

Die Beschleunigung positiver und negativer Ionen im Wechselfeld des Vakuum-Hochfrequenzfunken nach Dempster*

Von J. FRANZEN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 18 a, 410—417 [1963]; eingegangen am 21. Dezember 1962)

In der voranstehenden Arbeit¹ wurden Messungen mitgeteilt, die einen Zusammenhang der mittleren Ionisierungswahrscheinlichkeit im Funken mit der Voltgeschwindigkeit der den Funken verlassenden Ionen aufzeigen. In dieser Arbeit wird ein Modell der Ionenbeschleunigung im Funken behandelt, das einen solchen Zusammenhang verständlich werden läßt.

Durch oszillographische Untersuchungen des Spannungsverlaufes an den Elektroden wird gezeigt, daß der Hochfrequenzfunke aus einer Folge einzelner Überschlüge besteht. Die dabei erzeugten Ionen pendeln im Feld der wieder anschwingenden Hochfrequenzspannung, wobei wegen der gekrümmten Kraftlinien zwischen den Elektroden bei jeder Pendelschwingung eine radiale Beschleunigungskomponente auftritt. Die Endgeschwindigkeit der Ionen ist abhängig von ihrem Entstehungsort und von der Entstehungszeit in bezug auf den Zeitpunkt des Überschlages, so daß die verschiedenen Ionisierungswahrscheinlichkeiten auf örtlich und zeitlich verschiedene Ionisierungsbedingungen im Funken zurückgeführt werden können.

Einem Modell ambipolarer Beschleunigung positiver Ionen durch thermische Expansion des hocherhitzten Elektronengases im Plasma des Vakuumfunken, das von PLYUTTO² mitgeteilt wird, stehen Experimente entgegen, die die gleichzeitige Beschleunigung positiver und negativer Ionen im Hochfrequenzfunken zeigen.

1. Einführung

Der Hochfrequenzfunken nach DEMPSTER wird in zunehmendem Maße als Ionenquelle für Festkörperanalysen verwendet, da durch ihn Ionen von allen Elementen der Elektrodensubstanz gebildet werden. Die Ionen verlassen den Funken mit Voltgeschwindigkeiten zwischen Null und mehreren Tausend Volt. Wie jedoch in Arbeit I berichtet, ändern sich die Häufigkeiten der entstehenden Ionen stark mit der Funkenspannung und ihrer primären Voltgeschwindigkeit. So sind Änderungen des Häufigkeitsverhältnisses zweier einfach geladener Ionensorten um einen Faktor 300 gefunden worden, wenn die Beschleunigungsspannung geändert wird. Um diese Abhängigkeiten erklären zu können, wird in dieser Arbeit ein Modell der Ionenbeschleunigung im Wechselfeld des Funken beschrieben, das die beobachteten Effekte auf örtlich und zeitlich verschiedene Ionisierungsbedingungen im Funken zurückführt.

Die verwendete Ionenquelle und ihre Spannungsversorgung ist bereits in I beschrieben worden. An zwei Elektroden, die sich in einem Abstand von wenigen Zehnteln Millimeter im Vakuum gegenüberstehen, wird eine Wechselfeldspannung von bis zu 100 kV und einer Frequenz von etwa 1 MHz angelegt. Um

die Elektroden infolge starker Erhitzung nicht verschweißen zu lassen, ist die Hochfrequenzspannung gepulst.

2. Oszillographische Untersuchung des Spannungsverlaufs an den Elektroden

Mit Hilfe einer Feldsonde in der Nähe des Funken kann ohne Verstimmung des Funkenkreises der Spannungsverlauf an den Elektroden oszillographisch untersucht werden. Die Abb. 1 ** bis 4 zeigen solche Oszillogramme des Hochfrequenzfunken.

In den Oszillogrammen wird sichtbar, daß der Hochfrequenzfunke aus einer Folge von Überschlügen besteht. Beim Einschalten der Anodenspannung für die Leistungsröhre des Hochfrequenzgenerators schaukeln sich Leistungskreis und Funkenkreis auf, bis die Spannung an den Elektroden eine kritische Größe erreicht und ein Überschlag auftritt. Im Überschlag wird der gesamte Energieinhalt der Schwingkreise verbraucht, so daß der Hochfrequenzgenerator neu anschwingen muß. Bei Erreichen der kritischen Feldstärke tritt ein neuer Überschlag auf, so daß sich eine etwa periodische Folge von Überschlügen ergibt. Bei großem Elektrodenabstand ist

* Ergebnisse der Dissertation J. FRANZEN, Mainz (D 77).

¹ J. FRANZEN u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 18 a, 397 [1963], voranstehend (im folgenden mit I zitiert).

² A. A. PLYUTTO, Soviet Phys.-JETP 12, 1106 [1961]. Original: J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) 39, 1589 [1960].

** Abb. 1 bis 4 auf Tafel S. 412 a.



zum Durchbruch eine größere Spannung erforderlich als bei kleinem Elektrodenabstand, so daß sich für den größeren Abstand bei gleicher Leistung des Hochfrequenzgenerators eine längere Anschlagzeit und damit eine kleinere Folgefrequenz der Überschläge ergibt. Die Energie, die in einem einzelnen Überschlag verbraucht wird, ist bei großem Elektrodenabstand größer als bei kleinem Abstand.

Die Abb. 1 und 2 zeigen dieses Verhalten bei großem und kleinerem Elektrodenabstand. Die beiden Bilder sind bei gleicher Zeitablenkung von $10 \mu\text{s}$ pro cm aufgenommen. Wegen der verschiedenen Vertikalempfindlichkeiten des Oszillographen erscheint der Anschlagvorgang in Abb. 2 steiler als in Abb. 1 (Vertikalempfindlichkeit 5 V/cm in Abb. 1, 2 V/cm in Abb. 2). In den Bildern wird auch sichtbar, daß der Überschlag statistisch seine Richtung wechselt.

Abb. 3 zeigt den gleichen Vorgang für einen kleinen Elektrodenabstand mit größerer Zeitauflösung (Vertikalempfindlichkeit 1 V/cm, Zeitablenkung $2 \mu\text{s}$ pro cm).

Bei einer genaueren Untersuchung des Überschlages durch größte Zeitauflösung des Oszillographen wird festgestellt, daß im Überschlag eine stark gedämpfte Schwingung mit einer Frequenz von etwa 10^8 Hz auftritt, die in Abb. 4 gezeigt wird. (Vertikalempfindlichkeit 0,1 V/cm, Zeitauflösung $0,1 \mu\text{s}/\text{cm}$). Die starke Dämpfung dieser 10^8 Hz -Schwingung erklärt sich aus dem Energieverbrauch in der Überschlagstrecke für Anregung, Ionisierung, Aufheizung des Funkenplasmas und Verdampfung von Elektrodenmaterial. Dieser Energieverbrauch führt zu der oben festgestellten Aufzehrung des Energieinhaltes der Schwingkreise des Hochfrequenzgenerators.

Das Auftreten dieser Schwingung von 10^8 Hz wird durch das Schaltbild des Funkenkreises in Abb. 5 verständlich. Sobald durch den Überschlag die Funkenstrecke leitend wird, spaltet sich der gesamte Funkenkreis in zwei (oder mehr) Teilkreise, die durch die Abschirm- und Streukapazitäten gekoppelt sind. Der Kreis II in Abb. 5, der durch die Funkenstrecke stark gedämpft ist, schwingt mit etwa 10^8 Hz ; der Kreis I, der an den Hochfrequenzgenerator gekoppelt ist, schwingt mit etwa 10^7 Hz . Die Modulation, die die 10^8 Hz -Schwingung des Kreises II in Abb. 4 zeigt, stammt von der Schwingung in Kreis I, die durch Kopplung des Oszillographen an den Übertrager in Abb. 5 auch für sich sichtbar gemacht werden konnte.

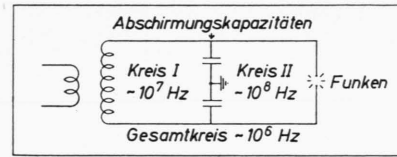


Abb. 5. Schaltbild des Elektrodenkreises zur Erklärung der auftretenden Hochfrequenzschwingung von 10^8 Hz .

3. Abschätzung der Teilchendichte und der freien Weglänge im Funkenraum

Auf Grund des Substanzverlustes der Elektroden kann der Druck im Funken abgeschätzt werden. Der Druck im Ionenquellengehäuse beträgt vor Einschalten des Funkens etwa 10^{-6} Torr . Nimmt man an, daß während der Hochfrequenzimpulse kontinuierlich Material von den Elektroden abgetragen wird, so wird sich durch den Teilchenstrom aus dem Funkenzentrum im Abstand r ein Druck einstellen, wie ihn Abb. 6 angibt.

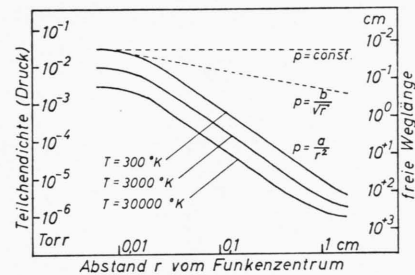


Abb. 6. Abschätzung von mittlerer freier Weglänge und Teilchendichte im Funkenraum in Abhängigkeit vom Abstand r vom Funkenzentrum.

Diese Abschätzung wurde auf folgende Weise gewonnen:

a) In größerer Entfernung vom Funkenzentrum ist die freie Weglänge der Teilchen so groß, daß sie fast keine Stöße erleiden. Sie fliegen dann in guter Näherung radial vom Funkenzentrum mit thermischer Geschwindigkeit v weg. Die Teilchendichte D ist dann

$$D(r) = \frac{i}{4\pi v} r^{-2}, \quad (1)$$

wobei r der Abstand vom Funkenzentrum und i der gesamte vom Funkenzentrum ausgehende Teilchenstrom ist. Für die mittlere thermische Geschwindigkeit \bar{v} gilt

$$\bar{v}_{\text{th}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (2)$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich der gerade Teil der Druckabschätzung in Abb. 6, wobei als Substanzverlust der Elektroden ein experimentell ermittelter Wert von 3 mg/h benutzt wurde, der bei einem Verhältnis der Impuls- zur Pausenlänge von 1 : 10 einen Teilchenstrom von $i = 10^{17}$ Teilchen/sec während der Impulse ergibt. Als Masse m wurde das Gewicht von Eisenatomen gewählt. Da die Temperatur T unbekannt ist und nach spektroskopischen Daten bis zu 40 000 °K betragen kann, ist in Abb. 6 die Abschätzung für die drei Temperaturen 300 °K, 3000 °K und 30 000 °K angegeben.

b) Wird die freie Weglänge nahe dem Funkenzentrum klein gegen die betrachteten Raumdimensionen, so wird die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} in Gl. (1) zur Strömungsgeschwindigkeit, die dem Druckgradienten proportional ist:

$$\bar{v}_{\text{Str}} = \frac{dr}{dt} = -a(T) \cdot \frac{dD}{dr} . \quad (3)$$

Unter der groben Annahme konstanter Temperaturen folgt in diesem Gebiet durch Integration der Gl. (1) und (3)

$$D = \text{const} \cdot r^{-1/2} . \quad (4)$$

c) Im Funkenzentrum zwischen den Elektroden wird sich ein annähernd örtlich konstanter Druck einstellen.

Die in Abb. 6 gegebene Druckabschätzung bezieht sich jedoch nur auf den mittleren Druck während des Hochfrequenzimpulses. Der wahre Druck wird kurz nach diesem Überschlag zwischen den Elektroden ein Maximum erreichen, um dann bis zum nächsten Überschlag abzufallen.

Im Hinblick auf das unten zu entwickelnde Beschleunigungsmodell interessiert hier jedoch nicht so sehr die Teilchendichte als vielmehr die freie Weglänge der Teilchen in einiger Entfernung vom Funkenzentrum. So lohnt festgehalten zu werden, daß die freie Weglänge der Teilchen in der Entfernung von nur einem Millimeter vom Funkenzentrum bereits etwa 1 cm lang ist, so daß sich die Teilchen außerhalb des Raumes zwischen den Elektroden relativ unbehindert bewegen können, ohne Stöße zu erleiden.

4. Beschleunigungsmodell von Plyutto

PLYUTTO² untersuchte das Ionenspektrum eines Vakuumfunkens ($L = 6 \mu\text{h}$, $C = 0,005 \mu\text{F}$) mit einem Parabelspektrographen, wobei er positive Ionen mit

Energien bis zu 35 keV fand. Vergrößerte er die Ziehspannung an einer Ziehblende, die etwa 4 cm von dem Elektrodenpaar entfernt war, von 9 kV auf bis zu 70 kV, so schrumpfte die Energiebreite des Ionenspektrums stark ein. PLYUTTO schloß daraus, daß sich der eigentliche Beschleunigungsmechanismus nicht im Funkenzentrum abspiele, sondern bei der Expansion des Funkenplasmas ins Vakuum außerhalb der Elektroden. Er nahm deshalb als möglichen Prozeß die ambipolare Beschleunigung der positiven Ionen durch ein sich isothermisch ausdehnendes Elektronengas im Plasma des Funkens an. Durch mittlere thermische Elektronenenergien von 25 eV erhalten die Ionen bei einer Ausdehnung des Plasmatrofens auf den hundertfachen Durchmesser Voltgeschwindigkeiten von rund 230 V; in einer Doppelschicht an der Oberfläche können nach PLYUTTO sogar Energien von $2 \cdot 10^3$ bis $2 \cdot 10^4$ eV erhalten werden.

Dieser Beschleunigungsmechanismus kann im DEMPSTER-Funken jedoch nur eine untergeordnete Bedeutung haben, da in eigenen Experimenten die negativen Ionen eine ganz ähnliche Voltgeschwindigkeitsverteilung aufwiesen wie die gleichzeitig auftretenden positiven Ionen. Es konnten schon bei kurzen Expositionszeiten negative Ionen mit Energien bis zu 1 keV nachgewiesen werden. Es erweist sich deshalb als notwendig, einen Beschleunigungsprozeß anzunehmen, der auf positive und negative Ionen in gleicher Weise wirkt.

5. Beschleunigungsmodell für positive und negative Ionen

Wie bei der Abschätzung der freien Weglängen gezeigt wurde, können sich die Ionen in schon geringem Abstand vom Funkenzentrum frei bewegen, ohne wesentlich durch Stöße behindert zu werden. Sie werden im Takt der Hochfrequenzspannung an den Elektroden im Wechselfeld pendeln. Da die Kraftlinien des Wechselfeldes außerhalb des Funkenzentrums stark gekrümmt sind, tritt in den Bewegungsgleichungen der Pendelbahn außer einer Beschleunigungskomponente in Richtung der Kraftlinien auch eine radiale Beschleunigungskomponente auf. Die Ionen erhalten damit auch eine radial vom Funkenzentrum wegweisende Geschwindigkeitskomponente. Da mit größer werdendem Abstand vom Funkenzentrum die Feldstärke des Hochfrequenzfeldes stark abnimmt, werden die Amplituden der

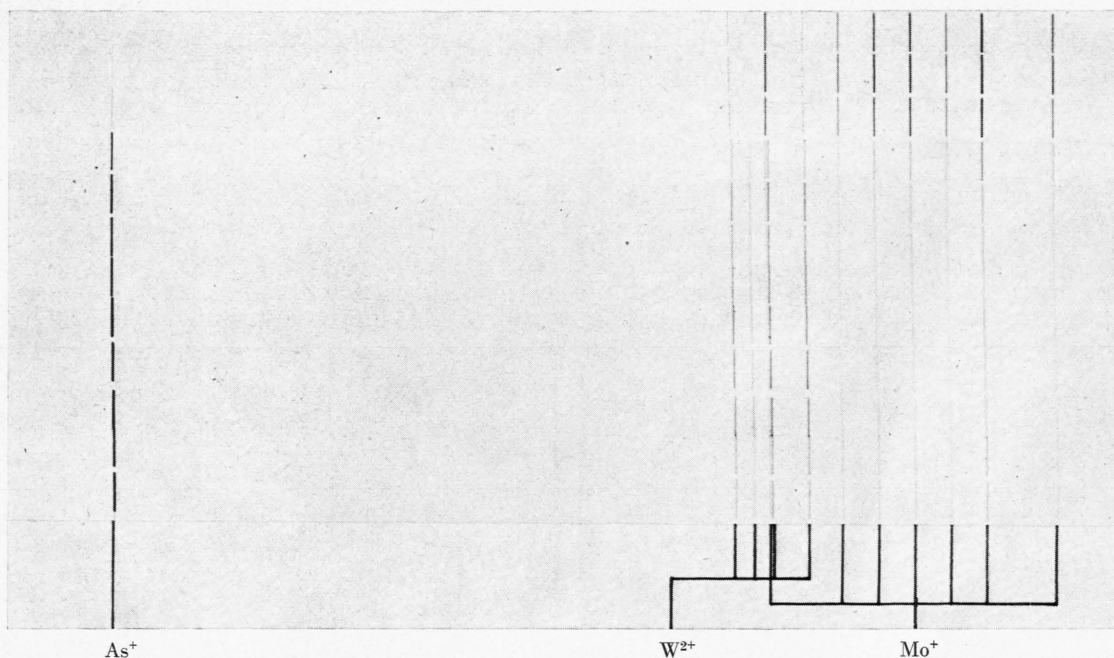


Abb. 6. Die Liniengruppen Mo^+ , W^{2+} und As^+ (Ausschnitt der Platte 223). Die einzelnen Aufnahmen sind gleich stark exponiert, doch wurde die Beschleunigungsspannung U_b bei 20,25 kV (oben) anfangend um je 140 V verringert. Die starke konträre Änderung von As^+ und Mo^+ wird gut sichtbar.

J. FRANZEN, *Die Beschleunigung positiver und negativer Ionen im Wechselfeld des Vakuum-Hochfrequenzfunken nach DEMPSTER* (S. 410).

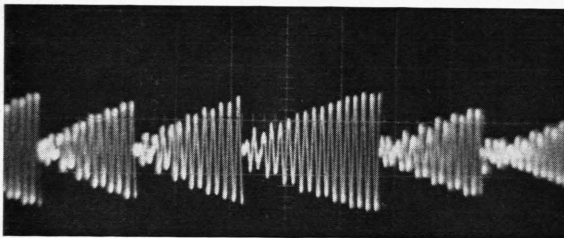


Abb. 1. Oszillogramm der vom Hochfrequenzgenerator gelieferten 10^6 Hz-Schwingung bei brennendem Funken, großer Elektrodenabstand (Vertikalempfindlichkeit 5 V/cm, Zeitablenkung 10 $\mu\text{s}/\text{cm}$).

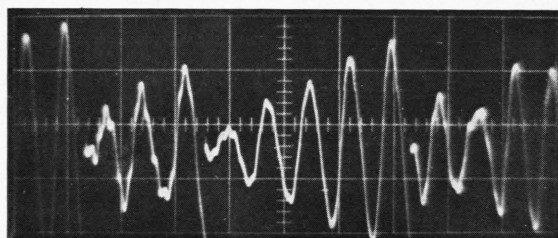


Abb. 3. Oszillogramm wie in Abb. 2, jedoch mit größerer Zeitauflösung (Vertikalempfindlichkeit 1 V/cm, Zeitablenkung 2 $\mu\text{s}/\text{cm}$).

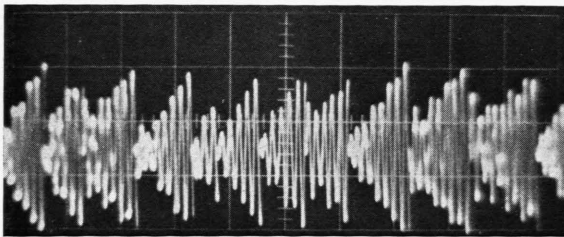


Abb. 2. Oszillogramm wie in Abb. 1, jedoch bei kleinerem Elektrodenabstand (Vertikalempfindlichkeit 2 V/cm, Zeitablenkung 10 $\mu\text{s}/\text{cm}$).

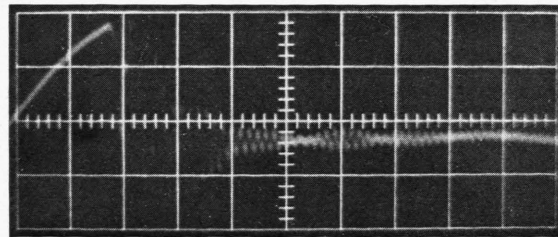


Abb. 4. Oszillogramm der beim Überslag auftretenden Frequenz von 10^8 Hz. Die Schwingung ist wegen der äußerst hohen Zeitauflösung nur undeutlich zu erkennen (Vertikalempfindlichkeit 0,1 V/cm, Zeitauflösung 0,1 $\mu\text{s}/\text{cm}$).

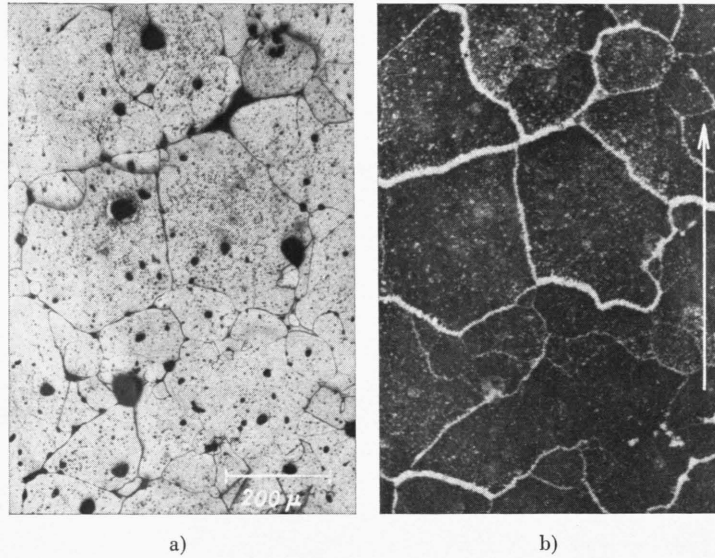


Abb. 4. a) Schliffbild von polykristallinem BaTiO_3 ; b) zeigt denselben Bildausschnitt der mit Silicon-Öl- TiO_2 -Suspension überschichteten Oberfläche. Das angelegte Feld ist durch Pfeilrichtung gekennzeichnet, die Spannung pro Korngrenze beträgt ca. 1 Volt.

Pendelbewegung schnell kleiner, bis in einiger Entfernung vom Funkenzentrum die Bahn in eine Gerade übergeht.

Die Endenergie der Ionen wird für ein Hochfrequenzfeld konstanter Amplitude und einfacher geometrischer Form im nächsten Abschnitt näherungsweise berechnet. Die Endenergie ist in diesem Fall allein vom Entstehungsort der Ionen abhängig.

Im DEMPSTER-Funken ist jedoch die Amplitude der Hochfrequenz-Spannung nicht konstant, wie die oszillographischen Untersuchungen zeigen. In diesem Fall wird das im Überschlag oder kurz danach entstandene Ion durch seine thermische Geschwindigkeit und durch eine kleine Zwischenbeschleunigung im 10^8 Hz-Wechselfeld bereits aus dem Funkenzentrum herausgeführt, ehe die 10^6 Hz-Schwingung des Hochfrequenzgenerators wirksam wird. Je nach Entstehungsort und Entstehungszeit in bezug auf den Überschlag wird sich das Ion beim Anschwingen der 10^6 Hz-Wechselspannung schon mehr oder weniger weit vom Funkenzentrum entfernt befinden und deshalb durch dieses Wechselfeld sehr verschieden stark nachbeschleunigt werden. Dieser Zwischenprozeß wird in Abschn. 7 eingehend qualitativ besprochen werden.

6. Berechnung der Endenergie der Ionen für eine einfache Potentialverteilung eines Wechselfeldes konstanter Amplitude

Um ein Feld zu bekommen, das sich einfach berechnen läßt, werde angenommen, daß die Elektroden die Form zweier unendlich langer Keile haben, die sich mit den Schneiden gegenüberstehen. Die Schneiden seien in einem nicht mehr interessierenden Bereich abgerundet, um einen Kurzschluß zu vermeiden. Abb. 7 zeigt einen Schnitt durch die keilförmigen Elektroden in einer Ebene $z = \text{const}$ der verwendeten Zylinderkoordinaten. Im linken Teil des Bildes sind die Äquipotentialflächen und die Feldlinien eingezeichnet, im rechten Teil die Zylinderkoordinaten.

An den Elektroden liege die Wechselspannung $+V_0 \sin \omega t$ und $-V_0 \sin \omega t$. Nimmt man an, daß die Feldverteilung durch Raumladungen nicht wesentlich beeinflusst werde, so werden die Potentialflächen $V = \text{const.}$ außerhalb der direkten Umgebung der Schneiden durch folgenden Ausdruck angegeben:

$$V = (\varphi/\varphi_0) V_0 \sin \omega t. \quad (5)$$

Von einer zeitlichen Retardierung des Potentials kann hier abgesehen werden, da selbst bei Frequenzen von 10^8 Hz und einem maximalen Radius des beschleunigenden Bereichs von $r_{\text{max}} = 3$ cm der kritische Ausdruck $r_{\text{max}} \cdot \omega$ noch klein gegen die Lichtgeschwindigkeit c ist. Aus dem Potentialverlauf erhält man durch Gradientenbildung das elektrische Feld, das mit $1/r$ nach außen abfällt:

$$\mathfrak{E} = - \frac{1}{r} \frac{V_0}{\varphi_0} \sin \omega t. \quad (6)$$

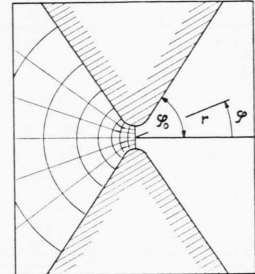


Abb. 7. Schnitt durch die Elektrodenanordnung, die zur Berechnung der Energiegewinnung der Ionen im Wechselfeld der Hochfrequenzspannung zugrunde gelegt wurde.

In der NEWTONSchen Bewegungsgleichung eines n -fach ionisierten Teilchens der Masse m

$$m \ddot{r} = n e \mathfrak{E} + n e \mu_0 [\dot{r} \times \mathfrak{H}] \quad (7)$$

kann man im Fall des Hochfrequenzfunkens den magnetischen Kraftanteil vernachlässigen, da eine Abschätzung ergab, daß der elektrische Kraftanteil mindestens um einen Faktor 10^4 größer ist als der magnetische. Mit dieser Vernachlässigung erhält man aus der Bewegungsgleichung (7) in Zylinderkoordinaten die Differentialgleichung:

$$(\ddot{r} - r \dot{\varphi}^2) e_r + \left(\ddot{\varphi} r + 2 \dot{\varphi} \dot{r} + \frac{n e V_0}{m \varphi_0 r} \sin \omega t \right) e_\varphi = 0. \quad (8)$$

Da e_r und e_φ voneinander unabhängig sind, müssen r -Anteil und φ -Anteil der Differentialgleichung jeder für sich verschwinden. Der φ -Anteil

$$\varphi r^2 + 2 r \dot{\varphi} \dot{r} + \frac{n e V_0}{m \varphi_0} \sin \omega t = 0 \quad (9)$$

läßt sich leicht einmal integrieren und man erhält die Tangentialgeschwindigkeit $r \dot{\varphi}$ des Ions:

$$r \dot{\varphi} = \frac{1}{r} \frac{n e V_0}{m \varphi_0 \omega} (\cos \omega t + b). \quad (10)$$

Die Tangentialgeschwindigkeit des Teilchens nimmt mit wachsendem Abstand r vom Funkenzentrum mit $1/r$ ab und oszilliert im Takt des Wechselfeldes.

Die Integrationskonstante b muß in den Grenzen $-1 \leq b \leq +1$ liegen, wenn zur Entstehungszeit

des Teilchens seine Geschwindigkeit $v=0$ gewesen sein soll. Ist $b \neq 0$, so wandert das Teilchen zusätzlich zu seiner radialen Bewegung mit der mittleren Geschwindigkeit $r\dot{\varphi} = neV_0 b/rm\varphi_0\omega$ tangential auf eine Elektrode zu. Soll das Teilchen nicht an eine Elektrode stoßen, muß daher die Bedingung $b=0$ nahezu erfüllt sein. Die Bedingung $b=0$ bedeutet, daß das Teilchen zur Zeit des Feldstärkemaximums entsteht. Da die Ionisierung zur Zeit des Feldstärkemaximums am wahrscheinlichsten ist, werde die weitere Rechnung mit $b=0$ durchgeführt.

Mit Hilfe der Gl. (10) läßt sich der r -Anteil der Dgl. (8) umformen, und man erhält die Radialbeschleunigung \ddot{r} des Ions:

$$\ddot{r} = \frac{1}{r^3} \frac{n^2 e^2 V_0^2}{m^2 \varphi_0^2 \omega^2} \cos^2 \omega t. \quad (11)$$

Diese Differentialgleichung soll hier näherungsweise gelöst werden. Die Radialbeschleunigung \ddot{r} des Ions oszilliert durch die Pendelbewegungen im Hochfrequenzfeld zwischen Null und einem Maximalwert. Die Amplitude dieser Beschleunigungsoszillationen nimmt während der Drift der Ionen vom Funkenzentrum weg mit $1/r^3$ ab. Da die Beschleunigung in radialer Richtung immer größer oder gleich Null ist, wächst die Radialgeschwindigkeit monoton an; das Ion legt also in aufeinanderfolgenden Hochfrequenzperioden immer größere Wegstrecken in r -Richtung zurück. Durch diese Überlegungen kann man qualitativ die Funktion $\ddot{r} = f(r)$ konstruieren und erhält einen Verlauf, wie ihn Abb. 8 zeigt. Die Abb. 8 ist so gezeichnet, daß das Ion in der Entfernung r_0 vom Funkenzentrum im Maximum der Feldstärke entsteht. Um die Endgeschwindigkeit des Ions zu erhalten, muß über die schraffierten Gebiete der Zeichnung integriert werden. Da die Funktion $\ddot{r} = f(r)$ jedoch in ihrem quantitativen Verlauf unbekannt ist, soll sie durch eine örtliche Mittelung der Beschleunigungsoszillation angenähert werden. Liegen die Oszillationen der Funktion $\ddot{r} = f(r)$ sehr eng, d. h. tragen sehr viele Hochfrequenzperioden wesentlich zur Endgeschwindigkeit bei (etwa bei kleinen Spitzenspannungen V_0 oder bei großem Abstand r_0 des Entstehungsortes vom Funkenzentrum), so wird das örtliche Mittel etwa mit dem zeitlichen Mittel

$$\cos^2 \omega t = \frac{1}{2} \quad (12)$$

übereinstimmen und es wird näherungsweise gelten:

$$(\ddot{r})_r \approx (\ddot{r})_t = \frac{1}{2} \frac{n^2 e^2 V_0^2}{m^2 \varphi_0^2 \omega^2} \frac{1}{r^3}. \quad (13)$$

Dieses zeitliche Mittel der Funktion $\ddot{r} = f(r)$ ist in Abb. 8 gestrichelt eingezeichnet.

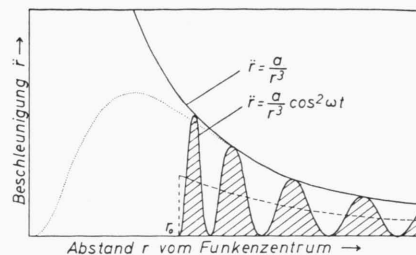


Abb. 8. Die Beschleunigung eines pendelnden Teilchens in Abhängigkeit vom Abstand r vom Funkenzentrum.

Bei genauerer Betrachtung stellt dieses zeitliche Mittel der Beschleunigung jedoch nur eine untere Grenze für das örtliche Mittel dar. Denn die Halbwertsbreiten der Maxima der Funktion $\ddot{r} = f(r)$ sind (bezogen auf den jeweils gleichen Ort r) immer etwas größer als die Halbwertsbreiten der Minima, weil der Geschwindigkeitszuwachs und damit die vom Ion durchlaufene Wegstrecke in r -Richtung im Beschleunigungsmaximum stets größer ist als im Minimum (wieder auf den gleichen Ort r bezogen). Im Extremfall kann das Teilchen sogar (bei großem V_0 und kleinem r_0) auf einer einzigen Beschleunigungswelle so weit nach außen reiten, daß alle nachfolgenden Oszillationen kaum noch einen Beitrag zur Endenergie zu liefern vermögen. In jedem Fall muß die örtliche Mittelung jedoch in den Grenzen

$$\frac{1}{2} \frac{n^2 e^2 V_0^2}{m^2 \varphi_0^2 \omega^2} \frac{1}{r^3} < (\ddot{r})_r < \frac{n^2 e^2 V_0^2}{m^2 \varphi_0^2 \omega^2} \frac{1}{r^3} \quad (14)$$

liegen. Es werde deshalb die gemittelte Ortsfunktion der Beschleunigung durch den Ausdruck

$$(\ddot{r})_r = \frac{g}{2} \frac{n^2 e^2 V_0^2}{m^2 \varphi_0^2 \omega^2} \frac{1}{r^3} \quad (15)$$

angegeben, wobei $g = g(r_0, V_0, \varphi_0, n, m, \omega)$ eine Funktion ist, deren Wert in den Grenzen $1 < g < 2$ liegt und die sich mit r_0 nur langsam ändert. Über die mittlere Beschleunigung der Gl. (15) kann nun integriert werden und man erhält durch die Beziehung

$$\dot{r} = \frac{1}{2} d\dot{r}^2/d r \quad (16)$$

die Grenzggeschwindigkeit und die Grenzenenergie eines Ions für $r \rightarrow \infty$:

$$\dot{r}_\infty = \frac{n e V_0}{\sqrt{2} m \varphi_0 \omega} \cdot \frac{\sqrt{g}}{r_0}, \quad (17)$$

$$E_\infty = \frac{n^2 e^2 V_0^2}{4 m \varphi_0^2 \omega^2} \cdot \frac{g}{r_0^2}. \quad (18)$$

g = Funktion mit den Grenzen $1 < g < 2$, die sich mit r_0 nur langsam ändert, $n \cdot e$ = Ladung des Ions, V_0 = halbe Spitzenspannung zwischen den Elektroden, φ_0 = halber Öffnungswinkel zwischen den Elektroden, m = Masse des Ions, ω = Kreisfrequenz der Hochspannung an den Elektroden, r_0 = Abstand des Entstehungsortes des Ions vom Funkenzentrum.

Diese Gleichungen ordnen jedem Entstehungsort eines Ions eine eindeutig bestimmte Grenzenergie beim Verlassen des Hochfrequenzfeldes zu. Bestehen also im Funken örtlich verschiedene Ionisierungsbedingungen, so müssen sie sich beim Analysieren der Energieverteilung bemerkbar machen.

In diesem Modell ist jedoch noch nicht berücksichtigt, daß in der Nähe des Funkenzentrums der Pendelausschlag der Ionen so groß werden kann, daß die Ionen die Elektroden treffen und damit für eine weitere Beschleunigung ausscheiden. Durch eine näherungsweise Berechnung der Weite der ersten Pendelbewegung kann man den minimalen Abstand r_{\min} vom Funkenzentrum berechnen, in dem ein frisch entstandenes Ion bei seiner ersten Pendelschwingung gerade nicht mehr an die Elektroden stößt:

$$r_{\min} \approx \frac{n e V_0}{m \omega^2 \varphi_0^2} \quad (19)$$

Setzt man diesen Abstand r_{\min} in Gl. (18) ein, so erhält man die maximale kinetische Energie, die die Ionen nach diesem einfachen Beschleunigungsmodell erhalten können:

$$E_{\max} \approx \frac{1}{4} n e V_0 \quad (20)$$

Bei einer Spitzenspannung von $2 V_0 = 20$ kV können also Ionen bis auf Voltgeschwindigkeiten von 2,5 kV beschleunigt werden.

7. Qualitative Übertragung der Modellergebnisse auf die realen Verhältnisse im Hochfrequenzfunken

Die Ergebnisse der Energiegewinnung der Ionen in der einfachen Feldverteilung, wie sie im vorigen Abschnitt gewonnen wurden, sind jetzt qualitativ auf die tatsächlichen Verhältnisse im DEMPSTER-Funken zu übertragen. Dies soll in drei Schritten geschehen:

a) Das oben behandelte „ebene Problem“ des Feldes zwischen den beiden unendlichen langen, keilförmigen Elektroden muß auf das „räumliche Problem“ zweier zylindrischer Elektroden transformiert werden. Dabei wird sich nichts an der Aussage ändern, daß Ionen, die in der gleichen Phase am

gleichen Ort entstehen, eine bestimmte, fest vorgegebene Grenzenergie erhalten. Da die Feldstärke jedoch außerhalb des Elektrodenzwischenraumes nach außen sehr schnell abfällt, wird die Ortsabhängigkeit der Energie schärfer werden. Die Abhängigkeit der Grenzenergie von der Spitzenspannung V_0 und der Frequenz ω (bei festem Entstehungsort r) wird sich dabei nicht ändern.

b) Die Krümmung der Feldlinien nimmt im Raum zwischen den Elektroden zur Achse der Elektrodenanordnung hin wieder ab. Es wird also im Zentrum des Funkens das Ion während einer Hochspannungsperiode eine kleinere Radialbeschleunigung erfahren als im Streufeld an den Rändern der zylindrischen Elektroden, wo die Feldlinien eine maximale Krümmung besitzen.

c) Im DEMPSTER-Funken treten zwei Frequenzen auf, deren Spannungen sich zeitlich stark ändern. Mit dem Durchbruch setzt eine stark gedämpfte Schwingung von 10^8 Hz ein, die aber bereits nach 10 bis 15 Perioden auf weniger als 1/10 ihrer Spannung abgefallen ist. Erst nach dem Abklingen dieser Schwingung setzt das Anschwingen des Hochfrequenzgenerators mit einer Frequenz von 10^6 Hz wieder ein. Das Auftreten dieser beiden Frequenzen ist auf die Beschleunigung der Ionen von großem Einfluß.

Die Ionen, die nach dem Überschlag im Raum zwischen den Elektroden entstehen, werden sofort durch die 10^8 Hz-Schwingung beschleunigt. Bei dieser hohen Frequenz sind Pendelbewegungen der Ionen selbst im Zentrum des Funkens noch möglich:

V_0	p bei 10^8 Hz	p bei 10^6 Hz
10^4 V	0,3 mm	300 mm
10^3 V	0,03 mm	30 mm
10^2 V	0,003 mm	3 mm

Die Pendelweiten p sind für ein homogenes Wechselfeld zwischen Elektroden im Abstand von $a = 0,3$ mm für einfach geladene Eisenionen nach der Gleichung

$$p = \frac{4 n e V_0}{a m \omega^2} \quad (21)$$

berechnet.

Obwohl die Grenzenergie der ersten Beschleunigung wegen der hohen Frequenz von 10^8 Hz nach Gl. (18) nur sehr klein ist, hat diese Beschleunigung doch einen großen Einfluß auf die weitere Beschleunigung des Ions durch die 10^6 Hz-Schwingung. Es sollen deshalb vier Variationen in Ort und Zeit für die

Entstehung von Ionen betrachtet werden:

I: r_a, t_0 ; II: r_i, t_0 ; III: r_a, t_1 ; IV: r_i, t_1 .

Der Entstehungsort r_a soll am äußeren Rande des durch den Überschlag leitend gewordenen Ionisierungsgebietes liegen, der Entstehungsort r_i dagegen in der Nähe des Zentrums des Überschlages. Die Zeit t_0 ist der Zeitpunkt des vollendeten Durchbruchs; t_1 soll einen Zeitpunkt etwa 10^{-7} s später markieren, zu welcher Zeit der Hauptteil der 10^8 Hz-Schwingung schon abgeklungen ist.

I. Auf das im Außenbezirk r_a entstandene Ion wirken alle 10 bis 15 Perioden der Frequenz 10^8 Hz. Da die Feldlinien hier maximal gekrümmt sind, wird der Beschleunigungsprozeß voll wirksam und das Ion erhält eine Energie von schätzungsweise 10 bis 20 eV. Seine Geschwindigkeit beträgt dann $5 \cdot 10^5$ bis $8 \cdot 10^5$ cm/s. Bis zum Wirksamwerden der 10^6 Hz-Schwingung nach etwa $3 \cdot 10^{-6}$ s hat das Ion bereits 15 bis 25 mm zurückgelegt und befindet sich schon so weit außerhalb des Wirkungsbereiches der Elektroden, daß es kaum noch nachbeschleunigt wird. Die in Bereich I entstandenen Ionen bilden also den niederenergetischen Anteil des Ionenstromes aus dem Funken.

II. Das im Innenbezirk r_i entstandene Ion wird durch die 10^8 Hz-Schwingung wegen der geringen Krümmung der Feldlinien eine Energie erhalten, die nur 1/5 bis 1/10 so groß ist wie im Fall I, also etwa 2 eV beträgt. Es befindet sich dann bei Einsetzen der 10^6 Hz-Schwingung rund 4 mm vom Funkenzentrum entfernt und wird eine mittlere Beschleunigung von einigen Hundert Volt erfahren.

III. Das Ion entsteht zwar im Außenbezirk r_a , der für eine Beschleunigung günstig ist, erlebt aber nur noch wenige Perioden der Frequenz 10^8 Hz. Es erhält darum ebenfalls nur eine Energie von etwa 2 eV und wird wie die Ionen aus II weiterbeschleunigt.

IV. Durch die für eine sofortige Beschleunigung ungünstige Ort-Zeit-Konstellation wird die thermische Energie des Ions kaum erhöht werden. Es befindet sich dann nach 2 bis 3 μ s nur 1 bis 2 mm vom Funkenzentrum entfernt (sofern es nicht an die Elektroden angestoßen ist); und kann durch die 10^6 Hz-Schwingung auf Energien von 1 keV und mehr beschleunigt werden. In diesem Fall IV könnte auch die ambipolare Diffusion merklichen Einfluß ge-

winnen, jedoch kann ihre Wirkung experimentell nur schwer nachgewiesen werden.

8. Deutung der Meßergebnisse durch das modifizierte Beschleunigungsmodell des Dempster-Funkens

Die Meßergebnisse in Arbeit I zeigen folgende Eigenart des Ionenspektrums aus dem DEMPSTER-Funken: Das Häufigkeitsverhältnis der mehrfach geladenen Ionen zu den einfach geladenen ist für niederenergetische Ionen aus dem Funken sehr klein, steigt mit wachsender Voltgeschwindigkeit der Ionen scharf zu einem Maximum bei etwa 500 V an und fällt nach höheren Voltgeschwindigkeiten zu wieder ab (I, Bilder 7, 8, 9, 14 und 15). Dieses Verhalten ist qualitativ zu erklären durch folgende Annahme: Die im Zentrum des Durchbruchs zur Ionisierung führenden Stoßprozesse sind energiereicher als die im Außenbezirk des Ionisierungsbereiches, so daß im Zentrum im wesentlichen vielfach geladene Ionen entstehen. Das Spektrum der Ionisierungsprozesse wird jedoch in der Zeit nach dem Durchschlag rasch energieärmer. Diese Annahme wird gestützt durch Untersuchungen des Funkenkanals in Gasen^{3, 4}, in denen gezeigt werden konnte, daß die Temperatur im Funkenkanal radial und nach Beendigung des Überschlages zeitlich abnimmt.

Durch diese Annahme werden die niederenergetischen Ionen aus dem Funken, die durch das „kühle“ Ionisierungsspektrum des Ort-Zeit-Bereiches I entstanden sind, nur wenig mehrfach geladene Ionen (im Verhältnis zu den einfach geladenen) enthalten. Der Anteil der mehrfach geladenen Ionen wird für die Ionen mittlerer Voltgeschwindigkeit größer sein, da durch das „heiße“ Spektrum der Ionisierungsprozesse in Bereich II sehr viele hochionisierte Teilchen entstehen. Für hohe Voltgeschwindigkeiten nimmt der Anteil der mehrfach geladenen Ionen wieder ab, weil die Ionen dem „kühlen“ Bereich IV entstammen. Es ergibt sich somit genau das Bild der Meßwerte, wie es in Abb. 15 der Arbeit I gegeben ist.

9. Schluß

Es ist ein Modell der Ionenbeschleunigung gegeben worden, das es erlaubt, die Verteilung der Voltgeschwindigkeiten verschiedener Ionen, wie sie

³ H. KREML, Z. Phys. **167**, 302 [1962].

⁴ S. MANDELSTAM, Spectrochim. Acta **15**, 255 [1959].

die Meßergebnisse der Arbeit I zeigen, qualitativ richtig zu beschreiben. Das Modell beruht darauf, daß bei Pendelbahnen der Ionen im Wechselfeld der Elektrodenanordnung radiale Beschleunigungskomponenten auftreten. Dieser Beschleunigungsprozeß wird nahegelegt durch folgende Gründe:

1. Es werden im Hochfrequenzfunken positive und negative Ionen in ähnlicher Weise beschleunigt.

2. Im Gleichstrom-Abreißfunken⁵ im Vakuum sind hochenergetische Ionen trotz höherer Gesamtströme noch nicht beobachtet worden.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. HINTENBERGER, Herrn Dr. E. TRÜBENBACHER und Herrn Dipl.-Phys. K. D. SCHUY für viele wertvolle Diskussionen.

⁵ K. D. SCHUY u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **18 a**, 95 [1963].

NOTIZEN

Zur Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors

Von L. WALDMANN

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. **18 a**, 417 [1963]; eingegangen am 19. Februar 1963)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet KOTOUSOV¹ über Experimente, welche eine sehr starke Abnahme der thermischen Entmischung zweier Gase mit abnehmendem Druck zeigen. Untersucht wurden die Gemische N_2-CO_2 , H_2-CO_2 , $He-A$; die Entmischung nimmt ab um Faktoren 5, 15, 13, wenn der Druck von 0,2 atm auf 0,01 atm gesenkt wird. Dieser Befund wird als Abnahme des Thermodiffusionsfaktors mit abnehmendem Druck gedeutet und bemerkt, daß keine früheren Messungen in diesem Druckbereich vorliegen.

Letzteres trifft, was den Diffusionsthermoeffekt anbelangt, nicht ganz zu, und bekanntlich kann man aus den bei der Diffusion auftretenden lokalen Temperaturänderungen ebenfalls den Thermodiffusionsfaktor binärer Gemische entnehmen. In einer länger zurückliegenden Arbeit² ist die Druckabhängigkeit dieser Temperaturänderungen studiert worden, auch experimentell, u. a. an N_2-CO_2 , $A-CO_2$ und H_2-N_2 . Dabei zeigte sich — Abb. 6 aus² —, daß im letztgenannten Beispiel die Temperaturdifferenzen im Bereich von 30 bis 700 Torr (0,04 bis 0,9 atm) nicht nachweisbar (<1%) vom Druck abhängen, wenn man einen trivialen Konvektions-effekt eliminiert. Sicher ist somit auch der zugehörige Thermodiffusionsfaktor in diesem Druckbereich innerhalb etwa 1% druckunabhängig. Bei dem Paar N_2-CO_2 , wieder Abb. 6 aus², und ebenso bei $A-CO_2$, Abb. 5 aus², dagegen ändern sich die während der Diffusion auftretenden Temperaturunterschiede in dem angegebenen Bereich merklich mit dem Druck. Dies hat zwei Gründe. Zum einen gibt es bei der Vermischung mit CO_2 eine merkliche druckproportionale Temperaturänderung auf Grund der Abweichung vom idealen Gas-

zustand („Realitätseffekt“). Zum anderen äußert sich auch, wie BECKER³ und HAASE⁴ bemerkten, die Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors selbst. Man erhält die letztere aus den Temperaturmessungen ganz grob gesondert (nicht maskiert durch den Realitätseffekt, der sich in beiden Rohren als etwa gleichgroße Temperaturänderung äußert), wenn man direkt die volle Temperaturdifferenz zwischen oberem Rohr (N_2 oder A) und unterem Rohr (CO_2) ins Auge faßt. Als Druckkoeffizient β in dem Ansatz

$$\alpha = \alpha_0(1 + \beta p)$$

für den Thermodiffusionsfaktor entnimmt man so aus den erwähnten Figuren die Werte $\beta \approx 0,2$ bzw. $0,4 \text{ atm}^{-1}$ für N_2-CO_2 bzw. $A-CO_2$. Die α -Werte bei 0,4 und 0,04 atm stehen demnach für N_2-CO_2 etwa im Verhältnis 1,08 und für $A-CO_2$ im Verhältnis 1,16. Um die Genauigkeit zu erhöhen, hätte man den Realitätseffekt auszuschalten. Das könnte geschehen, indem man Gemische von kleinem Unterschied der Zusammensetzung ineinander diffundieren ließe.

Aus BECKERS direkten α -Messungen³, die sich von 3 atm aufwärts erstrecken, kann man den Druckkoeffizienten von α bei niedrigem Druck extrapolieren. Mit $\alpha_0 = 0,05$ bzw. $0,014$ ² findet man $\beta = 0,07$ bzw. $0,2 \text{ atm}^{-1}$ für N_2-CO_2 bzw. $A-CO_2$, also erheblich weniger als aus dem Diffusionsthermoeffekt. Da bei letzterem der Realitätseffekt nicht methodisch ausgeschaltet war, sind die direkten α -Messungen, obgleich extrapoliert, zweifellos verlässlicher.

Diese starke Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors der CO_2 -haltigen Gemische ist an sich recht bemerkenswert. Sie wird ja durch die Nichtlokalität der molekularen Zweierstöße („Verkürzung der freien Weglänge“) und durch die (lokalen) Dreierstöße bewirkt. Für das Häufigkeitsverhältnis von Dreier- zu Zweierstößen könnte man ganz grob etwa B/V erwarten (B molarer 2. Virialkoeffizient, V Molvolumen), was bei CO_2 für 1 atm, $0^\circ C$ von der Größenordnung 10^{-2} ist. Die experimentellen Ergebnisse^{2,3} lehren,

¹ L. S. KOTOUSOV, Zhur. Tekhn. Fiz. **32**, 224 [1962] (Soviet Phys.—Tech. Phys. **7**, 159 [1962]).

² L. WALDMANN, Z. Naturforschg. **4 a**, 105 [1949].

³ E. W. BECKER, Z. Naturforschg. **5 a**, 457 [1950].

⁴ R. HAASE, Z. Phys. **127**, 1 [1949].