

Die Methode der gesteuerten Anregung

(Eine experimentelle Methode zur näherungsweisen Bestimmung von Parametern aus vorgegebenen Differentialgleichungssystemen der Reaktionskinetik)

Von K. W. BÖER und S. OBERLÄNDER

Laboratorium für die Physik des elektrischen Durchschlags und Institut für Mathematik, Abteilung angewandte Mathematik, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Z. Naturforschg. 13 a, 351—352 [1958]; eingeg. am 24. Februar 1958)

Die Untersuchungen nichtstationärer Prozesse gestatten, Aufschluß über eine große Zahl physikalisch interessierender Parameter zu erhalten. Diese Parameter gewinnt man aus dem Vergleich eines experimentell gefundenen Verlaufes mit den Lösungskurven von Differentialgleichungssystemen der Reaktionskinetik. Die Differentialgleichungssysteme ergeben sich für zunächst angenommene Modelle des Reaktionsvorganges. Über die Verwendbarkeit dieser Modelle muß ebenfalls ein Vergleich der Lösungskurven mit dem Experiment entscheiden.

Nichtstationäre Vorgänge werden im allgemeinen dadurch erzwungen, daß eine Anregung zeitlich verändert wird. Wenn diese Anregung durch eine fest vorgegebene Funktion der Zeit bestimmt ist, sind die Lösungsfunktionen der entsprechenden Differentialgleichungssysteme meist nicht durch geschlossene Ausdrücke von elementaren Funktionen darstellbar. Dadurch wird die Auswertung der Experimente außerordentlich erschwert. Man ist dann in praxi gezwungen, Näherungen einzuführen, über deren Gültigkeitsbereich häufig keine ausreichenden Aussagen gemacht werden können.

Es besteht daher ein beträchtliches Interesse an einer Methode, die für einen zu untersuchenden Vorgang die Anwendbarkeit eines reaktionskinetischen Modells zu entscheiden und ohne Einführung weiterer Näherungen interessierende Parameter dieses Modells durch einen Vergleich mit dem Experiment zu bestimmen gestattet.

Diese Aufgabe läßt sich lösen, indem man nicht für die Anregung eine fest vorgegebene Funktion der Zeit vorschreibt, sondern sie experimentell so steuert, daß eine dem Experiment direkt zugängliche Lösungsfunktion einen vorgegebenen zeitlichen Verlauf annimmt. Die durch diese Methode erhaltene Anregungsfunktion ist bei geschickter Wahl der vorzugebenden Lösungsfunktionen, gemäß dem den Untersuchungen jeweils zugrundeliegenden Differentialgleichungssystem, in vielen Fällen durch geschlossene Ausdrücke von elementaren Funktionen angebbar. Aus dieser Anregungsfunktion lassen sich durch einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie die in der Aufgabenstellung umrissenen Informationen erhalten, also letztlich auch interessierende Parameter gewinnen.

Die Methode möge an einem Beispiel erläutert werden:

In der Festkörperphysik werden bei der Behandlung der nichtstationären Photoleitung im allgemeinen*

Differentialgleichungssysteme zugrunde gelegt, die sich zusammenfassend wie folgt darstellen lassen¹:

$$\begin{aligned}\dot{n} &= a - f(n, m_1, \dots, m_k), \\ m_1 &= f_1(n, m_1, \dots, m_k), \\ &\vdots \\ m_k &= f_k(n, m_1, \dots, m_k).\end{aligned}\quad (1)$$

Dabei ist n die Konzentration der Photostromträger, m_i sind die Konzentrationen von Elektronen in nichtleitenden Zuständen und a ist die Zahl der pro sec und cm^3 durch die Lichtanregung erzeugten Photostromträger.

Gibt man ein $n = \varphi(t)$

vor, so erhält man aus der ersten Gleichung des Systems (1)

$$a = \psi(t, m_1, \dots, m_k).$$

Unter den Voraussetzungen, daß

a) zu einer vorgegebenen Zeit t_0 das Anfangswertmultipel

$$\begin{aligned}n(t_0) &= n_0, \\ m_1(t_0) &= m_{10}, \\ &\vdots \\ m_k(t_0) &= m_{k0}\end{aligned}$$

keinen singulären Punkt des Differentialgleichungssystems (1) darstellt (d. h. daß sich zum Zeitpunkt t_0 kein stationärer Zustand eingestellt hat),

b) die Funktionen f_i , ($i=1, \dots, k$) die Zeit nicht explizit enthalten und

c) die Funktionen f_i linear in den Konzentrationen m_i ($i=1, \dots, k$) sind,

eignet sich für $n = \varphi(t)$ besonders der Ansatz

$$n \equiv n_0$$

für $t > t_0$. Man erhält dann einen nichttrivialen geschlossenen Ausdruck elementarer Funktionen für $a(t)$.

Bei der Behandlung der Photoleitung hat das System

(1) häufig die einfache Form

$$\dot{n} = a + g_1(n) + \dot{m} g_2(n), \quad m = g_3(n) + m g_4(n). \quad (2)$$

Sei zu einer vorgegebenen Zeit t_0

$$n = n_0 \quad \text{und} \quad m = m_0$$

unter den obigen Voraussetzungen, und hält man für $t > t_0$

$$n \equiv n_0$$

fest, so ergibt sich

$$a(t) = \left[g_2(n_0) \frac{g_3(n_0)}{g_4(n_0)} + g_1(n_0) \right] - \left[g_2(n_0) \left(n_0 + \frac{g_3(n_0)}{g_4(n_0)} \right) \right] \cdot \exp \{ g_4(n_0) (t - t_0) \} \quad (3)$$

oder einfacher

$$a(t) = A - B \exp \{ g_4(n_0) (t - t_0) \}, \quad (4)$$

wobei A und B aus Gl. (3) ersichtliche Konstanten sind.

Durch Messung von $a(t)$ lassen sich die Konstanten

* Soweit eine Anregung von Ladungsträgern aus nichtleitenden direkt in leitenden Zustände angenommen wird.

¹ K. W. BÖER u. H. VOGEL, Ann. Phys., Lpz. 17, 10 [1955].



A , B und $g_4(n_0)$ bestimmen. Insbesondere $g_4(n_0)$ ermöglicht die Berechnung physikalisch interessierender Parameter.

In dem häufig diskutierten Differentialgleichungssystem der Reaktionskinetik (vgl. ^{1, 2, 3})

$$\begin{aligned}\dot{n} &= a + \alpha h - \beta n(H-h) - \gamma n(n+h), \\ \dot{h} &= \beta n(H-h) - \alpha h,\end{aligned}\quad (5)$$

das ein Spezialfall des Systems (2) ist, ergibt sich

$$g_4(n_0) = -(\alpha + \beta n_0). \quad (6)$$

Bei Variation des Anfangswertes der Leitungselektronenkonzentration n_0 lassen sich aus einer Schar von Anregungskurven $a(t)$ getrennt α und β bestimmen, die in diesem Modell die Anregungswahrscheinlichkeit und

² J. BROSER u. R. BROSER-WARMINSKY, Ann. Phys., Lpz. **16**, 361 [1955].

³ E. J. ADIROWITSCH, Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1953.

den Rekombinationskoeffizienten von Elektronen aus bzw. mit Hafttermen bedeuten.

Da für die Anregungswahrscheinlichkeit

$$\alpha = \alpha^* \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (7)$$

gilt, läßt sich durch Variation der jeweils konstanten Versuchstemperatur auch der Frequenzfaktor α^* und der energetische Abstand ΔE der Hafttermgruppe vom Leitungsband getrennt bestimmen.

Die hier skizzierte Methode wurde auf Photoleitungsuntersuchungen sowie auf photochemische Reaktionen mit Erfolg angewandt.

Hierüber soll in zwei folgenden Arbeiten ausführlich berichtet werden ^{4, 5}.

⁴ K. W. BÖER u. S. OBERLÄNDER, Ann. Phys., Lpz., in Vorbereitung.

⁵ K. W. BÖER u. S. OBERLÄNDER, Z. Phys. Chem., im Druck.

Zum Einfluß der Kontakte auf die Photoleitung von rotem Quecksilberjodid

Von E. BATT und F. STÖCKMANN

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **13 a**, 352–354 [1958]; eingeg. am 13. März 1958)

Es wird zwar allgemein anerkannt, daß Photoströme in Halbleitern und „Isolatoren“ sehr von der Art der Kontakte abhängen können, trotzdem gibt es aber bis jetzt so gut wie gar keine systematischen Untersuchungen darüber. Darum möchten wir zu dieser Frage einige Beobachtungen an rotem Quecksilberjodid HgJ_2 mitteilen. Dessen Lichtempfindlichkeit ist schon seit langem bekannt ¹ und erst neuerdings wieder in mehreren Arbeiten untersucht worden ^{2, 3}. Jedoch sind die bisherigen Ergebnisse durchaus widerspruchsvoll, soweit sie die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Photoströme betreffen. Das ist nach unseren Erfahrungen ein charakteristischer Einfluß verschiedener Kontakte.

Für die meisten Messungen haben wir in Methanolösungen gewachsene Einkristalle benutzt. Als Elektroden dienten entweder aufgedampfte Goldschichten oder mit schwachem Federdruck aufgesetzte Bogenlampenkohlen. Der Elektrodenabstand betrug in beiden Fällen einige Zehntel Millimeter. Unabhängig vom Elektrodenmaterial ergaben sich im wesentlichen die gleichen Abhängigkeiten der Photoströme von der Wellenlänge des erregenden Lichtes, von der Bestrahlungsstärke und der Temperatur wie in den zitierten Arbeiten. Außerdem haben wir jedoch einen eindeutigen Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Strom-Spannungs-Abhängigkeit gefunden, nämlich stets einen überproportionalen An-

stieg der Photoströme mit der Spannung bei Kohle-Elektroden und – allerdings schlechter reproduzierbar und in der Regel nur bei tiefen Temperaturen deutlich ausgeprägt – einen unterproportionalen Anstieg bei Gold-Elektroden (Abb. 1 und 2). Wenn man die Strom-Spannungs-Abhängigkeit durch Potenzgesetze $\Delta I \sim U^n$ annähert, ergeben sich für die Exponenten n die in Tab. 1 mit den Ergebnissen anderer Autoren zusammengestellten Werte. Die Einzelwerte für n streuen zwar manchmal beträchtlich um die angegebenen Mittelwerte,

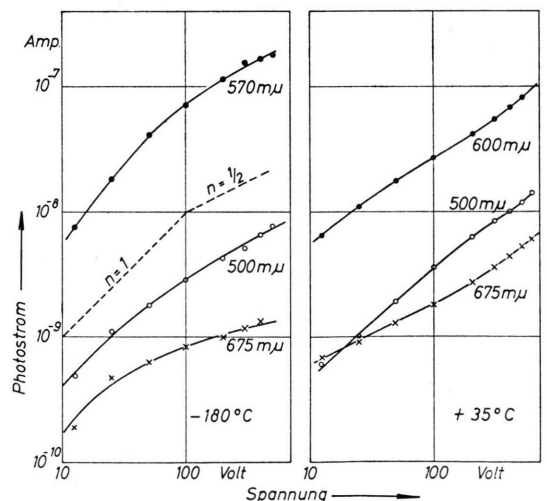


Abb. 1. Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Photoströme bei einem HgJ_2 -Kristall mit Goldelektroden. Elektrodenabstand $= 0,3 \text{ mm}$; Bestrahlungsstärke entsprechend der Energieverteilung im Spektrum zwischen $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ Watt/cm}^2$ bei $500 \text{ m}\mu$ und $31 \cdot 10^{-4} \text{ Watt/cm}^2$ bei $675 \text{ m}\mu$.

¹ F. KÄMPF, Ann. Phys., Lpz. (4) **66**, 463 [1921]; Phys. Z. **23**, 420 [1922]; Z. Phys. **38**, 104 [1926].

² D. V. CHEPUR, Zhur. Tekh. Fiz. **25**, 2411 [1955]; **26**, 553 [1956].

³ R. H. BUBE, Phys. Rev. **106**, 703 [1957].