

Hochfrequentes Rauschen von Elektronenlawinen und sein Zusammenhang mit dem Mechanismus des Kaltkathodenbogens

HELMUT PRINZLER

Heinrich-Hertz-Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Z. Naturforsch. 20 a, 876—883 [1965]; eingegangen am 30. Dezember 1964)

An Niederstrombögen mit kalten Metallelektroden treten sehr hohe Rauschspannungen auf, welche aus einer der Kathode vorgelagerten Dampfschicht stammen. Nimmt man an, daß die Erzeugung der Ladungsträger durch Lawinenprozesse in dieser Dampfschicht erfolgt, so ergibt eine Modellrechnung mit einer Ballung von $\approx 5 \cdot 10^6$ Elektronen pro Lawine Übereinstimmung mit der beobachteten Rauschspannung. Das hohe Rauschen wird durch die Korrelation der Ladungsträgerbewegung in einer Lawine hervorgerufen und verschwindet bei Frequenzen, welche groß gegen die Elektronenstoßfrequenz ($\approx 3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$) sind. Eine Abschätzung des Energiebedarfes zwingt entweder zur Annahme einer hohen Startzahl ($\approx 10^4$ Elektronen pro Lawine) oder aber zur Annahme einer Ionisierung von angeregten Zuständen aus. Im letzteren Fall kann der für den Mechanismus erforderliche hohe Ionisierungskoeffizient einigermaßen plausibel gemacht werden.

I. Experimenteller Tatbestand

Im Kathodenbereich elektrischer Entladungen wurden hauptsächlich bei geringen Drücken Rauscherscheinungen nichtthermischen Ursprungs beobachtet, deren Spektren sich von ausgesprochen monochromatischen Schwingungen etwa bei der Elektronen- oder Ionenplasmafrequenz im Fallgebiet bis zu mehr rauschähnlichen Spektren erstrecken.

Entsprechende Beobachtungen an Lichtbögen sind seltener. So untersuchten SKOLNIK und PUCKETT¹ an einem Niederstrom-Lichtbogen mit sehr kleinem Elektrodenabstand ($\approx 0,02 \text{ cm}$) das Rauschen im Bereich von 0,1 bis 3000 MHz und führten es auf einen Relaxationsmechanismus der Entladung zurück. Wir untersuchten stationär brennende Niederstrom-Lichtbögen in Luft bzw. N_2 von Atmosphärendruck mit Mikrowellenmethoden bei 1500 MHz. Es zeigte sich, daß die dem Kathodenbereich zugeordnete Rausch-EMK außerordentlich stark vom Betriebszustand der Bogenkathode abhing². Bei dem hier diskutierten Bogenzustand brannte die Entladung zwischen wassergekühlten Kupfer- bzw. Nিকেlelektroden. Der Kathodenansatz wanderte sehr schnell auf der Kathodenoberfläche, an welche sich ein helles, etwa kugelförmiges, intensiv grün (Cu) bzw. weiß (Ni) leuchtendes Gebiet anschloß. Beobachtet wurden Widerstand und Rauschen des Entladungsteiles zwischen Kathodenoberfläche und

positiver Säule, welches wir mit dem Metaldampfgebiet identifizieren (Abb. 1).

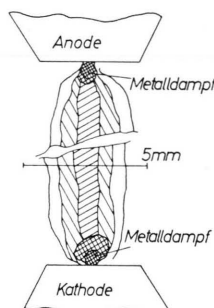


Abb. 1. Maßstäbliche Zeichnung der Entladung, angefertigt nach photographischen Aufnahmen mit Belichtungszeiten um 1 ms. Die Dichte der Schraffur bildet ein qualitatives Maß für die Intensität der Lichtstrahlung.

Die spektrale Dichte der Ursprung jener fiktiven Ersatzspannungsquelle, welche das Kathodenrauschen liefert, ist

$$w_K = \overline{u_K^2} / \Delta f, \quad (1)$$

(Δf = effektive Bandbreite der Anordnung Resonator – Empfänger).

Zur Bestimmung von w_K ist die genaue Kenntnis des inneren Widerstandes \Re_K der Ersatzquelle nicht erforderlich; es genügt, wenn $\text{Re}(\Re_K)$ klein gegen den Realteil des Widerstandes der übrigen Entladungsteile, also insbesondere klein gegen den Säulenwiderstand, ist. Diese Bedingung

$$\text{Re}(\Re_K) \ll \text{Re}(\text{Säulenwiderstand}) \approx 150 \, \Omega$$

¹ M. I. SKOLNIK u. H. R. PUCKETT, J. Appl. Phys. 26, 74 [1955].

² H. PRINZLER, Beitr. Plasmaphys. 4, 155 [1964], Diss. Techn. Univ. Dresden, Fakultät für Elektrotechnik, Juli 1964.



war bei der Messung durchweg erfüllt, genauere Werte für \mathfrak{R}_K konnten jedoch nicht ermittelt werden. In Abb. 2 sind die so erhaltenen Meßpunkte für w_K als Funktion des Entladungsstromes dargestellt.

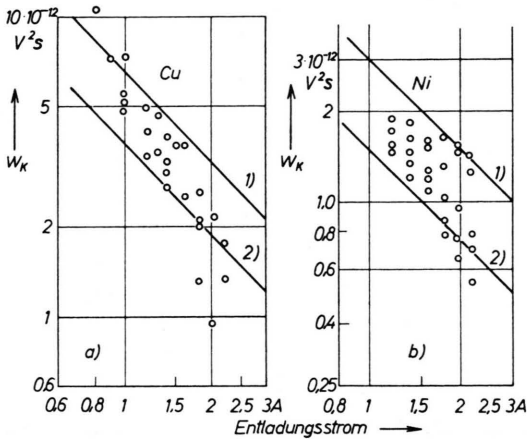


Abb. 2. Gemessene spektrale Dichte des Kathodenrauschens in Luft. Die eingezeichneten Geraden entsprechen dem nach (9) berechneten Verlauf mit den folgenden $(q_0/e) e^{aD}$ -Werten: a) Kupferkathode: 1) $7,2 \cdot 10^6$; 2) $4,2 \cdot 10^6$. b) Nickelskathode: 1) $3,4 \cdot 10^6$; 2) $1,6 \cdot 10^6$. Meßfrequenz ≈ 1460 MHz.

II. Deutungsversuche

Die aus Rauschmessungen bei nur einer einzigen Frequenz entnehmbare Information ist gering und es bedarf einer großen Zahl von zusätzlichen Annahmen, um daraus auf das Verhalten entsprechender Ladungsträger zu schließen. Ohne spezielle Annahmen sind nur grobe Unterscheidungen möglich; so konnte z. B. im vorliegenden Fall nachgewiesen werden, daß das hohe Rauschen nicht durch den Schroteffekt einzeln und unkorreliert durch das Kathodengebiet fliegender Ladungsträger hervorgerufen werden kann, ohne unwahrscheinlich große und zudem den Beobachtungen kraß widersprechende Werte für \mathfrak{R}_K annehmen zu müssen².

Es ist naheliegend, für die weitere Deutung des hohen Rauschens Korrelationseffekte heranzuziehen, die bereits in einem gewöhnlichen stationären Plasma unter bestimmten Bedingungen das Schrotrauschen beträchtlich erhöhen können³.

II.1 Das Lawinenmodell

Um quantitative Vergleiche durchführen zu können, wird ein einfaches Modell aufgestellt, dessen Rausch-EMK bzw. Rauschtemperatur sowie einige weitere Parameter dann berechnet werden.

Wir berücksichtigen zwei Prozesse, welche einen verstärkten Schroteffekt ergeben:

- a) einen lawinenförmigen Ionisierungsvorgang im Metaldampfgebiet vor der Kathode,
- b) die gleichzeitige Emission vieler Elektronen aus der Kathode.

Beide Prozesse lassen sich in einem einzigen Modell behandeln. Die Lawine wächst beim Durchlaufen des Kathodenraumes (Länge D , Abb. 4) bis zu einer bestimmten Trägerzahl an und wird beim Eintritt in das Säulenplasma zerstört. Der Einfachheit halber wird die Grenze Lawinenraum – Säule eben und fest angenommen ($D = \text{const}$). Zur Aufrechterhaltung des Gesamtstromes ist eine bestimmte Anzahl von Lawinen pro Sekunde erforderlich, welche in stochastischer Folge auftreten sollen. Lawinenketten oder ähnliche Prozesse werden also nicht betrachtet.

Die Frage nach der Anzahl der gleichzeitig laufenden Lawinen m und ihr Raumbedarf ist einer groben Abschätzung zugänglich. Sollen sich die einzelnen Lawinen nicht wesentlich⁴ beeinflussen, so dürfen sie sich nicht gegenseitig durchdringen. Nach RAETHER⁵ ist die Diffusion der Elektronen bestimmend für den maximal erreichten Lawinenquerschnitt q_L . Steht jeder der gleichzeitig vorhandenen Lawinen eine „Röhre“ vom Querschnitt q_L zur Verfügung (Abb. 4), so wird der insgesamt benötigte, minimale Fallraumquerschnitt $m \cdot q_L$ durch den Entladungsstrom bestimmt. An der Grenze Lawinenraum – Säule fließt der mittlere Elektronenstrom

$$I = z_{\text{ges}} q_0 e^{aD}.$$

Für maximale Trägerzahlen zwischen 10^6 und 10^7 (s. Tab. 1) wird bei $I = 1,5$ A $z_{\text{ges}} \approx 10^{12} \dots 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Mit einer mittleren Laufzeit der Lawine von $t_1 \approx 10^{-10} \text{ s}$ (s. Abschn. III) wird $m \approx 10^2 \dots 10^3$. Daraus berechnet man mit einer mittleren thermischen Elektronenenergie von $\approx \frac{1}{2} \text{ eV}$ und einer freien Elektronenweglänge $\lambda \approx 10^{-5} \dots 10^{-4} \text{ cm}$ $q_L \approx 0,2 \dots 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$. Bei 10^3 Lawinen liegt $m \cdot q_L$ mehr als eine Größenordnung unter dem tatsächlichen Säulenquerschnitt ($\approx 10^{-2} \text{ cm}^2$) und dem als etwa gleich groß angenommenen Fallraumquerschnitt.

³ H. PRINZLER, Acta Techn. Hung. **42**, 283 [1963]. — P. PARZEN u. L. GOLDSTEIN, Phys. Rev. **79**, 190 [1950] und **82**, 724 [1951]. — A. VAN DER ZIEL, J. Appl. Phys. **24**, 223 [1953].

⁴ Von einer Wechselwirkung infolge elektrischer Kräfte, etwa auf Grund von örtlichen Änderungen der äußeren Feldstärke in der Umgebung einer Lawine, sei hier abgesehen.

⁵ H. RAETHER, Erg. exakt. Naturw. **22**, 73 [1949] und **33**, 175 [1961].

II.2 Das Rauschen einer Lawinenfolge

Die benutzten Ersatzschaltbilder zeigt Abb. 3. Gemessen wurde die Ersatz-EMK nach Abb. 3 a, zur Berechnung eignen sich jedoch besser die Bestimmungsgrößen der dualen Schaltung Abb. 3 b. Zwi-

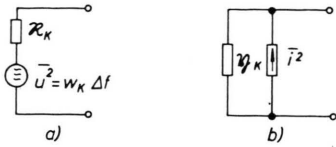


Abb. 3. Rauschquellenersatzschaltbild.

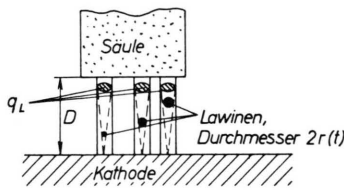


Abb. 4. Modellvorstellung zum Lawinenraum.

schen beiden Ersatzschaltbildern gelten die Beziehungen

$$\Re_K = \Im_K^{-1}, \quad \overline{u^2} = \overline{i^2} / |\Im_K|^2 = \overline{i^2} \cdot |\Re_K|^2. \quad (2)$$

Zur Berechnung des Rauschstromquadrates $\overline{i^2}$ benutzen wir die bekannte Methode der Spektralzerlegung der Elementarereignisse $i(t)$ mit anschließender quadratischer Summation der FOURIER-Komponenten⁶.

Dabei ist folgendes zu beachten: Die bei einem lawinenförmigen Ionisierungsvorgang von den Ladungsträgern erzeugten Stromimpulse sind bezüglich tiefer Frequenzen miteinander korreliert und ergeben deshalb in diesem Frequenzbereich ein hohes Rauschen⁷. Die Korrelation verschwindet etwa dort, wo $\omega t_3 > 1$ wird. t_3 ist die Zeitdauer zur Thermalisierung der Lawine beim Eintritt in die positive Säule und dürfte von der Größenordnung der Elektronenstoßzeit τ_0 sein.

Bei Beschränkung auf Frequenzen $\omega \tau_0 \lesssim 1$ kann somit der gesamte Lawinenstromimpuls als ein Elementarereignis aufgefaßt werden. Unter Voraussetzung räumlich konstanter Gleichstrom- als auch Hochfrequenzfeldstärke im Lawinenraum – siehe

Anhang – erhält man für das Rauschstromquadrat einer stochastischen Lawinenfolge

$$\overline{i^2} = a \cdot q_0 e^{zD} \Phi(\alpha D, \omega t_2) \cdot I \Delta f \quad (3)$$

mit $\Phi(\alpha D, \omega t_2) = \frac{2(1 - \cos \omega t_2)}{(\omega t_2)^2} + \frac{(\omega t_2)^2}{(\alpha D)^2 [(\alpha D)^2 + (\omega t_2)^2]}.$

Hierin bedeuten q_0 die mittlere Ladung beim Start und e^{zD} der mittlere Verstärkungsfaktor der Lawine. Wird eine Lawine von nur einem Elektron ausgelöst, ist $q_0 = e$ und $a = 4$; für Lawinen mit einer hohen Elektronenzahl beim Start ist $a = 2$. I ist der mittlere Strom im Lawinenraum, welcher identisch mit dem Entladungsstrom ist. Weiterhin bedeuten ω die Meßkreisfrequenz und t_2 die Ionenlaufzeit durch den Lawinenraum.

In den Grenzfällen $\omega t_2 \rightarrow 0$ sowie $\omega t_2 \rightarrow \infty$ trägt nur die Ionen- bzw. Elektronenstromkomponente der Lawine zum Rauschen bei und die Formel (3) besitzt einige Ähnlichkeit mit dem Schrotteffekt; an die Stelle der Elementarladung e tritt im Fall $\omega t_2 \rightarrow 0$ die Größe $q_0 \cdot e^{zD}$ und im Fall $\omega t_2 \rightarrow \infty$ die Größe $(\alpha D)^{-2} q_0 e^{zD}$.

Gegenüber dem Schrotteffekt ist die Rauscheinströmung also um den Faktor $(q_0/e) e^{zD}$ bzw. $(\alpha D)^{-2} (q_0/e) e^{zD}$ größer, welcher für Lawinenprozesse außerordentlich hohe Werte ($\approx 10^2 \dots 10^8$) annehmen kann.

Der elektronische Leitwert der Strecke ist (s. Anhang)

$$\Im_{el} = \frac{e I (\nu - j \omega)}{\alpha D m u_- D (\omega^2 + \nu^2)} \quad (4)$$

(u_- = Elektronendriftgeschwindigkeit). Der Gesamtleitwert enthält noch den Blindleitwert der statischen Kapazität

$$\Im_K = \Im_{el} + j \omega C_{stat}. \quad (5)$$

Zur Abschätzung der beim Experiment vorliegenden Verhältnisse setzen wir $C_{stat} = \epsilon_0 F/D$ (F = Säulenquerschnitt nach Abb. 4) und weiter

$$I_{krit} = (\epsilon_0 F/e) \alpha D m u_- \nu^2 \quad (6)$$

und erhalten für den Fall $\nu^2 \gg \omega^2$ mit (3), (4) und (5) die spektrale Dichte der Rauschspannung zu

$$w_K = a q_0 (\alpha D)^2 e^{zD} \frac{(m u_- D \nu)^2 \Phi(\alpha D, \omega t_2)}{e^2 I \{1 + (\omega^2/\nu^2) [I_{krit}/I - 1]^2\}} \quad (7a)$$

ziehung entsprechenden Rauschanteil. Diese Abspaltung ist möglich wegen der Linearität zwischen Trägergeschwindigkeit und erzeugtem Stromimpuls, vgl. Gl. (A.1) im Anhang.

⁸ Aber trotzdem sei $\omega \tau_0 \lesssim 1$!

⁶ A. VAN DER ZIEL, Noise, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1956, Kap. 6, 11, 12.

⁷ Die von der thermischen Eigenbewegung der Ladungsträger hervorgerufenen chaotischen Stromimpulse können abgespalten werden und liefern einen der NYQUISTschen Be-

$$\approx \frac{q_0}{e} (\alpha D)^2 e^{\alpha D} \frac{a(m u_- D \nu)^2}{e I} \Phi(\alpha D, \omega t_2) \quad (7b)$$

für $I_{\text{krit}}/I \ll (1 + \nu/\omega)$ ⁹. Man kann auch die Rauschtemperatur ϑ_K der Lawinenstrecke berechnen. Mit \bar{i}^2 nach (3) und $\text{Re}(\mathcal{Y}_K)$ nach (4) bzw. (5) erhält man (für $\nu^2 \gg \omega^2$)

$$k \vartheta_K = \frac{a}{4} \frac{q_0}{e} \alpha D e^{\alpha D} m u_- D \nu \Phi(\alpha D, \omega t_2). \quad (8)$$

Zu diesem durch den Lawineneffekt bedingten Anteil muß noch der thermische Anteil $k T_e$ addiert werden; vgl. ⁷.

III. Vergleich mit den Messungen

Unter Voraussetzung der bei der Aufstellung des Modells genannten einschränkenden Annahmen können die Gln. (7) bzw. (8) für einen Vergleich mit den Messungen herangezogen werden. Dazu müssen Elektronendriftgeschwindigkeit u_- und Stoßfrequenz ν sowie die Abmessungen D und F des Lawinenraums bekannt sein. Außerdem ist eine Abschätzung der Ionenlaufzeit t_2 erforderlich.

Aus Untersuchungen an Molekül- und Edelgasen, Alkoholen u. ä. im Feldstärke-Druck-Bereich E/p 20...80 V/cm Torr¹⁰ ermittelten RAETHER und Mitarbeiter^{5,11} Elektronendriftgeschwindigkeiten u_- um 10^7 cm/s in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungsergebnissen. Als Elektronenstoßfrequenz folgen für die genannten Gase unter den vorliegenden Bedingungen Werte von etwa 10^{11} ... 10^{12} s⁻¹. Leider sind dem Verfasser keine entsprechenden Zahlenangaben für Metaldämpfe bekannt geworden, jedoch dürften die genannten Größenordnungen auch hier zutreffend sein.

Der nur in die statische Kapazität der Anordnung eingehende Querschnitt F des Lawinenraumes wurde dem Säulenquerschnitt (10^{-2} cm²) gleichgesetzt, da eine merkliche Einschnürung vor der Kathode nicht erkennbar war (Abb. 1). Problematisch bleibt die Festlegung der mittleren Länge D .

Setzen wir versuchsweise zunächst $D \approx 10^{-3}$ cm, so kann die Ionenlaufzeit t_2 abgeschätzt werden. Mit einer mittleren Driftgeschwindigkeit von $u_+ = 10^5$ cm/s wird $t_2 \approx 10^{-8}$ s und damit $\omega t_2 \approx 10^2$. In diesem Bereich hat aber das Spektrum schon seinen

asymptotischen Wert für hohe Frequenzen⁸ erreicht: $\Phi(\infty) = (\alpha D)^{-2}$. Das beobachtete Rauschen wird also allein vom Elektronenstromimpuls der Lawinen und nicht mehr von der Ionenstromkomponente erzeugt (siehe Anhang).

So erhält man aus (7b) mit $a=2$, $u_- = 10^7$ cm/s und $\nu = 3 \cdot 10^{11}$ s⁻¹

$$w_K = D^2 \frac{q_0}{e} e^{\alpha D} \frac{0,94 \cdot 10^{-12}}{I} \text{AV}^2 \text{s cm}^{-2}. \quad (9)$$

In Abb. 2 ist die spektrale Dichte w_K nach (9) für je zwei angenommene und in der Tab. 1 aufgeführte $D^2(q_0/e) e^{\alpha D}$ -Werte eingetragen. Im gewählten doppeltlogarithmischen Maßstab erhält man Geraden, welche die Meßwerte etwa einschließen. Im ganzen gesehen verlaufen jedoch die Meßpunkte noch etwas steiler als aus (9) folgt, was besonders bei den weniger streuenden Messungen mit Kupferkathode deutlich wird. Jedoch genügt schon eine geringe Stromabhängigkeit der in die Rechnung eingehenden Parameter – etwa der mittleren Fallraumlänge D –, um eine Modifikation der $1/I$ -Abhängigkeit herbeizuführen.

Eine weitere Aussage über das Kathodengebiet liefert eine Energiebilanz. Für den Fall, daß die Ionisierung der Atome vom Grundzustand aus erfolgt, ist $\alpha D e U_i$ ein Maß für den Energiebedarf des Lawinengebietes. Befinden sich dagegen bereits angeregte Atome im Lawinengebiet, deren Anregungsenergie nicht durch Elektronenstoß übertragen wurde, so erniedrigt sich der Energiebedarf um einen Faktor $p < 1$. Es muß also gelten

$$p \alpha D U_i = U_K. \quad (10)$$

U_K ist der Kathodenfall; er betrug im vorliegenden Fall etwa 40 V bei Annahme eines Anodenfalls von höchstens 10 V. In (10) wurde der Einfachheit halber angenommen, daß die gesamte Energie $e U_K$ eines Primärelektrons für Ionisierung verbraucht wird; die ermittelten αD -Werte sind also in Wirklichkeit nur obere Grenzwerte. Die zweite Zeile in Tab. 1 zeigt für verschieden starke Herabsetzung der Ionisierungsenergie ($p=1$ bis $p=0,4$) aus der Energiebilanz (10) sich ergebende αD -Werte für Kupferdampf. Zur Abschätzung von D kann der hochfrequente Widerstand des Kathodengebietes

⁹ Im vorliegenden Fall war $I_{\text{krit}} \approx 5$ A; die Bedingung $I_{\text{krit}}/I \ll 1 + \nu/\omega = 31$ ist also erfüllt.

¹⁰ Dieser Bereich ist typisch für Lawinenexperimente etwa bei Atmosphärendruck.

¹¹ H. THOLL, Z. Phys. **178**, 183 [1964]. — K. H. WAGNER, Z. Phys. **178**, 64 [1964].

	$p = 1$	0,8	0,6	0,5	0,4
$D^2(q_0/e) \cdot e^{\alpha D}$ nach Gl. (9)	4 ... 5,4 ... 7 cm ²				
αD aus Energiebilanz Gl. (10)	5,2	6,5	8,7	10,4	13
Abmessung D					
a) aus $\text{Re}(\Re_K) \leq 45 \Omega$	$\leq 7,7 \cdot 10^{-3}$ cm	$\leq 6,2 \cdot 10^{-3}$	$\leq 4,6 \cdot 10^{-3}$	$\leq 3,8 \cdot 10^{-3}$	$\leq 3,1 \cdot 10^{-3}$
b) aus Raumladungs- gleichung	$> 2,5 \cdot 10^{-4}$ cm				
c) benutzter Wert	10^{-3} cm				
Ladungsballung $(q_0/e \cdot e^{\alpha D})$	4 ... 5,4 ... 7 $\cdot 10^6$				
äquivalente Rausch- temperatur nach Gl. (8)	10^{10} K	$8 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^9$
mittlere Elektronenzahl beim Start q_0/e	$3 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^4$	$0,9 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^2$	12
Ionisierungskoeffizient α (benötigter Wert)	$5 \dots 13 \cdot 10^3$ cm ⁻¹				
$\lambda_e^{-1} \cdot \exp \{-p U_i / (E \lambda_e)\}$ für $\lambda_e = 3 \cdot 10^{-5}$ cm, $E = 4 \cdot 10^4$ V/cm	$0,6 \cdot 10^2$ cm ⁻¹	$1,5 \cdot 10^2$	$7,3 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$

Tab. 1. Ladungsballungen im Kathodenraum; Kupferkathode. Effektive Ionisierungsenergie $p \cdot U_i$, $U_i = 7,7$ V.

$[\text{Re}(\Re_K) \ll 150 \Omega$, vgl. Abschn. I] herangezogen werden. Aus den Gln. (4), (5) und (6) erhält man

$$\text{Re}(\Re_K) = \frac{m u_- v \alpha D^2}{e I} \left[1 + \frac{\omega^2}{v^2} \left(\frac{I_{\text{krit}} - I}{I} \right)^2 \right]^{-1} \quad (11)$$

$$\approx 1,1 \cdot 10^3 \alpha D^2$$

für $I = 1,5$ A unter hier vorliegenden Bedingungen (D in cm). Mit Rücksicht auf die geringe Meßgenauigkeit für $\text{Re}(\Re_K)$ bei der verwendeten Meßmethode² setzen wir $\text{Re}(\Re_K) \leq 40 \dots 50 \Omega$ und erhalten so aus (11) mit (10) obere Grenzwerte für D , welche in Tab. 1 eingetragen sind.

Der im zeitlichen Mittel durch das Kathodengebiet fließende Strom ist hauptsächlich ein Ionenstrom; aus den hier behandelten Ansätzen folgt

$$\frac{\text{Mittl. Ionenstrom}}{\text{Mittl. Elektronenstrom}} \approx \alpha D - 1.$$

Die somit vorhandene positive Raumladung kann nach Integration der Poisson-Gleichung zur Bestimmung des Kathodenfalls benutzt werden. Rechnet man zunächst mit einer homogenen positiven Raumladungsdichte unter Vernachlässigung der negativen Raumladung der Lawinen, so gilt nach einer Rechnung von WEIZEL und ROMPE¹²

$$U = \frac{2}{3} \sqrt{2 j / (\epsilon_0 b_+)} D^{3/2} \quad (12)$$

(j = Stromdichte, b_+ = Ionenbeweglichkeit).

Dagegen bewirken sowohl die Berücksichtigung der negativen Raumladung der Elektronenlawinen als auch die ungleichförmige (vor der Kathode höhere) Verteilung der Raumladungsdichte eine Verkleinerung des Spannungsbedarfs gegenüber (12). Bei Gleichsetzung von U nach (12) mit U_K erhält man eine untere Grenze für D , welche für $b_+ \approx 10$ cm² V⁻¹ s⁻¹ in der Tabelle angegeben ist.

So folgt zwanglos für die Dicke des Lawinengebietes die Größenordnung 10^{-3} cm. Dieser Wert erscheint auch plausibel. Soll eine merkliche Lawinenwirkung vorhanden sein, muß die Zahl der ionisierenden Stöße eines an der Kathode startenden Elektrons die Größenordnung $\alpha D \approx 10$ haben. Bei 100-proz. Ionisationswahrscheinlichkeit ist dazu eine Mindestausdehnung des Lawinenraums von ≈ 10 freien (Elektronen-)Weglängen erforderlich. Mit einer mittleren freien Weglänge von $10^{-5} \dots 10^{-4}$ cm wird so $D \gtrsim 10^{-4} \dots 10^{-3}$ cm. In den bekannten Dampfbogentheorien werden Abmessungen von $\approx 10^{-5} \dots 10^{-4}$ cm für das Ionisationsgebiet angesetzt (bei ≈ 1 atm)¹³. Sollen in einer solchen Schicht aber Lawinenprozesse stattfinden, so muß die Dicke mit Sicherheit größer als 10^{-5} cm sein. Spektroskopisch wurde eine der Kathode unmittelbar vor-

¹² W. WEIZEL u. R. ROMPE, Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1949, Kapitel IV.

¹³ W. WEIZEL, R. ROMPE u. M. SCHÖN, Z. Phys. **115**, 179 [1940]. — J. ROTHSTEIN, Phys. Rev. **73**, 1214 [1948].

gelagerte Dampfschicht von $\approx 10^{-3}$ cm Ausdehnung mit einiger Sicherheit nachgewiesen¹⁴.

Nunmehr können Rauschtemperatur, maximale Ladungsballung (q_0/e) e^{2D} , Startzahl q_0/e und Ionisierungskoeffizient α für verschiedene p -Werte berechnet werden; sie sind in der Tabelle angegeben. Mit fallender effektiver Ionisierungsenergie $p U_i$ verringert sich außerordentlich stark die zur Erklärung des Rauschens benötigte Startzahl q_0/e .

IV. Diskussion

Zur physikalischen Deutung dieses Tatbestandes eröffnen sich zwei Wege. Entweder man setzt Ionisierung vom Grundzustand aus voraus ($p=1$) (Fall a) und hat eine Erklärung für die hohen Startzahlen $q_0/e \approx 10^4$ zu geben oder man umgeht die hohen Startzahlen (Fall b) und muß dann eine verringerte effektive Ionisierungsenergie annehmen.

Fall a: Im Modell ist q_0/e die mittlere Anzahl derjenigen Elektronen, die die Kathode gleichzeitig verlassen und dann eine Lawine bilden. Lawinen, welche mit einer hohen Elektronenzahl starten, wurden unter geeigneten Bedingungen (z. B. photoelektrische Auslösung durch einen Lichtblitz⁵) beobachtet. Ob jedoch im vorliegenden Fall eine solche physikalisch schwer verständliche Elektronenballung ($q_0/e \approx 10^4$) bei der Emission aus der Kathode vorliegt, oder ob zusätzliche, im Modell nicht berücksichtigte Korrelationen (Lawinenketten?) das Rauschen weiter erhöhen und somit evtl. eine geringere Elektronenballung beim Lawinenstart erfordern, kann nicht entschieden werden. Diese Deutung bleibt deshalb unbefriedigend.

Fall b: Eine Herabsetzung des Energiebedarfs durch die Ionisierung angeregter Atome erscheint dagegen plausibler.

Die im Kathodenraum zweifellos vorhandene intensive Strahlung kann besonders bei den Resonanzlinien von den neutralen Kupferatomen merklich absorbiert werden und führt zur Bildung von angeregten Atomen, welche dann durch Elektronenstoß bevorzugt ionisiert werden können. Da das Resonanzpotential für Kupfer bei 3,8 V liegt, ist die zur Ionisierung durch das Stoßelektron aufzubringende Energie in diesem Fall nur noch $7,7 - 3,8 = 3,9$ eV oder

$p \approx 0,5$ ^{14a}. Der Ionisierungskoeffizient α steigt aber stark mit fallender Ionisierungsenergie. Zu seiner Abschätzung wurde ein bekannter einfacher Ausdruck benutzt und für die freie Elektronenweglänge sowie die Feldstärke versuchsweise Werte eingesetzt, wie sie an Hand des Modells plausibel gemacht werden können. Die erhaltenen Zahlenwerte für α (letzte Zeile der Tabelle) zeigen für $p=0,5$ größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit dem aus den Beobachtungen folgenden Wert; dagegen besteht im Falle $p \approx 1$ (Ionisation vom Grundzustand aus) eine Diskrepanz von annähernd zwei Größenordnungen(!) für beide α -Werte. Trotz mancher Bedenken bei der Durchführung dieses Vergleiches scheint dieser Befund doch für eine Ionisierung von angeregten Zuständen der Atome aus zu sprechen. Der ganze Vorgang hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der bei Stoßwellen vorhandenen „Aufheizung“ des Raumes vor der Stoßfront durch die Eigenstrahlung (Precursor-Radiation) und der dadurch hervorgerufenen Erhöhung des Ionisierungsgrades in der Front¹⁵.

Der Verfasser dankt sehr herzlich den Herren Dr.-Ing. habil. L. MOLLWO und Dr. rer. nat. habil. G. WALIS für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

V. Anhang

1. Das Rauschstromquadrat einer stochastischen Folge von Elektronenlawinen

Bewegt sich eine Lawine von der Kathode durch den Fallraum zur Säule (Abb. 4), so gilt bei konstanter Feldstärke für den Stromimpuls in eindimensionaler Näherung

$$i = q(x) v(x) / D. \quad (\text{A.1})$$

Unter Voraussetzung konstanter mittlerer Elektronen- und Ionendriftgeschwindigkeiten u_- bzw. u_+ erhält man aus einem bei RAETHER⁵ angegebenen Ausdruck

$$i(t) = \begin{cases} \frac{q_0}{t_1} e^{t/\tau} & \text{für } 0 < t < t_1 \\ \frac{q_0}{t_2} (e^{\alpha D} - e^{t/\tau_1}) & \text{für } t_1 < t < t_1 + t_2 \end{cases} \begin{matrix} \text{(Elektronenstromimpuls),} \\ \text{(Ionenstromimpuls).} \end{matrix} \quad (\text{A.2})$$

Hier bedeuten $\tau^{-1} = \alpha u_-$ und $\tau_1^{-1} = \alpha u_+$. In Abb. 5 ist $i(t)$ schematisch dargestellt. Die Form dieses Lawinenimpulses (A.2) kann sowohl durch die bei Lawinen hoher Elektronenzahl merkliche Raumladung als auch durch die besonders bei kleinen Drucken in Er-

¹⁴ Zitiert bei R. H. EATHER, Austr. J. Phys. **15**, 289 [1962].

^{14a} Bei Ionisierung von höher angeregten Termen aus, z. B. 2s-Termen (5,3 eV) oder 3d-Termen (6,1 eV), ist die aufzubringende Energie entsprechend geringer.

¹⁵ J. K. WRIGHT, Shock Tubes, Methuen & Co. Ltd., London 1961. — P. JEANMAIRE, H. KLINGENBERG u. H. REICHENBACH, Z. Naturforsch. **18a**, 318 [1963].

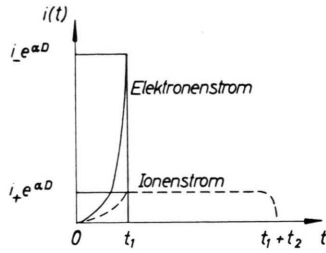


Abb. 5. Elementarimpuls einer Elektronenlawine.

scheinung tretende Diffusion der Elektronen verzerrt werden; beide Effekte können hier jedoch vernachlässigt werden¹⁶. Aus der FOURIER-Zerlegung von (A.2)

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} i(t') e^{j\omega t'} dt'$$

erhält man mit einigen Vernachlässigungen¹⁷

$$|F(\omega)|^2 = q_0^2 e^{2\alpha D} \Phi(\alpha D, \omega t_2), \quad (\text{A.3})$$

$\Phi(\alpha D, \omega t_2)$ siehe Gl. (3). Für $\omega t_2 < 2\pi$ bestimmt die Ionenlaufzeit t_2 das Spektrum, für $\omega t_2 \gg \alpha D$ verursacht die steile Flanke des Elektronenimpulses die endlich bleibende spektrale Intensität. Abb. 6 zeigt $\Phi(\alpha D, \omega t_2)$ für $\alpha D = 5, 10, \sqrt{200}$ und ∞ . Für $\alpha D = \infty$ erhält man das Spektrum eines Rechteckimpulses mit $\lim |F(\omega)|^2 \rightarrow 0$ für $\omega t_2 \rightarrow \infty$. Mit

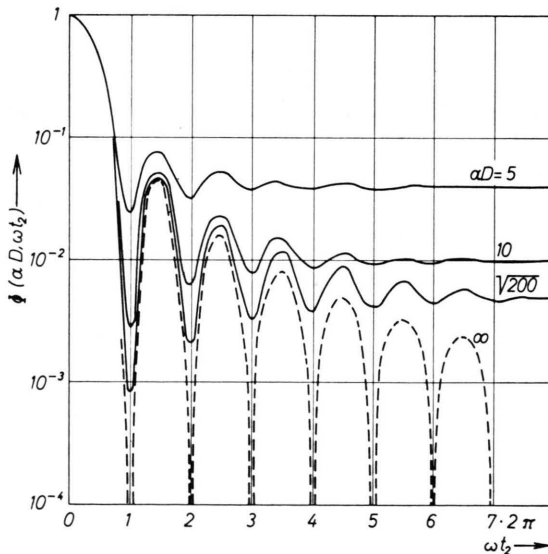


Abb. 6. Frequenzbestimmender Faktor des FOURIER-Spektrums für einen Elementarimpuls nach Abb. 5.

¹⁶ K. J. SCHMIDT-TIEDEMANN, Z. Naturforschg. **14 a**, 989 [1959]. — J. BRAMBRING, Z. Phys. **179**, 532 [1964].

¹⁷ Neben $t_2 \gg t_1$ wurde vorausgesetzt, daß $e^{-\alpha D}$ klein gegen Größen wie

$$\begin{aligned} & \cos \omega t_1 + [\omega t_1 / (\alpha D)] \sin \omega t_1, \\ & \cos \omega t_2 + [\omega t_2 / (\alpha D)] \sin \omega t_2 \dots \end{aligned}$$

... ist. An anderer Stelle mußte $\omega t_2 \approx 10 \alpha D$ angenommen werden.

kleiner werdendem αD steigt der Einfluß der Elektronenstromkomponente, was sich in einer Anhebung der Minima von $|F(\omega)|$ sowie im Auftreten eines endlichen Wertes für $\omega t_2 \rightarrow \infty$ bemerkbar macht.

Zur Bestimmung des Rauschstromquadrates einer stochastischen Folge von Lawinen muß deren Verteilungsfunktion $W(n)$ bekannt sein⁶. Dann gilt mit z_{ges} als Gesamtzahl aller Lawinen in der Zeiteinheit

$$\overline{i^2} = 2 z_{\text{ges}} \int_0^{\infty} W(n) |F(\omega, n)|^2 dn. \quad (\text{A.4})$$

Für Lawinen, welche mit einem oder wenigen Elektronen starten, ist mit ^{18, 5} $n = e^{\alpha D}$ und $\bar{n} = e^{\alpha D}$

$$W(n) = (1/\bar{n}) \exp \{-n/\bar{n}\}. \quad (\text{A.5})$$

Von einer Modifikation der Verteilungsfunktion etwa bei hohen Trägerzahlen¹⁹ wird abgesehen. Für Lawinen, welche mit vielen Elektronen starten, spielt die statistische Schwankung der Trägerzahl keine Rolle und es gilt mit $\int \delta(n - \bar{n}) dn = 1$

$$W(n) = \delta(n - \bar{n}). \quad (\text{A.6})$$

Mit $|F(\omega)|^2$ aus (A.3) und der Beziehung für den mittleren Entladungsstrom $I = z_{\text{ges}} q_0 e^{\alpha D}$ erhält man aus (A.4) schließlich

$$\overline{i^2} = a q_0 e^{\alpha D} I \Phi(\alpha D, \omega t_2) \quad (\text{A.7})$$

mit $a=4$ [2] für Verteilungsfunktionen nach (A.5) [(A.6)]. Bei der Ausführung der Integration (A.4) wurde $\Phi(\alpha, D, \omega t_2) = \text{const}$ gesetzt; Abschätzungen ergaben, daß der dadurch begangene Fehler nur klein ist.

2. Der hochfrequente elektronische Leitwert einer Lawinenstrecke

Wir berechnen den Leitwert aus der Gesamtheit aller im Außenkreis durch die Entstehung und Fortbewegung von Elektronen beeinfluzierten Stromimpulse. Die Elektronen befinden sich in einem räumlich konstanten Feld in einem Medium mit geschwindigkeitsproportionaler Reibung. Für ein „mittleres“ Elektron gilt die Bewegungsgleichung

$$\ddot{x} + \nu \dot{x} = \frac{e}{m D} (U_0 + U \sim \cos \omega t) \quad (\text{A.8})$$

(ν = effektive Stoßfrequenz). Bei der Entstehung eines Elektrons zum Zeitpunkt t_s sei $\dot{x}=0$; damit folgt aus (A.8)

$$\begin{aligned} \dot{x} = & u_- [1 - e^{-\nu(t-t_s)}] + \frac{e U \sim}{m D \sqrt{\omega^2 + \nu^2}} \\ & \cdot [\cos(\omega t - \varphi) - e^{-\nu(t-t_s)} \cdot \cos(\omega t_s - \varphi)], \quad (\text{A.9}) \\ & \tan \varphi = \omega / \nu \end{aligned}$$

¹⁸ Hier muß zwischen der Trägerzahl einer einzelnen Lawine $e^{\alpha D}$ und der mittleren Trägerzahl $e^{\alpha D}$ unterschieden werden; an anderen Stellen wird dagegen unter $e^{\alpha D}$ stets die mittlere Trägerzahl verstanden.

¹⁹ W. LEGLER, Z. Naturforschg. **16 a**, 253 [1961].

(u_- = Elektronendriftgeschwindigkeit). Der entsprechende induzierte Stromimpuls folgt aus (A.1) mit (A.9). Wir berechnen den Stromimpuls zur Zeit t , welchen eine bei $t=0$ gestartete Lawine erzeugt; sie befindet sich am Ort $x=u_-t$ und besteht aus $(q_0/e) e^{t/\tau}$ Elektronen. Es wird

$$i(t) = \frac{q_0}{D\tau} \int_0^t \dot{x}(t_s) e^{t_s/\tau} dt_s + \frac{q_0 \dot{x}(0)}{D} \quad (\text{A.10})$$

mit $\dot{x}(t, t_s)$ aus (A.9). Der letzte Summand berücksichtigt die beim Lawinenstart bereits vorhandenen Primärelektronen. Bei der Ausführung der Integration (A.10) erhält man einen Ausdruck $\sim U \sim \cos \omega t$, welcher im Fall $\nu \gg 1/\tau$ und bei gleichzeitigem Übergang auf Zeigergrößen $\tilde{U} = U \sim e^{j\omega t}$ die folgende einfache Form annimmt:

$$\tilde{i} = \tilde{U} \frac{e q_0 e^{t/\tau} (\nu - j\omega)}{m D^2 (\nu^2 + \omega^2)} = \tilde{U} \cdot \mathfrak{Y}_1. \quad (\text{A.11})$$

\mathfrak{Y}_1 ist aber der komplexe Leitwert des Lawinenraums nach Abb. 4 bei Anwesenheit nur einer einzigen Lawine der Ladung $q_0 e^{t/\tau}$. Bei genügend vielen, im Mittel gleichmäßig verteilten Lawinen der mittleren Häufigkeit z_{ges} Lawinen/sec und der Laufzeit t_1 findet man mit $I = z_{\text{ges}} q_0 e^{aD}$ leicht den Leitwert der gesamten Strecke aus

$$\mathfrak{Y} = \frac{I \cdot t_1}{q_0 e^{aD} \cdot D} \int_0^D \mathfrak{Y}_1 dx$$

$$\mathfrak{Y} = \frac{e I (\nu - j\omega)}{\alpha D m u_- D (\omega^2 + \nu^2)} \cdot \frac{e^{aD} - 1}{e^{aD}} \quad (\text{A.12})$$

$$\approx \frac{e I (\nu - j\omega)}{\alpha D m u_- D (\omega^2 + \nu^2)}.$$

zu

Some Decomposition Routes in the Mass Spectra of Aromatic Carboxylic Acids

J. H. BEYNON, B. E. JOB, and A. E. WILLIAMS

Imperial Chemical Industries Limited,
Dyestuffs Division and Petrochemical and Polymer Laboratory,
Hexagon House, Blackley, Manchester 9

(Z. Naturforsch. 20 a, 883–887 [1965]; received 21 May 1965)

The mass spectra of benzoic acid, phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid, together with the analogues deuterated on the carboxylic acid group have been studied. Exchange of the deuterium atom with hydrogen atoms on the positions ortho to a carboxylic acid group on the aromatic ring has been studied using *meta-stable peaks*.

Experimental

The mass spectra of benzoic acid, phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid, together with acids in which the acid protons were replaced by deuterium have been studied in an A.E.I. type M.S. 9 double-focussing mass spectrometer¹. The phthalic acid is too thermally unstable to enable its spectrum to be obtained via a capillary leak from a heated gas inlet system². Therefore, all spectra were obtained using the direct inlet method^{3–5}; for the dibasic acids the sample requires to be heated to a temperature of only about 100 °C to enable its spectrum to be obtained. Decomposition of phthalic acid into phthalic anhydride is not observed to any great extent during the time of measurement below a temperature of about 125 °C.

All the deuterated samples were prepared by direct exchange with an excess of deuterium oxide (99.7%).

The acids were purified by re-crystallising from hot deuterium oxide. Introduction of the deuterated samples to the mass spectrometer, however, resulted in a partial reverse exchange due to residual water in the instrument. The final deuteration was therefore achieved in situ in the mass spectrometer by the simultaneous introduction of deuterium oxide and the partially deuterated acid sample in the spectrometer source. The degree of exchange which had been achieved was monitored using the molecular ions in the mass spectra. The fact that the samples were not exclusively deuteromaterial was not normally a serious disadvantage as the *meta-stable peaks* used in the analysis do not depend on the state of purity of the sample. When necessary (as mentioned below for the isophthalic and terephthalic acid spectra) correction of the spectrum was made by subtraction from it of the appropriately normalized spectrum of the undeuterated material.

¹ R. D. CRAIG, B. N. GREEN, and J. D. WALDRON, *Chimia* 17, 33 [1963].

² F. W. McLAFFERTY and R. S. GOHLKE, *Anal. Chem.* 31, 2076 [1959].

³ R. I. REED, *J. Chem. Soc.* 1958, 3432.

⁴ K. BIEMANN, 10th Annual Meeting Committee E-14 ASTM, New Orleans, La., 1962.

⁵ J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS, and A. E. WILLIAMS, *Appl. Spectr.* 17, 63 [1963].