

MASTER

Massaspektrometrie in negatieve coronaontladingen en de ontwikkeling van een ontladingsmodel

de Vries, C.A.M.

Award date:
1982

[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

Massaspektrometrie in negatieve
coronaontladingen en de ontwikkeling
van een ontladingsmodel,

VDF/NT 82-10 mei 1982,

C.A.M. de Vries.

Verslag van het afstudeeronderzoek
verricht aan de Technische Hogeschool
Eindhoven, afdeling der Technische Natuurkunde
in de vakgroep Deeltjesfysica, onderwerpgroep
Atoomfysica van mei 1981 tot mei 1982.
Afstudeerhoogleraar: Prof. dr. ir. D.C. Schram.
Afstudeerbegeleider: Dr. F.J. de Hoog.
Dit onderzoek is verricht in het kader van een
overeenkomst tussen de Technische Hogeschool
Eindhoven en Océ Nederland B.V.

INHOUDSOPGAVE.

	pag.
Samenvatting.	
Inleiding.	
1. Algemene eigenschappen van negatieve coronaontladingen; een overzicht van het onderzoek.	
1.1 Inleiding.	1.1
1.2 Een algemene beschrijving van coronaontladingen.	1.2
1.3 Enige diagnostieken voor het coronaonderzoek.	1.5
1.3.1 Stromen en spanningen.	1.5
1.3.2 Licht.	1.6
1.3.3 Geladen en neutrale deeltjes analyse.	1.6
1.3.4 Overige.	1.7
1.4 Eigenschappen van negatieve coronaontladingen.	1.8
1.4.1 Algemene eigenschappen van negatieve corona's in het Trichelregime.	1.8
1.4.1.1 Stromen,spanningen en veldsterkten.	1.8
1.4.1.2 Het optreden van Trichelpulsen.	1.9
1.4.2 De Trichelpuls.	1.11
1.4.3 Analyse van ionen en gevormde molekulen.	1.14
1.4.4 Modelvorming van de negatieve coronaontlading.	1.16
2. Samenstelling van de negatieve ionen in de Trichelcoronaontlading; een massaspektrometrische studie.	
2.1 Inleiding.	2.1
2.2 Beschrijving van de meetopstelling.	2.2
2.2.1 Algemene beschrijving van het meetprincipe.	2.2
2.2.2 Het vacuumgedeelte.	2.4
2.2.3 De quadrupool en de detector.	2.6
2.2.4 De coronaruimte.	2.8
2.2.5 Het bemonsteringsgat.	2.9
2.2.6 Het elektronisch gedeelte en de signaalverwerking	2.11
2.2.7 Metingen in vochtige en zeer droge lucht.	2.15

-vervolg inhoudsopgave 2-

	pag.
2.3 De metingen.	2.16
2.4 De resultaten.	2.19
2.4.1 Algemeen.	2.19
2.4.2 Metingen in lucht en O_2 .	2.24
2.4.3 De effecten van de druk.	2.26
2.4.4 Het effect van de coronapotentiaal.	2.27
2.4.5 Metingen in vochtige lucht.	2.28
2.5 De interpretatie van de meetresultaten.	2.35
2.5.1 Inleiding.	2.35
2.5.2 Vergelijking met de literatuur.	2.35
2.5.3 Een beschouwing over de ontladingsprocessen	2.36
3. Modelvorming van de Trichelpulsontlading.	
3.1 Inleiding.	3.1
3.2 De processen in de ontlading en de vergelijkingen.	3.2
3.2.1 De processen.	3.2
3.2.2 De vergelijkingen.	3.5
3.3 Nadere bespreking van de processen en het afschatten van de termen.	3.7
3.3.1 De processen.	3.7
3.3.2 De vergelijkingen.	3.18
3.4 Mogelijke oplossingsmethoden en tot nu toe behaalde resultaten.	3.20
3.4.1 De structurering.	3.20
3.4.2 Berekeningen in de groeifase.	3.25
Literatuur.	
Appendix A. Enige gegevens over ontladingsprocessen.	
Appendix B. Elektronische schakelingen en gegevens.	
B1 Hoogspanningsvoltmeter.	b1
B2 Hoogspannings buffer-versterker.	b2
B3 De channel electron multiplier.	b4

SAMENVATTING.

Naar aanleiding van vragen uit de industrie is een onderzoek ingesteld naar negatieve coronaontladingen in lucht bij 1 atmosfeer.

De onderwerpen die in dit verslag behandeld worden zijn massaspektrometrie aan negatieve ionen die in de ontlading gevormd worden en modelvorming van de negatieve coronaontlading; met name het gepulste karakter daarvan.

Een korte samenvatting van het elders op het gebied van coronaontladingen verrichte onderzoek wordt eerst gegeven alvorens het eigen onderzoek te beschrijven.

Voor de studie van negatieve ionen in de ontlading is een opstelling ontworpen, gebouwd en afgeregeld. Vervolgens zijn experimenten uitgevoerd in lucht en O_2 bij verschillende drukken en in droge en vochtige lucht. Ook het effect van de coronapotentiaal is bestudeerd. Het blijkt dat voor alle drukken en potentialen geldt dat O_3^- en CO_3^- de belangrijkste negatieve ionen zijn. Ook NO_3^- en een aantal andere ionen wordt gevonden, zij het in geringere hoeveelheden. Een ander belangrijk resultaat is de zeer sterke clustering van H_2O die aan alle ionen optreedt. De verhouding van voorkomen van clusters en ionen is afhankelijk van de druk en de potentiaal.

De modelvorming van de Trichelpulsontlading is gefundeerd op een uitgebreide studie naar de processen die een rol kunnen spelen in de ontlading. De balansvergelijkingen en de randvoorwaarden voor een model zijn opgesteld. Vervolgens zijn de termen afgeschat aan de hand van de processtudies. Berekeningen aan de eerste fase van de Trichelpuls zijn uitgevoerd en de resultaten voor de elektronen- en ionendichtheden worden gegeven.

INLEIDING.

De coronaontlading is een gasontlading die de oorzaak is van zo uiteenlopende verschijnselen als St. Elmusvuur en radiostoringen onder hoogspanningsleidingen. Ze veroorzaakt problemen zoals het doorslaan van de isolatie van elektriciteitskabels en vermogensverlies in hoogspanningsleidingen en ze heeft een groot aantal nuttige toepassingen. Een aantal daarvan zijn: Het verwijderen van statische ladingen van oppervlakken, het gebruik in luchtreinigingsinstallaties als stofvanger en als oliefilter in transformatorstations. De Geiger-Muller teller maakt gebruik van een coronaontlading en tot slot worden corona's toegepast in kopieerapparatuur voor het opladen van fotogeleiderlagen.

De problemen met coronaontladingen in deze laatste toepassing zijn de reden voor het verrichten van dit onderzoek. Daarom beperkt dit zich ook tot een zeer bepaald type corona, namelijk ontladingen aan sterk asymmetrische elektrode-systemen zoals naald-plaat en draad-plaat configuraties, waarbij de sterkst gekromde elektrode een negatieve spanning heeft t.o.v. de andere. We zijn daarbij voornamelijk geïnteresseerd in systemen in lucht en bij 1 atmosfeer, in een gebied waar de zogenaamde Trichelpulsen optreden. Dit zijn snelle spontaan door de ontlading gegenereerde pulsen.

Deze pulsen vormen een interessant studieobject omdat gedurende zo'n puls de elektronen- en ionendichtheden zeer snel (± 1 ns) van relatief laag (10^{12} m^{-3}) tot plasmadichtheden (10^{18} m^{-3}) kunnen oplopen.

Ook vormt de Trichelpulsontlading de bron van een zeer gevarieerde hoeveelheid ionen en neutrale molekulen, zoals ozon, waarvan een gedeelte agressief is en zelfs in staat om goud aan te tasten.

Een massaspektrometrische studie naar de in de negatieve coronaontlading gevormde negatieve ionen, en het aanpakken van de modelvorming van een Trichelpulsontlading vormen dan ook de onderwerpen van dit onderzoek.

In hoofdstuk 1 van dit verslag zullen de algemene aspecten van coronaontladingen besproken worden en wordt een literatuuroverzicht gegeven waaruit blijkt wat de plaats en relevantie van deze onderzoeken in het totale coronaonderzoek is. De massaspektrometrische studie vormt het onderwerp van het tweede hoofdstuk en de modelvorming van het derde. De hoofdstukken zijn zodanig geschreven dat ook de lijnen voor eventueel verder onderzoek duidelijk naar voren komen.

HOOFDSTUK 1. ALGEMENE EIGENSCHAPPEN VAN NEGATIEVE CORONAONTLADINGEN; EEN OVERZICHT VAN HET ONDERZOEK.

1.1. Inleiding.

Een coronaontlading is een gasontlading die optreedt in asymmetrische elektrodesystemen, de kenmerkende eigenschappen zijn echter het duidelijkst waarneembaar in sterk asymmetrische systemen. Omdat het veld aan de sterkst gekromde elektrode zeer hoog is treedt daar een ontlading op die begrensd blijft doordat aan de andere elektrode in het veel lagere veld geen ontlading kan optreden. Tussen de eerste ontladingsverschijnselen en de vonkdoorslag ligt een heel gebied waar de verschijnselen optreden die typerend zijn voor corona's. Door hun voorkomen bij natuurverschijnselen en hun praktische toepasbaarheid heeft dit type ontlading zich in een ruime belangstelling mogen verheugen.

In dit hoofdstuk zal worden getracht in het kort de algemene eigenschappen van coronaontladingen te beschrijven (par. 1.2.). De diagnostieken die gehanteerd worden bij het coronaonderzoek zullen worden besproken (par. 1.3.) en er zal een summier overzicht gegeven worden van het onderzoek dat op dit terrein is verricht (par. 1.4.). Hieruit kunnen dan de probleemstellingen worden afgeleid voor het onderzoek dat in dit verslag is beschreven.

1.2. Een algemene beschrijving van coronaontladingen.

In een asymmetrisch elektrodesysteem zijn twee soorten corona mogelijk, namelijk die waarbij de sterkst gekromde elektrode positief is en die waarbij deze negatief is. Tussenvormen zoals wisselspanningscorona's (hoogspanningsleidingen) en gepulste corona's worden hier buiten beschouwing gelaten. Tussen deze twee soorten bestaan overeenkomsten maar ook belangrijke verschillen. We zullen een beschrijving van beide typen geven aan de hand van twee karakteristieke voorbeelden van de stroom-spanningskarakteristieken in lucht.

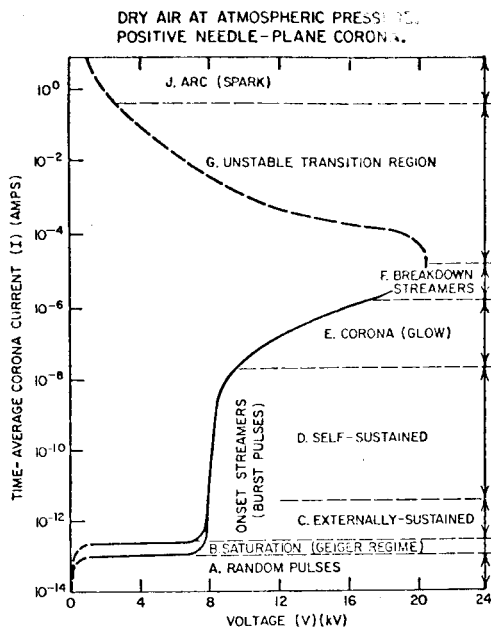


fig. 1.2.1.

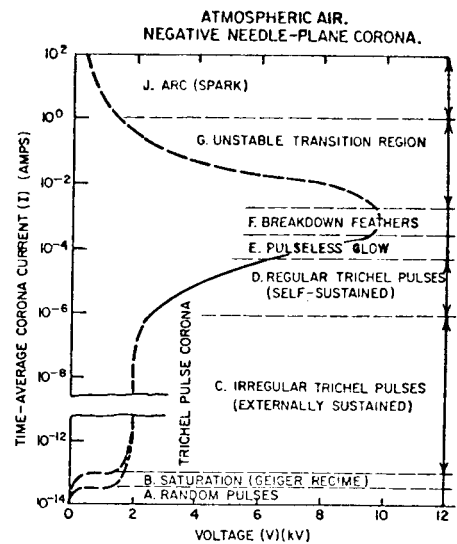


fig. 1.2.2.

fig. 1.2.1/1.2.2. Karakteristieke voorbeelden van de gemiddelde stroom versus de spanning voor respectievelijk een positieve en een negatieve corona in lucht bij 1 atmosfeer. (Lama'74)

We beginnen met de positieve corona. In gebied A uit fig. 1.2.1. is de gemiddelde stroom zeer laag en treden er random pulsen op ten gevolge van bv. kosmische straling. In gebied B treedt er verzadiging op, dat wil zeggen dat alle ladingdragers die gevormd worden snel uit het veld verwijderd worden (Geiger regime). Bij verdere verhoging van de spanning komen we in gebied C.

De elektronen krijgen dicht bij de sterkst gekromde elektrode voldoende energie om ionisaties te veroorzaken door botsingen waarna de nieuwe elektronen weer voor verdere ionisaties zorgen. Dit is het Townsend elektronen-lawineeffekt en men kan het waarnemen als onregelmatige stroompieken. Bij nog hogere spanningen wordt de ontlading zelfonderhoudend, dat wil zeggen dat de ontlading zichzelf in stand houdt onafhankelijk van externe elektronenbronnen. De noodzakelijke elektronen om nieuwe lawines te kunnen starten ontstaan door secundaire emissie (positieve ionen) aan de kathode of door fotoionisatie in het gas. De voor het laatste proces noodzakelijke fotonen worden geëmitteerd door aangeslagen atomen die in de botsingsprocessen ontstaan. In gebied E, de glow corona, is een relatief stabiele ruimtelading aanwezig en begint het gebied rond de anode uniform op te lichten. Omdat de ionisatie nog steeds uitsluitend plaatsvindt rond de anode is deze situatie stabiel. Pas bij nog hogere spanning (gebied F,G) wordt de ruimteladingsverdeling zodanig dat instabiliteiten optreden. Er ontstaan ionisatiekanalen, de "breakdown feathers" die zichtbaar zijn als lichtende veren tussen de elektroden. Op een gegeven moment overbruggen ze de elektrodeafstand en treedt volledige doorslag op.

Kenmerkend voor de positieve coronaontlading is ten eerste dat de ontlading begrensd is dankzij de asymmetrie van de elektroden, waardoor maar aan een elektrode een ontlading ontstaat. Wat als voldoende asymmetrisch beschouwd moet worden hangt overigens sterk van de druk en het gas af. Ten tweede is de positieve coronaontlading een typische gasontlading waar de elektroden geen actieve rol in de ontlading spelen.

Bezien we nu de negatieve corona (fig. 1.2.2.). De gebieden A en B zijn overeenkomstig die van de positieve corona. De Townsend ionisatiefase (C) is waarneembaar als een abrupte stroomtoename en er treden grote onregelmatige pulsen op. Bij verdere verhoging van de spanning wordt de ontlading zelfonderhoudend en worden de pulsen kleiner en regelmatig (althans in een naaldplaatconfiguratie). Dit typische intermitterende gedrag is kenmerkend voor de negatieve corona. De zeer korte pulsen worden Trichelpulsen genoemd naar de onderzoeker die er voor het eerst uitgebreid onderzoek naar verricht heeft (Loeb '65). De puls frequentie kan tot enige MHz bedragen. Als terugkoppelings-

mechanisme worden hier fotoïonisatie en secundaire emissie uit de kathode genoemd. Het intermitterende gedrag ontstaat door ruimteladingseffekten. In gebied E, de pulsless glow, zorgt een konstante stabiele ruimteladingswolk dat er geen pulsen meer optreden, en tevens dat de ontlading begrensd blijft. Het volgende fenomeen is het optreden van de zogenaamde "break-down feathers" die uit de konstante glow naar buiten steken. Als deze er in slagen de elektrodeafstand te overbruggen treedt ook weer volledige doorslag op.

Kenmerkend voor de negatieve corona is ook weer dat de typische corona-verschijnselen kunnen ontstaan door de elektrodeasymetrie. Ook hier is het weer afhankelijk van gas en druk en de elektrodeafstand. Is bijvoorbeeld de elektrodeafstand te klein dan zullen een aantal tussenfasen niet optreden. Een ander belangrijk kenmerk is dat de kathode een belangrijke rol speelt in de ontlading, de negatieve corona is dus niet uitsluitend en gasontlading. We komen hier op terug in par. 1.4. Het meest in het oog springende kenmerk van de negatieve corona is echter het zelfstandig intermitterende gedrag.

1.3. Enige diagnostieken voor het coronaonderzoek.

Om inzicht te verkrijgen in de eigenschappen van coronaontladingen worden in hoofdzaak de volgende experimentele methoden toegepast:

- a/ analyse van stromen en spanningen in de elektrode- of probe-circuits.
- b/ analyse van het door de ontlading geëmitteerde licht.
- c/ analyse van geladen en ongeladen deeltjes die in de ontlading gevormd worden.

Verder zijn er nog een aantal minder toegepaste diagnostieken zoals meting van het door de ontlading voortgebrachte geluid, corrosieonderzoek aan oppervlakken en metingen aan de elektrische wind. We zullen deze methodieken achtereenvolgens bespreken.

1.3.1. Stromen en spanningen.

De basis van de geïnduceerde stroomanalyse is het Shockley-Ramo theorema. Shockley en Ramo hebben een algemene formule afgeleid voor de geïnduceerde stroom ten gevolge van tussen een meet- en een referentieelektrode bewegende ladingdragers in een configuratie met meerdere elektroden (Shockley '38, Ramo 1939). De formule luidt:

$$i_m(t) = \frac{E_{sr}}{U_{sr}} \cdot q \cdot v(t)$$

waarbij i_m de gemeten stroom is in de meetelektrode veroorzaakt door de bewegende lading q die met een snelheid v beweegt. E_{sr} is de grootte van de component van het elektrische veld in de richting van v van de lading q , in het hypothetische geval dat de meetelektrode een spanning U_{sr} heeft terwijl alle andere elektroden met aarde verbonden zijn. De veldsterkte moet voor de ruimteladingsvrije situatie worden uitgerekend. Het theorema is afgeleid voor oneindige lichtsnelheid en is valide zolang de Fourier-componenten van de geobserveerde stromen corresponderen met veel langere golflengten dan de relevante systeemafmetingen. Tevens moeten, om capacitieve stromen te voorkomen de elektroden op een konstante potentiaal staan (Verhaart '82, Meek '78). De meest voor de hand liggende elektrische meetmethode is de analyse van de gemiddelde stroom-spanningskarakteristieken van het elektrodesysteem of van

probes in de ruimte tussen de elektroden (Lama'74, Selim'80). Hieruit kan ook informatie worden verkregen over de veldsterkten, ruimteladingseffekten, beweeglijkheden van deeltjes en ionisatiecoëfficiënten in het systeem. Een andere methode is de tijdopgeloste analyse van de stromen en spanningen, bv. de analyse van burst pulses en de gedragingen van de Trichelpulsen (bv. Zentner'70). Dit geeft informatie over de ontladingsmechanismen. Een probleem is daarbij vaak de traagheid van het meetsysteem ten opzichte van de optredende effecten.

1.3.2. Licht.

Het meten aan de optische emissie van de ontlading is een methode om op afstand zonder beïnvloeding van het systeem informatie te verkrijgen. Onder andere levert dit gegevens over ruimteladingseffekten, bewegingen van ladingdragers en produktie van geëxciteerden. Vaak wordt deze diagnostiek gebruikt samen met stroommetingen.

De meest eenvoudige methode is het bepalen van de gemiddelde lichtopbrengst door middel van fotografie (Loeb'65). Dit geeft enige informatie over het ontladingsgebied. Veel meer informatie kan worden gehaald uit in de tijd en naar de plaats opgeloste metingen met behulp van bv. image intensifier fotografie (Torsethaugen'73). Nog meer informatie kan worden verkregen door het geëmitteerde licht ook nog spectroscopisch te analyseren (Ikuta'76). Het voordeel van deze methode is dat voldoende snel kan worden gemeten. Bij zeer snelle metingen wordt de gevoeligheid van het meetsysteem echter een beperkende faktor. Ook is het zo dat meting van de verplaatsing van de lichtbron informatie levert over de verplaatsing van het ontladingsgebied en niet noodzakelijk over de verplaatsing van deeltjes.

1.3.3. Geladen en neutrale deeltjes analyse.

De directe methode om informatie te verkrijgen omtrent reacties in de ontlading en de energieverdeling van de deeltjes is analyse van het gas in de ontlading. Er worden 3 technieken gehanteerd. Bij de eerste wordt het gas in een vloeistof of een vaste stof geabsorbeerd waarin dan chemische reacties optreden. De vloeistoffen of vaste stoffen zijn soms selektief gevoelig voor bepaalde reactieprodukten. Door analyse van de reactieprodukten kan worden vastgesteld wat er in de ontlading gezeten heeft. De methode is relatief simpel maar lastig te gebruiken in opstellingen (Lecuiller'72).

De meest gebruikte methode is de elektrische waarbij de analyse plaatsvindt met behulp van een massaspektrometer. De deeltjes komen uit de ontlading in de massaspektrometer via een bemonsteringsgat (sampling orifice, sampling hole), een gaatje in de elektrode en kunnen zo geanalyseerd worden. Zowel ionen als neutralenanalyse is mogelijk met grote gevoeligheid. Een probleem van deze methode is de massaselektieve sampling en de mogelijkheid van het optreden van reacties in de buurt van en in het gat. Beide voornoemde analysemethoden worden overigens alleen gebruikt voor analyse in het driftgebied, dat is het gebied waar geen ionisatie meer kan optreden, alleen ladingstransport. Dit vanwege de zeer grote problemen die optreden bij analyse in het zeer kleine ionisatiegebied (bv. Shahin, Gardiner'77).

Een weinig toegepaste en minder gevoelige methode, die echter het voordeel heeft van zijn eenvoud, is die waarbij voor de analyse gebruik wordt gemaakt van de verschillende mobiliteiten van ionen. De stroom in het elektrode-circuit wordt gemeten waarbij een extra elektrode (een gaas) tussen de andere twee is geplaatst. Door deze nu op een variërende, de ionen afstotende potentiaal te zetten worden deeltjes met een verschillende mobiliteit al of niet doorgelaten. Een moeilijkheid is het optreden van de elektrische wind die voor een extra voorwaartse impuls zorgt en plaatsafhankelijk is (Goldman'76)

1.3.4. Overige.

Tot de overige analysemethoden behoren studies van de elektrische wind, dit is de stroming van neutrale deeltjes die ontstaat door botsing van neutralen met ionen, en de analyse van de aantasting van de ontladingsruimte door de corona. Metingen aan de elektrische wind zijn o.a. gedaan door Saint-Arnaud'77. De effecten van de coronaontlading op oppervlakken worden bestudeerd en optische analyse van de gesputterde of gecorrodeerde oppervlakken (bv. Buchet'69, Sigmond'80).

1.4. Eigenschappen van negatieve coronaontladingen.

Sinds de onderzoeken van Trichel (1938) aan negatieve corona's (Loeb'65) heeft het onderzoek op dit gebied zich in een toenemende belangstelling mogen verheugen. Dit wordt gestimuleerd door de wijdverbreide toepassing van coronaontladingen in o.a. luchtreinigingsinstallaties, ozonizators en kopieerapparatuur, en door de verliezen die deze veroorzaken in hoogspanningsleidingen. Deze toepassingen hebben de richting van het onderzoek sterk beïnvloed. We zullen hieronder de belangrijkste onderzoeksresultaten in het kort bespreken. Voor een uitgebreider literatuuroverzicht wordt verwezen naar de Vries'81.

1.4.1. Algemene eigenschappen van negatieve corona's in het Trichelregime.

1.4.1.1. Stromen, spanningen en veldsterkten.

Stroom-spanningskarakteristieken zijn opgenomen voor allerlei configuraties zoals naald-plaat, draad-plaat en draad-cilinder. Aangezien de stroom in dit gebied sterk gepulst is wordt de gemiddelde stroom opgegeven. Twee uitgebreide onderzoeken voor lucht zijn die van Lama'74 en Selim'80. De eerste heeft onderzoeken verricht met scherpe naalden en kleine elektrodeafstanden, de tweede ook voor grote elektrodeafstanden.

Het blijkt dat de spanning waarbij de ontlading start sterk afhankelijk is van de druk en ook van de elektrodeafstand, echter nauwelijks van de naaldradius. Selim rapporteert voor de I-V-karakteristieken het volgende verband:

$$I = \frac{27}{d} \cdot \frac{V(V-V_0)}{(\ln(p/75))^2} \quad 150 < p < 760 \text{ torr.}$$

$$I = \frac{350}{d} \cdot \frac{V(V-V_0)}{(\ln(p/20))^2} \quad p < 150 \text{ torr.}$$

met d de elektrodeafstand in mm, p de druk in torr, I de stroom in μA , V de spanning in kV en V_0 de startspanning in kV.

Lama rapporteert een $1/d^2$ verband in plaats van een $1/d$ verband, het blijkt echter dat voor grotere afstanden als 7 mm een $1/d$ verband beter voldoet. De karakteristieken zijn dus niet afhankelijk van elektrodemateriaal en naaldradius, terwijl ook blijkt dat in andere configuraties soortgelijke karakteristieken gevonden worden.

Hoewel er weinig over gepubliceerd is blijkt ook de gassoort van groot belang te zijn (Loeb'65). In niet-elektronegatieve gassen zoals N_2 treedt geen corona op maar vindt direkt doorslag plaats. Uiterst kleine verontreinigingen ($<0,1\%$) zijn echter al voldoende om dat te veranderen.

De gemiddelde stroom bestaat uit een continue component en een gepulste component. In naald-plaat configuraties is de continue bijdrage verwaarloosbaar, maar bij draad configuraties is die bijdrage significant (Goldman'78, de Vries'81). De bepaling van veldsterkten wordt bemoeilijkt doordat deze sterk tijd- en plaatsafhankelijk zijn. Dat zou moeten worden opgenomen in een totaal ontladingsmodel (zie par. 1.4.4.). Voor veel situaties is het echter handig een gemiddelde veldsterkte in te voeren, vooral in het driftgebied. Hiervoor zijn diverse eenvoudige modellen opgesteld.

Voor coaxiale symmetrie is bijvoorbeeld afgeleid dat ver van de draad voor de gemiddelde veldsterkte per lengteeenheid geldt:

$$E = \sqrt{\frac{I}{2\pi\epsilon_0\mu}}$$

met E de veldsterkte in V/m, I de stroom in A, ϵ_0 de permittiviteit in vacuum en μ de mobiliteit van de ladingdragers in m^2/Vs

Selim'80 vindt voor elektrodeafstanden van $>100mm$ het volgende verband:

$$E = 0,25 \cdot \sqrt{\frac{I}{d}} \cdot \ln(p/75) \quad 150 < p < 760 \text{ torr.}$$

$$E = 1,15 \cdot \sqrt{\frac{I}{d}} \cdot \ln(p/25) \quad p < 150 \text{ torr.}$$

met E de veldsterkte in kV/cm, I de stroom in μA , d de elektrodeafstand in mm en p de druk in torr.

1.4.1.2. Het optreden van Trichelpulsen.

De opvallendste karakteristiek van negatieve coronaontladingen is het feit dat ze boven de startspanning spontaan stroom- en lichtpulsen produceren. Bij naald-plaat corona's worden die zelfs repeterend, in draad configuraties echter niet hoewel wel de gemiddelde puls frequentie op soortgelijke wijze als bij de naaldcorona's varieert.

Waarschijnlijk zijn er verschillende onafhankelijk opererende "sproeipunten" op een draad (Lama'74). Lama vindt voor de repetitiefrequentie van de deze korte pulsen in een naaldsysteem (zie ook fig. 1.4.1.):

$$f = k \cdot V \cdot (V - V_0) / r \cdot s^2$$

met f de frequentie in kHz, k een konstante, V de spanning in kV,

V_0 de startspanning in kV, r de naaldradius in mm en s de elektrodeafstand in mm.

De frequentie is niet afhankelijk van het elektrodemateriaal. Wel is de frequentie sterk afhankelijk van de druk en het gebruikte gas (Loeb'65). De lading per puls ligt in de orde van 10^{-11} C en is nog enigszins afhankelijk van de spanning en de naaldradius.

Het blijkt ook dat twee naaldcorona's op korte afstand elkaar beïnvloeden. Als ze naar elkaar toe bewogen worden daalt de puls-frequentie bij beide en de relatieve fase verschuift naar 180 graden. Dit wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door Coulombinteractie (Lama'73).

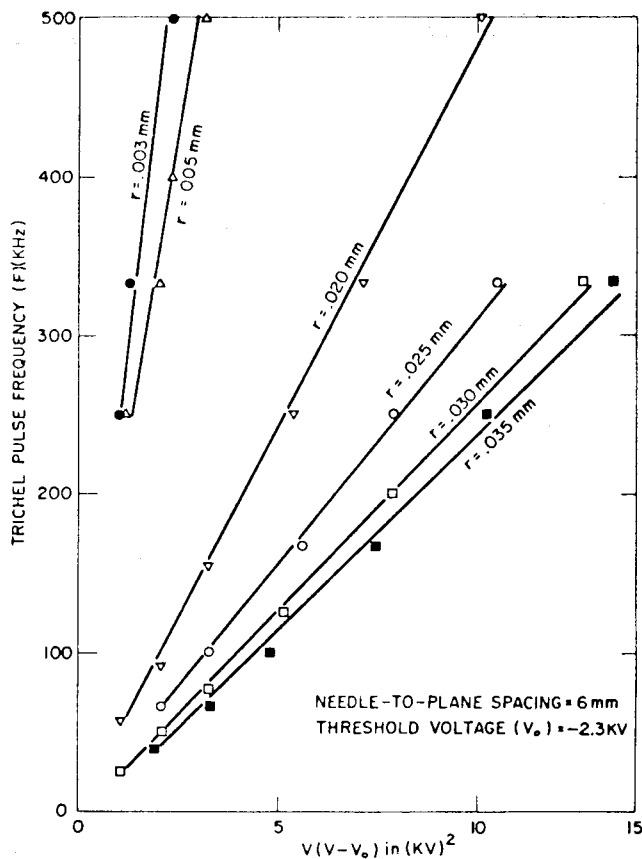


fig. 1.4.1.

De Trichelpulsfrequentie als functie van $V(V-V_0)$ waarbij V de spanning is en V_0 de startspanning van de corona (2,3 kV). De elektrodeafstand is constant en de naaldradius wordt gevarieerd. (Lama'74).

1.4.2. De Trichelpuls

Pogingen om de eigenschappen van de Trichelpuls te bepalen zijn pas geslaagd met de komst van voldoende snelle meetapparatuur. Daarvoor was de traagheid van de meetsystemen altijd de oorzaak van grote meetfouten en foutieve interpretaties (Loeb'65). Een uitgebreid onderzoek naar Trichelpulsen in corona's in lucht is dat van Zentner (Zentner'70), een ander onderzoek is dat van Torsethaugen (Torsethaugen'73).

Globaal ziet een Trichelpuls er als volgt uit (zie ook fig. 1.4.2.): na een voorstadium met zeer lage stroom treedt een geweldig snelle stroomstijging op die zeer snel weer inzakt en via een vrij trage achterflank weer naar nul gaat. Bij 1 atmosfeer in lucht is het voorstadium enige tientallen ns, de stijgende en de dalende flank 1 tot 2 ns, en de achterflank ongeveer 120 ns. Uit de metingen van Zentner en Torsethaugen blijkt het volgende: elektrodemateriaal en elektrodeafstand zijn niet van invloed op de puls. De spanning blijkt bij een gegeven elektrodeafstand wel van invloed te zijn op de pulsamplitude en de stijgtijd. Vlak boven de startspanning, waar de pulsen onregelmatig optreden en een lage herhalingsfrequentie hebben vinden we een lineaire toename van de amplitude van de zgn. "grote Trichelpulsen" en een afname van de stijgtijd met toenemende spanning. In dit gebied is de invloed van ruimtelading en metastabielen van de vorige pulsen gering. Bij hogere spanning komen we in het gebied van de regelmatige Trichelpulsen. Hier vinden we een lineaire afname van de pulsamplitude en een toename van de stijgtijd bij verhogen van de spanning (fig. 1.4.2.).

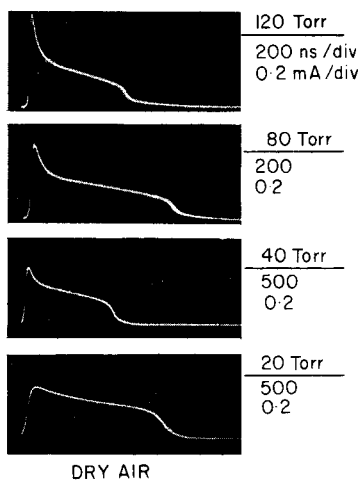


fig.1.4.2.
De vorm van de Trichelstroompuls bij verschillende drukken (Meek'78).

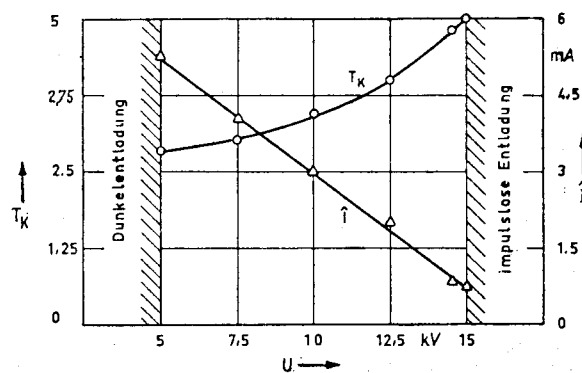


fig. 1.4.2a.
De pulsamplitude \hat{I} en de stijgtijd T_k van de trichelpuls als functie van de coronaspansing, naald 400 torr, lucht. (Zentner'70).

Ook de naaldradius en de druk zijn van invloed (fig. 1.4.3.). Bij dalende druk worden de puls en de stijgtijd langer. Voor atmosferische druk speelt de naaldradius vrijwel geen rol meer.

De gassenstelling is een andere parameter die de pulsvorm beïnvloedt. Belangrijk blijkt de hoeveelheid elektronegatieve bestanddelen te zijn. Zeer kleine hoeveelheden zijn echter al voldoende om Trichelpulsen te doen ontstaan. Erg uitgebreid onderzoek is hier echter niet aan verricht. Datzelfde geldt voor onderzoek in verschillende gassen.

Metingen aan het door de ontladingen geproduceerde licht zijn gedaan door Torsethaugen (Torsethaugen'73), Ikuta (Ikuta'76) en Bugge (Bugge'69). Om voldoende tijdopgelost te kunnen meten is gewerkt bij lage drukken. De lichtverschijnselen blijken synchroon met met de pulsen op te treden (fig. 1.4.4.). Uit fig 1.4.5. is te zien hoe de ruimtelijke ontwikkeling van de lichtpulsen verloopt. Dit geeft aanwijzingen omtrent de verplaatsing van het ionisatiegebied. Alle geïdentificeerde spectrale banden behoren tot het tweede positieve en het eerste negatieve van N_2 , de laatste alleen in het "negatieve glow"-gebied. Dit laatste wijst op hoge elektronenenergieën en op hoge ionendichtheden. Met name de metingen aan de spectra van de pulsen zijn echter schaars en alleen bij lage drukken uitgevoerd.

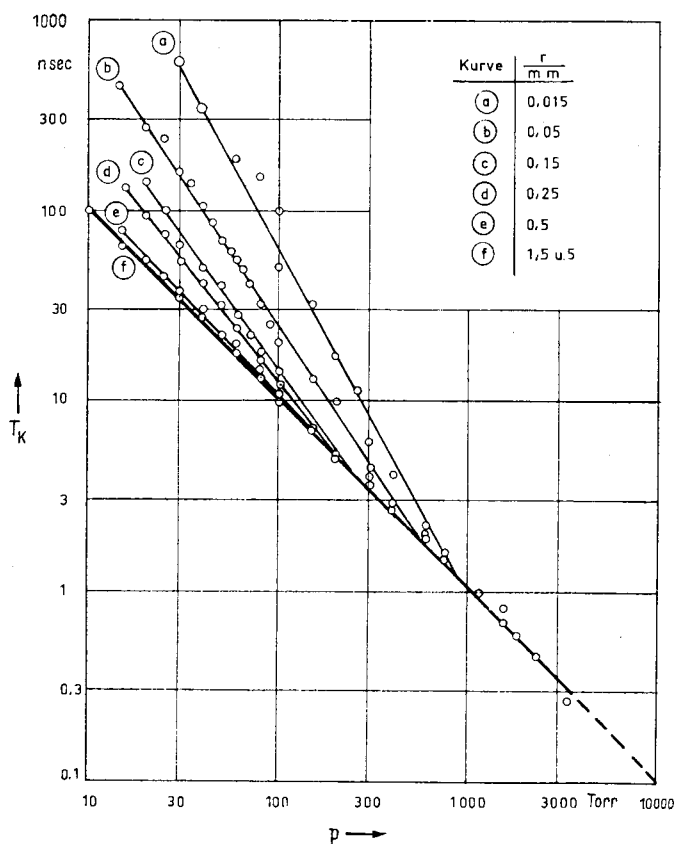
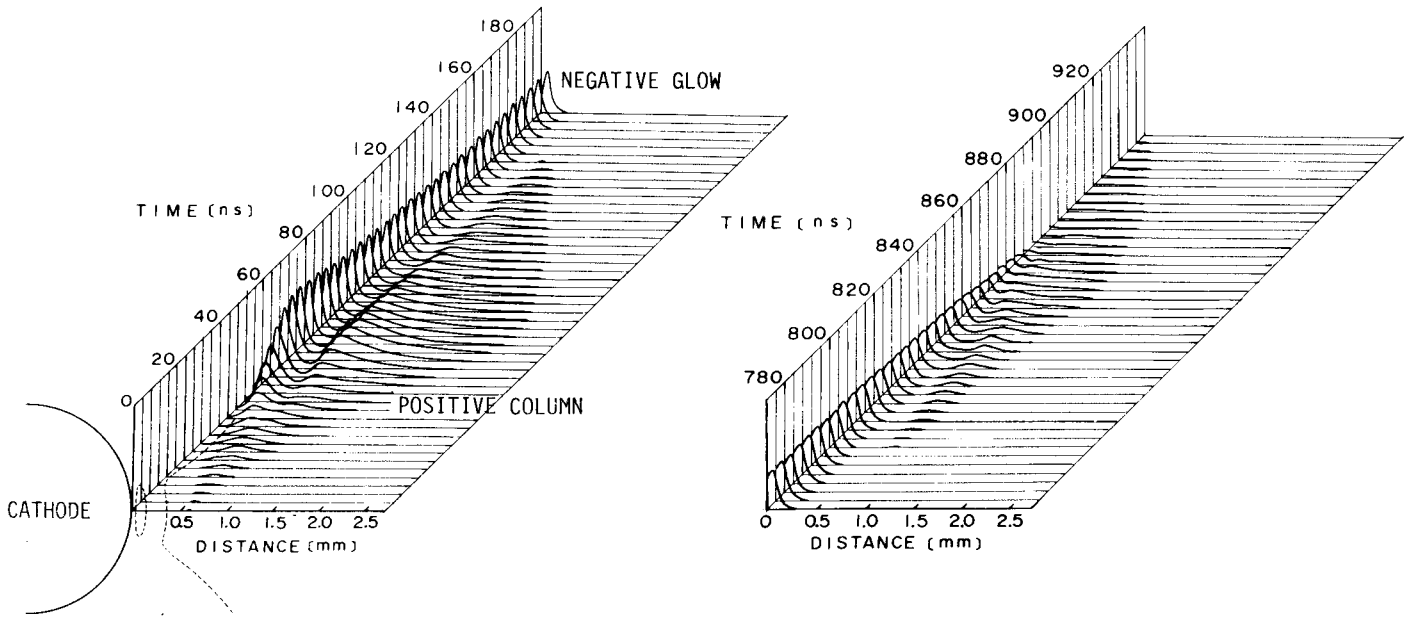


fig. 1.4.3.

De stijgtijd als functie van de druk van een Trichelpuls voor verschillende naaldradii in lucht. (Zentner'70).



gap length: 30 mm, 50 Torr air, voltage: 2600 v, needle radius: 1 mm

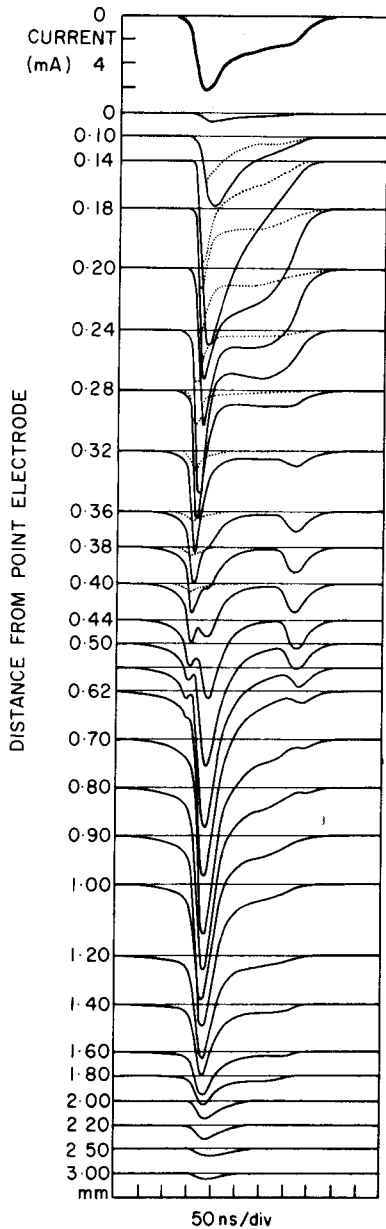


fig. 1.4.5.

De ontwikkeling in tijd en ruimte van de Trichel-lichtpuls voor een corona bij 50 torr in lucht. (Ikuta'76).

fig. 1.4.4.

De ontwikkeling van de Trichel-lichtpuls in de tijd op verschillende afstanden van de kathode, in lucht 50 torr. Getrokken is weergegeven het tweede positieve systeem van N_2 , gestippeld het eerste negatieve van N_2^+ (Ikuta'76)

1.4.3. Analyse van ionen en gevormde molekulen.

Het is bekend dat in negatieve coronaontladingen in lucht grote hoeveelheden ozon geproduceerd worden. Er wordt echter ook een varieteit aan andere molekulen en ionen gevormd, waaronder zeer reaktieve. Veruit het grootste deel van het ionenonderzoek is gedaan met massaspektrometers vandaar dat die hier uitsluitend behandeld worden. Er zijn onderzoeken gepubliceerd voor allerlei elektronegatieve gassen zoals droge lucht en O_2 (Shahin, Gardiner'77) CO_2 en N_2O (Gardiner'78). Vrijwel alle metingen zijn gedaan bij lage drukken (lager als 50 torr). Door de verandering van reaktiesnelheden en de energieverdeling van elektronen en ionen geeft dit echter niet zonder meer uitsluitel over het hogedrukgebied. Dit is goed te zien aan de metingen van Shahin bij lage en hoge drukken in lucht en O_2 (fig. 1.4.6.). Hieraan is te zien dat het relatieve voorkomen van ionen bij lage en hoge drukken heel verschillend is. Shahin geeft echter de elektrische condities waaronder hij meet niet op. Evenmin worden condities van de lucht opgegeven, met name de vochtigheidsgraad, terwijl ook niet hoger gemeten kon worden als 120 amu, zodat zijn resultaten niet goed interpreteerbaar zijn. Wel blijkt uit zijn experimenten de grote invloed van CO_3^- zelfs bij van CO_2 ontdane lucht en in O_2 . Een minimale hoeveelheid die bv. uit de wand kan komen is blijkbaar al voldoende. Hetzelfde geldt voor waterclusters. Beter gedefinieerd, maar alleen uitgevoerd bij drukken van minder als 30 torr zijn de metingen van Gardiner e.a. (Gardiner'77,78,80) in O_2 , CO_2 , N_2O en lucht. Ze geven echter hun massabereik niet op. Om massadiscriminatie en sampling problemen te voorkomen hebben ze uitsluitend bij lage druk gewerkt, waar met grote bemonsteringsgaten gewerkt kan worden, en met een lage resolutie van de quadropoolmassaspektrometer. De CO_3^- -piek is onderdrukt door met stromend gas te werken. Enige typische resultaten voor O_2 en lucht zijn te zien in fig. 1.4.7. en 1.4.8. Tevens tonen ze aan dat de ionenstroom synchroon verloopt met de Trichelpuls, maar dat er een continue achtergrondstroom aanwezig blijft. Dit houdt in dat er meerdere ladingswolken ten gevolge van de pulsen tegelijk in de ruimte tussen de elektroden aanwezig zijn.

Op een geheel ander terrein liggen de onderzoeken die betrekking hebben op de aantasting van allerlei materialen door de ontlading. Hieronder vallen onderzoeken van Buchet (Buchet'69) en Sigmond e.a. (Sigmond'80).

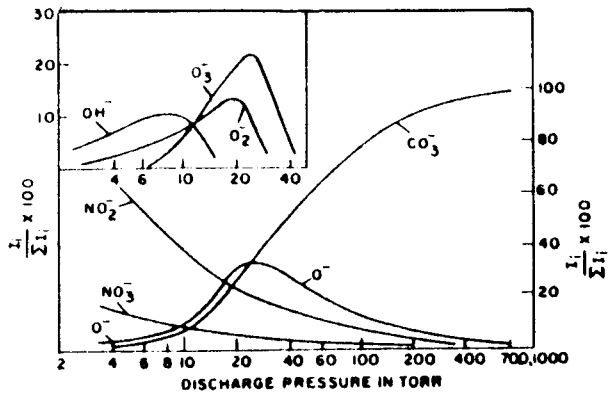


fig. 1.4.6.
De variatie van het relatieve voorkomen van negatieve ionen met de druk voor een negatieve corona in lucht. (Shahin).

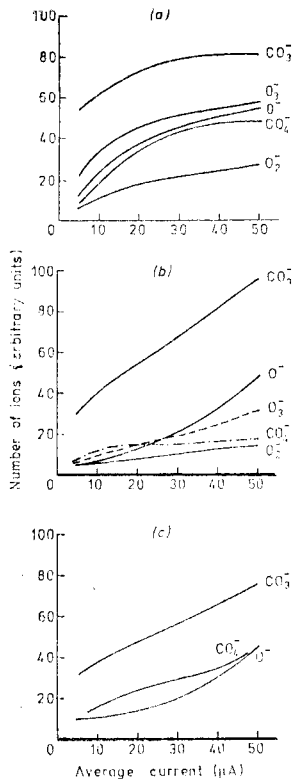


fig 1.4.7.
Het relatieve voorkomen van negatieve ionen bij verschillende drukken in droge lucht. a/ 10 torr, b/ 20 torr, c/ 30 torr. (Gardiner'76)

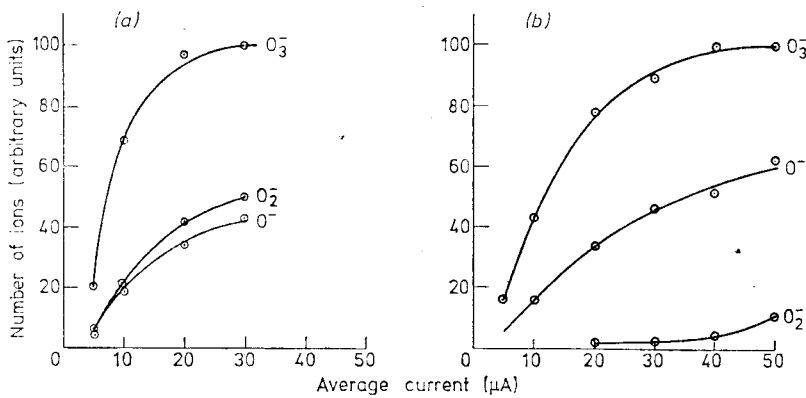


fig. 1.4.8. Het relatieve voorkomen van negatieve ionen in CO_2 bij 10 (a) en 30 torr (b) als functie van de gemiddelde stroom (Gardiner'77).

1.4.4. Modelvorming van de negatieve coronaontlading.

Publikaties over modellen van de Trichelpulsontlading zijn tamelijk gering in aantal. De reden daarvoor is de complexiteit van het probleem. Niet alleen moet er gewerkt worden met sterk inhomogene velden en ruimteladingsinvloeden, maar ook de tijdschaal van de puls is sterk variërend van een stijgende flank van 1 ns tot een achterflank van 120 ns. De modellen die er zijn laten zich in twee groepen verdelen, nl. de "kwalitatieve modellen" die beschrijvingen geven van de optredende processen en de "kwantitatieve modellen" die gebruik maken van computersimulaties met behulp van meer of minder vereenvoudigde series vergelijkingen. Tot de eerste soort behoren de modellen van Loeb (Loeb'65), Alexandrow (Alexandrow'63) en Dancer (Dancer'79), tot de tweede de modellen van Sigmond (Meek'78), Davies (Davies'80) en Graf (Graf'80). We zullen deze achtereenvolgens kort bespreken.

De kwalitatieve modellen zijn allemaal gebaseerd op het reeds in de vijftiger jaren ontwikkelde model van Loeb. Loeb ging nog uit van onjuiste gegevens omtrent de stijgtijd van de puls (10^{-8} i.p.v. 10^{-9} s). Volgens dit model begint de puls met een vrij elektron in de buurt van de kathode. Als het veld hoog genoeg is kan dit elektron ionisaties veroorzaken. De gevormde elektronen veroorzaken ook weer ionisaties en zo ontstaat een elektronenlawine die zich van de kathode af beweegt tot het gebied waar het veld te laag geworden is om ionisaties te veroorzaken. Daar ontstaan in een elektronegatief gas dan negatieve ionen die op de tijdschaal van de puls (orde ns) onbeweeglijk zijn. In zijn kielzog laat de lawine langzame positieve ionen achter en geëxciteerde molekulen. De positieve ionen versterken het veld ter plaatse, terwijl Loeb aannam dat door de lawine op het eind van de lawine drie fotoelektronen geproduceerd worden die weer voor nieuwe lawines in het versterkte veld zorgen. Om tot de juiste elektronenaantallen voor de puls te komen (ongeveer 10^9) zijn ongeveer 10 lawinecycli nodig om tot een stijgtijd van 10^{-8} s te komen. Dat de puls weer wordt afgeknepen verklaart Loeb uit het feit dat de negatieve ionenwolk het veld bij de kathode zover verlaagt dat verdere ionisaties vrijwel onmogelijk worden (de negatieve ionen zijn praktisch onbeweeglijk op die tijdschaal). Een nieuwe puls kan pas gegenereerd worden als de negatieve ladingswolk ver genoeg is weggedrift om het onsetveld te herstellen.

Het probleem met dit model is:

- a/ de stijgtijd is minstens tien maal te lang.
- b/ de puls ontstaat uit het niet.
- c/ er moeten drie maal zoveel fotoelektronen geproduceerd worden als nodig is voor een zelfonderhoudende ontlading waarvoor maar een fotoelektron nodig is.
- d/ de ontlading wordt als stationair in de ruimte beschouwd, terwijl Bugge (Bugge'69) heeft aangetoond dat het ontladingsgebied zich naar de kathode beweegt gedurende de puls.
- e/ de verklaring voor de uitdoving is onbevredigend om dat de negatieve ladingswolk alleen niet voldoende is om het door de positieve ionen versterkte veld zodanig te verzwakken dat de ontlading weer dooft.

De punten a/, b/ en c/ zijn aangepakt door Alexandrow. Hij gaat er van uit dat meerdere lawines zich parallel kunnen ontwikkelen. Een voorbeeld: als ieder elektron dat een lawine veroorzaakt drie fotoelektronen produceert krijgen we de volgende ontwikkeling. Gemiddeld wordt het eerste fotoelektron geproduceerd op 1/3 van de zich ontwikkelende lawine. Vanaf dat moment zijn er twee lawines zodat het volgende fotoelektron gemiddeld op 1/6 van de tweede lawine geproduceerd wordt enz. Het proces gaat nu als volgt: de ontlading start als het veld minstens een zodanige waarde heeft dat voor ieder startelektron een fotoelektron geproduceerd wordt ($n/n_0=1$). Omdat het veld door de positieve ionen versterkt wordt, wordt n/n_0 langzaam groter en wordt een positief teruggekoppeld proces in werking gezet (zie voor de lawineontwikkeling fig. 1.4.9.). De stroom stijgt langzaam volgens een soort Townsend-proces totdat $n/n_0=2$. Tot dat moment beschouwd Alexandrow de ontlading nog als niet door ruimtelading beïnvloedt. De stroom is dan ongeveer 500x lager als de piekstroom en het aantal zich parallel ontwikkelende lawines is 1000. Alexandrow laat zien dat nu ruimte lading een belangrijke rol gaat spelen, de stroom stijgt in ongeveer 1 ns tot zijn maximale waarde en daarmee is de Trichelpuls een feit. Op de uitdoving van de puls gaat Alexandrow niet in.

Deze beschrijving is aangevuld door Dancer e.a.. De uitdoving van de puls geschiedt volgens hen niet uitsluitend door het effect van de negatieve ruimteladingswolk maar ook omdat in het versterkte veld de positieve ionen steeds sneller naar de kathode gevoerd worden en daar worden geneutraliseerd. (er worden dan echter ook meer elektronen geproduceerd door secundaire emissie) De negatieve ruimtelading en de neutralisering van de positieve zorgen dan

samen voor de uitdoving van de puls. De regelmatige herhaling van de pulsen wordt verklaard door de aanwezigheid van door de vorige pulsen geproduceerde metastabieler die voor een kleine continue elektronenstroom zorgen die de nieuwe puls kan triggeren.

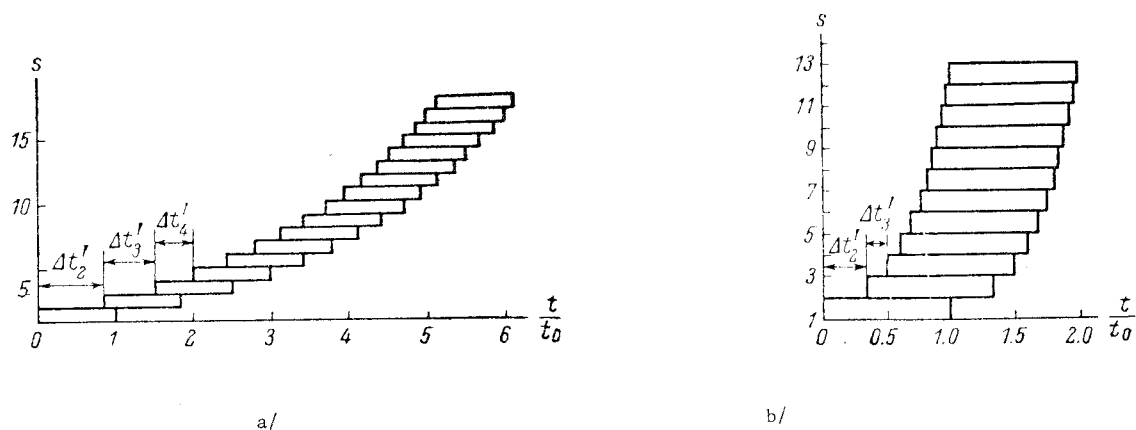


fig. 1.4.9. De ontwikkeling van zich parallel ontwikkelende elektronenlawines in de tijd volgens het model van Alexandrow voor $n/n_0 = 1.2$ (a) en $n/n_0 = 3$ (b) (Alexandrow'63).

De kwantitatieve modellen hebben ieder een andere aanpak. Het model van Sigmond is uitsluitend bedoeld voor demonstratiedoeleinden. Elektronen- en ionendichtheden worden uitgerekend voor een enkele elektronenlawine en een stationaire ontlading. Het fotoeffect en secundaire emissie aan de kathode en detachement worden niet meegenomen en er wordt allen gewerkt met de gemiddelde waarden van mobiliteiten, ionisatiecoëfficiënten enz. zonder de effecten van ruimtelading. De resultaten zijn te zien in fig. 1.4.10. Feitelijk is dit geen model van een Trichelpulsontlading maar van bepaalde onderdelen daarvan.

Het model van Davies is opgezet voor de eerste Trichelpuls die ontstaat in een ontlading in CO_2 bij 10 torr. Ze gebruiken een coaxiale geometrie. Uit de vergelijkingen voor ladingsbehoud en de Poissonvergelijking wordt de oplossing iteratief berekend met veel punten in het ionisatiegebied en weinig in het driftgebied. De effecten die worden meegenomen zijn het fotoeffect en secundaire emissie. Resultaten voor de ladingsdichtheden zijn te zien in fig. 1.4.11.. Ze constateren dat het fotoeffect van invloed is op de stijgende flank van de puls en secundaire emissie ook op de dalende. Tevens wordt door hen het belang van de elektronenruimtelading op de stijgende flank benadrukt.

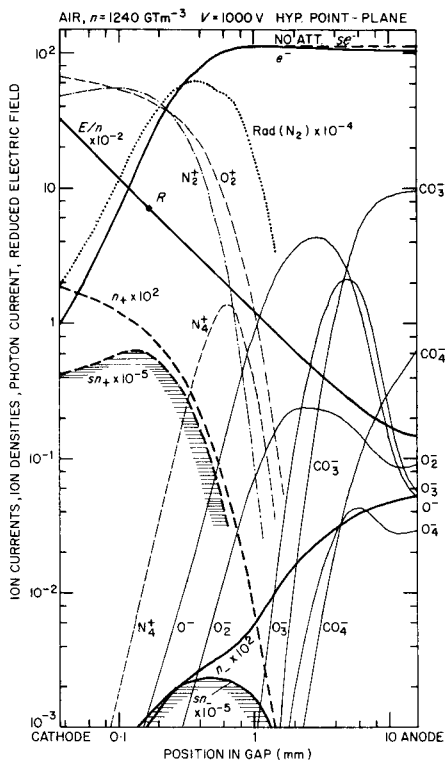
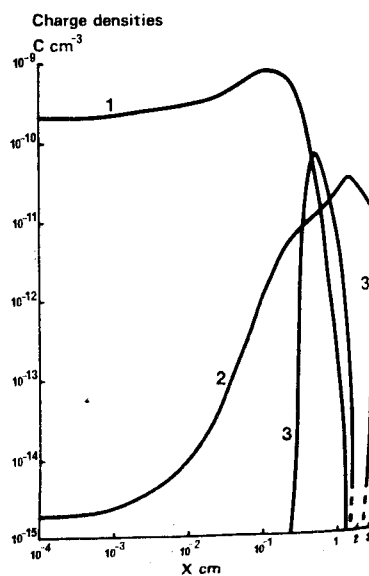
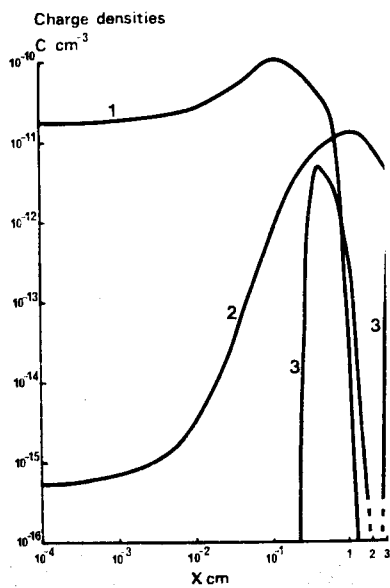


fig. 1.4.10. Berekende oplossingen van de continuïteitsvergelijkingen van een negatieve naaldplaat corona in lucht, 35 torr, volgens het model van Sigmond (Meek'78).



a/
fig. 1.4.11.

Ladingsdichtheidsverdelingen gedurende de start (a) en de top (b) van een Trichel puls in CO_2 , 10 torr volgens het model van Davies en Donne.

1= positieve ionendichtheid, 2=elektronendichtheid, 3= negatieve ionendichtheid. (Davies'80)

In het model van Graf wordt een uitgebreid onderzoek gedaan naar de stijgende flank van de Trichelimpuls bij 1 atmosfeer in lucht maar niet naar de dalende. De voornoemde vergelijkingen worden hier opgelost voor een drie-dimensionaal naaldsysteem en met meeneming van driftsnelheden, diffusie, rekombinatie, en fotoemissie. Het ruimteladingseffekt wordt gesimuleerd door het aanbrengen van homogeen geladen bollen die overeenkomen met de ladingsverdeling. Dit vereenvoudigt de berekeningen. Ook hier wordt iteratief gewerkt met veel punten in het ionisatie- en weinig in het driftgebied. De belangrijkste resultaten staan in fig. 1.4.12 en 1.4.13.

Samenvattend kan worden gesteld dat er nog geen compleet model beschreven is en dat nog niet alle effecten die een rol kunnen spelen voldoende in beschouwing zijn genomen.

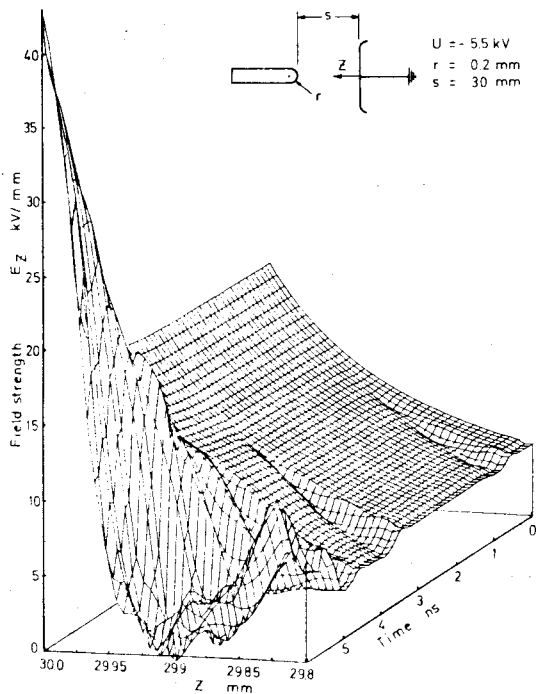


fig. 1.4.12.

De verandering van de veldsterkte als functie van de plaats gedurende de stijgende flank van een Trichelimpuls in lucht, 1 atm. (Graf'80)

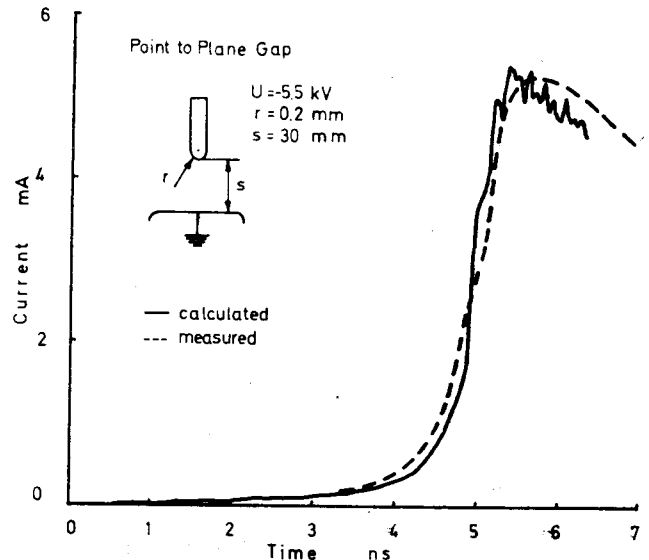


fig. 1,4.13.

De ontwikkeling van de Trichel-stroomimpuls gedurende de stijgende flank volgens het model van Graf (Graf'80),

HOOFDSTUK 2. SAMENSTELLING VAN DE NEGATIEVE IONEN IN DE TRICHEL-CORONA- ONTLADING; EEN MASSASPEKTROMETRISCHE STUDIE.

2.1. Inleiding.

Zoals reeds in par. 1.4. is uiteengezet zijn publikaties omtrent de in lucht gevormde ionen in negatieve coronaontladingen schaars en onvolledig. Toch zijn gegevens voor lucht van zeer veel belang voor diverse toepassingen zoals ozonizators en kopieerapparatuur. Uit de resultaten kunnen konklusies worden getrokken omtrent de vormingsreacties van diverse ionen en eventueel gevormde neutralen. Nu is lucht door zijn samenstelling niet het meest eenvoudige gas om aan te meten. Aanvullende informatie kan dan ook worden verkregen door metingen te verrichten in O_2 en kunstlucht en door metingen te verrichten bij verschillende drukken. Omdat de nadruk in dit verslag ligt op de toepassingsgerichte aspecten van het onderzoek heeft dat zijn consequenties gehad voor de opzet van het experiment. Dit houdt in dat gemeten is in O_2 en in op diverse manieren geprepareerde lucht, bij de relatief hoge drukken van 50 tot 760 torr. Metingen bij lagere drukken en in andere gassen zijn achterwege gelaten.

De indeling van dit hoofdstuk is als volgt: in par. 2.2 wordt de massa-spektrometeropstelling beschreven. De metingen en de resultaten worden besproken in par. 2.3 en 2.4, terwijl de interpretatie daarvan wordt behandeld in par. 3.5.

2.2. Beschrijving van de meetopstelling.

2.2.1. Algemene beschrijving van het meetprincipe.

Een opstelling voor het meten van negatieve ionen ziet er schematisch uit als in fig. 2.2.1. Op de details wordt in de volgende paragrafen ingegaan.

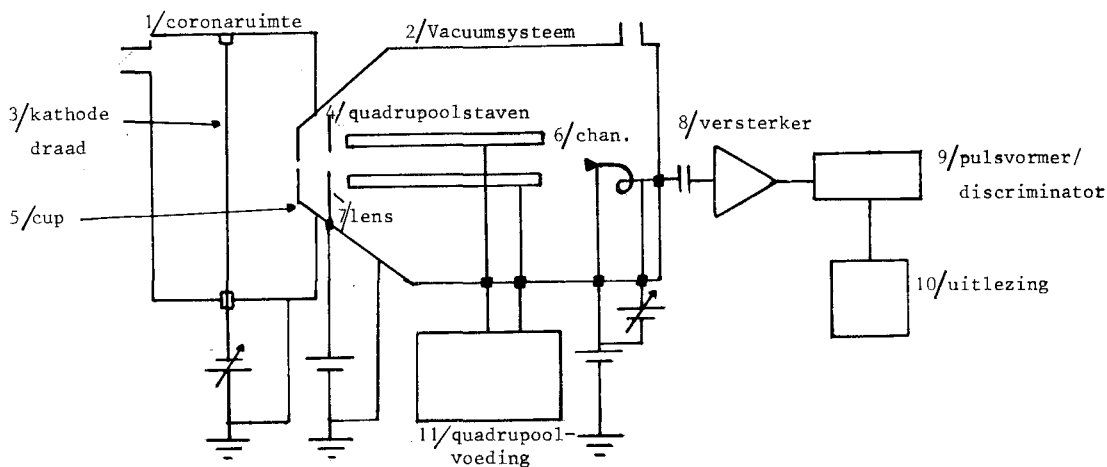


fig. 2.2.1. Een schematische weergave van de opstelling voor het meten van negatieve ionen.

De negatieve ionen worden geproduceerd door de coronaontlading tussen de kathode, een dunne metalen draad (3) en de anode, een stalen beker met in de bodem een heel klein gaatje (de cup, 5). De ontlading bevindt zich in een afgesloten ruimte zodat een aantal ontladingscondities, zoals de druk, beheerst kunnen worden. Het gaatje in de anode is van de orde $10\text{-}50\ \mu\text{m}$ en daardoor komen de ionen die de anode bereiken in de quadrupoolruimte (2). De grootte van het gaatje hangt af van de druk in de coronaruimte en de pompcapaciteit aangezien de massaspektrometer en de detector moeten werken bij drukken van maximaal 10^{-5} torr. In de quadrupoolruimte aangekomen worden de ionen aangetrokken door een elektrostatische lens (7) die de ionen focuseert waarna ze in de quadrupool komen (4). Dit is de eigenlijke massaspektrometer en deze heeft de eigenschap slechts ionen met een bepaalde verhouding van lading/massa (q/m) door te laten. Deze verhouding kan extern gewijzigd worden zodat een bepaald q/m -gebied bestreken kan worden.

2.3

De ionen van een bepaalde massa die uit de quadrupool komen worden door de detector (6) aangetrokken omdat deze positief is gemaakt ten opzichte van de quadrupool. De detector is een elektronenvermenigvuldiger en is in ons geval een channeltron. Deze levert een stroompuls bij het detekteren van een ion. Omdat de detector op een zeer hoge spanning staat moet het signaal galvanisch gescheiden worden en daarna versterkt.(8). Tot slot wordt het signaal omgevormd in goed gedefinieerde pulsen (9) en kan het aantal uitgelezen worden op een frequentieteller of plotter (10). Door nu de massaspektrometer een bepaald massagebied te laten doorlopen en het gemiddelde aantal pulsen bij een bepaalde massa af te lezen kan worden vastgesteld welke ionenmassa's in de ontlading voorkomen en in welke verhouding ze gedetekteerd worden.

De werking van een quadrupoolmassaspektrometer is globaal als volgt. Een quadrupool bestaat uit vier ronde of hyperbolische metalen staven die in een vierkant zijn gegroepeerd. Tussen elk paar tegenoverligende staven wordt in tegenfase een spanning $2(U+V\cos(at))$ gezet. Een hoogfrequente wisselspanning met amplitude V en een gelijkspanning U . Wordt nu een ion in de lengterichting tussen de staven geschoten dan raakt het in het wisselveld in een oscillerende baan. Afhankelijk van zijn verhouding q/m is deze oscillatie begrensd of onbegrensd. Aangezien alleen de ionen in stabiele banen de uitgang bereiken heeft men hiermee een massafilter gekonstrueerd (Dawson'76). De bewegingen van de ionen zijn te berekenen uit de zogenaamde Mathieu-differentiaalvergelijkingen. Hieruit kan worden afgeleid dat de stabiele q/m verhouding bij konstante frequentie evenredig is met V . De massa wordt namelijk gegeven door:

$$M = \frac{7 \cdot 10^{-6} \cdot V}{f^2 \cdot r_0^2}$$

met V de amplitude van de wisselspanning in V , f de frequentie in Hz en r_0 de staafradius in mm .

De resolutie $M/\Delta M$ blijkt onafhankelijk te zijn van de massa en is instelbaar door de verhouding U/V te veranderen. De resolutie is echter afhankelijk van het aantal oscillaties dat een ion in het veld doorbrengt, dus van de injectieenergie en de staaflengte. Gangbare massaspektrometers hebben een bereik tot enige honderden amu en een resolutie van 100-500. Voor gedetailleerde informatie omtrent de werking wordt verwezen naar Dawson (Dawson'76).

2.2.2. Het vacuümgedeelte.

De opstelling voor het meten van de negatieve ionen is uit tijd- en kostenoverwegingen gebouwd door het aanpassen van een bestaande opstelling. Dit houdt in dat de opstelling enkele kenmerken heeft die niet voortvloeien uit eisen voor dit onderzoek. Een schets van de werkelijke opstelling is gegeven in fig. 2.2.2. Aan de hand hiervan zal de opbouw worden beschreven.

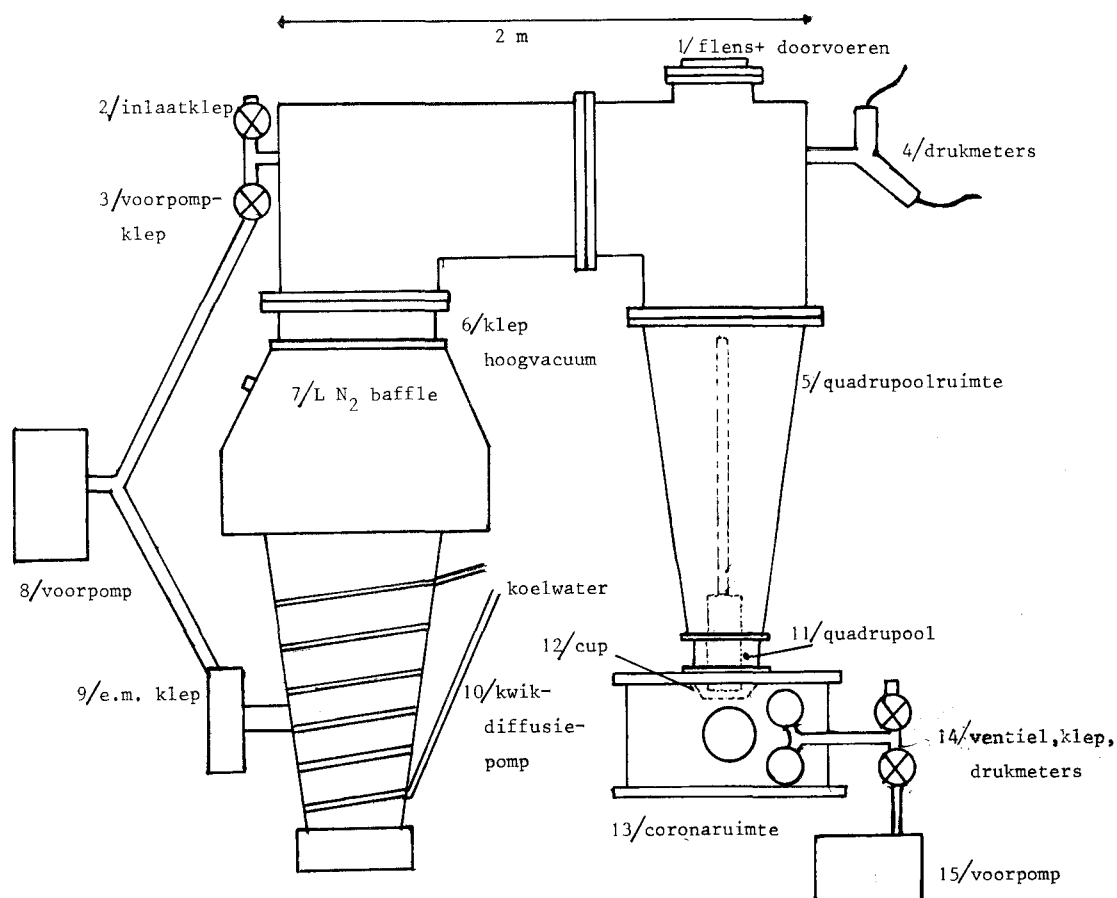


fig. 2.2.2 Schets van de vacuümopstelling voor negatieve ionen massaspektrometrie

De gehele konstruktie zoals geschetst in fig. 2.2.2. is opgehangen aan het plafond. De voorpompen zijn in een speciale ruimte geplaatst om hinderlijk lawaai en stank te vermijden. Een belangrijke eis waaraan het vacuümgedeelte moest voldoen was dat de druk in de quadruupoolruimte niet veel hoger mocht worden als 10^{-5} torr, terwijl de druk in de corona-ruimte gevarieerd moest kunnen worden van enige tientallen torr tot 760 torr.

2.5

Dit hangt natuurlijk af van de pompcapaciteit van de diffusiepomp en van de grootte van het bemonsteringsgat in de cup. De cup (12) en de quadrupool (11) bevinden zich binnen in de opstelling en zijn hier gestippeld getekend. Het bemonsteringsgat moet bij voorkeur zo groot mogelijk zijn voor een hoge opbrengst. Hiervoor is echter een hoge pompcapaciteit nodig. De beschikbare diffusiepomp (10), een Edwards High Vacuum kwikdiffusiepomp 12m³ heeft een pompcapaciteit van 2700 l/s zonder baffle en 700 l/s met baffle en klep. De baffle (7) is nodig om kwikdamp uit het systeem te houden, deze wordt gevuld met vloeibare stikstof. Uit een globale berekening volgt dan dat voor 100 torr een bemonsteringsgat van 30 μ m diameter gebruikt kan worden en voor 760 torr een van 10 μ m. Dit is nog voldoende groot om te kunnen meten, we komen hierop terug in par. 2.2.5.. In de praktijk bleken deze diameters inderdaad drukken van ongeveer 10^{-5} torr in de quadrupoolruimte op te leveren. Het blijkt dus mogelijk om zonder differentieel pompen een dergelijk systeem te bedienen. Wel moet hierbij worden aangetekend dat door de aard van de constructie de druk bij de cup groter zal zijn dan bovenin de quadrupoolruimte (5) en omdat daar de druk gemeten wordt, zijn de waarden voor de quadrupool geflatteerd. Voor de drukmeting zijn zowel een penninggasmanometer als een ionisatiemanometer gebruikt. De eerste bestrijkt een groter traject, de tweede maakt nauwkeuriger metingen mogelijk. Voor de voorvacuumdruk werd gebruik gemaakt van een piranimanometer (4).

De quadrupool moet van bovenaf in het systeem gebracht worden en daarvoor zit boven op de opstelling een flens, waarin ook alle elektrische doorvoeren zijn aangebracht. Deze flens is niet vastgeschroefd, maar zuigt zichzelf vast op een O-ring zodat toch een goede vacuumafdichting wordt bereikt wordt(1).

De coronaruimte kan worden afgepompt met een voorpomp tot ongeveer 0,5 torr. Aangezien uitsluitend is gemeten bij drukken boven 50 torr werd dat voldoende geacht. Voor de drukmeting is gebruik gemaakt van twee membraanbarometers, een met een bereik tot 760 torr en een tot 20 torr. Aangezien geen hoge nauwkeurigheid bij de drukmeting vereist wordt is dat voldoende. Gas kan worden ingelaten via een inlekventiel (14). Hieraan kan desgewenst een stoffilter of stikstofval gekoppeld worden.

2.2.3. De quadrupool en de detektor.

Zoals reeds vermeld is in de vorige paragraaf moet het quadrupoolsysteem van bovenaf in de opstelling gehangen worden, hetgeen een moeizame operatie is. Dit was nodig bij de vorige toepassing van de opstelling maar het had hier een aantal nadelen waarop verder nog wordt ingegaan. Daar komt nog bij dat de konstruktie in eerste instantie voor een ander staafstelsel bedoeld was. Een schets van de uiteindelijke konstruktie staat in fig 2.2.3.. Hieronder wordt deze beschreven.

Het staafstelsel (10) is een Baltzers QMA 140 met een staafslengte van 200 mm een staafdiameter van 8 mm en een veldradius van 3,45 mm. Dit systeem hangt via een isolatiering (6) aan een beugel (3) waaraan weer een lange staaf (1) zit. Hiermee kan het staafstelsel ingelaten worden. Dankzij de isolatiering kan het huis van de quadrupool (9) op een gewenste potentiaal gezet worden. Om het staafstelsel goed loodrecht en in een gedefinieerde positie t.o.v. het bemonsteringsgat te kunnen zetten zijn twee teflon centreerringen (8) op het huis aangebracht die precies passen in corresponderende groeven in de wand van de cup. Deze konstruktie was ook al noodzakelijk omdat de opstelling oorspronkelijk voor een ander staafstelsel ontworpen was. Voor de ingang van de quadrupool is een elektrostatische lens (11) aangebracht die door een isolatiering van het huis gescheiden is. Deze lens dient om de uitstromende

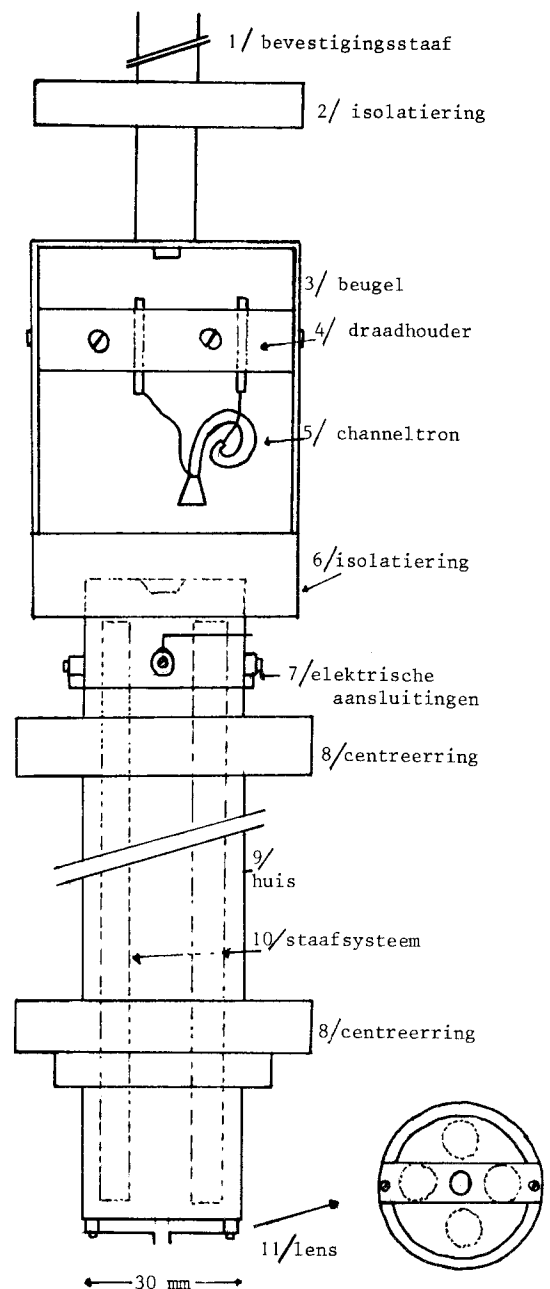


fig. 2.2.3 Schets van het quadrupool-staafstelsel met de ophanging en de detektor.

ionenbundel te convergeren. Om de druk aan de ingang van de quadrupool zo laag mogelijk te houden is het oppervlak van de lens zo klein mogelijk gehouden. Door een afschermingsrooster komen de ionen aan de achterzijde het staafstelsel weer uit, waar ze worden aangetrokken door de detector (5), een channel electron multiplier (channeltron). Deze is met opzet "off-axis" gemonteerd om storing door fotonen te vermijden. Het channeltron hangt aan zijn bevestigingsdraden die aan pennen zijn gesoldeerd welke in een kunststof blok (4) gemonteerd zijn. Een dergelijke isolatie is noodzakelijk omdat over het channeltron zo'n 3,5 kV kan komen staan en de achterzijde van het channeltron op 6,5 kV (zie par.2.2.6) . Nadere gegevens over het channeltron zijn te vinden in par.2.3. en in appendix B3. De bedrading vormde een probleem op zich. Tot aan de doorvoeren zijn alle kabel ruim 1 m lang, terwijl op een aantal kabels hoogspanning staat en op de kabels naar de staven een hoogfrequente wisselspanning met een amplitude van meer dan 1000 V. Om alle draden goed van elkaar te kunnen scheiden zijn ze naar boven gevoerd door twee kunststof ringen. Voor de kabels naar de staven is gebruik gemaakt van speciale afgeschermd hoogspanningskabel. Voor alle andere draden die hoogspanning voerden is is een speciale 10 kV teflonkabel gebruikt.

De aarding vormden een apart probleem. Omdat er geweldig grote hoogfrequente wisselspanningen voorkomen in het systeem en omdat de "gevoelige" kant van de detector niet met afgeschermd kabel kon worden aangesloten om de capaciteit in het systeem voldoende laag te houden, is een adequate afscherming zeer belangrijk. Als er op een verkeerd punt geaard wordt gaan de draden zich meer gedragen als een systeem van gekoppelde kringen met als gevolg een geweldige storingsinstraling. Dit is opgelost door alle aarding op een punt vlak bij de doorvoeren samen te brengen.

2.2.4. De coronaruimte.

De coronaruimte is de ruimte waarin een coronaontlading onder verschillende omstandigheden kan worden geproduceerd. Een schets ervan staat in fig. 2.2.4..

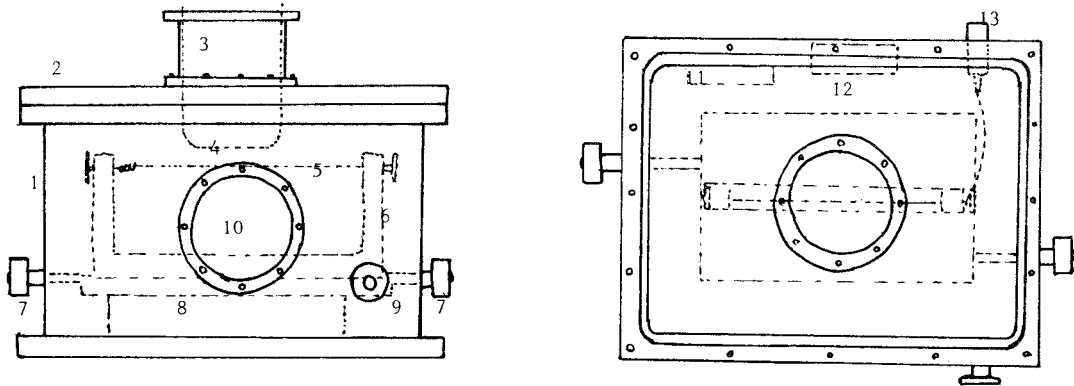


fig.2.2.4 Schets van de coronaruimte. 1=coronaruimte 2=perspex deksel 3=verbindingsflens
4=cup 5=kathodendraad 6=bevestigingsbeugel kathodendraad 7=stelschroeven verplaatsings-
mechanisme 8=verplaatsbare tafel 9=flens vacuumsysteem 10=perspex venster
11=hygrometer 12= flens voor elektrische aansluitingen 13=hoogspanningsplug

De ontleding staat tussen een draad, de kathode, een $25\ \mu\text{m}$ dikke goudgecoate wolframdraad en de cup die als anode dient en met aarde verbonden is en waarin het bemonsteringsgat zich bevindt. Op de cup komen we nog terug in de volgende paragraaf. De draad is met een veertje in een kunststof houder gespannen. Daarin is de draad met twee stelschroeven in hoogte verstelbaar. De draad wordt met een hoogspanningskabel naar een vacuumdichte hoogspanningsplug gevoerd. De houder is bevestigd op een tafeltje dat zowel voor- als zijwaarts bewogen kan worden met twee micrometers (slag ongeveer 15 mm).

De bovenzijde van de coronakamer en het venster zijn van perspex gemaakt waardoor de ontleding bekeken kan worden. De kamer is verder van aluminium gemaakt. Boven aan de kamer zit een flens die over de cup geschoven wordt, en waarmee de kamer vacuumdicht aan de rest van de opstelling geschroefd wordt. Verder zien we nog een doorvoer voor elektrische aansluitingen en een hygrometer aan de achterzijde. Aan de voorzijde zijn met snelkoppelingen de drukmeters, de klep naar de voorvacuumpomp en het inlekventiel gemonteerd. Daarop is weer een stoffilter geschroefd ($4\ \mu$). Dit om te voorkomen dat het gat verstopt wordt door stofdeeltjes.

2.2.5. Het bemonsteringsgat.

De reden dat aan het bemonsteringsgat een aparte paragraaf wordt gewijd is dat deze zo'n grote invloed heeft op de metingen. We hebben in par. 2.2.3. al gezien wat voor effect de grootte van het gat heeft op de druk in de quadrupoolruimte. De grootte van het gat bepaalt echter ook hoeveel ionen er bij een gegeven stroom in de ontlading door het gat komen. Er zijn voor de metingen twee verschillende cups gebruikt, namelijk een met een gat van 30 voor metingen tot 100 torr en een met een gat van 10 voor de metingen tot 760 torr. Een ruwe schatting van de stroom door het gat levert een stroom op van 10^{-11} tot 10^{-12} A op, die inderdaad wordt gemeten met behulp van een electrometer op de lens. Dat komt neer op ongeveer 10^8 ionen per seconde. De uiteindelijk gemeten telsnelheid is echter veel lager, nl. 10^3 - 10^4 ionen/s. We komen daar nog op terug.

De cup is vervaardigd uit roestvrij staal en is van binnen en van buiten verguld. Als de ontlading namelijk het staal aantast worden daarop oxide-lagen gevormd die door de ionen worden opgeladen. De veldsterkte kan in dergelijke lagen zo hoog oplopen dat de ze als elektronenbron gaan fungeren, het zogenaamde Malter- of Paetoweffekt. Een dergelijke hoge veldsterkte bij het gat zal de doorgang voor ionen blokkeren en zo de opbrengst drukken. Een vergulde cup heeft dat probleem niet maar brengt weer een ander probleem met zich mee. Als namelijk de goudlaag wordt beschadigd of op den duur toch aangetast, ontstaat een dubbellaag van twee metalen. Tussen twee verschillende metalen bestaat een kontaktpotentiaal, waardoor ook weer hoge velden kunnen ontstaan die het gat voor ionen blokkeren. Een spanningsval van 1 V over een afstand van 1μ geeft al een veldsterkte van 10^6 V/m. Ook is het mogelijk dat deze velden invloed hebben op de sampling van verschillende ionen of dat clusters daardoor verbroken worden, dit is echter moeilijk na te gaan.

Bij de metingen werd inderdaad gekonstateerd dat een beschadigde goudlaag, ontstaan door bijvoorbeeld het schoonmaken van een door stof verstopt gat, de opbrengst ordes deed dalen zodat meten dan welhaast onmogelijk werd. Ook bleek dat de opbrengst op den duur langzaam afnam, ook als de goudlaag niet beschadigd en het gat niet verstopt was. De goudlaag wordt echter op den duur toch aangetast, zoals te zien was aan een verkleuring op de cup, zodat dit waarschijnlijk de oorzaak was van de verminderde opbrengst.

Om al deze problemen te vermijden is getracht in een massief gouden schijfje een bemonsteringsgat te maken. De produktie leverde echter zoveel problemen op dat deze konstruktie niet meer voor de metingen of experimenten gebruikt kon worden. Er is echter een recent onderzoek waarin deze problemen zijn bestudeerd. (Sigmond'82) In dit onderzoek zijn metingen gedaan aan positieve en (minder) aan negatieve corona's waarbij verschillende metalen zijn gebruikt voor de elektrode waarin het bemonsteringsgat was aangebracht. Het blijkt uit dat onderzoek dat ook daar voor een groot aantal metalen de door ons gekonstateerde effecten optraden, zoals blokkering door velden veroorzaakt door oxidelagen. Er zijn daarbij grote verschillen tussen de metalen. Cu en Al hebben dit effect sterk, Au heeft het ook, en roestvrij staal heeft het minder. Ook Mo is bruikbaar voor negatieve ionen. Bij het gebruik van twee metalen zoals verguld staal of verguld aluminium treden de ook door ons gekonstateerde blokkeringen op door kontaktpotentialen. Het blijkt echter dat sommige combinaties zoals Al(Au) een veel grotere deeltjesstroom doorlaten dan op grond van de stroomverdeling te verwachten is, er treden hier blijkbaar katalytische effecten op. De auteur konkludeert dat roestvrij staal het meest bruikbare materiaal is.

2.2.6. Het elektronisch circuit en de signaalverwerking.

Het totale elektrische circuit zal besproken worden aan de hand van fig. 2.2.5. Hierin zijn diverse blokken te onderscheiden, aangegeven met een hoofdletter, benevens enige aangegeven door een hoofdletter met een accent. Dit zijn varianten die gedurende een bepaalde tijd gebruikt zijn.

Beginnen we met blok A. Hierin vinden we een massaspektrometervoeding, een Baltzers QMG 311, en een detektorvoeding, een Baltzers QPS 101. De massaspektrometervoeding levert de hoogfrequente wisselspanning (1,95 en 3 MHz) en de gelijkspanning nodig om het staafstelsel QMA 140 te sturen. Omdat de verbindingskabels, om storing te voorkomen, zeer goed afgeschermd moeten zijn en dus een relatief hoge capaciteit hebben, en omdat het systeem optimaal afgeschermd moet worden om reflecties en spanningsverlies te voorkomen is het noodzakelijk dat het systeem wordt afgeregeld. Vanwege de ongunstige constructie van het vacuumsysteem is in dit geval de kabelcapaciteit zeer groot en wordt de voeding, zelfs als deze optimaal is afgeregeld, zeer zwaar belast. Zodanig zelfs dat de overbelastingsbeveiliging af en toe in werking trad. De massaspektrometer heeft twee bereiken die door omschakelen van de frequentie gekozen worden, nl. 1-100 amu (3MHz) en 4-300 amu (1,95 MHz). Tevens bevat de QMG 311 een zaagtandgenerator waarmee men de voeding kan sturen zodat een bepaald massagebied gescand wordt, alsmede een ingang voor externe sturing van deze voeding. De interne stuurspanning is ook extern beschikbaar. Om het channeltron te voeden zijn twee voedingsspanningen nodig, nl. een spanning over het channeltron zodanig dat deze als elektronenvermenigvuldiger werkt en een voorspanning om de negatieve ionen aan te trekken. De QPS 101 is een voeding met een omschakelbare polariteit en levert een voorspanning van in dit geval +3 kV, terwijl de channeltronspanning ten opzichte van de voorspanning van 0-3,5 kV geregeld kan worden. Dit houdt dus in dat de achterzijde van het channeltron op 6,5 kV kan komen staan. De $10\text{ M}\Omega$ weerstand is opgenomen om detektorsignaalverlies door de voeding te voorkomen. Een variant staat in blok A'. Deze variant is gebruikt omdat de QPS 101 enige malen kapot is geweest. Aangezien geen andere voeding met twee spanningen beschikbaar was is een Philips PW4221 gebruikt (0-6 kV). Omdat het channeltron een weerstand heeft van ongeveer $3\text{ G}\Omega$ valt over de seriële weerstand van $1\text{ G}\Omega$ ongeveer $\frac{1}{4}$ van de spanning (1 kV). De condensator is voor hoogfrequentontkoppeling.

In blok B vinden we de voeding voor de corona, alsmede meters voor de gemiddelde stroom en de spanning. De voeding is een Brandenburg 705, regelbaar tussen 0 en 15 kV. De stroommeter is een 100 μ A draaispoelmeter die in een speciale plexiglazen omhulling is gemonteerd voor de isolatie. Omdat geen voltmeter beschikbaar was waarmee tussen 0 en 15 kV nauwkeurig metingen te doen waren is er voor dit onderzoek een voltmeter ontworpen en gebouwd. Voor het schema en de konstruktiedetails wordt verwezen naar appendix B1. De meter heeft een inwendige weerstand van 12 G Ω en maakt metingen mogelijk in de bereiken 2,5,10,20 kV.

Blok C is zeer eenvoudig. Een gestabiliseerde voeding levert een spanning die tussen 0 en 60 V regelbaar is. Deze spanning dient om de lensspanning in te stellen, terwijl de spanning op het quadropoolhuis door een spanning geleverd wordt. De condensator dient weer voor ontkoppeling.

Het meest uitgebreide blok is blok D, de signaalverwerking en de sturing. Beginnen we met de signaalverwerking. Het eerste probleem is, dat de pulsen die van het channeltron komen op +6 kV staan, het tweede dat de zeer korte pulsen sterk beïnvloed worden door de afsluitweerstand en -capaciteit van het meetstelsel. Het channeltron gedraagt zich namelijk als een stroombron die pulsen kan geven van enige tientallen ns. Is de RC-tijd van het meetstelsel nu groot dan worden deze pulsen min of meer uitgeïntegreerd. Is de afsluitimpedantie te laag dan blijft er van het signaal ook niet veel over. Het beste is de capaciteit van het meetstelsel zo laag mogelijk te houden, maar dat is in dit geval door de lange verbindingkabels niet goed mogelijk. Daarom is toch voor een tamelijk lage afsluitweerstand gekozen (10k). Voor de signaalbuffering is een speciaal circuit gebouwd waarvan de details in appendix B2 staan. Door een speciale hoogspanningscondensator wordt het signaal galvanisch van de hoogspanning gescheiden en door een snelle buffer op 50 Ω impedantie gebracht. Vervolgens wordt door een afgestemd LC-filter het 3 MHz stoorsignaal vergaand onderdrukt. Het gefilterde signaal wordt nu opnieuw door een snelle buffer op 50 Ω impedantie gebracht waardoor een optimale koppeling ontstaat met de versterker. De versterker, de discriminator en de TTL-converter zijn zogenaamde NIMM-modules die speciaal voor de verwerking van snelle signalen geschikt zijn. Alle modules hebben een in- en uitgangsimpedantie van 50 Ω . De versterkermodule LeCroy 612 bevat 12 versterkers met een bandbreedte van 150 MHz en een versterking van 10x. Hiervan zijn twee eenheden in serie geschakeld. Met de discriminator EGG T105NL is het mogelijk een puls aan de uitgang te genereren als de pulsen aan de ingang een bepaald niveau overschrijden, zodat daarmee storing kan worden onderdrukt.

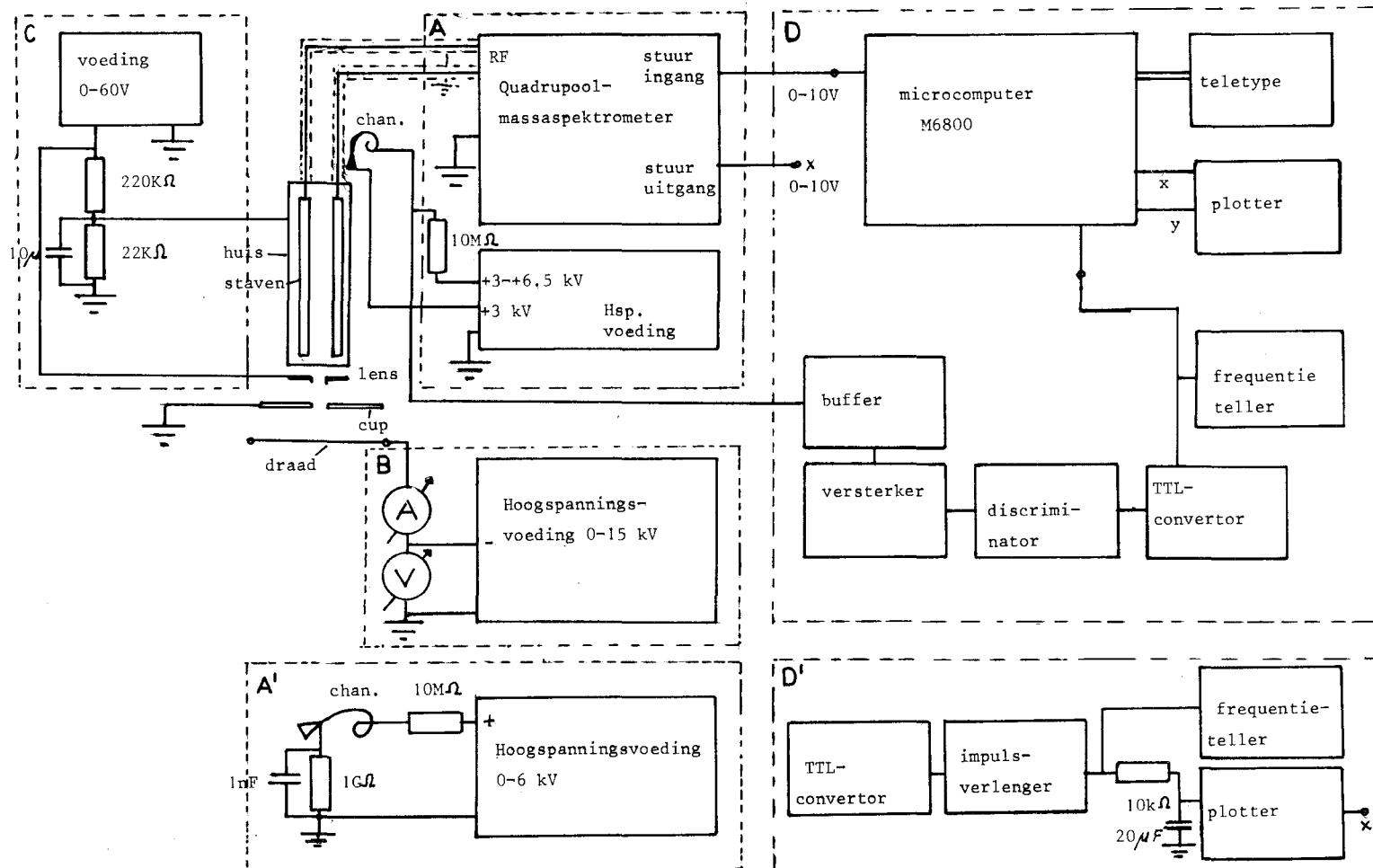


fig. 2.2.5. Blokschema van het complete elektrische circuit voor massaspektrometrie aan negatieve ionen.

De pulsen aan de uitgang hebben een instelbare pulslengte die in dit geval op 50 ns is ingesteld. Dit signaal wordt nu op een door de computer verwerkbaar niveau gebracht door een TTL-converter LeCroy 688AL. Deze gedefinieerde pulsen worden nu zowel aan een frequentieteller als aan een microcomputer toegevoerd.

Deze microcomputer vervult een centrale rol in het meetproces. Het is een M6800 bussysteem en het vervult zowel meet- als besturingstaken. De werking is als volgt. Na inschakelen meldt de computer zich via een teletype en moet een kanaaltijd worden ingegeven (in honderdsten seconden). Vervolgens kan een startcommando worden gegeven. De computer genereert nu via een D-A-omzetter een spanning die in 1024 stappen (10 bit) varieert van 0-10 V. Hiermee wordt het massabereik van de massaspektrometer gestuurd. Tevens wordt deze spanning via een plotter-interface toegevoerd aan de x-ingang van een plotter. Bij iedere stap die de computer nu doorloopt (instelbaar met de kanaaltijd) wordt het aantal pulsen geteld en opgeslagen in een van de 1024 kanalen middels een teller-interface. Na iedere stap sluit de computer het kanaal, en het aantal pulsen dat in dat kanaal geteld is wordt via een D-A-omzetter in een analoge spanning omgezet die aan de Y-ingang van de plotter wordt toegevoerd. Vervolgens wordt de stuurspanning een stap opgehoogd en een nieuw kanaal wordt geopend. Aan het eind van de cyclus print de computer het hoogste aantal pulsen dat in een kanaal is geteld en het nummer van dat kanaal. Daarna kan een nieuwe cyclus worden gestart.

Omdat de computer pas in een later stadium ter beschikking kwam is eerst gemeten met variant D'. Achter de TTL-converter was nu een impulsverlenger geschakeld die de korte pulsen omzet in pulsen van ongeveer $10 \mu\text{s}$. Deze pulsen worden weer aan een frequentieteller toegevoerd en via een RC-netwerk (0,2 s) aan de Y-ingang van de plotter. De RC-tijd is zo gekozen dat de pulsen worden omgezet in een spanning die evenredig is met het gemiddelde aantal pulsen.

2.2.7. Metingen in vochtige en zeer droge lucht.

Het is al langer bekend dat de vochtigheidsgraad van de lucht invloed heeft op coronaontladingen. Om dat te onderzoeken zijn een aantal metingen uitgevoerd in droge lucht en in lucht van diverse vochtigheidsgraden. Nu is het meten van de relatieve vochtigheid van lucht, dit is het percentage van het vochtgehalte van de lucht vergeleken met het vochtgehalte dat lucht van die temperatuur maximaal kan opnemen, niet zo eenvoudig. Er bestaan enige meet-systemen die echter naast hun hoge prijs ook nog het nadeel hebben van een onhandelbaar formaat en/of een konstante luchtstroom behoeven. Dan is een nauwkeurigheid van 1 % haalbaar. Er is dan ook een tijdje geëxperimenteerd met een vrij recent op de markt gekomen capacitieve sensor, waarvan de ϵ -waarde afhangt van de relatieve vochtigheid, maar de slechte reproduceerbaarheid en de grote hysteresis maakten deze sensor onbruikbaar als voldoende nauwkeurig meetinstrument. Tenslotte is weer teruggevallen op de minder nauwkeurige maar betrouwbare haarhygrometer. Deze is in de coronakamer gemonteerd en afleesbaar door het plexiglazen deksel. Een haarhygrometer maakt gebruik van de eigenschap dat mensenharen van lengte veranderen onder invloed van de relatieve vochtigheid. Dit effect is niet lineair. De hygrometer is enige malen gecontroleerd door vergelijking met andere hygrometers. Steeds bleken de aangegeven waarden binnen 2% overeen te stemmen. Toch is het beter de nauwkeurigheid, zeker bij zeer hoge of lage vochtigheidsgraden, niet op beter als 4% te schatten. Gezien de aard van de metingen hoeft dit niet direkt problemen op te leveren.

Het produceren van vochtige lucht geschiedt door de coronakamer af te pompen en vervolgens lucht in te laten via een vochtige doek (lage vochtigheid) of door de lucht door water te laten borrelen (hoge vochtigheid).

Zeer droge lucht is geproduceerd door de coronakamer af te pompen en vervolgens de lucht in te laten via een L-N₂-val. Bij de zeer lage temperaturen in de L-N₂-val (77K) worden water en CO₂ ingevroren. De dampdruk van water is dan veel kleiner dan 10⁻⁶ torr en voor CO₂ kleiner als 10⁻⁸ torr.

2.3. De metingen.

Nadat het systeem operationeel geworden was zijn eerst een serie experimenten uitgevoerd met het doel een optimale instelling van de spanningen op het huis van de quadrupool en de lens te vinden, alsmede de instelling van de asspanning, dit is de spanning in het centrum van het staafstelsel. Gepoogd is een instelling te vinden met een zo hoog mogelijke opbrengst aan ionen. Verder is bekeken of de instellingen invloed hadden op de soort ionen die gedetekteerd werden. Een grote invloed van de instelspanningen op de opbrengst is niet geconstateerd. De lensspanning moest voldoende hoog zijn (meer als 20 V) en er was een kleine verhoging van de opbrengst bij een hogere spanning. De spanning op het huis moest lager zijn dan de asspanning. De asspanning bepaalt de energie waarmee de ionen het staafstelsel binnenkomen en heeft dus invloed op de verblijftijd en dus op de resolutie. Bij niet te hoge spanningen bleek dit effect niet sterk te zijn. Tenslotte is de lensspanning op +50 V ingesteld, de asspanning, die op de QMG 311 apart ingesteld kan worden, op +10 V en de huisspanning op +5 V. Deze instellingen zijn gedurende alle experimenten gehandhaafd. Invloed van de spanningen op de gedetekteerde ionen is niet geconstateerd. Vervolgens is geëxperimenteerd met de resolutie, met het doel een zo groot mogelijke scheiding te halen bij een redelijke opbrengst. Uit de breedte van de pieken in de massaplots kan geconstateerd worden dat redelijk haalbare resoluties voor de ma-sabereiken 1-100 en 4-300 amu beide rond $M/\Delta M=100$ lagen. De resolutie is licht gevarieerd gedurende de experimenten om de opbrengst aan te kunnen passen.

Daarna zijn series experimenten uitgevoerd bij vier verschillende drukken, te weten 50, 100, 300, 760 torr. De experimenten bij 50 en 100 torr zijn uitgevoerd met een bemonsteringsgat van $30\ \mu\text{m}$, die bij 300 en 760 torr met een bemonsteringsgat van $10\ \mu\text{m}$. Metingen zijn bij alle drukken gedaan in zuiver O_2 in lucht gezuiverd in een L- N_2 -val en in ongezuiverde laboratoriumlucht. Bij 760 torr zijn metingen gedaan in lucht met diverse vochtigheidsgraden, bij lagere drukken kon de vochtigheidsgraad niet worden vastgesteld. In totaal zijn meer als 200 massascans uitgevoerd. De temperatuur van de omgeving varieerde tussen 20 en 23 graden Celsius bij alle experimenten. Voor één meetserie kan de temperatuur als konstant worden beschouwd.

De meetprocedure is als volgt: voor iedere meetserie wordt de coronaruimte afgepompt en vervolgens gevuld met het gewenste gas tot een bepaalde druk. Vervolgens wordt een serie metingen bij die druk uitgevoerd voor verschillende elektrische omstandigheden op het massabereik 1-100 en 4-300 amu. Bij de computer zijn de kanaaltijden 0,2 en 0,4 s gebruikt, afhankelijk van de opbrengst aan ionen. Een massascan duurt dus ongeveer 7 minuten maximaal.

Aangezien de coronaontlading zich in een afgesloten ruimte bevindt bestaat de mogelijkheid dat de ontlading gedurende een meetserie de gassamenstelling verandert door het produceren van allerlei neutralen zoals ozon, en op deze manier de meetresultaten beïnvloedt. Er zijn een aantal malen metingen gedaan aan het begin en het einde van meetseries om te controleren of dit effect optrad. Als dit effect al invloed heeft valt het in ieder geval binnen de variaties die om andere redenen optraden.

Experimenten met het verplaatsen van de kathode leverden geen significante resultaten op en worden verder niet besproken.

Een aantal complicaties die bij de metingen naar voren kwamen zullen hier nu in het kort worden besproken. Veruit het grootste probleem was de sterk wisselende ionenopbrengst gedurende de meetseries, de reproduceerbaarheid van een meting was wat de grootte van de pieken betreft niet altijd goed voor verschillende metingen. Maximale telsnelheden varieerden van enige tientallen Hz tot meer dan 10 kHz. Hierdoor wordt het vergelijken van resultaten uit verschillende meetseries bemoeilijkt. Oorzaken zijn degradatie van de cup en het bemonsteringsgat, die besproken zijn in par.2.2.6. en (gedeeltelijke) verstopping van het gat door stofdeeltjes. Een rigoureuze stoffiltering gaf weliswaar een sterke verbetering maar omdat stofdeeltjes die kleiner zijn dan $4 \mu\text{m}$ nog worden doorgelaten was bij het gat van $10 \mu\text{m}$ nog beïnvloeding merkbaar. Nog fijnere stoffilters waren gedurende de experimenten niet beschikbaar. Een andere bron van problemen was de detector, een channeltron. Omdat deze bedreven werd vlak bij de maximaal toelaatbare druk was deze gedurende de experimenten sterk aan veroudering onderhevig. Daardoor was het noodzakelijk de channeltronspanning steeds verder op te schroeven om voldoende vermenigvuldiging te krijgen, waarbij de achtergrondruis steeds groter werd. Verder is een channeltron niet lineair meer bij telsnelheden boven een paar kHz en tenslotte verzadigt deze zelfs. Dit verzadigingspunt varieert echter onder invloed van onbekende parameters (achtergrondruk?). Hierdoor wordt het vergelijken van piekhoogten nog verder bemoeilijkt.

Een laatste komplikatie was het optreden van een sterke toename van de piekhoogtes van massa's boven de 95 amu op het bereik 1-100. Vergelijking met massaplots op het bereik 4-300 toonden dat de pieken op het bereik 1-100 veel te groot waren. De reden hiervoor is waarschijnlijk de zeer zware belasting van de massaspektrometervoeding. Hierdoor gaat deze waarschijnlijk vervormen waardoor de storingsinstraling sterk toeneemt en het staafstelsel niet meer normaal funktioneert. Vervormen van de sinusspanning levert namelijk hogere harmonischen waardoor ook lagere massa's meegedetekteerd kunnen worden. Om deze redenen zijn de massascans op het bereik 1-100 slechts tot massa 95 bekeken.

2.4. De resultaten.

2.4.1. Algemeen.

De bij de metingen in verschillende gassen en bij verschillende drukken gevonden massapijken zijn gegeven in tabel 3.4.1. De drukken zijn 50,100, 300,760 torr en de gassen O_2 ,gezuiverde lucht, laboratoriumlucht en vochtige lucht. Gezuiverde lucht is lucht die via een stoffilter en een $L-N_2$ -val is ingelaten in het systeem. Laboratoriumlucht is alleen gefilterd, het vochtgehalte hiervan is niet precies bekend. Deze metingen zijn gedaan om trends te bepalen, alleen de belangrijkste pieken zijn aangegeven. Vochtige lucht is lucht die kunstmatig bevochtigd is. Metingen hieraan zijn alleen gedaan bij 760 torr omdat dan alleen de vochtigheidsgraad te bepalen was.

De pieken zijn in de tabel onderverdeeld in drie categorieën, nl. de belangrijke pieken, de kleinere pieken en de sporen. De kleinere pieken zijn tot enige tientallen procenten van de grootte van de belangrijke pieken, de sporen tot enige procenten.

Alvorens deze resultaten te gaan bespreken moeten twee overwegingen naar voren worden gebracht. De eerste is dat de verhouding van de gemeten piekhoogten niet overeen hoeven te komen met de verhouding van de in de ontlading voorkomende ionen. De oorzaak daarvan is de niet-lineariteit van het meetstelsel. Om te beginnen is de quadrupoolmassaspektrometer zelf niet lineair. De transmissie, dat is de verhouding van het aantal ionen dat het staafstelsel binnenkomt en het aantal dat het weer verlaat, is massaafhankelijk. Daarnaast verandert de transmissie met de resolutie. In het algemeen geldt: hoe hoger de resolutie, hoe lager de transmissie is en hoe minder lineair. Deze massaafhankelijkheid is een bijzonder complexe functie van massaspektrometer-eigenschappen en is in de praktijk alleen te bepalen met een nauwkeurig bekende ionenbron (Dawson'76). Andere bronnen van niet-lineariteit zijn de lens, het bemonsteringsgat en de detektor. Een elektrostatische lens buigt lichte ionen sterker af dan zware, dientengevolge is de focussering massaafhankelijk. Het bemonsteringsgat kan massaafhankelijk werken door het optreden van veldverstoringen en verstrooiingsreacties rond het gat. De detektor tenslotte werkt niet-lineair doordat bij hoge telnelheden de versterking afneemt en pulsen dus onder de discriminatiedrempel gaan vallen. Bovendien verzadigt de detektor tenslotte zoals reeds is uiteengezet.

gas druk	O ₂	gezuiverde lucht	laboratoriumlucht	vochtige lucht
50 Torr	belangrijke pieken: 48,60,66,78,84,96,102 kleinere pieken: 16,62,80,82 sporen: 17,32,35,42,44,46,50,64, 86	belangrijke pieken: 48,60,66,78,84,96,102 kleinere pieken: 16,62,64,68,71,80,82,86, 90 sporen: 17,32,35,46,50,53	belangrijke pieken: 48,60,66,78,84,96,102, 108,114,120	
100 Torr	belangrijke pieken: 48,60,66,78,84,96,102, 114,120 kleinere pieken: 62,80 sporen: 16,32,46,108	belangrijke pieken: 48,60,66,78,84,96,102, 114,120 kleinere pieken: 62,64,68,71,80,82,86,90 sporen: 16,32,35,46,50,53,108	belangrijke pieken: 48,60,66,78,84,96,102, 114,120,132,138	
300 Torr	belangrijke pieken: 48,60,66,78,84,96,102, 114,120,132,138 kleinere pieken: 62,80,90,98,108,126	belangrijke pieken: 48,60,66,78,84,96,102, 114,120 kleinere pieken: 62,80,98,108	belangrijke pieken: 60,66,78,84,96,102,114, 120,132,138	
760 Torr	belangrijke pieken: 60,66,78,84,96,102,114, 120,132,138,156 kleinere pieken: ^{\$} 80,98,108,126	belangrijke pieken: 60,66,78,84,96,102,114, 120,132,138,150,156 kleinere pieken: ^{\$} 80,98,108,126,142		belangrijke pieken: 48+(18.n) n:1-10 60+(18.n) n:1-10 kleinere pieken ^{\$}

^{\$} zie tekst.

tabel 2.4.1. In de negatieve coronaontlading voorkomende massagetallen.

tabel 2.4.2. Massagetal van een aantal mogelijk in de ontlading voorkomende ionen en clusters.

massagetal	ionen en clusters	massagetal	ionen en clusters
16	O^-	116	$NO_3^-(H_2O)_3$
17	OH^-	120	$O_3^-(H_2O)_4$, $CO_3^-(NO)_2$
32	O_2^-	122	$O_2^-(H_2O)_5$
35	$OH^-(H_2O)$	126	$CO_3^-(NO) \cdot (H_2O)_2$, $O_3^-(NO)_2 \cdot (H_2O)$
42	N_3^- , NCO^-	128	$CO_4^-(H_2O)_3$
44	CO_2^-	132	$CO_3^-(H_2O)_4$, $O_3^-(H_2O)_3 \cdot (NO)$
46	NO_2^-	134	$NO_3^-(H_2O)_4$
48	O_3^-	138	$O_3^-(H_2O)_5$, $CO_3^-(NO)_2 \cdot (H_2O)$
50	$O_2^-(H_2O)$	144	$CO_3^-(H_2O)_3 \cdot (NO)$, $O_3^-(H_2O)_2 \cdot (NO)_2$
53	$OH^-(H_2O)_2$	146	$CO_4^-(H_2O)_4$
60	CO_3^- , $N_2O_2^-$	150	$CO_3^-(H_2O)_5$
62	NO_3^-		
64	O_4^- , $NO_2^-(H_2O)$		
66	$O_3^-(H_2O)$		
68	$O_2^-(H_2O)_2$		
74	CO_4^-		
78	$CO_3^-(H_2O)$, $O_3^-(NO)$, NO_4^-		
80	$NO_3^-(H_2O)$		
82	$O_4^-(H_2O)$, $NO_2^-(H_2O)_2$		
84	$O_3^-(H_2O)_2$		
86	$O_2^-(H_2O)_3$		
90	$CO_3^-(NO)$		
92	$CO_4^-(H_2O)$		
96	$CO_3^-(H_2O)_2$, $O_3^-(H_2O) \cdot (NO)$		
98	$NO_3^-(H_2O)_2$, $N_2O_5^-$		
102	$O_3^-(H_2O)_3$		
104	$O_2^-(H_2O)_4$		
108	$O_3^-(NO)_2$		
110	$CO_4^-(H_2O)_2$		
114	$CO_3^-(H_2O)_3$, $O_3^-(NO) \cdot (H_2O)_2$		

Dit alles maakt het vergelijken van piekhoogten, zeker als ze veel in massa verschillen, een moeilijke zaak. Het lijkt redelijk aan te nemen dat de transmissie een continue functie van de massa is, waardoor het mogelijk is om niet te ver uiteengelegen massa's met elkaar te vergelijken. Een directe vergelijking van de piekhoogten van verschillende metingen is zeer moeilijk door de sterk veranderende opbrengsten. Alleen door metingen te herhalen op verschillende tijden en onder verschillende omstandigheden is meer zekerheid te krijgen over de betrouwbaarheid van de resultaten. Dit is gedaan door het herhalen van metingen op verschillende dagen en door metingen te doen op het bereik 1-100 en 4-300 amu. Inderdaad worden behoorlijke verschillen voor de verhouding van pieken bij de twee bereiken. De verhouding van nabijgelegen pieken wordt echter niet zodanig gewijzigd dat aangenomen moet worden dat de transmissie geen gladde functie van de massa is. Ook trends worden in beide bereiken gelijk aangegeven. Herhaling van metingen levert in het algemeen bevestiging op van gevonden resultaten. Afwijkingen van het normale beeld vallen snel op, het grootste probleem zijn metingen met een zodanig slechte transmissie dat de pieken te klein worden t.o.v. de ruis.

De tweede overwging is, dat het massagetel niet uniek is voor een ion, althans niet bij een beperkte resolutie. Er zijn dus bij een bepaalde massapiek meerdere ionen mogelijk. Vooral indien clustervorming optreedt (zoals in ons geval) kan het aantal ionen met vrijwel gelijke massa groot zijn. Voorbeelden zijn te vinden in tabel 2.4.2. waar een groot aantal in lucht mogelijke ionen gegeven is, die bij verdere bespreking gebruikt zullen worden. Voor identifikatie van een ion is dus meer nodig dan alleen het massagetel. Verdere gegevens kunnen bijvoorbeeld worden gehaald uit voorkennis over het gas, door het meten in verschillende gassen of omstandigheden en uit de literatuur. Voor lucht houdt dit bijvoorbeeld in dat de negatieve ionen moeten zijn samengesteld uit de gaskomponenten in lucht (N_2, O_2, CO_2, H_2O). Voorbeelden van massaspektra voor $M: 1-100$ en $M: 4-300$ zijn te zien in fig. 2.4.1 en 2.4.2. Aan het spektrum 4-300 is het volgende te zien: door het beperkte scheidend vermogen van de massaspektrometer zullen pieken met een massaverschil van 1 of 2 amu niet meer gescheiden worden weergegeven. Dit kan aanleiding geven tot verbreding van een piek als langs een grote piek een kleine zit. Zijn er een aantal dicht bij elkaar gelegen pieken ongeveer even groot, dan vloeien ze ineen en ontstaat een brede bult.

Uit de toepassingsgerichtheid van de opdracht volgt dat de nadruk ligt op het bepalen van de ionen welke in atmosferische lucht voorkomen. De studies in O_2 en in geprepareerde lucht zijn dan ook ondernomen om betere identifikatie mogelijk te maken en de studies bij verschillende drukken om inzicht te verkrijgen in de processen die een rol spelen bij het ontstaan van die ionen.

We zullen nu eerst de metingen in O_2 en in de op diverse manieren geprepareerde lucht beschrijven en vervolgens de metingen bij diverse drukken. Een speciale beschrijving zal worden gewijd aan de metingen in vochtige lucht bij 760 torr. Ook de effecten van de potentiaal op de ionvorming worden besproken. Op vormingsreacties en de waarschijnlijkheid van het optreden van de diverse ionen wordt ingegaan in par. 3.5.

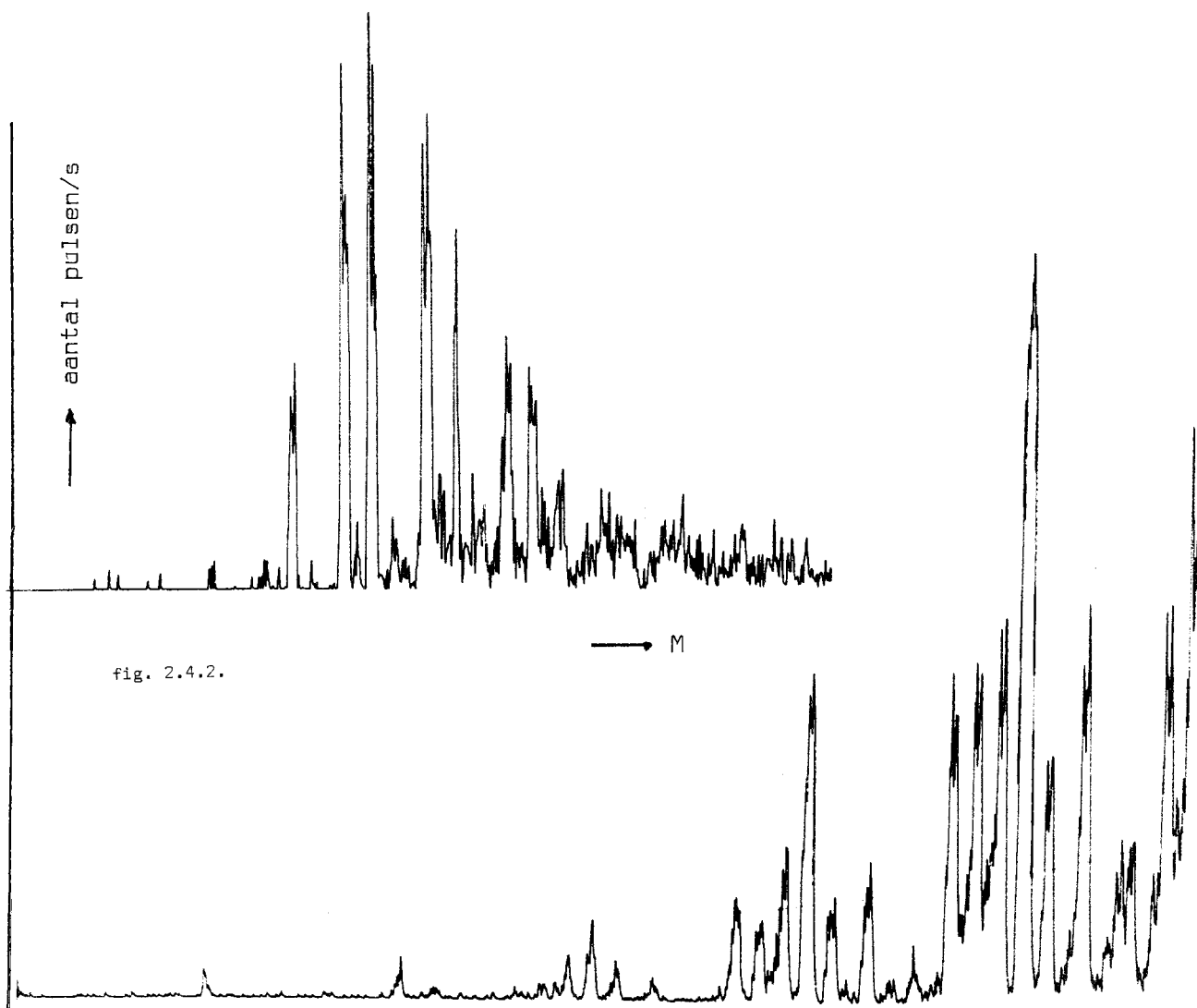


fig. 2.4.1./2.4.2. Voorbeelden van massaspektra op de massabereiken 1-100
respektievelijk 4-300.

2.4.2. Metingen in O_2 en lucht.

De verwachting bij metingen in O_2 is, alleen zuurstofionen te vinden. In gezuiverde lucht verwacht men zuurstofionen plus stikstofoxiden omdat stikstof geen stabiele negatieve ionen vormt. In laboratoriumlucht komen daar dan nog ionen bij tengevolge van CO_2 in de lucht en ionen met waterclusters. Een blik in tabel 2.4.1 leert echter dat zowel in O_2 als in lucht de belangrijkste pieken zijn: $48+n.18$ en $60+n.18$, $n: 1-10$. Dit is een sterke aanwijzing voor de aanwezigheid van H_2O , die door metingen in vochtige lucht bevestigd zijn. Er treden dus blijkbaar clusters op van O_3^- (massa 48) en CO_3^- (massa 60). De aanwezigheid van CO_3^- en van H_2O zelfs in zuurstof en in gezuiverde lucht geven aan dat er ondanks de zuivering nog verontreinigingen in de gassen voorkomen. Dat dit aan een onvoldoende werking van de L- N_2 -val ligt is onwaarschijnlijk. De oorzaak van dit probleem is waarschijnlijk het materiaal van de coronakamer. De kamer is van aluminium en staal, het deksel en de vensters zijn van perspex. De ruimte kan voordat het gas wordt ingelaten niet verder worden afgepompt dan enige tiende torr en is niet uitstookbaar. De verontreinigingen komen nu waarschijnlijk van de niet afgepompte restgassen en uit de wanden. Gedurende de metingen is de coronaruimte afgesloten. Van aluminium is bekend dat het aan zijn oppervlak zeer veel gas kan absorberen. De voor ons belangrijkste verontreiniging uit perspex is water. Ook uit ander massaspektrometrisch onderzoek (Shahin, Gardiner '77) is bekend dat CO_3^- ondanks zuivering als verontreiniging uit de wand bijzonder sterke pieken veroorzaakt in massaspektra. De enige manier om dit te omzeilen is een konstante hoge flow van gezuiverd gas door de ontladingsruimte te laten stromen. Dit was in ons geval echter niet mogelijk.

Hieruit kan de konklusie worden getrokken dat zeer geringe hoeveelheden water en CO_2 al een dominerende invloed hebben op de ionvorming in de ontlading. Dit stemt overeen met het feit dat geen grote veranderingen in de spektra optreden bij metingen in O_2 en in al dan niet gezuiverde lucht. Zowel in O_2 als in lucht kan bij alle drukken worden gesteld dat de voornaamste ionen de CO_3^- en O_3^- clusters zijn. Deze "dragen" de stroom en maken naar schatting meer dan 90% van de ionen uit (we komen hier nog op terug).

Bij de kleinere pieken en de sporen vinden we nog een aantal ionen. De massa's 16 en 17 zijn waarschijnlijk O^- en OH^- , deze pieken zijn in O_2 ook groter als in lucht. Verder vinden we pieken bij $32+n \cdot 18$. $n: 1-5$. Dit geeft aanwijzingen voor het optreden van O_2^- clusters. De pieken zijn ongeveer even groot in O_2 als in lucht. De pieken bij 35, 53, 71 zijn waarschijnlijk $OH^-(H_2O)_n^-$, $n: 1-3$. Een piekje op massa 42 is NCO^- of N_3^- . Het piekje bij massa 44 is mogelijk CO_2^- . De piek bij massa 46 is groter in lucht dan in O_2 , dit zou NO_2^- kunnen zijn. Eventuele clusters met H_2O liggen bij 64 en 82, deze pieken zouden echter ook O_4^- en $O_4^-(H_2O)$ kunnen zijn. We zien ook pieken bij $62+n \cdot 18$. Ook al omdat deze in lucht groter zijn dan in O_2 is dit waarschijnlijk $NO_3^-(H_2O)_n^-$. Een probleem is echter dat de clusters al snel buiten het massabereik 1-100 vallen en op het bereik 4-300 "verzuipen" de NO_3^- pieken in de sterke CO_3^- pieken. Aanwijzingen over de aanwezigheid van NO_3^- moeten dan gehaald worden uit de breedte van de pieken. Dit probleem doet zich verder ook voor bij massapieken die in de tabel staan aangegeven met 108, 126 en 142. In feite zijn dit geen duidelijke smalle pieken maar brede "bulten". Deze kunnen worden veroorzaakt door het feit dat er in dat gebied zoveel clusters met dichtbijgelegen massa's mogelijk zijn dat deze samen zo'n bult vormen. We komen daar nog op terug. Het effect van ongezuiverde laboratoriumlucht met meer H_2O was in het algemeen dat de spektra verschoven in de richting van hogere waterclusters, dit effect wordt nader besproken bij de metingen in vochtige lucht.

2.4.3. de effecten van de druk.

De belangrijkste effecten van de druk op de gemeten massaspektra zijn tweeerlei. Bij verhoging van de druk verschuiven de spektra naar hogere massa's (hoge clusters), en de varieteit van de gevormde ionen neemt af. Bij verhoging van de druk neemt het relatieve voorkomen van de CO_3^- en O_3^- clusters steeds meer toe. De konklusie die hieruit getrokken kan worden is, dat blijkbaar alle negatieve ionen clusters vormen of verdwijnen bij hogere drukken. Aanwijzingen de aanwezigheid van NO_3^- clusters bij 300 en 760 torr zijn te vinden uit de verbreding van de CO_3^- pieken. Waarschijnlijk is dit het meest voorkomende andere ion. Omdat de NO_3^- pieken veel kleiner zijn dan de CO_3^- pieken is een goede bepaling van het relatieve voorkomen onmogelijk. Mogelijke andere ionen zitten bij hogere drukken verscholen in de "bulten" die in lucht overigens groter zijn dan in O_2 . Er zijn echter aanwijzingen dat de "bulten" ook voor een groot deel bestaan uit O_3^- en CO_3^- clusters met andere molekulen. Dit zal nader worden besproken in par. 3.5.

Storend voor de bepaling van kleine piekjes is het optreden van achtergrondruis welke sterk toeneemt met de druk. Hierin kunnen kleine pieken "verzuipen" Blijkbaar heeft dit effect te maken met de instroom van neutralen.

Bij 50 en 100 torr zijn de O_3^- pieken in lucht gemiddeld groter dan de CO_3^- pieken, in O_2 is dat verschil kleiner. De resultaten bij 300 en 760 torr staan in par. 2.4.5.

2.2.4. Het effect van de coronapotentialaam.

De effecten van variatie van de coronapotentialaam zijn gemeten in O_2 en lucht bij 50, 100, 300, 760 torr. Omdat bij lage drukken het spanningsgebied waarin een stabiele corona optreedt zo klein is zijn waarden van de gemiddelde stroom ingesteld omdat dat een beter instelcriterium was. Omdat de gemiddelde stroom ook enigszins gepulst was zijn relatief weinig verschillende stromen gemeten. Bij te ver opdraaien van de spanning schakelde de beveiliging (1 mA) de voeding uit, een teken dat doorslag optrad. Het stabiele spanningstraject voor lucht was bij 50 torr ongeveer 900-1000 V, de maximum stabiele stroom was 40-50 A. Bij 100 torr was het gebied ongeveer 1100-1500 V voor 5-100 μA stabiel bereik. Voor 300 torr is gemeten in het traject van 2000-3000 V (10-150 μA) en bij 760 torr van 3400-8000 V (10-300 μA). De waarden voor O_2 wijken daarvan niet veel af.

Eén resultaat is tamelijk duidelijk: het verhogen van de spanning (stroom) heeft tot gevolg dat de pieken gemiddeld hoger worden, er worden dus meer ionen gedetekteerd.

Verhogen van de spanning in het systeem heeft niet tot gevolg dat er plotseling pieken opduiken die er eerst niet waren of dat pieken plotseling verdwijnen. Wel wordt de verhouding van de grootte van optredende pieken gewijzigd. Bij het verhogen van de spanning verschuift het spektrum van de CO_3^- en O_3^- clusters naar lagere massa's (clusteringsgraad). De hogere clusters worden verzwakt en lagere clusters worden versterkt. Dit effect treedt op in alle gassen en bij alle drukken alhoewel het bij lagere drukken niet zo duidelijk naar voren treedt omdat de clusteringsgraad daar veel lager is. Dit effect wordt nader besproken in par. 2.4.5.. Waarschijnlijk treedt bij de NO_3^- clusters een zelfde effect op maar dit is moeilijk waar te nemen, zoals reeds beschreven is. Desoverige pieken die bij 50 en 100 torr worden waargenomen groeien min of meer evenredig met de spanning, zonder dat de verhouding tussen die pieken belangrijk wordt gewijzigd. Ook de "bulten" die bij 300 en 760 torr in de spektra optreden vertonen een dergelijk gedrag.

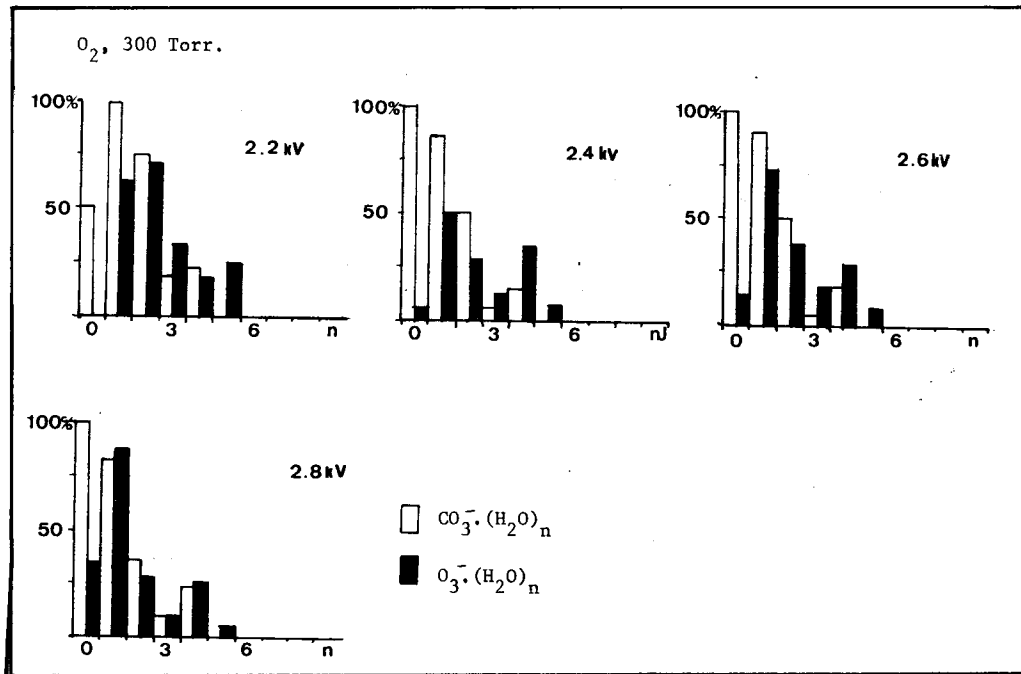
2.4.5. Metingen in vochtige lucht.

Om de effecten van de vochtigheidsgraad op de ionvorming in de ontlading te bestuderen zijn metingen verricht bij 760 torr in lucht met verschillende relatieve vochtigheden. De effecten die goed te bestuderen zijn, zijn de veranderingen van de CO_3^- en O_3^- clusters met de vochtigheidsgraad en met de spanning. Deze effecten zijn vastgelegd in de figuren 2.4.3. tot 2.4.14. Hierbij zijn ter vergelijking ook metingen gevoegd in droge lucht en O_2 bij 760 en 300 torr. In de figuren zijn de pieken genormeerd op de hoogste voorkomende piek in het spektrogram. Dit betekent dat de stijging van de piekhoogte met de spanning in deze figuren niet terug te vinden is en ook dat de nauwkeurigheid bij het bepalen van de piekhoogte geringer is bij lage spanningen omdat de pieken dan veel kleiner zijn t.o.v. de ruis en de statistische spreiding groter is. Om de al eerder beschreven niet-lineairiteit van het meetsysteem moeten aan deze metingen geen absolute waarden worden toegekend, de trends blijken echter duidelijk. Voor de figuren is uitsluitend gebruik gemaakt van de metingen op het bereik 4-300 omdat bijna alle pieken boven massa 95 lagen. In vergelijking met het 1-100 bereik komen de grote pieken op het 4-300 bereik in het algemeen sterker naar voren, de conclusies worden hier echter niet door aangetast.

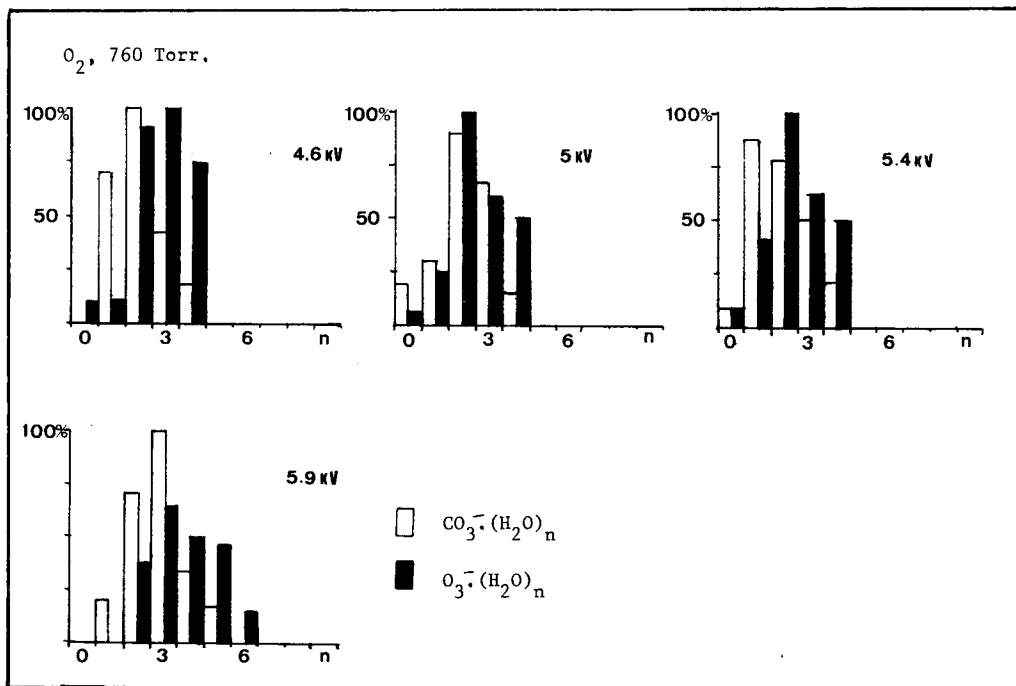
De verschuiving naar lagere clusters bij toenemende spanning is in de figuren duidelijk te zien. CO_3^- heeft meer lagere clusters en de verschuiving is ook sterker. De O_3^- clusters verschuiven veel minder sterk. Dit effect wordt bij de metingen in O_2 niet zo duidelijk waargenomen.

Een tweede effect is dat bij hogere vochtigheidsgraad de ionen gemiddeld meer clusteren hoewel dit effect niet zeer sterk is. Bij vergelijking met droge lucht en O_2 is te zien dat de clustering daar minder is, en veel minder bij 300 torr. De gemiddelde H_2O omringing is voor O_3^- bij lage relatieve vochtigheden 5-6, bij hoge relatieve vochtigheden wordt dat 6-7. Voor CO_3^- varieert dat van 4-5 tot 5-6.

Een derde effect is dat bij toenemende spanning de CO_3^- pieken relatief groter worden dan de O_3^- pieken. Bij lagere spanning overheersen klaarblijkelijk de O_3^- clusters, bij hogere spanning worden meer CO_3^- clusters gevormd.

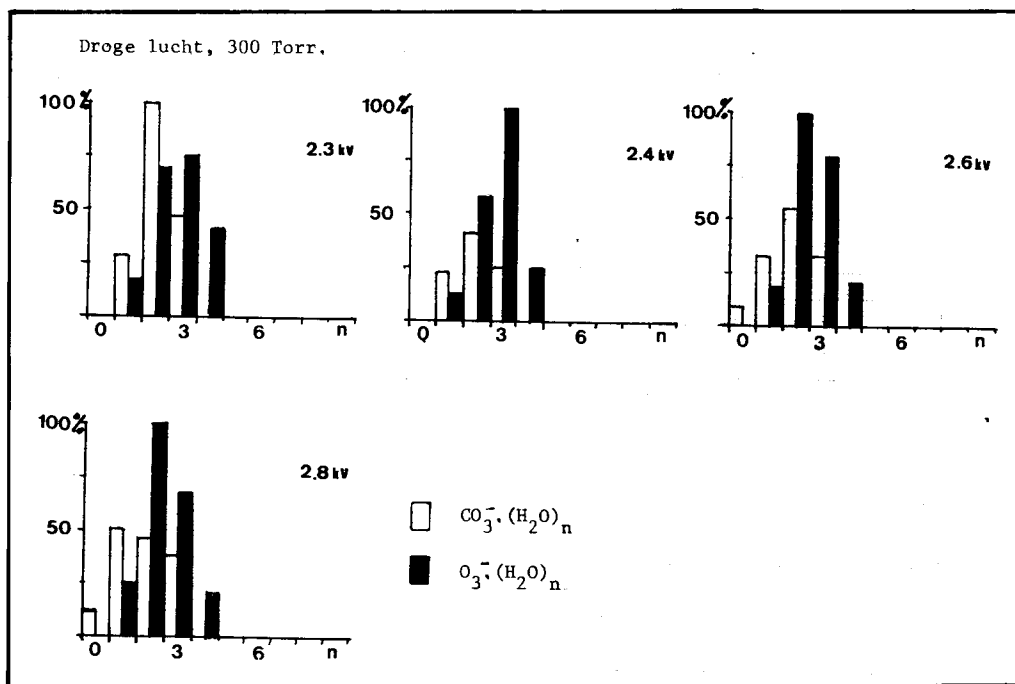


2.4.3.

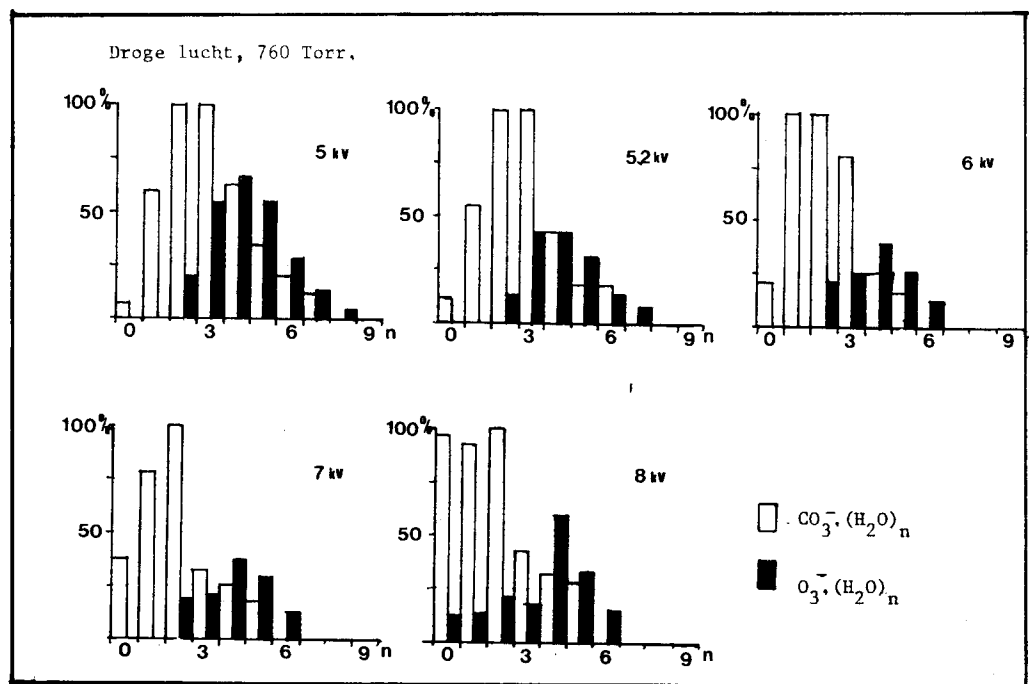


2.4.4.

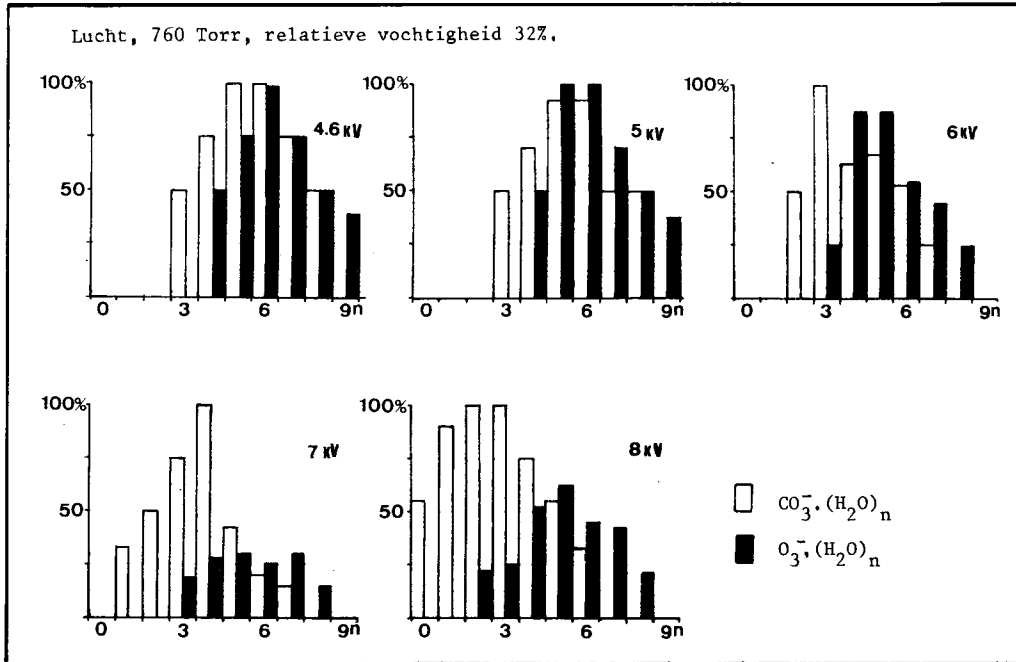
fig. 2.4.3 t/m 2.4.14. Het relatieve voorkomen van $O_3^-(H_2O)_n$ en $CO_3^-(H_2O)_n$ in de ontleding bij verschillende spanningen en verschillende relatieve luchtvochtigheden. De piekhoogten zijn genormeerd op de hoogste in het spectrum voorkomende piek.



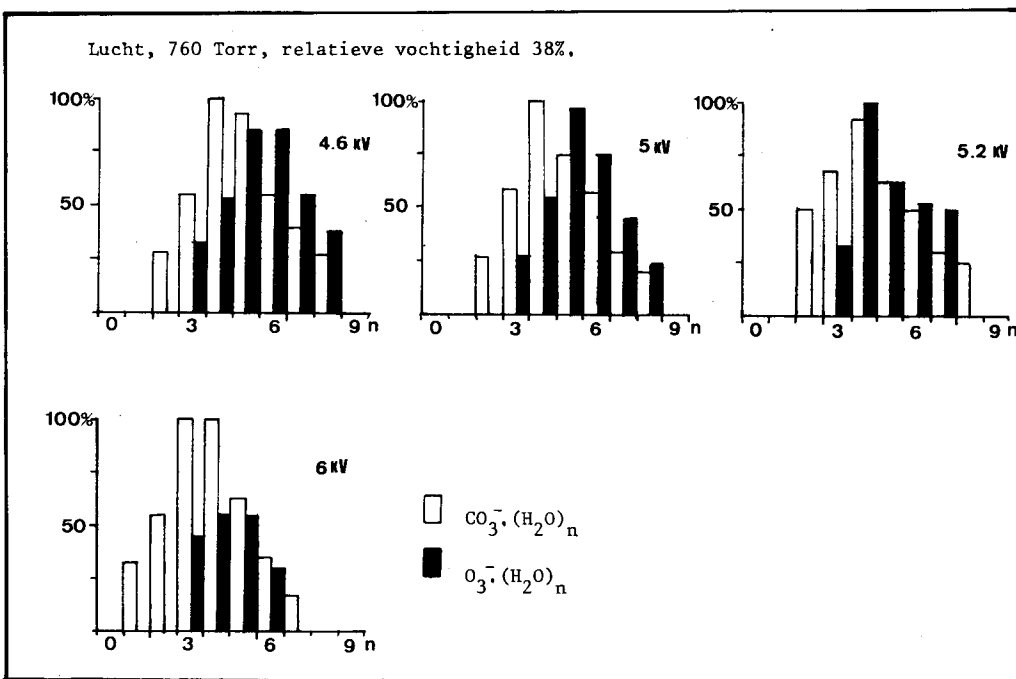
2.4.5.



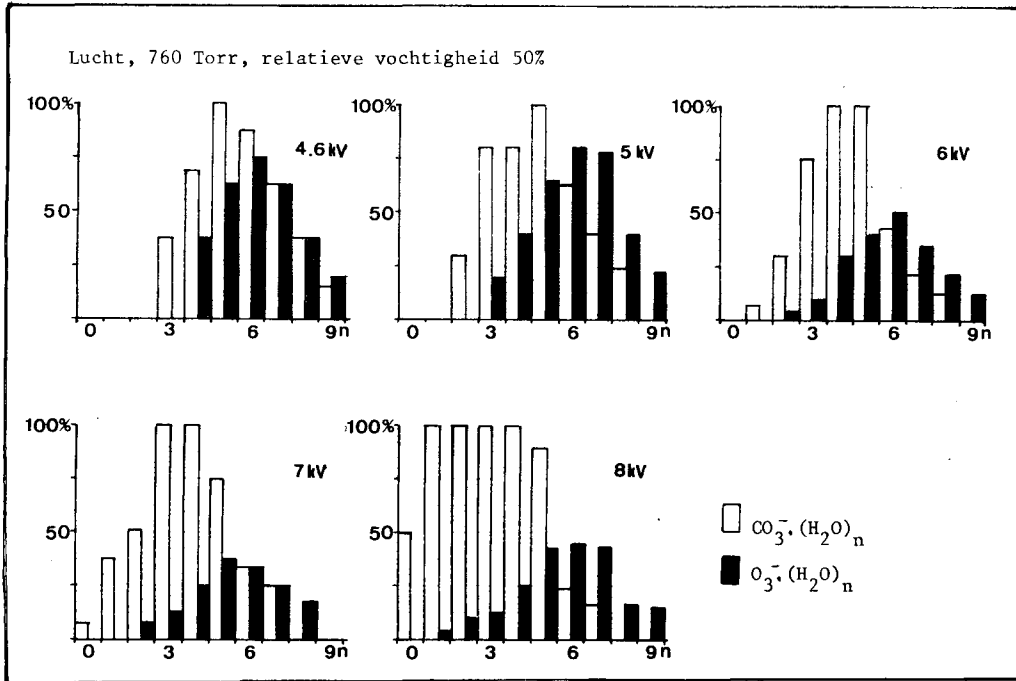
2.4.6.



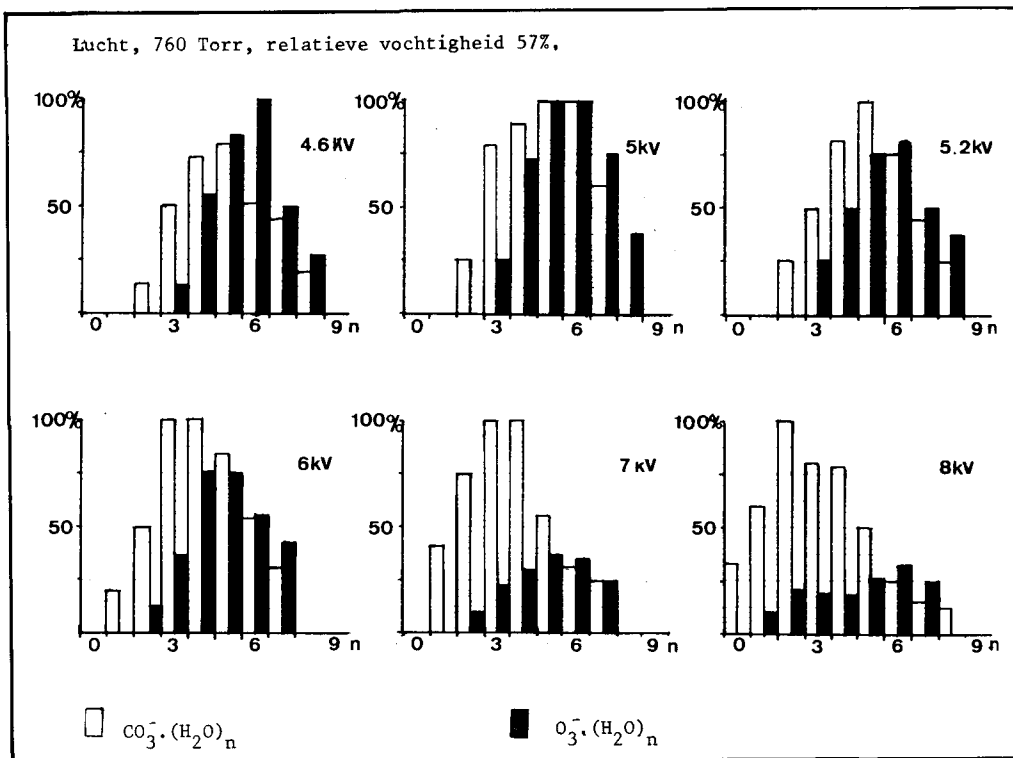
2.4.7.



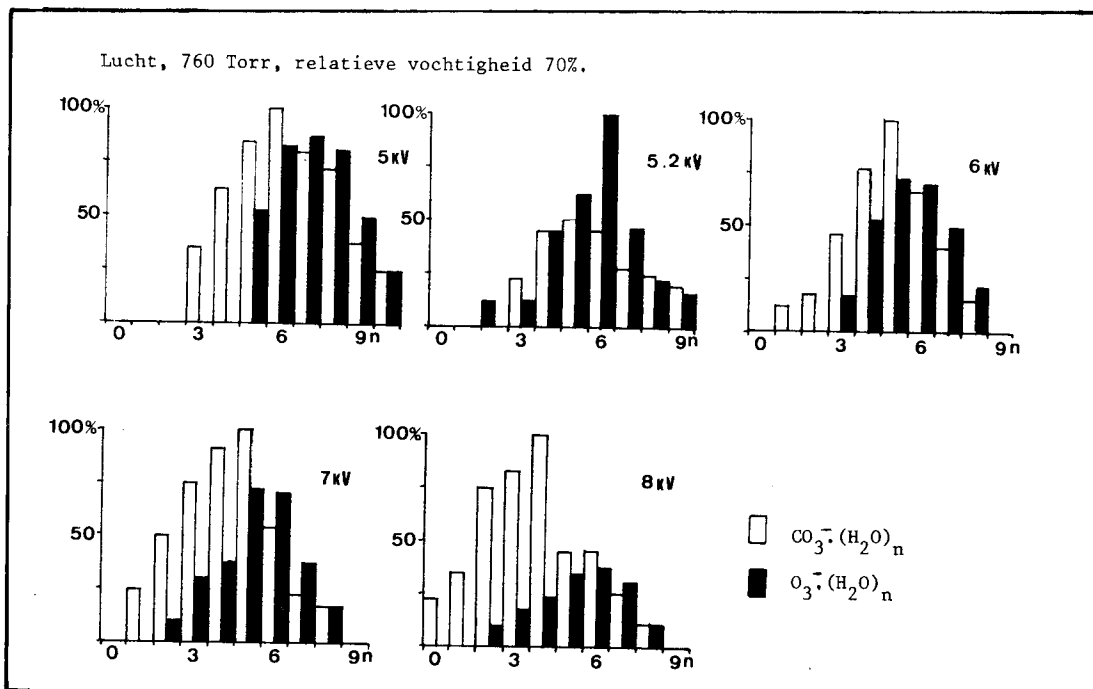
2.4.8.



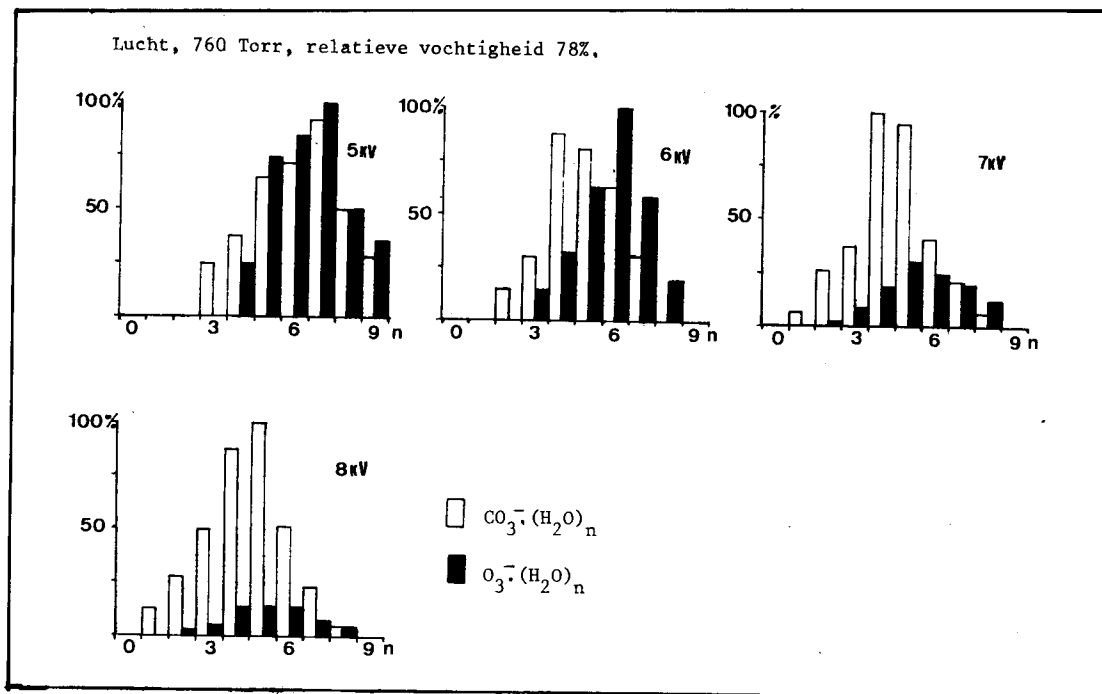
2.4.9.



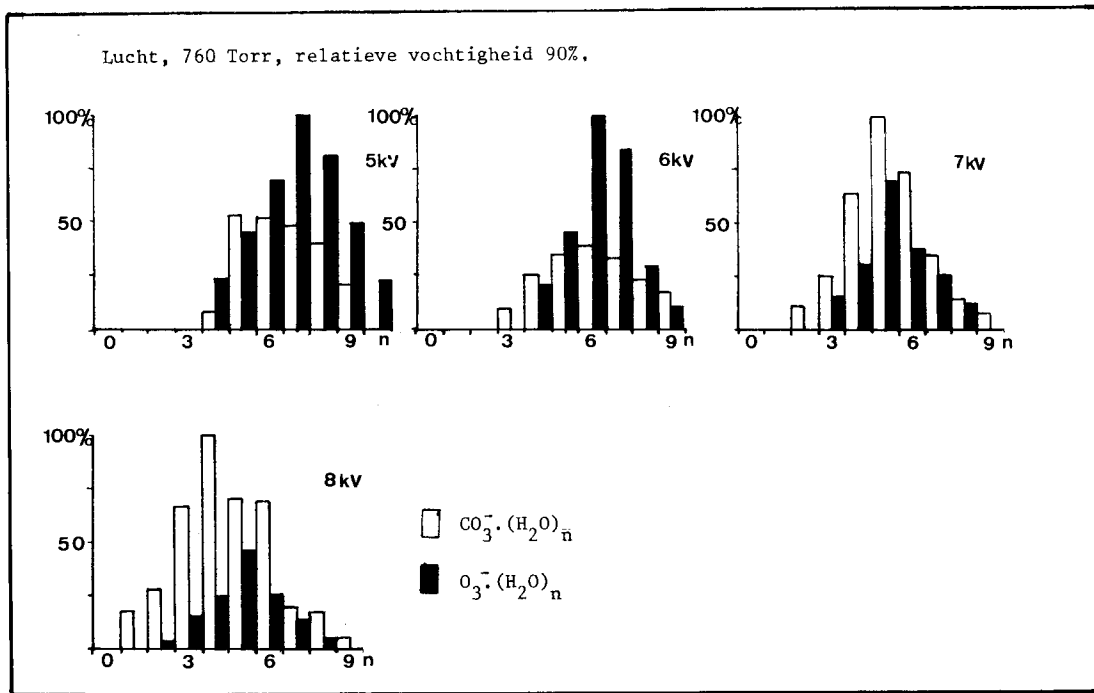
2.4.10.



2.4.11.



2.4.12.



2.5. De interpretatie van de meetresultaten.

2.5.1. Inleiding.

Overzien we de meetresultaten uit par. 3.4., dan blijkt dat de belangrijkste ionen in een negatieve coronaontlading in lucht O_3^- en CO_3^- zijn. Verder vinden we nog NO_3^- , O_2^- , O_4^- , O^- , OH^- , NO_2^- en enige andere ionen in zeer geringe hoeveelheden. Alle ionen blijken clusters te vormen met H_2O , terwijl er aanwijzingen zijn dat er ook nog clusters gevormd worden met andere molekulen. Hieronder zal worden gepoogd een verantwoording te geven van de gevonden resultaten, zowel voor de ionen als voor de afhankelijkheden van druk, gas en vochtigheidsgraad. Dit zal gebeuren door een vergelijking met in de literatuur gevonden resultaten en door een beschouwing aan de hand van ontladingsprocessen zoals attachment, detachment, conversiereacties en cluster-vorming.

2.5.2. Vergelijking met de literatuur.

In hoofdstuk 1, par. 1.4.3. is reeds beschreven dat gegevens over de in negatieve corona's aangetroffen ionen schaars zijn en dat de analyses voor het merendeel bij lage drukken (lager als 50 torr) zijn uitgevoerd. Op grond van onze resultaten kunnen we zeggen dat de resultaten daarvan niet zonder meer representatief zijn voor hoge drukken.

De metingen van Shahin in lucht en O_2 tonen eveneens CO_3^- als dominant ion O_3^- wordt door hem niet als een dominant ion gevonden, en clustervorming wordt ook nauwelijks waargenomen, waarschijnlijk omdat alleen in zeer droge lucht is gemeten.

Een in zeer algemene termen gesteld rapport van Laing (Laing'80) onderschrijft onze waarnemingen van CO_3^- , O_3^- , NO_3^- , NO_2^- en de sterke clustervorming bij hogere drukken in vochtige lucht. Details worden niet gegeven. In tegenstelling tot onze resultaten vindt men in vochtige lucht dat O_2^- en verwante ionen sterker optreden ten koste van de O_3^- en CO_3^- ionen vergeleken met droge lucht. De metingen in vochtige lucht zijn echter zeer summier beschreven en alleen bij 50% relatieve vochtigheid verricht.

De metingen van Gardiner (Gardiner'77) in lucht bij 10 en 30 torr geven als belangrijkste ion CO_3^- en verder O^- , O_3^- , O_2^- en CO_4^- .

De verhoudingen tussen de hoeveelheden ionen worden niet belangrijk gewijzigd bij het variëren van de gemiddelde stroom.

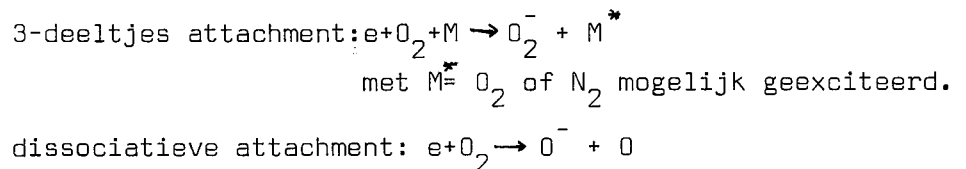
De andere auteurs geven hun elektrische condities niet op.

Een verschil met onze metingen is in alle gevallen dat er een konstante luchtstroom door de ontladingsruimte gevoerd wordt, terwijl er in ons experiment geen luchtverversing is. Op de mogelijke effecten daarvan komen we nog terug.

2.5.3. Een beschouwing over de ontladingsprocessen.

Bij beschouwingen over de ontladingsreacties in negatieve corona's is het verhelderend een onderscheid te maken tussen de reacties in (of vlakbij) het ionisatiegebied en het driftgebied. In het ionisatiegebied is het veld hoog en zijn er reacties met hoge energieën mogelijk, terwijl de processen snel moeten zijn ($\ll 1 \mu\text{s}$) omdat de ionen zich daar maar kort in bevinden. In het driftgebied is het veld veel lager zodat reacties die veel energie vereisen daar niet zullen optreden. Omdat de oversteektijd voor de negatieve ionen tussen 50 en 100 μs ligt voor ons systeem zijn daar echter reacties mogelijk die langzaam verlopen.

De negatieve ionen worden in eerste instantie vlak bij de kathode in of vlak bij het ionisatiegebied gevormd door attachment van elektronen aan O_2 , N_2 vormt immers geen stabiele negatieve ionen. Twee reacties komen in aanmerking (Badaloni'72):



Zie voor meer details over ontladingsprocessen ook hoofdstuk 3.

Het tweede proces treedt op in hogere velden ($E/p > 3 \text{ V/cm.torr}$), bij elektronenenergieën tussen 4,4 en 10 eV, de maximale cross-section is ongeveer $1,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ (Christ'72, Hasted'72).

Het 3-deeltjes proces kan ook in het driftgebied optreden, het treedt voornamelijk op in lagere velden ($E/p < 3 \text{ V/cm.torr}$), de onset energie is slechts ongeveer 0,1 eV (Christ'72) met een attachment coefficient van $2 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$. Het dissociatieve attachment proces gaat snel. In hoge velden is de gemiddelde attachment tijd t_a ongeveer 1 ns.

$$t_d = \frac{1}{N_{O_2} \cdot \sigma \cdot w_e}$$

met t_d de gemiddelde attachment tijd, N de O_2 dichtheid, σ de attachment cross-section, w_e de elektronen driftsnelheid.

Het 3-deeltjes proces gaat langzamer maar ook nog relatief snel, t_3 is ongeveer 20 ns.

$$t_3 = \frac{1}{k_b \cdot N_{O_2}^2}$$

met t_3 de gemiddelde attachment tijd, N_{O_2} de O_2 dichtheid en k_b de attachment coefficient.

Het 3-deeltjes proces is veel sterker van de druk (de dichtheid) afhankelijk dan het dissociatieve proces, bij lage druk zal dat proces in belang afnemen. Bij verhoging van de veldsterkte zal het dissociatieve proces in belang toenemen.

De gevormde O^- en O_2^- ionen kunnen nu een groot aantal conversie- en cluster-reakties ondergaan. Verder kunnen alle produkten nog achtereenvolgens detachment en attachment processen ondergaan.

De diverse zuurstofionen ontstaan uit O_2 en diverse conversiereakties, koolstof-zuurstofverbindingen ontstaan uit zuurstofionen en CO_2 . Over de aanwezigheid van CO_2 , dat voorkomt in de lucht is in de vorige paragrafen al geschreven. De aanwezigheid van water geeft hydroxiden en clusters, ook daarover is al iets gezegd. De aanwezigheid van stikstofoxiden in de ontlading werpt enige vragen op. Als we afzien van een mogelijke geringe verontreiniging van de lucht met deze verbindingen, is de enige mogelijkheid direkte reactie van zuurstofionen met stikstof, of andersom.

We kunnen produktie van deze verbindingen door ion-ion rekombinatie verwaarlozen omdat de ionen door het veld uiteen worden gedreven.

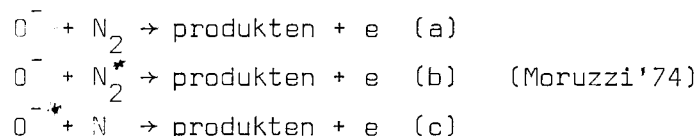
De mogelijke vormingsreakties kunnen nu in twee groepen worden verdeeld:

- a/ reaktie van negatieve zuurstofionen met stikstof.
- b/ reaktie van positieve zuurstofionen met stikstof, of
reaktie van positieve stikstofionen met zuurstof.

Over deze reakties in ontladingen is niet erg veel bekend, vooral niet over de negatieve ionenreakties. In de massaspektrometrische studies van ontladingen worden deze verbindingen in het algemeen zonder verdere gegevens aangenomen aanwezig te zijn.

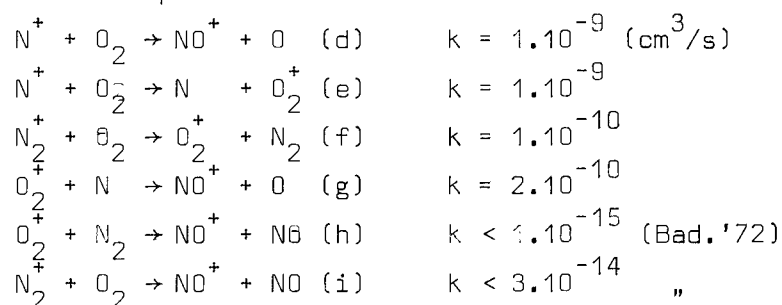
Door de hoge energieën die nodig zijn voor stikstofreacties (dissociatie-energie 7,9 eV, Bad.'72) kunnen deze reacties alleen in of vlakbij het ionisatiegebied plaatsvinden.

Mogelijke reacties van negatieve zuurstofionen met stikstof zijn:



De eerste reacties hebben een lage waarschijnlijkheid van optreden (Moruzzi'74), bijvoorbeeld : $\text{O}^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{e} - 0,25 \text{ eV}$ met $k < 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ (Loeb'73). en van de derde (c) ontbreken gegevens, maar de tweede zou wel degelijk een rol kunnen spelen, vooral omdat bekend is dat de excitatie in het ionisatiegebied aanzienlijk kan zijn (zie hoofdstuk 3). Het feit dat deze ionen bij diverse studies geconstateerd zijn geeft aanwijzingen voor dergelijke reacties. Indien dat juist is toont dat het belang van geexciteerden in de ontlading. De produkten die gevormd worden kunnen NO, NO₂, N₂O zijn.

Mogelijke reacties van positieve stikstof- en zuurstofionen zijn (Goldan'66):



De laatste twee reacties hebben een zeer lage waarschijnlijkheid, zodat deze waarschijnlijk niet veel zullen bijdragen. N wordt in de ontlading gevormd door een dissociatieve botsingsionisatie en door neutralisatie van N⁺ aan de kathode. Hoewel het atoom niet in grote hoeveelheden in de ontlading zal voorkomen vanwege de hoge dissociatie-ionisatieenergie (24,3 eV) maken de reactieconstanten het toch mogelijk dit als een bron van NO te zien waaruit de andere stikstofoxiden door konversiereacties kunnen ontstaan.

Tot zover de vormingsreacties van stikstofoxiden. Keren we terug naar de negatieve ionen. Een lijst van mogelijke en relevante konversiereacties en detachementprocessen, voor zover bekend voorzien van rate coëfficiënten staat in tabel 2.5.1. De bronnen zijn: Loeb'73, Lecuiller'72, Fehsenfeld'69, Fehsenfeld'82. De waarden voor rate coëfficiënten vertonen overigens wel spreiding tussen de auteurs.

tabel 2.5.1. Gegevens over ontladingsprocessen

	reactie	rate coefficient (therm. energie) (cm^3/s of cm^6/s)
1	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	$5 \cdot 10^{-10}$
2	$\text{O}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$9 \cdot 10^{-31}$
3	$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}$	$7 \cdot 10^{-10}$ (ong.)
4	$\text{O}^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
5	$\text{O}^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{e}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
6	$\text{O}^- + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{M}$	
7	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{e}$	$3 \cdot 10^{-10}$
8	$\text{O}^- + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{M}$	$1 \cdot 10^{-27}$
9	$\text{O}^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}^- + \text{NO}$	
10	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	$6 \cdot 10^{-13}$ (?), $1,3 \cdot 10^{-9}$
11	$\text{O}^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{e}$	$3 \cdot 10^{-10}$
12	$\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2^- + \text{e}$	
13	$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{e}$	$5 \cdot 10^{-10}$ (ong)
14	$\text{O}_2^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^- + \text{O}_2$	$3 \cdot 10^{-31}$
15	$\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2^- + \text{e}$	$2 \cdot 10^{-10}$
16	$\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}$	$5 \cdot 10^{-10}$ (ong.)
17	$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2^-$	
18	$\text{O}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{NO}_2^-$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
19	$\text{O}_3^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^- + \text{O}_3^-$	
20	$\text{O}_3^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2^-$	$5 \cdot 10^{-10}$
21	$\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{NO}_2^-$	$7 \cdot 10^{-10}$
22	$\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$	$1 \cdot 10^{-11}$
23	$\text{O}_4^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + 2\text{O}_2$	$4 \cdot 10^{-10}$ (ong.)
24	$\text{O}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$4 \cdot 10^{-10}$
25	$\text{O}_4^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_4^- + \text{O}_2$	$4 \cdot 10^{-10}$
26	$\text{CO}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
27	$\text{CO}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{CO}_2$	
28	$\text{CO}_4^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{CO}_2^- + \text{O}_2$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
29	$\text{CO}_4^- + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2^- + \text{NO}_3^-$	$5 \cdot 10^{-10}$
30	$\text{CO}_4^- + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{NO}_2^-$	
31	$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
32	$\text{OH}^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
33	$\text{NO}^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}^- + \text{NO}_2^-$	

vervolg tabel 2.5.1. Gegevens over ontladingsprocessen.

reactie	rate coefficient (therm. energie) (in cm^3/s of cm^6/s)
34 $\text{CO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{CO}_2$	$8 \cdot 10^{-11}$
35 $\text{H}_2\text{O}^- + \text{e} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$	
36 $\text{CO}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{CO}_2$	$2 \cdot 10^{-10}$

Uit deze gegevens blijkt al duidelijk de grote hoeveelheid konversiereacties die kunnen optreden en de opeenvolgende processen van detachement en attachment die mogelijk zijn vooral in het driftgebied. We zullen hiermee nu de meetresultaten bespreken.

Het voorkomen van NO^- in de spektra kan uiterst onwaarschijnlijk worden geacht aangezien de elektronenaffiniteit (EA) van NO slechts 0,024 eV bedraagt (Gardiner'76), en dit zeer snel zal detacheren.

Ook de aanwezigheid van N_2O_2^- kan naar alle waarschijnlijkheid verwaarloosd worden omdat dit gevormd moet worden uit $\text{O}^- + \text{N}_2\text{O}$ terwijl N_2O snel gedetacheerd wordt of dissocieert (dissociatieenergie 1,68 eV).

Van de uiterst belangrijke reactie 8 die de vorming van het CO_3^- ion in hoofdzaak verklaard is bekend dat deze uiterst snel is (Gardiner'78), de rate coefficient is $10^{-27} \text{ cm}^6/\text{s}$. De reacties 20 en 26 dragen ook nog bij. CO_3^- wordt als een zeer stabiel ion beschouwd in ontladingen, het reageert nog wel met NO_2 tot NO_3^- doch de NO_2 concentratie is laag. (EA= 2,8 eV).

NO_2^- en in het bijzonder NO_3^- zijn eveneens zeer stabiele ionen, dat wil zeggen dat ze in ontladingen als ze eenmaal gevormd zijn nauwelijks nog zullen reageren. De elektronenaffiniteit van NO_2 is in elk geval groter als 1,8 eV (wellicht 3,9 eV) en die van NO_3 is 3,7 eV (Christophourou'72, Smirnov'82).

Het andere belangrijke ion O_3^- is ook tamelijk stabiel (EA 2 eV) edoch minder als NO_3^- en CO_3^- . Het wordt gevormd uit de reacties 2,3,16,23,24,27,28. Door verliesprocessen als 19,20,21,22 verdwijnt het.

Voor ozonproduktie zijn de reacties 7,13,21, interessant.

O_2^- wordt direkt gevormd en uit de reactie 1, verliesprocessen zijn 12 t/m 18. Omdat de elektronenaffiniteit van O_2 slechts ongeveer 0,5 eV bedraagt zal dit ion relatief snel gedetacheerd worden of reageren. De O_2^- bijdrage zal dan ook gering zijn.

Het cluster ion O_4^- wordt gevormd uit reactie 14 en 19, verliesprocessen zijn 23,24,25. De bindingsenergie bedraagt 0,59 eV en het is waarschijnlijk dat dit ion als tussenprodukt in de ontlading voorkomt. De stabiliteit is ongeveer even groot als O_2^- , maar omdat het relatief snel reageert is de aanwezigheid van O_4^- in de spektra gering.

Omdat CO_4^- ontstaat uit O_4^- (25) en er een relatief groot aantal verliesprocessen mogelijk zijn zal ook dit ion niet in grote hoeveelheden voorkomen. (EA= 1,22 eV).

O^- wordt in grote hoeveelheden gevormd, maar door het grote aantal snelle omzettingsreacties (1 t/m 11) en detachmentreacties maakt ook dit ion niet veel kans in de spektra zichtbaar te worden (EA=1,5 eV).

OH^- heeft een behoorlijke elektronenaffiniteit (1,8 eV), het wordt gevormd door dissociatieve attachment aan H_2O (35) en door 10. Het reageert echter weer met CO_2 , NO_2 en O_3 .

Van al deze reacties is in de tabel te zien dat de rate coëfficiënten hoog zijn en de reacties dus snel, er zijn echter ook nog een zeer groot aantal langzamere. Het optreden van deze reacties zal dus sterk afhangen van de druk, het elektrisch veld en de hoeveelheid CO_2 en H_2O . Het is van veel reactiesnelheidskonstantes bekend dat ze sterk kunnen toenemen met grotere E/p (Christ'72, Alexandrow'81). Vergroting van de potentiaal zal voornamelijk invloed hebben op de reacties in het ionisatiegebied omdat de relatieve potentiaalverandering daar het grootst is. Dit zou dus de produktie van O^- en NO_x^- x=1,2,3 beïnvloeden en dus de meer energetische omzettingsreacties.

Verhoging van de dichtheid zal voornamelijk de omzettingsreacties met O_2 en daaruit O en O_3 bevorderen. Verder worden detachmentreacties bevorderd. De gemiddelde detachmenttijd kan zeer kort zijn. Voor O_2^- en O^- bedraagt deze bij E/p=40 ongeveer 0,8 resp. 0,02 μs (O_2^- , Bad.'72). In de oversteek-tijd (50-100 μs) kunnen dus een zeer groot aantal reacties plaatsvinden. Dit maakt duidelijk dat ,hoewel het aantal mogelijke reacties bij 760 torr zeer groot is, er door het grote aantal reacties uiteindelijk alleen de meest stabiele ionen zullen overblijven. Dit wordt ook waargenomen.

Dit proces wordt echter beïnvloedt door het feit dat de ionen sterke clusters kunnen vormen met H_2O , CO_2 en NO . Uitgebreide onderzoeken daaraan zijn verricht door Fehsenfeld e.a. (Fehsenfeld'74) en Fahey e.a. (Fahey'82). Clusterreacties met tot 4 H_2O zijn bestudeerd op stabiliteit tegen detachment op omzettingsreacties en op verdringingsreacties van H_2O met CO_2 en NO . Het blijkt dat de rate coefficients voor de diverse reacties vaak bijzonder groot kunnen zijn (orde 10^{-10} - 10^{-9} cm^3/s voor 2-deeltjesreacties en 10^{-30} - 10^{-28} cm^6/s voor 3-deeltjesreacties) en dat de gehydrateerde ionen een extra stabiliteit hebben tegen omzettingsreacties. De bindingsenergieën voor de clusteratomen zijn niet bekend, maar uit de stabiliteit van de clusters valt wel af te leiden dat deze aanzienlijk moet zijn. Wel is het mogelijk dat voor zeer hoge clusters dissociatie kan optreden tengevolge van de sampling. Voor de gehydrateerde O^- en O_2^- ionen blijkt dat omzettingsreacties nog steeds tamelijk snel verlopen (tot bv. O_3^- clusters) zodat deze in de spektra weinig zullen voorkomen. Wel blijkt dat omzettingsreacties van O_3^- tot CO_3^- , in niet gehydrateerde toestand belangrijk, door de hydratatie aanzienlijk vertraagd te worden zodat O_3^- meer in de ontlading kan voorkomen. Bij hoge spanningen zou de reactie dan weer sneller kunnen verlopen.

Omdat H_2O als verontreiniging het meest voorkomt, en omdat slechts zeer weinig nodig blijkt zullen H_2O clusters het belangrijkste zijn. Maar het blijkt dat CO_2 en NO H_2O in clusters kunnen verdringen, dus afhankelijk van de hoeveelheid CO_2 en NO in de ontlading zijn ook nog $(H_2O)_x \cdot (CO_2)_y$ en $(H_2O)_x \cdot (NO)_y$ clusters mogelijk. Enige aanwijzingen daarvoor zijn in de metingen inderdaad te vinden, (de bulten). Een mogelijke verklaring voor het optreden van lagere clusters bij hogere spanningen is, dat door de snellere detachment er ionen verder in het driftgebied gevormd worden die minder kans hebben nog clusters op te doen.

HOOFDSTUK 3. MODELFORMING VAN DE TRICHELPULSONTLADING.3.1. Inleiding.

Zoals reeds in hoofdstuk 1 is beschreven zijn er door verschillende auteurs pogingen gedaan om modellen op te stellen van de Trichelontlading. Een model dat dit fenomeen ook kwantitatief geheel en akkuraat kan beschrijven is echter nog steeds niet voorhanden, terwijl kwalitatieve modellen wel uitspraken doen over de mogelijkheid van bepaalde processen maar niet over het optreden ervan.

Het opstellen van een kwantitatief model stuit echter steeds op de complexiteit van de optredende processen en de mathematische moeilijkheden bij het werken in niet-vlakke configuraties.

In dit hoofdstuk zal worden getracht een aanzet te geven voor een dergelijk kwantitatief model. In par. 3.2. zullen alle mogelijk optredende processen worden besproken en de vergelijkingen voor deze gevallen zullen worden opgesteld. Deze processen worden nader besproken in par. 3.3. en de termen van de vergelijkingen zullen daarmee worden afgeschat. Door middel van structurering van de vergelijkingen naar optredende processen in tijd en ruimte is het mogelijk om oplossingen te benaderen. Een eerste benadering voor het ruimteladingsvrije geval (het begin van de puls) zal worden besproken in par. 3.4.

3.2. De processen in de ontlading en de vergelijkingen.

3.2.1. De processen.

We zullen nu de processen bespreken die mogelijk een rol spelen bij de negatieve coronaontlading. Om de overzichtelijkheid te bevorderen zal dit gebeuren aan de hand van een schema waarin de processen en de effecten worden aangegeven (fig 3.2.1.).

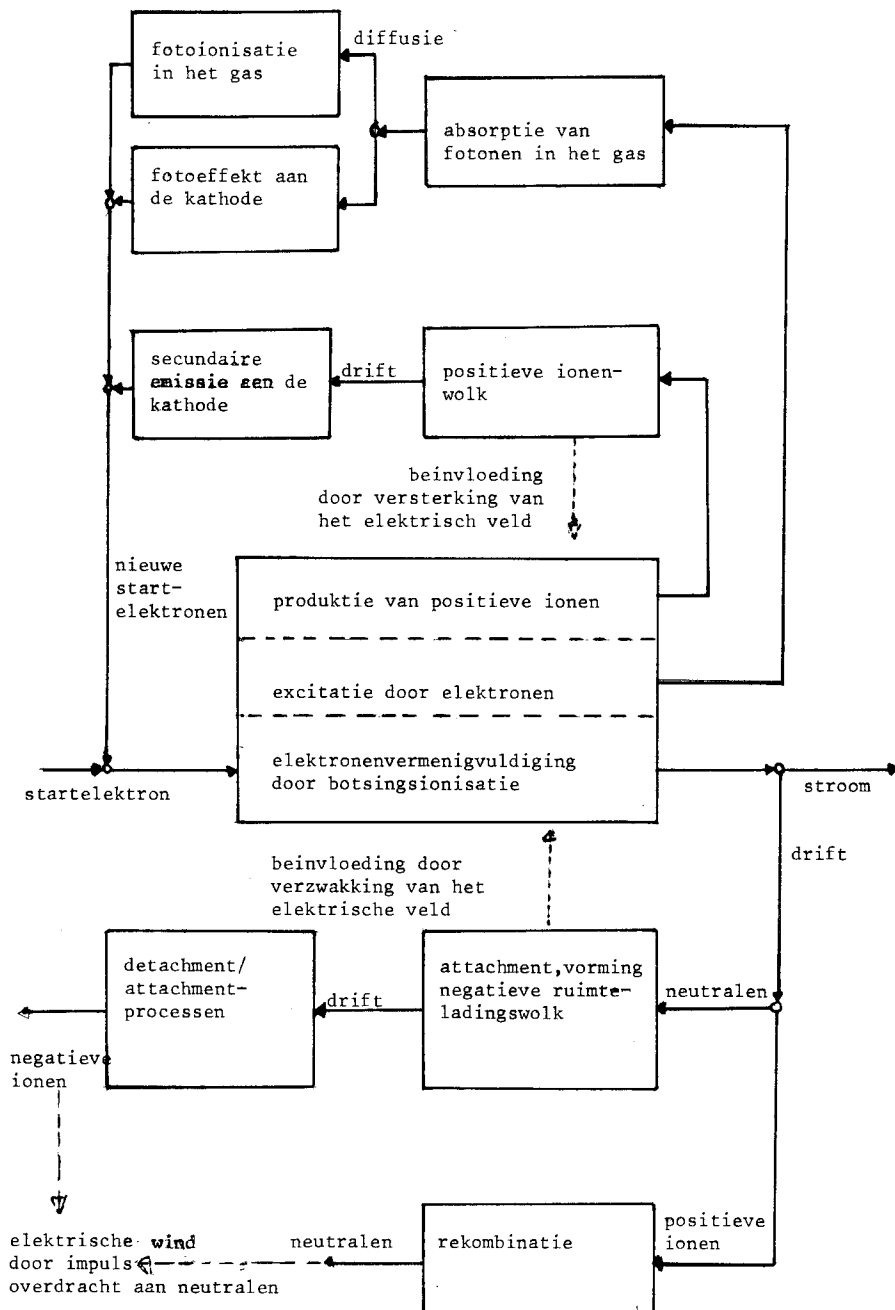


fig. 3.2.1 Schematische weergave van de processen welke een rol spelen in een negatieve coronaontlading.

3.3

De belangrijkste bouwsteen van gasontladingen is zonder twijfel de elektronenvermenigvuldiging door botsingsionisatie, het centrale blok in fig.3.2.1. De ontlading start met een bij de kathode aanwezig elektron, bijvoorbeeld vrijgemaakt door kosmische straling. Als het veld hoog genoeg is zal dit elektron zo versneld worden dat het door botsing met een neutraal deeltje een ander elektron kan vrijmaken. Deze twee elektronen maken dan verder weer andere elektronen vrij enz. Op deze manier ontstaat een elektronenlawine, die zich van de kathode af beweegt en stopt, zowel in de tijd als in de ruimte, als het veld te laag wordt om de elektronen nog ionisatie te laten veroorzaken. Bij de ionisatie van neutrale deeltjes ontstaan ook positieve ionen. Omdat niet alle botsingen van elektronen met neutralen ionisatie opleveren worden ook een groot aantal atomen of molekulen aangeslagen. Na een zekere tijd vallen deze dan weer terug naar een lager niveau onder uitzending van licht. Naast geexciteerde atomen of molekulen worden ook metastabielen gevormd die een veel langere levensduur hebben.

Bezien we nu wat de invloed is van deze drie processen op de ontlading. Eerst volgen we de elektronenstroom. De elektronen driften naar het lagere veldgebied, daar kunnen ze worden aangehecht aan een neutraal deeltje, de zogenaamde attachment en er ontstaan negatieve ionen. Deze driften ook weer naar de anode, zij het veel langzamer dan de elektronen door de veel lagere beweeglijkheid (hogere massa). Doordat de negatieve ionen zo langzaam driften ontstaat een negatieve ruimtelading. Deze verlaagt het veld en heeft zo invloed op de ontladingsprocessen die van de veldsterkte afhangen. De negatieve ionen kunnen hun elektron door botsing met neutralen of door een reactie met fotonen ook weer verliezen: detachment. Het gevolg is dat het transport van de negatieve lading naar de anode zowel door ionen als door elektronen geschiedt in zich herhalende processen van detachment en attachment.

Als de ionisatiegraad vlak bij de kathode hoog genoeg is, is het ook nog mogelijk dat elektronen met positieve ionen rekombineren en zo weer een neutraal deeltje opleveren. Tot slot moet nog worden opgemerkt dat door botsingen van de negatieve ionen met neutralen daar impuls aan wordt overgedragen zodat er ook een neutrale stroom naar de anode ontstaat, de "elektrische wind".

De positieve ionen driften naar de kathode. In vergelijking met de elektronen bewegen deze maar langzaam zodat gesproken kan worden van een positieve ruimteladingswolk. Deze verhoogt het veld en heeft dus invloed op de van de veldsterkte afhankelijke ontladingsprocessen. De positieve ionen komen tenslotte bij de kathode aan en een deel van de ionen zal bij de botsing met het kathodeoppervlak, waar ze geneutraliseerd worden, een elektron kunnen vrijmaken (secundaire emissie). Dit elektron kan weer een nieuwe elektronenlawine starten.

Hier zien we dus een terugkoppelingsmechanisme dat de ontlading in stand houdt.

Een ander mechanisme werkt via de geproduceerde fotonen in de ontlading. Na een zekere tijd vervalt een geëxciteerd atoom onder uitzending van een foton. Afhankelijk van de energie van het foton zijn er twee mogelijkheden:

De laagenergetische fotonen.

Hiervan wordt een deel geabsorbeerd in het gas en een klein deel van de fotonen treft het kathodeoppervlak. Omdat de fotonen niet naar het kathodeoppervlak worden getrokken maar in alle richtingen worden uitgezonden zullen de meeste fotonen de kathode missen. Van de fotonen die de kathode wel treffen is een deel in staat om een elektron vrij te maken: het zogenaamde fotoeffect. Hier zien we dus een tweede terugkoppelingsmechanisme.

De hoogenergetische fotonen.

Deze zullen snel in het gas geabsorbeerd worden maar een deel zal in staat zijn om fotoïonisatie te veroorzaken op een andere plaats als waar het foton gevormd werd. In geval het fotoelektron ontstaat dicht bij de kathode hebben we een derde terugkoppelingsmechanisme.

Een eenvoudige kwalitatieve beschrijving van de ontlading ziet er dan als volgt uit. Door een startelektrom ontstaat een elektronenlawine die dankzij een drietal terugkoppelingsmechanismen (2 snelle en een langzame) weer nieuwe elektronenlawines voortbrengt enz. Groeit de stroom eerst nog langzaam aan, gaandeweg gaat dit steeds sneller doordat steeds meer elektronenlawines ontstaan. Omdat de negatieve en positieve ionen slechts langzaam uit het ionisatiegebied rond de kathode weg kunnen ontstaan ruimteladingen die er voor zorgen dat dicht rond de kathode door de positieve veldversterkende ruimtelading de elektronenvermenigvuldiging steeds sneller gaat terwijl verder naar buiten in het door de negatieve ruimtelading verzwakte veld de vermenigvuldiging afneemt en stopt. Als gevolg hiervan stijgt de stroom razendsnel, maar doordat het veld bij de kathode steeds steiler afvalt wordt de elektronenvermenigvuldigingsfaktor weliswaar steeds groter maar het gebied waarin vermenigvuldiging plaats vindt steeds kleiner, totdat tenslotte het gebied te klein wordt om nog voldoende elektronen te genereren en de ontlading zichzelf afknijpt. Vervolgens vindt een transport plaats van de positieve ionen naar de kathode en de negatieve ionen naar de anode totdat het veld aan de kathode voldoende hersteld is om een nieuwe puls te doen ontstaan.

3.2.2. De vergelijkingen.

Om de processen uit het voorafgaande gedeelte kwantitatief te kunnen beschrijven moet eerst een mathematisch model worden opgezet. Dit betekent dat de processen in een aantal vergelijkingen dienen te worden gevat. Hier staan ons voor de ladingsdragers de balansvergelijkingen ter beschikking en voor de bepaling van het veld de Poissonvergelijking. De vergelijkingen nemen dan de volgende vorm aan:

De Balansvergelijkingen:

$$1. \delta N_e / \delta t = \alpha \cdot N_e \cdot \underline{w_e} - \eta \cdot N_e \cdot \underline{w_e} + \kappa \cdot N_n \cdot \underline{w_n} - \nabla \cdot (N_e \cdot \underline{w_e}) + D_e \cdot \nabla^2 N_e - R \cdot N_e \cdot N_p + P \quad (\text{elektronen})$$

$$2. \delta N_p / \delta t = \alpha \cdot N_e \cdot \underline{w_e} + D_p \cdot \nabla^2 N_p - \nabla \cdot (N_p \cdot \underline{w_p}) - R \cdot N_e \cdot N_p + P \quad (\text{pos. ionen})$$

$$3. \delta N_n / \delta t = \eta \cdot N_e \cdot \underline{w_e} - \kappa \cdot N_n \cdot \underline{w_n} + D_n \cdot \nabla^2 N_n - \nabla \cdot (N_n \cdot \underline{w_n}) \quad (\text{neg. ionen})$$

De Poissonvergelijking:

$$4. \epsilon_0 \cdot \nabla \cdot \underline{E} = -e \cdot N_e - e \cdot N_n + e \cdot N_p$$

Hierin zijn N_e , N_p , N_n de elektronendichtheden respectievelijk de positieve en negatieve ionendichtheden. $\underline{w_e}$, $\underline{w_p}$, $\underline{w_n}$ zijn de driftsnelheden van de elektronen, positieve ionen en negatieve ionen.

α , η , κ zijn de ionisatie-, de attachment- en de detachmentcoëfficiënten voor de produktie per lengte-eenheid in de veldrichting.

D_e , D_p , D_n zijn de diffusiecoëfficiënten voor elektronen, positieve en negatieve ionen. R is de rekombinatiecoëfficiënt per volume-eenheid.

P is een term die staat voor fotoionisatie in het gas, we komen daar nog op terug.

\underline{E} is het elektrisch veld, ϵ_0 de dielektrische konstante voor het vacuum en e de elementairlading.

In deze vergelijkingen zien we produktie- en verliestermen ($\alpha, \eta, \kappa, R, P$), een transportterm ($\nabla \cdot (n \cdot \underline{w})$) en een diffusie-term ($D \cdot \nabla^2 N$) die het gedrag van de ontlading op een bepaalde plaats en tijd bepalen.

Om deze partiele differentiaalvergelijkingen op te kunnen lossen zijn nog een aantal rand- en beginvoorwaarden nodig. Deze randvoorwaarden zijn:

- a/ $\int \underline{E} \cdot d\underline{s} = V$
- b/ $\underline{w}_p \cdot N_p(b, t) = 0$
- c/ $\underline{w}_n \cdot N_n(a, t) = 0$
- d/ $\underline{w}_e \cdot N_e(a, t) = \underline{w}_e \cdot N_a(a, t) + \gamma_i \cdot \underline{w}_p \cdot N_p(a, t) + F$

Hierin staat V voor de spanning over het systeem, N_a voor een konstante, door uitwendige oorzaken aan de katode geproduceerde elektronenstroom. γ_i is de coëfficiënt voor secundaire emissie door ionen en F is een term die staat voor het fotoeffect, waar we nog op terugkomen.

Voorwaarde a/ betekent dat de spanning over het systeem konstant gehouden wordt door een externe spanningsbron. Voorwaarde b/ geeft aan dat aan de anode (b) positieve ionen zijn en c/ dat er aan de katode (a) geen negatieve ionen zijn. De laatste voorwaarde (d) stelt dat de elektronenstroom vanaf de katode wordt gegeven door een nulstroom, die kunstmatig wordt opgewekt door bv. UV-straling, door secundaire emissie bij botsing van positieve ionen met de katode en door het fotoeffect, een stroom elektronen die wordt losgemaakt uit de katode door een fotonenstroom van voldoende energierijke fotonen uit de ontlading.

Op de beginvoorwaarden komen we in de volgende paragrafen nog terug.

3.3. Nadere bespreking van de processen en het afschatten van de termen.

3.3.1. De processen.

In het nu volgende gedeelte zullen de verschillende processen achtereenvolgens besproken worden. We zullen ons daarbij zo veel mogelijk beperken tot de situatie in lucht. Gegevens voor N_2 of O_2 zijn gebruikt als er geen gegevens voor lucht beschikbaar waren.

1. De botsingsionisatiecoëfficiënt α .

Hoe de elektronenvermenigvuldiging zal verlopen wordt gegeven door de ionisatiecoëfficiënt α die aangeeft hoeveel deeltjes gemiddeld per doorlopen eenheid weglengte in de veldrichting worden geïoniseerd. Omdat het hier een botsingsproces betreft zal α sterk van de druk (de dichtheid) en het veld afhangen. Deze bepalen de tijd tussen twee botsingen en de energiewinst van het elektron over een doorlopen lengte. Omdat α is bepaald in uniforme velden en coronaontladingen een sterk niet-uniforme veldverdeling hebben is het strikt genomen niet juist om α te gebruiken daar dit aanleiding kan geven tot onderschatting van de ionisatie (Morton'46). In de praktijk blijkt dit probleem mee te vallen (Meek'78). α is voor een groot aantal gassen experimenteel bepaald en er zijn daarvoor passende empirische relaties opgesteld. Voor lucht vinden we:

$$\alpha/p = 14,5 \cdot \exp(-356 \cdot p/E) \quad (\text{cm.torr})^{-1} \quad \text{voor } E/p > 250 \text{ V/cm.torr}$$

met p de druk in torr, E de veldsterkte in V/cm en α de ionisatiecoëfficiënt in 1/cm (Bad.'72).

Voor lucht bij 1 atmosfeer in het voor ons interessante veldsterktegebied vinden we bij Graf (Graf'80):

$$\alpha = 363,17 \cdot \exp(-16,796/E) \quad 1/\text{mm} \quad 2 \leq E \leq 4,5 \quad \text{kV/mm}$$

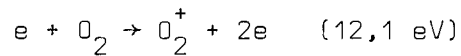
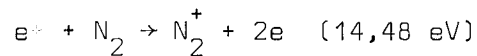
$$\alpha = 735,81 \cdot \exp(-20,079/E) \quad 1/\text{mm} \quad 4,5 < E < 19 \quad \text{kV/mm}$$

$$\alpha = 1102 \cdot \exp(-27,056/E) \quad 1/\text{mm} \quad 19 < E \quad \text{kV/mm}$$

α in 1/mm en de veldsterkte E in kV/mm. (zie ook appendix A).

De ionisatiecoëfficiënt kan ook worden berekend met behulp van de ionisatie cross-sections voor de diverse gassen. Daarvoor is echter kennis nodig van de snelheidsverdeling van de elektronen en die is vrijwel altijd onbekend. Zie voor een beschouwing over het meten van ionisatiecoëfficiënten ook Verhaart'82.

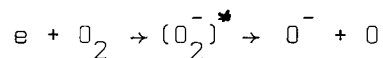
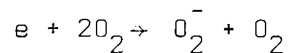
De voornaamste ionisatieprocessen in lucht zijn:



De positieve ionen kunnen nog diverse reacties ondergaan, waarbij o.a. N_4^+ en NO^+ gevormd worden, we komen daar nog op terug.

2. De attachmentcoëfficiënt η .

Op soortgelijke wijze als α is de attachmentcoëfficiënt η gedefinieerd als het gemiddelde aantal attaching collisions dat een elektron ondergaat bij het doorlopen van een eenheid weglengte in de veldrichting. Ook deze coëfficiënt kan, evenals α , in principe uit de cross-sections voor de attachment reacties worden berekend. Omdat N_2 geen stabiele negatieve ionen vormt worden de negatieve ionen gevormd uit O_2 . De volgende processen treden in eerste instantie op in lucht:



Het eerste proces treedt op bij lage E/p (kleiner dan 3-4 V/cm.torr) en is een drie-deeltjesproces. Dit proces is dan ook sterk afhankelijk van de druk, de onsetenergie ligt waarschijnlijk bij 0,1 eV (Christ.'72, Hasted'72). Bij hogere velden treedt het tweede proces voornamelijk op : dissociatieve attachment. De minimum energie is ongeveer 4,4 eV en het maximum voor de cross-section ligt bij 6,8 eV (Christ.'72, Hasted'72). In tegenstelling tot de experimentele gegevens voor α zijn die voor η minder goed bepaald als gevolg van versturende effecten als bv. detachment-en konversiereacties, zie hiervoor o.a.Christ.'72, Hasted'72, Badaloni'72 en Moruzzi'74. Een voor lucht redelijk voldoende empirische relatie wordt verkregen door de functie:

3.9

$$\eta/p = \frac{1,95 \cdot \exp(-60 \cdot p/E)}{E/p} \quad 1/\text{cm.torr} \quad E/p < 90 \text{ V/cm.torr}$$

met η de attachmentcoefficient in 1/cm, p de druk in torr, en E de veldsterkte in V/cm. (Bad.'72, zie ook appendix A).

Voor lucht bij 1 atmosfeer wordt dat:

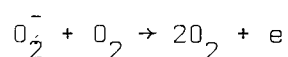
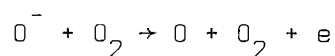
$$\eta = \frac{112,6 \cdot \exp(-4,56/E)}{E} \quad 1/\text{mm} \quad E < 6,8 \text{ kV/mm}$$

met E in kV/mm en η in 1/mm

Een extra complicatie bij gasontladingen is dat ook attachment kan optreden aan geexciteerden en metastabielen, waarvoor de energieën en cross-sections heel anders zijn. Gegevens hierover zijn echter uiterst schaars (Belic'81). Te verwachten is dat η groter wordt bij hogere E/p (Christ.'72). bovendien kan η beïnvloed worden, zowel positief als negatief, door in de ontlading door omzettingsreacties gevormde ionen (CO_3^-), ook daarover ontbreken nadere gegevens. (Moruzzi'74)

3. De detachementcoefficient κ .

Ook de detachementcoefficient κ kan op soortgelijke wijze als α en η worden gedefinieerd als de gemiddelde aantal detaching collisions dat een aangehecht elektron ondergaat bij het doorlopen van een eenheid weglengte in de veldrichting, en ook hier is deze in principe weer te bepalen uit de cross-sections voor detachement. Nu kan detachement op twee verschillende manieren optreden: nl. door collisional detachement en door photodetachment. Een aantal processen zijn:



Dankzij het grote aantal omzettingsreacties in de ontlading (zie hoofdstuk 2) is het aantal processen nog veel groter. De onsetenergieën voor deze processen zijn laag, minder dan 0,5 eV voor O_2^- en 1,5 eV voor O^- (Bad.'72, Christ'72, Hasted'72).

De cross-sections voor collisional detachement liggen in de orde van 10^{-20} m^2 die voor photodetachment zijn gemiddeld twee ordes lager. Gegevens zijn overigens schaars en voornamelijk gemeten in O_2 . Een empirische relatie voor $\kappa(E/p)$ in lucht is dan ook niet beschikbaar. Met behulp van een aantal experimentele gegevens (Bad.'72) is echter wel een functie te bepalen voor O_2^- en O^- in O_2 die voor een eerste benadering gebruikt zou kunnen worden. Dit levert:

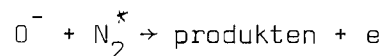
$$\text{O}_2^-: \kappa/p = \frac{\exp(-388.p/E)}{1,746 \cdot 10^{-6} \cdot E/p} \quad 1/\text{cm.torr}$$

$$\text{O}^-: \kappa/p = \frac{\exp(-322.p/E)}{1,6 \cdot 10^{-8} \cdot E/p} \quad 1/\text{cm.torr}$$

$E/p < 150 \text{ V/cm.torr}$

met κ de detachementcoefficient in $1/\text{cm}$, E de veldsterkte in V/m en p de druk in torr.

Moruzzi en Price ('74) hebben echter metingen gedaan in lucht en lucht- CO_2 mengsels die sterke aanwijzingen geven voor een veel grotere detachementcoefficient een effect wat wordt toegeschreven aan de reactie:



N_2^* is een geexciteerd molecuul.

Het probleem met de bepaling van de detachementcoefficient in lucht is de grote variëteit aan negatieve ionen die kan worden gevormd en waarvan de samenstelling verschilt in het ionisatie- en driftgebied. Elk van deze ionen heeft (sterk) verschillende cross-sections voor collisional- en fotodetachment. Daarbij komt nog het effect dat geexciteerden hebben op de detachementcoefficienten. Omdat negatieve ionvorming een grote invloed blijkt te hebben op de Trichel-ontlading en de gebieden waar ionisatie, attachment en detachement optreden elkaar gedeeltelijk overlappen, zijn nadere gegevens dringend gewenst. De in de literatuur aanwezige gegevens zijn echter uiterst schaars, een aantal conversiereacties staan in hoofdstuk 2.

Speciale vermelding verdient nog het effect van de vochtigheid van de lucht op de ontlading. Dit blijkt aanzienlijk te zijn, zoals blijkt uit hoofdstuk 2 en uit een onderzoek van Berger en Hahn (Berger'80). Zij hebben de gemiddelde detachmenttijd bepaald bij 1 atmosfeer als functie van het vochtgehalte. Ze vinden de volgende functie:

$$\tau = A_s \cdot \exp(B/E)$$

$$\text{met } A_s = 8,31 \cdot 10^{-8} - 1,4 \cdot 10^{-9} \cdot H$$

$$B = 20,8 + 2,04 \cdot H - 0,052 \cdot H^2$$

τ is de detachementlevensduur in s, E de veldsterkte in MV/m en H de vochtigheidsgraad in $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ met H tussen 5 en $15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Hieruit is te zien dat τ groter wordt in vochtige lucht en de negatieve ionen dus stabielere.

4. De diffusiecoefficient D.

De diffusiecoefficient D van een ladingsdrager geeft aan hoe snel deze tijdens het transport door een gas van de veldlijnen af beweegt, het is dus een konstante van de eigenschappen van het gas en de ladingdragers. D is daarom gerelateerd aan de mobiliteit van de ladingdragers in het elektrische veld. Uit de kinetische gas theorie kan de volgende relatie worden afgeleid (Einstein relatie, Bad'72):

$$\mu/D = \frac{N \cdot e}{\eta_m \cdot p}$$

met μ de mobiliteit in $\text{V}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, D de diffusiecoefficient in cm^2/s , η_m de Townsend energiecoefficient die nog afhangt van de energieverdeling van de deeltjes ($\eta_m = 21 \cdot (E/p)^{0,49}$ voor $E/p \geq 3 \text{ V}/\text{cm} \cdot \text{torr}$ voor elektronen, voor ionen is deze ongeveer 1), e de elementairlading en p de druk in torr.

Omdat experimentele bepaling van D in ontladingen moeilijk is kan men voor de bepaling van D dan van bovenstaande relatie gebruik maken.

Overigens is in te zien dat de diffusie in de meeste ontladingen verwaarloosbaar is. Graf (Graf'80) geeft voor de diverse coefficienten bij 1 atm. in lucht:

$$\begin{aligned} \text{elektronen: } D_e &= 1,183 \cdot 10^{-4} \cdot E^{0,205} \text{ mm}^2/\text{ns} & E < 7,6 \text{ kV}/\text{mm} \\ &= 1,435 \cdot 10^{-4} \cdot E^{0,11} \text{ mm}^2/\text{ns} & E > 7,6 \text{ kV}/\text{mm} \\ \text{ionen: } D_i &= 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{ns} \end{aligned}$$

E is de veldsterkte in kV/mm.

5. De rekombinatiecoëfficiënt R.

Onder de rekombinatiecoëfficiënt vallen eigenlijk twee zeer verschillende processen, nl. rekombinatie van elektronen en positieve ionen en rekombinatie van positieve en negatieve ionen. De processen zijn in het algemeen zeer complex en sterk afhankelijk van de gaskondities en de ladingdragers.

In het geval van ion-ion rekombinatie wordt het energieverval tussen ionisatieenergie en elektronenaffiniteit omgezet in kinetische energie die de twee neutrale deeltjes uiteendrijft.

In het geval van ion-elektron rekombinatie worden de ionisatie energie plus de kinetische energie van de twee deeltjes omgezet in straling, dielektrische excitatie of dissociatie van het molecuul. Bij moleculaire ionen overheerst altijd dissociatieve rekombinatie.

De rekombinatiecoëfficiënt is gedefinieerd als het aantal rekombinaties per tijdseenheid en per eenheidsdichtheid van positieve en negatieve ladingdragers. Hoewel de processen complex zijn kan voor gasontladingen meestal worden volstaan met een eenvoudige totale coëfficiënt. De waarde hiervoor is ongeveer (Bad.'72, Graf'80):

$$R_e = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s} \quad \text{elektron-ion rekombinatie}$$

$$R_i = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s} \quad \text{ion-ion rekombinatie}$$

Dan wordt dus voor elektron ion rekombinatie de term:

$$R_e \cdot N_e \cdot N_p$$

en voor ion-ion rekobinatie:

$$R_i \cdot N_n \cdot N_p$$

6. De driftsnelheden w .

De driftsnelheden die elektronen en ionen in een gas bereiken hangen sterk af van het elektrisch veld (energiewinst), de gaskondities (druk, gassoort) en de ladingdragers.

Voor de beweeglijke elektronen wordt in het algemeen de driftsnelheid als functie van het veld en de druk opgegeven, voor ionen wordt vaak de mobiliteit opgegeven of de gereduceerde mobiliteit. De definities hiervan luiden:

$$w = \mu \cdot E \quad \text{en} \quad \mu = \mu_r \cdot (760/p) \cdot (T/273,1)$$

met w de driftsnelheid in cm/s, μ de mobiliteit in $V/cm^2 \cdot s$ en μ_r de gereduceerde mobiliteit in $V/cm^2 \cdot s$, p de druk in torr en T de temperatuur in K

In feite is het ook zo dat voor ionen de driftsnelheid niet lineair afhankelijk is van het veld de afwijkingen zijn hier veel kleiner als bij elektronen. w geeft dus een gemiddelde waarde voor de snelheid waarmee de ladingdragers zich bewegen. De waarden van w_e , de driftsnelheid van de elektronen, in lucht zijn goed bekend en worden gegeven door de empirische relatie (Bad.'72):

$$w_e = 1,0 \cdot 10^6 \cdot (E/p)^{0,715} \quad \text{cm/s} \quad E/p < 100 \quad V/cm \cdot \text{torr}$$

$$w_e = 1,55 \cdot 10^6 \cdot (E/p)^{0,62} \quad \text{cm/s} \quad E/p > 100 \quad V/cm \cdot \text{torr}$$

met w_e de elektronendriftsnelheid in cm/s, E de veldsterkte in V/cm en p de druk in torr (zie ook appendix A)

Bij de ionen doet zich het probleem voor dat er verschillende soorten ionen tegelijkertijd in de ontlading aanwezig zijn die allemaal een verschillende mobiliteit hebben. Veelal wordt in berekeningen met een gemiddelde mobiliteit gewerkt. Deze moet uit experimenten worden geschat, berekening is namelijk vrijwel onmogelijk omdat de ionensamenstelling onbekend is. Het hoeft dan ook geen verwondering te wekken dat de literatuurwaarden nogal wat verschil vertonen in het bijzonder die voor negatieve ionen (Landers'75). Een globale waarde is:

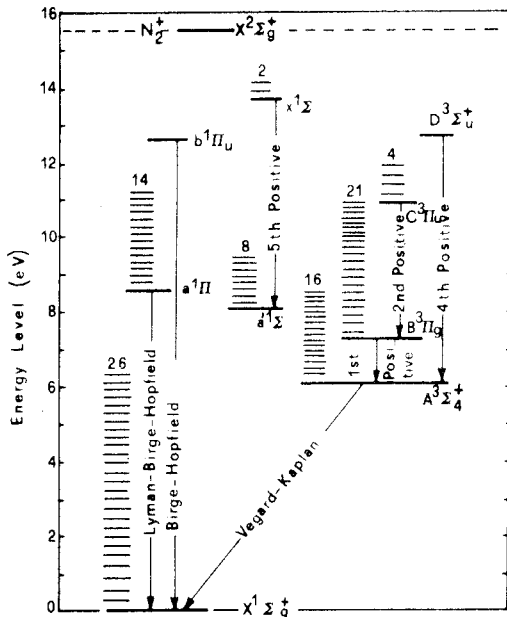
$$\text{voor de positieve ionen in lucht} \quad \mu_p = 1,36 \text{ cm}^2/Vs$$

$$\text{voor de negatieve ionen in lucht} \quad \mu_n = 1,86 \text{ cm}^2/Vs$$

Een aantal gegevens voor de mobiliteit staan in appendix A.

7. Het door de ontlading geproduceerde licht en de excitatiecoëfficiënt δ .

De excitatieprocessen die optreden in elektronenlawines zijn om twee redenen belangrijk voor ontladingsmodellen; ze zijn een belangrijke bron van elektronenenergieverliezen en ze leiden tot de generatie van secundaire elektronen. Alvorens een aantal processen verder te bespreken wordt eerst een overzicht gegeven van de aard van de straling en de hoeveelheid gegenereerde fotonen. Uit onderzoeken blijkt dat de geproduceerde straling van coronaontladingen in lucht vrijwel uitsluitend van N_2 afkomstig is (hoofdstuk 1). We zullen dan ook alleen die bespreken. Een diagram van de belangrijkste excitatieniveaus van N_2 is gegeven in fig. 3.3.1. Hierin zijn de elektronen- en vibrationele energie-niveaus aangegeven, de rotationele niveaus vormen daarop een soort fijnstructuur.

fig. 3.3.1. De belangrijkste excitatieniveaus van N_2 .

De belangrijkste stralingscomponent is het tweede positieve systeem, een ander belangrijk systeem, hoewel veel zwakker, is het Birge-Hopfield systeem. Voor elk niveau kan een excitatiecoëfficiënt worden gedefinieerd analoog aan de ionisatiecoëfficiënt. Gegevens daarover zijn echter niet beschikbaar. Wel is een geïntegreerde coëfficiënt gemeten over alle banden van het tweede positieve systeem, deze is gedeeld door de ionisatiecoëfficiënt in stikstof (Bad.'72).

Hoewel voor lucht de situatie anders is kan toch voor een eerste benadering gebruik worden gemaakt van de volgende relatie:

$$\delta/\alpha = 0,101 + \frac{268}{(E/p)} + \frac{353,4 \cdot 10^2}{(E/p)^2} + \frac{547,3 \cdot 10^4}{(E/p)^3} + \frac{160,5 \cdot 10^6}{(E/p)^4} + \frac{212,4 \cdot 10^7}{(E/p)^5}$$

met δ de excitatiecoëfficiënt in 1/cm, E de veldsterkte in V/cm en p de druk in torr. (zie ook appendix A).

Het blijkt dat δ/α varieert van 0,5 bij $E/p=500$ tot 100 bij $E/p=25$, de hoeveelheid geproduceerde straling is dus aanzienlijk.

8. fotoionisatie, de term P.

Fotoionisatie in lucht kan uitsluitend plaatsvinden door fotonen met een energie hoger als de ionisatieenergie, d.w.z. $h\nu > 12,08 \text{ eV}$ ($\lambda < 1040 \text{ \AA}$) voor O_2 en $h\nu > 15,58 \text{ eV}$ ($\lambda < 795 \text{ \AA}$) voor N_2 . Hoewel zeer complexe processen mogelijk zijn worden de volgende als dominant beschouwd:

- 1/ excitatie van N_2 naar energien hoger dan $12,08 \text{ eV}$ en vervolgens fotoionisatie van O_2 .
- 2/ excitatie van N_2 naar energien hoger dan $15,58 \text{ eV}$ en vervolgens ionisatie van N_2 of O_2 .
- 3/ excitatie van O_2 naar energien hoger dan $12,08 \text{ eV}$ en vervolgens ionisatie van O_2 .

O_2 en N_2 kennen een zeer groot aantal excitatieniveaus in het golflengtegebied $< 1000 \text{ \AA}$ en de absorptie is ook bijzonder groot (zie Cook'64, Bad.'72). Een aangeslagen atoom vervalt nu na enige tijd onder uitzending van straling of het wordt vernietigd (quenching). Quenching kan optreden door botsingen of door energy-transfer processen op afstand en de energie kan worden uitgezonden als straling of worden omgezet in niet-stralende overgangen. (Christ.'72). Hoe hoger de druk hoe sneller het eerste proces zal werken. De levensduur van de verschillende niveaus kunnen sterk uiteenlopen. Bij 760 torr varieert dat van $0,083 \text{ ns}$ voor $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ tot $0,5 \text{ ns}$ voor $N_2^+ C^3\Pi_u$ terwijl de levensduur van de niveaus zonder quenching in de orde van enige tientallen ns ligt (Ikuta'76, Brocklehurst '67, Johnson'70). Een extra complicatie is fotoionisatie door of aan andere atomen (OH, NO etc.) omdat ze gemakkelijk geexciteerd worden en weinig quenchen (Johnson'70). Het fotoelektron ontstaat op een andere plaats als waar het geexciteerde deeltje geproduceerd is. Een term die fotoionisatie beschrijft zou dus een vertragingstijd moeten bevatten voor de levensduur van het aangeslagen niveau en een volumeterm die beschrijft welke kans er is dat een fotoelektron ontstaat op een bepaalde afstand van de fotonenbron, evt. na een bepaalde diffusietijd. Deze term wordt dan bijzonder ingewikkeld en vrijwel onhanteerbaar. Simplificatie kan door de volgende aannamen worden verkregen:

- a/ Door de grote absorptie voor hoogenergetische fotonen zullen fotoelektronen alleen vlak bij de bron ontstaan, men kan ze dus ter plaatse van het geexciteerde atoom laten ontstaan.

b/ Door de korte levensduur van de niveaus t.g.v. quenching bij hoge drukken kan de vertraging verwaarloosd worden.

Omdat de excitatie samenhangt met de ionisatie kan een term voor fotoionisatie gekoppeld worden aan de ionisatiecoëfficiënt. De excitatieenergieën hangen ook af van de plaats in de ontlading, dicht bij de kathode zullen relatief meer hoog-energetische geëxciteerden ontstaan. Het is nu mogelijk een totale coëfficiënt voor de effectieve produktie van fotoelektronen te definiëren t.o.v. de ionisatiecoëfficiënt. Omdat van de totale produktie van geëxciteerden maar een klein deel hoogenergetisch zal zijn is de effectieve produktiecoëfficiënt δp een kleine fraktie van δ . Het is nu mogelijk de volgende term voor fotoionisatie op te stellen:

$$P = \delta p / \alpha \cdot (\alpha - \eta) \cdot N_e \cdot w_e$$

met δp de fotoionisatiecoëfficiënt, α de ionisatiecoëfficiënt, η de attachmentcoëfficiënt, N_e de elektronendichtheid en w_e de elektronendriftsnelheid.

$\delta p / \alpha$ geeft een ruwe schatting voor de fotoionisatie, schattingen hiervoor zijn gemaakt aan de hand van metingen en waarden liggen rond 10^{-3} (Bad.'72, Meek'78)

9. Het fotoeffect, de term F.

Het fotoeffect aan de kathode is het vrijmaken van een elektron uit het katodeoppervlak door een invallend foton. Het foton moet hiervoor een energie hebben die hoger is als de zogenaamde "work function" van het metaal. De work-function ligt voor de meeste metalen tussen 4 en 5 eV. Slechts een deel van de invallende fotonen zal werkelijk een elektron vrijmaken, deze fraktie (γf) is afhankelijk van de golflengte en varieert van 10^{-4} voor fotonen met een energie net boven de work-function tot 0,1-0,5 voor UV-fotonen (Von Engel'55). Omdat de emissie van elektronen afhangt van het in de ontlading geproduceerde licht, is het evenals bij de fotoionisatie weer mogelijk deze te koppelen aan de ionisatiecoëfficiënt. De term δf voor dat deel van de fotonen die werkelijk een foton vrijmaken is het produkt van de fraktie van δ die genoeg energie heeft om een elektron vrij te maken uit het oppervlak van de katode en de hierboven beschreven γf . Ook hier zijn, evenals voor fotoionisatie schattingen gemaakt uit meetresultaten. Een redelijke schatting voor $\delta f / \alpha$ is ongeveer 10^{-3} voor de in corona's optredende waarden van veldsterkte en druk (Meek'78). Evenals bij fotoionisatie zou ook in dit geval rekening gehouden moeten worden met de levensduur van de niveaus deze liggen voor het tweede positieve systeem van N_2 op ongeveer 0,5 ns bij 1 atm.

(Ikuta'76, Brocklehurst'67, Johnson'70). We zullen in eerste instantie deze vertraging verwaarlozen.

Verder moet er rekening worden gehouden met het feit dat slechts een deel van de in de ontlading geproduceerde ionen werkelijk de kathode treft, een deel dat kleiner wordt naarmate de afstand tot de kathode toeneemt. Een functie voor F gaat er dan als volgt uit zien:

$$F = \int_0^a \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{a}{r}\right)^2 \cdot \delta f / \alpha \cdot (\alpha - \eta) \cdot w_e \cdot N_e \cdot dr$$

met l de grens van het ionisatiegebied, a de katodestraal, δf de fotoeffektcoëfficiënt, α de ionisatiecoëfficiënt, η de attachmentcoëfficiënt, w_e de elektronendriftsnelheid en N_e de elektronendichtheid.

10. De secundaire emissiecoëfficiënt γ_i .

Een andere bron van secundaire elektronen is de secundaire emissie door positieve ionen, die bij botsing met het katodeoppervlak elektronen kunnen vrijmaken. De in de ontlading gevormde positieve ionen worden door het veld in zekere tijd naar de kathode gevoerd en een deel van de daar inslaande ionen zal in staat zijn een elektron vrij te maken. Dit kan alleen als aan de volgende voorwaarde is voldaan:

$$k_i + e \cdot V_i \geq 2 \cdot e \cdot \phi$$

hierin is k_i de kinetische energie van het ion, e de elementairlading, V_i de potentiële energie van het ion en ϕ de work-function.

Aan deze voorwaarde is bijna altijd voldaan door de hoge potentiële energie van de ionen. In coronaontladingen is de fraktie geëmitteerde elektronen γ_i op het aantal inslaande positieve ionen weinig afhankelijk van de kinetische energie en varieert tussen 10^{-2} en 10^{-1} (Meek'78, Von Engel'55), een redelijke schatting is $5 \cdot 10^{-2}$.

3.3.2. De vergelijkingen.

Met behulp van de gegevens over de processen zijn we nu in staat de termen in de vergelijkingen af te schatten en zo de vergelijkingen te vereenvoudigen. Hiermee wordt het oplossen van het probleem vereenvoudigd.

Zoals te zien is bij de bespreking van dat proces is de diffusie ten opzichte van de driftsnelheid verwaarloosbaar, zeker in het ionisatiegebied, en we kunnen de diffusie termen dan ook uit de vergelijkingen weglaten.

Voor de rekombinatie term is alleen elektron-ion rekombinatie van belang omdat positieve en negatieve ionen voor het merendeel niet in hetzelfde gebied geproduceerd worden en bovendien door het veld uiteengedreven worden. Deze term gaat echter pas een rol spelen bij hogere ionen- en elektronendichtheden en is dan nog klein ten opzichte van de ionisatie term. Ook deze term is dus in eerste benadering weg te laten.

Voor wat betreft de fotoionisatie kan het volgende worden opgemerkt: onder de in de vorige paragraaf gemaakte aannamen nl. dat de fotoelektronen zeer snel en zeer dichtbij de geexciteerde molekulen worden geproduceerd is de term verwaarloosbaar omdat ze dan zeer klein is ten opzichte van de ionisatie term in de lopende elektronenlawine. Een secundair elektron heeft alleen een significante invloed als het vlak bij de katode wordt geproduceerd waar het een nieuwe elektronenlawine kan starten. Voor zover fotoelektronen dicht bij de katode geproduceerd worden kan hun effect ook worden verdisconteerd door een lichte bijstelling van de term voor het fotoeffect.

De term voor detachement levert problemen op. Voor O^- bv. is de detachement-coefficient groter als de attachmentcoefficient, voor O_2^- is hij kleiner in en rond het ionisatiegebied. Gezien het grote aantal verschillende negatieve ionen in de ontlading waaronder een aantal stabiele, lijkt het dat dit mechanisme selektief het ontstaan van bepaalde ionen beïnvloedt, en het heeft invloed op de ontwikkeling van de negatieve ruimtelading. Voor berekeningen kan de detachement-term in eerste instantie worden weggelaten.

Het fotoeffect en de secundaire emissie kunnen niet tegen elkaar worden afgeschat omdat ze door de looptijd van de ionen op verschillende tijden in de ontlading actief zijn.

De vergelijkingen en de randvoorwaarden nemen nu de volgende vorm aan:

De balansvergelijkingen:

$$1. \delta N_e / \delta t = \alpha \cdot N_e \cdot \underline{w_e} - \eta \cdot N_e \cdot \underline{w_e} - \nabla \cdot (N_e \cdot \underline{w_e}) \quad (\text{elektronen})$$

$$2. \delta N_p / \delta t = \alpha \cdot N_e \cdot \underline{w_e} - \nabla \cdot (N_p \cdot \underline{w_p}) \quad (\text{pos. ionen})$$

$$3. \delta N_n / \delta t = \eta \cdot N_e \cdot \underline{w_e} - \nabla \cdot (N_n \cdot \underline{w_n}) \quad (\text{neg. ionen})$$

De Poissonvergelijking:

$$4. \epsilon_0 \cdot \nabla \cdot \underline{E} = -e \cdot N_e - e \cdot N_n + e \cdot N_p$$

De Randvoorwaarden:

$$a/ \int \underline{E} \cdot d\underline{s} = V$$

$$b/ \underline{w_p} \cdot N_p(b, t) = 0$$

$$c/ \underline{w_n} \cdot N_n(a, t) = 0$$

$$d/ \underline{w_e} \cdot N_e(a, t) = \underline{w_e} \cdot N_a(a, t) + \gamma_i \cdot \underline{w_p} \cdot N_p(a, t) +$$

$$\int_a^1 \frac{1}{4} \cdot (a/r)^2 \cdot \delta f / \alpha \cdot (\alpha - \eta) \cdot \underline{w_e} \cdot N_e \cdot dr$$

De termen hebben de eerder aangegeven betekenis.

3.4. Mogelijke oplossingsmethoden en tot nu toe behaalde resultaten.

3.4.1. De structurering.

Als we de vergelijkingen bekijken die in de vorige paragraaf zijn opgesteld dan springt in het oog dat de meeste processen afhankelijk zijn van de veldsterkte. Die is op zijn beurt afhankelijk van de elektrodenconfiguratie, de aangelegde spanning en de ruimtelading. De initiële veldverdeling wordt echter bepaald door de elektrodeconfiguratie. Het is voor de berekeningen noodzakelijk een elektrodesysteem te kiezen, liefst zodanig dat de berekeningen zo eenvoudig mogelijk worden zonder dat de fysische waarde van het model wordt aangetast. Uit de aard van coronaontladingen volgt dat dit een asymmetrisch elektrodesysteem moet zijn. Het meest eenvoudige systeem is nu een systeem met coaxiale symmetrie, dat wil zeggen een negatieve draad binnen een cilinder die als anode fungeert. Hiervoor kan een cilindrisch coördinatenstelsel worden gebruikt met de z-as langs de draad. Op grond van symmetrieoverwegingen is nu alleen r-afhankelijkheid overgebleven. ($\delta/\delta\phi$ en $\delta/\delta z$ zijn 0).

De vergelijkingen nemen in dit coördinatenstelsel de volgende vorm aan:

De balansvergelijkingen:

$$1. \delta N_e / \delta t + 1/r \cdot (N_e \cdot \underline{w_e}) + \delta / \delta r (N_e \cdot \underline{w_e}) = (\alpha - \eta) \cdot N_e \cdot \underline{w_e} \quad (\text{elektronen})$$

$$2. \delta N_p / \delta t + 1/r \cdot (N_p \cdot \underline{w_p}) + \delta / \delta r (N_p \cdot \underline{w_p}) = \alpha \cdot N_e \cdot \underline{w_e} \quad (\text{pos. ionen})$$

$$3. \delta N_n / \delta t + 1/r \cdot (N_n \cdot \underline{w_n}) + \delta / \delta r (N_n \cdot \underline{w_n}) = \eta \cdot N_e \cdot \underline{w_e} \quad (\text{neg. ionen})$$

De Poissonvergelijking:

$$4. \epsilon_0 \cdot 1/r \cdot \delta / \delta r (r \cdot \underline{E}) = -e \cdot N_e - e \cdot N_n + e \cdot N_p$$

De randvoorwaarden:

$$a/ \int_a^b E(r) \cdot dr = V$$

a= straal kathode,

$$b/ \underline{w_p} \cdot N_p(b, t) = 0$$

b= straal anode,

$$c/ \underline{w_n} \cdot N_n(a, t) = 0$$

l= grens ionisatiegebied

$$d/ \underline{w_e} \cdot N_e(a, t) = \underline{w_e} \cdot N_a + \gamma_i \cdot \underline{w_p} \cdot N_p(a, t) +$$

r= straal

$$\int_1^a 1/4 \cdot (a/r)^2 \cdot \delta f / \alpha \cdot (\alpha - \eta) \cdot \underline{w_e} \cdot N_e \cdot dr$$

Deze vergelijkingen laten geen rechtstreekse analytische oplossing toe, in het bijzonder door het optreden van ruimtelading waardoor de veldsterkte tijdafhankelijk wordt. Er moet dus een numerieke oplossingsmethode gekozen worden. De numerieke oplossing wordt echter bemoeilijkt door de volgende problemen: door de sterk asymmetrische veldverdeling en de zeer snelle processen is een goede keuze van de punten waartussen geïnterpoleerd wordt van zeer groot belang, vlak bij de katode zullen er bv. veel punten moeten liggen en ver van de katode weinig. Door de snelle processen moet bovendien de Poissonvergelijking, numeriek moeilijk, voor veel tijdstippen worden opgelost. Tevens is het zo dat in het ontladingsgebied de ontwikkelingen bepaald worden door het verschil van ladingsdichtheden van soms bijna gelijke grootte. Zonder speciale voorzorgen treedt een geweldig cijferverlies op bij berekeningen, waardoor de uitkomsten niet meer representatief zijn voor het probleem. Het opzetten van een compleet numeriek model is dan ook een probleem van dusdanige grootte dat het buiten het kader van dit onderzoek valt. Voor een overzicht van numerieke methoden in dit soort problemen wordt verwezen naar een artikel van Davies (Davies'81).

Om inzicht te verkrijgen in de oplossing en de getrouwheid van de uitkomsten te kunnen schatten is het echter wel zinvol het probleem zodanig te structureren, dat het in beter verwerkbare porties te verdelen is, waarvan gedeelten zich geheel of gedeeltelijk voor een analytische aanpak lenen. Structurering heeft in dit geval plaatsgevonden door de ontladingsprocessen in te delen naar tijd en plaats, dit geeft inzicht in de fysische realiteit van de processen.

Naar plaats is het gebied tussen de elektroden in drie deelgebieden te onderscheiden (fig. 3.4.1.):

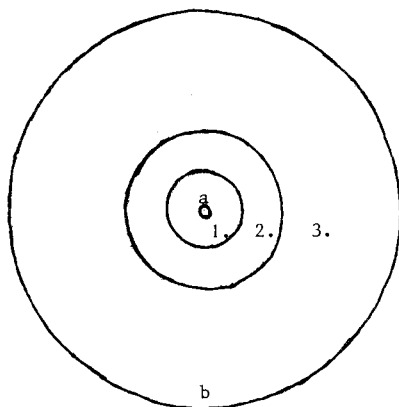


fig. 3.4.1. Strukturierung naar plaats van een coronaontlading. 1=ionisatie gebied, 2= neg. ion gebied, 3= driftgebied.

1. Het ionisatiegebied, daar waar de elektronenvermenigvuldiging plaats vindt. Als grens kan worden genomen $\alpha(r) = \eta(r)$, deze grens verschuift wel gedurende een Trichelpuls.
2. Het negatieve ionvormingsgebied, daar waar de negatieve ruimtelading ontstaat. Overigens worden nog wel negatieve ionen gevormd in 1. en treedt ionisatie op in 2.

3. Het driftgebied, waar de negatieve ionen drijven op weg naar de anode, zonder dat er, voor het model, nog wezenlijke processen optreden.

Naar de tijd is de Trichelpuls in vier gebieden te onderscheiden: (fig. 3.4.2.):

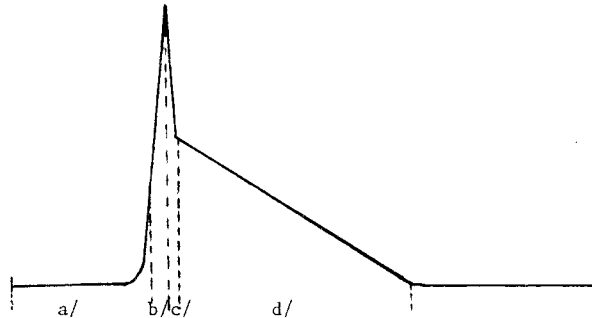


fig. 3.4.2. Strukturering naar tijd van een Trichelpuls
a= groeifase, b=doorslagfase, c=quenchfase, d=uitdooffase.

- a/ De groeifase, in het praktisch ruimteladingsvrije gebied groeit de stroom aan volgens een Townsend-mechanisme.
- b/ De doorslagfase, door sterke ruimteladingseffekten stijgt de stroom zeer snel.
- c/ De quenchfase, door sterke ruimteladingseffekten en verplaatsing van het ionisatiegebied neemt de stroom zeer snel af.
- d/ De uitdooffase, geringe ionisatie, sterke ruimteladingen en transport-effekten bepalen de stroom in deze fase.

Deze strukturering laat zich in een schema uitdrukken dat op de volgende pagina is gegeven.

De belangrijkste processen spelen zich, zoals blijkt uit het schema, af in het ionisatiegebied en daar treden ook de belangrijkste ruimteladingseffekten op. Ook levert dit gebied de belangrijkste bijdrage tot de stroompuls zoals volgt uit het Shockley-Rama theorema (zie hoofdstuk 1). Het driftgebied kan voortdurend als ruimteladingsvrij behandeld worden doordat de ionendichtheid door de volumevergroting daar zo klein geworden is. Het enige proces wat daar nog kan optreden is detachment. Dit is van belang voor de ionvorming maar niet voor het model.

Voor alle gebieden en ontwikkelingsfasen kunnen nu vergelijkingen met rand- en beginvoorwaarden worden opgezet, waarbij de influx van ladingdragers in een gebied als randvoorwaarde en de aanwezige ladingsdichtheden als beginvoorwaarde gebruikt kan worden. We beperken ons bij de bespreking verder tot het belangrijke ionisatiegebied. Uit het schema zien we dat de eerste fase, de groeifase, als ruimteladingsvrij behandeld kan worden: er zijn nog zo weinig ladingdragers geproduceerd dat nog geen significante veldverstoring heeft plaatsgevonden.

De aangroei van de stroom is zo langzaam dat terugkoppelingsmechanismen als fotoeffekt en secundaire emissie door positieve ionen alsmede ladingstransport een rol kunnen spelen. In de door ruimteladingseffekten gedomineerde doorslag- en quenchfase gaat de elektronenvermenigvuldiging zo snel dat de positieve en de negatieve ionen op de tijdschaal van 1 ns als immobiel kunnen worden beschouwd, en ook fotoeffekt en secundaire emissie geen rol spelen. De uitdooffase tenslotte wordt geheel gedomineerd door ladingstransport in door ruimtelading verstoorde velden. Voor de vergelijkingen houdt dit in dat in de groeifase de Poisson-vergelijking vereenvoudigt tot de Laplacevergelijking, in de doorslag- en quench-fase dat de transporttermen uit de ionenvergelijkingen vervallen en tevens de fotoeffekt en secundaire emissie termen uit de randvoorwaarden. Dat laatste geldt ook voor de uitdooffase.

Ook de aldus vereenvoudigde vergelijkingen zijn nog tamelijk complex. Omdat een gedeeltelijk analytische aanpak van de groeifase mogelijk is zullen we deze verder behandelen. De overige fasen moeten numeriek worden behandeld. In het kader van dit onderzoek is daar verder geen aandacht meer aan besteed.

De Trichelpuls in coaxiale symmetrie, structurering van de ontlading naar tijd en plaats.

tijd plaats	a/ groeifase	b/doorslagfase	c/ quenchingfase	d/ uitdooffase
1. ionisatie- gebied	(+ 40 ns, 1 atm.) ruimtelading verwaar- loosbaar, langzame aan- groei via Townsend- mechanisme. Effekten: fotoeffect, sec. emissie, ionisatiegebied bepaald door Laplaceveld.	(+ 1 ns, 1 atm.) snelle aangroei, ruimte- ladingseffekten, door snelheid proces geen ionentransport, foto- effect en sec. emissie. ionisatiegebied bein- vloed door ruimtelading.	t+ 2 ns, 1 atm.) sterke afname aangroei sterke ruimteladings- effekten, door snelheid proces geen transport sec. emissie fotoeffect. ionisatiegebied sterk beïnvloed door ruimte- lading.	(+ 120 ns, 1 atm.) geen ionisatie door ruimte- transport van lading uit gebied
2. negatieve ionengebied	langzame aangroei neg. door attachment, ruimte- lading verwaarloosbaar transport	snelle aangroei neg. ionendichtheid, ruimte- ladingseffekten, geen ionentransport	aangroei neg ionen- dichtheid, ruimteladings- effekten, geen iontrans- port	ladingstransport uit het gebied, detachmenteffecten.
3. transport- gebied	leeg, ruimteladingsvrij	leeg, ruimteladingsvrij	leeg, ruimteladingsvrij	begin transport negatieve lading ruimtelading verwaarloosbaar, effekten: detachement, attachment

3.4.2. Berekeningen in de groeifase.

De groeifase kenmerkt zich, zoals vermeld, doordat de elektronenvermenigvuldiging in een ruimteladingsvrij gebied plaats vindt. Omdat er geen ruimteladingen zijn is het elektrische veld op iedere plaats uit te rekenen.

Uit de laplacevergelijking (4) en randvoorwaarde (a):

$$1/r \cdot \delta/\delta r (r \cdot \underline{E}) = 0 \quad \text{en} \quad \int_a^b E(r) \cdot dr = V$$

met E het elektrisch veld, r de straal, a de katodestraal, b de anodestraal, V het potentiaalverschil tussen de elektroden

kan het elektrisch veld als functie van de straal berekend worden. De oplossing is:

$$E(r) = \frac{V}{r \cdot \ln(b/a)}$$

In deze fase is in feite alleen de elektronenvermenigvuldiging belangrijk en de terugkoppelmechanismen fotoeffect en secundaire emissie door positieve ionen, waardoor ook de positieve ioneninvloed moet worden meegerekend.

De oplossing van deze vergelijkingen is sterk afhankelijk van de rand- en beginvoorwaarden. Als we deze even buiten beschouwing laten blijkt dat de vergelijkingen 1,2,3 separeerbaar zijn door in te vullen:

$$N(r,t) = R(r) \cdot T(t)$$

De dichtheden worden dus gesplitst in een tijd- en een plaatsafhankelijke term. De oplossingen van dit eigenwaardeprobleem zijn van de vorm:

$$N(r,t) = \exp(\lambda \cdot t) \cdot N_0(r)$$

waarbij λ een tijdconstante is en N_0 de dichtheid als functie van de plaats op $t=0$.

Of dit een korrekte oplossing is hangt af van de rand- en beginvoorwaarden. Davidson (Davidson '53, 58, 62) heeft deze problematiek onderzocht.

De konklusies zijn als volgt: bovenstaande oplossing (de zogenaamde simpele exponentiele oplossing) voldoet als er geen konstante extern veroorzaakte elektronenproduktie aan de katode is ($N_a=0$) aan de randvoorwaarden. De oplossing voldoet echter niet aan willekeurige beginvoorwaarden. De dichtheid op $t=0$ wordt vastgelegd door de vergelijkingen en de randvoorwaarden en kan bv. niet nul zijn. Deze oplossing geeft in feite aan dat alle dichtheden (elektronen, positieve en negatieve ionen) zich met dezelfde tijdskonstante vermenigvuldigen en dat hun ruimtelijke verdeling niet verandert in de tijd. Davidson toont aan dat een oplossing die aan willekeurige beginvoorwaarden voldoet bestaat uit de som van een groot aantal oplossingen van bovenstaande vorm met verschillende, mogelijk complexe λ .

$$N(r,t) = A - \sum B(r,\lambda) \cdot \exp(\lambda \cdot t)$$

Bij toenemende t worden alle termen echter klein t.o.v. de simpele exponentiele oplossing (grootste λ). Men kan dus stellen dat deze oplossing een benadering is voor een ontlading die al voldoende lang op gang is, terwijl de processen dan een zodanige snelheid hebben t.o.v. de transporttijden dat de dichtheden overal exponentieel toenemen.

Davidson geeft voorbeelden voor ontladingen in homogene velden. De situatie in een coronaontlading is aanzienlijk complexer door de inhomogene veldverdeling die er voor zorgt dat alle processen plaatsafhankelijk worden.

We gaan nu als volgt te werk: door substitutie van

$$N_e(r,t) = \exp(\lambda \cdot t) \cdot N_{e0}(r) \quad \text{en} \quad N_p(r,t) = \exp(\lambda \cdot t) \cdot N_{p0}(r)$$

zijn de vergelijkingen 1 en 2 te schrijven als:

$$5. \quad \delta/\delta r \ N_{e0} = -\lambda \cdot N_{e0}/w_e - 1/r \cdot N_{e0} + (\alpha - \eta) \cdot N_{e0} - N_{e0}/w_e \cdot \delta/\delta r \ w_e$$

$$6. \quad \delta/\delta r \ N_{p0} = \lambda \cdot N_{p0}/w_p - 1/r \cdot N_{p0} - N_{p0}/w_p \cdot \delta/\delta r \ w_p - N_{e0} \cdot w_e/w_p$$

(w_e in de veldrichting, w_p ertegen)

De oplossing van vergelijking 5 is dan:

$$7. \quad N_{e0}(r) = C_1 \cdot r^{-1} \cdot w_e^{-1} \cdot \exp\left(\int_a^r -\lambda/w_e \cdot dr'\right) \cdot \exp\left(\int_a^r (\alpha - \eta) \cdot dr'\right)$$

De vergelijking 6 is van het type:

$$y' + f(r)y = r(r)$$

en de oplossing is:

$$8. Npo(r) = |wp|^{-1} \cdot r^{-1} \cdot \exp\left(\int_a^r \lambda/wp \cdot dr'\right) \cdot \left(\int_a^r -we \cdot r'' \cdot \alpha \cdot Neo \cdot \exp\left(\int_a^{r''} -\lambda/wp \cdot dr'\right) dr'' + C2\right)$$

Deze vergelijkingen moeten voldoen aan de randvoorwaarden:

$$b/ wp \cdot Npo(b,t) = 0$$

$$d/ we \cdot Neo(a,t) = -\gamma i \cdot wp \cdot Npo(a,t) + \delta f / \alpha \cdot \int_a^1 1/4 \cdot (a/r)^2 \cdot (\alpha - \eta) \cdot we \cdot Neo \cdot dr$$

Hieruit kunnen λ en C2 berekend worden, C1 is te kiezen als startgrootte.

In de vergelijkingen moeten nu de gegevens voor de processen α, η, we, wp worden ingevuld, waarvoor we ook de oplossing van de vergelijking voor het elektrisch veld nodig hebben, Met behulp van de vorige paragrafen vinden we:

$$E = Vo/r$$

$$\alpha = k \cdot \exp(-nr)$$

$$\eta = r \cdot d \cdot \exp(-er)$$

$$we = g \cdot \sqrt{Vo/r}$$

$$wp = h/r$$

Hierin zijn Vo, k, n, d, e, g, h konstanten die bepaald kunnen worden uit de vorige paragrafen.

De empirische uitdrukkingen voor we, α en η zijn enigszins vereenvoudigd, dit om de berekeningen niet te onoverzichtelijk te maken. we is benaderd met een wortelfunctie, bij α en η zijn de konstantes hetzelfde genomen voor het hele veldsterktegebied. De gemaakte fouten voor de processen blijven onder de 20%, op de effecten voor de dichtheden en λ komen we terug.

Vervolgens zijn de numerieke waarden in de vergelijkingen 7,8,b,d ingevuld en zijn verschillende berekeningen uitgevoerd. Neo en Npo zijn berekend voor verschillende waarden van λ . Neo en Npo zijn berekend voor een uit experimentele gegevens geschatte waarde van λ . Tenslotte is λ bepaald uit de randvoorwaarden b en d, waarbij de effecten van γi en $\delta f / \alpha$ zijn onderzocht. (sec. emissie en foto-effect).

De schatting van λ uit de experimentele gegevens is als volgt gemaakt. Uit het onderzoek van Bugge (Bugge'69) is af te leiden dat het groeistadium bij 1 atmosfeer ongeveer 40 ns lang is. In die tijd stijgt de stroom exponentieel van ongeveer 10^{-14} A tot 10^{-6} A. is nu te bepalen uit $d(\ln I)/dt$, I de stroom. Uit deze grove schatting volgt een waarde voor λ van ongeveer $0,5 \text{ ns}^{-1}$.

De resultaten van de berekeningen volgen hieronder. Ze zijn uitgevoerd op de B7700 computer met gebruikmaking van de taal CSMP73, die speciaal geeignet is voor modelsimulaties.

De resultaten van de berekeningen aan de elektronendichtheid als functie van de afstand tot de katode staan in fig.3.4.3. De berekeningen zijn uitgevoerd voor verschillende waarden van λ . Duidelijk is te zien dat de waarde van λ nauwelijks invloed heeft op de zeer snelle stijging van de elektronendichtheid dicht bij de katode. Wel heeft deze waarde invloed op de dichtheidsverschillen en op de grootte van het ionisatiegebied. Lage waarden van λ (langzaam proces) geven een groot gebied, hoge waarden van λ (snel proces) geven een klein gebied. De waarde van λ heeft vooral invloed op de langzame daling van de dichtheid ver van de katode. Om nu na te gaan welke invloed de gemaakte benadering voor α heeft op de vorm van de kromme zijn berekeningen uitgevoerd voor verschillende coëfficiënten van α , zoals die te vinden zijn in par. 3.3.1. Het resultaat staat in fig. 3.4.4. Hierin zijn de kromme voor de gebruikte waarde van α , de kromme voor de waarde van α in het lage veld (αl) en de stijgende flank van de kromme voor de waarde van α in het hoge veld (αh). De totaalkromme die dit oplevert is gestippeld getekend. Hieruit blijkt dat de elektronendichtheid in het werkelijke geval dicht bij de katode steiler zal toenemen dan bij de benaderde waarde en ook steiler zal afvallen. De verschillen zijn echter niet groot en hebben geen invloed op de conclusies. Hierbij moet nog worden aangetekend dat de gemaakte benadering voor de elektronendriftsnelheid ook zal leiden tot een iets te groot ionisatiegebied omdat in werkelijkheid de driftsnelheid sneller afneemt met toenemende straal.

In de figuren 3.4.5. en 3.4.6. zijn zowel de elektronen- als de positieve ionendichtheid uitgezet als functie van de afstand tot de katode voor verschillende waarden van λ . Duidelijk blijkt dat de oplossing een evenwichtssituatie representeert in een ontlading die al op gang is. Rond de katode zit een homogene "laag" positieve ionen en de ionen zijn ten opzichte van de elektronen meer naar binnen verschoven. In deze situatie zal de katode getroffen worden door een stroom positieve ionen die met $\exp(\lambda.t)$ toeneemt.

Rest nog de vraag welke waarde van λ voldoet aan de randvoorwaarde d/. Duidelijk is dat deze waarde zal afhangen van de waarden van γ_i en $\delta f/\alpha$. Aangezien deze waarden niet "hard" bekend zijn, betekent dit dat ook de waarde van λ niet exakt is vast te stellen. Met de in par. 3.3.1 gevonden waarden van 10^{-2} - 10^{-1} voor γ_i en 10^{-3} voor $\delta f/\alpha$ blijkt dat waarden van λ tussen ongeveer $0,75$ en 3 ns^{-1} kunnen voldoen. In alle gevallen is het zo dat de secundaire emissie-term de fotoeffekt-term verre overheerst, de laatste bedraagt tot enkele procenten van de eerste. Dit betekent dat het fotoeffekt voor de ontwikkeling van de puls alleen in het eerste begin belangrijk is. Bij de start van de puls als er nog nauwelijks positieve ionen bij de katode zijn gearriveerd zal het veel snellere fotoeffekt als terugkoppelmechanisme fungeren, later neemt de secundaire emissie dit over. De snelheid van het proces hangt af van de sterkte van de terugkoppeling, dus hoe groter γ_i hoe sneller het proces en hoe groter λ .

De fysische interpretatie van λ blijkt niet zo duidelijk uit de randvoorwaarde. Bij berekeningen aan een systeem met vlakke geometrie en homogene velden werd de karakteristieke tijdconstante $\tau (=1/\lambda)$ gevonden als $\tau = 1/\alpha \cdot \tilde{\omega}_p$ met $1/\tilde{\omega}_p = 1/\omega_e + 1/\omega_p$. τ wordt dus bepaald door de ionisatieweglengte en de gereduceerde ionendrift-snelheid. In een niet-vlakke geometrie waar alle processen van het variërende veld afhangen is een dergelijke interpretatie ook te verwachten, maar dan gemodificeerd voor de ruimtelijke effecten, zodat een soort over de ruimte (de veldvariatie) gemiddelde waarde voor α en $\tilde{\omega}_p$ gevonden zal worden.

Davies en Donne (Davies'80) hebben gewerkt aan een model van de Trichelpuls in CO_2 bij lage druk. Hierover is iets gezegd in par. 1.4.4.. Hun resultaten voor de start van de puls vertonen grote overeenkomst met de door ons gevonden resultaten voor ontladingen in lucht bij 1 atmosfeer zoals in par 1.4.4. te zien is.

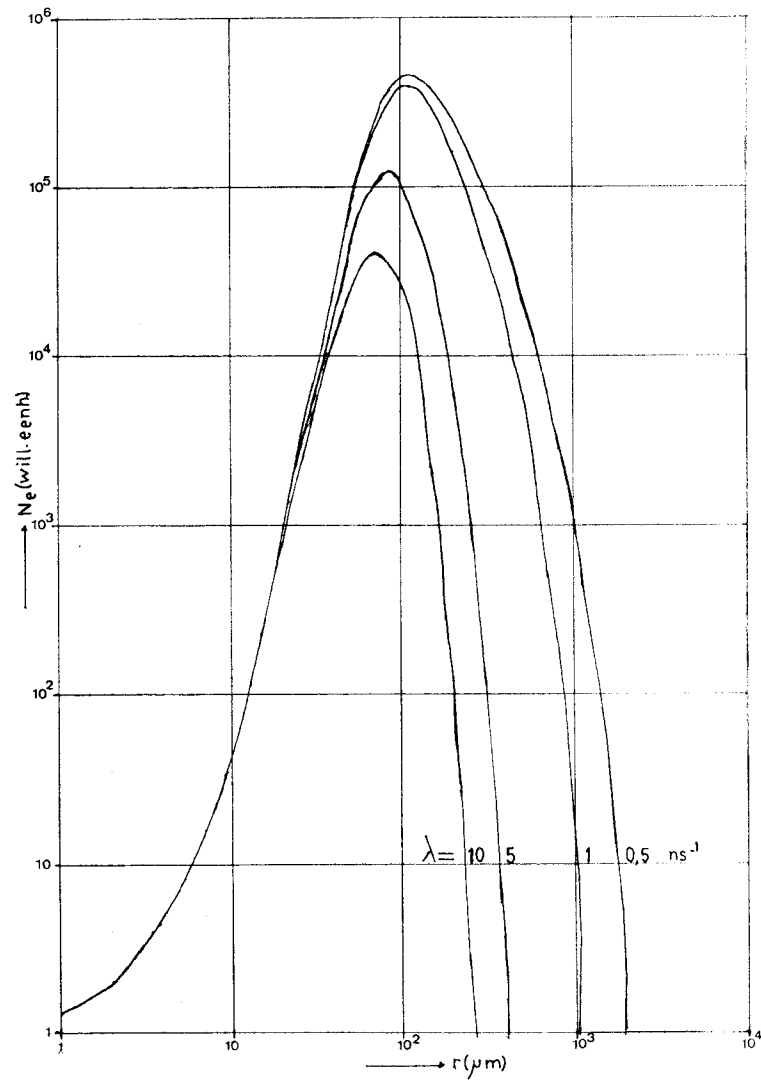


fig. 3.4.3. De elektronendichtheid als functie van de afstand tot de katode voor verschillende waarden van de proceskonstante λ .

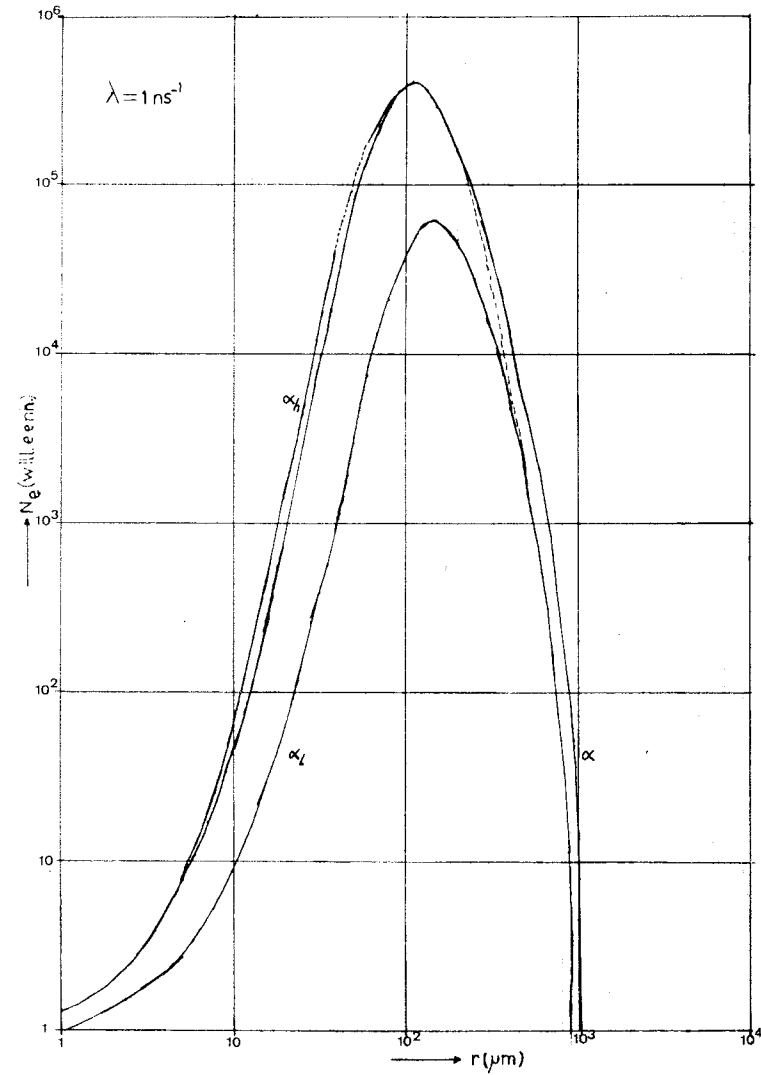


fig. 3.4.4. De elektronendichtheid als functie van de afstand tot de katode voor verschillende waarden van de ionisatiekonstante voor verschillende veldsterktegebieden, de totale kromme is gestippeld aangegeven.

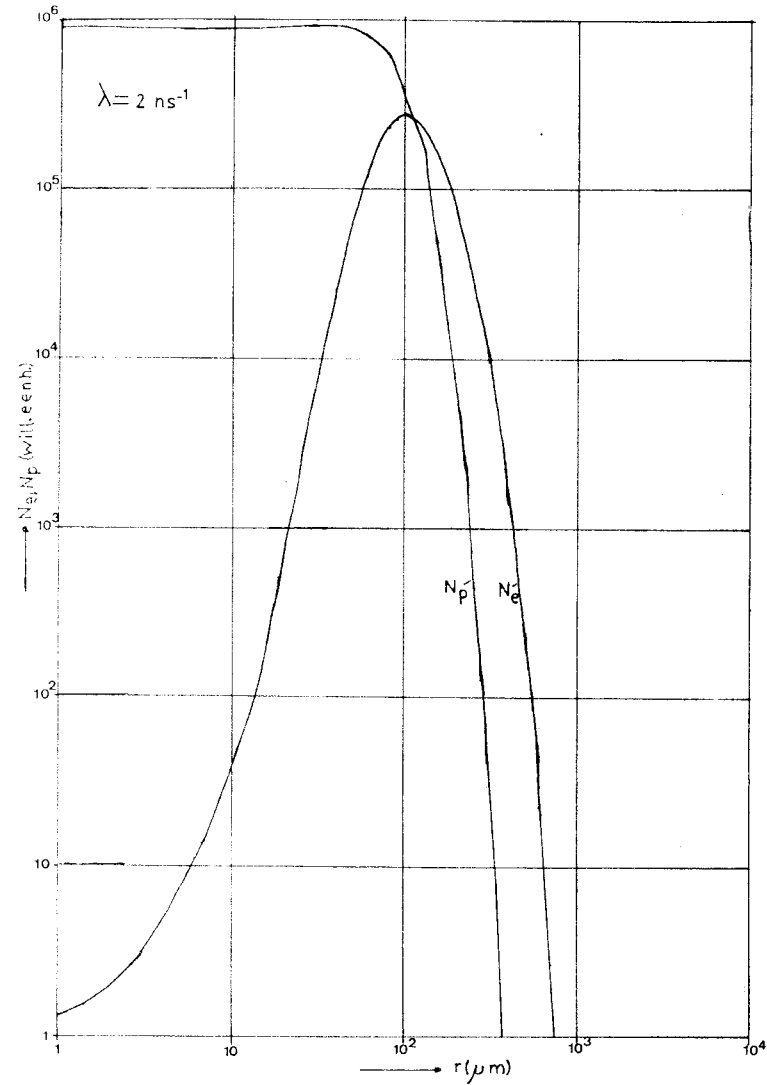
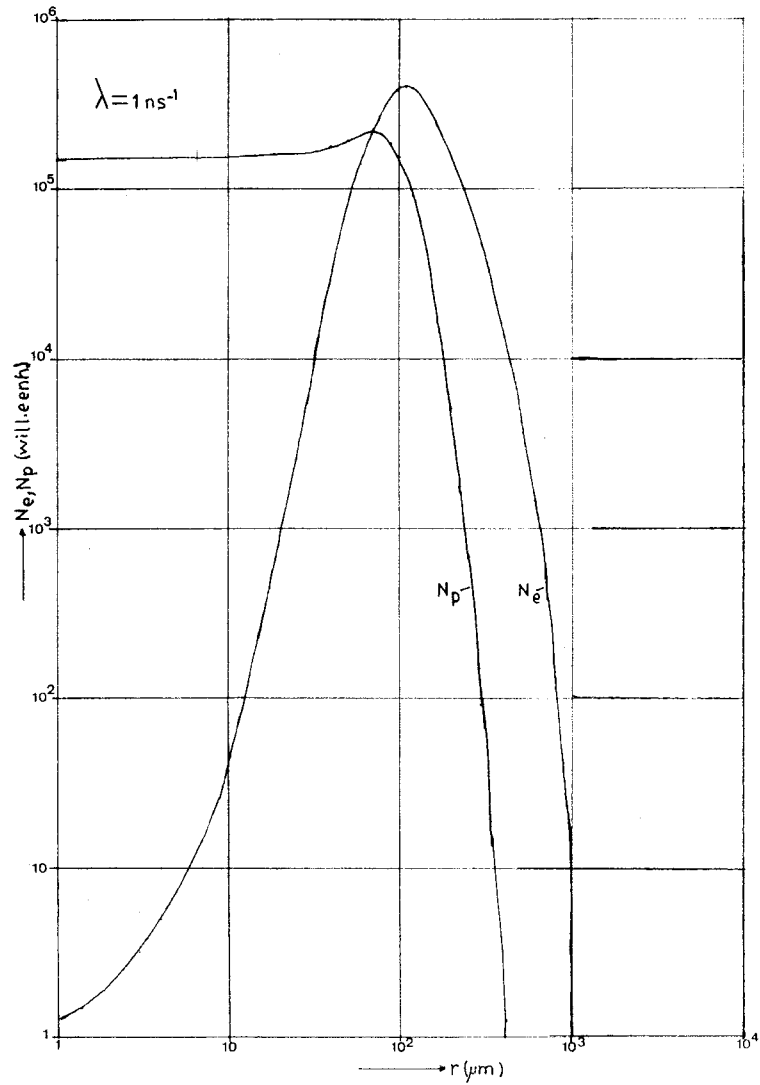


fig. 3.4.5/3.4.6. De elektronendichtheid en de positieve ionendichtheid als functie van de afstand tot de katode voor twee verschillende waarden van λ .

LITERATUUR.

- Alexandrow G.N. On the nature of current pulses of a negative corona.
Soviet Physics, Technical Physics. vol.8 no 2 1963 161-166.
- Alexandrow N.L. Break up of O_2^- ions in collisions with molecules.
High Temperature 1981 690-694.
- Buchet G., Goldman M. Effects of the negative corona discharge on the
electrode surfaces.
Proc. 9th int. conf. on Phen. in ionized gases, Bucharest
1969 291.
- Bugge C., Sigmond R.S. The Townsend and Trichel pulse stages of the low
pressure negative corona in dry air.
Proc. 9th int. conf. on Phen. in ionized gases, Bucharest
1969 289.
- Badaloni S, Gallimberti I, Basic Data of Air Discharges
University of Padua Up72/05 1972.
- Belic D,S., Hall R.I. Dissociative elektron attachment to metastable oxygen.
J. of Phys. B. vol. 14 1981 365-373
- Berger G, Hahn R. Collisional detachment lifetime measurements of negative
ions in atmospheric air from the statistical time lag distri-
bution of an electrical discharge.
6th int. conf. on Gas Discharges IEE 189 1980 195-197
- Brocklehurst H, Downing F.A. Mechanisms of excitation of luminiscence in
nitrogen gas by fast electrons.
J. of Chem. Phys. vol 46 no 8 1967 2976-2991
- Christouphourou L.G. Atomic and molecular radiation physics.
Wiley Interscience 1972.
- Cook G.R., Motzger P.H. Photoionisation and absorption cross sections of O_2
and N_2 in the 600 to 1000 Å region.
J. of Chem. Phys. vol 41 no 2 1964 321-336
- Dancer P., Davidson R.C., Farish O., Goldman M. A unified theory for the
mechanism of the negative corona Trichel pulse.
Ind. appl. suppl. IEEE 1979 87-90.
- Davies J.D., Donne E., Trichel pulse corona in low pressure carbon dioxide.
6th international conf. on Gas Discharges and their appl.
IEE 189 1980 138-141

-vervolg literatuur 2-

- Davies A.J. Computer models of gas discharges.
Proc. of the 15th int. conf. on phen. in ionized gases
Minsk 1981.
- Dawson P.H. Quadrupole mass spectrometry and its applications.
Elsevier Scientific Publ. Comp. 1976.
- Davidson P.M. Theory of the temporal growth of Ionization between parallel
plates in the inert gases.
Proc. Phys. Soc. vol 80 1962 143-150
- Davidson P.M. Theory of the temporal growth of ionisation in gases involving
the action of metastable atoms and trapped radiation.
Proc. Royal Soc. A 249 1958 237-247.
- Dutton J. Haydon S.C., Llewellyn-Jones M.A., Davidson P.M. Formative time
lags in the electrical breakdown of gases.
British J. of Appl. Phys. no 4 1953 170-175.
- von Engel A. Ionized Gases.
Oxford University Press 1955.
- Fahey D.W., Böhringer H., Fehsenfeld F.C., Ferguson E.E. Reaction rate constants
for $O_2^-(H_2O)_n$ ions n=0 to n=4 with O_3 , NO , SO_2 and CO_2 .
J. Chem. Phys. vol 76 1982 3181-3193.
- Fehsenfeld F.C., Ferguson E.E. Laboratory studies of negative ion reactions
with atmospheric trace constituents.
J. Chem. Phys. vol 61 1974 1799-1805
- Gardiner P.S., Craggs J.D. Mass spectrometry of negative ions in Trichel corona.
5th int. conf. on Gas Discharges IEE 165 81-84
- Gardiner P.S., Moruzzi J.L., Craggs J.D. Negative ions in Trichel corona in
carbon dioxide and oxygen.
J. of Phys. D, Appl. Phys. vol 11 1978 237-244
- Gardiner P.S., Craggs J.D. Negative ions in Trichel corona.
J. of Phys. D, Appl. Phys. vol 10 1977 1003-1009.
- Gallo C.F. A brief status report
IEEE Trans. on Ind. appl. vol IA 13 no 6 1977 550-557.
- Goldan P.D., Schmeltekopf A.L., Fehsenfeld F.C., Sciff H.I., Ferguson E.E.
Thermal energy ion-neutral reaction rates 2, some reactions
of atmospheric interest
J. Chem Phys. vol 44 1966 4095-4103.

-vervolg literatuur 3-

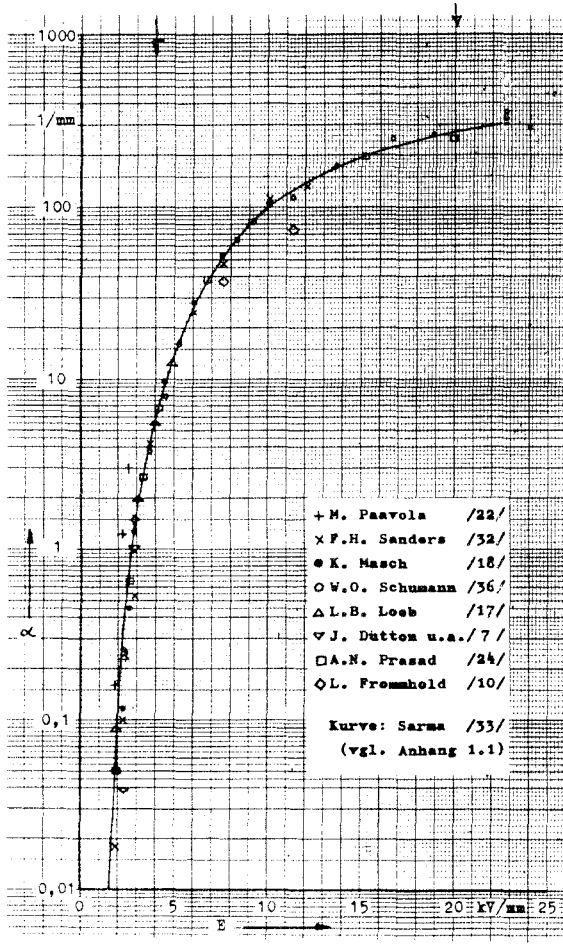
- Goldman A.,Haug R. Latham R.V. A repulsive field technique for obtaining the mobility spectra of the ion species created in a corona discharge.
J. of Appl. Phys. vol 47 no 6 1976.
- Goldman M.,Golman A. Corona discharges (chapter 4 of Gaseous Electronics)
vol 1 M Hirsch and J. Oskam ed.
Academic Press New York 1978.
- Graf D. A simulation model of the negative corona discharge.
6th int. conf. on Gas Discharges and their appl.
IEE 189 1980 142-145.
- Hasted J.B. Physics of atomic collisions.
London Butterworths 1972.
- Ikuta N, Kondo K A spectroscopic study of positive and negative corona's in N_2-O_2 mixture.
Proc. 4th conf. on gas discharges. IEE 143 227
- Johnson A.W.,Fowler R.G. Measured lifetimes of rotational and vibrational levels of electronic states of N_2 .
J. Chem. Phys. vol 53 no 1 1970 65-72.
- Lama W.L.,Gallo C.F. Systematic study of the electrical characteristics of the Trichel current pulses from negative needle to plane corona.
J. of Appl. Phys. vol 45 no1 1974 103-113.
- Lama W.L.,Gallo C.F. Interaction of the Trichel current pulses of a pair of negative corona's.
J. Phys. D,Appl. Phys. vol 6 1973 1963-1972.
- Laing J.W. The ion chemistry of corona discharges in air.
1981.
- Landers E.U. Raumladungsfelder bei hoher gleichspannung.
Doctoral Thesis T.U. Munchen 1975.
- Lecuiller M,Jahin R,,Puchraudt J. Etude par voie chimique des ions produits par decharge couronne.
J. Chem. Phys. 1972 1353.
- Loeb L.B. Electrical corona's.
Univerity of California press Berkely 1965
- Loeb L,B. Recent advances in basic processes of gaseous electronics 1973.

-vervolg literatuur 4-

- Meek J.M., Craggs J.D. Electrical breakdown of gases.
Wiley Interscience, New York 1978.
- Morton P.L. Ionization currents in non-uniform electric fields.
Phys. Rev. vol 70 1946 358-366.
- Moruzzi, J.L., Price P.A. Ionization, attachment and detachment in air and
air-CO₂ mixtures.
J. Phys. D, Appl. Phys. vol 7 1974 1434-1440.
- Ramo S. Current induced by electron motion. Proc. IRE 1939.
- Shockley W. Currents to conductors induced by a moving point charge.
J. Applied Physics vol 9 1938.
- Smirnov Negative ions, McGraw-Hill New York 1982.
- Saint-Arnaud, R., Goldman A. Secondary electron emission due to negative corona
discharges.
Proc. 13th int. conf. on phen. in ionized gases, Berlin
paper 0436 1977 459-460.
- Selim E.O., Waters R.T. Electrical characteristics of negative rod-plane
corona in air at atmospheric pressure and below.
6th int. conf. on Gas Discharges IEE 189 1980 138-141.
- Shahin M.M. Nature of charge carriers in negative corona.
Applied Optics suppl. 3 Electrophotography 106-110
- Sigmond R.S., Goldman A. Brenna D. Corona corrosion of aluminium in air,
electrochemical interaction between electrical corona/s and
metal surfaces.
6th int conf. on Gas Discharges IEE 189 1980 82-85
- Sigmond R.S. Mass Spectrometry of low energy ions extracted from medium
pressure air corona 's
3th int. symp. on Gaseous Dielectrics. Knoxville 1982
- Torsethaugen K., Sigmond R.S. The Trichel pulse, pulse of negative corona's in
the Trichel pulse regime in air.
Proc. 11th int. conf. on phen. in ionized gases, Prague 1973 195.
- de Vries C.A.M. Negatieve coronaontladingen, een verkennend onderzoek.
intern rapport THE VDF/NT 81-01 1981.
- Verhaart H.F.A., van der Laan P, C.T. Fast current measurements for avalanche
studies.
J. Appl. Phys. vol 53 1982 1430-1436.
- Zentner R, Über die anstiegszeit der negativen koronaentladungsimpulse.
Zeitschr. Angew. Physik. 29Bd heft 5 1970 294-301.

APPENDIX A. ENIGE GEGEVENS OVER ONTLADINGSPROCESSEN.

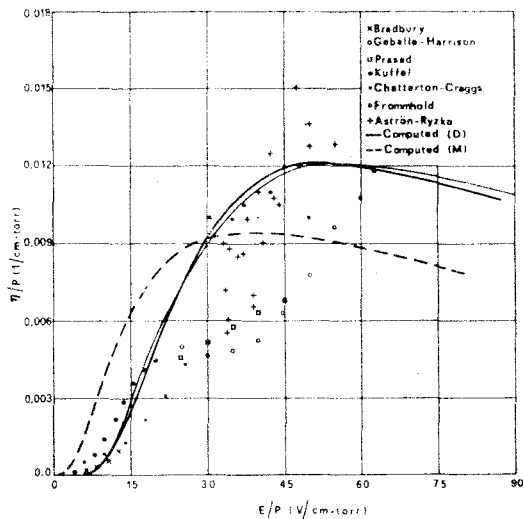
1. De botsingsionisatiecoefficient α .



($p_0 = 1013 \text{ mbar}$ $T_0 = 293,2 \text{ K}$)

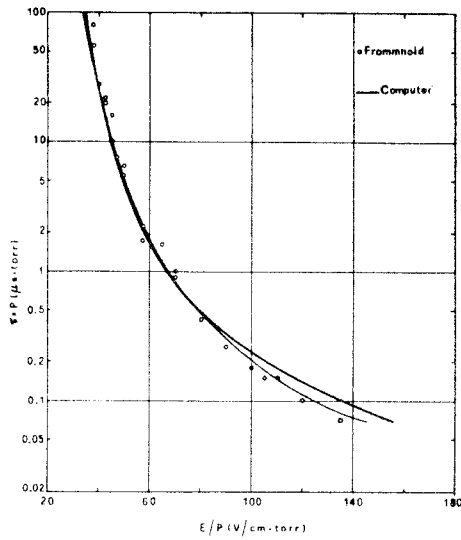
1. De botsingsionisatiecoefficient α als functie van de spanning in lucht bij 1 atmosfeer. (Landers'70).

2. De attachmentcoefficient η

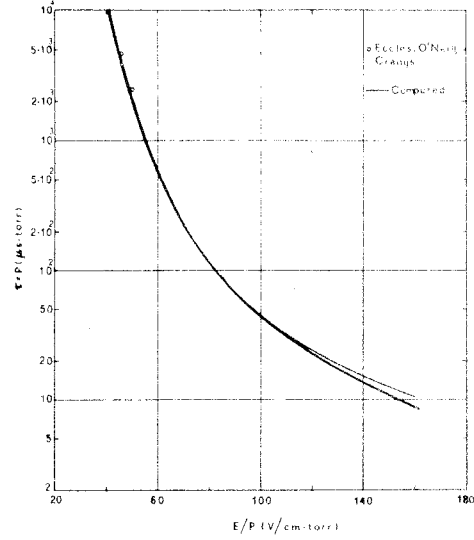


2. De attachmentcoefficient η/p als functie van E/p in lucht. (Bad'72).

3. De gemiddelde detachmenttijd, τ .



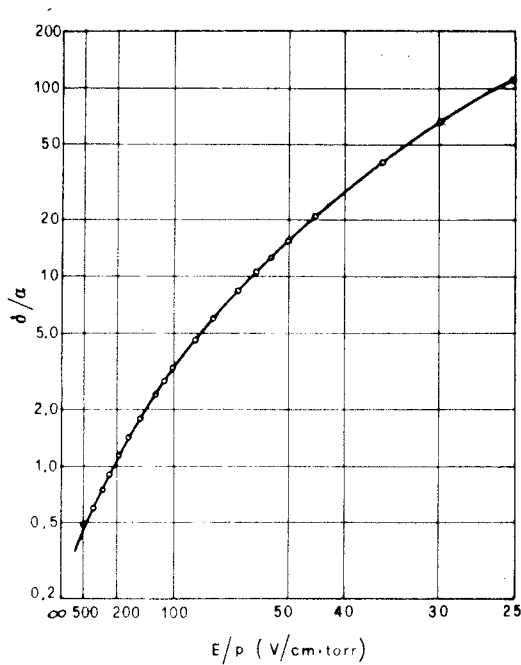
O^-



O_2^-

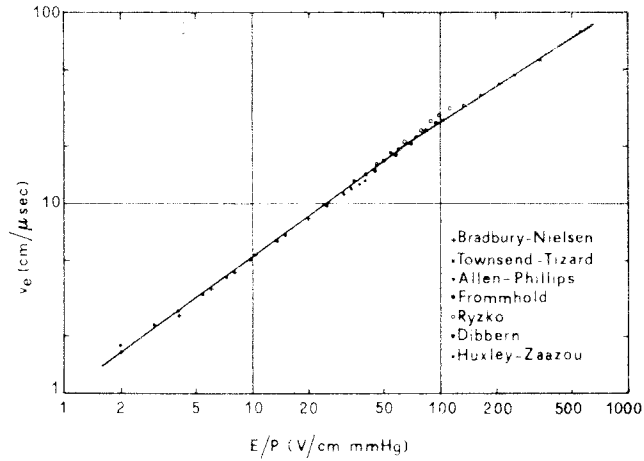
3. De gemiddelde detachmenttijd τ/p van O^- en O_2^- in O_2 als functie van E/p . (Bad.'72).

4. De excitatiecoefficient δ .



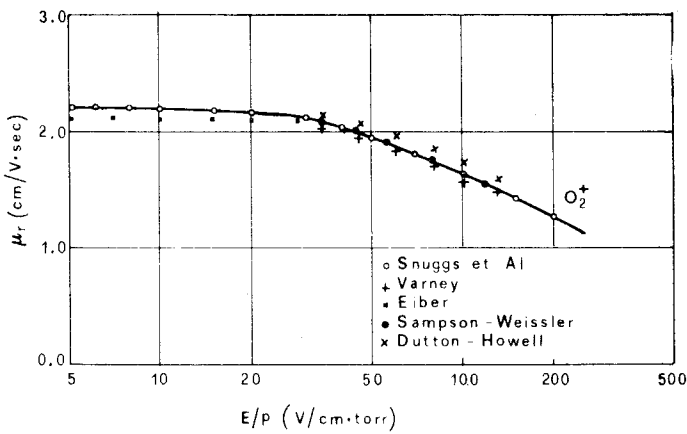
4. De geïntegreerde excitatiecoefficient per ioniserende botsing δ/α in N_2 als functie van E/p . (Bad.'72).

5. De elektronendriftsnelheid v_e (ve).



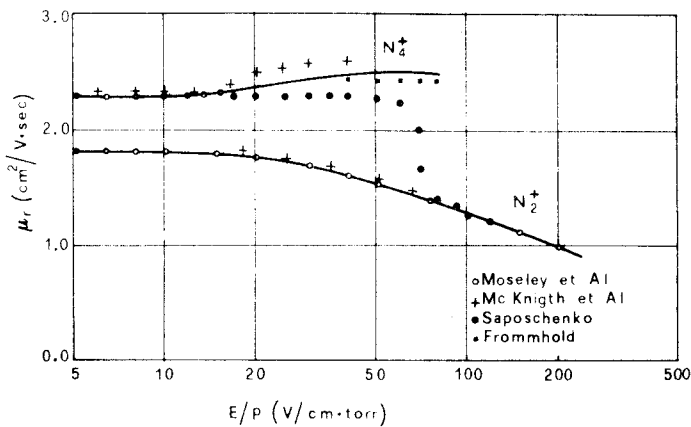
5. De elektronendriftsnelheid v_e als functie van E/p in lucht. (Bad.'72).

6. De mobiliteit μ voor positieve en negatieve ionen.



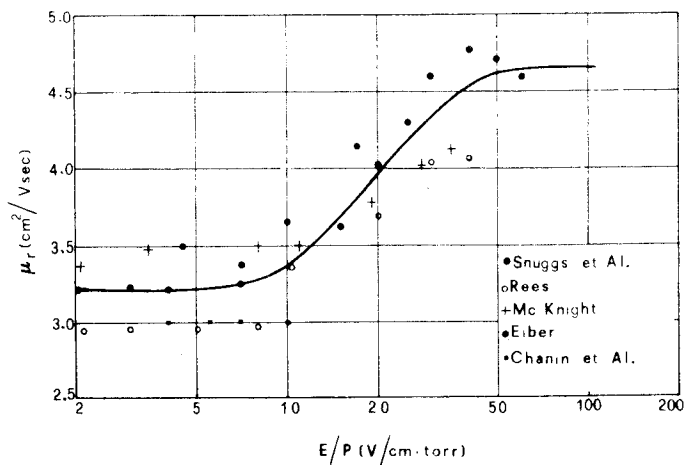
6. De mobiliteit μ van N_2^+ , N_4^+ , O_2^+ in lucht als functie van E/p . (Bad.'72).

O_2^+

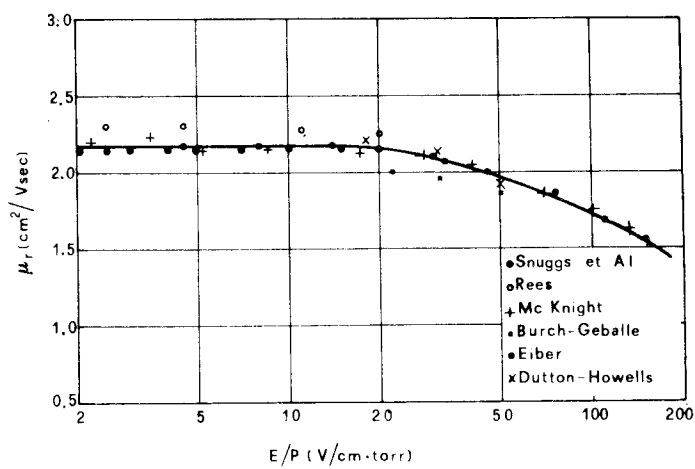


N_2^+
 N_4^+

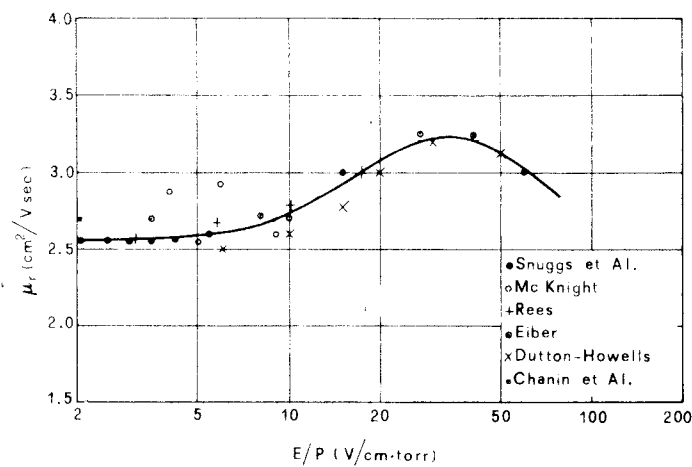
6. De mobiliteit μ als functie van E/p in lucht voor O^- , O_2^- , O_3^- . (Bad.'72).



O^-



O_2^-



O_3^-

Bindingsenergieën: (in eV)

voor de aanhechting van een volgend H₂O-molekuul:

	0	1	2	3	4
$O_2^-(H_2O)_n$	0,8	0,75	0,67		
$OH^-(H_2O)_n$	0,98	0,71	0,65	0,62	0,61
$O_3^-(H_2O)_n$	0,06				
$NO_3^-(H_2O)_n$	0,5				

andere:

$O_2^- - O_2$: 1,4 eV

$O_2^- - O_2$: 0,09 eV (?)

$O^- - CO_2$: 1,9 eV

$O_2^- - CO_2$: 0,8 eV

$OH^- - CO_2$: 2,5 eV

APPENDIX B. ELEKTRONISCHE SCHAKELINGEN EN GEGEVENS.B 1. Hoogspanningsvoltmeter.

Voor metingen aan corona's is het noodzakelijk de spanning over de elektroden nauwkeurig te kunnen meten, omdat een aantal parameters sterk veranderen met de spanning. Aangezien een hoogspanningsvoltmeter waarmee in verschillende bereiken tot 15 kV gemeten kan worden niet aanwezig was, is besloten er een te bouwen. De gekozen bereiken maken het mogelijk nauwkeurig de spanning te meten in verschillende stadia van de ontlading, ze zijn: 0-2-5-10-20 kV volle schaal. Tevens moest de meter een zeer hoge ingangsimpedantie hebben om de voeding niet te zwaar te belasten en om het mogelijk te maken zonder noemenswaardige beïnvloeding van het systeem na begrenziingsweerstanden de spanning te meten. Deze voltmeter heeft een inwendige weerstand van $12\text{ G}\Omega$ zodat aan de eisen voldaan wordt. Het schema is gegeven in fig. B.1.1.

Terwille van de isolatie zijn de hoogspanningsweerstanden in een plexiglazen houder gemonteerd met een onderlinge afstand van 4 cm. Het hoogspanningscircuit is op meer dan 10 cm afstand van de rest van de schakeling gemonteerd. Het geheel zit in een kunststof kast. De plug is van een speciaal hoogspanningstype. De afregeling van de meter is gedaan met behulp van een elektrostatische voltmeter (nauwkeurigheid 0,5%) en een geijkte spanningsdeler (nauwkeurigheid 0,5%).

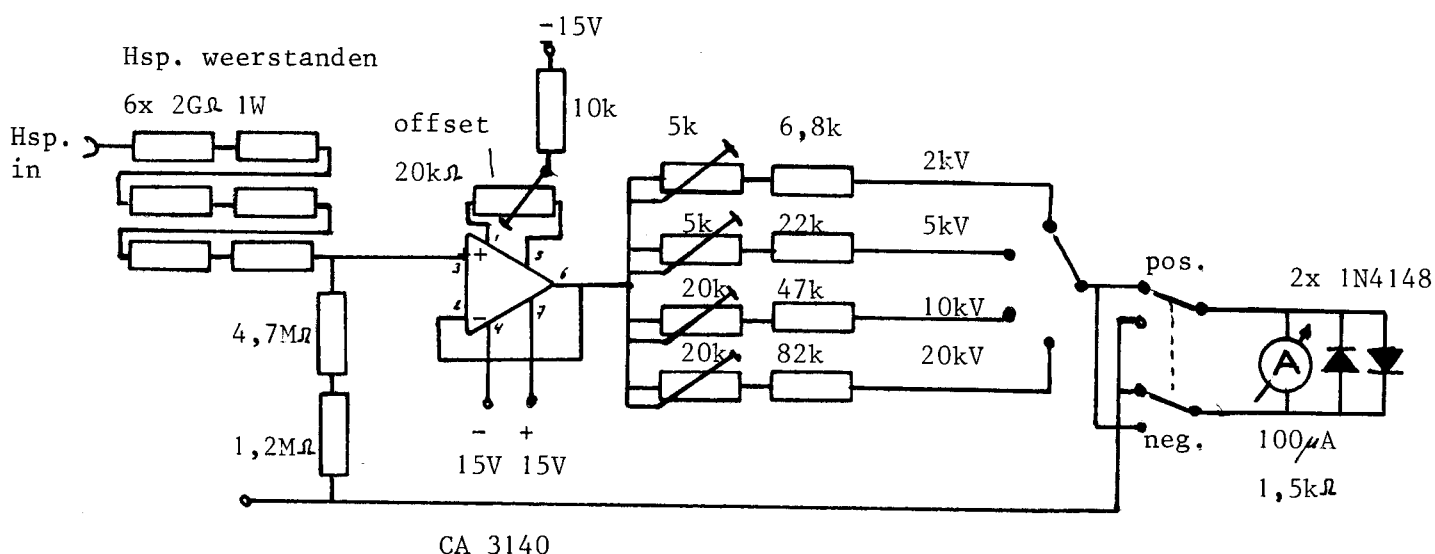


fig. B1 Schema van de hoogspanningsvoltmeter 0-20kV.

B 2. Hoogspannings buffer-versterker.

In de massaspektrometrie-opstelling wordt een channeltron als detector gebruikt. Deze detectoren produceren een stroompuls voor ieder ion dat binnenkomt. Die puls kan met een geschikt circuit gedetekteerd worden. Het probleem bij het detekteren van negatieve ionen is echter dat de kant van de detector waar het signaal wordt afgenomen op ongeveer 6 kV staat. De pulsen zijn enige tientallen ns breed en hebben een lading van ongeveer 10^{-11} C. Door de onvermijdelijke capaciteit in het meetsysteem worden de pulsen echter lager en breder afhankelijk van de RC-tijd van het systeem. Op deze pulsen zit een storing gesuperponeerd van 1,95 of 3 MHz ten gevolge van instraling door de quadrupool. De te bouwen buffer-versterker moet daarom aan een aantal eisen voldoen:

- a/ Hij moet voldoende snel zijn om de zeer korte pulsen te kunnen versterken.
- b/ Hij moet de aanpassing verzorgen op een 50 Ω meetsysteem.
- c/ Hij moet de hoogspanningsscheiding verzorgen.
- d/ Hij moet hoogfrequentstoring van de quadrupool uitfilteren.
- e/ Het systeem moet beveiligd zijn tegen spanningspieken t.g.v. bijvoorbeeld inschakelverschijnselen of vonkdoorslag in het systeem.

Om aan deze eisen te kunnen voldoen is gebruik gemaakt van een speciale geïntegreerde hoogfrequentbuffer (bandbreedte 100 MHz) met een uitgangsimpedantie van 50 Ω . Het uitfilteren van de hoogfrequentstoring geschiedt met een op 3 MHz afgestemd LC-filter (zuigkring). Alleen het 3 MHz signaal is uitgefilterd omdat de quadrupoolfrequentie van 1,95 MHz veel minder instralingsproblemen opleverde. Achter de zuigkring is weer een buffer geplaatst om spanningsvervals door misaanpassing te voorkomen. De beveiliging tegen spanningspieken is opgebouwd met twee antiparallel geschakelde dioden en een weerstand van 10 k. Het schema is gegeven in fig. B.2.1.

Te zien is dat de invloed van de capaciteit van het meetsysteem op de snelheid is verminderd door een tamelijk lage ingangsimpedantie te gebruiken. Om signaalverlies door HF-kortsluiting via de hoogspanningsvoeding tegen te gaan is een 10 M Ω weerstand in de voedingsleiding opgenomen. De uitgangspulsen zijn ongeveer 5-10 mV hoog en ongeveer 1 μ s breed.

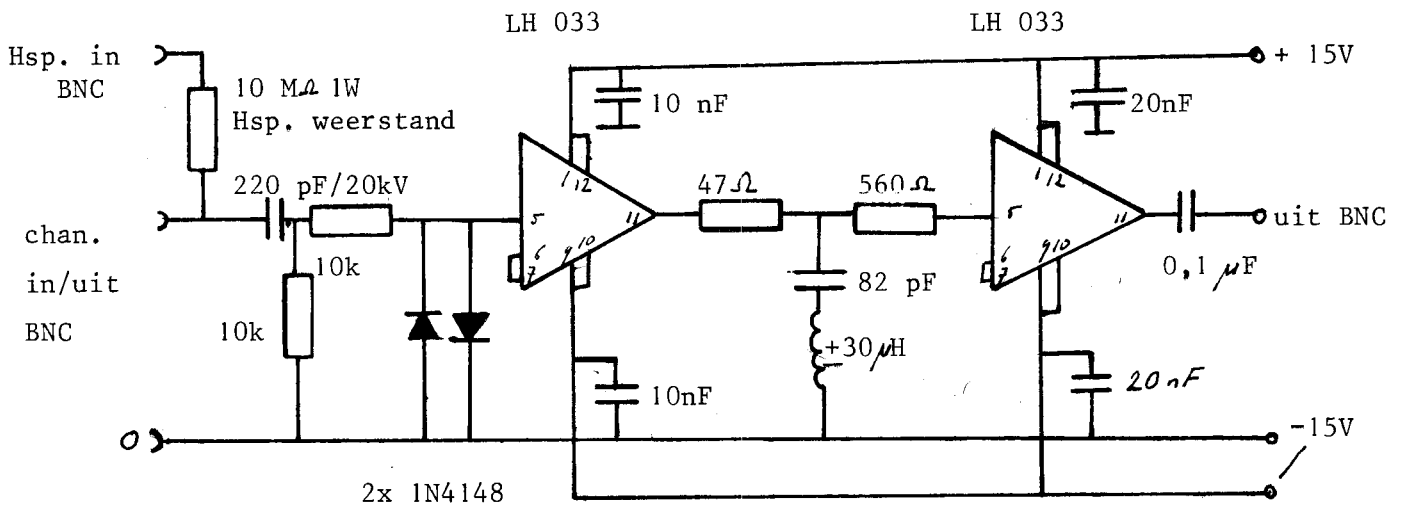


fig. B2 Schema van de hoogspannings buffer-versterker.

B 3 De channel electron multiplier.

Een channel electron multiplier is een klein glazen buisje waarvan de binnenkant is bedekt met een speciale laag hoogohmig materiaal. Als een hoge spanning over dat buisje wordt aangebracht gedraagt die speciale laag zich als een continue dynode en werkt op dezelfde wijze als de konventionele photomultiplier. Dit houdt in dat een invallend deeltje aan de lage potentiaal-kant secundaire elektronen vrijmaakt die in het buisje worden versneld en weer nieuwe elektronen vrijmaken, zodat tenslotte een ladingspuls bestaande uit zo'n 10^7 - 10^8 elektronen aan de uitgang verschijnt. De pulslengte is ongeveer 10 ns. De detector reageert op deeltjes met voldoende energie zoals elektronen, ionen en fotonen, zij het dat de detectorefficiency voor deze verschillend is. De vermenigvuldigingsfaktor hangt sterk af van de aangelegde spanning beneden 10^7 (2-2,5 kV) en stijgt dan langzaam naar een verzadigingswaarde van 10^8 - 10^9 bij 3-3,5 kV tengevolge van ruimteladingseffekten. Om te kunnen functioneren moet de detector in vacuüm gebruikt worden bij een druk kleiner dan $5 \cdot 10^{-4}$ torr. Beneden deze druk is de output drukonafhankelijk, erboven treden stoorpulsen op en daalt de druk snel. In verzadiging hebben de pulsen een smalle pulshoogtedistributie en in het geval dat niet in verzadiging wordt gewerkt is de pulshoogtedistributie exponentieel: lagere pulsen zijn waarschijnlijker dan grote op een manier die exponentieel van de amplitude afhangt.

De versterking hangt af van het aantal pulsen dat per seconde gedetekteerd wordt. De versterking is konstant tot ongeveer 1 kHz, daarboven zakt deze met ongeveer 3 dB/oktaaf. Bij telsnelheden van 5-10 kHz werkt de detector niet meer goed.

De detector kan op twee manieren gebruikt worden:

- a/ de pulsen kunnen geteld worden met een ladingsgevoelige versterker, de pulshoogte en -lengte hangen af van het meetsysteem.
- b/ de gemiddelde stroom kan gemeten worden met behulp van een achter de detector gemonteerde Faraday cup.

Lit: Philips Data Handbook Electron Tubes TG 06-80 "photon and electron multipliers".