

# Massenbestimmung ionisierter Agglomerate in kondensierten Molekularstrahlen nach einer elektrischen Gegenfeldmethode

JENS BAUCHERT \* und OTTO-FRIEDRICH HENKES \*\*

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule

(Z. Naturforsch. 20 a, 1135—1142 [1965]; eingegangen am 5. Juni 1965)

The size-distribution of the clusters in "condensed" supersonic molecular beams of CO<sub>2</sub> is investigated for different nozzles and source pressures by measuring the spectrum of cluster-ions produced by electron impact. The spectrum is obtained by discriminating against the initial kinetic energy of the cluster-ions with an electrical retarding field. This energy depends on the number of molecules per cluster,  $N$ , and on the flow velocity of the molecular beam. For room-temperature CO<sub>2</sub>-beams and for  $N=1000$  it amounts to about 95 eV.

The mean specific size of the cluster-ions,  $\bar{N}/Z$  ( $Z=\text{charge of the cluster ion}$ ), increases markedly with source pressure  $p_0$ , e. g. doubling  $p_0$  increases  $\bar{N}/Z$  by a factor of more than 8 and 14 with nozzle diameters of  $a=0.81 \text{ mm}$  or  $0.05 \text{ mm}$  resp. The source pressure necessary to obtain a given value of  $\bar{N}/Z$  varies inversely with the nozzle diameter  $a$ , e. g.  $p_0=5000 \text{ Torr}$  and  $a=0.81 \text{ mm}$  or  $p_0=25\,000 \text{ Torr}$  and  $a=0.05 \text{ mm}$  for  $\bar{N}/Z=2000$ . For equal Knudsen numbers based on source pressure and nozzle diameter the condensation is more pronounced for the smaller nozzles. These results could be explained by the influence of  $p_0$  and  $a$  on the different kinetic processes which are the elementary steps in the condensation process.

Bei der Untersuchung intensiver Überschall-Molekularstrahlen fanden 1956 BECKER, BIER und HENKES<sup>1</sup>, daß sich unter geeigneten Ausgangsbedingungen sogenannte „kondensierte“ Molekularstrahlen gewinnen lassen, die aus größeren, durch VAN DER WAALS-Kräfte gebundenen Atom- bzw. Molekülagglomeraten bestehen. Eine solche Kondensation ist möglich, wenn bei der Expansion des Strahlgases ein übersättigter Zustand erreicht wird.

Von HENKES wurde gezeigt<sup>2, 3</sup>, daß sich diese im Überschall-Molekularstrahl auftretenden Agglomerate durch Elektronenbeschluß ionisieren und anschließend elektrisch beschleunigen lassen. So erzeugte Strahlen aus hochenergetischen Atom- bzw. Molekülagglomeraten sind z. B. für Kernfusionsexperimente von Interesse<sup>4</sup>.

Von HENKES und anderen wurde die spezifische Ladung  $M/Z$  der elektrisch beschleunigten Agglomerat-Ionen durch Ablenkung in einem Magnetfeld untersucht<sup>3, 5, 6</sup>. Diese massenspektrometrische Methode stößt bei hohen  $M/Z$ -Werten auf folgende Schwierigkeiten: Damit ein genügendes Auflösungsvermögen erreicht werden kann, soll das Produkt

aus Ladung der Ionen und Beschleunigungsspannung groß im Vergleich zu der Anfangsenergie der Ionen sein, die sich aus der Masse und der Geschwindigkeit der Strahlteilchen im Überschall-Molekularstrahl errechnet. Für bei Zimmertemperatur erzeugte kondensierte CO<sub>2</sub>-Strahlen liegt diese Strömungsenergie  $E_N$  eines Agglomerates  $A_N$  aus  $N=1000$  Molekülen bei  $E_N=95 \text{ eV}$ . Selbst ohne jede Nachbeschleunigung beträgt der Bahnradius dieses einfach geladenen Agglomerates in einem Magnetfeld von 10 kG schon 30 cm. Bei Anwendung einer für das Auflösungsvermögen hinreichenden Beschleunigungsspannung würden sich also bei hohen  $N$ -Werten nicht zu realisierende Forderungen für das Magnetfeld ergeben.

Das in dieser Arbeit eingeführte Meßverfahren nutzt nun gerade die hohe Strömungsenergie der Ionen, die beim Massenspektrometer stört, zur Massenbestimmung aus, indem in einer elektrischen Gegenfeldanordnung die zur Abbremsung der Agglomerat-Ionen erforderliche Spannung gemessen wird. Hieraus läßt sich das Verhältnis der Molekülzahl  $N$  zur Ladungszahl  $Z$  der Agglomerat-Ionen bestim-

\* Jetzige Anschrift: cand. phys. JENS BAUCHERT, Lehrstuhl für Theoretische Mechanik, Technische Hochschule Karlsruhe.

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

<sup>1</sup> E. W. BECKER, K. BIER u. W. HENKES, Z. Phys. 146, 333 [1956].

<sup>2</sup> W. HENKES, Z. Naturforsch. 16 a, 842 [1961].

<sup>3</sup> W. HENKES, Z. Naturforsch. 17 a, 786 [1962].

<sup>4</sup> W. HENKES, Phys. Letters 12, 322 [1964].

<sup>5</sup> R. E. LECKENBY, E. J. ROBBINS u. P. TREVALLION, Proc. Roy. Soc., London A 280, 409 [1964].

<sup>6</sup> F. T. GREENE u. T. A. MILNE, J. Chem. Phys. 39, 3150 [1963].



men. Als Anwendung dieses Verfahrens wird für kondensierte  $\text{CO}_2$ -Strahlen der Einfluß des Durchmessers  $a$  der zur Strahlerzeugung benutzten Düse und der Einfluß des Einlaßdruckes  $p_0$  auf die  $N/Z$ -Verteilung untersucht.

## Apparatur und Durchführung der Versuche

### a) Molekularstrahlapparatur

Die für die Versuche benutzte Molekularstrahlapparatur ist bereits früher beschrieben worden<sup>7, 8</sup>. Sie dient vorzugsweise zur Untersuchung *gepulster* Molekularstrahlen, die durch ein magnetisch betätigtes Schnellschlußventil erzeugt werden, das sich unmittelbar vor der zur Strahlerzeugung benutzten Düse befindet.

Für die vorliegende Arbeit wurde das Volumen der ersten Druckstufe, d. i. des Raumes, in den das Strahlgas zunächst expandiert und dessen Größe die zeitliche Zunahme des Druckes  $p_1$  bestimmt, um einen Faktor 6 auf ca.  $3000 \text{ cm}^3$  vergrößert<sup>9</sup>. Dies hat zur Folge, daß selbst bei dem größten eingestellten Abstand zwischen der Düse und dem Abschäler (1. Strahlblende) von  $d = 20 \text{ mm}$  die durch den MACHSchen Verdichtungsstoß bewirkte Störung des Molekularstrahles<sup>10</sup> erst nach einer Impulsdauer von 8 ms einsetzte. Die Messungen dieser Arbeit wurden stets nach einer Impulsdauer von 1–2 ms im quasistationären Teil des Molekularstrahlimpulses durchgeführt.

Die in dieser Arbeit benutzte Unterbrecherscheibe US<sup>11</sup> hatte an ihrem Rand zur impulsweisen Freigabe des Molekularstrahles je zwei schmale (0,5 mm) und zwei breite (75 mm) Schlitze, die wahlweise für Geschwindigkeitsmessungen nach dem Laufzeitverfahren<sup>12, 13</sup> (enge Slitze) oder für Messungen des zeitlichen Verlaufes der Molekularstrahlintensität (breite Slitze) benutzt wurden.

Der Mündungsdurchmesser der runden, konvergenten Düsen wurde zwischen 0,05 und 0,81 mm variiert. Der Abschäler hatte einen Öffnungsdurchmesser von 0,77 mm.

<sup>7</sup> O. F. HAGENA u. W. HENKES, Z. Naturforschg. **15a**, 851 [1960].

<sup>8</sup> O. F. HAGENA, Z. Angew. Phys. **16**, 183 [1963].

<sup>9</sup> Um im *stationären* Betrieb den gleichen Gegendruck  $p_1$  aufrechtzuerhalten, der nach einer Impulsdauer von 1 ms vorliegt, wäre eine Pumpe mit einer Sauggeschwindigkeit von  $3000 \text{ l/s}$  erforderlich.

<sup>10</sup> K. BIER u. O. F. HAGENA, Z. Angew. Phys. **14**, 658 [1962].

### b) Ionisationsdetektor

Die Erzeugung und Energiebestimmung der Ionen nach der Gegenfeldmethode erfolgte in einem Ionisationsdetektor ID, der für Laufzeitanalysen kondensierter Molekularstrahlen entwickelt war. Abb. 1 zeigt in zwei schematischen Schnitten seinen Aufbau. Im Vergleich zur früher benutzten Anordnung<sup>7</sup> weist der Detektor je eine zusätzliche Elektrode im Strahlengang der Elektronen und der Ionen auf, ferner ist der Molekularstrahl schlitzförmig auf einen Querschnitt von  $2 \times 6 \text{ mm}^2$  ausgebündelt<sup>14</sup>.

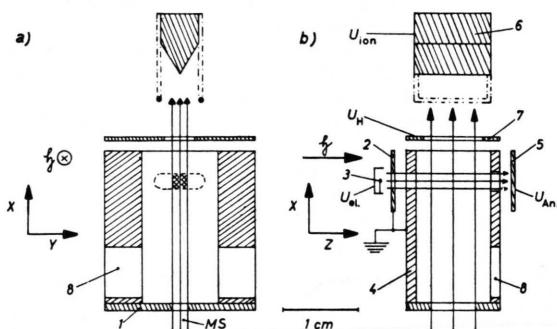


Abb. 1. Schnittzeichnung des Ionisationsdetektors ID, schematisch. Es bedeuten: 1=Eintrittsblende für den Molekularstrahl MS, 2=Steuerelektrode, 3=Glühkathode mit Abschirmblech, 4=Ionisierungskästchen, 5=Anode, 6=Ionenauffänger, 7=Hilfselkrode für Gegenfeldmessungen, 8=Abpumploch. Falls nichts anderes vermerkt, lagen die Elektroden auf folgenden Spannungen gegenüber dem Ionisierungskästchen 4:  $U_{el} = -150 \text{ V}$ ,  $U_{An} = +50 \text{ V}$ ,  $U_{ion} = -200 \text{ V}$ .  $U_H$  wurde zwischen  $-400$  und  $+400 \text{ V}$  variiert.

Die Steuerelektrode 2 war stets leitend mit dem Ionisierungskästchen 4 verbunden und diente nur zur Verminderung des Kathodendurchgriffes in die eigentliche Ionisierungszone. Der Schlitz in der Steuerelektrode 2 und der Eintrittsschlitz in das Ionisierungskästchen waren  $2 \times 7 \text{ mm}^2$  groß, der Austrittsschlitz  $2,5 \times 8 \text{ mm}^2$ . Der durch ein Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  von ca. 500 G geführte Elektronenstrahl gelangte praktisch vollständig auf die Anode 5. Als Glühkathode 3 diente ein 6 mm langer Wolframdraht von  $0,1 \text{ mm } \varnothing$ , die Emission wurde elektronisch konstant gehalten.

Der Ionenauffänger 6, auf negativer Spannung, ist keilförmig mit zwei seitlich vorgezogenen Stegen ausgebildet und befindet sich möglichst weit weg von der Ionisierungszone, um dadurch den Anteil der an ihm

<sup>11</sup> Vgl. Abb. 1 der unter<sup>8</sup> zitierten Arbeit.

<sup>12</sup> E. W. BECKER u. W. HENKELS, Z. Phys. **146**, 320 [1956].

<sup>13</sup> O. F. HAGENA u. P. G. SCHÜLLER, Z. Angew. Phys. **17**, 542 [1964].

<sup>14</sup> Bei gleichem Auflösungsvermögen für Laufzeitanalysen liefert der schlitzförmige Strahl ein im Verhältnis Schlitzlänge zu Schlitzbreite größeres Signal als ein Strahl mit rundem Querschnitt.

in das Ionisierungskästchen zurück gestreuten Strahlteilchen möglichst klein zu halten. Die Hilfselektrode 7 dient bei negativer Spannung  $U_H$  dazu, die Ionen aus der Ionisierungszone abzusaugen und zum Auffänger 6 hin zu beschleunigen. Bei positiver Spannung  $U_H$  erzeugt sie dagegen zusammen mit der negativen Spannung  $U_{ion}$  einen Potentialberg, über den hinweg nur Ionen mit einer bestimmten, von  $U_H$  abhängigen Mindestenergie zum Auffänger 6 gelangen können. Durch Messung des Ionenstromes am Auffänger in Abhängigkeit von  $U_H$  lassen sich daher Aussagen über die kinetische Energie  $E_N$  und damit über die  $N/Z$ -Verteilung der Agglomerat-Ionen gewinnen.

### c) Potentialverteilung im Detektor

Zur Auswertung der oben skizzierten Gegenspannungsmessungen muß man die durch die Geometrie und die Spannungen  $U_H$  und  $U_{ion}$  festgelegte Feldverteilung im Detektor kennen. Entsprechende Messungen wurden im elektrolytischen Trog durchgeführt. Als notwendige Vereinfachung wurde dabei eine zweidimensionale Elektrodenanordnung benutzt, die in ihren Größenverhältnissen dem  $x$ - $y$ -Schnitt der Abb. 1 entspricht, aber in  $z$ -Richtung als unendlich ausgedehnt angenommen wurde. Abb. 2 zeigt gemessene Äquipotentiallinien für die symmetrischen Spannungsverhältnisse

$$U_H = -U_{ion} = +200 \text{ V.}$$

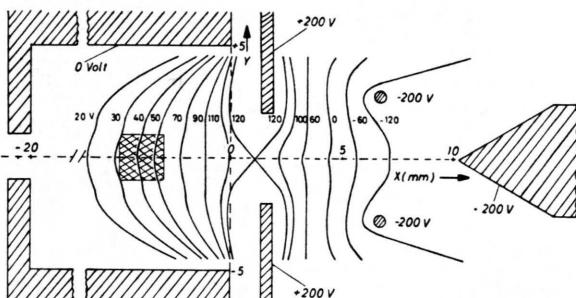


Abb. 2. Äquipotentiallinien in einer dem  $x$ - $y$ -Schnitt durch den Detektor (vgl. Abb. 1) entsprechenden zweidimensionalen Anordnung, gemessen für  $-U_{ion} = U_H = +200 \text{ V}$ . Der doppelt schraffierte Bereich ist die größtmögliche Ausdehnung des Bereiches, in dem Molekularstrahlteilchen ionisiert werden. Seine Ausdehnung in  $x$ -Richtung dürfte entsprechend der kleineren Breite des Elektronenstrahles in Wirklichkeit merklich kleiner sein.

<sup>15</sup> In dem bei den verschiedenen großen Düsen erfaßten Bereich des Einlaßdruckes stieg die Geschwindigkeit, ermittelt aus Laufzeitmessungen, von ca. 620 auf ca. 670 m/s an. Im Rahmen der übrigen Näherungen ist es erlaubt, diese Variation unberücksichtigt zu lassen und mit dem Mittelwert von 645 m/s zu rechnen. Ebenso bleibt die nur geringe Geschwindigkeitsinhomogenität der Agglomerate (vgl. Abb. 4 a) unberücksichtigt.

Man erkennt, daß die Größe des Potentialwalles, den die Agglomerat-Ionen überwinden müssen, auf der  $x$ -Achse am kleinsten ist. Bezeichnet man als Gegenspannung  $U_G$  die Differenz zwischen Sattelpunktpotential und Entstehungspotential der Ionen, dann gilt für die kinetische Energie  $E_N$  eines  $Z$ -fach geladenen Agglomerates, das den Ionenauffänger erreicht, folgende Ungleichung:

$$E_N \geq Z e U_G \quad (e = \text{Elementarladung}). \quad (1)$$

Unter Vernachlässigung des bei der Ionisierung etwa auf das Ion übertragenen Impulses ist  $E_N$  durch die Masse, die das  $N$ -fache der Molekülmasse ist, und die Geschwindigkeit des Strahlteilchens bestimmt. Für CO<sub>2</sub> erhält man mit der Strömungsgeschwindigkeit von 645 m/s<sup>15</sup> aus (1) folgende Beziehung für den Mindestwert  $N/Z$  der zum Auffänger gelangten Ionen:

$$N/Z \geq U_G / 0,095 \text{ V.} \quad (2)$$

Durch Messung des Potentialverlaufes auf der  $x$ -Achse wurde  $U_G$  für verschiedene Werte von  $U_H$  bestimmt, wobei als Entstehungsort der Ionen die Mitte der Ionisierungszone ( $x = 4 \text{ mm}$ ) gewählt wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 3 graphisch dargestellt. Danach ist erst bei einer Hilfsspannung  $U_H = 20 \text{ V}$  der Durchgriff des negativen Auffängers soweit kompensiert, daß sich bei weiterer Erhöhung von  $U_H$  eine Gegenspannung  $U_G$  ausbilden kann. Auf der rechten Ordinatenskala sind die zu  $U_G$  nach (2) berechneten Mindestwerte von  $N/Z$  eingetragen<sup>16</sup>.

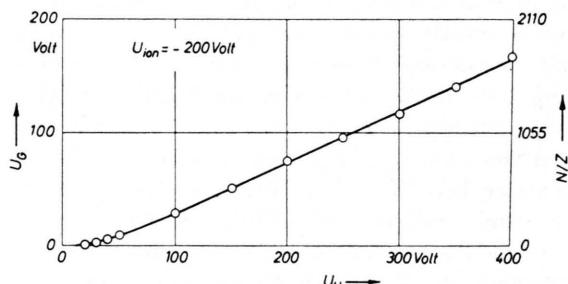


Abb. 3. Die Gegenspannung  $U_G$  als Funktion der Hilfselektrodenspannung  $U_H$ . Rechts sind die zu  $U_G$  über Gl. (2) gehörigen Werte von  $N/Z$  eingetragen.

<sup>16</sup> Bei Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung der Elektroden in  $z$ -Richtung sollte sich die wirksame Gegenspannung vergrößern und daher  $U_G$  seine Bedeutung als untere Grenze beibehalten. Der Effekt dürfte aber nicht sehr bedeutsam sein, weil die  $z$ -Ausdehnung des Molekularstrahles um 2 mm kürzer ist als die des Schlitzes in der Hilfselektrode, vgl. Abb. 1 b.

d) Durchführung der Versuche

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß bei vorgegebenen Werten von Einlaßdruck  $p_0$  und Düsendurchmesser  $a$  der zum Auffänger gelangende Ionenstrom bei verschiedenen Hilfselektrodenspannungen gemessen und so – unter Benutzung des in Abb. 3 dargestellten Zusammenhangs zwischen  $U_H$  und  $U_G$  – die Abnahme des Ionenstromes mit zunehmender Gegenspannung  $U_G$  ermittelt wurde. Bei den Messungen wurden die durch das Schnellschlußventil erzeugten Molekularstrahlimpulse zusätzlich durch die Unterbrecherscheibe in kürzere Impulse zerlegt.

Für die Auswertung der Gegenspannungskurven mußte sichergestellt sein, daß das Ionenstromsignal durch in die Ionisierungszone zurückgestreute Strahlteilchen nicht beeinflußt war. Abb. 4 zeigt hierzu zwei unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommene Oszillogramme des Ionenstromes  $I$ , und zwar unter Benutzung des engen Schlitzes die Laufzeitverteilung (Abb. 4 a) und unter Benutzung des weiten Schlitzes den zeitlichen Verlauf von  $I$  nach der plötzlichen Freigabe des Molekularstrahles durch die Unterbrecherscheibe (Abb. 4 b). Die Hilfsspannung  $U_H$  war bei diesen Aufnahmen negativ, d. h. es lag noch kein Gegenfeld vor, alle Ionen gelangen zum Auffänger.

Der in Abb. 4 a ganz rechts zu erkennende kleine Impuls röhrt von den am Auffänger reflektierten Strahlteilchen her, er ist wegen des relativ großen Laufweges zwischen Auffänger und Ionisierungszone deutlich vom primären Laufzeitimpuls getrennt und stört dessen Auswertung wegen seiner geringen Amplitude nicht. Anders dagegen in Abb. 4 b. Hier entspricht dem primären Strahlsignal der steile Anstieg von  $I$  auf die Amplitude  $I_0$ , das nachfolgende langsame Erreichen eines Gleichgewichtswertes läßt sich damit erklären, daß sich die reflektierten Teilchen im Ionisierungskästchen akkumulieren, bis schließlich ihr Anteil am Gesamtsignal unter den vorliegenden Bedingungen ca. 33% erreicht hat.

Abb. 5 zeigt die aus Oszillogrammen entsprechend Abb. 4 entnommenen Signalamplituden  $I_L$ ,  $I_0$  und  $I_{0,5}$  als Funktion der Hilfselektrodenspannung  $U_H$ . Die Pfeile kennzeichnen jeweils den Punkt, bei dem  $I_L$  und  $I_0$  wegen der zunehmenden Gegenspannung nur noch halb so groß sind als bei fehlender Gegenspannung.  $I_L$  und  $I_0$  zeigen praktisch den gleichen Verlauf: Bei  $U_H \leq 0$ , d. h. ohne Gegen-

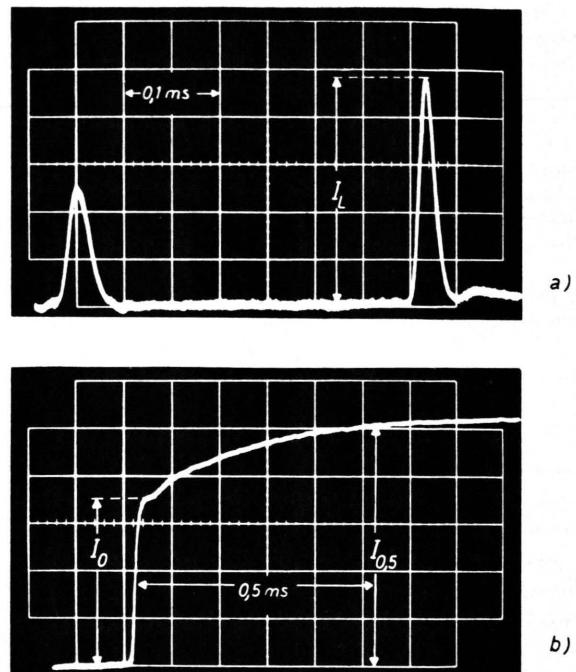


Abb. 4. Oszillogramme des Ionenstromes, und zwar a) die Laufzeitverteilung (links der Photoimpuls zur Bestimmung des Zeitnullpunktes) und b) der zeitliche Verlauf nach Freigabe des Molekularstrahles durch die Unterbrecherscheibe. In die Oszillogramme sind die bei der weiteren Auswertung benutzten Signalamplituden  $I_L$ ,  $I_0$  und  $I_{0,5}$  eingetragen. Die Höhe eines Rasterfeldes entspricht einem Ionenstrom von 1,4 nA (Abb. 4 a) bzw. 3,5 nA (Abb. 4 b).

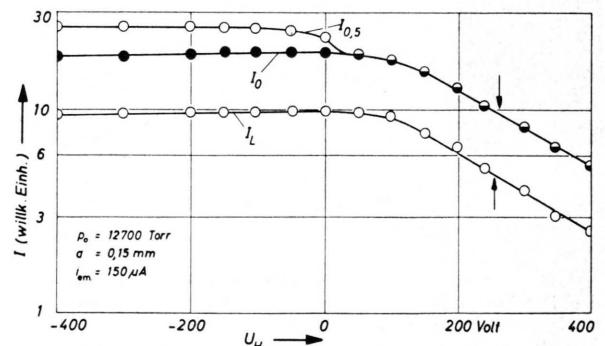


Abb. 5. Die Änderung der aus den Oszillogrammen entnommenen Ionenstromsignale  $I_L$ ,  $I_0$  und  $I_{0,5}$  mit der Hilfsspannung  $U_H$ . Die Pfeile kennzeichnen den Wert von  $U_H$ , bei dem  $I_L$  bzw.  $I_0$  auf die Hälfte ihres Wertes abgesunken sind.  $U_{el} = -300$  V.

feld, sind sie praktisch konstant (Sättigungsstrom) und mit zunehmender Spannung  $U_H$  nehmen sie ab, weil immer weniger Ionen die durch (1) bzw. (2) geforderte Mindestenergie  $E_N$  bzw. Mindestgröße  $N/Z$  besitzen, um den Potentialwall vor dem Auf-

fänger zu überwinden. Der von den reflektierten Teilchen herrührende Ionenstrom  $I_{0,5} - I_0$  verschwindet für  $U_H > 0$ , weil diese Ionen nicht gegen ein Gegenfeld anlaufen können.

Aus Abb. 5 ist nachträglich die Notwendigkeit ersichtlich, die Messungen unter Benutzung der Unterbrecherscheibe durchzuführen: Messungen der Amplitude des unmodulierten Molekularstrahles führen zu einem Verlauf entsprechend  $I_{0,5}$ , aus dem allein nicht geschlossen werden kann, ob die bei  $U_H \approx 0$  gefundene Abnahme des Ionenstromes ganz oder teilweise darauf beruht, daß im Molekularstrahl selbst eine entsprechende Anzahl von Einzmolekülen bzw. sehr kleinen Agglomeraten vorhanden ist. Erst aus dem Verlauf von  $I_0$  bzw.  $I_L$  läßt sich diese Möglichkeit ausschließen.

Die bei den Versuchen eingestellten Abstände zwischen Düse und Abschäler betragen  $d = 10, 11, 16$  bzw.  $20$  mm für die Düsen mit  $a = 0,05, 0,15, 0,49$  bzw.  $0,81$  mm. Für  $a = 0,15$  mm und  $p_0 = 8250$  Torr wurden auch bei  $d = 4, 13$  und  $19$  mm Gegenspannungsmessungen durchgeführt. Innerhalb der Fehlergrenze konnte kein Einfluß von  $d$  auf die N/Z-Verteilung festgestellt werden. Auch die Absolutgröße des Ionenstromsignals, die ein Maß für die Intensität ist, änderte sich nur unwesentlich. Hieraus folgt, daß unter den gegebenen Bedingungen die Kondensation schon bei  $d \approx 4$  mm praktisch abgeschlossen ist und daß der Abschälvorgang, speziell der Wert von  $d$ , ohne Einfluß auf die Eigenschaften des Molekularstrahles ist. Dies gilt nur für die hier untersuchten stark kondensierten Strahlen.

Entsprechend der unterschiedlichen Strahlintensität der mit verschiedenen großen Düsen erzeugten Molekularstrahlen lag der ionisierende Elektronenstrom  $i_{em}$  bei den Versuchen zwischen 50 und 400  $\mu\text{A}$ . Kontrollversuche bis zu  $i_{em} = 600 \mu\text{A}$  zeigten, daß die Gegenspannungsabhängigkeit in diesem Bereich unabhängig von der Größe des Elektronenstromes war. Raumladungseinflüsse<sup>17</sup> und Ionisationsprozesse, bei denen mehr als ein Elektron auf

<sup>17</sup> Wie genaue Messungen zeigten, gilt diese Aussage in dem Gebiet um  $U_H \approx 20$  V, wo nach Abb. 3  $U_G \rightarrow 0$  V und daher die Saug- bzw. Bremsfeldstärke in der Ionisierungszone verschwindet, nur mit gewissen Einschränkungen. Je nach der Größe von  $i_{em}$  kann sich dort ein Plasma aufbauen, das die Ionisierungs- und Extraktionsbedingungen für die Agglomerate offenbar verändert. Die Größe des wahren Ionenstromes (für  $i_{em} \rightarrow 0$ ) läßt sich in diesem singulären Gebiet durch Interpolation der bei größeren bzw. kleineren Spannungen  $U_H$  erhaltenen Werte ermitteln.

ein Agglomerat auftreffen, sind offenbar noch ohne Bedeutung.

### Ergebnis der Versuche und Diskussion

#### a) Versuchsergebnisse

In Abb. 6 ist für  $a = 0,49$  mm und Einlaßdrücke  $p_0$  zwischen 2370 und 6780 Torr die Abhängigkeit des Ionenstromsignals  $I_{0,5}$  von der Hilfselektrodenspannung  $U_H$  dargestellt. Die einzelnen Kurven entsprechen dem bei Abb. 5 diskutierten Verlauf: Bei  $U_H \approx 0$  bewirkt das Verschwinden des Anteils der

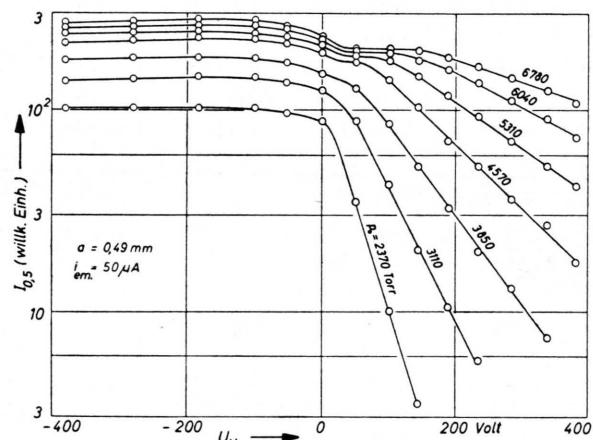


Abb. 6. Ionenstromsignal  $I_{0,5}$  als Funktion von  $U_H$  bei verschiedenen großen Einlaßdrücken  $p_0$ .

reflektierten Strahlteilchen eine erste Abnahme von  $I_{0,5}$ . Bei weiterer Steigerung, von  $U_H$ , d. h. mit zunehmender Gegenspannung  $U_G$  (vgl. Abb. 3), nimmt der Ionenstrom erneut ab, d. h. die Zahl der Ionen mit hinreichend großer Energie wird kleiner, wobei die Kurven in der halblogarithmischen Darstellung in Geraden übergehen. Mit steigendem Einlaßdruck  $p_0$  wird die Neigung dieser Geraden immer geringer, d. h. die mittlere Größe  $\bar{N}/Z$  der Agglomerat-Ionen nimmt zu. Entsprechende Versuchsreihen wurden mit den drei anderen Düsen durchgeführt.

Eine Analyse der Gegenspannungskurven zeigte, daß sie sich im untersuchten Bereich in folgender Form darstellen lassen:

$$I_0(U_G)/I_0(0) = F(U_G/U_{1/2}), \quad (3)$$

wobei  $F$  eine von  $p_0$  und  $a$  unabhängige Funktion ist und  $U_{1/2}$  über  $F(1) = 1/2$  als die Gegenspannung  $U_G$  definiert ist, bei der der Ionenstrom  $I_0$  auf die Hälfte abgesunken ist.

In Abb. 7 sind Meßwerte verschiedener Versuchsreihen in dieser reduzierten Form dargestellt. Die ausgezogene Kurve, die die Meßwerte relativ gut wiedergibt, ist der Verlauf von  $F$ , der sich bei Annahme folgender Verteilungsfunktion für die Agglomerat-Ionen errechnet:

$$f(N/Z) \propto (N/Z) \exp \{ - (N/Z) \alpha \}. \quad (4)$$

Ferner wurde angenommen, daß, wie in einer „idealnen“ Gegenfeldanordnung, alle und nur die Ionen nachgewiesen werden, deren Energie größer als die durch (1) festgelegte Grenze ist. Die weitere, auch im folgenden benutzte Annahme, daß im wesentlichen nur Ionen mit  $Z=1$  auftreten, ist im Einklang mit Messungen des Ionisierungsquerschnittes von  $\text{CO}_2$ -Agglomeraten<sup>18</sup>. Unabhängig von diesen Annahmen rechtfertigt Abb. 7 die durch (3) vorgenommene Charakterisierung der Gegenspan-

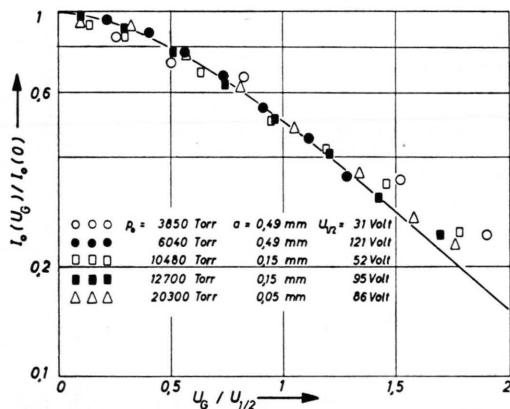


Abb. 7. Reduzierte Darstellung des Ionenstromsignals  $I_0$  als Funktion der Gegenspannung  $U_G$  für verschiedene Versuchsreihen. Die ausgezogene Kurve entspricht einer Verteilungsfunktion der Agglomerat-Ionen gemäß Gl. (4).

nungskurven durch nur *einen* Parameter, nämlich die Halbwertsspannung  $U_{1/2}$ . Der zu ihr gehörende Wert von  $N/Z$  entspricht, wieder unter Annahme einer idealen Gegenfeldanordnung und für  $Z=1$ , der mittleren Größe der Agglomerat-Ionen und beträgt nach (2)

$$\bar{N}/Z = U_{1/2}/0,095 \text{ V}. \quad (5)$$

Mit dem Parameter  $\alpha$  der Verteilungsfunktion (4) ist  $\bar{N}/Z$  verknüpft durch

$$\bar{N}/Z = 1,68 \cdot \alpha. \quad (6)$$

<sup>18</sup> O. F. HAGENA u. W. HENKES, Z. Naturforschg., erscheint demnächst.

Zur weiteren Auswertung der Versuchsergebnisse wurde aus den experimentell bestimmten Werten von  $U_{1/2}$  die dazu gehörende mittlere Größe der Agglomerat-Ionen  $\bar{N}/Z$  aus (5) berechnet. In Abb. 8 und 9 ist für die verschiedenen Düsen die Abhängigkeit der  $\bar{N}/Z$ -Werte vom Einlaßdruck  $p_0$  bzw. von der Ausgangs-KNUDSEN-Zahl  $K n_0 = \lambda_0/a$ , wobei  $\lambda_0$  die mittlere freie Weglänge beim Druck  $p_0$  ist, dargestellt. In dem bei den Versuchen erfaßten Bereich von  $\bar{N}/Z$  zwischen 50 und 2000 erhält man in der doppelt-logarithmischen Darstellung einen etwa geradlinigen Anstieg der mittleren Größe  $\bar{N}/Z$  mit zunehmendem Einlaßdruck bzw. abnehmender KNUDSEN-Zahl.

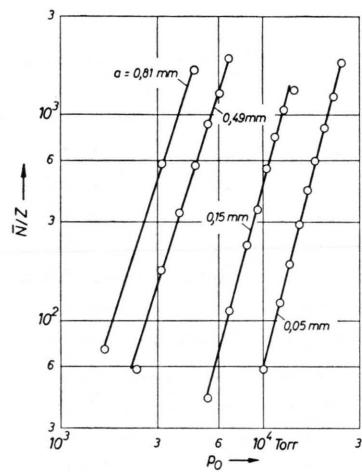


Abb. 8. Die aus der Halbwertsspannung  $U_{1/2}$  nach Gl. (5) berechnete mittlere Größe der Agglomerat-Ionen  $\bar{N}/Z$  als Funktion des Einlaßdruckes  $p_0$  für vier verschiedene große Düsen.

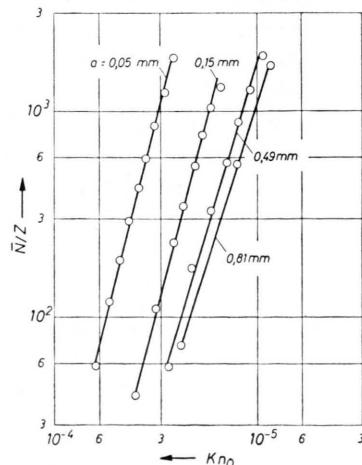


Abb. 9. Die mittlere Größe der Agglomerat-Ionen  $\bar{N}/Z$  als Funktion der Ausgangs-KNUDSEN-Zahl  $K n_0 = \lambda_0/a$ .

### b) Diskussion

Ebenso wie die bisherigen massenspektrometrischen Untersuchungen liefert die Gegenfeldmethode Aussagen über das Spektrum der Agglomerat-Ionen. GREENE und MILNE<sup>19</sup> haben hieraus für Argon und  $N/Z \leq 35$  die Verteilung der neutralen Agglomerate berechnet. Dabei ließen sie einen möglichen Zerfall der Agglomerate bei der Ionisation außer Acht und setzten die Ionisierungswahrscheinlichkeit eines Agglomerates  $A_N$  gleich dem  $N$ -fachen der Ionisierungswahrscheinlichkeit des Argon-Atoms. Bereits früher war aber von HENKES<sup>3</sup> gezeigt worden, daß entgegen diesen Annahmen das Spektrum der Ionen von der Energie der ionisierenden Elektronen,  $E_{el}$ , in dem Sinne abhängig ist, daß mit zunehmender Energie  $E_{el}$  relativ mehr kleinere Agglomerat-Ionen gebildet werden. Das gleiche Ergebnis zeigten entsprechende Gegenspannungsmessungen an relativ großen CO<sub>2</sub>-Agglomeraten, wie sie in Abb. 10 dargestellt sind: Für  $E_{el}=85$  eV ist  $I_0$  bei  $U_H=245$  V auf die Hälfte abgesunken, entsprechend einem  $\bar{N}/Z$  von 990, während für  $E_{el}=560$  eV die Halbwertsspannung einem  $\bar{N}/Z$  von nur 580

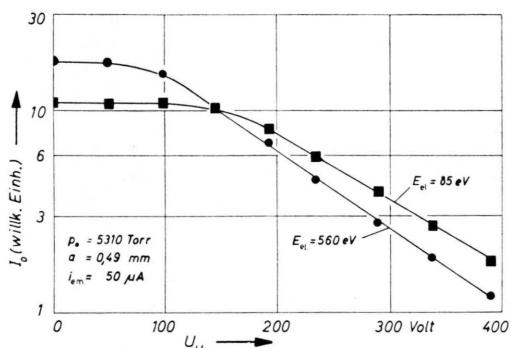


Abb. 10. Ionenstromsignal  $I_0$  als Funktion der Hilfsspannung  $U_H$  bei zwei verschiedenen großen Elektronenenergien  $E_{el}$ .

<sup>19</sup> F. T. GREENE u. T. A. MILNE, Mass Spectrometric Sampling of High Pressure-High Temperature Sources, vorgetragen auf der Mass Spectrometric Conference, Paris 1964; erscheint in Advances in Mass Spectrometry, Vol. III.

<sup>20</sup> Bei Vergrößerung von  $E_{el}$  von 85 auf 560 eV steigt bei  $U_H=0$  das Ionenstromsignal nach Abb. 10 um ca. 55% an. Im Gegensatz dazu findet man für nicht-kondensierte Strahlen im gleichen Energiebereich eine Abnahme des Ionisierungsquerschnittes. Die Energieabhängigkeit des effektiven Ionisierungsquerschnittes von kondensierten Molekularstrahlen wird in der folgenden Arbeit<sup>18</sup> untersucht.

<sup>21</sup> D. R. CLARK, On the Flow in the Nozzle of a Condensing Diatomic Vapour, CoA Report Aero 165, The College of Aeronautics, Cranfield, England.

entspricht<sup>20</sup>. Eine quantitative Umrechnung des Ionenspektrums auf das entsprechende Massenspektrum der neutralen Agglomerate ist solange nicht möglich, als die Vorgänge beim Stoß eines Elektrons mit einem Agglomerat nicht im einzelnen untersucht sind. Aus der  $N/Z$ -Verteilung lassen sich jedoch insofern Schlüsse auf die Verteilung der Agglomerate ziehen, als bei konstanten Ionisierungsbedingungen Änderungen im Ionenspektrum die Folge von gleichsinnigen Änderungen der Häufigkeitsverteilung der neutralen Agglomerate sein müssen. Ebenso sollten Strahlen mit verschiedenen Werten von  $a$  und  $p_0$ , aber gleicher Größe von  $N/Z$ , auch das gleiche Spektrum der neutralen Agglomerate haben.

Entsprechend diesen Überlegungen ist es möglich, an Hand der in Abb. 8 und 9 enthaltenen Ergebnisse zumindest qualitativ den Einfluß des Düsendurchmessers  $a$  und des Einlaßdruckes  $p_0$  auf die Kondensation in expandierenden Überschallströmungen zu diskutieren.

Bei  $p_0 = \text{const}$  ist nach Abb. 8  $\bar{N}/Z$  um so größer, d. h. die Kondensation ist um so ausgeprägter, je größer die Düse ist. Dies ist auch das erwartete Ergebnis. Denn kontinuumsmäßig betrachtet wird zwar der übersättigte Zustand unabhängig von  $a$  stets bei der gleichen Temperatur in der Strömung erreicht, aber für die Ausbildung der Kondensation ist es von Bedeutung, daß der Temperaturgradient mit kleiner werdendem Düsendurchmesser  $a$  zunimmt, die Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße eines Strahlteilchens in einem vorgegebenen Temperaturintervall also beim Übergang zu kleineren Düsen abnimmt<sup>21, 22</sup>. In ganz entsprechender Weise gilt für nicht-kondensierte Molekularstrahlen, daß das effektive Expansionsverhältnis und damit die erreichbare MACH-Zahl bei  $p_0 = \text{const}$  mit kleiner werdender Düse abnehmen<sup>13, 23</sup>.

<sup>22</sup> Eine Verkleinerung des Temperaturgradienten und damit eine stärkere Kondensation des Strahlgases läßt sich auch dadurch erreichen, daß man die freie Expansion hinter der konvergenten Düse durch eine teilweise geführte Expansion in einer Laval-Düse ersetzt. Die damit bei kondensierten Strahlen mögliche Intensitätssteigerung wurde in einer Arbeit von E. W. BECKER und R. KLINGELHÖFER (Z. Naturforsch. 19a, 813 [1964]) ausgenutzt. Orientierende Gegenspannungsmessungen mit unterschiedlich geformten Laval-Düsen zeigten, daß auch die mittlere Größe der Agglomerate unter sonst vergleichbaren Bedingungen größer ist als bei konvergenten Düsen.

<sup>23</sup> E. L. KNUTH, Appl. Mech. Rev. 17, 751 [1964].

Bei  $\text{Kn}_0 = \text{const}$  ist nach Abb. 9 die Kondensation bei den kleineren Düsen ausgeprägter. Kontinuumsmäßig betrachtet ist dies darauf zurückzuführen, daß bei  $\text{Kn}_0 = \text{const}$  der Einlaßdruck  $p_0$  wegen  $p_0 \propto 1/a$  bei der kleinsten Düse am größten ist. Dies führt dazu, daß der Ausgangszustand schon realer ist und daß bei der Expansion der gesättigte Zustand schon früher erreicht wird. Kinetisch gesehen ist zwar bei  $\text{Kn}_0 = \text{const}$  im isentropen Bereich der Strömung die Zahl der Zusammenstöße pro Temperaturintervall unabhängig von  $a$ . Die größere Zahl von Dimeren im Ausgangszustand (Realität), die größere Häufigkeit von Dreierstößen und die kürzere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen begünstigen jedoch das Anwachsen der Agglomerate bei den kleineren Düsen.

Eine über diese elementaren kinetischen Betrachtungen hinausgehende theoretische Beschreibung der

Kondensation in expandierenden Überschallströmungen ist z. Zt. kaum möglich<sup>24</sup>. Die übliche kontinuumsmäßige Kondensationstheorie versagt bei sehr großen Temperaturgradienten<sup>21, 25</sup> und bei sehr kleinen Agglomeraten<sup>26</sup>. Die für die Konzentration sehr kleiner Agglomerate ( $N \leq 10$ ) entwickelten Theorien<sup>26, 27</sup> gelten nur für thermisches Gleichgewicht, sind also auf Strömungen mit großen relativen Temperaturänderungen pro freier Weglänge und entsprechend ausgeprägten Relaxationserscheinungen nicht ohne weiteres anwendbar. Andererseits ist aber gerade die Bildung dieser ersten Kondensationsstufen von entscheidender Bedeutung für die weitere Ausbildung der Agglomerate.

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

<sup>24</sup> Ein erster Versuch, die Konzentration an Dimeren als Funktion von  $p_0$  und von  $a$  für einen Argonstrahl zu berechnen, ist in einer Arbeit von J. B. ANDERSON, R. P. ANDRES, J. B. FENN und G. MAISE (Studies of Low Density Supersonic Jets, vorgetragen auf dem 4. Intern. Sympos. Rarefied Gas Dynamics, Toronto 1964) enthalten. Sie vergleichen die zur Aufrechterhaltung der Gleichgewichtskonzentration  $[A_2]_{\text{eq}}$  erforderliche Produktion an Dimeren  $A_2$  mit der Zahl von Dreierstößen, durch die die Dimere gebildet werden. (Die Zahl der Dreierstöße ist dabei definiert als Zahl der Zweierstöße, multipliziert mit dem Verhältnis von Teilchendurchmesser zu freier Weglänge. Außer über solche Dreierstöße können Dimere noch als Folgeprodukte von Zweierstößen gebildet werden: Bei hinreichend kleinen relativen kinetischen Energien der Stoßpartner führt ein immer größerer Prozentsatz von Zusammenstößen zu einem instabilen Zwischenzustand von zwei umeinander rotierenden Teilchen — „orbiting collisions“ —, der durch weitere Stöße in ein metastabil bzw. in ein stabil gebundenes Di-

mer<sup>27</sup> übergehen kann. Dieser Prozeß hat eine andere Abhängigkeit von der Teilchendichte als die reinen Dreierstöße.) ANDERSEN et al. nehmen an, daß  $[A_2]$  an der Stelle in der Strömung auf einen Endwert „einfriert“, an der im günstigsten Falle die Zahl der Dreierstöße gerade noch ausreicht, um die zur Aufrechterhaltung der Gleichgewichtskonzentration  $[A_2]_{\text{eq}}$  erforderlichen Dimere nachzuliefern. Ohne diesen Ansatz im einzelnen diskutieren zu wollen, sei darauf hingewiesen, daß er nur auf die Kondensation einatomiger Gase anwendbar ist: Schon für einen Adiabatenexponent  $\alpha \leq 1,4$  nimmt bei isentroper Expansion nach der unter<sup>27</sup> zitierten Arbeit der Anteil an Dimeren  $A_2$  ab, es ist also keine Produktion, sondern eine Vernichtung von Dimeren erforderlich.

<sup>25</sup> R. P. ANDRES u. M. BOUDART, J. Chem. Phys. **42**, 2057 [1965].

<sup>26</sup> S. G. REED, J. Chem. Phys. **20**, 208 [1952].

<sup>27</sup> D. E. STOGRYN u. J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. **31**, 1531 [1959]; **33**, 942 [1960].