragraaf 5.4. Er zijn twee experimenten uitgevoerd. Eén voor bepaling van de grenslaag (beschreven in paragraaf 5.5) en één voor bepaling van de transmissie van de bundel door de skimmer en collimator (vermeld in paragraaf 5.6).

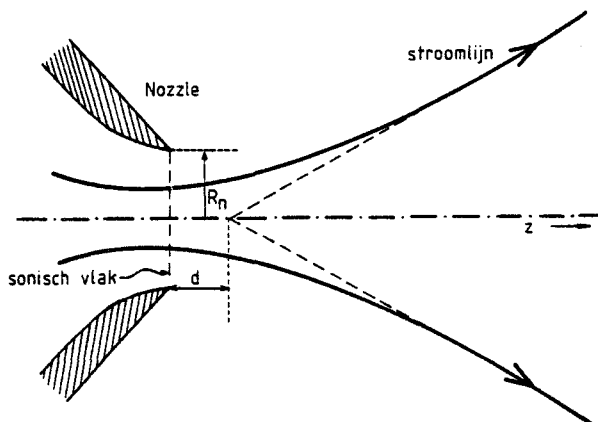
De programmatuur voor de experimenten en de verwerking van de meetresultaten wordt gegeven in appendices G en H.

5.2. Theoretische beschrijving van de supersone bron

De dwarsbundel wordt gemaakt door middel van een supersone expansie. Een dergelijke bron is een Laval-tuit die afgekapt is in het sonische vlak (zie figuur 5.2). Het dwarsbundelgas expandeert supersonisch door deze Laval-tuit, die nozzle wordt genoemd, in de expansieruimte. Voor de uitstroming door deze nozzle is een model opgesteld [BEY 81], dat hier samengevat behandeld wordt.

Voor een effusie bron, bestaande uit een reservoir met een oneindig dunne wand met daarin een gaatje waarvan de diameter klein is ten opzichte van de vrije weglengte van het dwarsbundelgas, geldt:

$$I_{\text{eff}}(0) = \frac{\dot{N}}{\pi} \quad (5.3)$$



figuur 5.2. Supersone expansie door een Laval-tuit

Voor een supersone expansie geven zowel theorie [SHE 63] als experiment [HAB 77, BEY 81, HEN 82] de volgende uitdrukking voor de ideale intensiteit in de bundelrichting $I_{id}(0)$:

$$I_{id}(0) = \kappa \cdot \frac{\dot{N}}{\pi} \quad (5.4)$$

(de ideale intensiteit is in het algemeen een functie van θ)

$I_{id}(\theta) = I_{id}(0) \cdot \cos^3(\theta)$. Voor ons is alleen de intensiteit onder zeer kleine hoeken van belang: $\theta \approx 0$; $\cos \theta \approx 1$)

In bovenstaande uitdrukking is κ de piekfactor. Deze is voor de verschillende gassen zowel theoretisch als ook experimenteel bepaald [BEY 81]. Een overzicht van deze resultaten is gegeven in tabel V.1. De theoretische afleiding van κ , gegeven in appendix D, geeft de volgende uitdrukking:

$$\kappa = \frac{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot a^2}{f(\gamma)} \quad (5.5)$$

waarin $f(\gamma) = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{1/(\gamma-1)}$

De waarden voor γ en $f(\gamma)$ staan gegeven in tabel V.2. In onze later uit te voeren berekeningen worden voor de niet experimenteel bepaalde κ 's schattingen gebruikt. Voor H_2 nemen we de waarden voor Ar, omdat H_2 in de supersone expansie als een één-atomig gas beschreven kan worden.

Gas	κ theorie	κ experiment	κ schatting
Ar	1,98	2,07	
H ₂	1,98		2,07
N ₂	1,38	1,47	
O ₂	1,38	1,48	
CO	1,38		1,48
NO	1,38		1,48
CO ₂	1,08	1,20	
N ₂ O	1,08		1,20
CH ₄	1,08	1,17	

Tabel V.1. Theoretisch- en experimenteel bepaalde piekfactoren [BEY 81]

aantal atomen	Gas	γ	$f(\gamma)$	$\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}}$
1	Ar, H ₂	5/3	0,513	1,5811
2	O ₂ , N ₂ , CO, NO	7/5	0,484	1,8708
meer dan 2	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	9/7	0,470	2,1213

Tabel V.2. γ , $f(\gamma)$ en $\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}}$ voor diverse gassen

De deeltjesflux \dot{N} in 5.3 wordt gegeven door:

$$\dot{N} = f(\gamma) \cdot n_0 \cdot \alpha_0 \cdot \pi \cdot R_n^2 \quad (5.6)$$

- n_0 = dichtheid van het dwarsbundelgas in het reservoir
 α_0 = karakteristieke snelheid voor de nozzle = $\sqrt{\left(\frac{2kT}{m}\right)}$
 R_n = effectieve nozzle-straal
 γ = c_p/c_v

Het nl-product $\langle g/v_1 \cdot nl \rangle$ is onder andere afhankelijk van de relatieve snelheid g . Voor de berekening van g hebben we naast v_1 de snelheidsverdeling van v_2 nodig om de verwachtingswaarde voor g te kunnen berekenen.

Uit numerieke analyses [SHE 63] blijkt dat na enige nozzle-diameters de stroomlijnen uit één punt lijken te komen (zie figuur 5.2; $z=d$), terwijl de snelheid van de deeltjes dicht bij de snelheid $v_{2\infty}$ - die uit enthalpiebehoud volgt - ligt:

$$v_{2\infty} = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha_0 \quad (5.7)$$

Voor de verwachtingswaarde van v_2 wordt de bovenstaande snelheid $v_{2\infty}$ gebruikt.

Voor het nl-product moeten we de dichtheid n (in het interactiecentrum) berekenen. In het gebied van de rechte stroomlijnen kunnen we $n(r)$ berekenen uit de wet van behoud van massa. Op de bundelas geldt:

$$n(z) = I(0)/[z^2 \cdot v_2(z)] \quad (5.8)$$

z = afstand tot de nozzle

Een supersone bron is geen puntbron, maar heeft een ruimtelijke uitgebreidheid, beschreven door de bimodale bronverdeling. Dit model hebben we nodig om in paragraaf 5.3 te bepalen welk deel van de expansie door de skimmer/collimator-combinatie wordt afgeknapt, en hoe het profiel van de dwarsbundel er in het interactiecentrum uit ziet. Gedetailleerde berekeningen [REY 78] en experimenten [BEY 81] geven de volgende beschrijving (in het xy -vlak, loodrecht op de bundelas):

$$f(x,y) = \sum_{i=1}^2 \frac{c_i}{\pi R_i^2} \cdot \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{R_i^2}\right) \quad (5.9)$$

c_i = weegfactor voor bron i met $c_1 + c_2 = 1$.

R_i = virtuele straal van bron i .

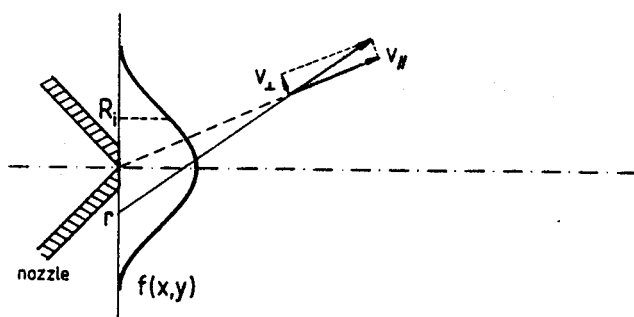
In dit model wordt uitgegaan van een bron die opgebouwd is uit twee bronnen (beide met een gausische verdeling met een straal R_1):

1. Een smalle bron die de botsingsloze expansie beschrijft. Deze heeft straal R_1 .
2. Een brede bron, die dat deel van de expansie beschrijft waarin botsingen voorkomen waarbij energie wordt overgedragen van de evenwijdige naar de loodrechte snelheidsverdeling.

Bij het verlaten van de nozzle is de karakteristieke snelheid $\alpha_{\perp}(T)$ veel kleiner dan de evenwijdige karakteristieke snelheid $\alpha_{\parallel}(T)$. Wanneer we op een afstand z naar een deeltje kijken (zie figuur 5.3) dan lijkt het alsof dit deeltje uit een punt naast het middelpunt van de nozzle komt. Wanneer het deeltje tijdens de expansie botst met een ander deeltje, dan zal in het algemeen de loodrechte component van de snelheid v_{\perp} van dat deeltje toenemen. Ook dit deeltje kan weer beschouwd worden als een deeltje dat afkomstig is uit een punt op afstand r van het middelpunt van de nozzle verwijderd. Voor r geldt:

$$r = z \cdot v_{\perp} / v_{\parallel} \quad (5.10)$$

z = afstand tot de bron



figuur 5.3. Bimodale bronverdeling

Iedere bron kan beschreven worden door een dimensieloze parameter Ξ [BEY 81] gegeven door:

$$\Xi = 3,189 \cdot \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) \cdot z_{\text{ref}} \cdot n_0 \cdot (C_6/kT)^{1/3} \quad (5.11)$$

$z_{\text{ref}} = a(\gamma) \cdot R_n$ is een geschikte schalingsparameter

R_1 , R_2 en c_2 uit 5.10 worden dan beschreven door de modelfuncties:

$$R_1 = z_{\text{ref}} \cdot q_{1,1} \cdot (\Xi/100)^{q_{1,2}} \quad (5.12)$$

$$R_2 = z_{\text{ref}} \cdot q_{2,1} \cdot (\Xi/100)^{q_{2,2}}$$

$$c_2 = q_3 \cdot (\Xi/100) + q_4$$

Een overzicht van de waarden voor de C_6 , a en de zes q -parameters is gegeven in tabel V.3.

De q -parameters zijn voor Ar, N_2 en O_2 bepaald uit profielmetingen van de dwarsbundel [BEY 81]. De waarden voor NO en CO zijn gelijk aan O_2 en N_2 verondersteld. De waarden voor CO_2 , N_2O en CH_4 zijn verkregen door schatting (zie appendix M).

Gas	C_6 [KA^6]	a	$q_{1,1}$	$q_{1,2}$	$q_{2,1}$	$q_{2,2}$	q_3	q_4
Ar	$4,45 \cdot 10^5$	0,802	4,40	0,28	17,6	0,17	0,22	0,26
O_2	$7,39 \cdot 10^5$	0,598	10,1	0,42	34,0	0,41	0,08	0,44
N_2	$6,41 \cdot 10^5$	0,598	10,1	0,42	34,0	0,41	0,08	0,44
CO_2	$10,33 \cdot 10^5$	0,496	15,87	0,562	47,61	0,652	0	0,583
CH_4	$6,84 \cdot 10^5$	0,496	15,87	0,562	47,61	0,562	0	0,583
H_2	$,837 \cdot 10^5$	0,802	4,40	0,28	17,6	0,17	0,22	0,26
N_2O	$30,0 \cdot 10^5$	0,496	15,87	0,562	47,61	0,562	0	0,583
CO	$9,42 \cdot 10^5$	0,598	10,1	0,42	34,0	0,41	0,08	0,44
NO	$8,32 \cdot 10^5$	0,598	10,1	0,42	34,0	0,41	0,08	0,44

Tabel V.3. C_6 , a en q -parameters voor diverse gassen [HIR 54]

5.3 Verkleining van de effectieve nozzlestraal door grenslaagvorming in de nozzle

In deze en de volgende paragrafen wordt een samenvatting gegeven van eerdere publicaties die voor onze experimenten van belang zijn [BOL 78, RUY 81, KAM 81].

Uit de uitdrukking voor de flux door de nozzle \dot{N} (vgl. 5.4):

$$\dot{N} = f(\gamma) \cdot n_0 \cdot \alpha_0 \cdot \pi \cdot R_n^2 \quad (5.6)$$

blijkt dat deze evenredig is met het oppervlak van de effectieve nozzle-opening. Afhankelijk van de viscositeit van het gas vormt zich een grenslaag aan de binnenkant van de nozzle, waardoor het gas een kleinere uitstroomopening heeft. Op grond van eenvoudige beschouwingen over grenslagen [FTV 81] verwachten we een grenslaag met een dikte $\delta_n \sim R_{n,o} \cdot Re^{-\frac{1}{2}}$ (onder de aanname van een laminaire grenslaag), waarmee de effectieve nozzlestraal R_n gegeven wordt door:

$$R_n = R_{n,o} - \delta \quad (5.13)$$

$$\delta_n = C \cdot R_{n,o} \cdot Re^{-\frac{1}{2}} \quad (5.14)$$

C = evenredigheidsconstante

$R_{n,o}$ = de optische nozzlestraal. Dat wil zeggen de nozzlestraal die we met bijvoorbeeld een meetmicroscoop kunnen meten.

Het Reynoldsgetal is gedefinieerd volgens:

$$Re = f(\gamma) \cdot \frac{2 \cdot R_{n,o} \cdot m \cdot n_0 \cdot \alpha_0}{\eta(T_n)} \quad (5.15)$$

n_0 = dichtheid in het reservoir voor de nozzle

T_n = temperatuur voor de nozzle

$\eta(T_n)$ = dynamische viscositeit van het gas

omdat $\delta/R_n \ll 1$ kan voor R_n geschreven worden:

$$R_n = R_{n,o} \cdot (1 - C/Re^{\frac{1}{2}}) \quad (5.16)$$

$$\pi R_n^2 = \pi R_{n,o}^2 \cdot (1 - 2 \cdot C/Re^{\frac{1}{2}}) = \pi \cdot R_{n,o}^2 \cdot (1 - \beta/p^{\frac{1}{2}}) \quad (5.17)$$

De flux is: $\dot{N} = f(\gamma) \cdot n_o \cdot \alpha_o \cdot \pi \cdot R_{n,o}^2 \cdot (1 - \beta/p^{\frac{1}{2}}) \quad (5.18)$

Gas	A [kg ^½ s ⁻¹]	A [torr ^½ µm ^½]	ε [K ⁻¹]
Ar	0,1364	11,81	0,0020
O ₂	0,1375	11,90	
N ₂	0,1319	11,42	voor
CO ₂	0,1104	9,558	alle
CH ₄	0,1225	10,61	gassen
N ₂ O	0,1104	9,558	wordt
CO	0,1318	11,41	0,0020
NO	0,1350	11,69	aange-
H ₂	0,0651	5,636	nomen

Tabel V.4. Waarden voor A en ε bij $T_{ref} = 320$ K

De grenslaagparameter β kan na omschrijven van 5.19 geschreven worden als:

$$\beta(T_n) = \frac{C}{R_{n,o}^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{\eta(T_n) \cdot \alpha(T_n)}{f(\gamma)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.19)$$

Voor temperaturen T_n , die slechts weinig afwijken van een in de literatuur gegeven referentietemperatuur $T_{ref} = 320 \text{ K}$ [TOU 75], geldt:

$$\beta(T_n) = \frac{C}{R_{n,o}^{\frac{1}{2}}} \cdot A \cdot (1 + \epsilon \cdot \Delta T) \quad (5.20)$$

$$A = \left\{ \frac{\eta(T_n) \cdot \alpha(T_n)}{f(\gamma)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.21)$$

$$\epsilon = \frac{\partial}{\partial T} \cdot \left\{ \frac{\eta(T_n) \cdot \alpha(T_n)}{f(\gamma)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.22)$$

De gasafhankelijkheid van β wordt beschreven door A. De parameter ϵ geeft de temperatuurafhankelijkheid van A. De waarden voor $\eta(T_n)$ zijn voor $T_{ref} = 320 \text{ K}$ getabelleerd [TOU 75]. De waarden voor A en ϵ staan getabelleerd in tabel V.4.

De experimentele bepaling van de grenslaagparameter β wordt beschreven in paragraaf 5.5.

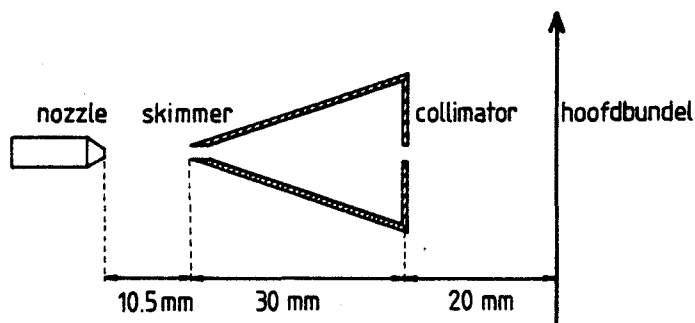
5.4.1. Invloed van skimmer en collimator op het nl-product

In de voorgaande paragrafen is de supersone expansie door de nozzle beschreven. Deze beschrijving leverde een flux \dot{N} , en de verdeling van de flux in termen van de bimodale bronverdeling. In deze paragraaf wordt beschreven hoe de expansie met behulp van een skimmer en een colimator afgekapt wordt tot een smalle bundel met flux \dot{N} . De bundel is smal gemaakt om er voor te zorgen dat de openingshoek van de detector het interactiecentrum zoveel mogelijk omvat.

In figuur 4 is aangegeven hoe skimmer en collimator (in feite één geheel) tussen de nozzle en de hoofdbundel geplaatst zijn. (De ruimte tussen de skimmer en collimator - de differentiële trap - wordt afgepompt met een pompsnelheid van 10 l/s). De aanwezigheid van de skimmer/-collimator-combinatie leidt tot verzwakking van de bundel, uitgedrukt in twee factoren:

$$I_{\text{exp}}(0) = I_{\text{id}}(0) \cdot T_{\text{skim}} \cdot T_{\text{dif}} \quad (5.23)$$

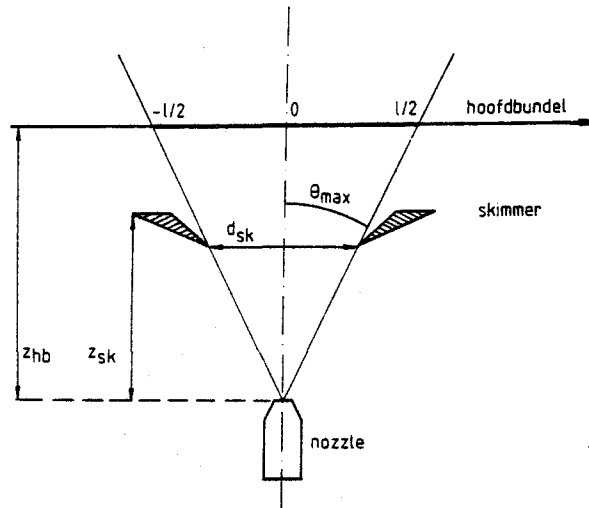
T_{skim} en T_{dif} zijn transmissiefactoren, beide kleiner dan 1. De transmissiefactor T_{skim} beschrijft de verzwakking ten gevolge van de geometrie: door afkap wordt slechts een gedeelte van de virtuele bron van de dwarsbundel doorgelaten. De transmissiefactor T_{dif} beschrijft de verstrooiing van de dwarsbundel aan het restgas, dat altijd aanwezig is in de buurt van skimmer en collimator. Deze twee transmissiefactoren worden in de rest van de paragraaf toegelicht.



figuur 5.4. Schematische tekening van de dwarsbundel

5.4.2. De geometrische transmissiefactor T_{skim}

Als start voor de berekening van T_{skim} bekijken we het nl-product wanneer er alleen een skimmer in de dwarsbundel is geplaatst en we alleen naar de verzwakking ten gevolge van de geometrie kijken. In figuur 5.5 is een schets van de situatie gegeven.



figuur 5.5. Schematische tekening van de dwarsbundel met skimmer

Volgens vergelijking 5.8 geldt voor de dichtheid $n(z_{hb})$ ter plaatse van de hoofdbundel, op de bundelas:

$$\langle n \rangle_{id} = \frac{I(0) \cdot d_{sk}}{v_{2\omega} \cdot z_{hb}^2} \quad (5.24)$$

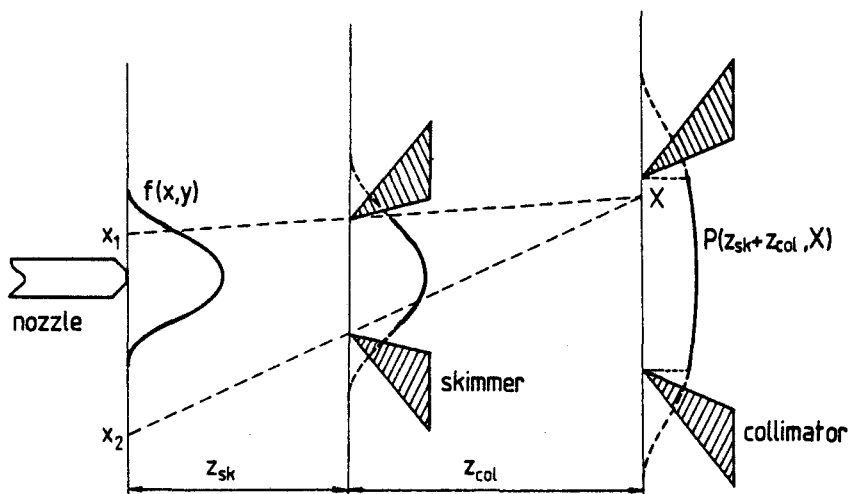
Wanneer de skimmeropening d_{sk} klein is ten opzichte van de afstand nozzle-skimmer z_{sk} , geldt deze dichtheid voor de hele lengte l van het interactiecentrum:

$$l = \frac{d_{sk}}{z_{sk}} \cdot z_{hb} \quad (5.25)$$

Het nl -product wordt nu gegeven door:

$$nl(z_{hb}) = \frac{I(0)}{v_{2\omega} \cdot z_{hb}} \cdot \frac{d_{sk}}{z_{sk}} \quad (5.26)$$

De rechtvaardiging van deze benadering wordt gegeven in appendix D.



figuur 5.6. Profielen van de dwarsbundel

In figuur 5.6 is de dwarsbundel schematisch getekend. Ter plaatse van de nozzle, skimmer en collimator zijn de profielen van de dwarsbundel getekend. Wanneer we net voor de collimator naar het profiel $P(z_{sk} + z_{col}, X)$ van de dwarsbundel kijken, dan zien we dat in dit punt X er - ten gevolge van de aanwezigheid van de skimmer - bijgedragen wordt door een traject x_1 tot x_2 rond de nozzle. De functie $P(z_{sk} + z_{col}, X)$ is de fractie van de flux \dot{N} die in het punt $(z_{sk} + z_{col}, X)$ terecht komt en wordt gegeven door:

$$\begin{aligned}
 P(z_{sk} + z_{col}, X) &= \int_{x_2}^{x_1} f(x,y) \cdot dx = & (5.27) \\
 &= \int_{x_2}^{x_1} \left[\sum_i \frac{c_i}{\pi R_i^2} \cdot \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{R_i^2}\right) \right] \cdot dx = \\
 &= \sum_i c_i \cdot [\text{erf}(x_1/R_i) - \text{erf}(x_2/R_i)]
 \end{aligned}$$

$$\text{waarin } x_1 = \frac{z_{sk}}{z_{col}} \cdot (x - d_{sk}/2) - d_{sk}/2$$

$$x_2 = \frac{z_{sk}}{z_{col}} \cdot (x + d_{sk}/2) + d_{sk}/2$$

N.B. Eigenlijk moet de integraal van vergelijking 5.27 over de hele skimmeropening genomen worden; omdat we hier een ideale spleetskimmer veronderstellen wordt hier alleen het ééndimensionale geval behandeld.

De transmissiefactor van de skimmer wordt gegeven door het profiel $P(z_{sk} + z_{col}, X)$ van $-\infty$ naar $+\infty$ te integreren. De transmissiefactor van de skimmer/collimator-combinatie wordt gegeven door de integratie van het profiel over de collimatoropening:

$$T_{skim} = \frac{\int_{-d_{col}/2}^{d_{col}/2} P(z_{sk} + z_{col}, X) \cdot dX}{d_{col}} \quad (5.28)$$

waarin d_{col} = collimator diameter

5.4.3. De verzwakking ten gevolge van de aanwezigheid van restgas: T_{dif}

Door de afkap van de dwarsbundel door de skimmer en collimator is er rond de skimmer en collimator een verhoogde concentratie van restgas. We nemen aan dat de expansie voor $z < z_{sil}$ volledig afgeschermd is voor restgasdeeltjes [VER84b]. Voor $z > z_{sil}$ is er in het geheel geen afscherming.

De verzwakkingsfactor T_{dif} ten gevolge van de aanwezigheid van restgas kan opgesplitst worden in twee factoren:

$$T_{dif} = T_{ns} \cdot T_{sc} \quad (5.29)$$

waarin T_{ns} = de verzwakking tussen nozzle en skimmer

T_{sc} = de verzwakking tussen skimmer en collimator

Deze opsplitsing is logisch omdat de dichtheid van het restgas tussen de nozzle en de skimmer verschilt van de dichtheid tussen de skimmer en collimator.

De transmissiefactor T_{ns} wordt gegeven door:

$$T_{ns} = \exp(-\langle g/v_2 \cdot n_{res} \cdot (z_{sk} - z_{sil}) \rangle \cdot Q_{eff}) \quad (5.30)$$

waarin $\langle g/v_2 \cdot n_{res} \cdot (z_{sk} - z_{sil}) \rangle =$ het effectieve nl-produkt: we nemen aan dat de dwarsbundel alleen tussen z_{sil} en z_{sk} verstrooid wordt. (Voor $z < z_{sil}$ is de expansie niet doordringbaar)

$Q_{eff} =$ de effectieve cross-sectie voor botsingen van expansiedeeltjes met restgasdeeltjes, die een verstrooihoek opleveren die groot genoeg is om expansiedeeltjes uit de bundel te verwijderen.

Vergelijking 5.30 wordt herschreven tot:

$$T_{ns} = \exp[-f_{ns} \cdot \dot{N} \cdot (1 - w_{ns} \cdot \dot{N})] \quad (5.31)$$

$$\begin{aligned} \text{waarin } f_{ns} &= \langle g/v_2 \cdot n_{res} \rangle \cdot z_{sk} \cdot Q_{eff} / \dot{N} \\ w_{ns} &= z_{sil} / (\dot{N} \cdot z_{sk}) \end{aligned}$$

(In de rest van dit hoofdstuk is g de relatieve snelheid van een dwarsbundeldeeltje ten opzichte van een restgasdeeltje. De snelheid van de dwarsbundeldeeltjes is v_2 (v_1 is hier de snelheid van de restgasdeeltjes)) De twee parameters f_{ns} en w_{ns} zijn alleen afhankelijk van systeemparameters zoals gassoort en nozzletemperatuur. f_{ns} en w_{ns} zijn onafhankelijk van \dot{N} omdat n_{res} en z_{sil} evenredig zijn met \dot{N} [VER84a]. De transmissiefactor T_{sc} wordt geheel analoog gegeven door:

$$T_{sc} = \exp(-\langle g/v_2 \cdot n_{sc} \cdot (z_{col} - z_{sk}) \rangle \cdot Q_{eff}) \quad (5.32)$$

$$\text{dofwel } T_{sc} = \exp(-f_{sc} \cdot \dot{N}) \quad (5.33)$$

$$\text{waarin } f_{sc} = \langle g/v_2 \cdot n_{sc} \cdot (z_{col} - z_{sk}) \rangle \cdot Q_{eff} / \dot{N}$$

f_{sc} is eveneens onafhankelijk van \dot{N} omdat ook n_{sc} evenredig is met \dot{N} .
Combinatie van 5.30, 5.32 en 5.34 levert:

$$T_{dif} = T_{ns} \cdot T_{sc} = \exp[-f_{ns} \cdot \dot{N} \cdot (1 - w_{ns} \cdot \dot{N}) - f_{sc} \cdot \dot{N}] = \quad (5.34)$$

$$= \exp[-f_{tot} \cdot \dot{N} \cdot (1 - w_{tot} \cdot \dot{N})] \quad (5.35)$$

waarin $f_{tot} = f_{ns} + f_{sc}$

$$w_{tot} = \frac{f_{ns}}{(f_{ns} + f_{sc})} \cdot w_{ns}$$

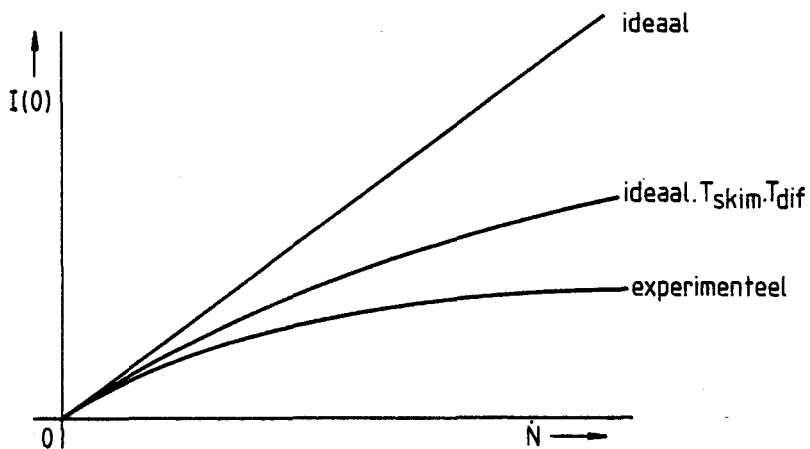
5.5. Theoretische intensiteit $I(0)$: Resultaat

Voor de theoretische centrale intensiteit hebben we de volgende uitdrukkingen en benaderingen gevonden:

Ideale bron: $I_{id}(0) = \frac{\kappa \cdot \dot{N}}{\pi} \quad (5.4)$

Experimenteel: $I_{exp}(0) = I_{id}(0) \cdot T_{skim} \cdot T_{dif} \quad (5.24)$

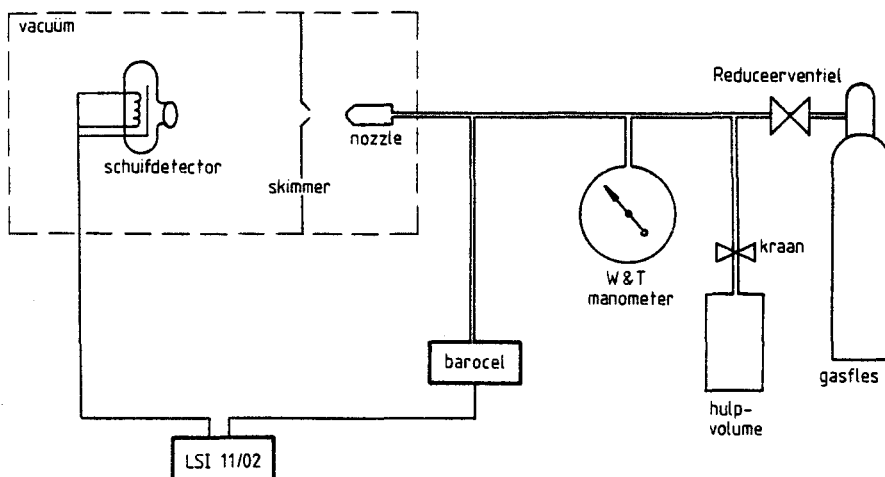
In figuur 5.7 is een voorbeeld gegeven van $I(0)$ als functie van de flux \dot{N} , zoals gegeven in vergelijking 5.6. Volgens vergelijking 5.6 is $f(\gamma)$ afhankelijk van het gebruikte gas (zie 5.5); α_0 is afhankelijk van de temperatuur ($\alpha_0 = \sqrt{(2kT/m)}$); n_0 is afhankelijk van de druk voor de nozzle; R_n is afhankelijk van β (zie vgl. 5.17). De grenslaagparameter β wordt in een experiment bepaald. Het experimentele verloop van $I(0)$ als functie van \dot{N} wordt bepaald in een experiment, en de transmissiefactoren T_{skim} en T_{dif} worden hieruit opgelost.



figuur 5.7. $I(0)$ als functie van \dot{N}

5.6. Bepaling van de grenslaagparameter β

De experimentele opstelling voor de bepaling van de grenslaagparameter β is geschetst in figuur 5.8.



figuur 5.8. Schematische tekening van de dwarslijn

In dit experiment laten we een hulpvolume V , gevuld met gas onder een druk van 800 Torr, door de nozzle leegstromen. Voor een ideaal gas geldt:

$$\frac{p \cdot V}{T} = n_o \cdot k \quad (5.36)$$

Wanneer we aan de beide kanten differentiëren naar de tijd, vinden we:

$$\dot{N} = \frac{-V_{\text{hulp}}}{k \cdot T_{\text{hulp}}} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (5.37)$$

waarin: k = konstante van Boltzmann

V_{hulp} = hulpvolume (= 0,182 liter)

T_{hulp} = temperatuur van het hulpvolume (= 293 K)

Vergelijking 5.36 moet voor niet-ideale gassen gecorrigeerd worden met de tweede viriaalcoëfficiënt. Daarnaast moet een correctie ingevoerd worden omdat het volume V niet constant is. De manometer en barocel die ook bijdragen aan V hebben namelijk een volume dat drukafhankelijk is. In de hierna volgende berekeningen verwaarlozen we de tweede viriaalcoëfficiënt en het drukafhankelijke volume van de druk manometer en de barocel (rechtvaardiging in appendix F). We verwachten voor \dot{N} :

$$\dot{N} = f(\gamma) \cdot n_o \cdot \alpha_o \cdot \pi \cdot R_{n,o}^2 \cdot (1 - \beta/p^{\frac{1}{2}}) \quad (5.18)$$

Combinatie van 5.18 en 5.36 levert:

$$\dot{N} = \frac{-V_{\text{hulp}}}{k \cdot T_{\text{hulp}}} \cdot \frac{dp}{dt} = f(\gamma) \cdot \alpha(T_n) \cdot \pi \cdot R_{n,o}^2 \cdot \frac{p}{k \cdot T_n} \cdot (1 - \beta/p^{\frac{1}{2}}) \quad (5.38)$$

Hiermee vinden we de volgende differentiaalvergelijking:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{-1}{\tau} \cdot p \cdot (1 - \beta/p^{\frac{1}{2}}) \quad (5.39)$$

$$\text{waarin } \tau = \frac{T_{\text{nozzle}}}{T_{\text{hulp}}} \cdot \frac{V_{\text{hulp}}}{f(\gamma) \cdot \alpha(T_n) \cdot \pi \cdot R_{n,o}^2}$$

T_{nozzle} = temperatuur van de nozzle

met als oplossing:

$$p(t) = [\beta + (\sqrt{p_0} - \beta) \cdot \exp(\frac{-t}{2\tau})]^2 \quad (5.40)$$

waarin $p(t=0) = p_0$ begindruk

We meten nu in de experimentele opstelling - zoals geschetst in figuur 8 - de druk voor de nozzle als functie van de tijd. τ is bekend omdat de temperatuur van hulpvolume en de nozzle ($T_n = 328$ K) bekend zijn. Op de nozzle is een stookweerstand aangebracht. De temperatuur wordt gemeten met een koper/constantaan-thermokoppel. Daarmee is ook $\alpha(T_n)$ bekend. De grootheden V_{hulp} , $f(\gamma)$ en $R_{n,o}$ zijn van te voren bepaald zodat in vergelijking 5.40 alleen β als onbekende overblijft. De resultaten uit het experiment worden aan vergelijking 5.41 gefit met β als parameter. De grenslaagparameter β mag constant verondersteld worden omdat $\Delta T_n / T_n$ kleiner is dan 0,001. In tabel V.4 zijn de resultaten van de experimenten vermeld. In deze tabel zijn tevens de werkdruk p_w en de snelheid $v_{2\infty}$ (ver van de nozzle) vermeld.

De waarde $\beta/A \cdot (1 + \epsilon \cdot \Delta T)$ zou voor alle gassen konstant moeten zijn (zie vgl. 5.20). Ruyten [RUY 81] vindt een overeenstemming binnen 6 %, maar heeft daarvoor ook veel meer metingen uitgevoerd. Bovendien heeft hij alleen edelgassen gebruikt, die veel beter aan het hier beschreven model voldoen, en waarvan de modelparameters veel beter bekend zijn.

Gas	β [Torr $^{\frac{1}{2}}$]	$\dot{N}(p_w)$ [s $^{-1}$]	p_w [Torr]	$v_{2\infty}$ [m/s]	$\frac{\beta}{A} \cdot (1 + \epsilon \cdot \Delta T)$
Ar	0,676	$7,70 \cdot 10^{18}$	205	445	5,04
H ₂	2,061	35,90	225	2601	32,2
N ₂	0,781	9,59	224	826	6,02
O ₂	0,774	8,37	211	772	5,72
NO	0,494	8,88	220	798	3,72
CO	0,989	19,75	469	826	7,62
N ₂ O	0,774	8,15	243	747	7,12
CO ₂	0,508	7,47	219	747	4,68
CH ₄	0,671	13,0	234	1237	5,57

Tabel V.5. Grenslaagparameters β , $\dot{N}(p_w)$ en $v_{2\infty}$ voor diverse gassen

5.6. Bepaling van f_{tot} en w_{tot}

Uit de vergelijkingen 5.23 en 5.35 volgt dat $I_{\text{exp}}(0)$ berekend wordt met behulp van:

$$I_{\text{exp}}(0) = \frac{\kappa}{\pi} \cdot \dot{N} \cdot T_{\text{skim}} \cdot \exp[-f_{\text{tot}} \cdot \dot{N} \cdot (1 - w_{\text{tot}} \cdot \dot{N})] \quad (5.24)$$

In appendix J zijn de resultaten weergegeven voor de diverse gassen. In de experimentele opstelling meten we met de schuifdetector (ionisatiemaanometer), gepositioneerd in het centrum van de dwarsbundel, een stroom

i_{exp} , die evenredig is met die intensiteit $I_{\text{exp}}(0)$:

$$i_{\text{exp}} = B \cdot \dot{N} \cdot \exp[-f_{\text{tot}} \cdot \dot{N} \cdot (1 - w_{\text{tot}} \cdot \dot{N})] \quad (5.41)$$

$$\text{waarin } B = \frac{\kappa}{\pi} \cdot \frac{i_{\text{exp}}}{I_{\text{exp}}(0)} = \frac{\kappa}{\pi} \cdot b$$

b = buisfactor

De buisfactor b geeft de verhouding van ionisatiestroom en intensiteit. De parameter B wordt bepaald door, bij wijze van spreken, een raaklijn aan de experimentele kromme (zie figuur 5.7) te trekken, in het punt $\dot{N} = 0$ (en $I_{\text{exp}}(0) = 0$). De helling van deze raaklijn is:

$$\frac{di_{\text{exp}}}{d\dot{N}} = B \quad (5.42)$$

We meten in dit experiment de detectorstroom als functie van de druk voor de nozzle. De druk is met vergelijking 5.18 voor $\dot{N}(p)$ om te rekenen naar \dot{N} . De resultaten worden gefit aan vergelijking 5.41 met B, f_{tot} en w_{tot} als parameters. In tabel V.6 is een overzicht gegeven van de resultaten voor $f_{\text{tot}}, w_{\text{tot}}$ en Γ . De buisgevoeligheid Γ is een aan B verwante grootte:

$$\Gamma = \sqrt{(2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T_{\text{det}}) / \{133,322 \cdot z_{\text{nd}}^2 \cdot \frac{\pi}{\kappa} \cdot B\}} = p_d / i_{\text{exp}} \quad (5.43)$$

waarin $(2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T_{\text{det}})^{\frac{1}{2}}$ = typische impuls van deeltjes in de schuif-detector

133,322 = conversiefactor Pa \rightarrow Torr

z_{nd} = afstand tussen de nozzle en de detector

De eenheid van Γ is [Torr/ampère] en geeft de verhouding tussen de druk en de ionisatiestroom. De buisfactoren Γ wijken af van de door de fabrikant opgegeven buisfactoren Γ_r . Dit verschil kan verklaard worden uit het feit dat B (en dus Γ) sterk gecorreleerd is met f_{tot} en w_{tot} .

Gas	f_{tot} [s]	w_{tot} [s]	Γ [Torr/A]	Γ_r [Torr/A]	$\langle \text{nl} \rangle$ [m ⁻²]
Ar	$5,2 \cdot 10^{-20}$	$0,86 \cdot 10^{-20}$	130	75	$3,72 \cdot 10^{15}$
H ₂	5,625	1,63	145	258	2,59
N ₂	4,470	1,75	178	83	2,31
O ₂	4,554	1,58	279	75	2,24
NO	4,562	1,70	227		2,23
CO	3,833	1,02	220		3,15
N ₂ O	3,400	2,13	152		1,82
CO ₂	3,975	1,75	141		1,82
CH ₄	3,053	0,911	114		1,73

Tabel V.6. f_{tot} , w_{tot} , Γ , Γ_r en $\langle \text{nl} \rangle$ voor diverse gassen

De verwachtingswaarde voor het totale nl-produkt $\langle \text{nl} \rangle$ wordt berekend met behulp van:

$$\langle \text{nl} \rangle = \langle \text{nl} \rangle_{\text{id}} \cdot T_{\text{skim}} \cdot \exp[-f_{\text{tot}} \cdot \dot{N} \cdot (1 - w_{\text{tot}} \cdot \dot{N})] \quad (5.44)$$

De $\langle \text{nl} \rangle$ -produkten van de verschillende gassen bij de werkdrukken p_w (zie tabel V.5) zijn gegeven in tabel V.6. Deze $\langle \text{nl} \rangle$ -waarden worden gebruikt in de bepaling van de absolute ionisatie cross-secties in hoofdstuk 6.

De hier vermelde waarden voor het nl-produkt hebben een nauwkeurigheid van 5 % voor edelgas Ar, 10 % voor de moleculaire gassen waarvan de zes q-parameters al eens eerder gemeten zijn (N_2 , O_2), en 20 % voor de gassen met geschatte q-parameters (NO , CO , CO_2 , N_2O en CH_4). De grootste nauwkeurigheid van 1,5 % is bereikt door van der Kam [KAM 81] die nl-produkten bepaald heeft voor edelgassen in een opstelling met slechts één skimmer en met een grotere pompcapaciteit dan in onze opstelling.

In deze paragraaf is al vermeld dat de waarden voor Γ , en dus B , en f_{tot} sterk gecorreleerd zijn. Deze correlatie heeft echter geen invloed op het uiteindelijke resultaat voor het nl-produkt, zoals dat berekend wordt met behulp van vergelijking 5.44. Uit de fit van de experimentele resultaten volgen de waarden voor de parameters B , f_{tot} en w_{tot} . Met behulp van vergelijking 5.42 kan \dot{N} berekend worden:

$$\dot{N} = \frac{i \exp}{B} \quad (4.45)$$

Uit de resultaten van de fit volgt dat zowel f_{tot} als w_{tot} gecorreleerd zijn met \dot{N} met een factor die ongeveer gelijk is aan 1. Voor het nl-produkt betekent dit het volgende. Indien het fitresultaat voor B niet reëel is, dan wordt volgens vergelijking 5.44 deze fout opgevangen door de parameters f_{tot} en w_{tot} die evenredig met B veranderen.

HOOFDSTUK 6. TOESTANDSGESELECTEERDE TOTALE IONISATIE CROSS-SECTIES: ANALYSE, RESULTATEN EN DISCUSSIE

6.1. Inleiding

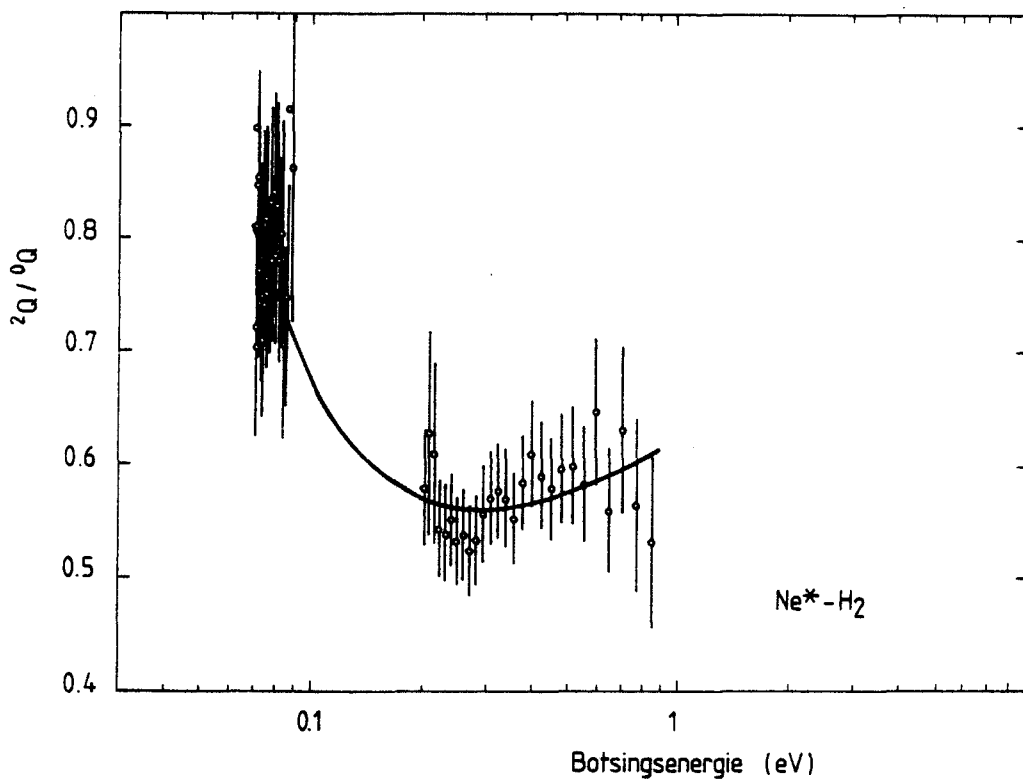
In dit hoofdstuk zullen de resultaten van de experimenten, zoals beschreven in hoofdstuk 4, gepresenteerd worden. In paragraaf 6.2 worden absolute totale ionisatie cross-secties als functie van de botsingsenergie gegeven voor de systemen $\text{Ne}(^3\text{P}_0, ^3\text{P}_2) - \text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{CO}, \text{N}_2\text{O}, \text{CO}_2$ en CH_4 . Deze absolute cross-secties worden vergeleken met waarden uit de literatuur.

Op de resultaten van het systeem $\text{Ne}^* - \text{H}_2$ zijn analyses uitgevoerd, die een voorstel voor een optische potentiaal opgeleverd hebben (vermeld in paragraaf 6.3). Voor de reële potentiaal zijn we uitgegaan van de reële potentiaal voor $\text{Na} - \text{H}_2$, zoals berekend door Botschwina [BOT 81].

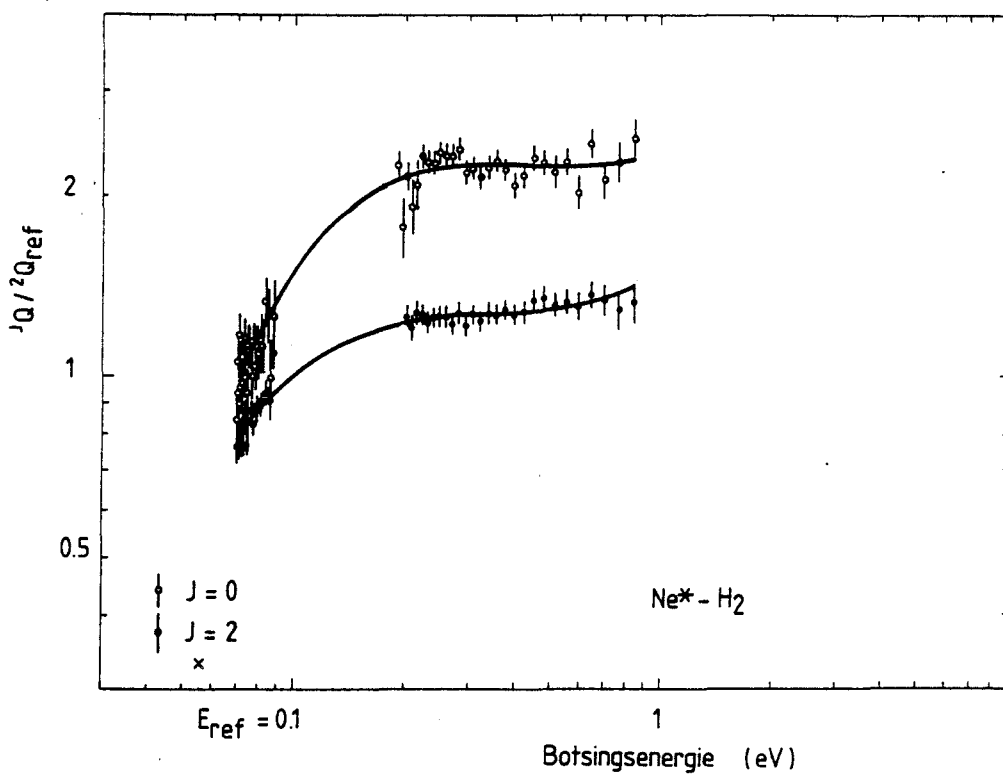
In paragraaf 6.4 staan de analyses beschreven, die uitgevoerd zijn om de vorm (met name de locale maxima) van de gemeten cross-secties te verklaren.

6.2. Toestandsgeselecteerde totale ionisatie cross-secties

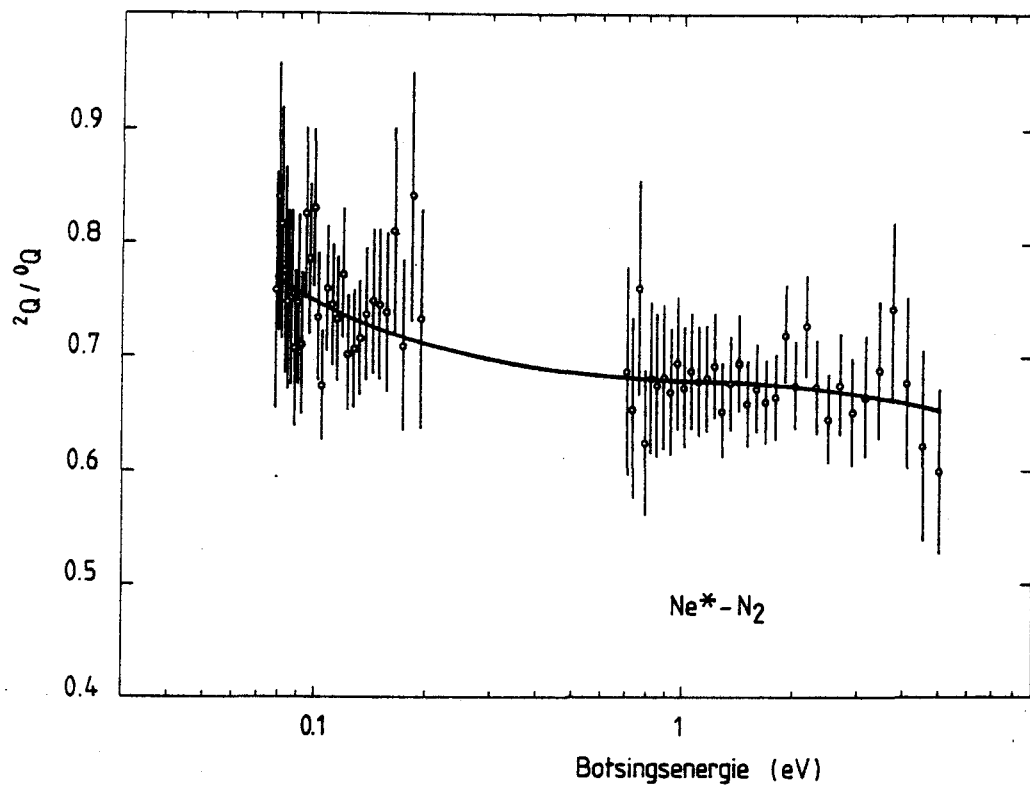
In de figuren 6.1 tot en met 6.8 zijn de toestandsgeselecteerde totale ionisatie cross-secties gegeven voor de systemen $\text{Ne}^* - \text{M}$ ($\text{M} = \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{NO}, \text{CO}, \text{N}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$). In deze figuren zijn de experimenteel bepaalde punten weergegeven, alsmede een polynoomfit aan die meetpunten (de getrokken lijn). Daarnaast is de verhouding van de cross-sectie voor de twee metastabiele toestanden $^2\text{Q}/^0\text{Q}$ gegeven. In deze figuren zijn de cross-secties getekend, geschaald op de cross-sectie voor Ne^* ($J=2$) voor $E_{\text{ref}} = 0.1 \text{ eV}$.



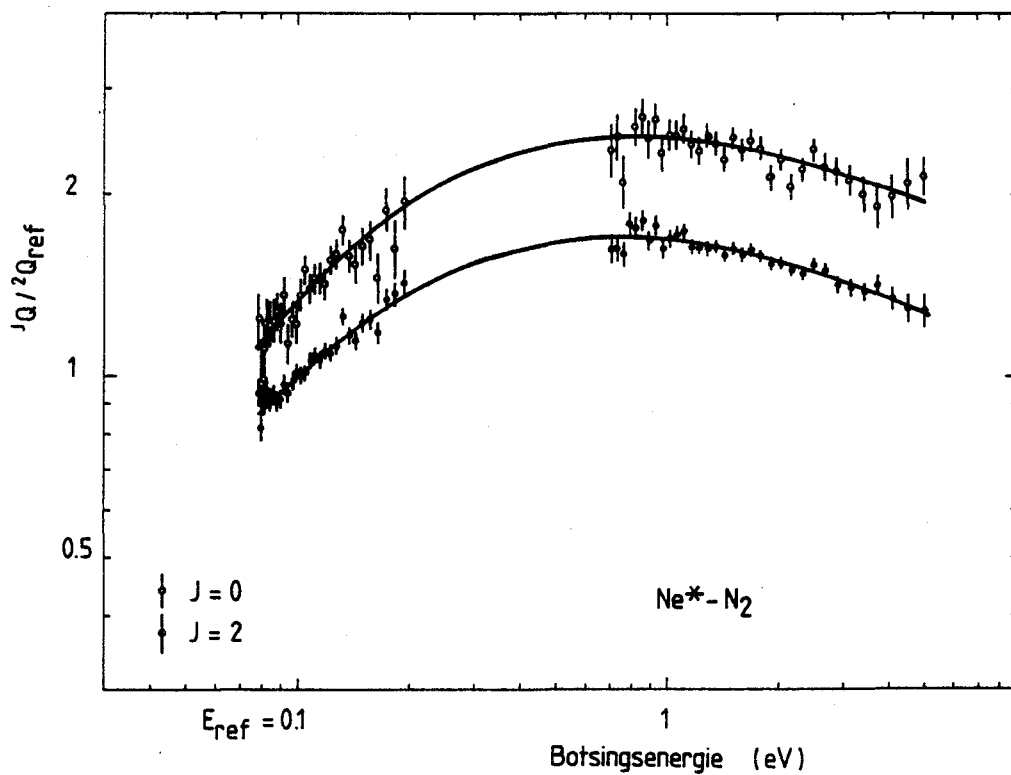
figuur 6.1.a. ${}^2Q/{}^0Q$ voor het systeem $\text{Ne}^* - \text{H}_2$



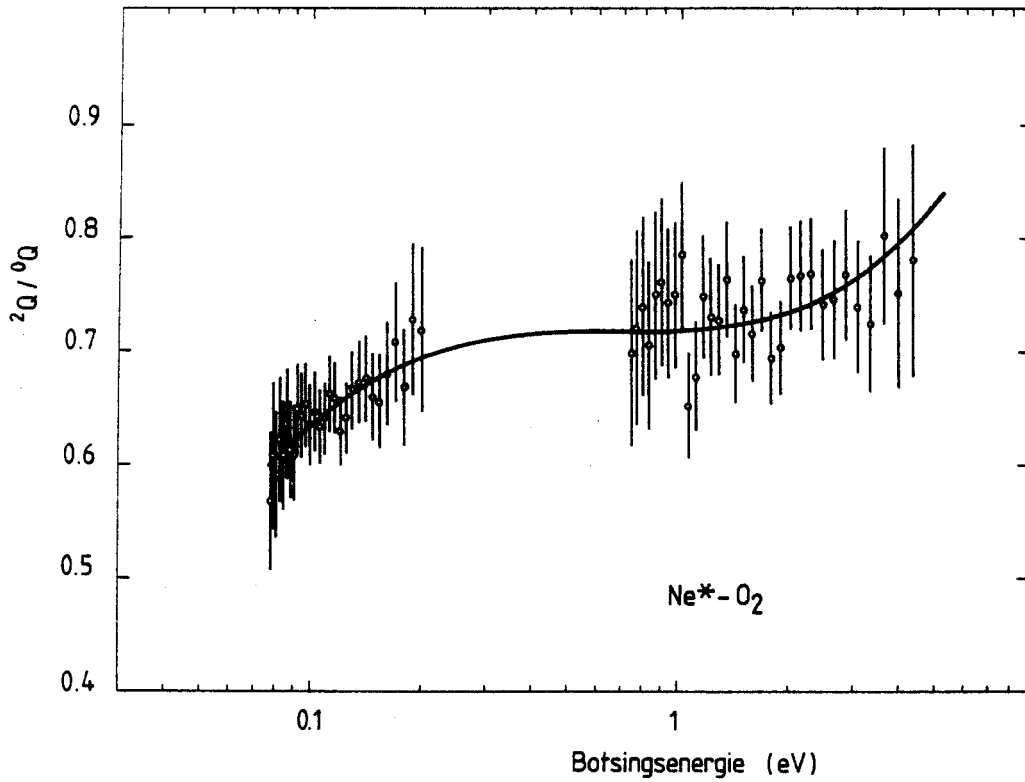
figuur 6.1.b. ${}^0Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ en ${}^2Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ voor $\text{Ne}^* - \text{H}_2$



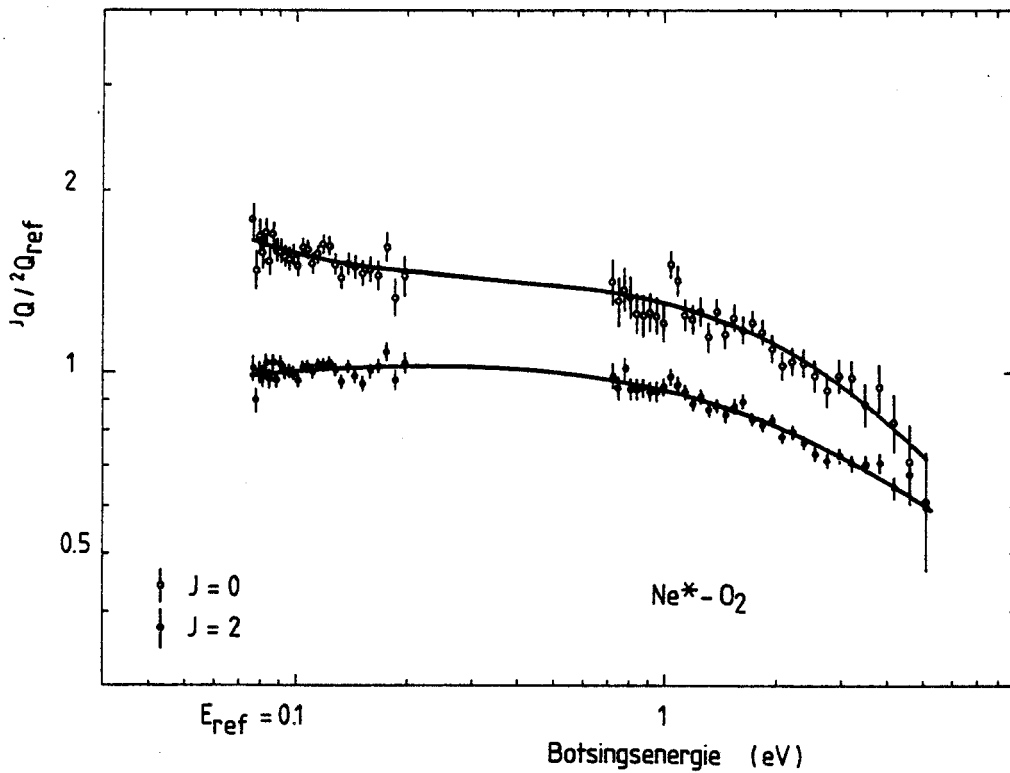
figuur 6.2.a. ${}^2Q/{}^0Q$ voor het systeem $\text{Ne}^* - \text{N}_2$



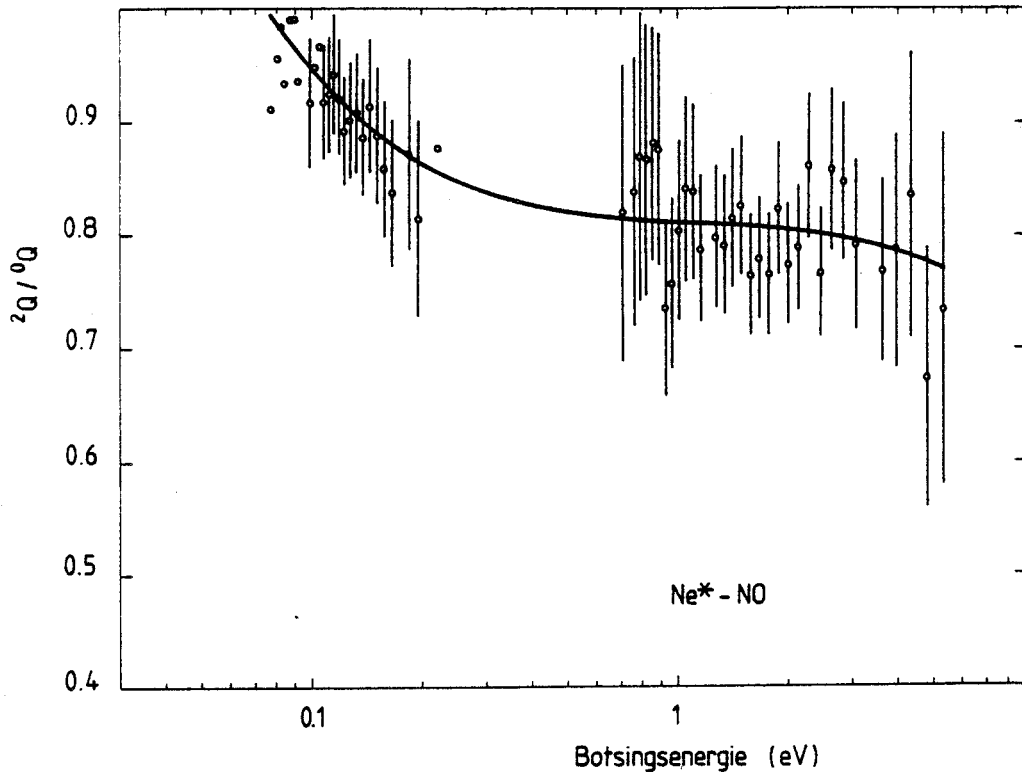
figuur 6.2.b. ${}^0Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ en ${}^2Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ voor $\text{Ne}^* - \text{N}_2$



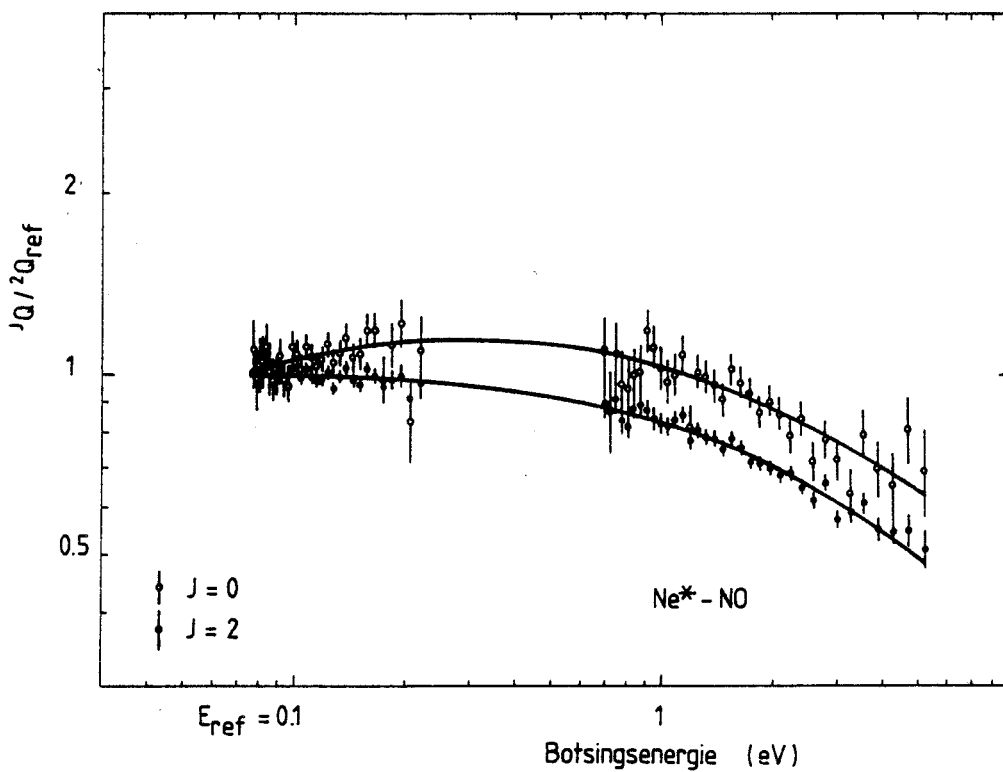
figuur 6.3.a. ${}^2Q/{}^0Q$ voor het systeem Ne* - O₂



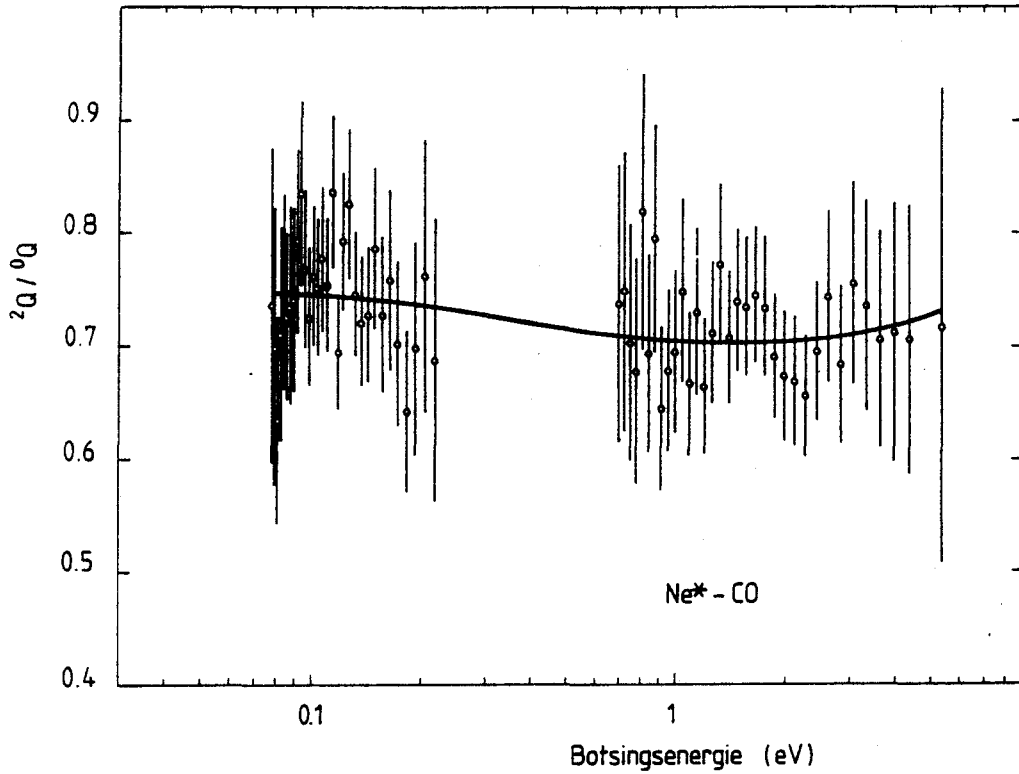
figuur 6.3.b. ${}^0Q/{}^2Q_{ref}(0,1 \text{ eV})$ en ${}^2Q/{}^2Q_{ref}(0,1 \text{ eV})$ voor Ne* - O₂



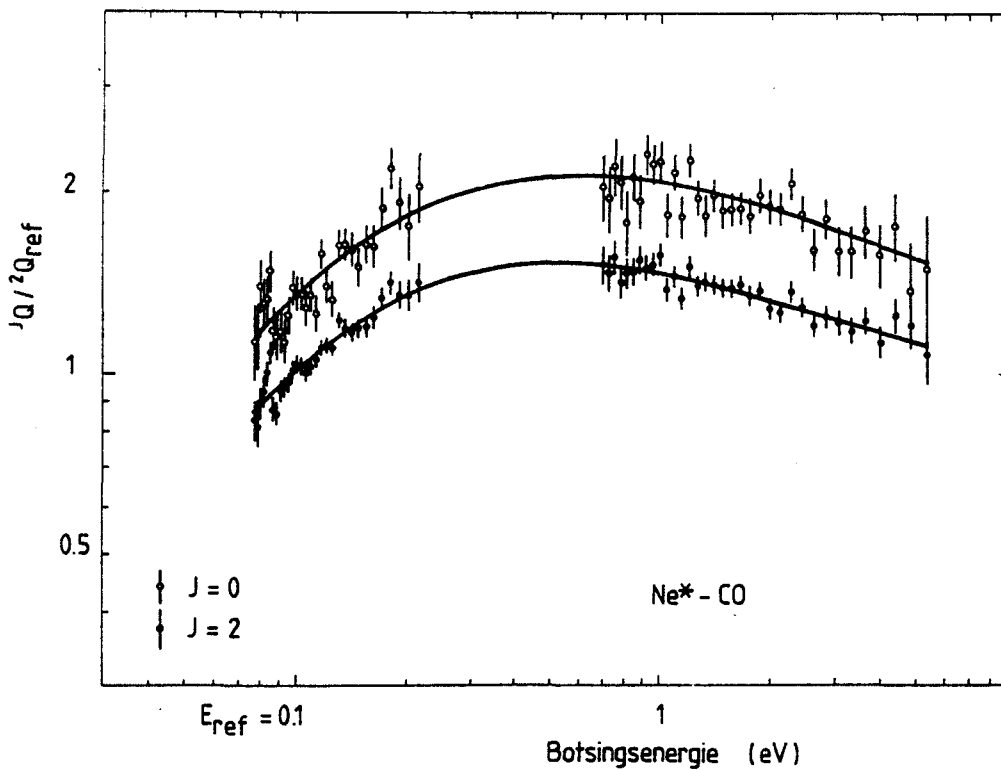
figuur 6.4.a. ${}^2Q/{}^0Q$ voor het systeem $\text{Ne}^* - \text{NO}$



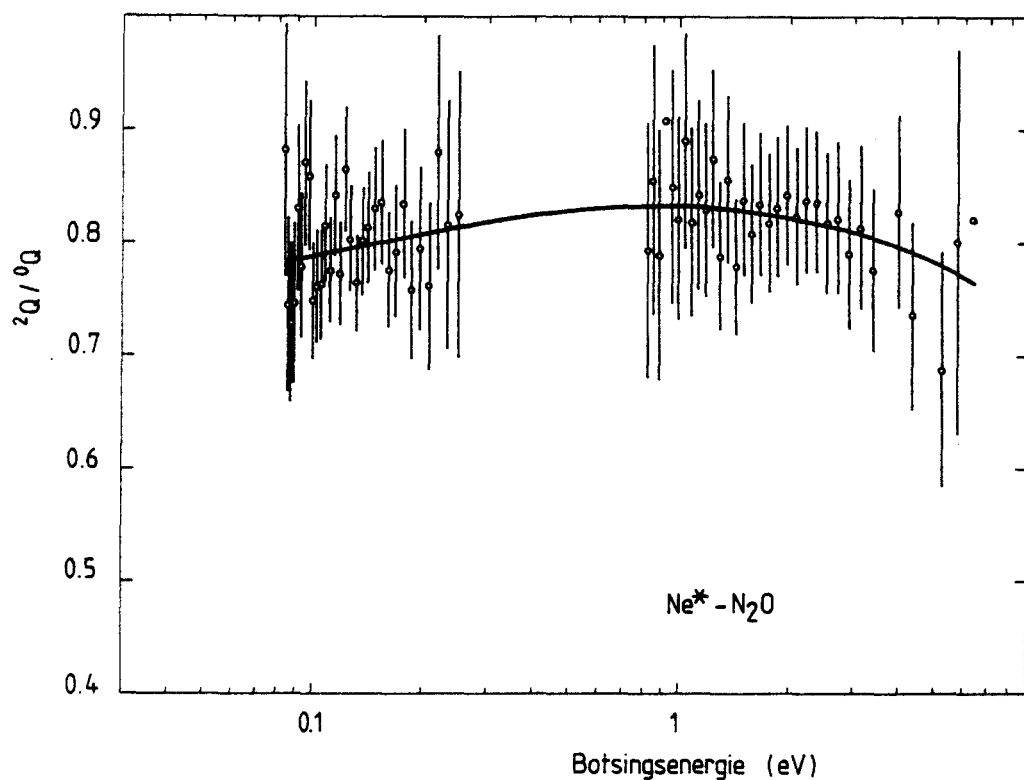
figuur 6.4.b. ${}^0Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ en ${}^2Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ voor $\text{Ne}^* - \text{NO}$



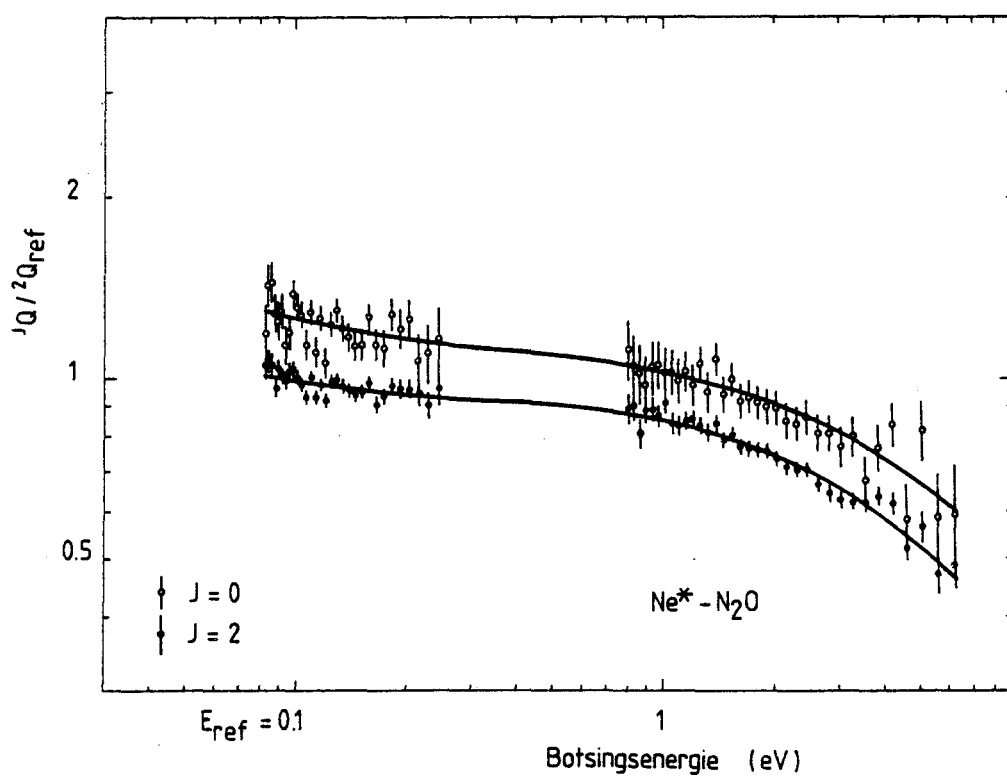
figuur 6.5.a. ${}^2Q/{}^0Q$ voor het systeem Ne* - CO



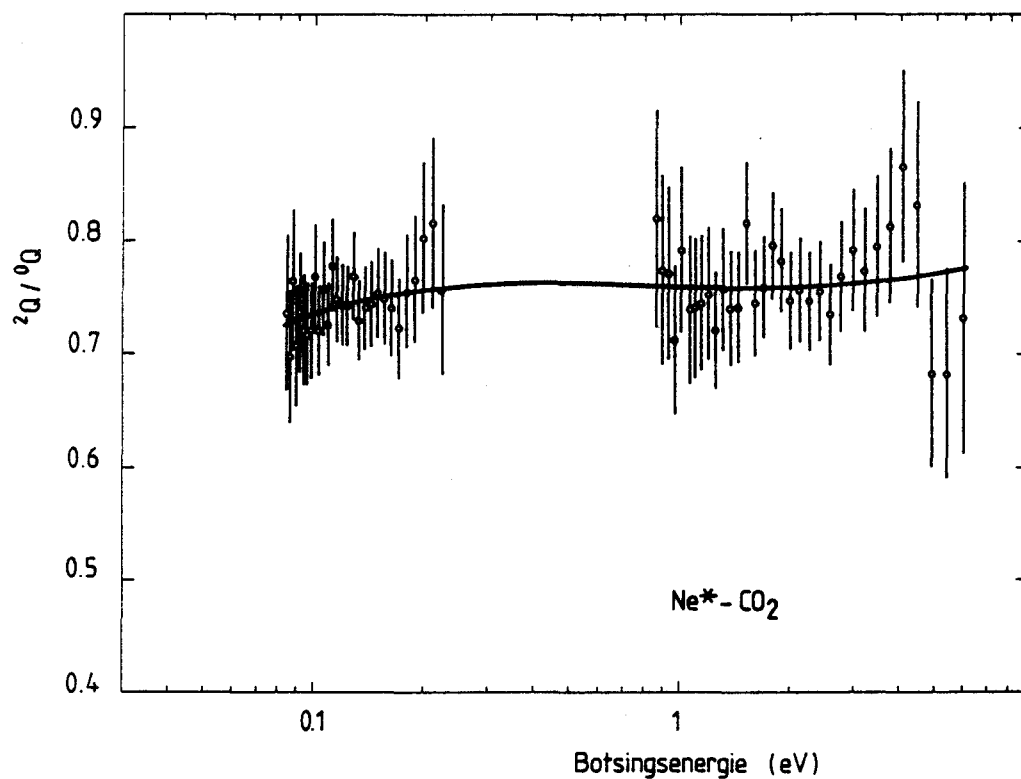
figuur 6.5.b. ${}^0Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ en ${}^2Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ voor Ne* - CO



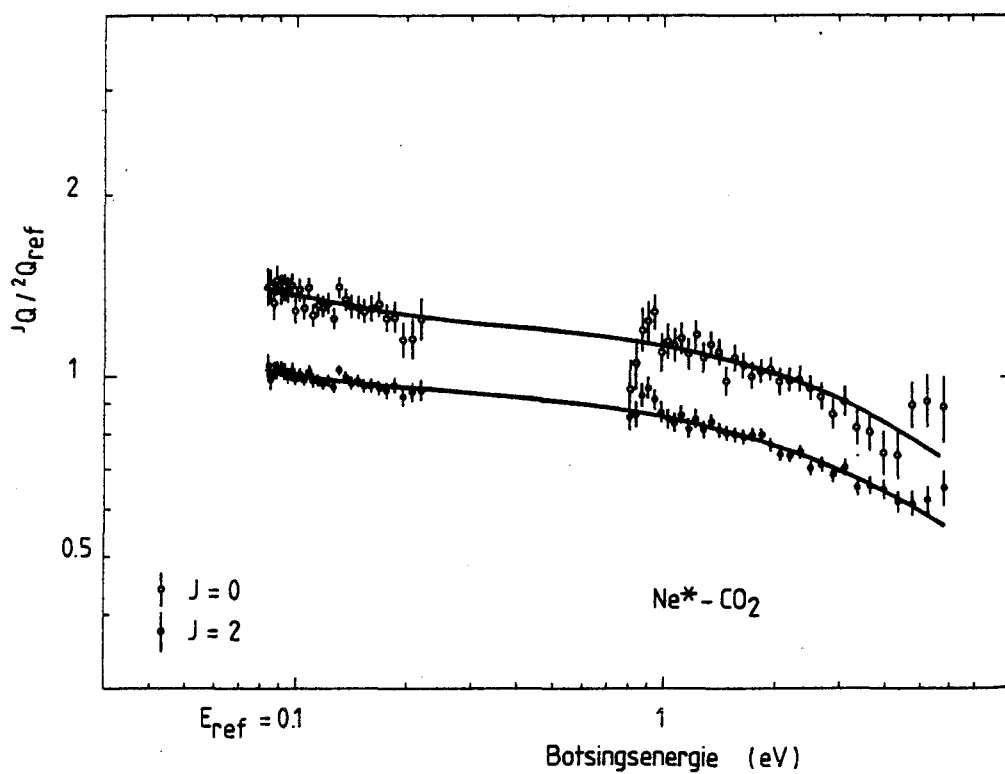
figuur 6.6.a. ${}^2Q/{}^0Q$ voor het systeem $Ne^* - N_2O$



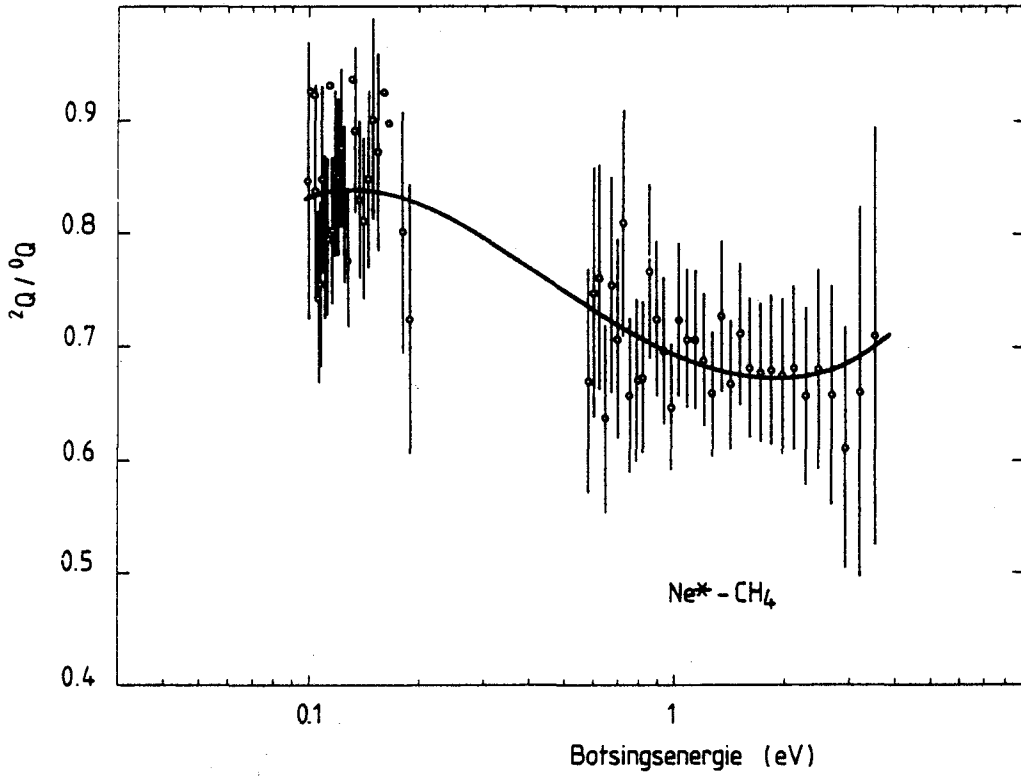
figuur 6.6.b. ${}^0Q/{}^2Q_{ref}(0,1 \text{ eV})$ en ${}^2Q/{}^2Q_{ref}(0,1 \text{ eV})$ voor $Ne^* - N_2O$



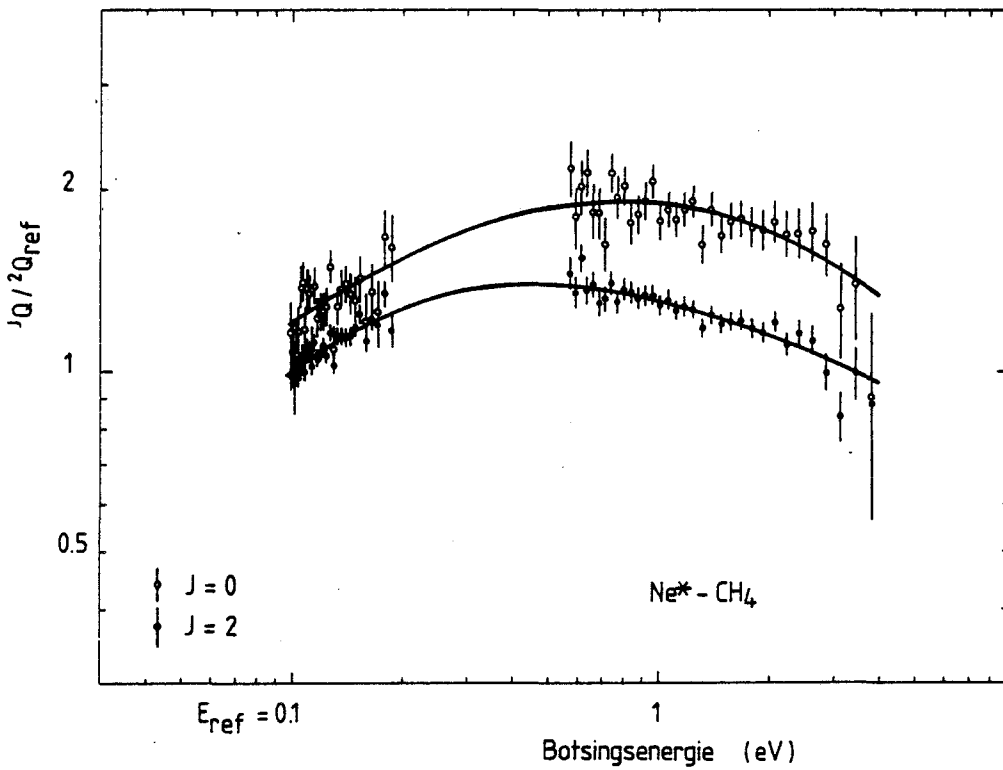
figuur 6.7.a. ${}^2Q/{}^0Q$ voor het systeem Ne* - CO₂



figuur 6.7.b. ${}^1Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ en ${}^2Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ voor Ne* - CO₂



figuur 6.8.a. ${}^2Q/{}^0Q$ voor het systeem Ne* - CH₄



figuur 6.8.b. ${}^1Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ en ${}^2Q/{}^2Q_{\text{ref}}(0,1 \text{ eV})$ voor Ne* - CH₄

De polynoompresentatie van vergelijking 6.1 is gefit aan de cross-secties ${}^0Q(E)$ en ${}^2Q(E)$.

$$J_Q(E) = J_{Q_{\text{ref}}} \cdot J_f(E) \quad (6.1a)$$

$$J_f(E) = \exp\left[\sum_{n=1}^3 J_{a_n} \cdot \{\ln(E/E_{\text{ref}})\}^n\right] \quad (6.1b)$$

Waarin: $J = 0$ of 2 (voor de twee metastabiele toestanden)

E_{ref} = referentie-energie = $0,1$ eV

$J_{Q_{\text{ref}}}$ = referentie cross-sectie = $J_Q(0,1 \text{ eV})$

$J_f(E)$ = vormfunctie voor de cross-sectie

Gas	${}^3P_0 \ J = 0$			${}^3P_2 \ J = 2$		
	${}^0a_1[-1]$	${}^0a_2[-1]$	${}^0a_3[-2]$	${}^0a_1[-1]$	${}^0a_2[-1]$	${}^0a_3[-2]$
Ar	4,158	-1,484	1,075	3,044	-1,496	1,288
H ₂	9,117	-6,387	14,52	5,087	-3,842	10,38
N ₂	6,767	-2,189	1,800	5,756	-1,812	1,263
O ₂	-1,497	-,8698	-2,521	-,4139	-,1424	-0,737
NO	1,465	-,6768	-0,070	-,3023	-,0250	-1,046
CO	5,815	-2,120	1,872	5,712	-2,287	2,326
N ₂ O	-1,494	,6394	-1,724	-1,141	-,6546	-2,006
CO ₂	-1,379	,5953	-1,559	-,7978	-,3071	-1,120
CH ₄	4,117	-,7343	-0,840	-4,677	-1,878	1,556

Tabel VI.1. Coëfficiënten voor de vormfuncties $J_f(E)$

De getallen tussen rechte haken geven de macht van tien waarmee de getallen in de desbetreffende kolom vermenigvuldigd moeten worden.

In de figuren 6.1 tot en met 6.8 zijn de cross-secties getekend, die geschaald zijn op de cross-sectie ${}^2Q_{\text{ref}}$.

De resultaten van de fits zijn gegeven in tabel VI.1 en tabel VI.2. In tabel VI.1 zijn de polynoomcoëfficiënten van de vormfuncties ${}^Jf(E)$ gegeven. In tabel VI.2 zijn de absolute waarden van de cross-secties voor de referentie-energie gegeven: ${}^0Q_{\text{ref}}$ en ${}^2Q_{\text{ref}}$.

In tabel VI.2 worden de resultaten in twee groepen verdeeld op grond van de vorm van ${}^JQ(E)$. Groep I - bestaande uit Ar, N_2 , CO, H_2 en CH_4 - heeft een lokaal maximum in de cross-sectie. Groep II (N_2O , NO, O_2 en CO_2) heeft voor de lagere energieën een nagenoeg constante cross-sectie terwijl de cross-sectie voor hogere energieën afneemt. Indien we

	Gas	${}^0Q_{\text{ref}}$	${}^2Q_{\text{ref}}$	${}^*Q_{\text{ref}}$	Q_{West}		${}^*Q_{\text{ref}}/Q_{\text{West}}$
Referentie	Ar	24,7	18,9	19,9	14,7	\AA^2	1,35
Groep I: lokaal maximum in thermisch energie- gebied	N_2	18,6	14,0	14,8	10,4	\AA^2	1,42
	CO	18,0	13,4	14,2	11,2	\AA^2	1,26
	H_2	12,2	8,20	8,87	2,65	\AA^2	3,33
	CH_4	19,9	16,6	17,2	-	\AA^2	-
Groep II: vlak verloop in thermisch energie- gebied	N_2O	30,0	23,6	24,7	24,8	\AA^2	0,996
	NO	24,1	22,8	22,9	21,4	\AA^2	1,08
	O_2	38,6	24,5	26,9	25,5	\AA^2	1,05
	CO_2	48,0	35,3	37,4	37,1	\AA^2	1,01

Tabel VI.2. Totale ionisatie cross-secties bij $E_{\text{ref}} = 0,1$ eV vergeleken met metingen van West [WES 75] bij energie $E_0 = 43$ meV (H_2 : 35 meV) ${}^*Q_{\text{ref}} = \frac{1}{6} {}^0Q_{\text{ref}} + \frac{5}{6} {}^2Q_{\text{ref}}$

onze resultaten willen vergelijken met die van West - die gemeten heeft bij 43 meV (voor H_2 bij 35 meV) - kunnen we in eerste instantie alleen een vergelijking maken voor N_2O , NO , O_2 en CO_2 . Deze cross-secties zijn voor $E < 0,1$ eV redelijk constant en kunnen dus vergeleken worden met de door West gemeten cross-secties Q_{West} . West heeft niet toestandsopgelost gemeten en daarom berekenen we uit onze meetresultaten een "gemengde" cross-sectie. De bundel bestaat uit 15 % $Ne^*(J=0)$ en 75 % $Ne^*(J=2)$. De weegfactoren voor de cross-sectie zijn dus 1/6 en 5/6, resulterend in:

$${}^*Q_{ref} = \frac{1}{6} \cdot {}^0Q_{ref} + \frac{5}{6} \cdot {}^2Q_{ref} \quad (6.2)$$

Wanneer we ${}^*Q_{ref}$ en Q_{West} vergelijken voor bovengenoemde molekulen vinden we een verhouding $1,035 \pm 0,03$ voor ${}^*Q_{ref}/Q_{West}$. Deze verhouding is nauwelijks verschillend van 1, en is onafhankelijk van het gebruikte systeem. De oorzaak van dit kleine verschil in cross-sectie tussen de experimenten van West en deze experimenten is gelegen in het niet nauwkeurig bekend zijn van de detectorefficiëncy's η_{ion} en η_{uv} . In vergelijking 4.7 zien we dat de gemeten cross-sectie een term η_{ion}/η_{uv} bevat, die ook doorspreekt in de afgeleide toestandsgeselecteerde cross-sectie. Door onze resultaten te schalen op de resultaten van West, bepalen we in feite de factor η_{ion}/η_{uv} . Metingen, die in de toekomst gedaan worden, kunnen de waarde van deze factor nauwkeuriger toetsen.

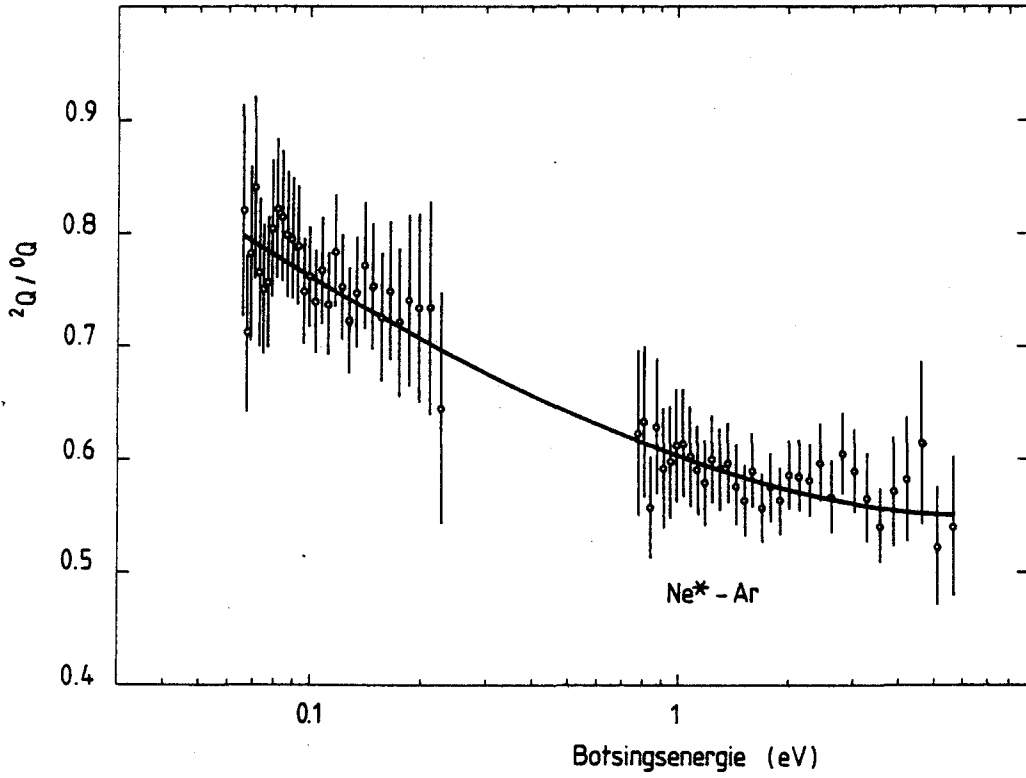
De factor η_{ion}/η_{uv} wordt weggedeeld in het quotiënt ${}^2Q/{}^0Q$. De waarden voor ${}^2Q/{}^0Q$, die uit onze experimenten berekend zijn, zijn absoluut en kunnen dus zonder schaling met andere meetresultaten vergeleken worden. Yokoyama [YOK 81] heeft toestandsgeselecteerde metingen gedaan voor ander andere $Ne^*(J=0, J=2)$ -molekuul-systemen. Zijn resultaten worden in tabel VI.3 vergeleken met onze resultaten.

	Gas	Yokoyama (23,4 meV)			dit werk (100 meV)			Brom
		0_Q	2_Q	$^2_Q/^0_Q$	0_Q	2_Q	$^2_Q/^0_Q$	2_Q
Referentie	Ar	16	14	0,875	24,7	18,9	0,761	16
Groep I	N ₂	8,9	8,6	0,966	18,6	14,0	0,748	17,6
	CO	14	10	0,714	18,0	13,4	0,748	11,8
	H ₂	3,5	3,5	1,000	12,2	8,20	0,673	4,3
	CH ₄	-	-	-	19,9	16,6	0,829	-
Groep II	N ₂ O	43	49	1,140	30,0	23,6	0,786	51,2
	NO	27	29	1,074	24,1	22,8	0,946	-
	O ₂	25	21	0,840	38,6	24,5	0,633	-
	CO ₂	54	46	0,852	48,0	35,3	0,736	-
		A ²	A ²	-	A ²	A ²	-	A ²

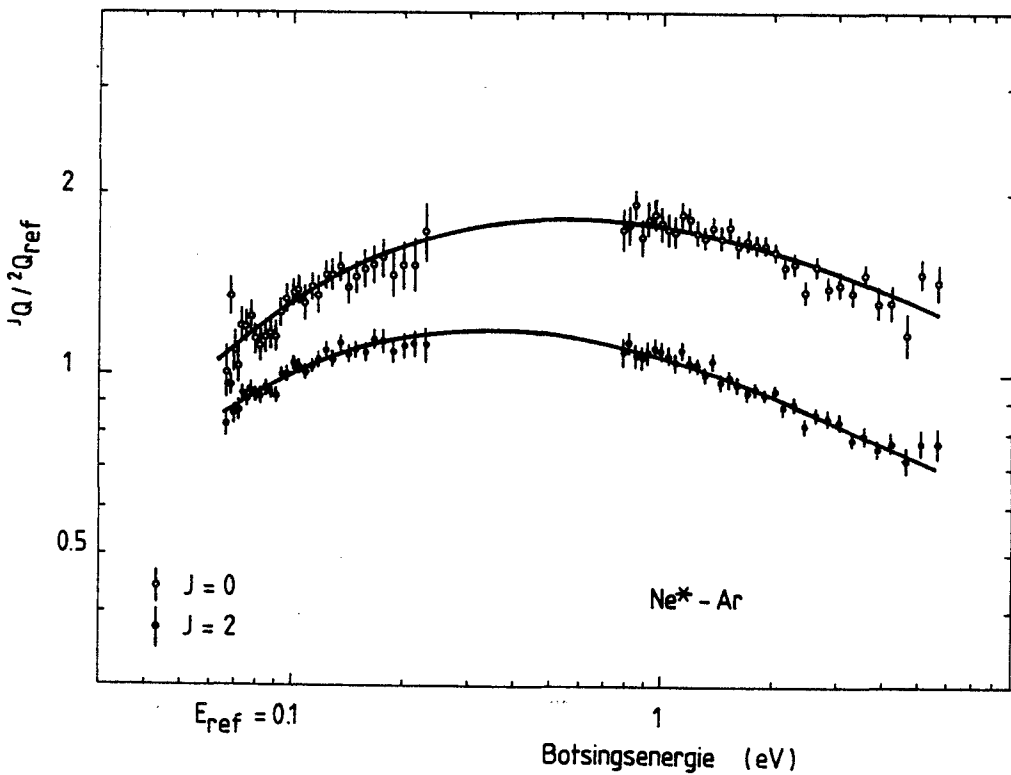
Tabel VI.3. Totale ionisatie cross-secties volgens Yokoyama [YOK 81] en Brom [BRO 78]

De waarden van Brom zijn door Gregor en Siska gecorrigeerd met een factor 1,6. De waarden van Brom zijn voor Ar, N₂ en CO redelijk in overeenstemming met onze metingen.

De experimenten van Yokoyama zijn uitgevoerd bij kamertemperatuur ($T = 293$ K: $E_0 = 23,4$ meV) en zijn daardoor moeilijk met onze resultaten te vergelijken. Voor H₂, N₂, NO, CO en Ar geven onze waarden voor $^2_Q/^0_Q$, bij $E_{ref} = 0,1$ eV, tesamen met de tendens in $^2_Q/^0_Q$, die uit de figuren 6.1.a tot en met 6.9.a spreekt, een goede overeenkomst met de waarden van Yokoyama. Nemen we bijvoorbeeld N₂ dan volgt uit deze experimenten (zie figuur 6.2.a) een waarde van $^2_Q/^0_Q$ van 0,748 (bij 0,1 eV) en een tendens naar 0,9 voor (0,03 eV). Yokoyama vindt 0,966 bij 23,4 meV.



figuur 6.9.a. ${}^2Q/{}^0Q$ voor het systeem $Ne^* - Ar$



figuur 6.9.b. ${}^0Q/{}^2Q_{ref}(0,1 \text{ eV})$ en ${}^2Q/{}^2Q_{ref}(0,1 \text{ eV})$ voor $Ne^* - Ar$

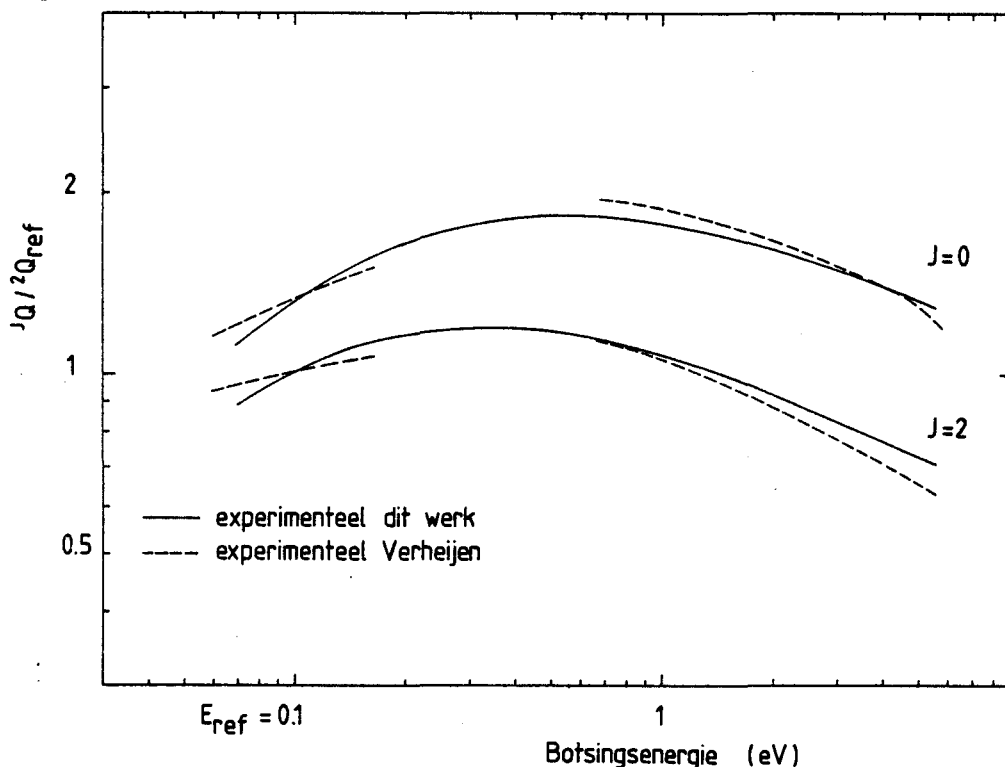
In figuur 6.9 zijn de resultaten voor het systeem $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ getoond. Voor dit systeem zijn door Verheijen [VER 84] al eerder metingen gedaan in dezelfde experimentele opstelling. Wij hebben deze metingen nog eens overgedaan om te controleren of onze metingen consistent zijn met zijn metingen. Onze metingen aan $\text{Ne}^* - \text{M}$ systemen hebben enige weken geduurd. We hebben voor en na iedere serie metingen voor één $\text{Ne}^* - \text{M}$ systeem, één $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ meting met de plasmabron uitgevoerd om te controleren op drift van de experimentele omstandigheden. De resultaten voor $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ bleken geen drift te vertonen.

Naast de metingen zijn er door Verheijen berekeningen uitgevoerd voor de reële en imaginaire potentiaal voor het systeem $\text{Ne}^* - \text{Ar}$. Hij is daarbij uitgegaan van de potentiaal, die door Gregor en Siska wordt gegeven (zie paragraaf 2.4). Hij vindt de volgende potentiaalparameters.

	J = 0	J = 2	
ϵ^*	5,62	5,62	meV
β_1	3,75	3,75	-
r_m^+	2,04	2,04	Å
β^+	34,4	8,00	-
r_0	1,14	1,14	Å
ϵ_{im}	4,54	20,87	µeV
β_{im}	16,32	9,24	-
r_{im}	2,6	2,1	Å

Tabel VI.4. Potentiaalparameters voor $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ [VER 84c]
de overige parameters zijn volgens Gregor en Siska
(zie tabel II.1)

In figuur 6.10 zijn onze experimentele resultaten vergeleken met de resultaten uit de berekeningen en experimenten van Verheijen. Het meest opvallende verschil tussen de resultaten van Verheijen en onze resultaten is het verschil in helling in het thermische energiegebied. Na bestudering van de door Verheijen gebruikte computerprogrammatuur is het zeer waarschijnlijk dat de factor g/v_1 van vergelijking 4.13 niet in de berekeningen is meegenomen. Hierdoor valt met name in het thermische energiegebied de cross-sectie te hoog uit. Toch is het mogelijk zijn resultaten met onze resultaten te vergelijken, door de quotiënten ${}^2Q/{}^0Q$ te vergelijken. In dit quotiënt vlat de factor g/v_1 weg. Verheijen vindt als resultaat voor ${}^2Q/{}^0Q = 0,755$. Deze experimenten geven voor ${}^2Q/{}^0Q = 0,765$. In hoofdstuk 4 is al opgemerkt dat de waarden voor f_λ invloed hebben op de cross-secties 2Q en 0Q en dat de waarden voor de verschillende f_λ uiteenlopen. Uit appendix L blijkt dat de waarde van Verheijen, wanneer hij met de f_λ van Kandela gerekend had, $5,4 \cdot 10^{-3}$ lager uit zou vallen. Indien de door ons berekende waarde met de NBS-waarde voor f_λ was uitgerekend, dan zou ons quotiënt $4,53 \cdot 10^{-2}$ lager uit zijn gevallen. In het eerste geval stemt de waarde van Verheijen niet overeen met onze waarde, in het tweede geval is er - binnen de correctie - wel overeenstemming.

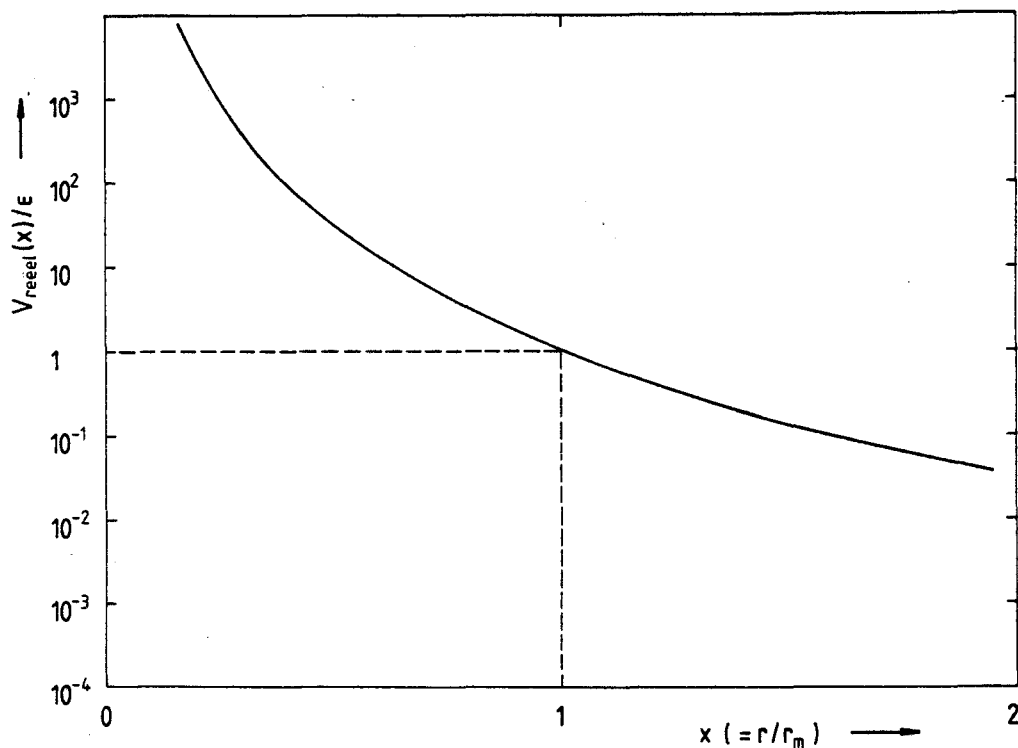


figuur 6.10. Experimentele resultaten van $Ne^* - Ar$ vergeleken met resultaten van Verheijen [VER 84]

6.3. Bepaling van de imaginaire potentiaal voor $\text{Ne}^* - \text{H}_2$

In de theorie van hoofdstuk 2 is aangegeven hoe met behulp van de reële potentiaal $V_o(r)$ en een imaginaire potentiaal $V_{im}(r)$, de totale ionisatie cross-sectie $Q(E)$ berekend wordt. We kunnen daarentegen ook uit de gemeten totale ionisatie cross-sectie $Q(E)$ een imaginaire potentiaal $\Gamma(r)$ berekenen voor $J=0$ en $J=2$. Voor de reële potentiaal wordt een door Botschwina e.a. berekende $\text{Na} - \text{H}_2$ potentiaal gebruikt [BOT 81], omdat voor $\text{Ne}^* - \text{H}_2$ geen potentialen bekend zijn. We hebben voor $\text{Na} - \text{H}_2$ gekozen op grond van de volgende overweging. Na bestaat uit een core van 10 electronen met daaromheen één valentie-electron. Ne^* heeft een core van 9 electronen met daaromheen ook één electron. Ne^* lijkt op grote afstand dus erg veel op Na. In figuur 6.11 is de $\text{Na} - \text{H}_2$ potentiaal getekend. De berekende potentiaalcurve van Botschwina is gefit aan de analytische uitdrukking:

$$V_o(r) = a \cdot r^b \quad (6.3)$$



figuur 6.11. De reële potentiaal voor $\text{Ne}^* - \text{H}_2$, volgens Botschwina

met als resultaat:
$$V_0(r) = 5,83 \text{ [eV]} \cdot \left(\frac{r}{r_m}\right)^{-4,917} \quad (6.4)$$

waarin r = de afstand tussen Na en H_2 in Å

De variabelen r_m en ϵ zijn schalingsparameters. Deze hebben in dit geval geen betekenis omdat we hier met een zuiver repulsieve potentiaal te maken hebben. In onze berekeningen wordt aan r_m de eis gesteld dat voor $r > r_m$ geldt $\frac{\partial V_0(r)}{\partial r} \approx 0$. Voor H_2 is dit het geval voor $r_m = 5 \text{ Å}$.

We hebben nu een reële potentiaal, die de baan van de deeltjes tijdens de botsing beschrijft. De afstand van dichtste nadering r_c en de snelheid tijdens de botsing worden door de reële potentiaal bepaald. De imaginaire potentiaal $\Gamma(r)$ geeft in feite de ionisatiekans wanneer Ne^* en H_2 op een afstand r van elkaar verwijderd zijn.

De reële potentiaal is puur repulsief. Op grond van deze vorm kunnen we - bij een normaal verloop van $\Gamma(r)$ - een voorspelling doen voor de vorm van de cross-sectie. Wanneer de botsingsenergie van laag ($\approx 0,03 \text{ eV}$) naar hoog ($\approx 8 \text{ eV}$) laten toenemen, dan zal er in het begin een sterke toename van de indringdiepte r_c in de potentiaal zijn. Dit gaat door tot de botsingsenergie $E_0 \approx \epsilon = 5,83 \text{ meV}$: de indringdiepte is dan $r_c \approx r_m = 5 \text{ Å}$. Door de sterke toename van de indringdiepte zal de cross-sectie snel toenemen omdat:

- de verblijftijd in de invloedssfeer groter is. De botsingsenergie is nauwelijks toegenomen, dus ook de snelheid is nauwelijks toegenomen. De indringdiepte is wel aanmerkelijk toegenomen, waarmee de totale verblijftijd toegenomen is.
- voor grotere indringdiepten neemt - in het algemeen - de ionisatiekans belangrijk toe.

Voor hogere energieën $E_0 > \epsilon$ zal de indringdiepte r_c nauwelijks meer toenemen. Daardoor zal de ionisatiekans niet meer significant toenemen. De interactietijd neemt door de hogere energie - en dus de hogere snelheid - af. Met toenemende energie zal de cross-sectie dus afnemen.

De vorm van de cross-sectie die besloten ligt in de vorm van de reële potentiaal kan beïnvloed worden door de parameters ϵ_{im} , β_{im} en r_{im} van de imaginaire potentiaal $\Gamma(r)$ te variëren. De invloed van de variaties van deze drie parameters op de cross-secties en het resultaat voor het systeem $Ne^* - H_2$ worden in de rest van deze paragraaf besproken.

1. ϵ_{im} variëren. Vergelijking 2.21 geeft de invloed van ϵ_{im} op $Q(E_0)$:

$$Q(E_0) = \frac{\pi}{k^2} \cdot \sum_{\ell} (2\ell+1) \cdot \{1 - \exp(-4 \cdot \zeta_{\ell})\} \quad (2.21)$$

$$\zeta_{\ell} = \sqrt{\left(\frac{\mu}{2}\right)} \cdot \frac{1}{\hbar} \int_{r_c}^{\infty} \frac{\Gamma(r) \cdot dr}{\left(E_0 - V_0(r) - \frac{\hbar^2 \cdot (\ell + \frac{1}{2})^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}\right)} \quad (2.22)$$

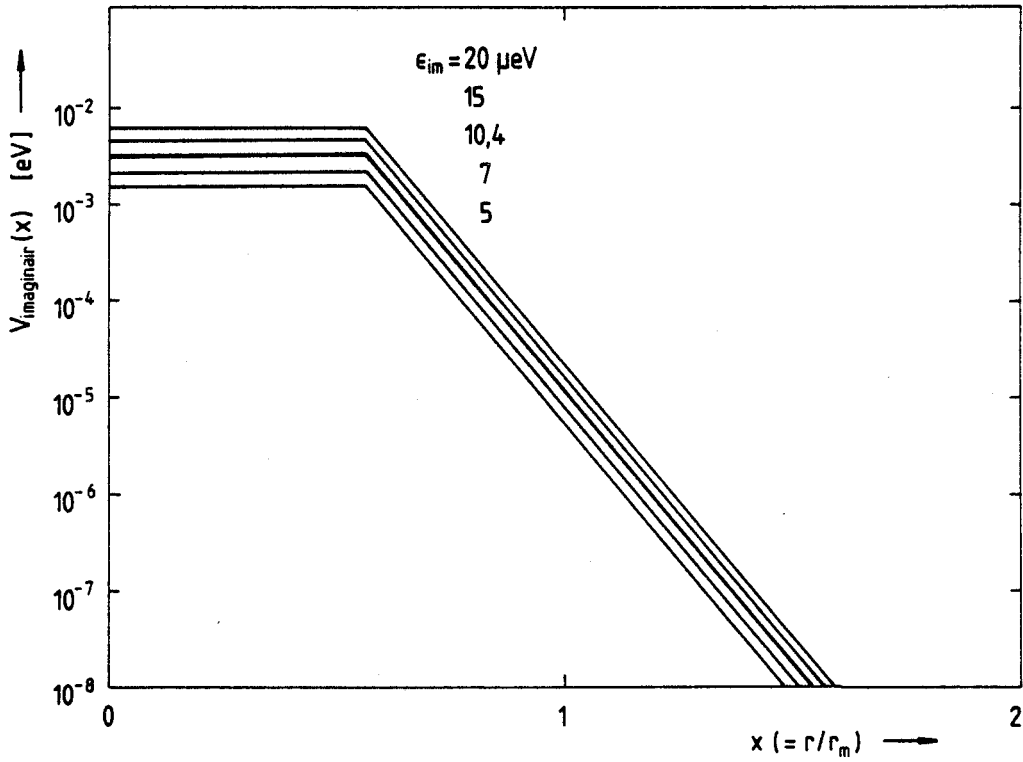
$$\Gamma(r) = \epsilon_{im} \cdot \exp\left[-\beta_{im} \cdot \left(\frac{r}{r_m} - 1\right)\right] \quad \text{voor } r > r_{im} \quad (2.26)$$

$$= \epsilon_{im} \cdot \exp\left[-\beta_{im} \cdot \left(\frac{r_{im}}{r_m} - 1\right)\right] \quad \text{voor } r < r_{im}$$

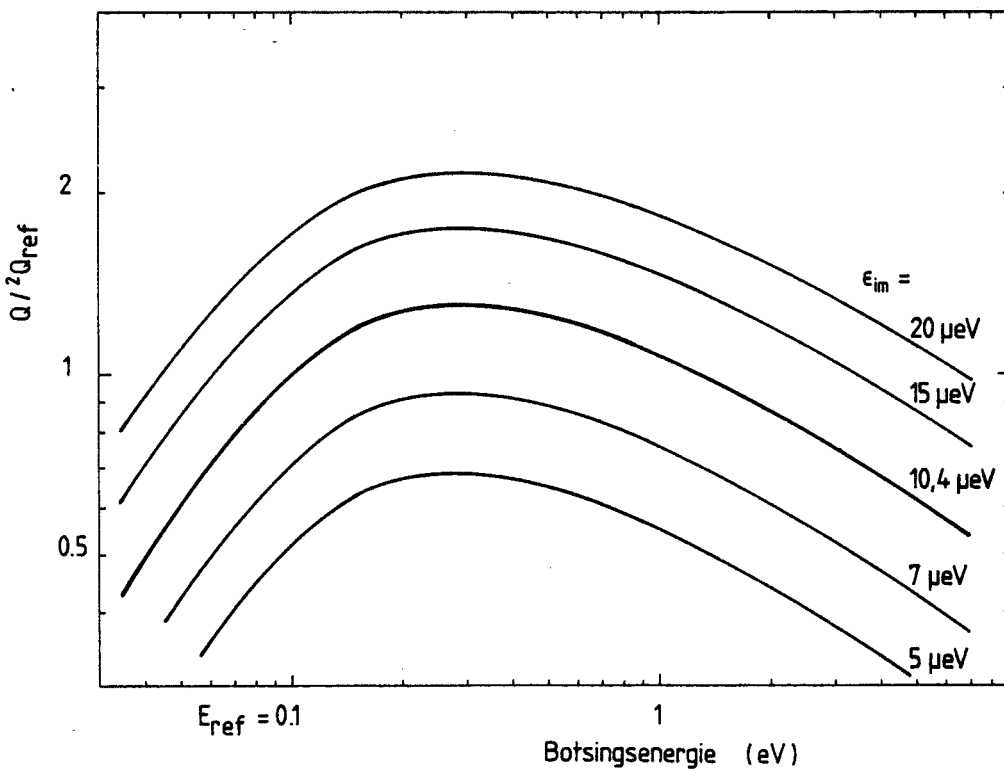
Een verandering van ϵ_{im} geeft een evenredige verandering in $\Gamma(r)$, onafhankelijk van r . De variatie in ϵ_{im} werkt in dezelfde mate door in ζ_{ℓ} van vergelijking 2.27, omdat ϵ_{im} buiten de integraal gehaald kan worden.

Voor kleine veranderingen in ζ_{ℓ} verandert de cross-sectie $Q(E_0)$ evenredig met ζ_{ℓ} en dus evenredig met ϵ_{im} . In figuur 6.12 is de cross-sectie voor een aantal waarden voor ϵ_{im} getekend. De absolute waarden voor de diverse cross-secties zijn geschaald op de waarde voor de cross-sectie voor $E_0 = 0,1$ eV met $\epsilon_{im} = 10,4$ μ eV.

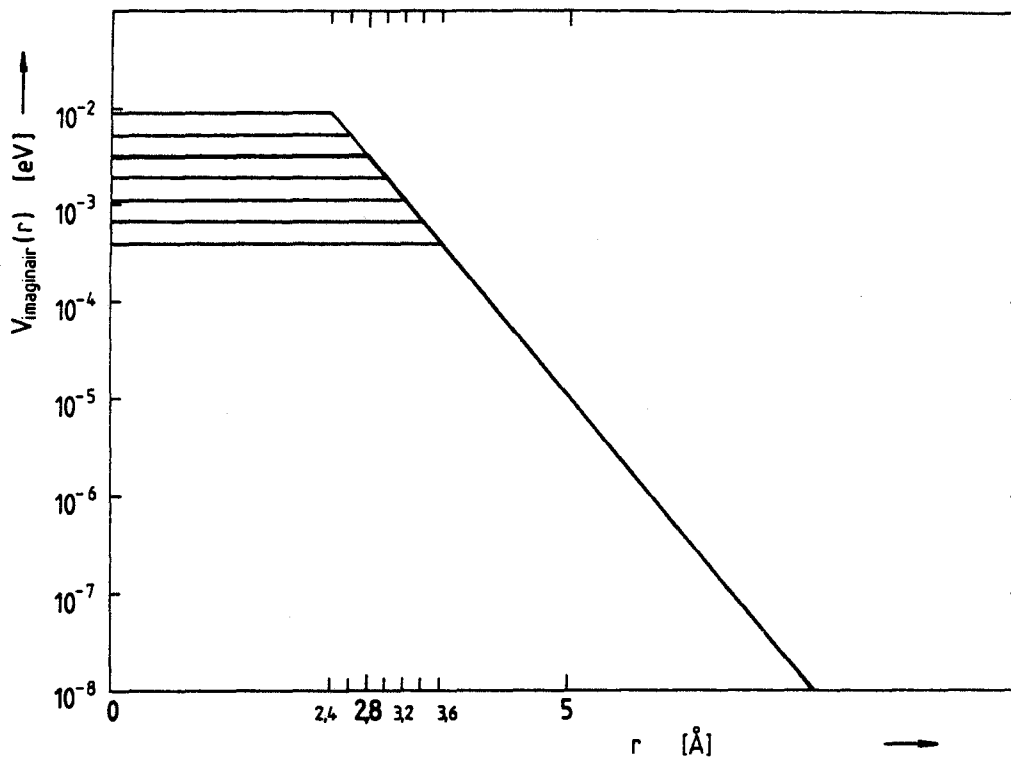
2. r_{im} variëren. De imaginaire potentiaal $\Gamma(r)$ krijgt voor $r < r_{im}$ een constante waarde (zie 2.26). Lage botsingsenergieën gaan gepaard met grote r_c 's. De cross sectie zal -vanaf een energie waarbij de indringdiepte $r_c < r_{im}$ -minder snel toenemen, omdat de ionisatiekans voor $r < r_{im}$ niet meer toeneemt. De totale ionisatiekans neemt dan voor $r < r_{im}$ af omdat de interactietijd afneemt. Het resultaat van berekeningen waarbij r_{im} gevarieerd is, wordt getoond in figuur 6.13. (n.b. dit is tevens een manier om de indringdiepte r_c als functie van de energie E_0 te scannen. De invloed van de constante $\Gamma(r)$ wordt pas merkbaar voor energieën waarvoor de indringdiepte $r_c < r_{im}$). De absolute waarden voor de diverse cross-secties zijn geschaald op de waarde voor de cross-sectie voor $E_0 = 0,1$ eV met $r_{im} = 2,8$ Å.



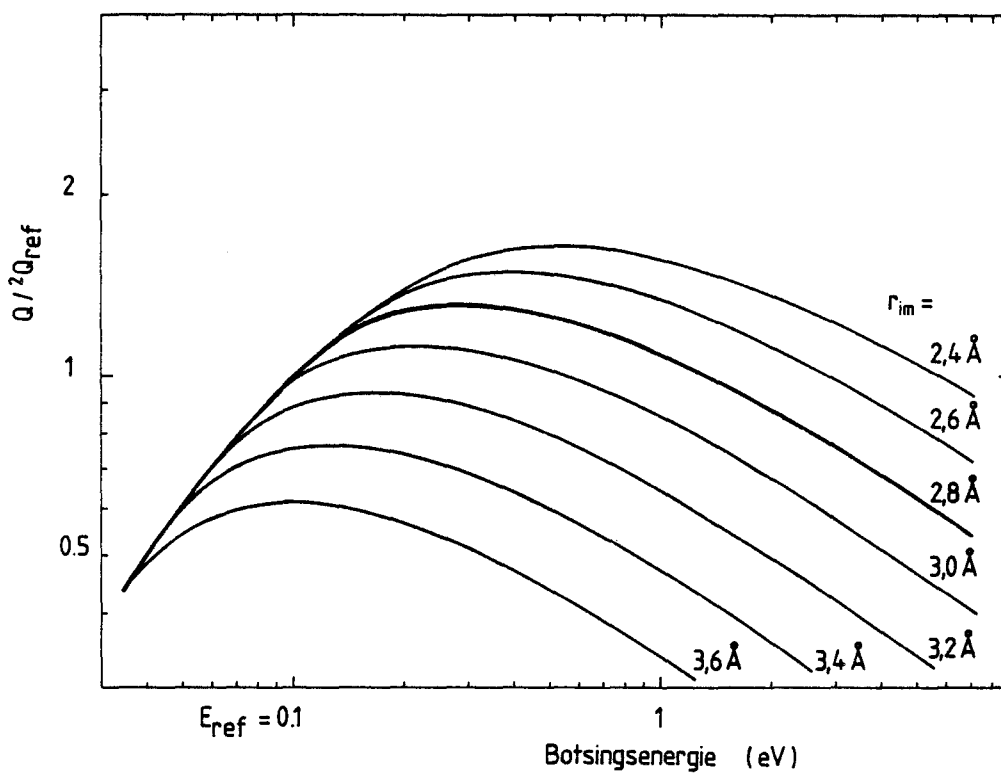
figuur 6.12.a. Imaginaire potentialen voor verschillende waarden van ϵ_{im}



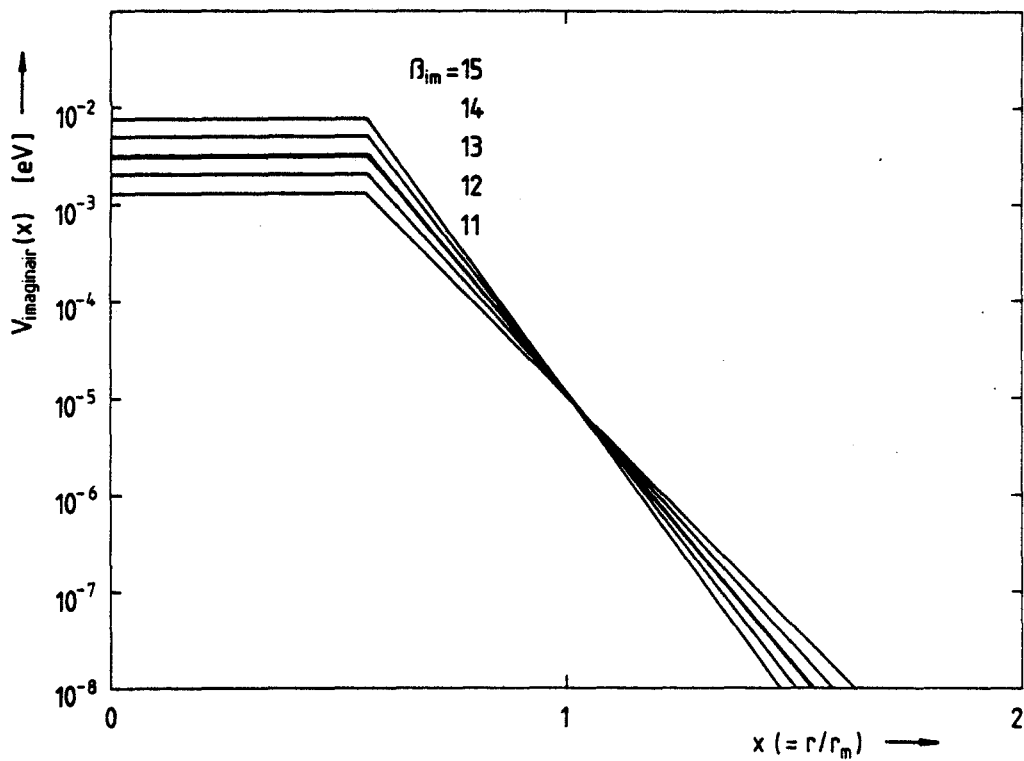
figuur 6.12.b. Totale ionisatie cross-sectie voor verschillende waarden van ϵ_{im}



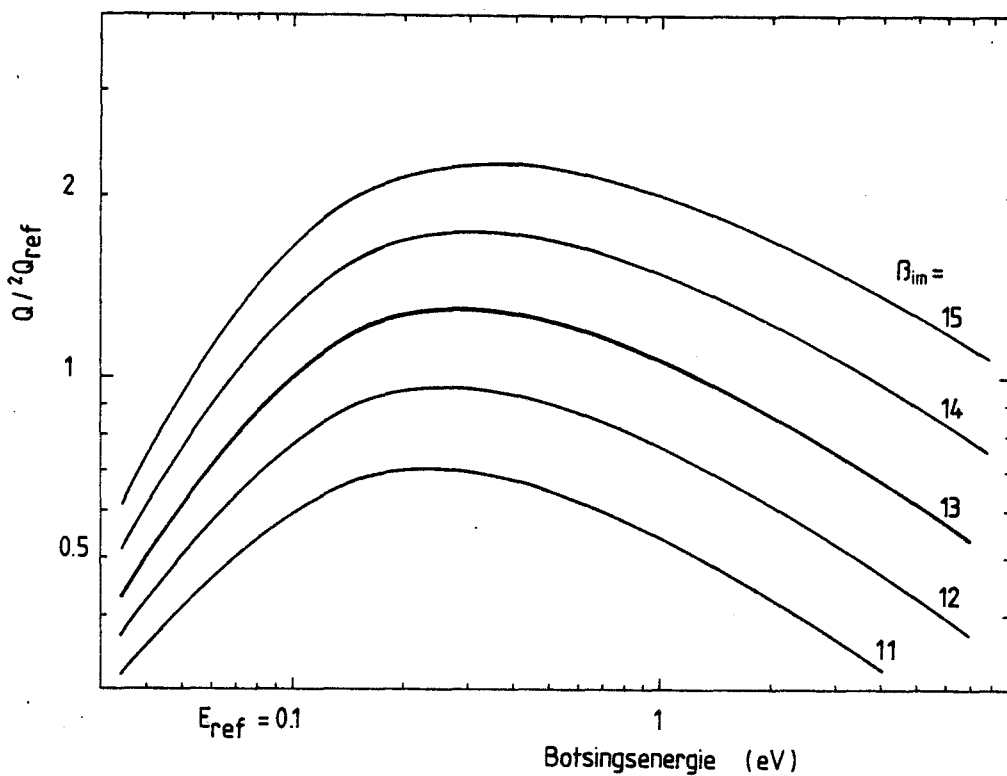
figuur 6.13.a. Imaginaire potentialen voor verschillende waarden van r_{im}



figuur 6.13.b. Totale ionisatie cross-sectie voor verschillende waarden van r_{im}



figuur 6.14.a. Imaginaire potentialen voor verschillende waarden van β_{im}



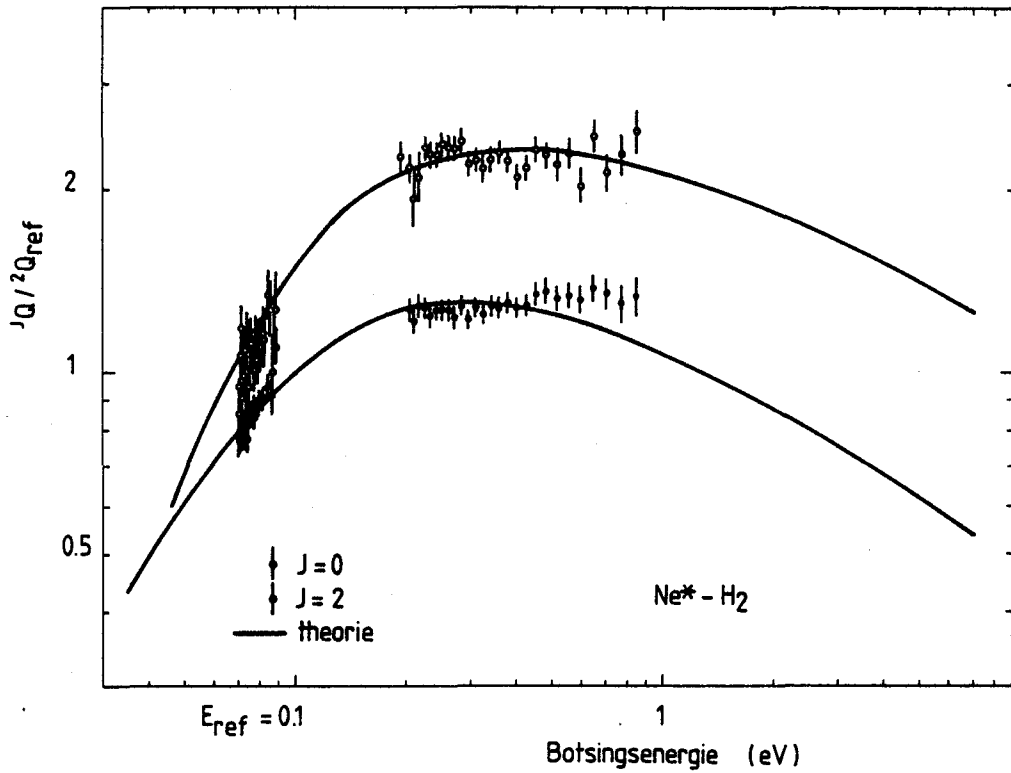
figuur 6.14.b. Totale ionisatie cross-sectie voor verschillende waarden van β_{im}

3. β_{im} variëren. $\Gamma(r)$ heeft r_m als "draaipunt", zoals blijkt uit figuur 6.14 en vergelijking 2.25:

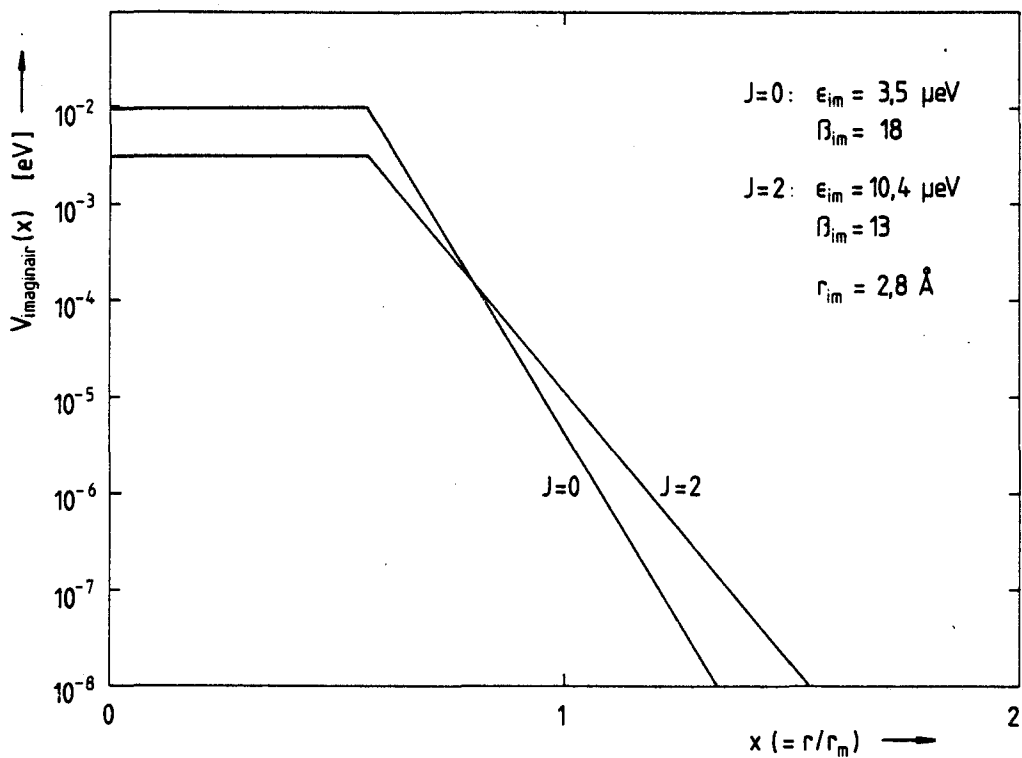
$$V_{im}(r) = \epsilon_{im} \cdot \exp\left[-\beta_{im} \cdot \left(\frac{r}{r_m} - 1\right)\right] \quad \text{voor } r > r_{im} \quad (2.25)$$

De parameter β_{im} toe laten nemen betekent de steilheid van $\Gamma(r)$ vergroten en tevens $\Gamma(r_m)$ constant. Dit heeft voor grotere $r_c > r_m$ (dus voor lagere energieën) een verlaging van de cross-sectie tot gevolg. Voor kleinere $r_c < r_m$ (dus voor hogere energieën) betekent dit verhoging van de cross-sectie. Parameter β_{im} laten toenemen, geeft een cross-sectie die voor lagere energieën sneller toeneemt en bij hogere energieën minder snel afneemt. Daarnaast heeft toename van β_{im} ook nog een toename van de cross-sectie tot gevolg. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de indringdieptes $r_c < r_m$ het meest aan de cross-sectie bijdragen. De resultaten van de berekeningen zijn getekend in figuur 6.15.

Met behulp van de drie parameters ϵ_{im} , β_{im} en r_{im} kunnen we de vorm en absolute waarde van de cross-sectie variëren. We hebben berekeningen uitgevoerd - waarin we ϵ_{im} , β_{im} en r_{im} zodanig gevarieerd hebben - dat de berekende cross-secties zo goed mogelijk overeenstemmen met de gemeten cross-secties van figuur 6.1. Het resultaat van de berekende cross-secties en de imaginaire potentialen zijn getekend in figuur 6.18. De resultaten voor ϵ_{im} , β_{im} en r_{im} staan vermeld in tabel VI.3.



figuur 6.18.a. Theoretisch berekende en experimentele cross-sections voor $\text{Ne}^* - \text{H}_2$



figuur 6.18.b. Imaginaire potentiaal $\Gamma(r)$ voor $\text{Ne}^* - \text{H}_2$

	Ne* (J=0) - H ₂	Ne* (J=2) - H ₂	
Q(0,1 eV)	11,78	7,66	Å ²
ε _{im}	3,50	10,4	μeV
β _{im}	18	13	-
r _{im}	2,80	2,80	Å

Tabel VI.4. Cross-secties en parameterwaarden van $\Gamma(r)$ voor $\text{Ne}^* - \text{H}_2$

6.4. Invloed van "kink" in reële potentiaal op de cross-sectie

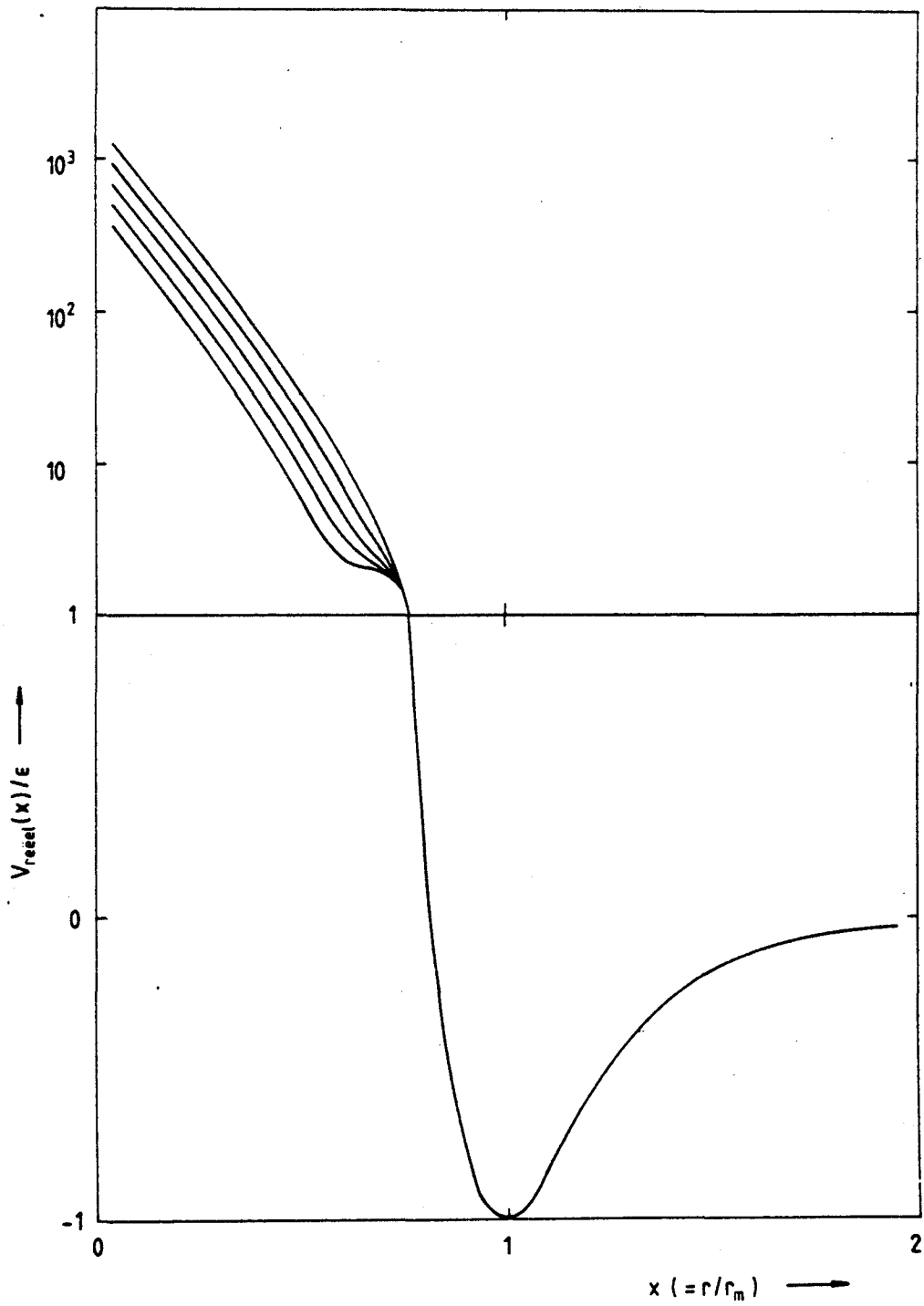
De resultaten voor $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ in paragraaf 2.4 komen qua vorm van de cross-sectie niet goed overeen met de cross-secties zoals ze in onze experimenten en door Verheijen gemeten zijn. In de berekende cross-sectie volgens de IAMMSV-potentiaal van Gregor en Siska (zie par. 2.4) is een maximum aanwezig, maar dit maximum is niet zo duidelijk als in onze metingen voor Ar, CO, N₂ en CH₄ wordt waargenomen (zie figuren 6.9, 6.2, 6.5 en 6.8). Verheijen [VER 84c] gebruikt voor zijn berekeningen aan $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ een IAMMSV-potentiaal, die zodanig gemodificeerd is, dat er wél een duidelijk maximum in de cross-sectie ontstaat. Voor de analyses van dit maximum maken we gebruik van een MMSV-potentiaal, waarin we via een kunstgreep een kink aanbrengen volgens:

$$V_0(r) = \text{MMSV}(r) \quad r > r_{\text{rechts}} \quad (6.5)$$

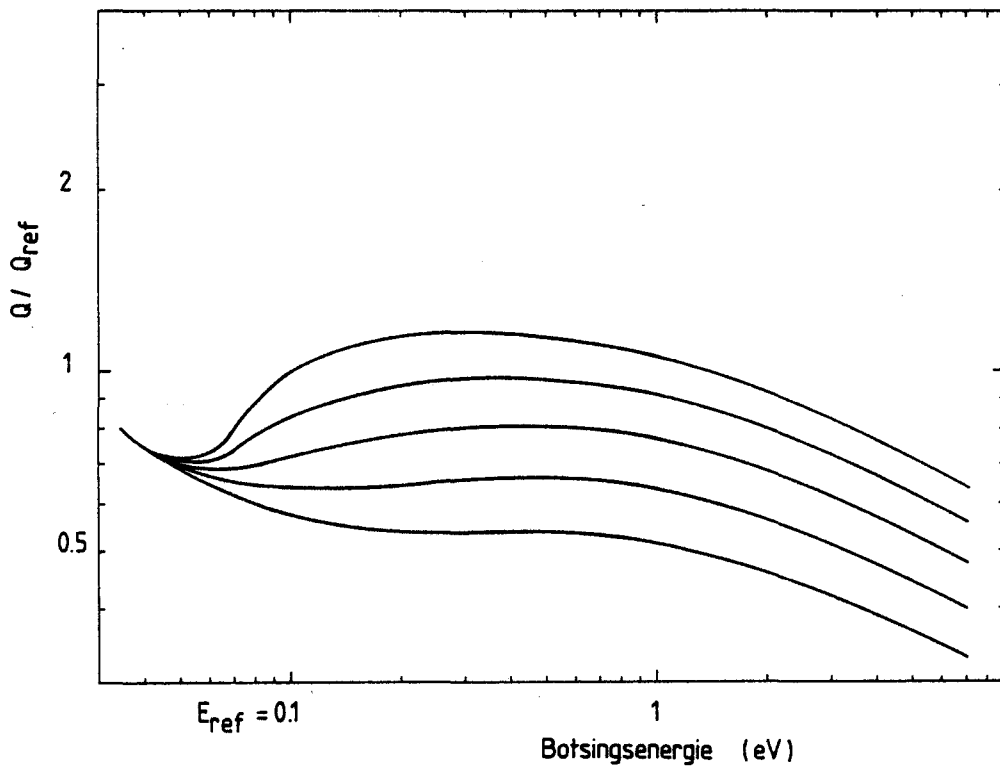
$$= \text{cubic spline polynoom} \quad r_{\text{links}} < r < r_{\text{rechts}}$$

$$= \text{MMSV}(r + \delta r) \quad r < r_{\text{links}}$$

MMSV potentialen met een kink zijn getekend in figuur 6.19.



figuur 6.19.a. MMSV-potentialen met kink
 $\epsilon = 30 \text{ meV}$, $r_m = 5 \text{ \AA}$



figuur 6.19.b. Totale ionisatie cross-sections voor de potentialen van figuur 6.19.a en vergelijking 6.7

Voor deze potentialen definiëren we de volgende hulpvariabelen:

$$E_{\text{hoog}} = \text{MMSV}(r_{\text{links}}) = 300 \text{ meV} \quad (6.6)$$

$$E_{\text{laag}} = \text{MMSV}(r_{\text{rechts}}) = 30 \text{ meV}$$

$$\delta r = n \cdot 0,04 \text{ \AA} \quad \text{met } n = 0, 1, 2, 3, 4$$

De gebruikte imaginaire potentiaal $V_{\text{im}}(r)$ volgens Verheijen [VER 84c] wordt gegeven door:

$$V_{\text{im}}(r) = 20,87 \text{ [\mu eV]} \cdot \exp\left[-9,24 \cdot \left(\frac{r}{r_m} - 1\right)\right] \quad (6.7)$$

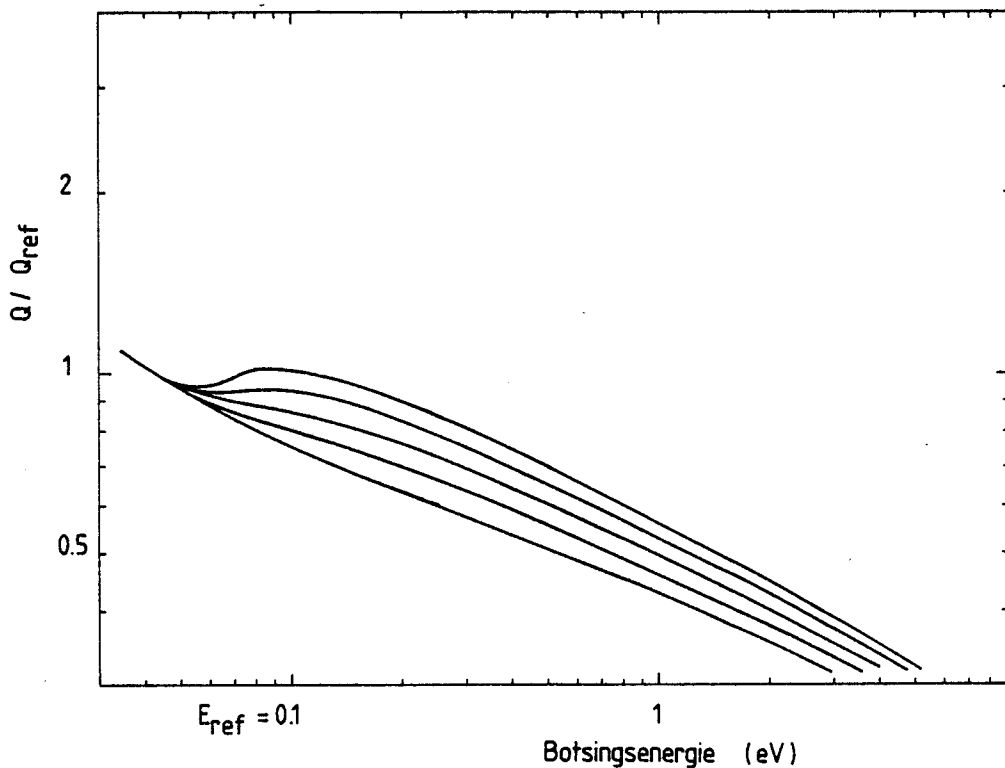
waarin $r_{\text{im}} = r_{\text{links}}$

Deze potentialen resulteren in de cross-secties van figuur 6.19.b. De eerste conclusie die we kunnen trekken is dat de cross-sectie een gepro-
 nonceerder maximum gaat vertonen, naarmate de kink in de potentiaal
 scherper is (δr groter). Dit is heel begrijpelijk, zoals de volgende
 overwegingen duidelijk zullen maken. Voor botsingsenergieën E_0 waarvoor
 $E_{\text{laag}} < E_0 < E_{\text{hoog}}$ is er een plotselinge afname van r_c , waardoor de
 ionisatiekans belangrijk toeneemt terwijl de interactietijd ook toe-
 neemt. Deze twee factoren resulteren in een toename van de cross-sectie.
 Deze toename is groter naarmate de potentiaal verder inspringt. De in-
 vloed van de kink is pas merkbaar voor botsingsenergieën $E_0 > E_{\text{laag}}$.

We hebben nu twee factoren die tot een maximum in de cross-sectie
 kunnen leiden. We kunnen de invloed van de langere interactietijd door
 een kleinere r_c onderzoeken door de cross-sectie te berekenen voor de
 volgende imaginaire potentiaal:

$$V_{\text{im}}(r) = 20,87 [\mu\text{eV}] \cdot \exp\left[-9,24 \cdot \left(\frac{r}{r_m} - 1\right)\right] \quad (6.8)$$

waarin $r_{\text{im}} = 3,825 \text{ \AA} = r_{\text{rechts}}$



figuur 6.20. Totale ionisatie cross-secties berekend met de
 potentialen van figuur 6.19.a en vgl. 6.8

De reële potentiaal is weer volgens figuur 6.19.a. De imaginaire potentiaal krijgt nu precies daar een constante waarde, waar de reële potentiaal een knik vertoont. In de berekende cross-secties zien we voor $E_0 > E_{\text{laag}}$ een toename. Deze toename kan alleen het gevolg zijn van een langere interactietijd, aangezien de ionisatiekans voor $r_c < r_{\text{im}}$ een constante waarde heeft.

Uit deze analyses kunnen we nu concluderen dat Ar, CO, N₂ en CH₄ verder in het Ne* doordringen, waardoor deze molekulen/atomen Ne* als het ion Ne⁺ zien, resulterend in een maximum in de cross-sectie. De molekulen CO₂, N₂O, O₂ en NO naderen het Ne* niet zo dicht, en de interactie verloopt via een MMSV-potentiaal.

6.5. Invloed van de elektronenconfiguratie op de cross-sectie

De analyse van paragraaf 6.4 is verricht op historische gronden. In het verleden is door Gregor en Siska [GRE 81], Verheijen [VER 84c] en Kroon [KRO 85] de toename van de cross-sectie bij toenemende botsingsenergie toegeschreven aan het ion-karakter van Ne* op kleine afstanden van de kern. In deze paragraaf zullen we nagaan of de vorm van de cross-sectie voor de systemen Ne* - N₂, O₂, H₂, NO, CO, N₂O, CO₂ en CH₄ een gevolg kan zijn van de elektronenconfiguratie van de molekulen.

In tabel III.4 staan de elektronenconfiguraties van de molekulen vermeld. We kunnen op grond van deze configuratie twee categorieën onderscheiden:

1. molekulen die bij ionisatie een electron uit een σ -orbital verliezen.

Deze categorie bestaat uit N₂, H₂, CO en CH₄.

2. molekulen die bij ionisatie een electron uit een π -orbital verliezen.

Tot deze categorie behoren O₂, NO en CO₂.

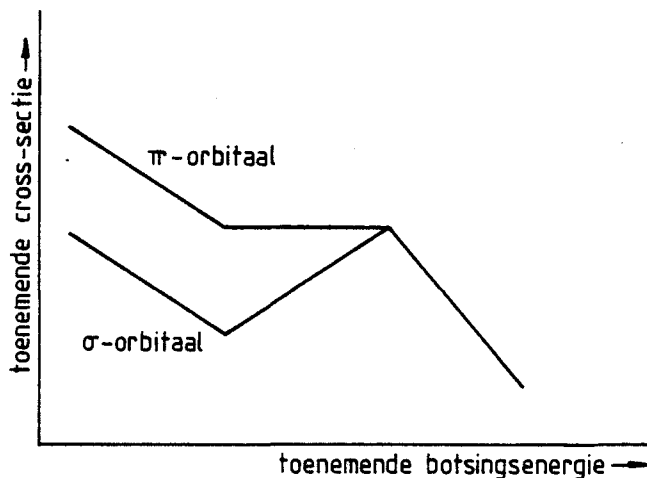
Deze indeling in twee categorieën komt precies overeen met de indeling zoals die gemaakt is in tabel VI.2. In tabel VI.2 maken we onderscheid tussen systemen met een constante cross-sectie voor lage energieën en systemen met een lokaal maximum in de cross-sectie. De volgende beschouwing zal duidelijk maken dat er een verband is tussen de indeling van de tabellen III.4 en VI.2.

Op grond van de vergelijkingen 2.21 en 2.22 kunnen we de algemene vorm van de cross-sectie Q als functie van de botsingsenergie E_0 bepalen.

$$Q(E_0) = \frac{\pi}{k^2} \cdot \sum_{\ell} (2\ell + 1) \cdot \{1 - \exp(-\zeta_{\ell})\} \quad (2.21)$$

$$\zeta_{\ell} = \sqrt{\left(\frac{\mu}{2}\right)} \cdot \frac{1}{\hbar} \cdot \int_{r_c}^{\infty} \frac{\Gamma(r)}{v_{\ell}(r)} \cdot dr \quad (2.22)$$

De snelheid $v_{\ell}(r)$ neemt toe met toenemende botsingsenergie en geeft aanleiding tot een afnemende cross-sectie bij toenemende botsingsenergie. De ionisatiekans $\Gamma(r)$ neemt toe bij toenemende botsingsenergie. We hebben dus enerzijds een afname van de cross-sectie door een hogere snelheid $v_{\ell}(r)$ (kortere interactietijd). Anderzijds is er een toename van de cross-sectie door een toenemende $\Gamma(r)$ voor kleinere indringdieptes.



figuur 6.21. Vorm van de cross-sectie voor de verwijdering van een electron uit een π - en een σ -orbitaal

Voor lage en hoge botsingsenergieën is de invloed van $v_{\ell}(r)$ groter dan de invloed van $\Gamma(r)$. Voor het tussenliggende energiegebied compenseren beide toenames elkaar. Zoals al eerder gezegd bevindt het te verwijderen electron zich in een meer naar buiten gelegen π -orbitaal bij de molekulen O_2 , NO en CO_2 . $\Gamma(r)$ zal toenemen met de toename in overlap van de golf functies van het "gat" van Ne^* en de golf functies van de electronen

van een van de molekulen. Deze toename is zoals vermeld in paragraaf 2.2 venredig met $\exp[-\beta \cdot r]$.

Bij de molekulen O_2 , NO en CO_2 verwachten we een vorm zoals geschets in figuur 6.21.

Bij de molekulen N_2 , H_2 , CO en CH_4 moet voor ionisatie een electron uit een meer naar binnen gelegen σ -orbital verwijderd worden. Bij een σ -orbital is de lading sterk geconcentreerd in een gebied tussen de atomen van het molekuul. De verwachting is dat voor lagere energieën - dus kleiner indringdieptes - er alleen een overlap is van de golffunctie van het "gat" van Ne^* en de flanken - met een lage waarschijnlijkheid voor de aanwezigheid van een electron - van het σ -orbital van het molekuul, waardoor er een kleine ionisatiekans voor het molekuul is.

Vanaf een bepaalde energie is de overlap met het binnengebied - met een hoge waarschijnlijkheid voor de aanwezigheid van een electron - van de σ -orbital wèl mogelijk, waardoor er een grotere ionisatiekans voor het molekuul is. We zouden de imaginaire potentiaal $\Gamma(r)$ een aangepaste vorm moeten geven zoals geschetst in figuur 6.22. In dit model is er eerst een langzaam toenemende ionisatiekans vanwege de overlap met de flank van de golffunctie, die aangegeven wordt door de zwakke helling. Voor grotere indringdieptes is er de overlap met het centrale deel van de golffunctie met hoge electrodichtheid, resulterend in een snellere toename van de ionisatiekans en dus resulterend in een steilere helling. In figuur 6.21 is de vorm van de cross-sectie voor deze imaginaire potentiaal geschetst.

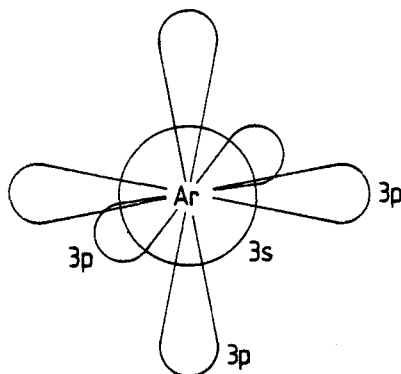


figuur 6.22. Imaginaire potentiaal voor de verwijdering van een electron uit een σ -orbital

Voor lage botsingsenergieën is de cross-sectie van de σ -orbital kleiner dan voor de π -orbital. Vanaf een zekere energie is de σ -orbital ook goed bereikbaar en de toename van $\Gamma(r)$ gaat de toename van $v_\ell(r)$ overheersen. Voor hogere energieën gaat de toename van $v_\ell(r)$ overheersen ($\Gamma(r)$ raakt in verzadiging) waardoor de cross-sectie weer afneemt.

Mathematisch gezien hebben de invoering van de kink in de reële potentiaal en de knik in de imaginaire potentiaal eenzelfde invloed op de cross-sectie: een lokaal maximum in de cross-sectie. De kink in de reële potentiaal veroorzaakt een vrij plotselinge afname van r_c , waardoor de ionisatiekans vrij plotseling toeneemt. De knik beïnvloedt de ionisatiekans dus indirect. In het model met een knik in de imaginaire potentiaal wordt de cross-sectie direct beïnvloed.

Wanneer we aannemen dat het maximum in de cross-sectie voor $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ niet veroorzaakt wordt door de kink in de reële potentiaal maar door een knik in de imaginaire potentiaal, dan geldt dat het maximum niet toegeschreven moet worden aan het ion-karakter van Ne^* op korte afstand, maar aan de elektronenconfiguratie van Ar.



figuur 6.23. Valentie-electronorbitalen van Ar

In figuur 6.23 zijn de valentie-electronorbitalen van Ar geschetst. We zien zes uitstekende 3p-orbitalen en een meer naar binnen gelegen bolsymmetrische 3s-orbital. Bij lage botsingsenergieën zou er alleen een 3p-electron verwijderd kunnen worden. Bij hogere botsingsenergieën zou er in plaats van een 3p-electron ook een 3s-electron kunnen verdwijnen. De ionisatiekans zou door twee factoren toenemen. Ten eerste is de overlap groter door een dichtere nadering. Ten tweede is er een extra toename

van overlap van golffuncties door de extra overlap met de 3s-orbital. Deze twee factoren resulteren in een sterkere toename van $\Gamma(r)$ en een toename in de cross-sectie (in overeenstemming met de resultaten). Wanneer we echter een 3s-electron verwijderen houden we $(Ar^+)^*$ over. De excitatie-energie van Ar^+ naar de eerste aangeslagen toestand is 10 eV, en is dus in onze experimenten niet bereikbaar (zie paragraaf 3.3). Derhalve moeten we concluderen dat het maximum in de cross-sectie het gevolg is van het ion-karakter van Ne^* op korte afstande van de kern.

Voor de hier onderzocht Ne^* - molekuul systemen lijkt het aannemelijk de vorm van de cross-sectie toe te schrijven aan de σ - of π -orbitaal waarin het te verwijderen electron zich bevindt.

In paragraaf 3.4 is vermeld dat voor N_2O (nog) geen electronenconfiguraties bekend zijn. Op grond van de vorm van de cross-sectie (zie figuur 6.6) lijkt de verwachting gerechtvaardigd dat het laatsgepulde orbital - waaruit bij ionisatie een electron verwijderd wordt - een π_x of π_y -orbitaal is. Daarnaast zagen we in tabel III.4 dat voor CH_4 en CO_2 geen ionisatie-orbital bekend is. Op grond van de vorm van de cross-secties verwachten we voor CO_2 een π -orbital en voor CH_4 een σ -orbital. Dit is geheel in overeenstemming met de tendens in tabel III.4, dat het electron altijd uit het laatste orbital verwijderd wordt.

HOOFDSTUK 7

Slotopmerkingen

De analyses van hoofdstuk 6 kunnen geen uitsluitel geven of de vorm van de cross-sectie een gevolg is van het ion karakter van Ne^* of van de electronorbitalen van de molekulen. Uit elastische terugstrooing - gemeten als functie van de energie - kan, tesamen met de resultaten uit de hier beschreven experimenten, de repulsieve tak van de reële potentiaal nauwkeuriger bepaald worden. Hiermee zou een eventuele "kink" in de potentiaal aangetoond moeten kunnen worden.

Deze experimenten geven via de vorm van de totale cross-sectie voor ionisatie informatie over het orbital waaruit bij ionisatie een electron verwijderd wordt. De vertakkingsverhoudingen voor ionisatie naar geëxciteerde molekuuliontoestanden kan gemeten worden in Kist II. De metingen aan aangeslagen molekuul-ionen kan meer informatie geven over de rol van electronorbitalen bij Penning-en associatieve ionisatie. Bij ionisatie van een grondtoestand molekuul wordt namelijk een ander electron verwijderd dan bij geëxciteerde ionisatie van een molekuul.

Een andere manier om meer te weten te komen over electronorbitalen is het meten van cross-sectie als functie van de oriëntatie van het molekuul ten opzichte van het metastabiel. Het molekuul wordt georiënteerd door het in één bepaalde oriëntatierichting te laten adsorberen op een geschikt oppervlak. De metastabielen worden geselecteerd door instralen van laserlicht.

Een ander richtpunt van onderzoek is de electronspectroscopie, waarmee de energie van het vrijkomende electron gemeten kan worden. Hiermee is het mogelijk de wisselwerkingspotentiaal $V_+(r)$ van het systeem $\text{Ne} - \text{M}^+$ te bepalen.

Daarnaast is het interessant de reactieproducten na de botsing te bekijken, en dan liefst als functie van de energie. In de hier beschreven experimenten worden namelijk alle ionisatieprocessen integraal gemeten. Voor een goed begrip van deze processen is het noodzakelijk de bijdragen van ieder proces apart te meten.

In de toekomst moeten referentiemetingen niet met het systeem $\text{Ne}^* - \text{Ar}$, maar met het systeem $\text{Ne}^* (J=2) - \text{O}_2$ uitgevoerd worden. Dit systeem heeft de meest constante waarde voor de cross-sectie in het thermische energiegebied en leent zich derhalve zeer goed voor extrapolatie naar lagere waarden voor de botsingsenergie. Dit geeft de mogelijkheid om, door schaling met andere experimenten, absolute waarden voor de cross-sectie te berekenen.

Voor het systeem $\text{Ne}^* - \text{H}_2$ hebben we de potentiaal voor $\text{Na} - \text{H}_2$ van Botschwina aangenomen. Deze potentiaal is puur repulsief, en heeft dus geen put, zoals we zouden verwachten. Met $\text{Ne}^* - \text{H}_2$ vergelijkbare systemen zijn $\text{He}^* - \text{Ar}$ en $\text{He}^* - \text{N}_2$, die door Kroon zijn onderzocht [KRO 85]. De experimenteel bepaalde cross-secties voor $\text{He}^* - \text{Ar}$ en $\text{He}^* - \text{N}_2$, die qua vorm veel gelijkenis vertonen met de cross-secties van $\text{Ne}^* - \text{H}_2$, zijn door Kroon geanalyseerd met een potentiaal met put en zonder put. Bij deze analyse bleek de invloed van de put nihil. De invloed van de put is pas merkbaar bij lage botsingsenergieën, die helaas zo laag zijn, dat ze experimenteel niet te verwezelijken zijn.

Geraadpleegde literatuur

- AGU 85 A. Aguilar-Navarro en G.G. Volpi
Velocity Dependence of the Cross Section for Penning and associative Ionization of Argon Atoms by Metastable Neon Atoms
J. Chem. Phys. 82, 773 (1985)
- BEY 71 H.C.W. Beyerinck, N.F. Verster
Absolute Intensities and Perpendicular Temperatures of Supersonic Beams of Polyatomic Gasses
Physica 111C (1981), p. 327-352
- BEY 77 H.C.W. Beyerinck
Molecuulbotsingen
Collegedictaat/intern rapport TH Eindhoven, VDF/NO 77-14
- BOG 85 M.R. van den Bogaard
Theorie en ontwerp van een minibundelopstelling met massaselector
Intern rapport TH Eindhoven, VDF/NO 85-16
- BOL 78 D. Bol
Metingen van totale en kleine hoek differentiële doorsnedes voor elastische verstrooiing van edelgassen
Afstudeerverslag TH Eindhoven, VDF/NO 78-01
- BOT 81 P. Botschwina, W.Meyer, J.V. Hertel, W.Reiland
J. Chem. Phys. 75, 5438 (1981)
- BRO 78 J.M. Brom Jr., J.H. Kolts, D.W. Setser
Chem. Phys. Lett. 55, 44(1978)
- DEY 80 J.H. Deymond e.a.
The Virial Coëfficiënt of Pure Gasses and Mixtures
Oxford, Claredonn Press, 1980

- GIL 65 F.R. Gilmore
Copy and Radiative Transfer
Journal of Quantitative Spectroscopy, Vol. 5, blz. 369
- GRE 81 R.W. Gregor en P.E. Siska
Differential elastic Scattering of $\text{Ne}^*(3s^3P_{2,0})$ by Ar, Kr and Xe: Optical Potentials and their orbital Interpretation
J. Chem. Phys. 74, 1078 (1981)
- HAB 77 A.H.M. Habets
Supersonic Expansion of Argon into Vacuum
Proefschrift TH Eindhoven, 1977
- GRA 64 Harry B. Gray
Electrons and Chemical Bonding
W.A. Benjamin, Inc., 1964, New York Amsterdam
- HEN 82 J.M.Henrichs, H.C.W. Beyerinck en N.F. Verster
Semiclassical Analysis of Measurements of the Total Cross Section Q,
Chemical Physics 70, 93-104 (1982)
- HER 50 G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Spectra
I. Spectra of Diatomic Molecules
III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules
- HIR 54 J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird
Molecular Theory of Gases and Liquids
Wiley, New York, 1954
- HOF 79 V. Hoffmann, H.Morgner
J.Phys. B 12, 2857 (1979)

- JAS 84 J.P.M.J. Jaspar
Vibratie/rotatie excitatie van de $N_2(C^3\Pi_u)$ toestand door
botsingen met metastabiel Ar^*
Intern rapport TH Eindhoven, VDF/NO 84-05
- KAA 82 G.H. Kaashoek
Supersone Bundels voor Helium en Neon: Vrije en Campargue
Expansies
intern rapport TH Eindhoven, VDF/NO 82-01
- KAA 83 G.H. Kaashoek
Inelastische en reactieve botsingen met lichtoprengst
Intern rapport TH Eindhoven, VDF/NO 83-08
- KAM 81 P.M.A. v.d. Kam
Absolute Total Cross-sections for Noble Gas Systems
Proefschrift TH Eindhoven, 1981
- KAN 81 S.A. Kandela en H. Schmoranzler
Phys. Lett. 86A (1981) 101
- KRU 85 C.P.J.W. van Kruysdijk
Total cross-sections of $Ne^*(1s3)$, $Ne^*(1s5)$ and $Ne^{**}(2p9)$ on Ar
Intern rapport TH Eindhoven, VDF/NO 85-04
- KRO 80 J.P.C. Kroon
Fluorescentie aan een Metastabiele Neon Bundel
Afstudeerverslag TH Eindhoven, VDF/NO 80-06
- KRO 85 J.P.C. Kroon
Experiments on State Selection and Penning Ionisation with Fast
Metastable Rare Gas Atoms
Proefschrift TH Eindhoven, 1985

- MIC 76 D.A. Micha
Modern Theoretical Chemistry, Vol. II
ed. W.H. Miller
Plenum, New York, 1976, 81-129
- MAR 84 J.F.M. Martens
Het jl koppelingsschema voor aangeslagen neon toestanden
Intern rapport TH Eindhoven 1984
- NIE 73 A. Niehaus
Penning Ionization
Berichte der Bunsen Gesellschaft, Nr. 8, blz 632
- PEN 27 F.M. Penning
Naturwissenschaften 15 (1927) 81
- POT 72 W.E. Potter en K. Mauersberger
Rev. Sci. Instr. 43 (1972) 1327-1330
- SHE 63 T.S. Sherman
Lockheed Missiles and Space Co.
report 6-90-63-61, 1963
- THE 81 P.G.A. Theuws
Molecular Beam Sampling of a Hollow Cathode Arc
Proefschrift TH Eindhoven 1981
- THE 82 P.G.A. Theuws, H.C.W. Beyerinck, N.F. Verster en D.C. Schram
A Hollow Cathode Arc as a High Intensity Beam Source for Ground
State and Metastable Noble Gas Atoms in the eV Translation
Energy Range
J. Phys. E.: Sci. Instrum. 15 573-9
- TOU 75 Y.S. Touloukian, S.C. Saxena, P. Hestermans
Thermophysical Properties of Matter, Voll. 11: Viscosity
IFI/Plenum, New York-Washington, 1974

- WIE 66 W.L. Wiese, M.W. Smith en B.M. Glennon
Atomic Transition Probabilities. Volume I: Hydrogen through
Neon
Washington DC: US Government Printing Office, 1966
- YOK 81 Atsushi Yokoyama, Yoshiko Hatano
De-excitation Rate Constants of Ne(3P_2 , 3P_1 and 3P_0) by Atoms
and Molecules as studied by the Pulse Radiolysis Method
Chem. Phys., 63 (1981) 59-65

- VER84a M.J. Verheijen, H.C.W. Beyerinck en N.F. Verster
A Double Differentially Pumped Supersonic Secondary Beam
J. Phys. E.: Sci. Instr., Vol. 17, 1984, 1207-1233
- VER84b M.J. Verheijen, H.C.W. Beyerinck, W.A. Renes en N.F. Verster
A Quantitative Description of Skimmer Interaction in Supersonic
Secondary Beams: Calibration of Absolute Intensities
Chemical Physics 85 (1984), p. 63-71
- VER84c M.J. Verheijen
Beam Experiments with State Selected Ne(3P_0 , 3P_2) Metastable
Atoms
Proefschrift TH Eindhoven, 1984
- VER84d M.J. Verheijen, H.C.W. Beyerinck, L.H.A.M. van Moll, J.P.M.
Driessen en N.F. Verster
A Discharge Excited Supersonic Source of Metastable Rare Gas
Atoms
J. Phys. E17 (1984) 904
- VER 85 M.J. Verheijen, H.C.W. Beijerinck en N.F. Verster
Accurate (0,25 mrad) Perpendicular Alignment of a Continuous-
Wave Single-Mode Dye Laser Beam and a Atomic Beam
Rev. Sci. Instrum. 56 (1), 1985
- VLI 85 E.J.W. van Vliembergen
Excitatie-overdracht voor He*, Ar*, Kr* + N₂
Afstudeerverslag TH Eindhoven, VDF/NO 85-17
- WES 75 W.P West, T.B. Cook, F.B. Dunning, R.D. Rundel, R.F. Stebbings
J. Chem. Phys., 63, 1237 (1975)

LIJST VAN GEBRUIKTE SYMBOLEN

a	$= \frac{z_{\text{ref}}}{R_n}$: schaalparameter uit beschrijving van supersone bron
a_{Ji}	coëfficiënt voor polynoomrepresentatie van $J_Q(E)$
A_{ki}	vervalskonstante vanuit nivo k naar nivo i
A	$= \frac{v(T_n) \cdot \alpha_0(T_n)}{f(\gamma)}$
A; A*	atoom/molekuul in grondtoestand; geëxciteerd atoom/molekuul
b	impactparameter
B	tweede viriaalcoëfficiënt in [cm^3/mol]
B'	tweede viriaalcoëfficiënt in [Torr^{-1}]
B; B ⁺	atoom/molekuul in grondtoestand; geïoniseerd atoom/molekuul
c_i	gewichtsfactor van bron i in bimodale bronverdeling
$C_4 \dots C_{10}$	potentiaalparameter voor Vanderwaals-achtige potentialen
d_{sk}	diameter van de skimmer
d_{hb}	afstand van de nozzle tot de hoofdbundel
d_{ns}	afstand van de nozzle tot de skimmer
d_{sc}	afstand van de skimmer tot de collimator
E_o	bewegingsenergie in het massamiddelpuntssysteem: botsings-energie
E_{ref}	referentie-energie = 0,1 eV
$J_{f(E)}$	$J_Q(E)/^2Q_{\text{ref}}$: vormfunctie van de experimenteel bepaalde cross-sectione
$f(x,y)$	bimodale bronverdeling
f_λ	fractie van de metastabielen die vanuit het 2p-multiplet naar de grondtoestand vervalt
f_{tot}	verzwakkingsfactor voor de intensiteit van de supersone expansie ten gevolge van skimmer/collimator
$f(r)$	switch-over functie van IAMMSV-potentiaal
g	relatieve snelheid in massamiddelpuntssysteem = $\sqrt{(v_1^2 + v_2^2)}$

\bar{h}	$= h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34}$
h	constante van Planck = $6,6262 \cdot 10^{-34}$
$I_{\text{eff}}(0)$	voorwaartse intensiteit van effusie bron
$I_{\text{id}}(0)$	voorwaartse intensiteit van ideale bron
$I(\theta)$	hoekafhankelijke intensiteit van niet ideale bron
I_{aa}	achtergrondsignaal voor ionen met laser aan
I_{au}	achtergrondsignaal voor ionen met laser uit
I_{o}	signaal voor ionen geïoniseerd door isotopen van $^{20}\text{Ne}^*$
J_{K}	ionisatiekans voor $\text{Ne}^*(\text{J})\text{-M}$
KM_{λ}	gemeten ionisatiekans bij instraling van laserlicht met golflengte λ
k	constante van Boltzmann = $1,3807 \cdot 10^{-23}$
k	golfgetal
ℓ	lengte van het interactiecentrum van dwarsbundel en hoofdbundel
ℓ	quantumgetal voor baanimpulsmoment
m	massa
M	molekuul = H_2 , N_2 , O_2 , NO , CO , N_2O , CO_2 of CH_4
n_{uv}	aantal chopperslagen voor het tellen van uv-fotonen
n_{ion}	aantal chopperslagen voor het tellen van ionen
$n(\ell)$	deeltjesdichtheid als functie van de plaats op de hoofdbundel
\dot{N}	deeltjesflux
p	druk
$P(X)$	profiel van de dwarsbundel ter plaatse X
$q_{1,1} \dots q_4$	parameters voor bimodale bronverdeling
$J_{\text{Q}}(E)$	totale botsingsdoorsnede voor ionisatie voor $\text{Ne}^*(\text{J})\text{-M}$ als functie van de botsingsenergie
Q_{ref}	totale botsingsdoorsnede voor ionisatie voor $\text{Ne}^*(\text{J})\text{-M}$ voor $E = E_{\text{ref}} = 0,1 \text{ eV}$
r	afstand

R	straal
R_i	straal voor bron i uit bimodale bronverdeling
R_i	afstand tussen Ne^* en M waarbij ionisatie optreedt
R	= 8,3144 = gasconstante
r_m	positie van potentiaalput van $V_o(r)$
r_c	klassieke omkeerpunt
$R_{n,0}$	optische nozzlestraal
R_n	effectieve nozzlestraal
Re	Reynoldsgetal
s_3	fractie Ne^* (J=0) atomen in de hoofdbundel
s_5	fractie Ne^* (J=2) atomen in de hoofdbundel
T_n	nozzle temperatuur
T_{ref}	referentietemperatuur
T_{hulp}	temperatuur van het hulpvolume
T	transmissiefactor
T	temperatuur
v_ℓ	loodrechte snelheidscomponent
v_2	snelheid van dwarsbundeldeeltes
$v_{2\infty}$	snelheid van dwarsbundeldeeltes die ver van de nozzle verwijderd zijn
v_1	snelheid van de hoofdbundeldeeltes
v_\perp	loodrechte snelheidscomponent
v_\parallel	parallele snelheidscomponent
V	volume
V_{hulp}	hulpvolume
V_{par}	parasitair volume
$V(r)$	optische potentiaal
$V_o(r)$	Ion-Atom-Morse-Morse-Spline-Vanderwaals-potentiaal (IAMMSV)
$V_+(r)$	Morse-Spline-Vanderwaals-potentiaal (MSV)
$V_*(r)$	Morse-Morse-Spline-Vanderwaals-potentiaal (MMSV)

v, v'	vibratie-quantumgetal voor begintoestand resp. eindtoestand
$W(r)$	ionisatiekans
w_{tot}	verzwakkingsfactor uit beschrijving van supersone expansie
X, x	coördinaat in het vlak loodrecht op de nozzle
Y, y	coördinaat in het vlak loodrecht op de nozzle
z	coördinaat in de richting van de dwarsbundelas
z_{sil}	coördinaat van het silencevlak
$\alpha(T)$	karacteristieke snelheid als functie van de temperatuur
β_1, β_2	potentiaalparameters van MMSV-potentiaal
β_+	potentiaalparameter van MSV -potentiaal
β_{im}	potentiaalparameter van de imaginaire potentiaal
β	grenslaagparameter
$\Gamma(R)$	imaginaire potentiaal
γ	c_p / c_v
ϵ_1, ϵ_2	potentiaalparameters van MMSV-potentiaal
ϵ_+	potentiaalparameter van MSV-potentiaal
ϵ_{im}	potentiaalparameter van imaginaire potentiaal
ϵ	electronenergie
ϵ	$= \frac{\partial A}{\partial T}$
ζ_ℓ	imaginaire faseverschuiving ten gevolge van optische potentiaal
η	kinematische viscositeit
η_T	transmissiefactor van de versnellingsroosters van de spiraltrondetector voor uv-fotonen
η_{qe}	quantumefficiëncy van de spiraltrondetector
$\eta_\Omega * 4\pi$	ruimtehoek van spiraltron voor detectie van uv-fotonen
η_{uv}	totale efficiëncy van het spiraltron voor de detectie van uv-fotonen
η_{ion}	totale detectie-efficiëncy van het spiraltron voor ionen
$\eta_\uparrow(v_1)$	snelheidsofhankelijke pompefficiëncy
θ	hoek
θ_{max}	halve openingshoek van de skimmer

κ	piekfactor
λ	golflengte
$\bar{\lambda}$	$= \lambda/2\pi$
μ	gereduceerde massa
Ξ	dimensieloze bronparameter
ρ	$= n_{uv}/n_{ion}$
σ_s	bolsymmetrisch orbital
σ_z	orbital met z-as als symmetrie-as voor rotatie
π_x, π_y	orbital met x-as resp. y-as als symmetrie-as voor rotatie
τ_{ch}	openingstijd van de chopper
ϕ	$= \tan \Theta_{max}$
Ψ	golffunctie
Ω	ruimtehoek

APPENDIX A

Resolutie $\Delta E/E$ in TOF-spectrum

De aankomsttijd t van een metastabiel deeltje wordt gemeten met een onzekerheid Δt (halve openingstijd van de chopper). De snelheid v_1 , die uit de aankomsttijd t bepaald wordt, heeft een onzekerheid Δv_1 :

$$v_1 + \Delta v_1 = \frac{\ell}{t + \Delta t} \quad (\text{A.1})$$

$$\Delta v_1 = \frac{\ell}{t + \Delta t} - \frac{\ell}{t} = \frac{-\Delta t \cdot \ell}{(t + \Delta t) \cdot t} \quad (\text{A.2})$$

N.B. We mogen hier geen eerste orde benadering toepassen omdat de onzekerheid in de aankomsttijd Δt niet veel kleiner is dan de vluchttijd. De energie E in het massamiddelpuntssysteem wordt gegeven door:

$$E + \Delta E = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot g^2 = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot ((v_1 + \Delta v_1)^2 + v_2^2) = \quad (\text{A.3})$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot (v_1^2 + 2 \cdot v_1 \cdot \Delta v_1 + \Delta v_1^2 + v_2^2)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot (2 \cdot v_1 \cdot \Delta v_1 + \Delta v_1^2) \quad (\text{A.4})$$

Combinatie van (A.4) en (A.2) levert:

$$\Delta E = -\frac{1}{2} \cdot \mu \cdot v_1^2 \cdot \frac{\Delta t \cdot (2 \cdot t + \Delta t)}{(t + \Delta t)^2} \quad (\text{A.5})$$

en de resolutie wordt gegeven door:

$$\left| \frac{\Delta E}{E} \right| = \frac{v_1^2}{v_1^2 + v_2^2} \cdot \frac{\Delta t \cdot (2 \cdot t + \Delta t)}{(t + \Delta t)^2} \quad (\text{A.6})$$

Vergelijking A.6 geeft de indruk dat ΔE onafhankelijk is van de gebruikte looplengte. De looplengte zit echter verscholen in de vlucht-tijd $t (=l/v_1)$. Voor de looplengte l nemen we de afstand van chopper tot spiraltrondetector ($l = 860,0$ mm). In tabel A.1 zijn de resultaten van de berekening vermeld. Voor de dwarsbundelsnelheid nemen we $v_2 = 700$ m/s.

systeemgegevens van de chopper	thermische bron		plasma bron	
spleetbreedte d	4,5		1,6	mm
spleetpositie R	76,5		73,5	mm
openfractie $\frac{d}{\pi R}$	$18,7 \cdot 10^{-3}$		$6,93 \cdot 10^{-3}$	
open tijd (250 Hz)	74,9		27,7	μs
Δt	37,5		13,8	μs

	thermische bron			plasmabron			
	min	typ	max	min	typ	max	
v_1	300	1000	1550	3100	7500	11000	m/s
$t = l/v_1$	2870	860	555	277	115	78,2	μs
$\frac{v_1^2}{v_1^2 + v_2^2}$	0,16	0,67	0,83	0,95	0,99	1,00	-
$\Delta E/E$,410	5,48	10,2	8,80	20,1	27,8	%

Tabel A.1. Systeemgegevens van de chopper en resolutie $\Delta E/E$ in TOF-spectrum voor de minimale-, de typische- en de maximale snelheid bij een doorlaatfrequentie van 250 Hz.

APPENDIX B

Afschatten van statistische fouten voor verschillende golflengtesB.1.0. Inleiding

Voor het bepalen van de totale Penning cross-sectie van Ne^* metastabielen in de $1s_5$ - en $1s_3$ toestand moeten we minstens twee metingen doen. We kunnen met behulp van een laser modulaties aanbrengen in de bezettingen van de $1s_5$ - en $1s_3$ toestanden. Het is mogelijk en zinvol één meting te doen waarbij alle $1s_5$ metastabielen (75% van alle metastabiele atomen) naar de grondtoestand gepompt worden. Bij de tweede meting kan men kiezen uit twee mogelijkheden:

1. Of de $1s_3$ toestand leegpompen naar zowel de grondtoestand alsook naar de $1s_5$ -toestand (de $1s_3$ -toestand kan op grond van vertakkingsverhoudingen (zie figuur 3.1) niet in zijn geheel naar de grondtoestand gepompt worden).
2. De $1s_5$ -toestand leegpompen, maar nu slechts voor een gedeelte f_λ naar de grondtoestand, en voor de resterende fractie $(1-f_\lambda)$ naar de $1s_3$ -toestand.

De manier waarop uit deze metingen de totale Penning cross-secties 2Q (voor $J=2:1s_5$) en 0Q (voor $J=0:1s_3$) berekend worden, alsmede de invloed die de keuze tussen het pompen van de $1s_5$ - of de $1s_3$ -toestand heeft op de fouten in de resultaten 2Q en 0Q worden in de volgende paragrafen besproken. In deze paragrafen wordt aangenomen dat de bundel uit 75 % $1s_5$ -metastabielen en 15 % $1s_3$ -metastabielen bestaat. De resterende 10 % metastabielen is afkomstig van Neon isotopen (met name ${}^{22}\text{Ne}$).

B.1.1. Tweemaal uit ls_5 pompen

In deze meting wordt gebruik gemaakt van één golflengte waarbij alle metastabielen uit de ls_5 -toestand naar de grondtoestand gepompt worden, en één golflengte waarbij een gedeelte f_λ van deze metastabielen in de ls_5 -toestand naar de grondtoestand gepompt wordt en waarbij het resterende deel $(1-f_\lambda)$ in de ls_3 -toestand terecht komt.

Voor de meting wordt uitgegaan van de volgende meetsituatie:

- Y_{ion} = aantal meetslagen voor één ionenspectrum.
- Y_{uv} = aantal meetslagen voor één uv-spectrum.
- $Y_{tot} = 4 \cdot Y_{ion} + Y_{uv}$ = totaal aantal meetslagen voor één meting.
Dit aantal wordt in de praktijk bepaald door de beschikbare meettijd ($Y_{tot} \cong 25.000$, komt overeen met ca. 1 uur).
- $\rho = Y_{uv}/Y_{ion}$ waaruit volgt:

$$Y_{ion} = \frac{1}{4 + \rho} \cdot Y_{tot} \quad Y_{uv} = \frac{\rho}{4 + \rho} \cdot Y_{tot} \quad (B.1)$$

- $\tau_{ch} \cdot \dot{N}$ = het aantal metastabielen dat per chopperslag (=meetslag) wordt doorgelaten.
- τ_{ch} = de openingstijd van de chopper.
- \dot{N} = de flux van de hoofdbundel, die effectief door de chopper en de stroomafwaarts geplaatste diafragma's gaat.

Per chopperslag zullen we nu de volgende aantallen ionen in kanaal j meten (we beschouwen alleen opbrengsten in kanaal j, daarom wordt de index j weggelaten):

$$ionsiglu = \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot [s_5 \cdot {}^2K + s_3 \cdot {}^0K] + I_0 \quad \{ \text{laser uit} \} \quad (B.2)$$

$$ionsigla = \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot [(1-f_\lambda) \cdot s_5 \cdot {}^0K + s_3 \cdot {}^0K] + I_0 \quad \{ \text{laser aan} \} \quad (B.3)$$

waarin:

- η_{ion} = efficiëncy van de ionendetector (spiraltron).
- s_5 = relatieve bezetting van de ls_5 -toestand.
- s_3 = relatieve bezetting van de ls_3 -toestand.

- 2K = ionisatiekans voor de $1s_5$ - toestand.
- 0K = ionisatiekans voor de $1s_3$ - toestand
- I_0 = bijdrage aan het signaal van isotopen.

Het verband tussen i_K en i_Q wordt gegeven door $i_K = i_Q \cdot \langle g/v_1 \cdot n \cdot l \rangle$. In de berekeningen wordt aangenomen dat de bijdrage I_0 van isotopen aan de signalen ionsiglu en ionsigla gelijk is. De aanwezigheid van isotopen zal op het verschil van ionsiglu en ionsigla geen invloed hebben.

Dit verschilsignaal verschaft ons informatie over de ionisatiekansen 0K en 2K (en dus over de cross-secties 0Q en 2Q):

$$\text{ionsig}\Delta = \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{ion}} \cdot [s_5 \cdot ^2K + (f_\lambda - 1) \cdot s_5 \cdot ^0K] \quad \{\text{per chopperslag}\} \quad (\text{B.4})$$

Of wanneer we het totale signaal Ionsig Δ voor het totale aantal chopperslagen Y_{ion} bekijken:

$$\text{Ionsig}\Delta = \frac{Y_{\text{tot}}}{4 + \rho} \cdot \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{ion}} \cdot s_5 \cdot [^2K + (f_\lambda - 1) \cdot ^0K] \quad (\text{B.5})$$

Naast een ionensignaal wordt ook een UV-signaal gemeten ter bepaling van het aantal weggepompte metastabielen. Het gemeten aantal pulsen per chopperslag is:

$$\text{suladu} = \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{uv}} \cdot s_5 \cdot f_\lambda \quad (\text{B.6})$$

waarin: - η_{uv} = de efficiëncy van het spiraltron voor het tellen van UV-fotonen.

Voor het totale aantal pulsen Suladu geldt:

$$\text{Suladu} = \frac{Y_{\text{tot}}}{4 + \rho} \cdot \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{uv}} \cdot s_5 \cdot f_\lambda \quad (\text{B.7})$$

Op deze wijze meten we een ionisatiekans voor de metastabielen in de $1s_5$ - toestand die gegeven wordt door:

$$KM_{\lambda} = \frac{[\text{aantal ionen laser uit} - \text{aantal ionen laser aan}]/\eta_{\text{ion}}}{[\text{aantal metast. laser uit} - \text{aantal metast. laser aan}]/\eta_{\text{uv}}} \quad (\text{B.8})$$

$$= \frac{\text{Ionsig}\Delta / (Y_{\text{ion}} \cdot \eta_{\text{ion}})}{\text{Suladu} / (Y_{\text{uv}} \cdot \eta_{\text{uv}})} = \frac{\text{Ionsig}\Delta \cdot \eta_{\text{uv}} \cdot \rho}{\text{Suladu} \cdot \eta_{\text{ion}}} \quad (\text{B.9})$$

Wanneer we bij twee verschillende golflengtes met twee verschillende f_{λ} 's meten dan kunnen we uit twee gemeten KM 's de 0K en 2K oplossen:

$$KM_1 = 1/f_1 \cdot {}^2K + (1-1/f_1) \cdot {}^0K \quad (\text{B.10})$$

$$KM_2 = 1/f_2 \cdot {}^2K + (1-1/f_2) \cdot {}^0K$$

geeft als oplossing (mits $f_1 \neq f_2$):

$${}^2K = \frac{(f_1 \cdot f_2 - f_1)}{f_2 - f_1} \cdot KM_1 - \frac{(f_1 \cdot f_2 - f_2)}{f_2 - f_1} \cdot KM_2 \quad (\text{B.11})$$

$${}^0K = \frac{-f_1}{f_2 - f_1} \cdot KM_1 + \frac{f_2}{f_2 - f_1} \cdot KM_2$$

Voor de absolute fouten in de gemeten aantallen pulsen (Ionsig λ , Ionsig Δ en Suladu) nemen we aan dat deze gelijk zijn aan de wortel uit hun aantal (\sqrt{N} statistiek), resulterend in:

$$d\text{Ionsig}\Delta = \{Y_{\text{ion}} \cdot \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{ion}} \cdot [s_5 \cdot {}^2K + s_3 \cdot {}^0K]\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.12})$$

$$d\text{Ionsig}\lambda = \{Y_{\text{ion}} \cdot \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{ion}} \cdot [(1-f_{\lambda}) \cdot s_5 \cdot {}^0K + s_3 \cdot {}^0K]\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.13})$$

$$d\text{Ionsig}\Delta = (d\text{Ionsig}\Delta^2 + d\text{Ionsig}\lambda^2)^{\frac{1}{2}} =$$

$$\{Y_{\text{ion}} \cdot \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{ion}} \cdot [s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K + (1-f_{\lambda}) \cdot s_5 \cdot {}^0K]\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.14})$$

$$d\text{Suladu} = \{Y_{\text{uv}} \cdot \tau_{\text{ch}} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{\text{uv}} \cdot s_5 \cdot f_{\lambda}\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.15})$$

$$\left(\frac{dKM_{\lambda}}{KM_{\lambda}}\right)^2 = \left(\frac{d\text{Ionsig}\Delta}{\text{Ionsig}\Delta}\right)^2 + \left(\frac{d\text{Suladu}}{\text{Suladu}}\right)^2 =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K + (1-f_\lambda) \cdot s_5 \cdot {}^0K}{Y_{ion} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot (s_5 \cdot {}^2K + (f_\lambda - 1) \cdot s_5 \cdot {}^0K)^2} + \frac{1}{Y_{uv} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{uv} \cdot s_5 \cdot f_\lambda} = \\
&= \frac{4 + \rho}{Y_{tot} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot s_5} \cdot \left\{ \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K + (1-f_\lambda) \cdot s_5 \cdot {}^0K}{s_5 \cdot ({}^2K + (1-f_\lambda) \cdot {}^0K)^2} + \frac{\eta_{ion}}{\rho \cdot \eta_{uv} \cdot f_\lambda} \right\} \quad (B.16)
\end{aligned}$$

In het voorafgaande is al gesteld en in het vervolg zal blijken dat het verstandig is één golflengte te kiezen waarvoor $f_\lambda = f_1 = 1$. De andere golflengte moet dan zodanig gekozen worden dat $0 < f_2 < 1$.

Hiermee vinden we:

$$\left(\frac{dKM_1}{KM_1} \right)^2 = \frac{C}{s_5} \cdot (4 + \rho) \cdot \left\{ \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K}{s_5 \cdot ({}^2K)^2} + \frac{\eta_{ion}}{\rho \cdot \eta_{uv}} \right\} \quad (B.17)$$

$$\left(\frac{dKM_2}{KM_2} \right)^2 = \frac{C}{s_5} \cdot (4 + \rho) \cdot \left\{ \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K + (1-f_2) \cdot s_5 \cdot {}^0K}{s_5 \cdot ({}^2K + (1-f_2) \cdot {}^0K)^2} + \frac{\eta_{ion}}{\rho \cdot \eta_{uv}} \right\}$$

$$\text{waarin } C = \frac{1}{Y_{tot} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion}}$$

$$\begin{aligned}
&\text{en } KM_1 = {}^2K \\
&KM_2 = 1/f_2 \cdot \{ {}^2K + (f_2 - 1) \cdot {}^0K \}
\end{aligned} \quad (B.18)$$

De absolute fouten worden nu:

$$dKM_1^2 = \frac{C}{s_5} \cdot (4 + \rho) \cdot \left\{ \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K}{s_5} + \frac{\eta_{ion} \cdot {}^2K^2}{\rho \cdot \eta_{uv}} \right\} \cdot ({}^2K)^2 \quad (B.19)$$

$$dKM_2^2 = \frac{C}{s_5} \cdot (4 + \rho) \cdot \left\{ \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K + (1-f_2) \cdot s_5 \cdot {}^0K}{s_5 \cdot ({}^2K + (f_2 - 1) \cdot {}^0K)^2} + \frac{\eta_{ion}}{\rho \cdot \eta_{uv} \cdot f_2} \right\} \cdot \left\{ \frac{{}^2K + (f_2 - 1) \cdot {}^0K}{f_2} \right\}^2$$

Na herschrijven vinden we voor bovenstaande vergelijking:

$$dKM_2^2 = \frac{C \cdot (4 + \rho)}{s_5 \cdot f_2^2} \cdot \left\{ \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K + (1-f_2) \cdot s_5 \cdot {}^0K}{s_5} + \frac{\eta_{ion}}{\rho \cdot \eta_{uv} \cdot f_2} \cdot ({}^2K + (f_2 - 1) \cdot {}^0K)^2 \right\}$$

Voor 0K en 2K geldt:
$${}^0K = \frac{-1}{f_2} \cdot KM_1 + \frac{f_2}{(f_2-1)} \cdot KM_2 \quad (B.20)$$

$${}^2K = KM_1$$

waaruit voor d^0K en d^2K volgt:

$$(d^0K)^2 = \left(\frac{1}{(f_2-1)} \cdot dKM \right)^2 + \left\{ \frac{f_2}{(f_2-1)} \cdot dKM \right\}^2 - 1 \quad (B.21)_2$$

$$(d^2K)^2 = dKM_1^2$$

Invullen van de vergelijkingen (B.20) in (B.22) levert:

$$(d^0K)^2 = \frac{C \cdot (4+\rho)}{(f_2-1)^2 \cdot s_5} \cdot \left\{ \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K}{s_5} + \frac{\eta_{ion} \cdot {}^2K^2}{\rho \cdot \eta_{uv}} \right\} + \quad (B.22)$$

$$\frac{C \cdot (4+\rho)}{s_5 \cdot (f_2-1)^2} \cdot \left\{ \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K + (1-f_2) \cdot s_5 \cdot {}^0K}{s_5} + \frac{\eta_{ion}}{\rho \cdot \eta_{uv} \cdot f_2} \cdot ({}^2K + (f_2-1) \cdot {}^0K)^2 \right\}$$

Met behulp van deze uitdrukking kan de minimale fout bij een bepaalde ρ gezocht worden. Voor de berekeningen gaan we uit van de volgende meet-situatie:

- $s_3 = 0,15$; $s_5 = 0,75$;
- ${}^0K = 2 \cdot {}^2K$; ${}^0K = 6 \cdot 10^{-4}$; ${}^2K = 3 \cdot 10^{-4}$;
- $\eta_{ion} = 0,9$; $\eta_{uv} = 5,67 \cdot 10^{-4}$;

Deze waarden invullen levert voor $(d^2K)^2$:

$$(d^2K)^2 = \frac{C \cdot (4+\rho)}{0,75} \cdot \left\{ \frac{0,75 \cdot 3 \cdot 10^{-4} + 0,30 \cdot 6 \cdot 10^{-4}}{0,75} + \frac{0,9 \cdot (3 \cdot 10^{-4})^2}{5,67 \cdot 10^{-4} \cdot \rho} \right\} = \quad (B.23)$$

$$= \frac{C \cdot (4+\rho)}{0,75} \cdot \left\{ 5,4 \cdot 10^{-4} + \frac{1,429 \cdot 10^{-4}}{\rho} \right\}$$

$(d^2K)^2$ heeft een minimum $4,55 \cdot 10^{-3} \cdot C$ voor $\rho = 1,029$. Dat ρ slechts weinig invloed heeft op d^2K blijkt uit:

ρ	$(d^2K)^2/C$
0,5	$4,95 \cdot 10^{-3}$
1,0	$4,55 \cdot 10^{-3}$
2,0	$4,89 \cdot 10^{-3}$

Tabel B.I. d^2K^2 als functie van ρ

$(d^0K)^2$ wordt met deze gegevens gegeven door:

$$(d^0K)^2 = \frac{C \cdot (4+\rho)}{0,75 \cdot (f_2-1)^2} \cdot \{5,4 \cdot 10^{-4} + 1,429 \cdot 10^{-4}/\rho + 11,4 \cdot 10^{-4} - f_2 \cdot 6 \cdot 10^{-4} +$$

$$\frac{1,429 \cdot 10^{-4} \cdot (2 \cdot f_2 - 1)^2}{\rho \cdot f_2}\} \quad (B.24)$$

λ (nm)	f_2	$\min[(d^0K)^2/C]$	ρ_{\min}	(d^0K/d^2K)	$[(d^0K)^2/C]$ $\rho = 1$	d^0K/d^2K
588,2	0,660	$8,24 \cdot 10^{-2}$	0,72	4,26	$8,36 \cdot 10^{-2}$	4,29
597,6	0,482	$3,73 \cdot 10^{-2}$	0,60	2,68	$3,81 \cdot 10^{-2}$	2,89
621,7	0,772	0,18	0,80	6,29	0,181	6,31

Tabel B.2. Fouten in d^0K voor verschillende golflengtes waarmee het aantal metastabielen in de $1s_5$ -toestand gemoduleerd wordt

B.1.2 Eénmaal uit ls_5 en éénmaal uit ls_3 pompen

Wanneer we uit ls_3 pompen met fractie f_2 ($f_2 = 1$ is niet toegestaan) vinden we voor de signalen ionsiglu, ionsigla en suladu (per chopper-slag):

$$\begin{aligned} \text{ionsiglu} &= \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot [s_5 \cdot {}^2K + s_3 \cdot {}^0K] + I_0 \\ \text{ionsigla} &= \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot [s_5 \cdot {}^2K + s_3 \cdot (1-f_2) \cdot {}^2K] + I_0 \\ \text{suladu} &= \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{uv} \cdot s_3 \cdot f_2 \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

$$\text{Ionsig}\Delta = \frac{Y_{tot}}{4+\rho} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot s_3 \cdot [{}^0K + (f_2-1) \cdot {}^2K] \quad (\text{B.26})$$

De gemeten ionisatiekans KM_2 wordt nu gegeven door:

$$KM_2 = \frac{{}^0K + (f_2-1) \cdot {}^2K}{f_2} \quad \{\text{Voor } KM_1 \text{ geldt } KM_1 = {}^2K\} \quad (\text{B.27})$$

0K kan uit de twee metingen berekend worden met behulp van:

$${}^0K = (1-f_2) \cdot KM_1 + f_2 \cdot KM_2$$

De fouten in 2K en KM_1 blijven ongewijzigd. De fout in 0K wordt berekend met behulp van:

$$d\text{Ionsig}\Delta^2 = \frac{Y_{tot}}{(4+\rho)} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot [2 \cdot s_5 \cdot {}^2K + s_3 \cdot {}^0K + s_3 \cdot (1-f_2) \cdot {}^2K] \quad (\text{B.28})$$

$$d\text{Suladu}^2 = \frac{Y_{tot} \cdot \rho}{(4+\rho)} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{uv} \cdot s_3 \cdot f_2 \quad (\text{B.29})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dKM_2}{KM_2}\right)^2 &= \frac{s_3 \cdot {}^0K + 2 \cdot s_5 \cdot {}^2K + (1-f_2) \cdot s_3 \cdot {}^2K}{\frac{Y_{tot}}{(4+\rho)} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot s_3 \cdot ({}^0K + (f_2-1) \cdot {}^2K)} + \frac{1}{\frac{\rho \cdot Y_{tot}}{(4+\rho)} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{uv} \cdot s_3 \cdot f_2} \\ &= \frac{4+\rho}{Y_{tot} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot s_3} \cdot \left\{ \frac{s_3 \cdot {}^0K + 2 \cdot s_5 \cdot {}^2K + (1-f_2) \cdot s_3 \cdot {}^0K}{s_3 \cdot ({}^0K + (f_2-1) \cdot {}^2K)^2} + \frac{\eta_{ion}}{\rho \cdot \eta_{uv} \cdot f_2} \right\} \quad (\text{B.30}) \end{aligned}$$

Met behulp van B.30 wordt dit:

$$\begin{aligned} \frac{dKM}{2}^2 = & \frac{4+\rho}{Y_{tot} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot s_3 \cdot f_2^2} \cdot \left\{ \frac{s_3 \cdot {}^0K + 2 \cdot s_5 \cdot {}^2K + (1-f_2) \cdot s_3 \cdot {}^0K}{s_3} + \right. \\ & \left. + \frac{\eta_{ion} \cdot ({}^0K + (f_2-1) \cdot {}^2K)^2}{\rho \cdot \eta_{uv} \cdot f_2} \right\} \end{aligned} \quad (B.31)$$

Combinatie van (B.22) en $d^0K^2 = ((1-f_2) \cdot dKM_1)^2 + (f_2 \cdot dKM_2)^2$ levert:

$$\begin{aligned} (d^0K)^2 = & \frac{C \cdot (4+\rho) \cdot (1-f_2)^2}{s_5} \cdot \left\{ \frac{s_5 \cdot {}^2K + 2 \cdot s_3 \cdot {}^0K}{s_5} + \frac{\eta_{ion} \cdot {}^2K^2}{\rho \cdot \eta_{uv}} \right\} + \quad (B.32) \\ & + \frac{4+\rho}{Y_{tot} \cdot \tau_{ch} \cdot \dot{N} \cdot \eta_{ion} \cdot s_3} \cdot \left\{ \frac{s_3 \cdot {}^0K + 2 \cdot s_5 \cdot {}^2K + (1-f_2) \cdot s_3 \cdot {}^0K}{s_3} + \frac{\eta_{ion} \cdot ({}^0K + (f_2-1) \cdot {}^2K)^2}{\rho \cdot \eta_{uv} \cdot f_2} \right\} \end{aligned}$$

Met de gegevens zoals eerder vermeld wordt dit:

$$\begin{aligned} (d^0K)^2 = & C \cdot (4+\rho) \cdot \left[\frac{(1-f_2)^2}{0,75} \cdot \left\{ 5,4 \cdot 10^{-4} + \frac{1,429 \cdot 10^{-4}}{\rho} \right\} \right. \\ & \left. + \frac{1}{0,15} \cdot \left\{ 3,6 \cdot 10^{-3} + (1-f_2) \cdot 6 \cdot 10^{-4} + \frac{(1+f_2)^2}{\rho f_2} \cdot 1,429 \cdot 10^{-4} \right\} \right] \end{aligned} \quad (B.33)$$

De minima voor d^0K zijn gegeven in tabel B3:

$\lambda(\text{nm})$	f_2	$\min[(d^0K)^2/C]$	ρ_{\min}	d^0K/d^2K
616,3	0,716	0,145	0,80	5,65
626,6	0,863	0,141	0,79	5,67
653,2	0,851	0,141	0,80	5,67

Tabel B.3. Fouten in d^0K voor verschillende golflengtes waarmee de bezetting van de $1s_3$ -toestand gemoduleerd wordt

B.2.1. Conclusie

Uit deze berekeningen kunnen we twee conclusies trekken:

1. De parameter ρ ($= Y_{\text{ion}}/Y_{\text{uv}}$) heeft nauwelijks invloed op de fout in d^2K en d^0K zolang ρ niet teveel van 1 afwijkt ($0.5 < \rho < 2$).
2. De beste golflengte om de $1s_3$ bijdrage aan de cross-sectie te bepalen is $\lambda = 597,5$ nm.

APPENDIX C

Benodigde software voor het bepalen van toestandsgeselecteerde totale ionisatie cross-secties

Voor het meten van looptijdspectra voor de bepaling van toestandsgeselecteerde totale ionisatie cross-secties moeten de volgende programma's gebruikt worden:

- load aow:pakxl5.mvc laser stabilisatie en basisprocedures
- load aow:pn5ini.mvc procedures voor spiegelbesturing, TOF-spectrum binnenhalen etc.. Initialisatie van parameters.
- run aow:contin.mvc uitlijnen van laserbundel
 - arm ? 1190 mm afstand spiegel-strooicentrum
 - meettijd ? 1000 = 1 s per spiegelpositie is meestal voldoende bij gangbare intensiteit.
 - aantal te onderdrukken kanalen ? 55 onderdrukken van UV-fotonen (licht-piek) in eerste 55 kanalen van spectrum.

Het programma scant een gebied rond de oude spiegelstand af en bepaalt de beste stand (beste = stand waarbij de meeste metastabielen weggepompt worden. Dit betekent dat de laserbundel dan loodrecht op de hoofdbundel staat en dat er geen Dopplerverschuiving optreedt) en vraagt of daarop ingesteld moet worden.

- run aow:pn3 .mvc pompfractie $\eta_{\uparrow}(v_1)$ bepalen.
Dit programma bepaalt de pompfractie $\eta_{\uparrow}(v_1)$ als functie van de snelheid. Op de monitor verschijnen twee looptijdspectra (laser aan, en laser uit) en hun quotiënt. Wanneer dit quotiënt onafhankelijk is van de snelheid zal het in het algemeen maximaal zijn, en staat de laserbundel loodrecht op de hoofdbundel.

- run aow:pn5 .mvc vijf looptijdspectra volgens tabel IV.2

Deze meting dient uiteindelijk als input voor verwerking op de B7900.

APPENDIX D

Theoretische berekening van κ

Voor een adiabatische supersone expansie van een ideaal gas kan men afleiden dat de flux alleen afhankelijk is van γ , n_0 , α_0 en R_n :

$$\dot{N} = f(\gamma) \cdot n_0 \cdot \alpha_0 \cdot \pi \cdot R_n^2 \quad (\text{D.1})$$

$$\text{waarin } f(\gamma) = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{1/(\gamma-1)}$$

n_0 = dichtheid van het gas voor de nozzle

α_0 = karakteristieke snelheid voor de nozzle (= $\sqrt{2kT/m}$)

R_n = effectieve nozzlestraal

γ = c_p/c_v (zie tabel D.I)

Men kan afleiden dat:

$$n(z) \cdot u(z) \cdot z^2 = n_0 \cdot u_\infty \cdot z_{\text{ref}}^2 \quad (\text{D.2})$$

$$\text{waarin } z_{\text{ref}} = a \cdot R_n$$

$$\text{Verder geldt: } n(z) = I(0) / (u(z) \cdot z^2) \quad (\text{D.3})$$

Combinatie van D.1, D.2 en D.3 levert voor $I(0)$:

$$I(0) = n(z) \cdot u(z) \cdot z^2 = n_0 \cdot u_\infty \cdot a^2 \cdot R_n^2 \quad (\text{D.4})$$

$$\text{gecombineerd met } u_\infty = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha_0 \quad \text{levert dit:}$$

$$I(0) = n_0 \cdot \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha_0 \cdot a^2 \cdot R_n^2 \quad (\text{D.5})$$

Wanneer we (5.2) combineren met (D.1) vinden we:

$$I(0) = \frac{\kappa}{\pi} \cdot f(\gamma) \cdot n_0 \cdot \alpha_0 \cdot \pi \cdot R_n^2 \quad (\text{D.6})$$

Hieruit kan κ opgelost worden:

$$\kappa = \frac{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot a^2}{f(\gamma)} \quad (\text{D.7})$$

De waarden voor κ , γ , $f(\gamma)$, a en $\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}}$ staan vermeld in tabel D.I

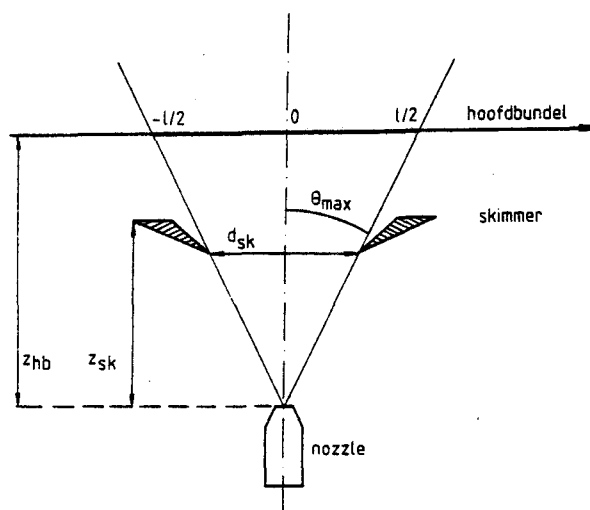
aantal atomen	Gas	γ	$f(\gamma)$	$\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}}$	a	κ
1	Ar, H ₂	5/3	0,513	1,5811	0,598	1,38
2	O ₂ , N ₂ , CO, NO	7/5	0,484	1,8708	0,490	1,08
meer dan 2	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	9/7	0,470	2,1213	0,802	1,98

Tabel D.I. γ , $f(\gamma)$, $\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{\frac{1}{2}}$, a en κ voor diverse gassen [BEY 81]

APPENDIX E

Transmissiefactor voor één skimmer : rechtvaardiging van benadering

Een schets van de situatie voor één skimmer is gegeven in figuur E.1.



figuur E.1. Schematische weergave van de dwarsbundel met één skimmer

Wanneer we het nl-produkt berekenen, integreren we de deeltjesdichtheid $n(z)$ langs de hoofdbundel:

$$nl = \int_{-l/2}^{l/2} n(x, z) \cdot dx = \int_{-\theta_{\max}}^{\theta_{\max}} n(\theta) \cdot z_{hb} \cdot \frac{d\theta}{\cos^2 \theta} \quad (\text{E.1})$$

waarin $\tan \theta_{\max} = \frac{d_{sk}}{2 \cdot z_{sk}} = \phi$

$$n(\theta) = \frac{I(\theta)}{u(x^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{I(\theta) \cdot \cos^2 \theta}{u_{\infty} \cdot z_{hb}^2}$$

Volgens Habets [HAB 77] geldt:

$$I(\theta) = I(0) \cdot \cos^3(\theta) \quad (\text{E.2})$$

zodat

$$\begin{aligned} n.l &= \frac{I(0)}{u_{\infty} \cdot z_{hb}} \cdot \int_{-\theta_{\max}}^{\theta_{\max}} \cos^3 \theta \cdot d\theta = & (\text{E.3}) \\ &= \frac{d_{sk}}{u_{\infty} \cdot z_{hb} \cdot z_{sk}} \cdot F(\phi) \end{aligned}$$

$$\text{waarin } F(\phi) = \frac{1 + 2/3 \cdot \phi^2}{(1 + \phi^2)^{3/2}} = 1 - \frac{5}{6} \cdot \phi^2 + \frac{7}{8} \cdot \phi^4 - \dots$$

Wanneer $\theta_{\max} \ll 1$ kunnen we de bijdrage van ϕ verwaarlozen en vinden we voor het nl-produkt:

$$n.l = \frac{I(0)}{u_{\infty} \cdot z_{hb}} \cdot \frac{d_{sk}}{z_{sk}} \quad (\text{E.4})$$

APPENDIX F

De invloed van de tweede viriaalcoëfficiënt en het parasitair volume

In vergelijking 5.38 ontbreken twee correctiefactoren:

1. De invloed van de tweede viriaalcoëfficiënt (voor gassen die niet aan de ideale gaswet voldoen).
2. De invloed van de drukafhankelijkheid van het volume. De drukmeters in het circuit (zie figuur 5.8) vormen een bepaald volume, dat afhankelijk is van de druk volgens:

$$V = V_{\text{par}} + V_{\text{hulp}} + \epsilon \cdot p \quad (\text{F.1})$$

waarin V_{par} = parasitair volume, gevormd door leidingen en drukmeters

ϵ = volume coëfficiënt van alle drukmeters in het gasinlaatsysteem

In tabel C.I zijn de waarden voor ϵ gegeven.

	ϵ [1/Torr]
Barocel	$0,53 \cdot 10^{-7}$
W & T manometer	$6,29 \cdot 10^{-7}$
Totaal	$6,82 \cdot 10^{-7}$

Tabel F.I. Volume coëfficiënten ϵ voor drukmeters

Voor vergelijking 5.38 vinden we nu:

$$\dot{N} = \frac{-V_{\text{hulp}}}{k \cdot T_{\text{hulp}}} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon}{V_{\text{hulp}}} \cdot p\right) \quad (\text{F.2})$$

De invloed van de tweede viriaalcoëfficiënt heeft - mathematisch gezien - dezelfde vorm. Voor niet ideale gassen geldt:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} \quad (\text{F.3})$$

waarin $B(T)$ = de tweede viriaalcoëfficiënt. De waarden voor de diverse gassen staan getabelleerd in tabel F.II

Voor \dot{N} gaat nu gelden:

$$\begin{aligned} \dot{N} &= \frac{-V_{\text{hulp}}}{k \cdot T_{\text{hulp}}} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot B}{R \cdot T_{\text{hulp}}} \cdot p\right) \cdot \frac{dp}{dt} = \\ &= \frac{-V_{\text{hulp}}}{k \cdot T_{\text{hulp}}} \cdot (1 + B' \cdot p) \cdot \frac{dp}{dt} \end{aligned} \quad (\text{F.4})$$

B' staat getabelleerd in tabel F.II. De correctiefactoren uit de vergelijkingen F.2 en F.4 kunnen gecombineerd worden tot:

$$\dot{N} = \frac{-V_{\text{hulp}}}{k \cdot T_{\text{hulp}}} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon}{V_{\text{hulp}}} \cdot p + B' \cdot p\right) = \quad (\text{F.5})$$

Met het gegeven dat $V_{\text{hulp}} = 0,1802$ en een druk p , die maximaal 470 Torr is (CO_2), en $B' < 1,22 \cdot 10^{-5}$ vinden we voor $\frac{\varepsilon}{V_{\text{hulp}}} \cdot p + B' \cdot p < 7,5 \cdot 10^{-3}$.

Deze bijdrage wordt in de berekeningen verwaarloosd.

Gas	B [cm ³ /mol]	B' [Torr ⁻¹]
Ar	- 17,0	1,86·10 ⁻⁶
H ₂	15,17	-1,66
N ₂	- 0,52	0,0569
O ₂	- 11,91	1,30
NO	- 19,0	2,08
CO	- 3,40	0,372
N ₂ O	-111,51	12,2
CO ₂	71,82	-7,86
CH ₄	- 34,72	3,80

Tabel F.II. Waarden voor B en B' [DEY 80] bij T_{hulp} = 293 K

APPENDIX G

Programmatuur voor bepaling van dwarsbundelparametersG.1. Drukdalingsmetingen: bepaling van β , V_{par} en $R_{n,o}$ G.1.1. Software voor het experiment (PEP)

De volgende programma's moeten gebruikt worden:

- load aow:pakxl5.mvc
- load aow:drdini.mvc
- load aow:drdpro.mvc

aow:drdini.mvc bevat de procedures ten behoeve van aow:drdpro.mvc en vult het koparray volgens appendix I. Het programma aow:drdpro.mvc meet de druk voor de nozzle als functie van de tijd (equidistante tijdstappen) met behulp van de barocel.

G.1.2. Software voor de verwerking (B7900 Algol)

Voor de verwerking van de meetresultaten is er het programma (TNNDAW20)SUPS/S/DRUKDALING/MARTIN/2. Dit programma bepaalt door middel van een kleinste kwadratenfit β , V_{par} , $R_{n,o}$ en Δp en biedt de mogelijkheid om elk van deze parameters een voorgeschreven waarde te laten houden (fixen). Daarnaast kan voor maximaal 10 voordrukken de waarde voor \dot{N} berekend worden (Δp is de drukoffset van de barocel: de afwijking van het nulpunt: in onze experimenten $\Delta p = -5$ Torr).

APPENDIX H

Software voor de intensiteitsmetingenH.1. Bepaling van f_{tot} , w_{tot} en Γ Software voor de experimenten (PEP)

- load aow:pakxl5.mvc
- load aow:cddini.mvc o.a. initialisatie van KOP-array
- load aow:cddscn.mvc neemt de intensiteit als functie van de schuif-detectorpositie op en berekent de positie midden voor de nozzle
- run aow:cddpra.mvc meet achtergrondintensiteit (correctie)
- run aow:cddpro.mvc meet centrale intensiteit
- run aow:cddpra.mvc

In de laatste drie metingen wordt de intensiteit als functie van de voordruk gemeten (druk in equidistante stappen).

Software voor de verwerking (B7900 Algol)

De meetresultaten worden verwerkt met het programma (TNNDAW20)SUPS/S/SKIMMERINTERACTIE/CHRIST. Dit programma maakt gebruik van de datafile (TNNDAW20)SUPS/D/SKIMMERINTERACTIE. Deze file bevat per gas en opstelling een set van drie regels:

1. Gasnummer, opstellingsnummer, molukuulmassa [kg], $C_6/k \cdot 10^{60}$, halve skimmerbreedte x_s [m], skimmer-detector-afstand [m], nozzlestraal R_n [m].
2. De virtuele bronparameters q_{11} , q_{12} , q_{21} , q_{22} , q_3 en q_4 .

3. De drukdalingsparameters: - Δp drukoffset
 - V_{par} parasitair volume
 - β grenslaagparameter
 - $R_{n,o}$ optische nozzlestraal

Opmerking: R_n uit regel 1 dient ter berekening van $z_{\text{ref}} = a \cdot R_n$. De optische nozzlestraal $R_{n,o}$ is uit de drukdalingsmetingen verkregen, en kan dus afwijken van R_n . De effectieve nozzlestraal R_n kan zelfs per gas verschillen omdat deze door de grenslaagvorming in de nozzle (afhankelijk van β) bepaald wordt.

- Voor Δp nemen we -5 Torr
- $V_{\text{par}} = 0,182 \text{ dm}^3 = 0,182 \text{ liter}$

APPENDIX I

Het KOP-array

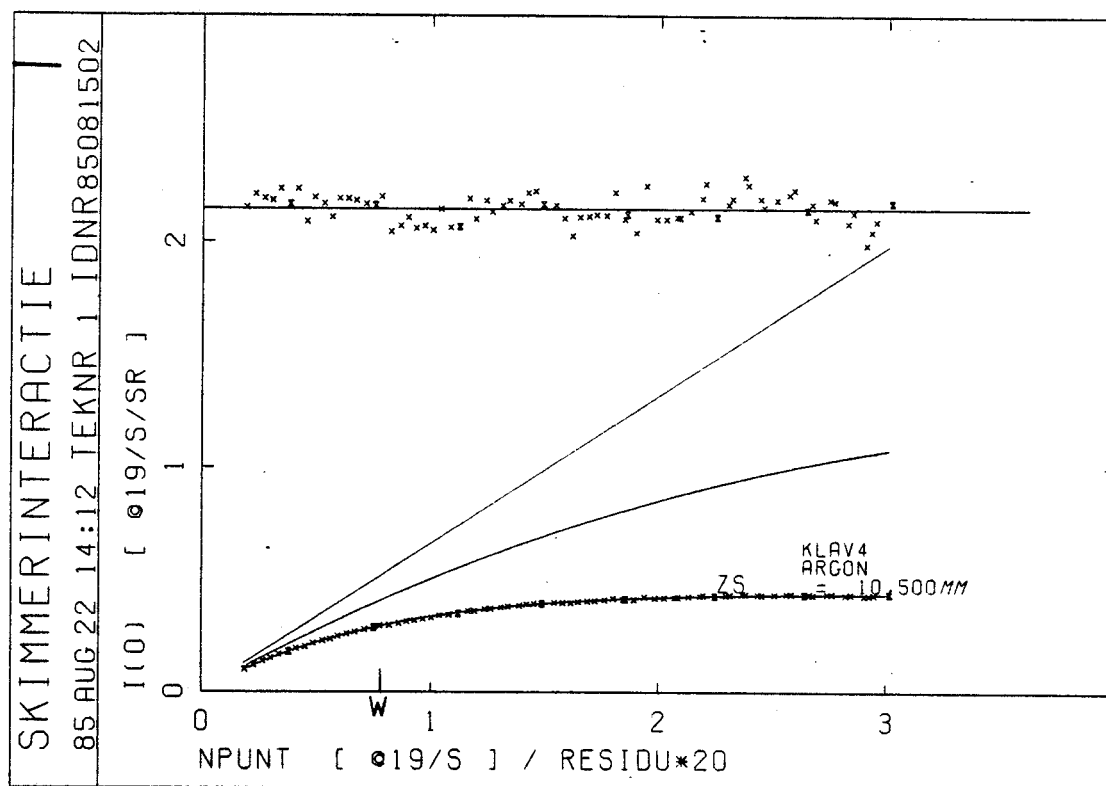
Het KOP-array bevat 20 elementen met algemene informatie over de opstelling, waarbij de volgende indeling aangehouden wordt:

- KOP[1] = datum [jjmdd]
 [2] = volgnummer [nn]
 [3] = 2 type nummer voor DECO/PEP-file op Burroughs
 [4] = aantal elementen van data-array 1
 [5] = ?
 [6] = gasnummer (He=1,Ne=2,Ar=3,Kr=4,N2=5,H2=6,.....)
 [7] = schaal electrometer van schuifdetector
 [8] = eventueel de effectieve nozzlestraal R_n [m]
 [9] = eventueel de halve skimmerbreedte x_s [m]
 [10] = bloknummer in de file [blok]
 [11] = opstelling nummer [KistII = 1, LooptijdII = 2, Klavertje4 = 3]
 [12] = nozzle-skimmerafstand $z_s = 10.5$ mm
 [13] = nozzle temperatuur T_{nozzle} [K]
 [14] = temperatuur schuifdetector $T_{\text{buis}} = 400$ K
 [15] .. [20] worden niet gebruikt

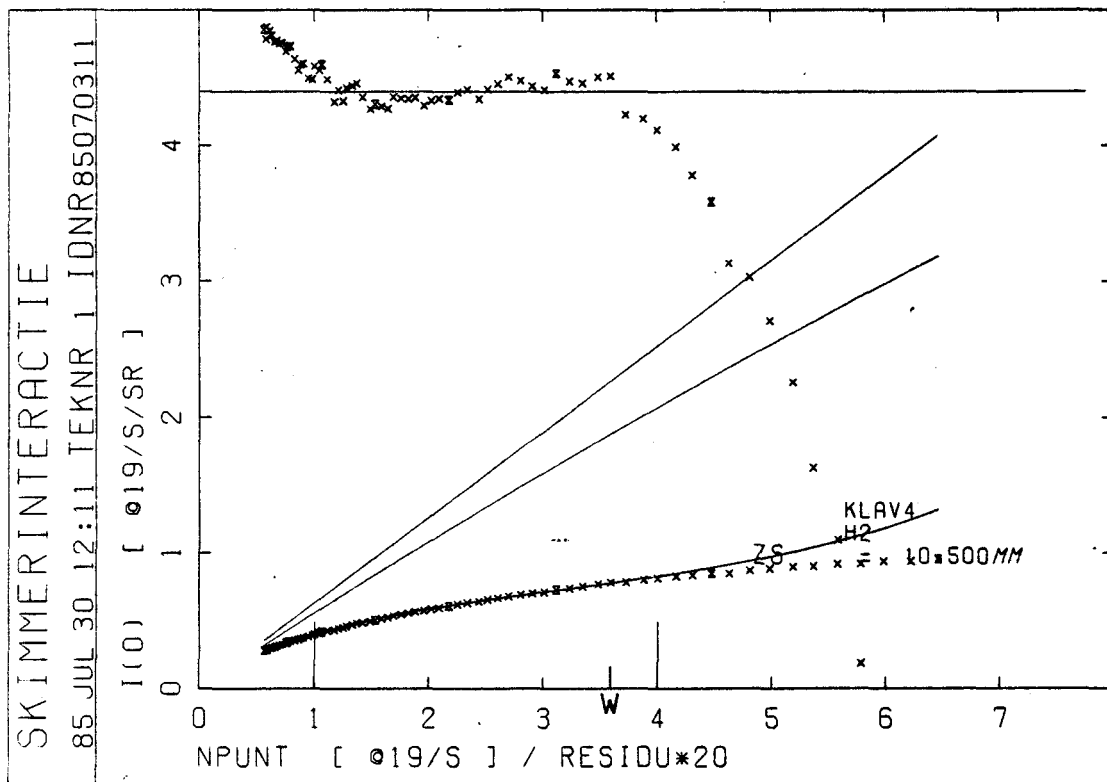
APPENDIX J

Resultaten van de centrale intensiteitsmetingen

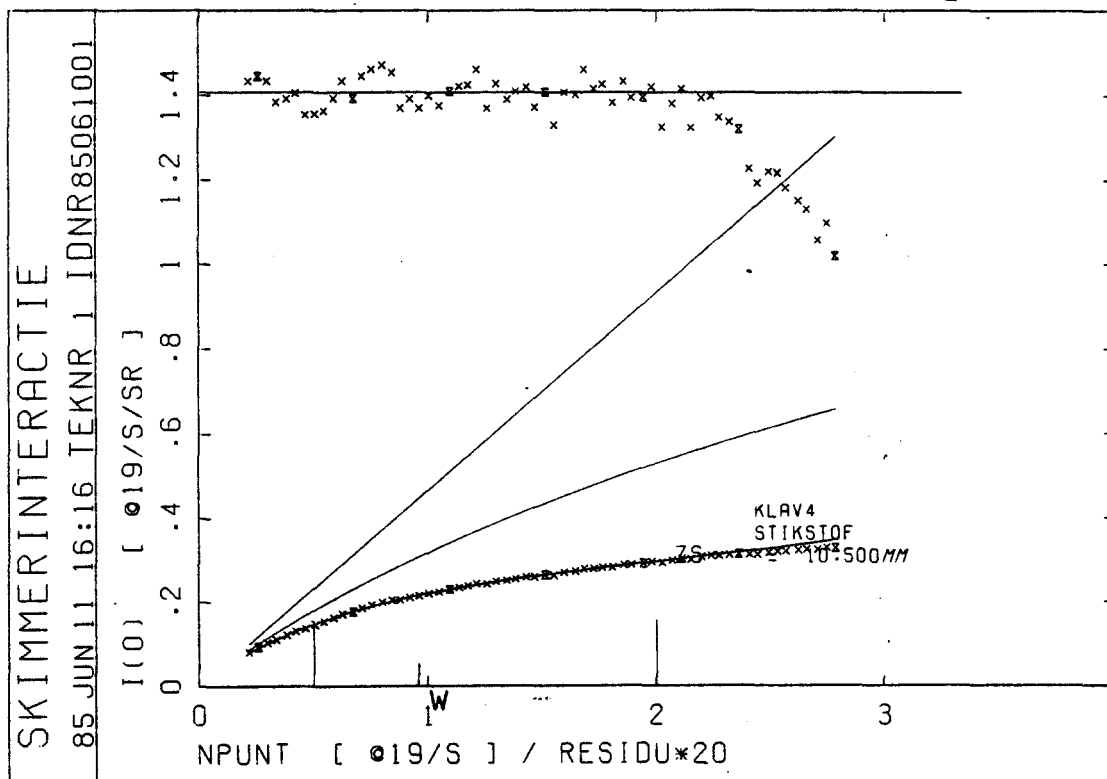
In de figuren J.1 tot en met J.9 worden de resultaten van de centrale intensiteitsmetingen getoond. In iedere figuur is de experimenteel bepaalde intensiteit als functie van de druk weergegeven. Daarnaast zijn de ideale intensiteit en de - voor de buisgevoeligheid gecorrigeerde - intensiteit getekend. De verticale streepjes op de horizontale as geven het gebied aan waarvoor de fit is uitgevoerd. Het residu van de fit, vermenigvuldigd met een factor 20, is bovenin de figuur weergegeven. Het werkpunt voor onze cross-sectie metingen is aangegeven met de letter W.



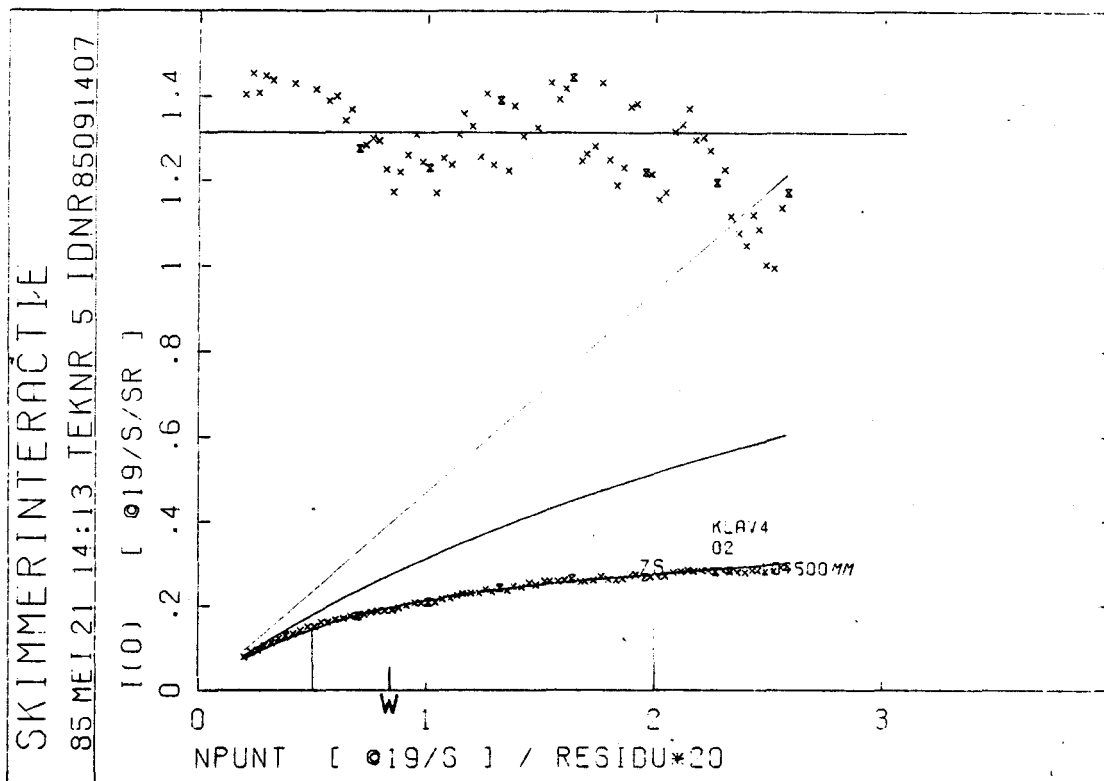
figuur J.1. Centrale intensiteit voor Ar



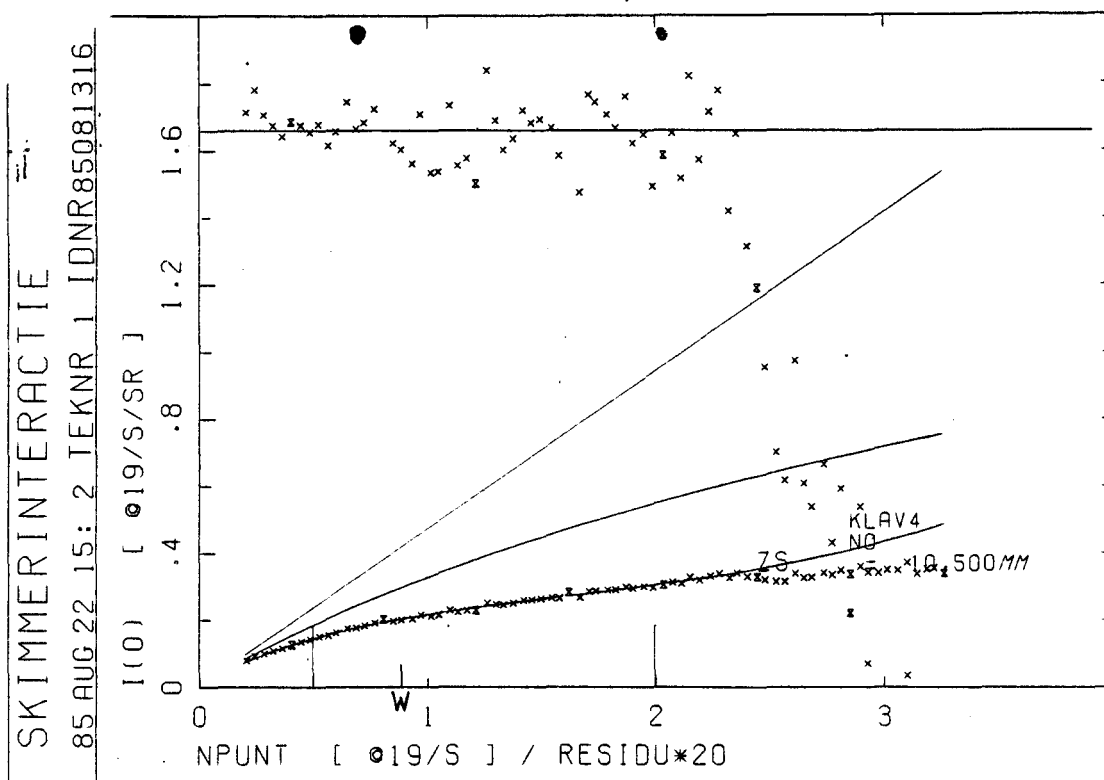
figuur J.2. Centrale intensiteit voor H_2



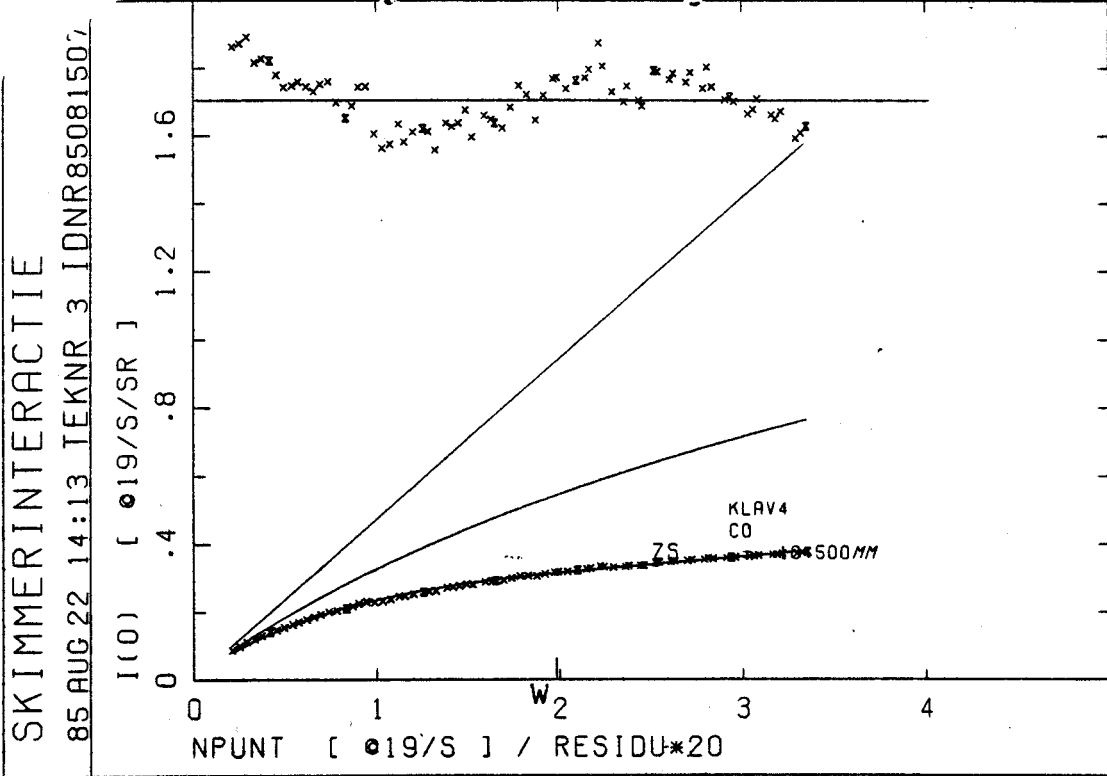
figuur J.3. Centrale intensiteit voor N_2



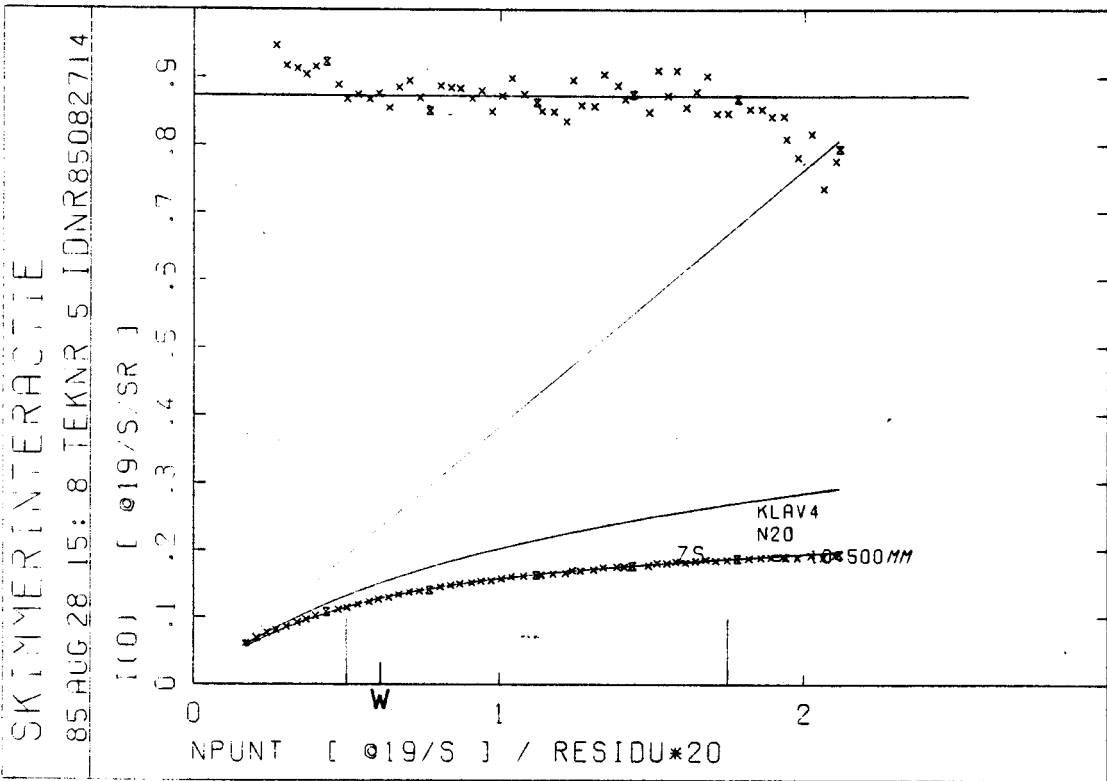
figuur J.4. Centrale intensiteit voor O₂



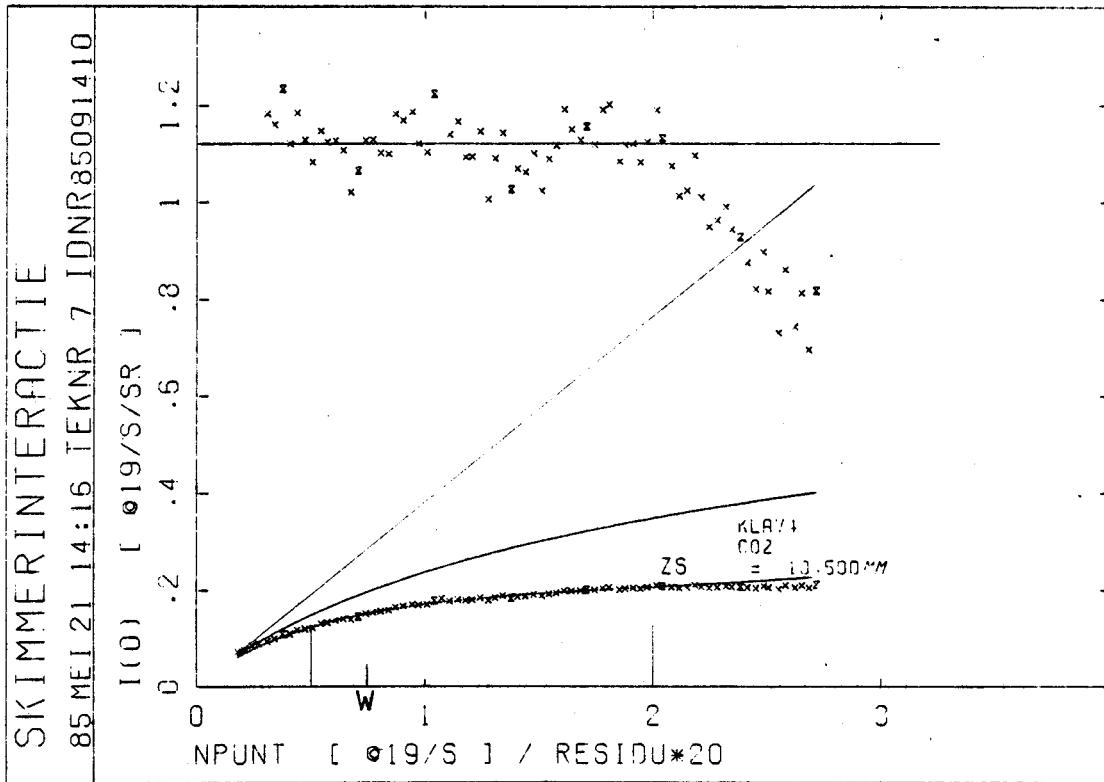
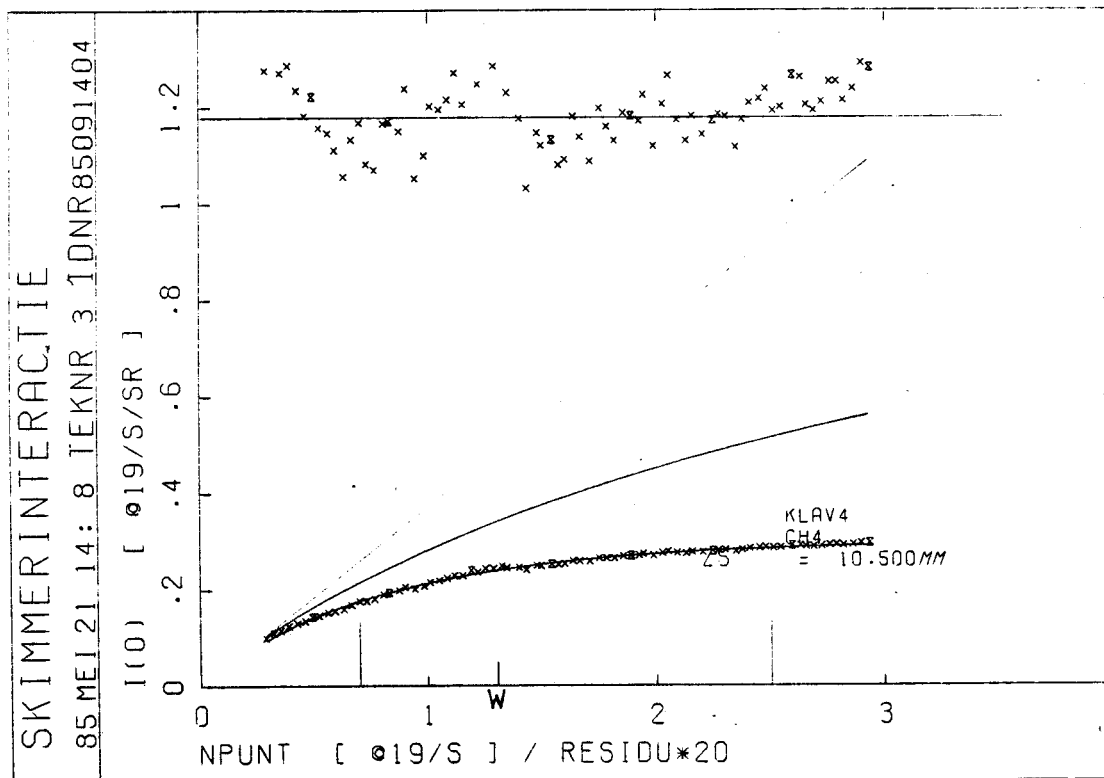
figuur J.5. Centrale intensiteit voor NO



figuur J.6. Centrale intensiteit voor CO



figuur J.7. Centrale intensiteit voor N₂O

figuur J.8. Centrale intensiteit voor CO_2 figuur J.9. Centrale intensiteit voor CH_4

APPENDIX K

K. Gegevens voor optisch pompen voor Ne*

begin- toestand	eind- toestand	λ_{pomp}	λ_{fluor}	$A_{ki} [s^{-1}]$	f_{λ}
$1s_3$	$1s_2$	616,3 nm	659,9 nm	$2,312 \cdot 10^7$	0,716
	$1s_4$		603,0	0,550	
	$1s_5$		588,2	1,138	
$1s_3$	$1s_2$	626,6	671,7	2,281	0,863
	$1s_4$		612,8	0,068	
	$1s_5$		597,6	0,374	
$1s_3$	$1s_2$	653,2	702,4	0,792	0,851
	$1s_4$		638,3	3,297	
	$1s_5$		621,7	0,611	

Tabel K.II. λ_{pomp} , λ_{fluor} , A_{ki} en f_{λ} voor Ne* ($1s_3$) gebaseerd op de metingen van Kandela [KAN 81]

begin- toestand	eind- toestand	λ_{pomp}	λ_{fluor}	$A_{ki} [s^{-1}]$	f_{λ}
$1s_5$	$1s_2$	588,8 nm	659,9 nm	$2,312 \cdot 10^7$	0,660
	$1s_3$		616,3	1,475	
	$1s_4$		603,0	0,550	
$1s_5$	$1s_2$	594,5	609,6	1,805	1
	$1s_4$		667,8	2,305	
$1s_5$	$1s_2$	597,6	671,7	2,281	0,482
	$1s_3$		626,6	2,525	
	$1s_4$		612,8	0,068	
$1s_5$	$1s_2$	614,3	692,9	1,754	1
	$1s_4$		630,4	0,407	
$1s_5$	$1s_2$	621,7	702,4	0,192	0,772
	$1s_3$		653,3	1,031	
	$1s_4$		638,3	3,297	
$1s_5$	$1s_2$	633,4	717,4	0,303	1
	$1s_4$		650,7	2,982	

Tabel K.I. λ_{pomp} , λ_{fluor} , A_{ki} en f_{λ} voor $Ne^*(1s_5)$

Met laserlicht met een golflengte λ_{pomp} wordt een $1s_5$ -toestand naar een $2p$ toestand gepompt. Wanneer deze $2p$ -toestand terugvalt naar een $1s$ -toestand wordt een foton met golflengte λ_{fluor} (fluorescentie-foton) uitgezonden. De konstante A_{ki} is de vervalssnelheid voor verval van een Ne^{**} -atoom van de toestand k naar de toestand i . De factor f_{λ} is de fractie van de Ne^{**} -atomen, die vanuit het $2p$ -multiplet naar de grondtoestand verval.

APPENDIX L

De invloed van de onzekerheid in f_λ op de de cross-sectie

In het verleden is gerekend met de NBS-waarden voor f_λ [WIE 66], terwijl de resultaten van deze experimenten verkregen zijn met f_λ -waarden van Kandela. Bij het vergelijken van onze resultaten met resultaten van anderen moeten we dus rekening houden met de invloed van f_λ , en met name met f_2 (zie vgl. 4.10) omdat f_1 gelijk is aan 1. In tabel L.I staan de door ons en door Verheijen gebruikte λ_2 overgangen, met daarachter de waarden voor f_λ volgens NBS en Kandela.

	λ_2	f_2 NBS	f_2 KAN 81
Dit werk	597,5 nm	0,482	0,545
Verheijen	616,3	0,716	0,710

Tabel L.I. f_λ 's voor twee overgangen volgens NBS en Kandela

We zullen nu de invloed van f_2 op het quotiënt ${}^2_Q/{}^0_Q$ gaan berekenen, met behulp van vergelijking 4.10:

$$\frac{{}^2_K}{{}^0_K} = \frac{{}^2_Q}{{}^0_Q} = \frac{KM_1}{\left(\frac{1}{1-f_2}\right) \cdot KM_1 - \left(\frac{f_2}{1-f_2}\right) \cdot KM_2} = \frac{f_2 - 1}{f_2 \cdot \frac{KM_2}{KM_1} - 1} \quad (\text{L.1})$$

In eerste orde benadering geldt voor de afwijking van ${}^2_Q/{}^0_Q$:

$$\Delta({}^2_Q/{}^0_Q) = \frac{\partial}{{\partial f_2}}({}^2_Q/{}^0_Q) \cdot \Delta f_2 = \frac{\frac{KM_2}{KM_1} - 1}{\left(f_2 \cdot \frac{KM_2}{KM_1} - 1\right)^2} \cdot \Delta f_2 \quad (\text{L.2})$$

Het quotiënt KM_2/KM_1 kan berekend worden met behulp van vergelijking 4.9:

$$\frac{KM_2}{KM_1} = \frac{1}{f_2} + \left(1 - \frac{1}{f_2}\right) \cdot \frac{{}^0Q}{2Q} \quad (L.3)$$

De invloed op de onze resultaten en de resultaten van Verheijen staat samengevat in tabel L.II.

	Δf_2	$\Delta({}^2Q/{}^0Q)$	${}^2Q/{}^0Q$	${}^2Q/{}^0Q + \Delta$
dit werk	0,063	$-4,5 \cdot 10^{-2}$	0,765	0,720
Verheijen	0,006	$-5,4 \cdot 10^{-3}$	0,755	0,750

Tabel L.II. Invloed van afwijking in f_2 op ${}^2Q/{}^0Q$

Onze resultaten gaan met de NBS-waarde van 0,765 naar 0,720. De waarde ${}^2Q/{}^0Q$ van Verheijen ligt in dit interval. De invloed van de correctie op de waarde van Verheijen geeft een lagere waarde voor ${}^2Q/{}^0Q$ en sluit dus niet aan bij onze resultaten. Op grond van deze resultaten kunnen we geen uitsluitsel geven of de resultaten van onze experimenten en de experimenten van Verheijen verschillen door de onzekerheid in de f_λ -waarden of door een andere oorzaak. Wel blijkt uit tabel L.I dat de f_λ -waarde voor de 616,3 nm overgang nauwkeuriger bekend is dan de 597,5 nm overgang.

Appendix M

Afschatting q-parameters van de virtuele bron voor moleculen met $\gamma = 9/7$.

Voor de beschrijving van het bundelprofiel voor een supersone bron is door Beijerinck en Verster [Bey 81] een bimodale bron-verdeling voorgesteld, waarin de bronstralen R_1, R_2 van de smalle en brede virtuele bron en de relatieve bezetting c_1 en c_2 van beide bronnen gegeven worden door:

$$R_i/Z_{\text{ref}} = q_{1,i} (\bar{E}/100)^{q_{2,i}} \quad (M1)$$

$$c_1 = q_3 (\bar{E}/100) + q_4 \quad ; \quad c_1 + c_2 = 1$$

met Z_{ref} een schalingsafstand en \bar{E} de dimensieloze bron-parameter (vgl. 24 in Beij 81).

Voor één en twee-atomige gassen zijn door Habets [Hab.77] en Beijerinck/Verster [Bey 81] bundelprofiel-metingen gedaan, waaruit de q-parameters in (M1) bepaald worden.

Deze q-waarden zijn in tabel M gegeven

	Gas	R_1/Z_{ref}	R_2/Z_{ref}	c
$\gamma = 5/3$	Ar, Kr	$q_1 = 4.4$	$q_1 = 17.6$	$q_3 = 0.22$
		$q_2 = 0.28$	$q_2 = 0.17$	$q_4 = 0.26$
$\gamma = 7/5$	N_2, O_2	$q_1 = 10.1$	$q_1 = 34$	$q_3 = 0.03$
		$q_2 = 0.42$	$q_2 = 0.41$	$q_4 = 0.44$

Tabel M: q-parameters voor de virtuele bronbeschrijving (uit Beij 81)

Voor de meer-atomige gassen met $\gamma > 7/5$ zijn geen bundelprofielen bekend zodat we voor deze gassen de q -parameters slechts kunnen schatten uit de voor $\gamma = 5/3, 7/5$ bekende gegevens.

A priori kunnen we uit tabel M al enkele conclusies trekken over de grootte van de q -parameters voor $\gamma = 9/7$:

- 1) Uit de experimentele resultaten voor N_2, O_2 blijkt dat de relatieve bezetting c_1 van de snelle bron slechts weinig afhankelijk is van E . Eenzelfde trend verwachten we voor moleculen met $\gamma > 7/5$. We kiezen daarom $q_3 = 0$.
- 2) De verhouding van de bronstralen R_1/R_1 , is voor $\gamma = 5/3$ gelijk aan 4.0 en voor $\gamma = 7/5$ gelijk aan 3.4. Voor $\gamma = 9/7$ zal R_2/R_1 niet sterk afwijken van de waarde voor $\gamma = 7/5$. We veronderstellen nu $R_2/R_1 \approx 3$ voor $\gamma = 9/7$.
- 3) Voor $\gamma = 7/5$ wijken de q_1 -waarden van de brede bron nauwelijks af van de q_2 -waarden voor de smalle bron. Dus $q_{2,1} = q_{2,2}$.

Samenvattend: $q_{1,2} = 3 \times q_{1,1}$; $q_{2,1} = q_{2,2}$
 $q_3 = 0$.

Uit de eigenschappen van de smalle virtuele bron (zie onder) kunnen we nu $q_{1,1}$, $q_{2,1}$ en q_4 bepalen, waarmee de virtuele bron voor $\gamma = 9/7$ volledig gakaracteriseerd is.

We maken van de beschrijving van de smalle bron gebruik van de door Klots e.a. [KLO 80] afgeleide straal R_{lcs} en bezetting P_{lcs} , die onafhankelijk zijn van de afstand tot het sarisch vlak voor afstanden groter dan een zekere geschaalde afstand $z = \zeta_{lcs}$ waar zich de "last collision surface" bevindt:

$$R_{lcs}/Z_{ref} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot \zeta_{lcs}^{\frac{1}{2}} \cdot \tau_{lcs}^{\frac{1}{2}}(\zeta_{lcs}) \cdot E^{-(\gamma-2)/(\gamma+2)}$$

M2

$$P_{lcs} = \exp(1-1.561 \cdot \tau_{lcs}^{1/6} \cdot \zeta_{lcs}^{-1})$$

waarin ζ en τ geschaalde afstanden en temperaturen zijn volgens:

$$\zeta = (z/z_{ref}) \cdot E^{-3/(\gamma+2)}$$

M3

$$\tau = (T/T_0) \cdot E^{6(\gamma-1)/(\gamma+2)}$$

T_0 is de reservoir-temperatuur. $\tau_{//}$ en τ_{\perp} zijn karakteristieke temperaturen loodrecht op en evenwijdig aan de (rechte) stroomlijnen. Deze temperaturen zijn afhankelijk van de geschaalde afstand ζ . Voor $\zeta \rightarrow \infty$ zal $\tau_{//}$ een constante eindwaarde bereiken, terwijl τ_{\perp} gelijk aan 0 wordt. Voor de meer-atomige gassen nemen we nu aan dat er volledige rotatie-translatie relaxatie optreedt tijdens de expansie, dwz $\tau_{//} = \tau_{rot}$. Die volledige relaxatie wordt door Klots uitgedrukt in een parameter ξ gelijk aan 1. ($\xi = 0$: geen relaxatie). Door vergelijking van formules (m1) en (M2) vinden we dat voor de smalle bron geldt:

$$q_2 = -3(\gamma-2)/(\gamma+2) \quad M4$$

De parameters q_1 en q_4 kunnen uit M2 bepaald worden indien de positie van het "last collision" oppervlak bekend is. Voor $\gamma = 5/3$ is deze positie door Beijerinck/Verster [Bey 81] experimenteel bepaald: $\zeta_{1cs} (\gamma=5/3) = 5.8$. Anderzijds wordt deze positie bepaald door de relative energie-overdracht $\Delta e_{\perp}/e_{\perp}$ van en naar de loodrechte component van de translatie-energie van de atomen. Voor één-atomige gassen kan afgeleid wordt dat [Beij 81]

$$\Delta e_{\perp}/e_{\perp} = \frac{4}{15} (\tau_{//} - \tau_{\perp})/\tau_{\perp} \quad M5$$

waarin $\tau_{//,\perp}$ een funktie zijn van ζ .

Voor $\zeta_{1cs} = 5.8$ geldt een relatieve energie-overdracht $\Delta e_{\perp}/e_{\perp} = 2.7$ [Bey 81]. Nemen we nu deze $\Delta e_{\perp}/e_{\perp}$ als maat voor de positie van het "last-collision" oppervlak dan kunnen we ζ_{1cs} voor $\gamma = 9/7$ bepalen indien voor deze γ de $\Delta e_{\perp}/e_{\perp}$ bekend is.

Klots heeft afgeleid dat

$$\Delta e_{\perp}/e_{\perp} = \frac{4}{15} (\tau_{//} - \tau_{\perp})/\tau_{\perp} + \frac{6}{15} (\tau_{rot} - \tau_m)/\tau_{\perp} \quad M6$$

$$\tau_m = (2\tau + \tau_{//})/3$$

Uit de door Klots berekende waarden voor $\tau_{//,\perp}$ en τ_{rot} voor $\gamma = 8/6$ hebben we m.b.v. (M6) $\Delta e_{\perp}/e_{\perp}$ berekend als funktie van ζ voor $\xi = 1$ en voor $\xi = 0.1$.

De resultaten zijn weergegeven in Fig. M

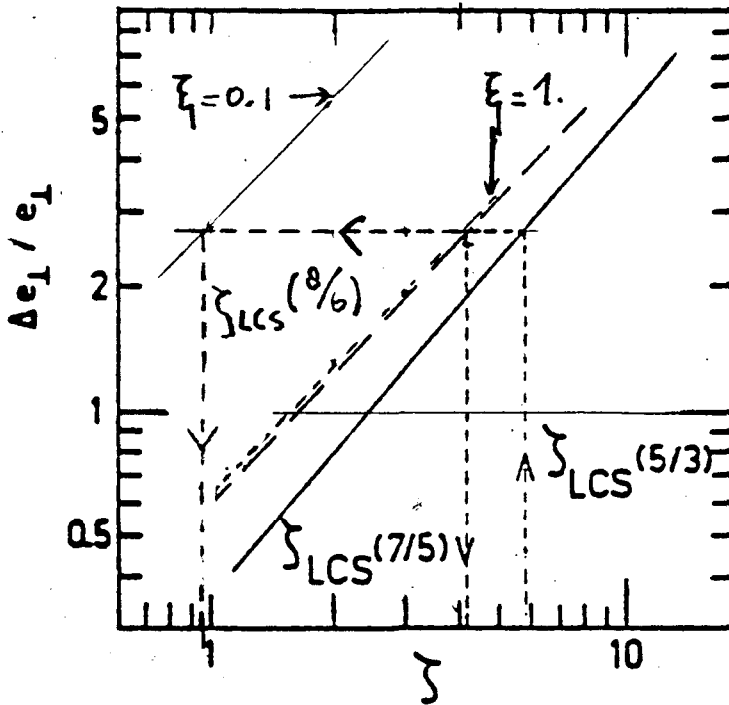


Fig.M. De relatieve energie-overdracht $\Delta e_{\perp}/e_{\perp}$ als functie van ζ voor $\gamma = 5/3, 7/5$ en $8/6$. De waarden van $\Delta e_{\perp}/e_{\perp}$ voor $\gamma = 8/6$ zijn berekend voor volledige rotatie-translatie relaxatie $\zeta = 1$ en voor niet-volledige rot.-trans. relaxatie $\zeta = 0,1$. De waarden ζ_{LCS} voor $\gamma = 7/5$ en $8/6$ volgen uit de exp. bepaalde waarde van $\zeta_{LCS} = 5/3$ [Beij 81] .

Uit Fig. M zien we dat voor $\Delta e_{\perp}/e_{\perp} = 2.7$ de positie $\zeta_{LCS} (8/6)$ ligt tussen ~ 1 en 4, afhankelijk van de mate van relaxatie. Eveneens is te zien dat de resultaten van $\gamma = 8/6$ (met $\zeta = 1$) en $\gamma = 7/5$ ($\zeta = 1$) maar weinig afwijken. Voor $\gamma = 9/7$ voorspellen we nu eenzelfde gedrag als voor $\gamma = 8/6$. Voorts nemen we aan dat de relaxatie bij $\gamma = 9/7$ niet zo gemakkelijk gaat als voor $\gamma = 8/6$. Op grond van deze beschouwing lijkt de keuze van $\zeta_{LCS} (9/7) = 3$ gerechtvaardigd. De geschaalde temperaturen $\tau_{\perp}(\zeta_{LCS})$ en $\tau_{//,\infty}$ in vgl. (M2) veronderstellen we voor $\gamma = 9/7$ gelijk aan de waarden voor $\gamma = 8/6$ die door Klotz e.a. [Klo 80] bepaald zijn:

$$\tau_{\perp} = 0.31, \tau_{//,\infty} = 1.25$$

Hiermee vinden we uiteindelijk voor (M2):

Hiermee vinden we uiteindelijk voor (M2):

$$R_{1cs}/z_{ref} = 15.871 \cdot (E/100)^{0.652}$$

$$P_{1cs} = 0.583$$

ofwel:

	R_1/z_{ref}	R_2/z_{ref}	c
$\gamma = 9/7$	$q_1 = 15.871$	$q_1 = 3 \times 15.871 = 47.612$	$q_3 = 0$
	$q_2 = 0.652$	$q_2 = 0.562$	$q_4 = 0.583$