

MASTER

Onderzoek naar de reactiesnelheden van conversie en dissociatie van argon in een onzelfstandige Townsendontlading

de Groot, T.J.H.

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

Onderzoek naar de reactiesnelheden van
conversie en dissociatie van argon in een
onzelfstandige Townsendontlading.

Tom de Groot

VDF/NT 82-11

juni 1982

Verslag van het afstudeerwerk in de vakgroep Deeltjesfysica,
onderwerpgroep Atoomfysica o.l.v. Dr. F.J. de Hoog.

Afstudeerhoogleraar Prof. dr. ir. D.C. Schram.

Technische assistentie M.J.F.v.d. Sande en L.A. Bisschops.

SAMENVATTING.

De vorming van argonmolecuulionen door termoleculaire associatie (conversie) en de vernietiging van deze ionen door dissociatie zijn bestudeerd in een argongasontlading.

De bij deze reacties behorende reactievergelijkingen zijn:



In argon hebben we te maken met ionen in twee verschillende spintoestanden namelijk $A^+(^2P_{1/2})$ en $A^+(^2P_{3/2})$. Uit deze twee soorten atomaire ionen worden 2 verschillende moleculaire ionen gevormd namelijk respectievelijk het $A_2^+(II\frac{1}{2}u)$ en het $A_2^+(I\frac{1}{2}u)$ moleculair ion. Omdat de potentiaalput van het $A_2^+(II\frac{1}{2}u)$ molecuulion veel ondieper is dan van het $A_2^+(I\frac{1}{2}u)$ ion zijn de reactiesnelheden voor bovenstaande reacties voor beide iontoestanden zeer verschillend.

De genoemde processen zijn experimenteel onderzocht door meting van de ionenstromen aan de kathode van een ontlading. Zowel A^+ als A_2^+ ionen worden gemeten met de gasdichtheid, de elektrische veldsterkte en de electrodeafstand als parameters. Wij maakten gebruik van een townsendontlading in de onzelfstandige mode. De diverse ionen werden gemeten door deze ionen uit de ontlading te onttrekken door een gat in de kathode. Als deze voldeden aan de entree- en transmissiecondities van een achter het gat geplaatst quadropoolmassaspectrometer konden deze gedetecteerd worden met een channeltron.

Het theoretische model voor de ontlading werd met een kleinste kwadratenmethode aan de experimentele meetpunten aangepast, en zo konden in principe de reactiesnelheden bepaald worden.

Vanwege het grote aantal parameters, en de geringe convergentie die deze parameters in een kleinste kwadratenaanpassing vertoonden bleek het niet mogelijk om waarden voor de conversiesnelheden te bepalen. Met behulp van een uit de literatuur bekende waarde van de conversiesnelheid van $A^+(^2P_{3/2})$ ionen werd een schatting gemaakt van de conversiesnelheid van $A^+(^2P_{1/2})$ ionen. Wel bleek dat de dissociatie van $A_2^+(II\frac{1}{2}u)$ molecuulionen bij deze metingen niet te verwaarlozen was en de door ons gevonden waarden van de conversiesnelheid van $A^+(^2P_{1/2})$ ionen moeten daarom als onderste grens beschouwd worden.

De dissociatiesnelheid van $A_2^+(I\frac{1}{2}u)$ die door ons werd gevonden

bedroeg tussen de 0.32 en $13 \cdot 10^{18} \text{ m}^3/\text{s}$ bij waarden van de gereduceerde veldsterkte tussen respectievelijk 170 en 350 Td .

Aan deze waarden is met een kleinste kwadratenaanpassing een theoretische uitdrukking, verkregen uit thermodynamische argumenten waarin translatie, rotatie en vibratie van het A_2^+ ion zijn meegenomen, aangepast. Hieruit was de dissociatieënergie van A_2^+ ($1\frac{1}{2}u$) te berekenen. Deze energie was $(2.2 \pm 0.2) \text{ eV}$. Dit blijkt 0.9 tot 1.2 eV boven de literatuurwaarden te liggen.

Ook het product van rotatiegolffgetal ω en vibratiegolffgetal B_e van het molecuulion werd berekend. Dit is $(20_{-9}^{+17}) \text{ cm}^{-2}$. Dit is iets kleiner dan de literatuurwaarde ($\omega B_e = 40 \text{ cm}^{-2}$).

Op grond van deze resultaten vermoeden wij dat de uitdrukking gebruikt om de gemiddelde energie van de driftende ionen te bepalen in ons geval niet toepasbaar is.

INHOUDSOPGAVE.

1.	Inleiding	p. 1
2.	Ontladingsmodel	p. 3
3.	Literatuuroverzicht	p. 8
4.	De opstelling	p. 11
5.	Termoleculaire associatie	p. 14
5.1	Inleiding	p. 14
5.2	Experimentele resultaten	p. 16
5.3	Conclusies	p. 21
5.4	Grafieken	p. 22
6.	Dissociatie	p. 26
6.1	Inleiding	p. 26
6.2	Resultaten	p. 28
6.3	Discussie en conclusies	p. 29
6.4	Grafieken	p. 32
7.	Literatuurlijst	p. 34
8.	Symbolenlijst	p. 38

1. INLEIDING

In het kader van de bestudering van de vorming en de vernietiging van molecuulionen in edelgasen is als afstudeeropdracht onderzoek verricht naar reactiesnelheden van termoleculaire associatie en dissociatie in argon.

De reactievergelijking voor termoleculaire associatie (conversie) is:



terwijl de dissociatievergelijking de inverse is van vergelijking (1.1) namelijk:



Voorals de eerste reactie is moeilijk te realiseren in een bundel-experiment, zodat de processen bestudeerd moeten worden in een ont-lading. In dit onderzoek is voor een townsendontlading gekozen, omdat dit één van de eenvoudigste gasontladingen is, welke zich leent voor kwantitatieve beschrijving. In een townsendontlading is geen ruimtelading en er kan dus als het electricch veld het uitwen-dig electricch veld aangenomen worden. De dichtheden in een townsend-ontlading zijn zo gering dat er geen wisselwerking tussen geladen deeltjes is, terwijl ook cumulatieve processen verwaarloosd kunnen worden.

De ont-lading bevindt zich tussen twee vlakke platen, waarbij in de kathode een gaatje van 30 μm zit. Door dit gaatje stromen deeltjes uit de ont-ladingsruimte in een geëvacueerde ruimte waar achter-eenvolgens een quadropoolmassaspectrometer en een deeltjesdetector (channeltron) geplaatst zijn. Enkel ionen die aan de transmissie-condities van de quadropoolmassaspectrometer voldoen kunnen met het channeltron gedetecteerd worden. Op deze wijze kunnen zowel mo-leculaire als atomaire ionfluxen aan de kathode bepaald worden als functie van verschillende ont-ladingsparameters, zoals de gereduceerde veldsterkte, de druk en de plaatafstand. Tevens wordt als functie van deze parameters steeds de ont-ladingsstroom gemeten. Met behulp van een theoretisch model kunnen hieruit in principe de reactiesnel-heden bepaald worden.

Het bleek in het door ons gekozen parametergebied niet mogelijk te zijn om een waarde voor de conversiesnelheid te vinden. Dit komt omdat er voor argon twee verschillende iontoestanden, namelijk de de $A^+(^2P_{1/2})$ en de $A^+(^2P_{3/2})$ toestand, zijn die beide verschillende

conversiesnelheden hebben. Omdat met onze detectiemethode geen onderscheid gemaakt kon worden tussen de twee iontoestanden werd het berekenen van de twee conversiesnelheden uit de metingen te ingewikkeld.

Als dissociatie verwaarloosd werd en als voor de conversiesnelheid van $A^+(^2P_{3/2})$ een uit de literatuur berekende waarde genomen werd dan was de door ons gevonden waarde van de conversiesnelheid voor $A^+(^2P_{1/2})$ kleiner dan een uit de literatuur bekende waarde.

De reden dat deze waarde voor de conversiesnelheid van $A^+(^2P_{1/2})$ kleiner is dan die van Johnsen (Lit.7) is dat de dissociatie van het uit het $A^+(^2P_{1/2})$ ion gevormde $A_2^+(II\frac{1}{2}u)$ molecuulion onder onze ontladingscondities in het model niet meer te verwaarlozen is. Dit vooral vanwege de zeer ondiepe potentiaalput van het $A_2^+(II\frac{1}{2}u)$ molecuulion (≈ 100 meV).

Voor de dissociatiesnelheid van het $A_2^+(I\frac{1}{2}u)$ molecuulion werden als functie van E/N waarden gevonden tussen 0.3 en $13 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ bij waarden voor de gereduceerde veldsterktes tussen respectievelijk 170 en 350 Td.

Met behulp van detailed balancing hebben we uit deze dissociatiesnelheid de dissociatieënergie van $A_2^+(I\frac{1}{2}u)$ molecuulionen bepaald.

Hiervoor vonden we een waarde van (2.2 ± 0.2) eV.

Dit is een factor 1.7 groter dan de meeste uit de literatuur bekende waarden (≈ 1.3 eV).

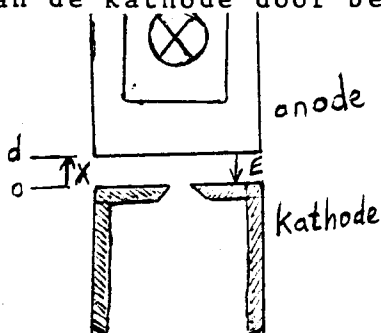
Ook werd op deze manier een schatting gemaakt van het produkt van het rotatiegolfgetal B_e en van het vibratiegolfgetal ω van het molecuulion.

De door ons berekende waarde voor ωB_e bedroeg (20 ± 17) cm^{-2} , terwijl in de literatuur een waarde van 40 werd gevonden.

Op grond van de door ons gevonden waarde voor de dissociatieënergie vermoeden we dat de relatie van Wannier, waaruit de gemiddelde energie van een ion met driftsnelheid v_d kan worden berekend, in ons geval niet toepasbaar is.

2. ONTLADINGSMODEL.

In het Townsendontladingsmodel worden de elektroden oneindig groot verondersteld. In ons experiment wordt daaraan voldaan, omdat de verhouding tussen plaatdiameter en de afstand tussen de platen steeds groter dan 3 is. De ont-lading is homogeen verondersteld in de richting loodrecht op de x-as. Er is een niet-zelfstandige ont-lading aangelegd die constant in de tijd is en die een stroomdichtheid heeft die kleiner is dan 10^{-4} Am^{-2} . Onder deze omstandigheden worden de fluxen van de diverse ionen bij de kathode gemeten als functie van de diverse ont-ladingsparameters. De ont-lading wordt in stand gehouden door electronemissie van de kathode door bestraling met UV licht.



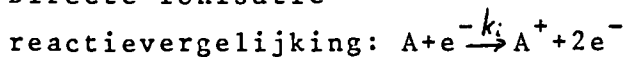
figuur 2.1: geometrie van de ont-lading

In dat geval is namelijk een onafhankelijke keus van de electrode-afstand d , de gasdichtheid N en de gereduceerde veldsterkte E/N mogelijk. Door de lage stroom-dichtheid kunnen we aannemen dat er tussen anode en kathode een homogeen elektrisch veld E is dat niet verstoord wordt door ruimteladingseffecten.

Bovendien wordt het gat in de kathode niet door ruimtelading afgeschermd en ook kunnen cumulatieve processen verwaarloosd worden. Vanwege de grote Debye-lengte ten opzichte van de electrode-afstand in deze Townsendont-lading is de ambipolaire diffusie voor ionen en electronen te verwaarlozen.

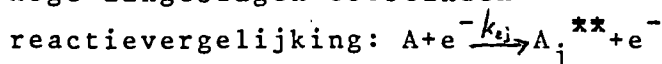
We hebben in de Townsendont-lading voornamelijk te maken met de volgende processen:

a) Directe ionisatie



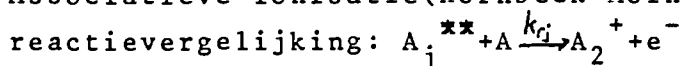
met k_i = de ionisatiesnelheid

b) Directe excitatie van atomen in de grondtoestand naar hoge aangeslagen toestanden



met k_{ej} = de excitatiesnelheid

c) Associatieve ionisatie (Hornbeck Molnar)



- met k_{rj} = de reactiesnelheid voor associatieve ionisatie
- d) Onproductief verval van de door excitatie gevormde aangeslagen atomen
 reactievergelijking: $A_j^{**} \xrightarrow{\tau_j} A^* + \text{energie}$
 met τ_j de vervaltijd
- e) Termoleculaire associatie (conversie)
 reactievergelijking: $A^+ + 2A \xrightarrow{k_c} A_2^+ + A$
 met k_c = de conversiesnelheid
- f) Dissociatie, dit is de inverse reactie van conversie
 reactievergelijking: $A_2^+ + A \xrightarrow{k_d} A^+ + 2A$
 met k_d de dissociatiesnelheid

Een ander soort proces is de drift van electronen en ionen naar de elektroden onder invloed van het aangelegde elektrische veld. De driftsnelheden van de atomaire en de moleculaire ionen zijn respectievelijk v^+ en v_2^+ . Van de electronen is de snelheid v^- .

In al deze processen hebben we dus te maken met vijf soorten deeltjes:

1. Argonatomen in de grondtoestand of in een lage aangeslagen toestand.
2. De hoog aangeslagen argonatomen die gevormd worden door directe excitatie en die vernietigd worden door associatieve ionisatie en door onproductief verval.
3. Atomaire ionen worden gevormd door directe ionisatie en door dissociatie van molecuulionen. Zij gaan verloren door termoleculaire associatie (conversie) en door drift naar de kathode met snelheid v_2^+ .
4. Moleculaire ionen. Deze worden gevormd door conversie en associatieve ionisatie. Zij gaan verloren door drift naar de kathode met snelheid v_2^+ en door dissociatie.
5. Electronen worden gevormd uit de kathode door bestraling van de kathode met UV licht.

Bovendien worden er electronen gevormd bij directe ionisatie en bij associatieve ionisatie. Zij gaan verloren door drift naar de anode.

In de balansvergelijkingen kunnen we de directe ionisatiesnelheid vervangen door de directe ionisatiecoëfficiënt α_1 . Deze geeft het aantal electronen aan die gevormd worden door directe ionisatie door één electron per eenheid van lengte in de richting van het veld door dat electron afgelegd.

Dit leidt tot $\alpha_1 = Nk_1/v^-$ waarbij N de neutrale gasdichtheid is. Voor de associatieve ionisatie definiëren we op dezelfde manier een grootheid α_2 die de indirecte ionisatiecoëfficiënt wordt genoemd. De totale ionisatiecoëfficiënt α kan worden geschreven als $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$

Deze wordt in de literatuur gegeven als functie van de gereduceerde veldsterkte (Lit. 6).

Voor elke deeltjessoort kan de continuïteitsvergelijking opgesteld worden. Deze ziet er in algemene vorm voor deeltjes j als volgt uit

$$\frac{\partial n_j(x,t)}{\partial t} + \frac{v_j \partial n_j(x,t)}{\partial x} = S_j(x,t) \quad (2.1)$$

waarbij n_j de deeltjesdichtheid, v_j de driftsnelheid, t de tijd en S_j de bronfunctie die het proces beschrijft van aanmaak en vernietiging van deeltjes j is. Omdat we aannemen dat de processen in de Townsendontlading stationair zijn is de eerste term 0.

De continuïteitsvergelijkingen komen er dan als volgt uit te zien:

$$v^- \frac{dn^-}{dx} - \alpha v^- n^- (x) = 0 \quad (2.2)$$

$$v^+ \frac{dn^+}{dx} + \alpha_1 v^- n^- (x) + k_d N n_2^+ (x) - k_c N^2 n^+ (x) = 0 \quad (2.3)$$

$$v_2^+ \frac{dn_2^+}{dx} + \alpha_2 v^- n^- (x) - k_d N n_2^+ (x) + k_c N^2 n^+ (x) = 0 \quad (2.4)$$

Hierin zijn $n^-(x)$, $n^+(x)$, $n_2^+(x)$, N de respectievelijke dichtheden van electronen, atomaire ionen, moleculaire ionen en neutrale deeltjes als functie van de afstand x tot de kathode.

Aannemend dat de iondichtheid aan de anode 0 is en dat de electronenflux aan de anode wordt gegeven door:

$$j^-(d) = v^- n^-(0) e^{\alpha(d-d_0)} \quad (2.5)$$

dan kunnen de atomaire en moleculaire fluxen respectievelijk geschreven worden als

$$\frac{j_2^+(0)}{j_2^-(d)} = \frac{(G-\alpha_1)}{(\alpha-B-G)} e^{-\alpha(d-d_0)} + \frac{G}{B+G} + \frac{(\alpha_1 B - \alpha_2 G)}{(B+G)(\alpha-B-G)} e^{-(B+G)(d-d_0)} \quad (2.6)$$

en

$$\frac{j_2^+(0)}{j_2^-(d)} = \frac{(B-\alpha_2)}{(\alpha-B-G)} e^{-\alpha(d-d_0)} + \frac{B}{B+G} - \frac{(\alpha_1 B - \alpha_2 G)}{(B+G)(\alpha-B-G)} e^{-(B+G)(d-d_0)} \quad (2.7)$$

waarin $G (= k_d N / v_2^+)$ en $B (= k_c N^2 / v^+)$ de reciproke vrije weglengte voorstellen voor respectievelijk de dissociatie van A_2^+ en de conversie van A^+ , en d_0 de afstand tot de kathode waarbinnen geen excitatie of ionisatie optreedt.

De belangrijkste ontladingsparameters zijn de electrode afstand d en de gereduceerde veldsterkte E/N . Om de reactiesnelheid voor dissociatie te bepalen is de ontladingsstroom j_{buis}^- en het aantal per seconde door het channeltron gedetecteerde A_2^+ ionen $\mathcal{V}(A_2^+)$ als functie van de plaatafstand d gemeten bij een zo lage druk p dat conversie te verwaarlozen is ($p = 133 \text{ Pa}$). Uit formule (2.7) volgt dat het gemeten aantal ionen aan de volgende uitdrukking moet voldoen

$$\frac{\mathcal{V}(A_2^+)}{j_{\text{buis}}^-} = S \left(\frac{B - \alpha_2}{\alpha - B - G} e^{-\alpha(d-d_0)} + \frac{B}{B + G} + \frac{\alpha_1 B - \alpha_2 G}{(B + G)(\alpha - B - G)} e^{-(B+G)(d-d_0)} \right) \quad (2.8)$$

waarin: S een schaalfactor is die afhankelijk is van de transmissiekarakteristiek van het detectiesysteem voor de desbetreffende ionen

Omdat conversie verwaarloosd wordt geldt $B = 0$ en dan gaat (2.8) over in

$$\frac{\mathcal{V}(A_2^+)}{j_{\text{buis}}^-} = S^* (e^{-\alpha(d-d_0)} - e^{-G(d-d_0)}) \quad (2.9)$$

Met behulp van een kleinste kwadratenaanpassing waarin

gelijktijdig S , G en d_0 gevarieerd worden wordt deze kromme aangepast aan de gemeten kromme. Uit de voor G gevonden waarde is de dissociatiesnelheid te berekenen.

Voor bepaling van de conversiesnelheid zijn bij drukken van 3.33 en 4.27 kPa en bij verschillende gereduceerde veldsterktes het aantal atomaire ionen dat per tijds-eenheid werd gedetecteerd en de ontladingsstroom gemeten als functie van de plaatafstand.

Volgens uitdrukking 2.6 geldt voor de verhouding hiertussen:

$$\frac{Y(A^+)}{j_{\text{buis}}^-} = S \left(\frac{G - \alpha_1}{\alpha - B - G} e^{-\alpha(d-d_0)} + \frac{G}{B + G} + \frac{(\alpha_1 B - \alpha_2 G)}{(B+G)(\alpha - B - G)} e^{-(B+G)(d-d_0)} \right) \quad (2.10)$$

Als dissociatie te verwaarlozen is ($G = 0$) dan gaat (2.10) over in:

$$\frac{Y(A^+)}{j_{\text{buis}}^-} = S (e^{-B(d-d_0)} - e^{-\alpha(d-d_0)}) \quad (2.11)$$

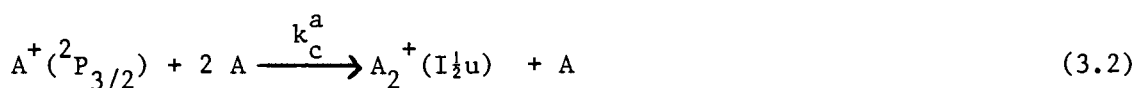
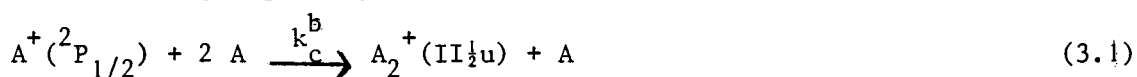
Ook hierin is α bekend uit de literatuur (Lit. 6, p. 692) en kan (2.11) met een kleinste kwadratenmethode aangepast worden aan de meetpunten.

Uit B kan vervolgens de conversiesnelheid berekend worden.

- 3. LITERATUURVERZICHT

In dit hoofdstuk wordt een beschrijving gegeven van reeds eerder gedane metingen die verricht zijn om de dissociatie en conversiesnelheid van argon te bepalen. Over metingen aan de dissociatiesnelheid van argon is niets bekend. Wel is een theoretische schatting gemaakt door Grössl e.a. (Lit. 16) van de dissociatiesnelheid van A_2^+ (II $\frac{1}{2}$ u) bij kamertemperatuur. Zij vonden hiervoor een waarde van $5.6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Veel meer is bekend over de conversiesnelheid van argon. De meest recente publicaties (Lit. 7, 16) geven twee verschillende conversiesnelheden voor argon. Er worden namelijk de volgende twee reacties verondersteld:



waarin: k_c^a de reactiesnelheid voor conversie in reactievergelijking (3.2) voorstelt en k_c^b de reactiesnelheid in vergelijking (3.1).

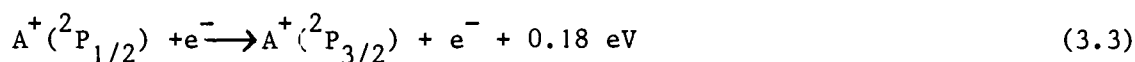
Voor de twee verschillende iontoestanden voor argon worden dus twee verschillende reactiesnelheden gevonden.

Grössl e.a. vinden voor k_c^a een waarde van $(2.35 \pm .2) \cdot 10^{-43} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ en voor k_c^b wordt een drukafhankelijke waarde gevonden die ligt tussen 10^{-43} en $4 \cdot 10^{-45} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ bij drukken tussen resp. 200 en 400 Pa.

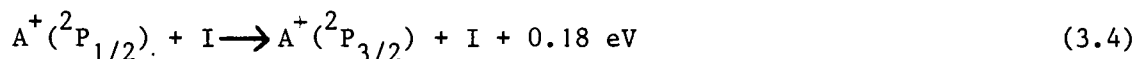
Hun metingen werden verricht in een stationaire afterglow. In een ontladingsruimte werd gedurende een miliseconde een ontlading aangelegd. In deze ontladingsruimte zat een gaatje waardoor gas in een hoogvacuumruimte met daarin een quadropoolmassaspectrometer stroomde. De daarin aanwezige A^+ ionen werden als functie van de afterglowtijd geteld. Voor drukken groter dan 160 Pa werd een niet exponentieel gedrag gevonden voor de A^+ dichtheid als functie van de tijd.

Uit metingen bij lage drukken is de conversiesnelheid k_c^a voor lage drukken bepaald. Uit de afname van de A^+ dichtheid in de eerste 5 ms van de afterglow was k_c^a voor hoge drukken te bepalen en deze stemde overeen met de reeds eerder gevonden waarde van k_c^a . Een waarde voor k_c^b werd uit de late afterglowmetingen gehaald en deze conversiesnelheid bleek sterk drukafhankelijk te zijn.

In hun ontleding vonden ze bovendien dat er 50 maal zoveel $A^+(^2P_{3/2})$ dan $A^+(^2P_{1/2})$ aanwezig was. Dit verklaarden zij door de reacties



en



waarin I een verontreiniging is (bv. H_2O of H_2).

De eerste reactie zal bij ons zeker niet voorkomen omdat onze electronendichtheid factoren lager is dan de hunne. Grössl werkte bij electronendichtheden van 10^{16} m^{-3} , terwijl de onze altijd kleiner is dan 10^{12} m^{-3} .

Dit volgt nl. uit de uitdrukking

$$n_e = \frac{j_{\text{buis}}^-}{e^- v^- A} \quad (3.5)$$

waarin j_{buis}^- de ontladingsstroom is

e^- de elektrische lading van een electron is

v^- de snelheid van een electron in de ontleding is

A het door UV licht bestraalde opp. is

Ook Johnsen, Chen en Biondi (Lit. 7) vonden verschillende snelheden voor de reacties (3.1) en (3.2). Zij vonden bij 300 K en een druk tussen 133 en 267 Pa voor k_c^a een waarde van $(2.7 \pm 0.3) 10^{-43} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ en voor k_c^b een waarde van $(2 \pm 1) 10^{-44} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$.

Voor deze metingen maakte zij gebruik van een driftbuis die gekoppeld was met een massaspectrometer. De reactiesnelheden werden afgeleid uit de aankomststatistiek van een puls ionen die in het driftgebied geïnjecteerd werden. De gemeten A^+ dichtheden als functie van de tijd na injectie vertoonden ook hier een niet exponentieel gedrag. Deze A^+ dichtheid kan als functie van de verblijftijd t_r in de driftbuis geschreven worden als

$$[A^+] = [A^+]_0 (f_1 \exp(-k_c^a [A]^2 t_r) + f_2 \exp(-k_c^b [A]^2 t_r)) \quad (3.6)$$

waarbij f_1 en f_2 schaalfactoren zijn en

$[A^+]_0$ de argondichtheid aan het begin van de driftbuis is.

Liu en Conway (Lit. 11) vonden voor k_c^a een waarde van $(2.3 \pm 0.2) 10^{-43} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$, terwijl k_c^b volgens hen te verwaarlozen

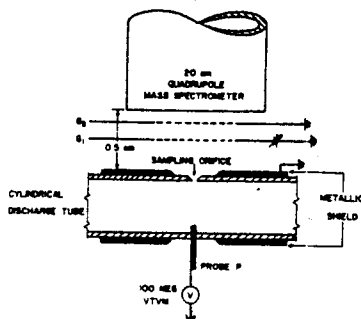
en dus 0 genomen kan worden. Ook dissociatie is volgens hen voor temperaturen van 300 K en drukken van 200 Pa volledig verwaarloosbaar vanwege de relatief hoge bindingsenergie van het A_2^+ molecuulion (>1.1 eV).

Hun meetmethode bestond uit een driftbuis experiment met daarachter een massaspectrometer. Er werd een $0.2 \mu\text{s}$ durende ontlading aan het begin van de driftbuis gemaakt. De ionen stroomden onder invloed van een elektrisch veld de driftbuis in op het tijdstip $t=0$. De reactietijd werd gevarieerd door de gereduceerde veldsterkte E/N in de driftbuis te variëren. Uit de afname van de A^+ ionen ten opzichte van de totale ontladingsstroom was de reactiesnelheid te bepalen.

Bhattacharya (Lit. 2) vond $1.9 \cdot 10^{-43} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ voor de conversiesnelheid van argon. Hij maakte evenals zijn voorgangers geen onderscheid tussen de diverse toestanden van het atomair ion. Hij verrichtte zijn metingen bij 300 K en bij drukken tussen 133 en 533 Pa. Hij gebruikte een afterglow waaruit gas afgepompt werd door een quadropoolmassaspectrometer. Uit de afname van het ionsignaal als functie van de argondruk kon de conversiesnelheid bepaald worden.

Smith en Cromey (Lit. 12) vinden bij 295 K en drukken tussen 1 en 267 Pa een waarde voor k_c van $(2.50 \pm 0.09) \cdot 10^{-43} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$. Ook zij maakten op dezelfde manier als Bhattacharya gebruik van een stationaire afterglow.

Een andere manier om de conversiesnelheid te bepalen werd door Gaur en Chanin (Lit. 18) gebruikt. Zij gebruikten een positieve zuilontlading, waarin een samplegat en een sonde zaten (zie figuur 3.1). De ionen werden nadat ze door een quadropool-



Figuur 3.1: Schematische tekening van het samplegat gebied in de opstelling van Gaur en Chanin.

massaspectrometer waren gegaan gedetecteerd door een ion-multiplier. De conversiesnelheid kan bepaald worden uit de verhouding van het aantal moleculaire en atomaire ionen bij een bepaalde ontladingsstroom en druk. Nadeel bij deze metingen was dat de probepotentiaal V_p de metingen sterk beïnvloedde.

4. DE OPSTELLING

Er is gebruik gemaakt van een townsendgasontlading (T.O.) tussen 2 vlakke electrodes (1 en 2). Deze electrodes worden in de theorie steeds als oneindig grote vlakke platen voorgesteld, hetgeen in eerste benadering geoorloofd is, omdat de diameter/plaatafstand verhouding steeds groter dan drie is. De diameter van de electrodes is $6 \cdot 10^{-2}$ m, terwijl de plaatafstand gevarieerd kan worden tussen 0 en $3 \cdot 10^{-2}$ m door de anode verticaal te verplaatsen. De anode is gemaakt van kwarts waarop een dun laagje tinoxide is aangebracht. Deze laag heeft een transmissie van 50 % voor de 253.7 nm spectraallijn van kwik, zodat de T.O. in de niet zelfstandige mode in stand kan worden gehouden door de photoelectronen die uit de kathode worden vrijgemaakt door het licht uit het kwiklampje(3). De kathode is gemaakt van roestvrij staal en is bedekt met een dun goudlaagje dat aangebracht is om oxidetvorming op de kathode tegen te gaan. In het midden van de kathode zit een sample gat met een diameter van $30 \mu\text{m}$. Achter de anode zit een kwiklampje (3) dat zorgt voor een homogene cirkelvormige plek op de kathode. Achter het gat in de kathode zit een entreerooster (4), dat er voor zorgt dat de door het gat komende ionen zo worden afgebogen dat ze voldoen aan de entrecondities van het hierna volgende quadropoolmassaspectrometer (5). Het quadropoolmassaspectrometer bestaat uit 4 staven van elk $2 \cdot 10^{-1}$ m lang en een diameter van 10^{-2} m. Door op deze staven een gelijkspanning U met daarop gesuperponeerd een wisselspanning V te zetten kunnen afhankelijk van de verhouding van de grootte van deze spanningen sommige ionen wel en andere het quadropoolmassaspectrometer niet passeren. Dit hangt af van hun lading/massa verhouding. Door U/V te variëren doorlopen steeds andere ionen het quadropoolmassaspectrometer. De resolutie $M/\Delta M$ is instelbaar en maximaal ongeveer 100. Ionen die aan de entre- en transmissie condities van het quadropoolmassaspectrometer voldoen kunnen op een deeltjesdetector (channeltron) vallen. De fractie van het aantal ionen dat nadat ze door de quadropoolmassaspectrometer zijn gegaan ook op het channeltron terecht komt kan geregeld worden met behulp van rooster G3 wat tussen channeltron en quadropoolmassaspectrometer zit. Als op het channeltron een ion valt worden er secundaire electronen vrijgemaakt uit de wand van het channeltron. Deze veroorzaken een puls die versterkt wordt in een bufferversterker. Deze worden in een Canberra amplifier 816 verder versterkt.

In een Canberra timing SCA 835 worden deze pulsen omgezet in blok-pulsen van $1 \mu\text{s}$ breed en 5V hoog. Deze worden door een counter van general radio geteld.

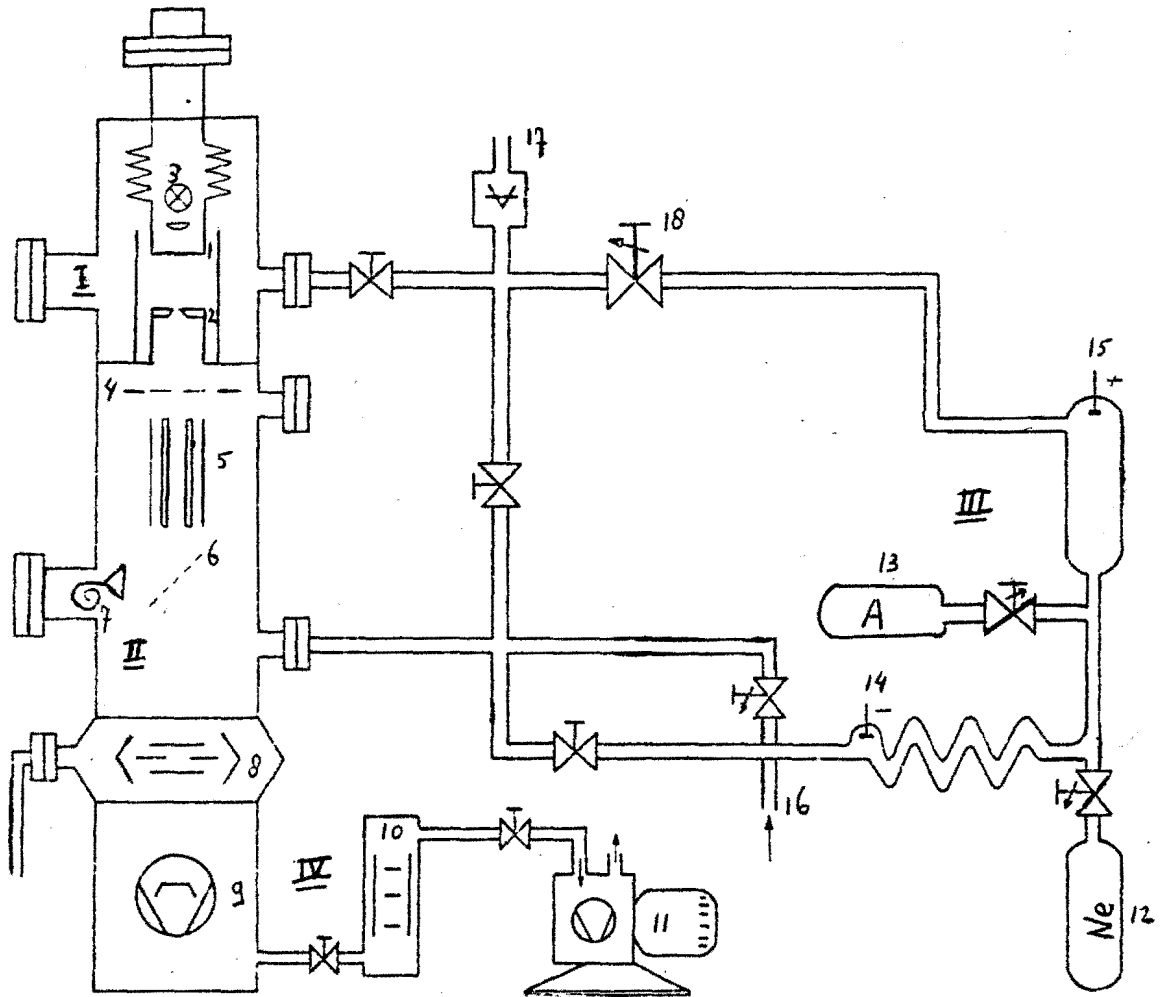
De ontladings- en quadropool ruimte kunnen hoog vacuüm gepompt worden door een oliediffusie en een voorvacuumpomp. Een met freon gekoeld baffle voorkomt dat olie uit de diffusiepomp in het vacuüm systeem kan komen, terwijl terugvloeien van producten van de rotatiepomp wordt voorkomen door een molecuulzeef. In het systeem kan een vacuüm van $6 \cdot 10^{-7}$ Pa bereikt worden.

Bij de bestudering van elementaire processen is de gaszuiverheid zeer belangrijk. We hebben als gas A 5.0 gebruikt, dat wil zeggen 99.999 % zuiver argon. Om dit gas nog zuiverder te maken wordt dit door kataforese nog verder gezuiverd. Bij een kataforeseontlading trekt verontreiniging van het hoofdgas naar de kathode van een elektrische ontlading. Dit was bij ons een 100 cm lange zuilontlading. De kathode van deze ontlading is geplaatst in een pyrex ballon waarvan de wanden met titanium zijn bedekt. Door de getterwerking van het titanium zal de verontreiniging bij de kathode aan de wand gaan zitten. De verontreinigingen aan de anodezijde zullen dus veel kleiner worden dan in gas waarbij geen kataforese wordt toegepast. Bij de anode is een pyrexballon met een volume van 5 liter als voorraadvat voor het gezuiverde gas aangebracht.

Bij metingen wordt de druk in de ontladingsruimte geregeld door een differentiële manometer met een automatische klep, en zo binnen enkele Pa constant gehouden. De referentiedruk wordt met behulp van een oliemanometer afgelezen.

De ontladingsdruk is binnen 10 Pa nauwkeurig instelbaar.

Het hele vacuümsysteem inclusief het gasregelsysteem is uitstookbaar tot 650 K. Omdat de gevoeligheid van het channeltron door blootstellen aan temperaturen boven 520 K terugloopt is dit niet gebeurd maar werd een hoog vacuüm bereikt door langdurig te pompen.



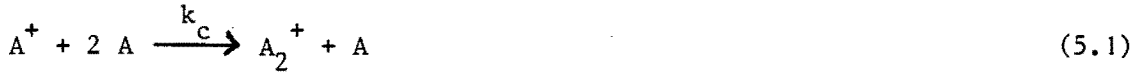
Figuur 4.1: Het totale gassysteem met de ontladingsruimte I, de detectieruimte II, het gastoevoersysteem III en het vacuumsysteem IV.

- 1 en 2: anode respectievelijk kathode van de Townsendontlading. Het geheel is omgeven door een glazen buis om doorslag naar de wand te voorkomen.
- 3 : kwiklampje
- 4 : rooster G1
- 5 : Quadropoolstaven omgeven met rooster G2
- 6 : rooster G3.
- 7 : channeltron
- 8 : met freon gekoeld baffle
- 9 : oliediffusiepompe
- 10 : molecuulzeef
- 11 : rotatie voorvacuumpompe
- 12 : voorraadfles neon
- 13 : voorraadfles argon
- 14 : kathode van de kataforeseontlading
- 15 : anode van de kataforeseontlading
- 16 : beluchtingsingang
- 17 : differentiële manometer
- 18 : automatische klep

5. TERMOLECULAIRE ASSOCIATIE

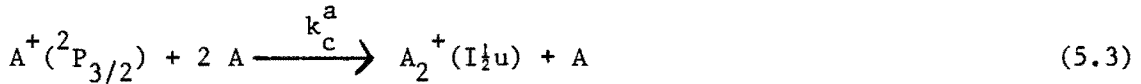
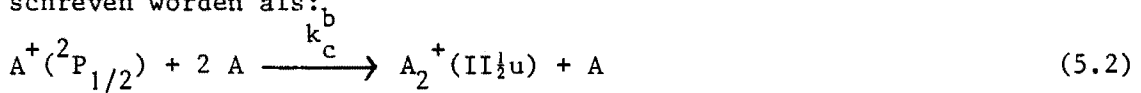
5.1 Inleiding

Termoleculaire associatie (conversie) is een driedeeltjes proces dat verloopt volgens de volgende reactievergelijking:

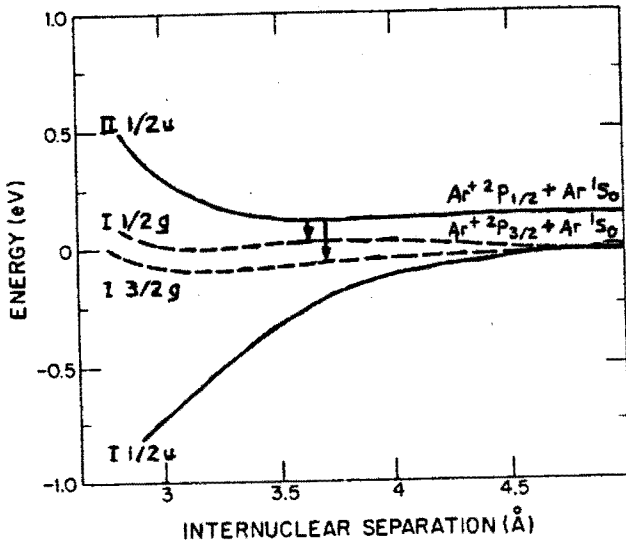


Omdat bij argon de twee iontoestanden verschillende conversiesnelheden hebben (Lit. 7, 16) moet er onderscheid gemaakt worden tussen de beide iontoestanden.

De reactievergelijking (5.1) dient voor de beide toestanden geschreven worden als:



De reactie (5.3) verloopt veel sneller dan reactie (5.2).



Figuur 5.1: Potentiële energiekromme van de wisselwerking tussen $A^+(^2P) + A(^1S_0)$ (Uit Lit. 28)

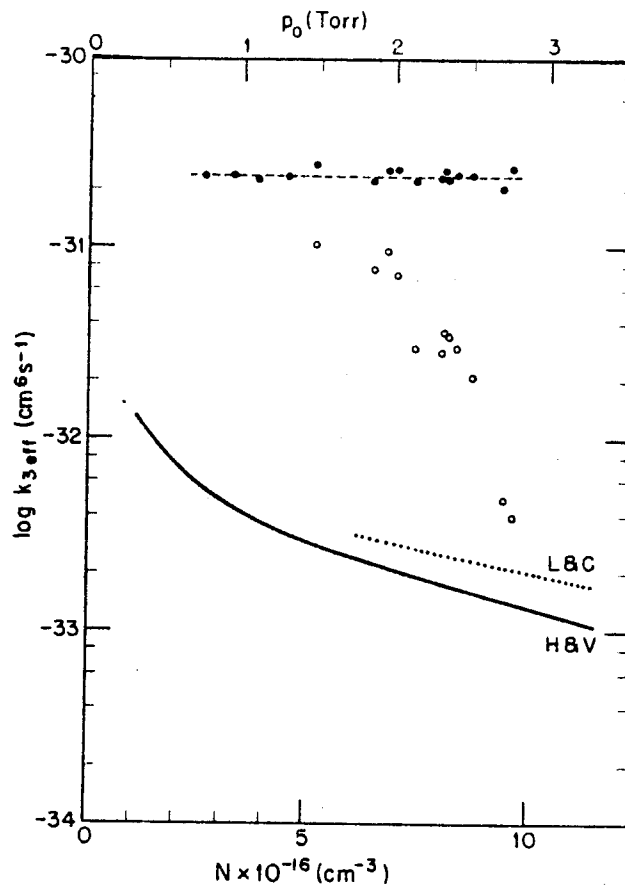
Door Grössl e.a. (lit.16) zijn metingen verricht aan de conversiesnelheid van $A(^2P_{3/2})$. Metingen van k_c^b voor $A(^2P_{1/2})$ ionen bleken niet mogelijk. Wel wordt door hen een schatting gemaakt voor deze reactiesnelheid als functie van de druk aan de hand van een reactiemodel dat opgesteld is door Helm en Varney (Lit. 27).

Johnsen e.a. (Lit. 7) vinden voor de reactiesnelheid k_c^a van $A(^2P_{3/2})$ een waarde van $2 \cdot 10^{-44} \text{ m s}^{-1}$.

Deze laatste waarde is ruim een factor 4 groter dan de door Grössl berekende waarde.

Grössl voorspelde een drukafhankelijke k_c^b zoals in figuur 5.2 te zien is.

Bij onze metingen is aangenomen dat de produktiesnelheid van de twee iontoestanden zich zal verhouden als hun statistische



Figuur 5.2: Drukafhankelijkheid van de reactiesnelheid voor conversie in argon bij 300 K. Dichte cirkels: experimentele resultaten voor $A(^2P_{3/2})$. Open cirkels: k_c^b door Grössl gehaald uit late afterglows. Stippellijn: k_c^b volgens Liu en Conway (Lit. 11). Getrokken lijn: voorspelling voor k_c^b aan de hand van het model van Helm en Varney (Lit.27) (Uit Lit. 16)

gewichten. Daarom wordt $1/3$ van de door directe ionisatie geproduceerde A^+ ionen van het $^2P_{1/2}$ type en $2/3$ van het $^2P_{3/2}$ type (Indirecte ionisatie is bij de conversiemetingen verwaarloosd). Metingen vonden plaats door bij drukken van 3330 en 4270 Pa de relatieve bijdrage van de atomaire ionen tot de ontladingsstroom te meten als functie van de plaatafstand d in de ontlading zoals in hoofdstuk 2 is beschreven. Tijdens de meting werden de druk p en de relatieve veldsterkte E/N constant gehouden.

5.2 Experimentele resultaten

Het bleek niet mogelijk om uit de door ons geregistreeerde metingen zowel waarden voor k_c^a als voor k_c^b met voldoende nauwkeurigheid te berekenen met behulp van een kleinste kwadraten-aanpassing. We beperkten ons daarom tot een verdere analyse van de conversiesnelheid k_c^b . Het belangrijkste argument hiervoor is dat de waarde van k_c^a redelijk goed is vastgesteld, terwijl juist de waarde van k_c^b nauwelijks bekend is.

We zullen de afzonderlijke metingen bespreken, door een vergelijking van de experimentele resultaten met een theoretische

curve die berekend is met behulp van uit de literatuur bekende meetwaarden. De bijdrage van de $A^+(^2P_{1/2})$ ionen werd in de theoretische berekeningen berekend door $k_c^b = 2 \cdot 10^{-44} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ te nemen. Dit is de door Johnsen (Lit. 7) berekende waarde. Voor de conversiesnelheid van $A^+(^2P_{3/2})$ ionen werd de waarde van Grössl (Lit. 16) gebruikt.

Deze was $2.35 \cdot 10^{-43} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ bij 297 K.

Omdat vanwege de hoge driftsnelheden in onze ontlading niet bij kamertemperatuur wordt gemeten is deze conversiesnelheid gecorrigeerd voor de effectieve temperatuur T_{eff} van het botsende ion. Deze effectieve temperatuur T_{eff} wordt bepaald met behulp van de relatie van Wannier (Lit. 3):

$$\frac{3}{2} kT_{\text{eff}} = \frac{1}{2} m_i v_d^2 + \frac{1}{2} M v_d^2 + \frac{3}{2} kT \quad (5.4)$$

waarin m_i = massa van het botsende ion

M = massa van het neutrale atoom

k = constante van Boltzmann

T = gastemperatuur

v_d = driftsnelheid van het ion in de richting van de kathode.

Daarna werd met behulp van de temperatuurrelatie van Jones e.a. (Lit. 15) een theoretische waarde van de conversiesnelheid k_c^a berekend voor onze ontladingscondities.

We vonden dan

$$k_c^a = \left(\frac{T_{\text{eff}}}{300} \right)^{-0.4} \times 2.35 \cdot 10^{-43} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1} \quad (T_{\text{eff}} \text{ in K}) \quad (5.5)$$

Voor de meting verricht bij 4270 Pa en een gereduceerde veld-

sterkte van 31 Td wordt experimenteel een monotoon stijgende curve gevonden (grafiek 5.1) als de bijdrage van de A^+ ionen tot de ontladingsstroom $Y(A^+)/j_{\text{buis}}^-$ wordt uitgezet als functie van de plaaftafstand d . De met behulp van de uit de literatuur bekende waarden voor k_c^a en k_c^b berekende theoretische curve ziet er bij deze ontladingscondities uit als in grafiek 5.2.

De berekende kromme heeft een maximum voor $Y(A^+)/j_{\text{buis}}^-$ bij een plaaftafstand van $13 \cdot 10^{-3}$ m. Uit deze grafiek blijkt bovendien dat de vorm van de curve voornamelijk bepaald wordt door de $A^+(^2P_{1/2})$ ionen in de ontlading.

De experimentele en theoretische kromme kunnen slechts dan met elkaar overeenstemmen als in de theoretisch berekende kromme het maximum in de $A^+(^2P_{1/2})$ curve bij een plaaftafstand die groter is dan $3 \cdot 10^{-2}$ m zou liggen. Dit betekent dat de waarde voor k_c^b zeker een factor 4 kleiner moet zijn dan de door Johnsen (Lit. 7) gevonden waarde.

Precies dezelfde redenering gaat ook op bij de meting die verricht is bij 3330 Pa en een gereduceerde veldsterkte E/N van 31 Td (Zie grafieken 5.3 en 5.4). Het bleek dat een waarde voor k_c^b van $(2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-45} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ een goede aanpassing van de theoretische aan de experimentele kromme gaf (Zie hiervoor de getrokken lijn in grafiek 5.3).

Deze waarde was dus precies een factor 10 kleiner dan de waarde die Johnsen gaf.

Ook bij een meting verricht bij een druk van 4270 Pa en een E/N van 39 Td weer hetzelfde beeld: de berekende kromme stort bij een plaaftafstand groter dan 10^{-2} m in (grafiek 5.6), terwijl de gemeten kromme (grafiek 5.5) pas bij een plaaftafstand van $26 \cdot 10^{-3}$ m niet verder meer stijgt. Ook hier zou k_c^b ongeveer een factor 5 kleiner moeten zijn dan de door Johnsen gegeven waarde.

In grafiek 5.5 is de getrokken kromme berekend door $k_c^b = 3.4 \cdot 10^{-45} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ te nemen.

Omdat de analyse van de gemeten curves met behulp van $A(^2P_{1/2})$ en $A(^2P_{3/2})$ toestanden leidt tot waarden voor k_c^b die systematisch lager blijken te zijn dan de waarde van Johnsen, vragen we ons af, of er misschien een derde proces in het spel kan zijn.

Bij de metingen van Johnsen werd gedurende de metingen het elektrisch veld uitgezet en de ionen konden met thermische energie door de driftbuis lopen.

Gezien het feit dat bij onze conversiemetingen de metingen werden verricht bij gereduceerde veldsterktes tussen de 30 en 40 Td, zou het mogelijk kunnen zijn dat de dissociatie van de uit $A^+(^2P_{1/2})$ gevormde $A_2^+(II\frac{1}{2}u)$ moleculen een rol speelt bij onze metingen. Dit is in feite reeds in onze modelvorming opgesloten en in dit geval zeer wel mogelijk ondanks de relatief lage waarden van de door ons gebruikte gereduceerde veldsterkte, dit vanwege de ondiepe potentiaalput van de $A_2^+(II\frac{1}{2}u)$ toestand. Om de genoemde mogelijkheid te onderzoeken zijn de gemeten curves vergeleken met een berekend model waarin de dissociatie is meegenomen.

De vergelijkingen voor de gemeten telsnelheid van de A^+ ionen luiden:

$$\text{Voor } A^+(^2P_{3/2})$$

$$\frac{Y(A^+)}{j_{\text{buis}}^-} = \frac{2\alpha/3}{\alpha - B(3/2)} \left(e^{-B(3/2)(d-d_0)} - e^{-\alpha(d-d_0)} \right) S \quad (5.6)$$

Voor $A^+(^2P_{3/2})$

$$\frac{Y(A^+)}{j_{\text{buis}}^-} = \left(\frac{(G(1/2) - (\alpha/3))e^{-\alpha(d-d_0)}}{\alpha - B(1/2) - G(1/2)} + \frac{G(1/2)}{B(1/2) + G(1/2)} + \frac{\alpha B(1/2) e^{-(B(1/2) + G(1/2))(d-d_0)}}{3(B(1/2) + G(1/2))(\alpha - B(1/2) - G(1/2))} \right) S \quad (5.7)$$

waarin $B(3/2)$ = reciproke vrij weglengte voor conversie van het $A^+(^2P_{3/2})$ ion in m^{-1}
 $B(1/2)$ = reciproke vrije weglengte voor conversie van het $A^+(^2P_{1/2})$ ion in m^{-1}
 $G(1/2)$ = reciproke vrije weglengte voor dissociatie van het $A_2^+(II\frac{1}{2}u)$ molecuulion in m^{-1}
 = primaire ionisatiecoëfficiënt in m^{-1}
 d = plaatafstand in m
 d_0 = afstand tot de kathode waarbinnen geen ionisatie of excitatie optreed in m

Ook hier is weer aangenomen dat er geen molecuulvorming optreedt via Hornbeck-Molnar ionisatie.

In grafiek 5.7 is voor een druk van 4270 Pa en een gereduceerde

veldsterkte van 31 Td de berekende curve uitgezet als functie van de plaatafstand d .

De voor deze berekening gebruikte parameters zijn:

$$\alpha = 25.8 \text{ m}^{-1}$$

$$B(1/2) = 1877 \text{ m}^{-1}$$

$$B(3/2) = 170 \text{ m}^{-1}$$

Voor de dissociatiesnelheid k_d van A_2^+ ($II\frac{1}{2}u$) is genomen (Lit. 16)

$$k_d = k_L \exp(-D^*/kT) \quad (5.8)$$

waarin k_L de Langevinlimiet voorsteld

D^* de dissociatieenergie van A_2^+ ($II\frac{1}{2}u$) voorsteld

k de Boltzmannfactor is

T de temperatuur

Bij kamertemperatuur volgt hieruit $k_d = 5.6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Met behulp van de Wanniertemperatuur T_{eff} van de moleculaire ionen vinden we voor een druk van 4270 Pa en een gereduceerde veldsterkte van 31 Td een waarde voor k_d van $1.6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

De reciproke vrije weglengte voor dissociatie van A^+ ($^2P_{1/2}$) ionen $G(1/2)$ is dan 11000 m^{-1} .

In grafiek 5.8 is voor een gereduceerde veldsterkte van 39 Td en een druk van 4270 Pa op dezelfde manier een curve uitgezet.

We zien dat in beide gevallen de stijging van de gereduceerde ionenflux bij vergroting van de electrodeafstand d blijft voortduren. Er zijn aldus sterke aanwijzingen verkregen dat de dissociatie in onze metingen een rol speelt en dat de door ons gevonden extreem lage waarden voor k_c^b niet juist zijn.

Gezien de geringe convergentie bij aanpassing van de constanten k_c^b , k_d , de schaalfactor S en de d_0 , is het niet mogelijk om als k_c^a en α bekend zijn nadere uitspraken te doen over de conversiecoëfficiënt k_c^b van de uit het A^+ ($^2P_{1/2}$) gevormde molecuulion, noch van de dissociatiesnelheid van het A_2^+ ($II\frac{1}{2}u$) molecuulion.

Opgemerkt kan nog worden dat de metingen van Dielis aan neon door ons zijn herhaald, om na te gaan of een instrumentele fout een rol zou kunnen spelen. Het bleek dat alle krommen van de gereduceerde ionentellingen tegen de plaatafstand uitgezet bij dezelfde waarde voor d in elkaar zakken als Dielis indertijd heeft gemeten.

De sterke suggestie dat niet een extreem lage waarde van k_c^b , maar dissociatie een rol speelt bij de opbouw van de meetcurves is een goede verklaring voor het monotoon stijgende gedrag van onze curves. Een en ander houdt wel in dat de hier beschreven methode om conversies te meten in argon niet bruikbaar is, tenzij het

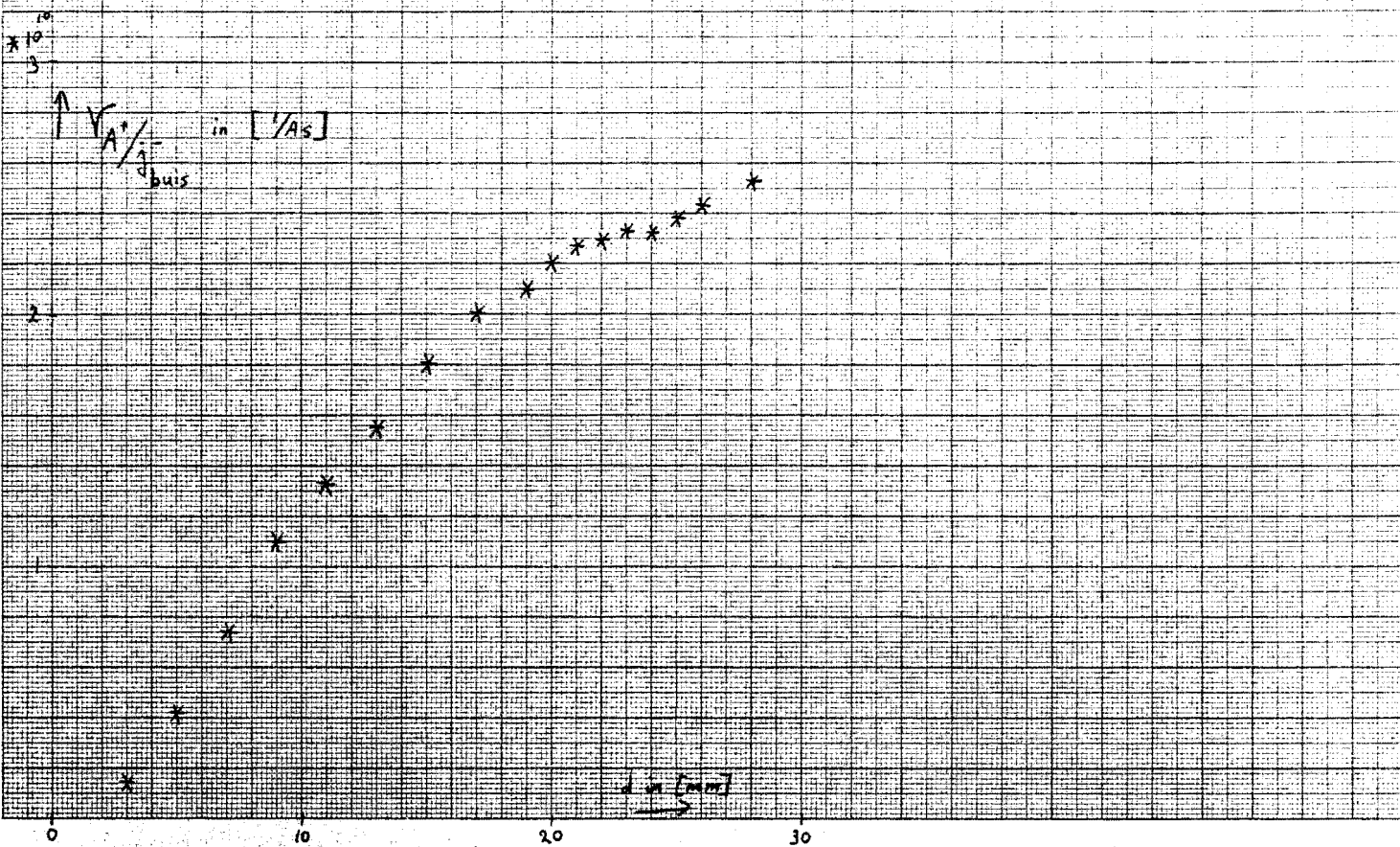
verzamenen van meetgegevens over bredere intervallen van de parameters plaats vindt en de analyse integraal wordt uitgewerkt.

5.3 Conclusies

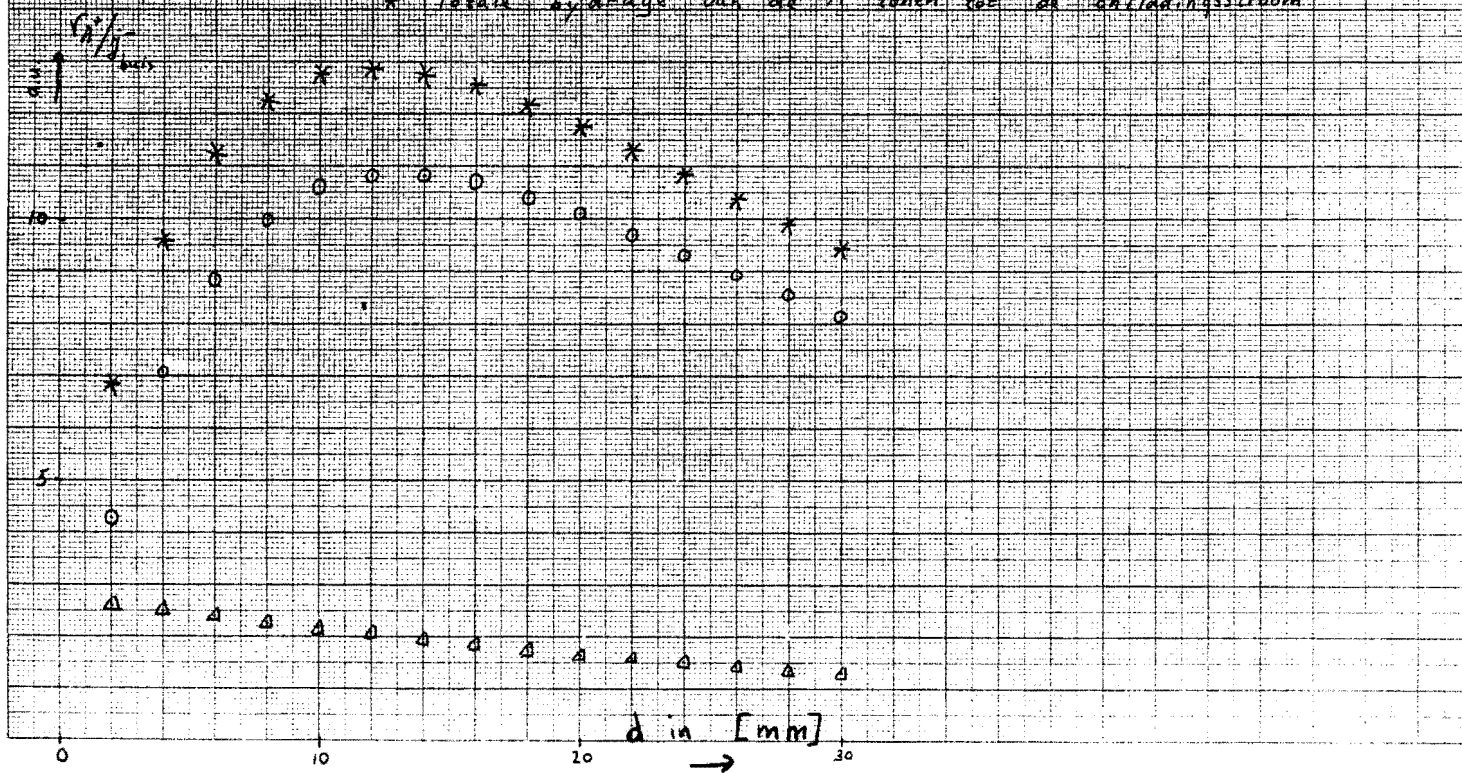
Het bleek dat de door J. Dielis ontwikkelde methode om conversiesnelheden te meten, vanwege de problemen met de twee verschillende spintoestanden van het argon voor dit gas niet tot bevredigende resultaten leidt.

De belangrijkste conclusie die uit onze metingen kan worden getrokken is, dat in ons geval de dissociatie van A_2^+ ($11\frac{1}{2}u$) molecuulionen vanwege de ondiepe potentiaalput van dit ion niet te verwaarlozen is. Bij verwaarlozing van deze dissociatie worden namelijk systematisch te kleine waarden voor de conversiesnelheid gevonden. Het belangrijkste verschil tussen onze experimenten en die van Johnsen, resp. Grössl, is dat wij met dichtheden hebben gewerkt die een orde groter liggen dan die van deze experimenteurs. Bovendien werkte Grössl in een afterglow plasma zodat in dat geval electron-ion wisselwerking nog een extra effect kan geven.

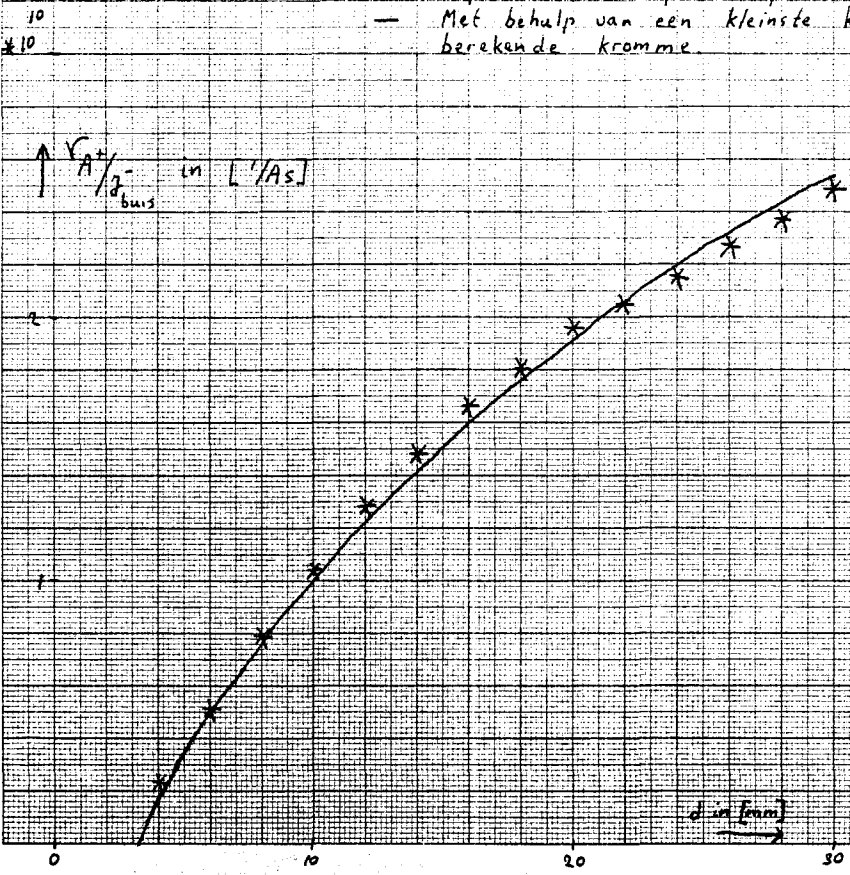
grafiek 5.1: Meting van de relatieve atomaire ionenstroom als functie van de elektrodeafstand d bij 4270 Pa en $E/N = 31 \text{ Td}$.



grafiek 5.2: Bijdrage van de $A^+ (^2P_{1/2})$ en $A^+ (^2P_{3/2})$ ionen tot de ontladingsstroom als functie van de elektrodeafstand bij 4270 Pa en $E/N = 31 \text{ Td}$, benkend met uit de literatuur gehaalde waarden voor de respectievelijke conversie methoden.
 Δ Bijdrage van de $A^+ (^2P_{3/2})$ ionen tot de ontladingsstroom
 ○ Bijdrage van de $A^+ (^2P_{1/2})$ ionen tot de ontladingsstroom
 * Totale bijdrage van de A^+ ionen tot de ontladingsstroom

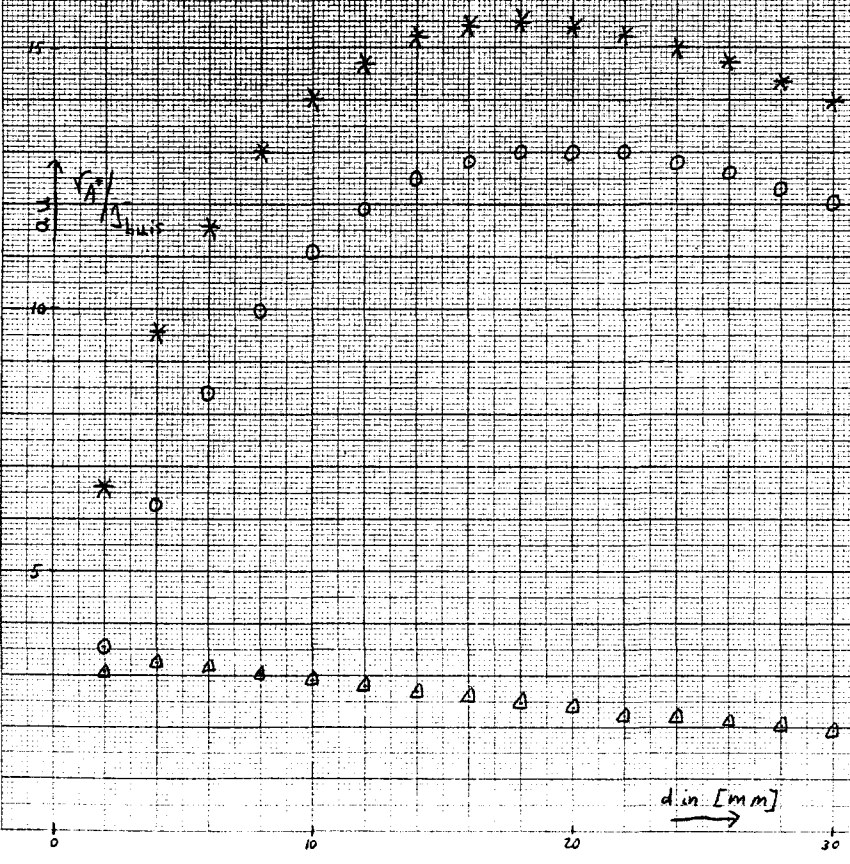


grafiek 5.3: Meting van de relatieve atomaire ionenstroom als functie van de electrodeafstand d bij 3330 Pa en $E/N = 31 \text{ Td}$.
 * Experimenteel bepaalde punten
 — Met behulp van een kleinste kwadraten aanpassing berekende kromme

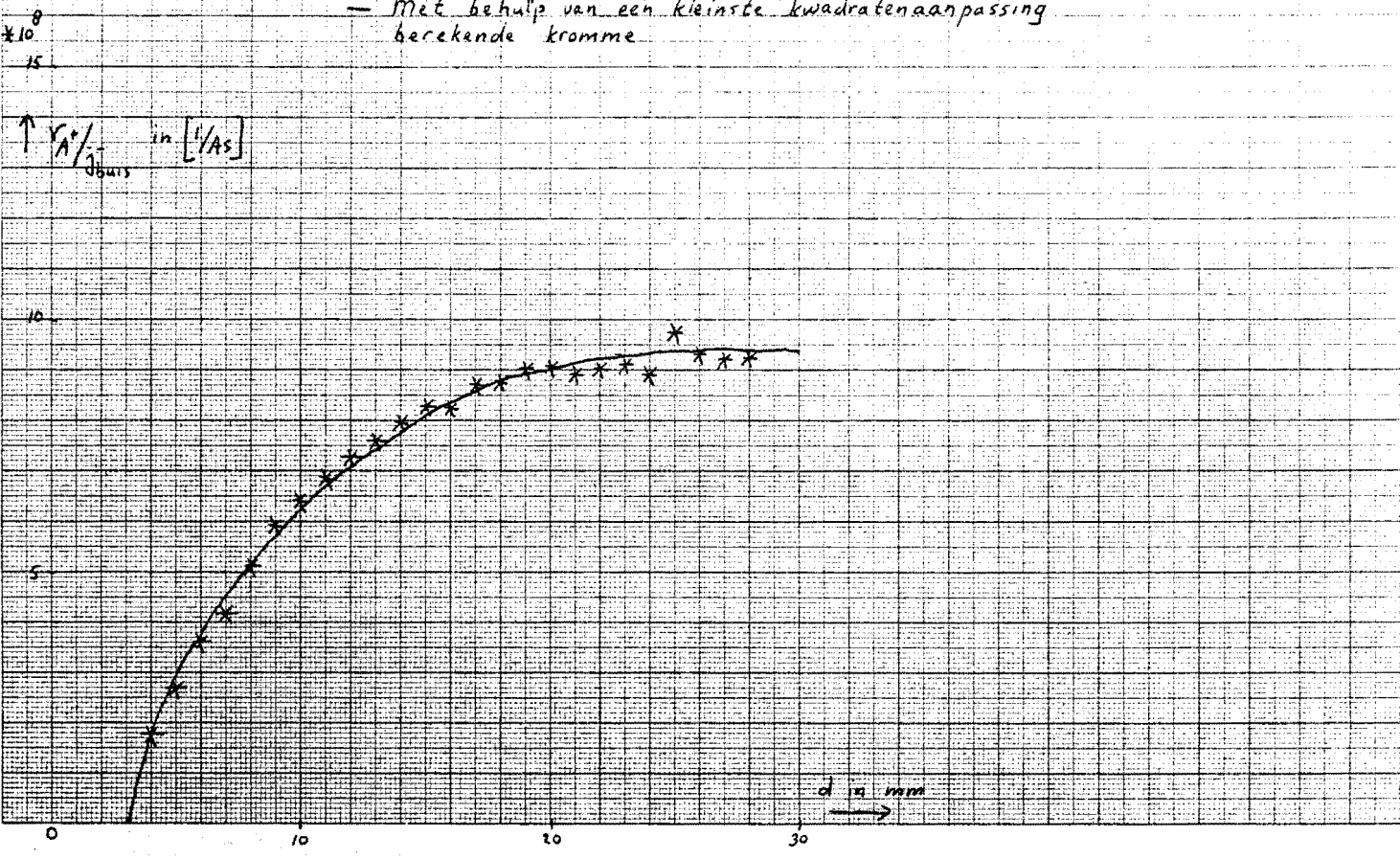


grafiek 5.4: Bijdrage van de $A^+ (^3P_{1/2})$ en $A^+ (^1P_{1/2})$ ionen tot de ontlaadingsstroom als functie van de electrodeafstand bij 3330 Pa en $E/N = 31 \text{ Td}$

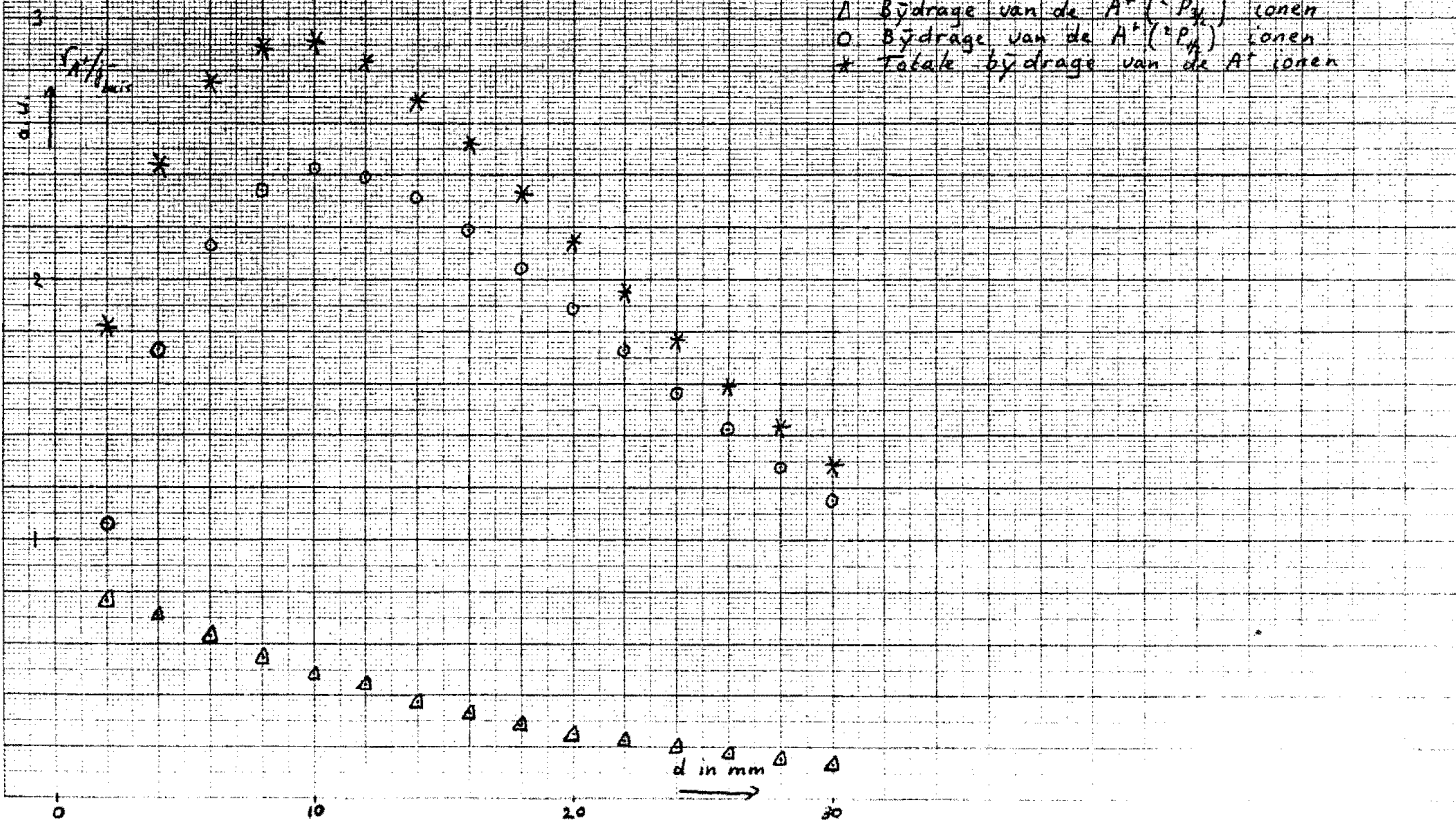
berekend met uit de literatuur gehaalde waarden voor de respectievelijke conversie eenheden.
 Δ Bijdrage van de $A^+ (^3P_{1/2})$ ionen
 ○ Bijdrage van de $A^+ (^1P_{1/2})$ ionen
 * Totale bijdrage van de A^+ ionen.



grafiek 5.5: Meting van de relatieve atomaire ionenstroom als functie van de elektrodeafstand d bij 4270 Pa en een E/N van 39 Td .
 * Gemeten punten
 - Met behulp van een kleinste kwadrataanpassing berekende kromme

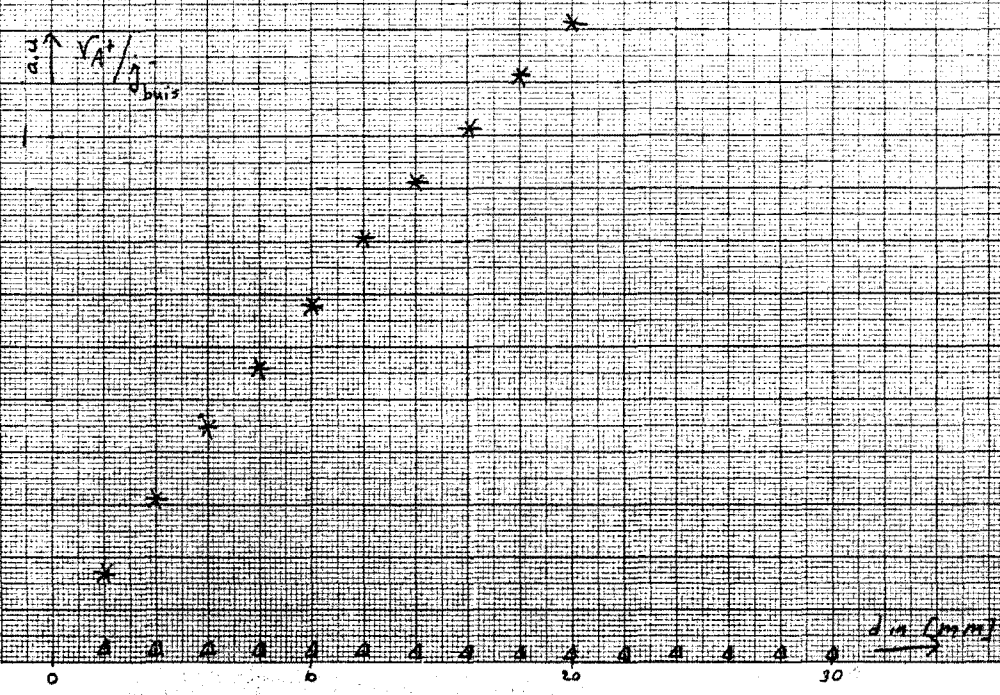


grafiek 5.6: Bijdrage van de $A^+(^2P_{1/2})$ en $A^+(^2P_{3/2})$ ionen tot de ontladingsstroom als functie van de elektrodeafstand bij 4270 Pa en $E/N = 39 \text{ Td}$ berekend met uit de literatuur gehaalde waarden voor de respectievelijke conversiesnelheden



grafiek 5.7: Bijdrage van de A^+ ($^{20}P_{H_2}$) en de totale A^+ bijdrage tot de ontladingsstroom als functie van de electrode afstand bij 4230 Pa en $E/N = 31 Td$.

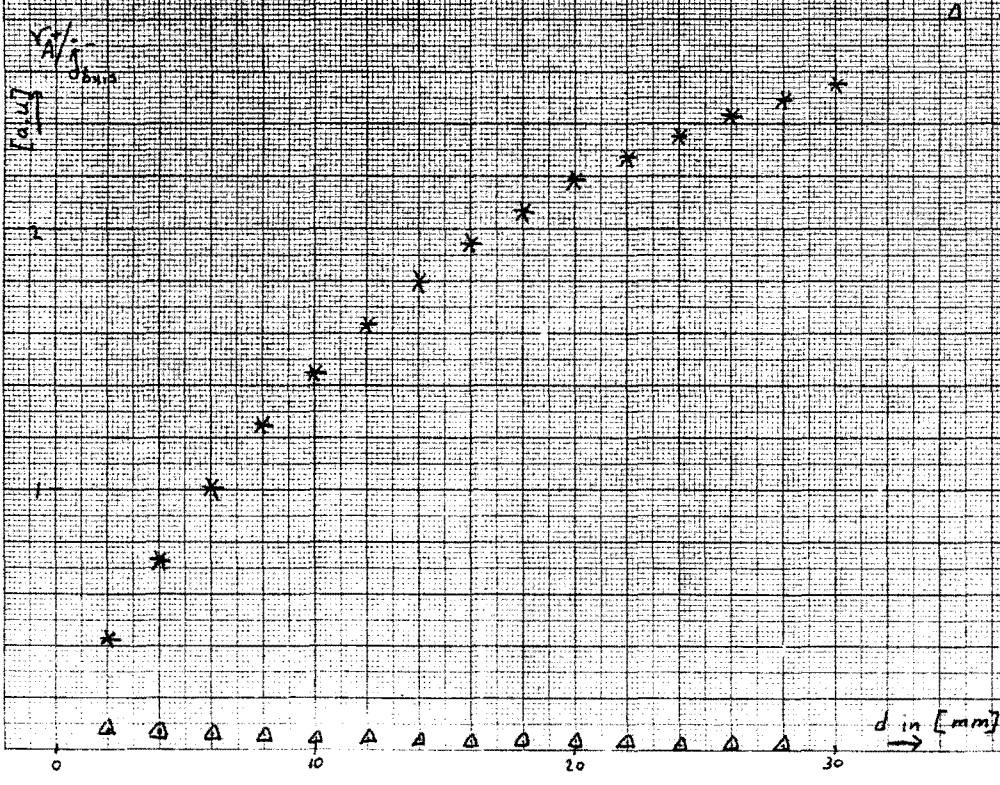
Op dezelfde wijze als in grafiek 5.2 berekend, alleen is nu de dissociatie van A_2^+ (H_2^+) molecuulionen niet verwaarloosd.
 * Totale bijdrage van de A^+ ionen
 Δ Bijdrage van de A^+ ($^{20}P_{H_2}$) ionen



grafiek 5.8: Bijdrage van de A^+ ($^{20}P_{H_2}$) en de totale A^+ bijdrage tot de ontladingsstroom als functie van de electrode afstand d bij 4130 Pa en $E/N = 39 Td$.

Op dezelfde wijze als in grafiek 5.6 berekend, alleen is nu de dissociatie van A_2^+ (H_2^+) molecuulionen niet verwaarloosd.

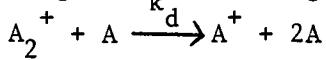
* Totale bijdrage van de A^+ ionen.
 Δ Bijdrage van de A^+ ($^{20}P_{H_2}$) ionen.



6. DISSOCIATIE

6.1 Inleiding

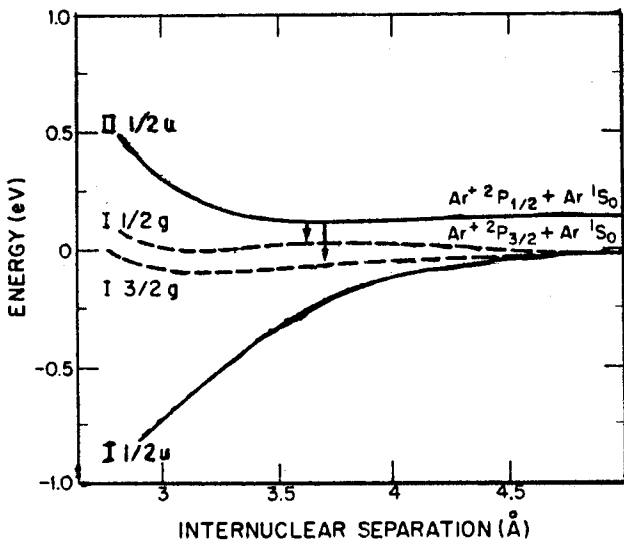
De dissociatie van moleculaire argonionen verloopt volgens de volgende reactievergelijking:



waarin k_d de dissociatiesnelheid van de molecuulionen is.

Vooraf voor grotere gereduceerde veldsterktes E/N zal dissociatie een belangrijk verliesproces zijn.

Ook bij moleculaire ionen hebben we te maken met 2 verschillende iontoestanden namelijk met ionen van het $I\frac{1}{2}u$ en van het $II\frac{1}{2}u$ type. Deze twee iontoestanden hebben onderling een verschillende bindingsenergie (Lit. 16). Zoals uit figuur 6.1 blijkt ligt de dissociatie-energie van de $II\frac{1}{2}u$ toestand in de buurt van de 100 meV, terwijl voor



Figuur 6.1: Potentiële energiekromme van de wisselwerking tussen $A^+(^2P) + A(^1S_0)$ (Uit Lit. 28)

de diepte van de potentiaalput voor molecuulionen in de $I\frac{1}{2}u$ toestand meer dan 1 eV gevonden wordt. Omdat bij onze dissociatiemetingen de effectieve temperatuur steeds groter dan 300 meV is geweest kunnen we aannemen dat er bij deze metingen in onze ontlading geen $A_2^+(II\frac{1}{2}u)$ ionen aanwezig waren. De vrije weglengte voor dissociatie is ruim 10 maal zo klein als voor $A_2^+(I\frac{1}{2}u)$ molecuulionen.

Door ons is dus een waarde bepaald voor de dissociatiesnelheid van moleculaire argonionen van

het $I\frac{1}{2}u$ type als functie van de gereduceerde veldsterkte E/N .

Al onze metingen aan de dissociatiesnelheid van argonmolecuulionen werden verricht bij een druk van 130 Pa en bij gereduceerde veldsterktes E/N tussen de 170 en 350 Td.

Bij de metingen werden bij een vaste gereduceerde veldsterkte de ontladingsstroom j_{buis}^- en de telsnelheid van de door het channeltron gedetecteerde moleculaire ionen ($\sqrt{A_2^+}$) gemeten.

We kunnen in de betrekking (2.8) de conversie van atomen terug naar

molecuulionen verwaarlozen dus (2.8) gaat over in:

$$\frac{V(A_2^+)}{j_{\text{buis}}^-} = S (e^{-\alpha(d-d_0)} - e^{-G(d-d_0)}) \quad (2.9)$$

waarin: S = schaalfactor

α = primaire ionisatiecoëfficiënt

d_0 = afstand tot de kathode waarbinnen geen excitatie
of ionisatie optreedt

G = reciproke vrije weglengte voor dissociatie in m^{-1}

G kon met een kleinste kwadratenaanpassing berekend worden. Omdat

$G = k_d N / v_2^+$, waarin N de deeltjesdichtheid en v_2^+ de moleculaire
ionsnelheid is, kan k_d berekend worden. In bovenstaande formule (2.9)

is als waarde voor α de waarde gemeten door Kruithof gebruikt

(Lit 5, p. 692).

In grafieken 6.1 en 6.2 zijn respectievelijk de metingen van $V(A_2^+)/j_{\text{buis}}^-$ bij 186 en 264 Td uitgezet als functie van de plaat-
afstand d . De getrokken lijn is de met behulp van de kleinste kwa-
dratenaanpassing berekende aanpassing.

Om de reactiesnelheid voor dissociatie te bepalen uit G moet de
snelheid v_2^+ waarmee het molecuulion van anode naar kathode loopt
bekend zijn. In de literatuur worden enkel waarden van deze snel-
heden gegeven bij veel lagere E/N dan waarbij onze metingen verricht
zijn. Ook werd meestal bij andere temperaturen gemeten.

Zo worden door Helm en Elford (Lit. 23) metingen aan de beweeg-
lijkheid verricht bij een temperatuur van 77 K. Zij vonden waarden
tussen 1.77 en 1.90 $\text{cm}^2/\text{volt s}$.

Ook Beaty (Lit. 10) vindt dezelfde waarden voor de beweeglijkheid
bij een E/N tussen 0 en 200 Td bij 273 K. Volgens de theorie van
Langevin is de beweeglijkheid onafhankelijk van de temperatuur.

Als we de waarden van Beaty en Helm met elkaar vergelijken blijkt
deze temperatuuronafhankelijkheid goed te kloppen met de theorie.

Volgens Wannier zijn de experimentele waarden van de driftsnelheden
ten gevolge van sterke elektrische velden ongeveer evenredig met E/N
(Lit. 3). Uit waarden van Beaty (Lit. 10) en de afhankelijkheid van
 v_2^+ voor E/N volgens Wannier is v_2^+ bepaald volgens:

$$v_2^+(E/N) = 57.6 \sqrt{E/N} \text{ m/s} \quad (6.1)$$

waarin E/N uitgedrukt is in Td,

6.2 Resultaten

Uit de aanpassing van

$$\frac{\sqrt{A_2^+}}{j_{\text{buis}}} = S (e^{-\alpha(d-d_0)} - e^{-G(d-d_0)}) \quad (2.9)$$

aan de meetpunten met behulp van een kleinste kwadrateen aanpassing met S , d_0 en G als variabelen is een waarde voor G bepaald. G is de reciproke vrije weglengte voor dissociatie. Omdat $G = k_d N / v_2^+$ kan hieruit k_d bepaald worden.

Een overzicht van de resultaten is gegeven in tabel 6.1.

Alle metingen zijn verricht bij een druk van 133 Pa. De waarden van de primaire ionisatiecoëfficiënt α zijn gehaald uit metingen gedaan door Kruithof. (Lit 6) σ geeft de relatieve standaardafwijking in de kleinste kwadratenaanpassing.

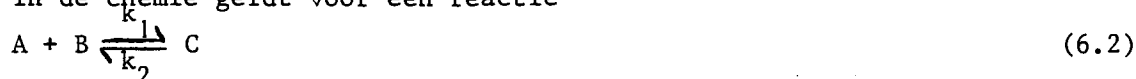
Gegevens parameters			Resultaten	
E/N	α	v_2^+	k_d	σ
Td	m^{-1}	m s^{-1}	* $10^{-20} \text{ m}^3/\text{s}$	%
171	93.7	752	32	30
186	108	785	98	9
202	122	817	180	8
217	136	849	340	9
233	150	878	300	8
248	165	907	520	6
264	180	935	740	5
279	195	962	720	5
311	223	1015	980	12
342	252	1064	1270	7

Tabel 6.1 : Experimentele resultaten van de waarde van de dissociatiesnelheid van $A_2^+(I_{1/2})$ als functie van de gereduceerde veldsterkte.

6.3 Discussie en conclusies

Het gebied van de gereduceerde veldsterktes waarin k_d onderzocht is, is voor lage waarden van E/N begrensd door de kleine bijdrage van dissociatie op de moleculaire ionenflux, terwijl voor hoge E/N waarden de gemeten moleculaire ionflux door dissociatie zo klein wordt dat we nauwelijks nog moleculaire ionen kunnen meten. Omdat er geen eerdere metingen aan de dissociatiesnelheid van argon zijn verricht kunnen we die niet vergelijken met literatuurwaarden. Om te onderzoeken in hoeverre onze waarden overeenstemmen met de werkelijkheid is met onze dissociatiesnelheden een schatting gemaakt van de dissociatieënergie van moleculaire argonionen met behulp van detailed balancing.

In de chemie geldt voor een reactie



met k_1 de reactiesnelheid voor de vorming van molecuul C uit A en B en met k_2 de reactiesnelheid voor de inverse reactie:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[A][B]}{[C]} \quad (6.3)$$

waarin $[A]$, $[B]$ en $[C]$ de respectievelijke concentraties van A, B en C zijn.

Dit passen we toe op onze reactie:



en vinden dan

$$\frac{k_d}{k_c} = \frac{[A^+][A]}{[A_2^+]} = \frac{Q^+ Q}{Q_2^+} \exp(-D^*/kT) \quad (6.5)$$

waarin Q^+ , Q en Q_2^+ de respectievelijke partitiefuncties van atomaire ionen, atomen in de grondtoestand en moleculaire ionen zijn, D^* de dissociatieënergie en k de constante van Boltzmann is.

Invullen van de partitiefuncties geeft

$$\frac{k_d}{k_c} = 6.54 \cdot 10^{26} \frac{\omega B}{\hat{T}} e^{-D^*/T} m^{-3} \quad (6.6)$$

waarin: ω = vibratiegolfgetal (in cm^{-1})

B = rotatiegolfgetal (in cm^{-1})

\hat{T} = effectieve temperatuur van het molecuulion (in eV)

D = dissociatieënergie van A_2^+ in eV

In hoofdstuk 5 is voor de conversiesnelheid van een atoom in de $^2P_{3/2}$ toestand aangenomen dat deze afhankelijk van de temperatuur was volgens (Lit.15)

$$k_c^a = 5.44 \cdot 10^{-44} \hat{T}^{-0.4} \quad (\text{in m}^3/\text{s}, \hat{T} \text{ in eV}) \quad (6.7)$$

Dit invullen in vergelijking (6.6) levert

$$k_d = 3.56 \cdot 10^{-17} \frac{\omega B_e}{\hat{T}^{0.9}} \exp(-D/\hat{T}) \quad \text{in m}^3/\text{s} \quad (6.8)$$

waarin \hat{T} = de effectieve temperatuur in eV

ω = vibratiegolfgetal in cm^{-1}

B_e = rotatiegolfgetal in cm^{-1}

Met behulp van een kleinste kwadratenaanpassing is deze kromme aangepast aan de meetpunten (zie hiervoor de getrokken lijn in grafiek 6.3). Op deze wijze kan een waarde bepaald worden voor ωB_e en voor D.

De dissociatie''energie op deze wijze bepaald bleek (2.2 ± 0.2) eV te zijn, terwijl voor ωB_e een waarde van $(20^{+17}_{-9}) \text{ cm}^{-2}$ gevonden werd; Opvallend is de hoge waarde voor de dissociatie''energie zoals, met onze methode bepaald.

De door J. Dielis op dezelfde wijze bepaalde waarde van de dissociatie''energie van Ne_2^+ (1.5 eV) lag aan de bovenzijde van het interval van bekende experimentele waarden en kwam fraai overeen met recente theoretische berekeningen.

Opvallend is dat Mulliken (Lit. 19) via een semiempirische berekening heeft uitgerekend dat de dissociatie''energieën van Ne_2^+ en A_2^+ , respectievelijk 0.78 en 1.21 eV zijn.

Op grond van deze overwegingen zou een zo hoge waarde niet verontwaardigend behoeven te zijn. Er zijn echter een aantal andere literatuurgegevens (zowel theoretische als experimentele) die lager liggen dan de door ons bepaalde.

NG e.a. (Lit. 5) vonden met behulp van een fotoionisatie efficiency methode voor de dissociatie''energie van A_2^+ een waarde van (1.23 ± 0.02) eV, terwijl Dehmer (Lit. 4) uit fotoelectronspectra een waarde voor de dissociatie''energie van (1.33 ± 0.02) eV berekende. Wadt (Lit. 29) berekende een waarde voor de dissociatie''energie van A_2^+ van 1.19 eV.

Munson e.a. (Lit. 30) vinden met een fotoionisatiemethode 1.049 eV voor de dissociatie''energie van A_2^+ .

Met verstrooiingsexperimenten bepaalden Lorents (lit. 31) een waarde

van 1.25 eV, Mittmann (Lit. 32) een waarde van 1.34 eV en Arikawa (Lit. 33) een waarde van 1.3 eV voor de dissociatieënergie van $A_2^+(I\frac{1}{2}u)$.

Deze zijn dus allemaal kleiner dan de door ons gevonden waarde.

De door ons gevonden waarde van $\omega B_e (20 \pm 17)_9 \text{ cm}^{-2}$ ligt niet ver van de door Wadt (Lit. 29) theoretisch bepaalde waarde voor ωB_e .

Op grond van het bovenstaande bezien wij onze resultaten nog met enige reserve. Het zou aanbeveling verdienen om onze metingen uit te breiden tot een groter interval van E/N.

De grootste onzekerheid is echter de waarde van de gemiddelde energie van de ionen die gebruikt wordt om de E/N schaal om te zetten in een energieschaal.

Deze luidde (Lit. 3, p. 195)

$$\frac{3}{2} kT_{\text{eff}} = \frac{1}{2} m v_d^2 + \frac{1}{2} M v_d^2 + \frac{3}{2} kT \quad (5.4)$$

Hoewel de formule vaak en met redelijk succes is toegepast ontbreekt een experimentele bevestiging. Bovendien is het mogelijk om de grondslagen van de formule ter discussie te stellen met name de aanname dat een ion tussen twee botsingen onafhankelijk van zijn energie een gemiddeld constante vrije vluchtduur heeft.

Dit leidt tot de relatie

$$\frac{\text{random energie}}{\text{drift energie}} = \frac{M}{m}$$

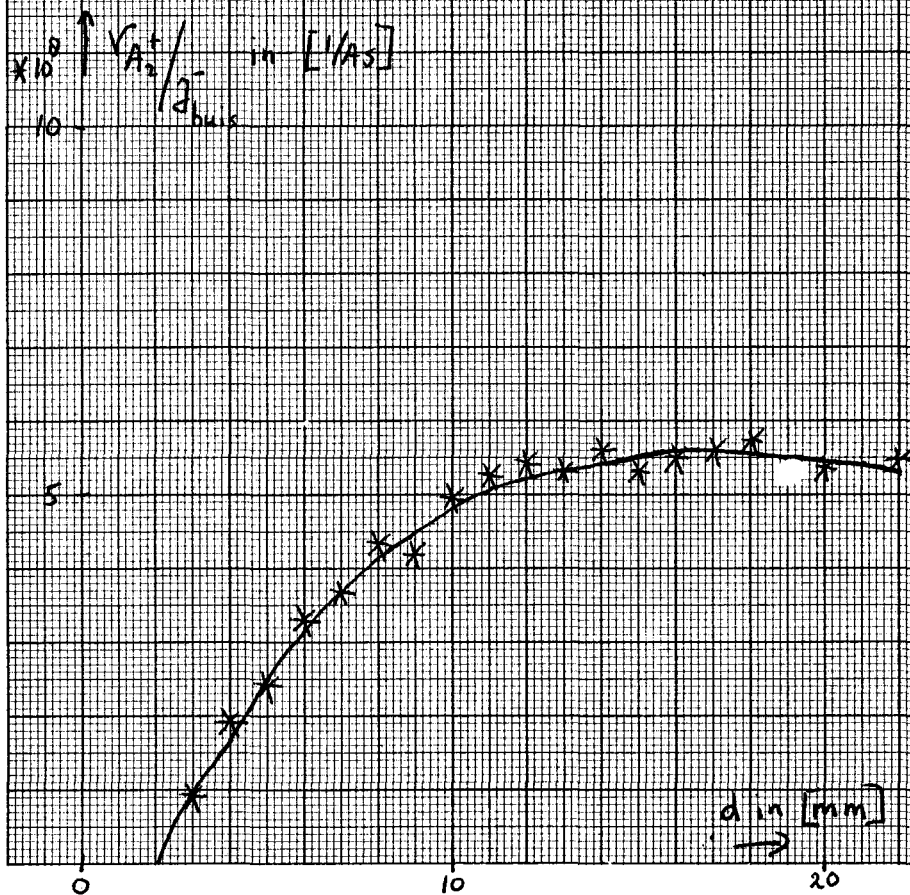
waarbij M de massa van het atoom en m de massa van het botsende ion is. Verfijning van dit model leidt tot andere verhoudingen van de randomenergie tot de driftenergie.

Omdat in onze ontlading ook sprake kan zijn van resonante ionenwisseling, waarbij we in het geheel niet kunnen spreken over botsingen tussen harde bollen of botsingen met constante vrije vlucht kan deze verhouding in ons geval behoorlijk afwijken van de door Wannier gevonden waarde.

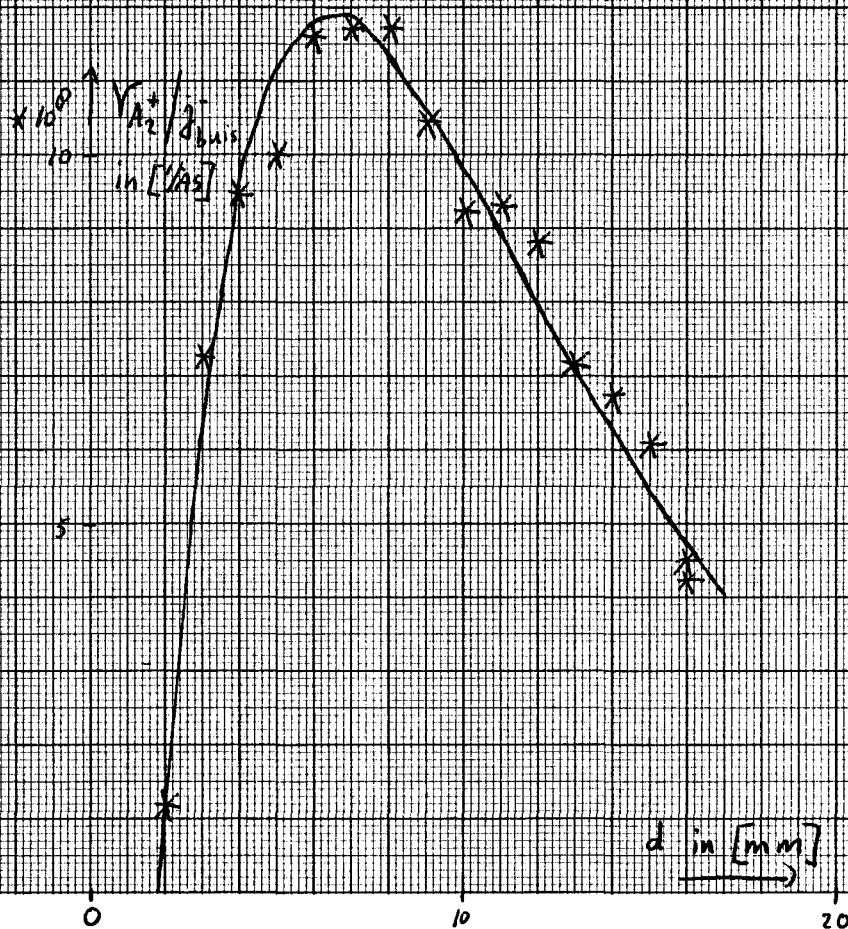
Door aan te nemen dat $\omega B_e = 40 \text{ cm}^{-2}$ en $D = 1.25 \text{ eV}$ is, kunnen we uitrekenen wat het verschil is tussen de door ons gemeten waarde voor \hat{T} en de volgens Wannier berekende waarde.

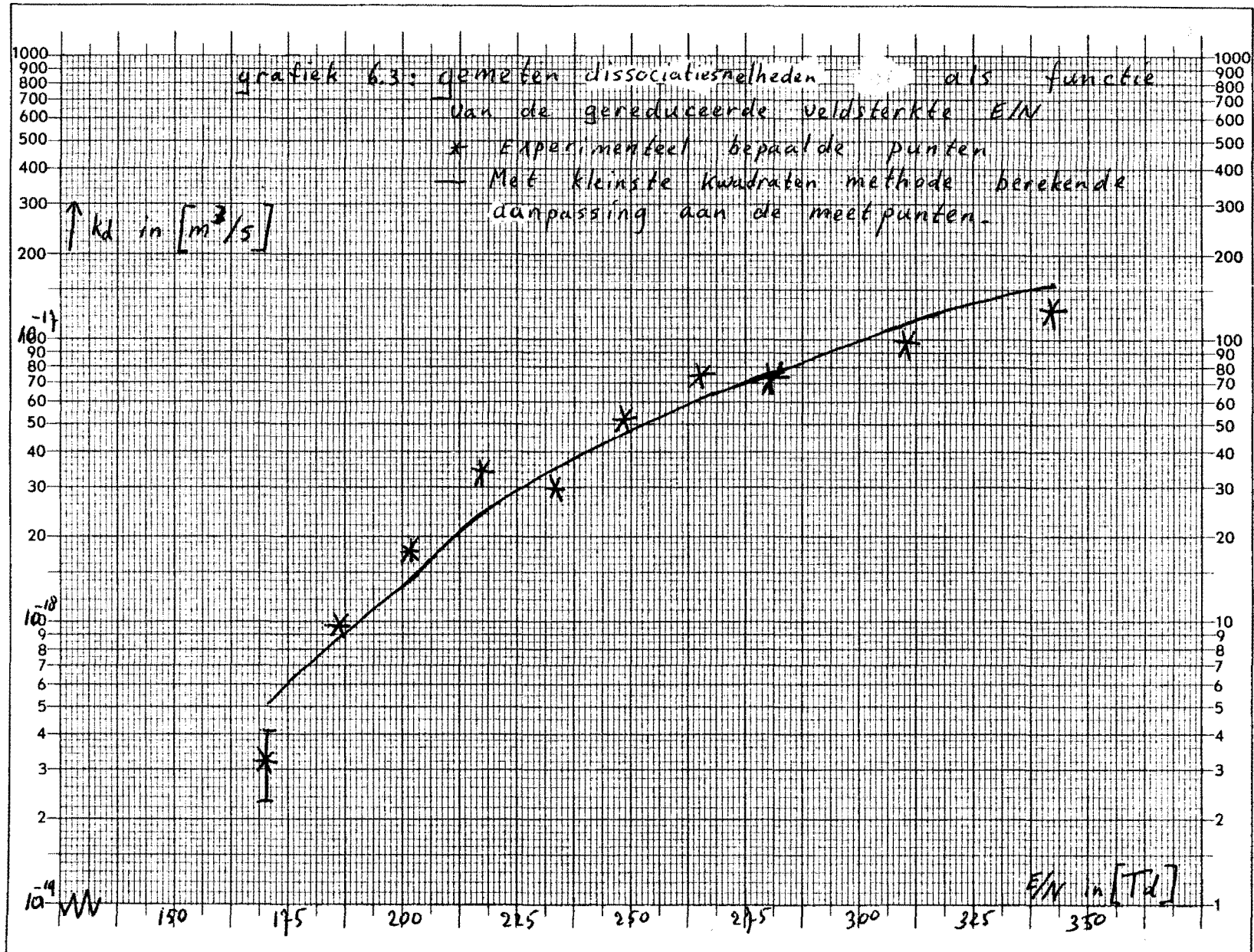
Het blijkt dat de volgens Wannier bepaalde waarde van \hat{T} dan (2.2 ± 0.2) keer zo groot is als de uit ons experiment bepaalde.

grafiek 6.1: Bijdrage van de A_2^+ ionen tot de ontladingsstroom bij 133 Pa en $E/N = 186$ Td.
 * Experimenteel bepaalde punten
 — Met behulp van kleinste kwadratenaanpassing berekende kromme



grafiek 6.2: Bijdrage van de A_2^+ ionen tot de ontladingsstroom bij 133 Pa en $E/N = 264$ Td.
 * Experimenteel bepaalde punten
 — Met behulp van kleinste kwadratenaanpassing berekende kromme





7. LITERATUURLIJST

1. M. Grössl, H. Helm, M. Langenwalter and T.D. Märk
Stationary Afterglow Study of the single charged
atomic ions in pure Ar and Kr.
XIV International conference on phenomena in ionised gases
juli 1979 blz C7-51
2. A.K. Bhattacharya
Mass spectrometric study of Argon afterglow plasmas
Journal of applied physics Vol.41,no 4 (maart '70)
3. Earl W. McDaniel; Edward A. Mason
The mobility and diffusion of ions in gases
John Wiley and sons GNM73MAC bsn
4. P.M. Dehmer and J.L. Dehmer
Photoelectron spectra of Ar₂ and Kr₂ and dissociation ener-
gies of the rare-gas dimer ions
Journal of chemical physics Vol 69,no 1,p 125-133(juli '78)
5. G.Y. NG, D.J. Trever, B.H. Mahan, Y.T. Lee
Photoionisation studies of the Kr₂ and Ar₂ van der Waals
molecules
Journal of chemical physics,Vol 66, no. 2, p. 446-449
6. L.B. Loeb
Recent advances in basic procedures of gaseous electronics
University of California, 1973 GPH73LOE bsn
7. Rainer Johnsen, Aikwo Chen and Manfred A. Biondi
Three-body association reactions of He⁺,Ne⁺ and Ar⁺ ions
in their parent gases from 78 to 300 K
Journal of chemical physics, Vol.73, no.4, p.1717-1720,
(aug 1980)
8. Norman Davidson
Statistical Mechanics
McGraw-Hill book company, inc. 1962; GBS62DAV bsn
9. Smirnov B.M.
The rate constant for the conversion of atomic ions to
molecular ions in the parent gases
International conference on phenomena in ionised gases 1977
p.81-82

10. Earl C. Beaty
 Mobilities of positive ions in argon
 V International conference on phenomena in ionised gases, p. 183
11. Wei-cheng F. Liu and D.C. Conway
 Ion-molecule reactions at 296, 195 and 77 K
 Journal of chemical physics, vol.62,no.8, p.3070-73,(april '75)
12. D. Smith and P.R. Cromey
 Conversion rates and ion mobilities in pure neon and argon
 afterglow plasmas
 J. Phys.B. 1968, ser.2, vol.1, p.638
13. C.B. Kretchmer and H.L. Petersen
 Use of Langmuir probes to study ion-electron recombination
 Journal of applied physics, Vol.34, no.11,p.3209-3217
14. J.C. Cronin and M.C. Sexton
 Ion conversion in an argon afterglow
 Journal physics D, 1968,ser.2,vol.1,p.889
15. J.D.C. Jones, D.G. Lister, D.P. Wareing and N.D. Twiddy
 The temperature dependence of the threebody reaction rate
 coeff. for some rare-gas atomic ion-atom reactions in the
 range of 100 - 300 K
 Journal of Physics B; Molecular physics 13 (1980),p.3247-55
16. M. Grössl, M. Langenwalter, H. Helm and T.D. Märk
 Molecular ion formation in decaying plasmas produced in
 pure argon and krypton
 Journal of chemical physics 74(3), feb 1981, p.1728-35
17. R.N. Varney, H. Helm, E. Alge, H. Storiß and W. Lindinger
 Transverse diffusion of Ar^+ and Ar_2^+ in Ar at 298 K
 Journal of physics B, At. Mol. Phys. 14(1981) p.1695-1705
18. J.P. Gaur and L.M. Chanin
 Rate coefficient for $\text{X}^+ + 2\text{X} \rightarrow \text{X}_2^+ + \text{X}$ in neon and argon
 Physical Review, Vol. 182, no.1, (p.167-174)
19. R.S. Mulliken
 Diatomic rare gas molecules
 Journal of chemical physics Vol 52, no 10(mei '70)p.5173
20. John A. Hornbeck
 Drift velocities of molecular and atomic ions in helium,
 neon en argon
 Physical Review, Vol. 84,no. 4,p.615-620 (1951)

21. R. Johnsen and Manfred A. Biondi
Measurements of the $O^+ + N_2$ and $O^+ + O_2$ reaction rates from
300 K to 2 eV
Journal of chemical physics, Vol 59, no.7, p. 3504
22. Lorne M. Chanin and Manfred A. Biondi
Temperature dependence of ion mobilities in helium, neon
and argon
Physical Review, Vol.106, no.3, p.473
23. H. Helm and M.F. Elford
Mobilities and reactions of diatomic rare-gas ions in their
parent gases helium, neon, argon en krypton
Journal of physics B:Atom. Molec. Phys., Vol.11, no.22, p.3939
24. Robert S. Mulliken
Potential curves of diatomic rare-gas molecules and their
ions, with particular reference to Xe_2^*
Journal of chemical physics, Vol.52, no.10, p.5170(1970)
25. Rainer Johnsen, Aikwo Chen, and Manfred A. Biondi
Dissociative charge transfer of He^+ ions with H_2 and D_2
molecules from 78 to 330 K. J. Chem. Phys. 72., p.3085(1980)
26. Wei-cheng Liu and D.C. Conway
Ion-molecule reaction rates in Ar at 296 K
Journal of chemical physics, Vol.60, no.3, p.784, (1974)
27. Hanspeter Helm and Robert N. Varney
On the conversion of atomic rare gas ions $X^+(^2P_{1/2})$ into
rare-gas dimer ions
Journal of chemical physics, Vol. 68, no.11, p.5301(1978)
28. Williard R. Wadt
The electronic states of Ar_2^+ , Kr_2^+ , Xe_2^+ .
I. Potential curves with and without spin-orbit coupling
Journal of chemical physics Vol.68, no.2, (1978)
29. J.W.H. Dielis
Investigations of Townsend discharges in neon by mass
spectrometrie.
Proefschrift THE 1979
30. M.S. Munson, J.L. Franklin, and F.H. Field
J. Phys. Chem. 67, 1542 (1963)
31. D.C. Lorents, R.E. Olson, and G.M. Conklin
Rainbow scattering for $Ar^+ + Ar$ and $Xe^+ + Xe$.
Chem. Phys. Lett. 20, 589 (1973)

32. H.V. Mittmann and H.P. Weise

Scattering at ions

V Elastic Scattering of the symmetric rare gas ion- rare
gas atom systems

Z. Naturforsch. Teil A 29, 400 (1974)

33. T. Arikawa

Mass. spectrosc. 22, 173 (1974)

SYMBOLENLIJST

symbool	omschrijving	eenheid
A	argon atoom	-
A ⁺	argon atomair ion	-
A ⁺ (² P _{1/2})	argon atomair ion in de ² P _{1/2} toestand	-
A ⁺ (² P _{3/2})	argon atomair ion in de ² P _{3/2} toestand	-
A ₂ ⁺	argon moleculair ion	-
A ₂ ⁺ (I _{1/2} u)	argon moleculair ion in de I _{1/2} u toestand	-
A ₂ ⁺ (II _{1/2} u)	argon moleculair ion in de II _{1/2} u toestand	-
α	primaire ionisatiecoëfficiënt	m ⁻¹
α ₁	directe ionisatiecoëfficiënt	m ⁻¹
α ₂	indirecte ionisatiecoëfficiënt	m ⁻¹
B	reciproke vrije weglengte voor conversie	m ⁻¹
B	rotatiegolfgetal	cm ⁻¹
B(1/2)	reciproke vrije weglengte voor conversie van A ⁺ (² P _{1/2})	m ⁻¹
B(3/2)	reciproke vrije weglengte voor conversie van A ⁺ (² P _{3/2})	m ⁻¹
d	electrodeafstand	m
d ₀	afstand tot de kathode waarbinnen geen ionisatie of excitatie optreedt	m
D*	Dissociatieënergie	J
D	Dissociatieënergie	eV
e ⁻ , e	electron, elementaire lading	C
E	electrische veldsterkte	V m ⁻¹
E/N	gereduceerde veldsterkte	Td
j ⁻	electronenflux naar de anode	m ⁻² s ⁻¹
j ⁺	A ⁺ ionenflux naar de kathode	m ⁻² s ⁻¹
j ₂ ⁺	A ₂ ⁺ ionenflux naar de kathode	m ⁻² s ⁻¹
j _{buis}	gemeten ontladingsstroom	A
k	constante van Boltzmann	J K ⁻¹
k _d	reactiesnelheid voor dissociatie	m ³ s ⁻¹
k _c	reactiesnelheid voor conversie	m ⁶ s ⁻¹

k_c^a	conversiesnelheid voor $A^+(^2P_{3/2})$	$m^6 s^{-1}$
k_c^b	conversiesnelheid voor $A^+(^2P_{1/2})$	$m^6 s^{-1}$
K	beweeglijkheid	$cm^2 V^{-1} s^{-1}$
λ	vrije weglengte	m
m	massa van het botsende ion	kg
m^+	massa van het A^+ ion	kg
m_2^+	massa van het A_2^+ ion	kg
M	massa van het neutrale A atoom	kg
n^-	electronendichtheid	m^{-3}
n^+	A^+ ionendichtheid	m^{-3}
n_2^+	A_2^+ ionendichtheid	m^{-3}
N	deeltjesdichtheid	m^{-3}
p	gasdruk	Pa
p_0	druk bij 273 K	Pa
r	straal van de electrodes	m
S, S^*	schaalfactoren	-
τ	levensduur van een atoom of ion	s
T	gastemperatuur	K
T_{eff}	effectieve temperatuur van een ion	K
\hat{T}	effectieve temperatuur van een ion	eV
v	snelheid	$m s^{-1}$
v_d	driftsnelheid	$m s^{-1}$
v^-	electronendriftsnelheid	$m s^{-1}$
v^+	driftsnelheid van A^+ ionen	$m s^{-1}$
v_2^+	driftsnelheid van A_2^+ ionen	$m s^{-1}$
V	spanning tussen de electrodes	V
$\Upsilon(A^+)$	aantal per tijdseenheid door het channeltron gedetecteerde A^+ ionen	s^{-1}
$\Upsilon(A_2^+)$	aantal per tijdseenheid door het channeltron gedetecteerde A_2^+ ionen	s^{-1}
x	plaatscoördinaat	m
ω	vibratiegolffgetal	cm^{-1}