ZEITSCHRIFT
FÜR
NATURFORSCHUNG

Kuratorium

W. HEISENBERG · W. BOTHE
K. F. BONHOEFFER · K. CLUSIUS · A. BUTENANDT
A. KÜHN · O. RENNER

Teil a

Astrophysik, Physik, Physikalische Chemie

Herausgeber
A. KLEMM UND L. WALDMANN
Redakteur W. MERZ

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG DER
INSTITUTE DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Band 7a 1952

VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG
TÜBINGEN

Verantwortlich für den Inhalt: A. K l e m m
Anschrift des Verlags und der Redaktion: Tübingen, Postfach 61
Satz und Druck: H. Laupp jr Tübingen

Teil b

enthält Arbeiten aus Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie und verwandten Gebieten

Inhaltsverzeichnis

Originalarbeiten

Heft 1

E. Fues u. H. Statz, Ersatzpotentiale mit verwandtem Eigenwertspektrum in Schrödinger-Gleichungen 2

B. Kockel, Energiebänder und Zwischenbandterme im gestörten Kronig-Potential 10

H. Koppe, Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen I 17

H.-J. Kopineck, Quantentheorie des N_2-Moleküls. I. Problemstellung und Grundlagen der durchzuführenden Untersuchungen. Das N_2-Molekül als Sechselektronenproblem 22

F. Sauter u. H. Wanke, Zur Theorie der Vielfachstreuung geladener Teilchen 33

G. Lüders, Zum Spektrum der Verdampfungsneutronen 39

H. Gaus, Mesontheorie und Spin-Bahnkopplung im Kern 44

R. Oehme, Zerfall neutraler Mesonen 55

M. Teucher, Die Absorption der Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in Luft zwischen Seehöhe und 4000 m 61

W. E. Thirring, Nichtlineare Terme in Meson-Gleichungen 63

A. Schoch u. H. Steinwedel, Zum Energie-Impuls-Tensor linearer klassischer Feldtheorien . 66

H. Volz, Der korrespondenzmäßige Zugang zur Quantentheorie der Wellenfelder 70

W. Macke, Begründung der Speziellen Relativitätstheorie aus der Hamiltonschen Mechanik . . 76

P. Jordan, Über die Erhaltungssätze der Physik 78

F. Bopp, Ein für die Quantenmechanik bemerkenswerter Satz der Korrelationsrechnung . . . 82

R. Lüst, Die Entwicklung einer um einen Zentralkörper rotierenden Gasmasse. I. Lösungen der hydrodynamischen Gleichungen mit turbulenter Reibung 87

E. Trefftz, Zur Entwicklung einer rotierenden Gasmasse 99

St. Temesváry, Der Rotationszustand der Sonne 103

A. Unsöld, Turbulenz und Temperatur der Sonnenchromosphäre 121

L. Biermann, Über den Schweif des Kometen Halley im Jahre 1910 127

A. Schlüter, Erzeugung von Ultrastrahlung in stellaren elektromagnetischen Feldern 136

Heft 2

G. Pfotzer, Zur Berechnung der Gleichgewichtsmenge β-aktiven Kohlenstoffes in der Atmosphäre aus Daten über Ultrastrahlungsneutronen . . . 145

W. O. Schumann, Über die strahlungslosen Eigenschwingungen einer leitenden Kugel, die von einer Luftschicht und einer Ionosphärenhülle umgeben ist 149

Th. Neugebauer, Über die Darstellung des Feldes eines Diracschen magnetischen Singulettpoles durch ein Vektorpotential 154

H. Koppe, Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen I 156

A. Flammersfeld u. G. Weber, Einfache Van de Graaff-Generatoren mit doppelter Bandbeladung 161

A. Henglein, Stoßdissoziation von Ionen in Massenspektrographen 165

W. Maier u. G. Baumgartner, Die elektrischen Dipolmomente in der homologen Reihe der 4·4′-Di-n-alkoxy-azoxybenzole 172

B. Stech, Strukturänderungen an Kristallen durch Beschuß mit α-Teilchen 175

K. Clusius u. L. Schachinger, Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. IX. Die Atomwärme des Kobalts zwischen 15° und 270° K 185

E. Justi u. G. Lautz, Über die Störstellen- und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen I 191

Heft 3/4

G. Lüders, R. Oehme u. W. E. Thirring, π-Mesonen und quantisierte Feldtheorien 213

A. Reule, Zur thermischen Emission der Sonnenkorona im Wellenlängenbereich zehn Zentimeter bis zehn Meter 234

G. Ludwig, Wie kann die unitäre Feldtheorie Strahlungsemission, Selbstenergie und Lambshift erklären? 248

W. O. Schumann, Über die Dämpfung der elektromagnetischen Eigenschwingungen des Systems Erde — Luft — Ionosphäre 250

A. Doehring, Messung der Anlagerungswahrscheinlichkeit von Elektronen an Sauerstoff mittels einer Laufzeitmethode 253

H. Lettau, Zur Frage der Sauerstoff- und Wasserdampf-Bilanz der Atmosphäre 270

A. Schoch, Zur Frage nach dem Impuls einer Schallwelle 273

G. Molière u. F. Sauter, Zur Theorie der Vielfachstreuung geladener Teilchen 280

L. Holleck, Über die Natur der bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen primär entstehenden Radikale 282

H. Schüler u. L. Reinebeck, Über ein Spektrum im Sichtbaren, beobachtet bei Acetylen, Äthylen und aromatischen Molekülen 285

Heft 5

E. Klein u. E. Jenckel, Die Berechnung freier Schwingungen nach der Maxwellschen Theorie . 305

H.-J. Kopineck, Quantentheorie des N_2-Moleküls. II. Behandlung des N_2-Moleküls als Zehnelektronenproblem 314

H.-K. Paetzold, Weitere Bestimmungen der vertikalen Ozonverteilung bei Mondfinsternissen 325

K. J. Vetter, Die Durchtrittsüberspannung an Redoxelektroden bei mehreren aufeinanderfolgenden potentialbestimmenden Schritten 328

A. Mayer u. E. Vogt, Magnetische Messungen an Eisenamalgan zur Frage: Ferromagnetismus und Korngröße 334

D. Kamke, Eine Ionenquelle 341

K. H. Lauterjung, Über die Einsatzspannung von Zählrohren 344

I. Broser, H. Oeser u. R. Warminsky, Zur Frage der Röntgendosimetrie mit Festkörpern . 351

H. Hartmann u. E. Lorenz, Über die Absorptionsspektren der Chinone 360

J. Krug u. L. Sieg, Die Struktur der Hochtemperatur-Modifikationen des CuBr und CuJ . 369

P. Brauer, Über gittertheoretische Berechnung der Energie von Störstellen in einfachen Ionenkristallen 372

Heft 6

H. Salecker, Zur Begründung der Masse-Ladungs-Renormalisierung und ihre Anwendung auf das Maxwell-Feld 381

A.-W. Maue, Die Kantenbedingung in der Beugungstheorie elastischer Wellen 387

E. Kinzinger u. W. Bothe, Die Einzelstreuung von Elektronen an Atomkernen 390

B. Stech, Die Lebensdauer isomerer Kerne . . 401

H. Neuert u. H. Clasen, Massenspektrometrische Untersuchung von SH_2, SeH_2, PH_3, SiH_4 und GeH_4 410

A. Klemm, Die Trennung binärer Gemische . . 417

H. Schüler, L. Reinebeck u. R. Köberle, Über das Auftreten von gemeinsamen Bruchstükken (mehratomige Radikale?) bei Benzolderivaten in der Glimmentladung. I. Mitt. Über das „V-Spektrum" der Monoderivate des Benzols . . 421

H. Schüler, L. Reinebeck u. R. Köberle, Über das Auftreten von gemeinsamen Bruchstükken (mehratomige Radikale?) bei Benzolderivaten in der Glimmentladung. II. Mitt. Über das Auftreten von Bruchstückleuchten bei disubstituiertem Benzol 428

G. Elwert, Über die Ionisations- und Rekombinationsprozesse in einem Plasma und die Ionisationsformel der Sonnenkorona 432

H.-J. Binge, Vergleich solarer Erscheinungen mit der Veränderlichkeit von Sternen in Gasnebeln 440

Heft 7

R. Haag, Zur korrespondenzmäßigen Theorie der Spinwellengleichungen 449

E. Groschwitz, Beiträge zur Feldmechanik . . 458

G. Möllenstedt, Diskrete Energieverluste von 35-keV-Elektronen bei Wechselwirkung mit Atomen und Molekülen 465

H.-W. Schleicher, Beobachtungen an Eisenspitzen im Feldelektronenmikroskop. 471

H. D. Beckey u. W. E. Groth, Eine neue Methode zur Anreicherung von Isotopen im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung 474

K. Schmidt, Experimentelle Untersuchungen am Ranque-Wirbelrohr 480

H. Braune u. E. Steinbacher, Die Dissoziation des Schwefeldampfes II 486

K. H. Hausser u. U. Wegner, Über die Intensitätsabhängigkeit der Quantenbilanz photochemischer Prozesse 493

Heft 8

A. Haug, Die Rolle der Ausstrahlungsbedingung bei komplexer Wellenzahl und ihre Bedeutung für das Problem der Oberflächenwelle 501

H. Statz, Zur Theorie der Sättigungsmagnetisierung in binären ferromagnetischen Legierungen 506

H. Richter, W. Kulcke u. H. Specht, Struktur des amorphen Selens 511

J. W. Hiby u. M. Pahl, Der Einfluß von Zweierstößen auf die molekulare Gasströmung I. Lange, kreiszylindrische Röhre 533

J. W. Hiby u. M. Pahl, Der Einfluß von Zweierstößen auf die molekulare Gasströmung II. Spaltkanal zwischen ebenen Platten; Lochblende; kurze Röhre; poröses Medium 542

J. Meixner, Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit reagierender fluider Mischungen 553

A. Klemm, E. Lindholm u. A. Lundén, Der Isotopieeffekt der elektrolytischen Wanderung von Zink-Ionen in geschmolzenem Zinkbromid . 560

H. Garski, Über den Ursprung der Einzelspuren mit großer Korndichte von Höhenstrahlteilchen in photographischen Platten 565

Heft 9

U. Cappeller, Die Bindungsenergien und Massen der Atomkerne A = 17 bis A = 32 573

K. Geiger, Der radioaktive Zerfall des ^{131}Tellur 579

W. Wessel, Zur Theorie des Elektrons III . . 583

H.-H. Perkampus, Die Berechnung der Lichtabsorption der Acene mit Hilfe des verzweigten Elektronengasmodells von H. Kuhn 594

E. Justi u. G. Lautz, Über die Störstellen- und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen II 602

A. Münster, Statistische Mechanik der Phasenumwandlungen II. Umwandlungen höherer Ordnung . . . 613

E. Jenckel u. E. Klein, Die Bestimmung von Relaxationszeiten aus der Rückprallelastizität . 619

E. Jenckel u. K. Gorke, Über die Lösungswärme von Gläsern, insbesondere der hochmolekularen Stoffe . . . 630

Heft 10

T. Schlomka, Zur Darstellung physikalischer und geometrischer Größen durch Welttensoren 1. und 2. Stufe . . . 637

L. Waldmann, Über den g-Faktor des Elektrons nach der klassischen Feldmechanik . . . 645

A. Flammersfeld u. W. Herr, ^{55}Cr, ein neues Chrom-Isotop mit T = 3,52 min Halbwertszeit 649

E. W. Becker u. K. Bier, Das chemische Isotopentrennverfahren als Rektifikationsproblem . 651

E. W. Becker, K. Bier, S. Scholz u. W. Vogell, Erfahrungen mit einer chemischen Austauschanlage zur Anreicherung von ^{13}C 664

G. Klages, Der Kerr-Effekt in Onsager-Flüssigkeiten . . . 669

H. Nöske u. E. Schmidt, Die Geschwindigkeit des Kathodenstrahls eines Quecksilberdampf-Niederdruckbogens . . . 677

E. Jenckel u. J. Delahaye, Über die Entmischung von Lösungen des Polymethacrylesters II . . . 682

E. Justi, Ein Thermostat zur Erreichung von 50°abs ohne Benutzung von flüssigem Wasserstoff 692

Heft 11

P. Jordan, Über die Erhaltungssätze der Physik II . . . 701

G. Elwert, Verallgemeinerte Ionisationsformel eines Plasmas . . . 703

A. Bruzek, Zur Lokalisierung der Bartelsschen M-Gebiete . . . 708

A. Citron, Der Barometereffekt großer Luftschauer . . . 712

P. Budini, Über die Ionisation und den Energieverlust eines ionisierenden relativistischen Teilchens in polarisierbarem Material . . . 722

W. Guber, Die Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes gebundener Protonen für langsame Neutronen . . . 725

H. Müser, Quantenstatistische Behandlung des inneren Photoeffekts . . . 729

P. Fischer u. A. Kochendörfer, Über die Entstehung von Versetzungen . . . 735

P. Brauer, Über den Einbau von Mn-Ionen in NaCl und KCl . . . 741

H. Welker, Über neue halbleitende Verbindungen . . . 744

W. Lorenz, Über die elektrochemische Potentialbildung an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt 750

H. Schüler u. V. Degenhart, Über chemische Reaktionen als Folge der Elektronenstoßanregung in der positiven Säule der Glimmentladung (Toluol, Benzol, Ammoniak) . . . 753

H. Stammreich u. R. Forneris, Das Raman-Spektrum des *p*-Benzochinons . . . 756

G. V. Schulz, O. Bodmann u. H.-J. Cantow, Über ein neues, hochempfindliches Differentialrefraktometer . . . 760

F. Begemann u. F. G. Houtermans, Nachtrag zu der Arbeit „Die Halbwertszeit des RaE." 763

Heft 12

J. G. Roederer, Über die Absorption der Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in — 21° geomagnetischer Breite . . . 765

K. Hogrebe, Neutronenerzeugung in Blei durch kosmische Strahlung . . . 772

U. H. Hauser, Neutronennachweis mit Bortrimethyl und Untersuchung der ^{10}B (n,α) ^{7}Li-Reaktion . . . 781

H. J. Kopineck, Zweizentrenwechselwirkungsintegrale III. Integrale mit 2p- und wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen . . . 785

E. Klein u. E. Jenckel, Über die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur bei Hochpolymeren . . . 800

Chr. Schmelzer, Über günstige Betriebszustände des Elektronenzyklotrons . . . 808

Notizen

C. F. v. Weizsäcker, Eine Frage über die Rolle der quadratischen Metrik in der Physik . . . 141

M. Deutschmann, Über den Zerfall der V^0-Teilchen . . . 142

F. Begemann u. F. G. Houtermans, Die Halbwertszeit des RaE . . . 143

B. Cougnet, J. Roederer u. P. Waloschek, Analyse von zwei σ-Sternen . . . 201

G. Elwert, Das kontinuierliche Emissionsspektrum der Sonnenkorona im fernen Ultraviolett und bei weichen Röntgenstrahlen . . . 202

H. Lehmann u. H. Steinwedel, Avancierte und retardierte Lösungen verallgemeinerter Feldgleichungen . . . 204

H. Steinwedel, Zur Massenstabilität des Elektrons in linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik . . . 205

G. Lüders, Bemerkung zum Einsetzen von Selbstenergie-Graphen in äußere Linien . . . 206

R. Haag, Formale Korrespondenz, Faktorenreihenfolge und Poisson-Klammern . . . 207

A. Henglein, Einige Beobachtungen über die Dissoziationsspektren von Ionen . . . 208

H. Raether, Über zweidimensionale Elektroneninterferenzen bei Durchstrahlung dünner Metallschichten . . . 210

H. Müser u. H. Schilling, Thermokraftmessungen an Kupferoxydul bei hohen Temperaturen 211

E. Milkutat, Eine Bemerkung zur Geoid-Undulation . . . 290

J. Homilius, Zur Theorie der inneren Feldemission . . . 290

K. Ganzhorn, Quantenmechanik der kubisch raumzentrierten Strukturen der Übergangsmetalle 291

H. Steinwedel, „Runaway-Solutions" und Quantenelektrodynamik 292

N. Neuert, Massenspektrometrische Bestimmung des Ionisierungspotentials von schwerem Ammoniak ND_3 293

A. Flammersfeld, ^{75}Germanium, ein neues Kern-Isomer von T = 42 sec Halbwertszeit . . 295

A. Flammersfeld, Zwei Fälle von Isomerie bei Palladium 296

A. Henglein, Ein Vergleich der Massenspektren einfach und doppelt geladener Ionen von Kohlenwasserstoffen 297

H. Lang, Der osmotische Druck im Schwerefeld 299

W. Maier u. A. Mez, Die Absorption von Ultraschall in verdünnten Lösungen von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff 300

H. Koppe, Volumenänderung von Supraleitern 445

H. Thurn, Das 3. und 4. Maximum der Schauerkurve 497

H. Pfister, Einfluß der Absorption auf die Ausbildung der Kikuchi-Bänder und die Hell-Dunkel-Struktur der Gitterquelleninterferenzen 499

W. Riezler u. A. Rudloff, Beobachtung eines μ-Mesons mit kurzer Reichweite 570

H. Salecker, Über die Natur von Masse und Ladung des Elektrons 633

W. Riezler u. W. Porschen, Natürliche Radioaktivität von Wismut 634

W. Hanle u. A. Scharmann, Polarisation der Fluoreszenz dissoziierender Moleküle 635

P. Urban u. H. Mitter, Über die Streuung von schnellen Elektronen 818

W. Herr, Zuordnung der Massenzahl 188 zum 18-min-Re-Kernisomer auf chemischem Wege . 819

F. Beck, Zur phänomenologischen Theorie der Supraleitung 820

E. U. Franck u. W. Stöber, Zähigkeit und molekularer Wirkungsdurchmesser des Fluors . 822

W. Luck, Optische Wirkungsdurchmesser in Joddampfmischungen 823

Zusammenfassungen aus Band 7b

H. Korsching, Ein neues Verfahren bei der Trennung von gelösten Stoffen durch Thermodiffusion in der Flüssigkeit 144

W. Herr, Über die Verteilung der radioaktiven Rückstoßatome in verschiedenen Rhenium-Salzen, und über die Gewinnung eines Radio-Rhenium-Präparates von höchster spezifischer Aktivität 302

W. Hanle, K. Hengst u. H. Schneider, Nachweis von radioaktivem Kohlenstoff mit der Szintillationsmethode 824

Besprechungen

E. Asmus, Einführung in die höhere Mathematik (G. Kortüm) 500

H. A. Bauer, Grundlagen der Atomphysik (G. Kortüm) 446

F. Baur, Linkes Meteorologisches Taschenbuch (H. Israël) 699

L. Bieberbach, Einführung in die Funktionentheorie (G. Reichel) 448

J. M. Bijovet, N. H. Kolkmeijer, C. H. Mac Gillavry, X-Ray Analysis of Crystals (K. Schubert) 212

J. Bouman, Selected Topics in X-Ray Cristallography (G. Porod) 447

W. Brügel, Physik und Technik der Ultrarotstrahlung (W. Luck) 447

C. Burri, Das Polarisationsmikroskop (R. Mosebach) 824

C. A. Coulsen, Valence (G. Kortüm) 826

Mme M. Curie, Pierre Curie (A. H. Weller) . . . 380

J. R. Dacy, Industrial High Vacuum (E. Menzel) 572

K. G. Denbigh, The Thermodynamics of the Steady State (U. Dehlinger) 380

A. Duschek u. A. Hochrainer, Grundzüge der Tensorrechnung in analytischer Darstellung (E. Ullrich) 302

H. Ebert, Physikalisches Taschenbuch (W. Braunbek) 636

W. Elenbaas, The High Pressure Mercury Vapour Discharge (F. Rößler) 302

R. Feinberg, Introduction to Electronic Circuits (W. Fucks) 824

Ch. Fox, An Introduction to the Calculus of Variations (E. Ullrich) 303

H. Haalck, Gegenwärtige Probleme und Aufgaben der Physik des festen Erdkörpers (H. Israël) 825

D. R. R. Hartree, Calculating Instruments and Machines (E. Ullrich) 448

A. Hedvall u. R. Lindner, Einführung in die Festkörperchemie (A. Klemm) 571

K. H. Hellwege, Einführung in die Physik der Atome (N. Ryde) 500

F. Henning, Temperaturmessung (H. Behrens) 212

F. Henning, Von tiefen und hohen Temperaturen (H. Behrens) 500

K. Jellinek, Verständliche Elemente der Wellenmechanik (G. Molière) 571

H. Kafka, Einführung in die Verstärkertechnik (W. O. Schumann) 448

O. Kubaschewski u. E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry (K. Schubert) 304

M. Kulp, Elektronenröhren und ihre Schaltungen (W. O. Schumann) 448

G. Ludwig, Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie (H. Hönl) 446

H. F. Mataré, Empfangsprobleme im Ultrahochfrequenz-Gebiet (W. O. Schumann) 572

H. Mayer, Physik dünner Schichten (W. Kossel) 699

H. H. Meinke, Theorie der Hochfrequenz-Schaltungen (W. O. Schumann) 572

W. Meyer zur Capellen, Instrumentelle Mathematik für den Ingenieur (E. Ullrich) 826

M. Richter, Internationale Bibliographie der Farbenlehre und ihrer Grenzgebiete (G. Hellmig) 572

Rochester u. Wilson, Cloud Chamber Photographs of the Cosmic Radiation (G. Pfotzer) . . 825

R. Rothe, Höhere Mathematik (E. Ullrich) . . 700

F. Schwank, Randwertsprobleme und andere Anwendungsgebiete der höheren Analysis für Physiker, Mathematiker und Ingenieure (E. Ullrich) 303

R. Seeliger u. W. Schallreuther, Grimsehl, Lehrbuch der Physik (W. Braunbek) 571

L. G. Sillén, P. W. Lange u. C. O. Gabrielson, Problems in physical chemistry (W. Luck) 700

A. Sommerfeld, Vorlesungen über Theoretische Physik, Bd. VI: Partielle Differentialgleichungen der Physik (J. Meixner) 380

W. Stanner, u. Mitarbeiter, Leitfaden der Funkortung (H. Tischner) 826

Y. K. Syrkin u. M. E. Dyatkina, Structure of Molecules and Chemical Bond (W. Luck) . . . 447

W. H. Westphal, Physikalisches Wörterbuch (A. Klemm) 699

J. G. Wilson, Progress in Cosmic Ray Physics (A. Ehmert) 824

H. G. F. Winkler, Struktur und Eigenschaften der Krystalle (R. Mosebach) 764

R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures (K. Schubert) 303

Annual Review of Nuclear Science (A. Klemm) . 764

Festschrift zur Feier des zweihundertjährigen Bestehens der Akademie der Wissenschaften in Göttingen (A. Klemm) 700

Berichtigungen

Berichtigung zu Seite 546—549 von Band 6a . . 200
Berichtigung zu Seite 220 von Band 6a 302
Berichtigung zu Seite 63 von Band 7a 379
Berichtigung zu Seite 369—371 von Band 7a . 445
Berichtigung zu Seite 716 von Band 7a 763

Geburtstage

C. F. von Weizsäcker, Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag 1

Nachrichten

Adressbuch deutscher Chemiker 826
Batelle Memorial Institut 826

Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Mit einer gewissen Schüchternheit nähern sich die Autoren dieses Heftes dem fünfzigjährigen WERNER HEISENBERG *als Gratulanten. Es ist ihnen bekannt, daß er «Ehrungen» scheut, und daß er meint, Festhefte und Festschriften seien erst vom siebzigsten Geburtstag an zulässig. Es waren aber zu viele da, die den heutigen Tag nicht ohne ein Zeichen des Anteils vorübergehen lassen wollten; und einem Freunde, einem Kollegen, einem verehrten Lehrer weiß der Wissenschaftler kein besseres Geschenk zu geben als ein Stück eigener Arbeit.*

Vielleicht darf daran erinnert werden, daß es schon heute vor zehn Jahren ein Festheft gab, das sich freilich der Öffentlichkeit gegenüber nicht als solches kundtat. Damals, als es in unserer Heimat einiger Mühe bedurfte, der modernen theoretischen Physik den ihr gebührenden Platz zu wahren, wollten ihre Freunde so ihre Verbundenheit miteinander und mit dem Mann, der in der jüngeren Generation ihr führender Kopf war, bekunden. Heute meldet sich nun mit den nun schon Älteren zugleich eine noch jüngere Generation zu Wort und möchte mit ihrem Anteil am vorliegenden Heft ausdrücken, daß bei uns trotz aller Wirren der Zeit im selben Geiste wie früher theoretische Physik getrieben wird.

Gemeinsam bringen wir ihm die herzlichsten Wünsche für die kommenden Jahrzehnte seines Lebens.

C. F. VON WEIZSÄCKER

Ersatzpotentiale mit verwandtem Eigenwertspektrum in Schrödinger-Gleichungen

Von E. FUES und H. STATZ

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **7 a**, 2–9 [1952]; eingegangen am 25. August 1951)

Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag gewidmet

Die Frage, weshalb man in manchen Metallen die Valenzelektronen als fast freies Elektronengas behandeln darf, wird aus einem neuen Gesichtspunkt heraus untersucht. Es wird hierbei gezeigt, daß das tiefe und enge Rumpfpotential unter gewissen, genauer abgeleiteten Voraussetzungen kaum einen Einfluß auf das Energiespektrum der Valenzelektronen hat. Es läßt sich ein Ersatzpotential definieren, das die tiefen „Rumpfschläuche" vermeidet und, in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt, trotzdem Eigenfunktionen und Quantenenergien der Valenzelektronen näherungsweise wiedergibt. Vor allem werden idealisierte verwandte Potentialformen einer genaueren und aufschlußreichen Betrachtung unterworfen. Die erwähnte Besonderheit der Metallelektronen erklärt sich durch ein nahezu konstantes Ersatzpotential. Anwendungsmöglichkeiten, besonders auf die Theorie der Oberflächenzustände, werden erwähnt.

Die Überlegungen dieser Arbeit betreffen zunächst Quantenzustände der Elektronen in Gittern, doch können die dabei auftretenden Gesichtspunkte auch in anderen Fällen von Nutzen sein. Es ist bekannt, daß man die Valenzelektronen in Metallen — am genauesten ist hierbei wohl Natrium untersucht[1–4] — als fast freie Elektronen behandeln darf. Damit soll gesagt sein, daß das Energiespektrum der Valenzelektronen und ihre Eigenfunktionen mit guter Näherung durch die Lösungen der Schrödinger-Gleichung in einem konstanten Potential beschrieben werden können. Allerdings versagt diese Beschreibung der Eigenfunktion in einer meist sehr engen Umgebung der Atomkerne, wo die ψ-Funktion einige Kugelknoten hat. Im übrigen Gebiet wird sie jedoch gut durch eine ebene Welle angenähert. Diese Tatsache ist merkwürdig, da in den Metallen zwar zwischen den einzelnen Atomen das Potential näherungsweise konstant ist, aber am Ort der Kerne doch sehr tiefe und enge „Potentialschläuche" vorhanden sind, in denen die Quantenzustände der Rumpfelektronen liegen. Daraus erwächst die Frage, unter welchen Bedingungen ist die Anwesenheit solcher Potentialschläuche unwesentlich für das Spektrum der Energieeigenwerte, so daß sie in Gedanken abgeschnitten werden können, und wann lassen sich die Eigenfunktionen, von Korrekturen in kleinen Bereichen abgesehen, hinreichend gut aus diesem Ersatzpotential berechnen?

Wir beginnen mit eindimensionalen Potentialformen, weil sie einfacher als die dreidimensionalen zu behandeln sind und doch schon alle wesentlichen Eigenschaften in sich bergen. Es wird hier wie dort in mathematischen Grenzfällen möglich sein, ein Potential zu konstruieren, das sowohl hinsichtlich des Energiespektrums als auch der Eigenlösungen genau dem Fall freier Elektronen entspricht. Durch eine naheliegende Erweiterung wird eine ganze Klasse strenger Spektralzuordnungen für verschiedene Potentialfunktionen erschlossen. Im Hinblick auf die Anwendungen bezeichnen wir die einfachere zweier einander zugeordneten Potentialfunktionen als das Ersatzpotential des komplizierteren Problems. Im Gitter ist es oftmals möglich, wenigstens näherungsweise ein Ersatzpotential ohne tiefe Potentialschläuche einzuführen, wodurch die Quantenzustände der Rumpfelektronen ganz aus der Betrachtung ausscheiden. Ist das Ersatzpotential — etwa wie bei vielen Metallen — sehr flach, dann darf man zur Berechnung der Gitterzustände der Valenzelektronen eine Störungsrechnung anwenden, die vom Zustand freier Elektronen ausgeht. Die Va-

[1] E. Wigner u. F. Seitz, Physic. Rev. **43**, 804 [1933].
[2] J. C. Slater, Physic. Rev. **45**, 794 [1934].
[3] J. C. Slater, Rev. mod. Physics **6**, 210 [1934].
[4] E. Wigner u. F. Seitz, Physic. Rev. **46**, 509 [1934].

lenzelektronen sind dabei in den ersten Brillouin-Zonen des betreffenden reziproken Gitters unterzubringen [5]. Die Betrachtungen bezüglich des Ersatzpotentials finden auch eine Anwendung auf die Theorie der Oberflächenzustände [6]. Sie stehen außerdem, wie noch genauer erläutert wird, in einem Zusammenhang mit der verschiedenen Elektronenaffinität der einzelnen Atomsorten in Legierungen.

I. Eindimensionale Kristalle

Wie erwähnt, bestehen zwischen den Eigenfunktionen und Quantenenergien der Valenzelektronen mancher Metalle und den entsprechenden Lösungen der Schrödinger-Gleichung in einem konstanten oder, wie noch zu zeigen ist, nahezu konstanten Potential gewisse Verwandtschaften. Um diese Zusammenhänge genauer zu studieren, sei jedoch nicht von dem wirklichen, nur numerisch berechenbaren Eigenwertproblem im Kristall ausgegangen, sondern werde, der einfacheren Rechnung wegen, das Realproblem geeignet idealisiert. Das Potential zwischen den einzelnen „Atomen" eines eindimensionalen Gitters nehmen wir konstant an. Die engen Rümpfe am Ort der Kerne sollen durch schmale rechteckförmige Potentialschläuche dargestellt werden (Abb. 1). Wir werden

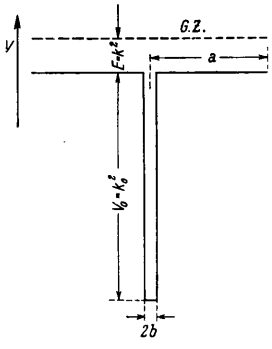


Abb. 1. Idealisierter Potentialverlauf in einer Elementarzelle eines eindimensionalen Gitters. (G.Z. = Gitterzustand.)

[5] N. F. Mott u. H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys S. 152, University Press, Oxford 1936.

[6] H. Statz, Z. Naturforschg. **5a**, 534 [1950]. Wir benützen die Gelegenheit, um eine falsche Bemerkung (vgl. Fußnote 22) bezgl. der Arbeit von F. Hund u. B. Mrowka, Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-physische Kl. **87**, 325 [1935], zurückzunehmen. Es liegt dort nicht, wie behauptet, ein Vorzeichen-, sondern ein Druckfehler vor. Unsere nur scheinbar verschiedene Gl. (7b) läßt sich in die entsprechende der erwähnten Arbeit umformen.

weiter unten zeigen, daß die spezielle Form des Rumpfpotentials auf unsere Überlegungen kaum Einfluß hat. Um eine Übersicht über die Lösungen zu gewinnen, werden in der Rechnung die Tiefe $V_0 = k_0^2$ der Potentialtöpfe und deren Breite $2b$ als variable Parameter behandelt. Es gilt also, die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + (E - V) = 0 \tag{1}$$

mit dem in Abb. 1 dargestellten Potential zu lösen. (Der Faktor $2m/\hbar^2$ sei in E und V enthalten. Einfachheitshalber soll trotzdem von „Energie" und „Potential" gesprochen werden.) In einer herausgegriffenen Elementarzelle setzen wir die Lösung aus der bezgl. der Mitte der Zelle geraden und ungeraden Funktion $g(x)$ und $u(x)$ zusammen.

$$\psi = A\, g(x) + i\, B\, u(x). \tag{2}$$

Die Lösung in der nächsten Elementarzelle erhält man aus (2) durch Multiplikation mit $e^{i\bar{\bar{k}}2a}$ (Floquet, Bloch). Dabei ist $2a$ die Gitterkonstante und $\bar{\bar{k}}$ der sog. Ausbreitungsvektor. An den Zellgrenzen müssen die Lösungen ineinander übergehen, d. h. es muß sein

$$\begin{aligned} A\, g(a) + iBu(a) &= e^{i\bar{\bar{k}}2a}\{A\, g(a) - iBu(a)\} \\ Ag'(a) + iBu'(a) &= e^{i\bar{\bar{k}}2a}\{-Ag'(a) + iBu'(a)\}. \end{aligned} \tag{3}$$

Die Gln. (3) stellen ein homogenes Gleichungssystem für die beiden Unbekannten A und B dar, das nur dann lösbar ist, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet. Dies führt auf die Forderung

$$\mathrm{tg}^2\,\bar{\bar{k}}a = -\frac{g'(a)\, u(a)}{g(a)\, u'(a)}. \tag{4}$$

Zu einem positiven Wert der rechten Seite gehört ein reelles $\bar{\bar{k}}$ und damit ein erlaubtes Gebiet, zu einem negativen Wert jedoch ein komplexes $\bar{\bar{k}}$ und ein für Raumwellen verbotenes Gebiet. Die Gl. (4) ist deshalb geeignet, die Bänderstruktur der Energiezustände im Gitter zu ermitteln. Offenbar geht dort ein erlaubtes in ein verbotenes Gebiet über, wo die rechte Seite ihr Vorzeichen wechselt, d. h. wo einer der vier Fälle

$$g(a) = 0;\ g'(a) = 0;\ u(a) = 0;\ u'(a) = 0 \tag{5}$$

erfüllt ist. Die Gln. (5) definieren die Gesamtheit der Bändergrenzen.

Im Potentialschlauch der Abb. 1 gilt

$$\begin{gathered} g(x) = \cos \bar{k}x;\quad u(x) = \sin \bar{k}x. \\ \text{wobei } \bar{k}^2 = E + V_0. \end{gathered} \tag{6}$$

Außerhalb des Schlauches ist entsprechend

$$g(x) = \begin{cases} \cos(kx + \delta) \text{ für } x > 0; \\ \cos(kx - \delta) \text{ für } x < 0; \end{cases} \qquad u(x) = \begin{cases} \sin(kx + \delta') \text{ für } x > 0; \\ \sin(kx - \delta') \text{ für } x < 0; \end{cases} \tag{7}$$

wobei $k^2 = E$.

Am Rand des Schlauches müssen Funktionswert und Ableitung von (6) und (7) stetig ineinander übergehen. Dies führt auf zwei homogene Gleichungssysteme, die nur dann lösbar sind, wenn die beiden Gleichungen

$$\operatorname{tg} \bar{k}b = \frac{k}{\bar{k}} \operatorname{tg}(kb + \delta), \qquad \operatorname{tg} \bar{k}b = \frac{\bar{k}}{k} \operatorname{tg}(kb + \delta') \tag{8}$$

befriedigt werden. Aus (8) kann man die beiden Größen δ und δ' berechnen. Sie bestimmen maßgebend das Energiespektrum. Setzt man etwa (7) in (4) ein, dann erhält man

$$\operatorname{tg}^2 \bar{k}a = \operatorname{tg}(ka + \delta) \operatorname{tg}(ka + \delta'). \tag{9}$$

Solange $\delta = \delta'$ ist, wird $\bar{k}$ nie komplex. Die verbotenen Gebiete wachsen jedoch mit der Differenz $\delta - \delta'$.

Um die möglichen Energiespektren zu übersehen, wollen wir zunächst bei festem b das Bänderspektrum in Funktion der Potentialtopftiefe aufzeichnen. Allerdings erweist es sich als zweckmäßig, nicht V_0, sondern die Größe $\alpha = k_0 b$ als Parameter zu wählen (Abb. 2). Bei der Rechnung

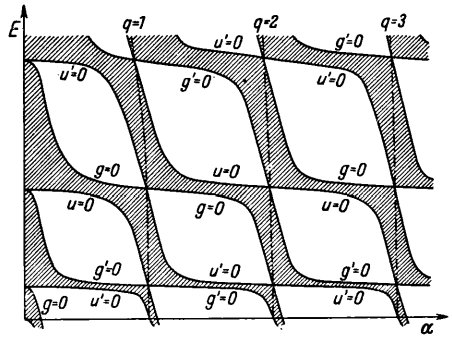


Abb. 2. Energiespektrum des Kristalles der Abb. 1 in Funktion des Parameters $\alpha = k_0 b$.

werden wir stets darauf hinweisen, wie sich das Ergebnis mit der Größe von b ändert.

Im folgenden soll die Abb. 2 in ihren wesentlichen Zügen verifiziert werden. Weiter oben wurde festgestellt, daß die verbotenen Gebiete dort verschwinden, wo $\delta = \delta'$ ist. Nach (8) ist diese Bedingung für

$$\bar{k}b = q\frac{\pi}{2} \quad (q = 0, 1, 2, \ldots) \tag{10}$$

erfüllt. Um (10) umzuschreiben, benützen wir die aus den Definitionen von $\bar{k}$, k_0 und k folgende Beziehung

$$k^2 = \frac{1}{b^2}(\bar{k}^2 b^2 - k_0^2 b^2)$$

und erhalten damit wegen $k_0 b = \alpha$, $k^2 = E$ und $\bar{k}b = q\frac{\pi}{2}$

$$E = -\frac{\alpha^2}{b^2} + \frac{q^2\pi^2}{4b^2}. \tag{11}$$

Die Gl. (11) stellt in der E, α-Ebene eine Parabelschar dar, längs der alle verbotenen Gebiete verschwinden. In der Abb. 2 sind diese Parabeln strichpunktiert eingezeichnet. Sie verlaufen um so steiler, je kleiner b ist. In der Grenze $b \to 0$ gehen sie schließlich in Geraden parallel zur E-Achse über. Dies bedeutet aber, daß es in diesen Grenzfällen bestimmte Größen der Potentialtöpfe gibt, für die sämtliche verbotenen Gebiete mit positivem E verschwinden. Auf diese Tatsache wurde noch nie hingewiesen.

Als nächstes soll der qualitative Verlauf der verschiedenen Grenzkurven in der Umgebung der Schnittpunkte mit den Parabeln untersucht werden. Die auszuführende Betrachtung ist in der Umgebung der Parabeln mit geradzahligem und ungeradzahligem q etwas verschieden. Als Beispiel greifen wir diejenigen mit geradem q heraus. Für die p-te Grenzkurve $u(a) = 0$ bzw. $u'(a) = 0$ gilt wegen (7)

$$ka + \delta' = p\frac{\pi}{2}. \tag{12}$$

Aus (8) entnimmt man, daß δ' in einer weiten Umgebung von $\bar{k}b = q\pi/2$ (q geradzahlig!) nahezu den Wert $-kb$ besitzt, solange nur $\bar{k} \gg k$. Die Energie E ($= k^2$) dieser Grenzkurven ist deshalb im diskutierten Gebiet nahezu konstant. Anders verlaufen die Kurven $g(a) = 0$ bzw. $g'(a) = 0$. Analog zu (12) ist hier

$$ka + \delta = p\frac{\pi}{2}. \tag{13}$$

Aus (8) ersieht man, daß, je nachdem $\bar{k}b$ kleiner oder größer als $q\pi/2$ ist, δ sehr schnell dem Wert $-(\pi/2) - kb$ bzw. $+(\pi/2) - kb$ zustrebt. Die Grenzkurven $g(a) = 0$ und $g'(a) = 0$ nähern

sich also für $\bar{k}b < q\,\pi/2$ den energetisch nächsthöheren Kurven $u(a) = 0$ und $u'(a) = 0$, für $\bar{k}b > q\pi/2$ umgekehrt den energetisch tieferen Kurven $u(a) = 0$ und $u'(a) = 0$. Wie eine kleine Rechnung ergibt, beträgt der Anstieg der Kurven $g(a) = 0$ bzw. $g'(a) = 0$ in den Schnittpunkten mit den Parabeln, die zu geradem q gehören,

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = -\frac{2\alpha}{a\,b}. \tag{14}$$

Die Steigung der Parabeln selbst beträgt dort $-2\alpha/b^2$, ist also (a/b)-mal größer.

Eine entsprechende Untersuchung müßte nun entlang der Parabeln mit ungeradem q durchgeführt werden, doch soll hier darauf verzichtet werden. Im wesentlichen ist nur die Rolle der Funktionen $u(x)$ und $g(x)$ vertauscht. Während in der Umgebung der Parabeln mit geradzahligem q die Grenzkurven $u(a) = 0$ und $u'(a) = 0$ näherungsweise waagrecht verlaufen, gilt dies bei ungeradzahligem q für die Kurven $g(a) = 0$ und $g'(a) = 0$.

Bei $\alpha = q\,\pi/2$ tritt immer ein Band aus den Rümpfen hervor und verbreitert sich sehr schnell, so wie es auch aus der Abb. 2 zu ersehen ist. Interessant ist, daß jeweils nur in einer kleinen Umgebung dieser α-Werte die verbotenen Gebiete über mehreren Bändern nahezu und in der Grenze $b \to 0$ sogar über allen Bändern exakt verschwinden. Ein gewisses Verständnis für dieses Verhalten gewinnt man, wenn man die Eigenfunktion betrachtet. Abb. 3 stellt den Real- oder Imaginärteil

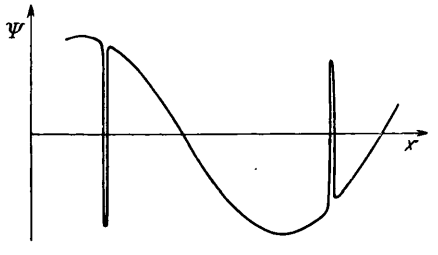


Abb. 3. Real- oder Imaginärteil der ψ-Funktion im Kristall der Abb. 1 für den Fall $\bar{k}\,b = \pi$.

der ψ-Funktion dar, die zu $q = 2$ gehört. Offenbar ist hier der Rumpf gerade so beschaffen, daß die auf der einen Seite des Potentialschlauches ankommende Welle sich auf der anderen Seite in der Phase so fortsetzt, als wäre überhaupt kein Potentialtopf vorhanden. Wenn der Rumpf für einen bestimmten Energiewert so dimensioniert ist, dann besitzt er die oben beschriebene Eigenschaft für eine Nachbarenergie nur noch näherungsweise — es sei denn, wir wären zur Grenze $b \to 0$ und $k_0 \to \infty$ mit $k_0 b = q\,\pi/2$ übergegangen —. Für $q = 4, 6, 8$ usw. sieht die Eigenfunktion außerhalb der Rümpfe genau so aus, am Ort der Potentialschläuche hat sich jedoch die Anzahl der Knoten auf 4, 6, 8 etc. erhöht.

In ähnlicher Weise, jedoch nicht ganz so einfach, kann man das Verschwinden der verbotenen Gebiete in der Umgebung der Parabeln mit ungeradem q einsehen. Für unsere späteren Überlegungen ist dieser Fall nicht so wichtig. Wir gehen deshalb nicht näher darauf ein und bemerken nur, daß die ψ-Funktion beim Passieren des Rumpfes das Vorzeichen wechselt.

Damit ist der entscheidende Schluß vorbereitet: Die engen Potentialschläuche der Abb. 1 sollen so dimensioniert sein, daß in ihnen eine gerade Zahl von Knoten Platz finden, d. h. die Bedingung (10) soll mit geradem q für mehrere Bänder erfüllt sein. Verzichtet man bewußt auf eine richtige Beschreibung der Eigenfunktionen mit $E > 0$ im Gebiet der Rümpfe, so darf man näherungsweise den tiefen Potentialschlauch abschneiden, d. h. an Stelle des realen Potentials ein konstantes Ersatzpotential einführen.

Mit Rücksicht auf das Folgende sei bemerkt, daß die Näherung etwas besser wird, wenn man den Rumpf heraustrennt und die losen Enden des Potentials zusammenzieht, so daß die Gitterkonstante verkleinert wird.

In diesem Zusammenhang sei an ältere statistische Überlegungen[7] erinnert. Die Tatsache, daß die Rumpfelektronen in Kernnähe sozusagen einen „Nullpunktsdruck" entwickeln, wird dort ebenfalls durch ein Abschneiden des Rumpfpotentials zum Ausdruck gebracht. Wenn das Valenzband gerade aus dem Schlauch herausgetreten ist, dann kompensiert in dieser Denkweise der Nullpunktsdruck das Rumpfpotential. Inwieweit und unter welchen Einschränkungen man dieses effektive Potential in die Schrödinger-Gleichung einsetzen darf, wird jedoch erst durch unsere Überlegungen gezeigt.

Als nächsten Schritt mögen kompliziertere Potentialformen betrachtet werden. Hierzu zeichnen wir als Beispiel ein cosinusförmiges Potential,

[7] H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, S. 39, Deuticke, Leipzig und Wien 1937.

dessen Energiespektrum lange bekannt ist[8]. Man schneide die Mulden in der Mitte auseinander und füge dort tiefe rechteckförmige Potentialschläuche ein (Abb. 4). Diese Rümpfe sollen so beschaffen

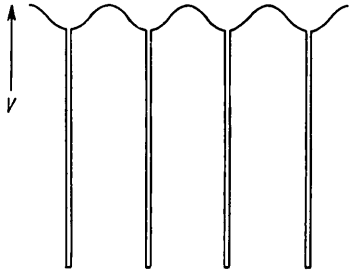


Abb. 4. Cosinuspotential mit eingefügten schmalen rechteckförmigen Potentialschläuchen. Solange die Rümpfe die Bedingung $\overline{k}b = q\pi/2$ mit geradem q näherungsweise erfüllen, stimmt das Energiespektrum des gezeichneten Gitters gut mit dem des gewöhnlichen Cosinuspotentials überein.

sein, daß sie die Bedingung (10) mit geradzahligem q näherungsweise für mehrere Bänder erfüllen. Das Modell ist realen Kristallen nachgebildet. In den Potentialschläuchen befinden sich die praktisch nicht aufgespaltenen Rumpfzustände. Die Valenzelektronen dagegen bewegen sich in dem schwach gewellten Potential, das zwischen den Atomkernen liegt. Je nach der Amplitude des Cosinuspotentials kann man die verschiedenen Fälle nachbilden, in denen die Valenzelektronen noch überwiegend gebunden oder schon beinahe frei sind. Sieht man von den kernnahen Knoten der Lösungen im Potential der Abb. 4 ab, so läßt sich behaupten, daß die Eigenfunktionen und Quantenenergien — wenigstens für einige Bänder — mit denen im reinen Cosinuspotential übereinstimmen. Zum Beweis setzen wir die Lösung in beiden Fällen aus der bezgl. der Mitte einer Elementarzelle geraden und ungeraden Funktion $g(x)$ und $u(x)$ zusammen. Im reinen Cosinuspotential ist dann in der Mitte einer Zelle gemäß der Definition von $g(x)$ und $u(x)$

$$g'(0)/g(0) = 0,\ u'(0)/u(0) = \infty. \qquad (15)$$

Im Falle des Potentials mit tiefen Rümpfen müssen am Rand der Schläuche die Lösungen ineinander übergehen und deshalb die Gleichungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{g'(b)}{g(b)}\right)_{\text{Rumpf}} &= \left(\frac{g'(b)}{g(b)}\right)_{\text{Cosinuspot.}} \\ \left(\frac{u'(b)}{u(b)}\right)_{\text{Rumpf}} &= \left(\frac{u'(b)}{u(b)}\right)_{\text{Cosinuspot.}} \end{aligned} \qquad (16)$$

befriedigen. Dabei ist zu beachten, daß die Abszissenwerte 0 in (15) und b in (16) einander entsprechen, da im letzteren Fall die schmalen Schläuche zusätzlich in das Cosinuspotential eingefügt wurden. Aus (6) folgt für $\overline{k}b = q\pi/2$ (q gerade!)

$$\begin{aligned} \left(\frac{g'(b)}{g(b)}\right)_{\text{Rumpf}} &= 0, \\ \left(\frac{u'(b)}{u(b)}\right)_{\text{Rumpf}} &= \infty. \end{aligned} \qquad (17)$$

Die Gln. (16) und (17) besagen also, daß die Integrationsanfangsbedingungen in der Mulde des Cosinuspotentials bei beiden Potentialformen dieselben sind. Für gleiche Energien ergeben sich also entsprechende Lösungen.

Nach diesen Vorbereitungen ist es leicht, allgemeinere Potentialformen zu behandeln. In der Abb. 5a ist ein Kristall mit seinem Valenzband

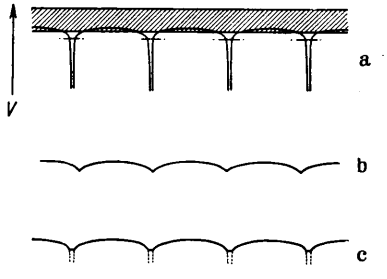


Abb. 5. Schematischer Potentialverlauf in einem eindimensionalen Gitter. Das Valenzband ist schraffiert gezeichnet (Abb. 5a).
Zur Berechnung der Eigenfunktionen und Quantenenergien kann näherungsweise das in Abb. 5b dargestellte Ersatzpotential verwendet werden.
Interpretiert man die Abb. 5a als den Potentialverlauf in einem dreidimensionalen Kristall längs einer Gittergeraden, dann wird das Ersatzpotential durch die Abb. 5c wiedergegeben.

gezeichnet. Die tiefen Schläuche sind durch strichpunktierte Linien abgeschnitten. Es soll damit ausgedrückt werden, daß man die abgetrennten Rümpfe ähnlich wie die Rechtecksschläuche der Abb. 4 behandeln darf. Zu beachten ist allerdings, daß man zwar die Schläuche so abschneiden kann, daß an ihrem Rand das Verhältnis $g'(b)/g(b)$ gleich Null ist, doch ist damit $u'(b)\,u(b) = \infty$ nicht mehr streng gekoppelt. In der Grenze unendlich

[8] M. J. O. Strutt, Ergebn. Math. **1**, 24 [1932].

schmaler Rümpfe wird jedoch mit $g'(b)/g(b) = 0$ auch hier $u'(b)/u(b) = \infty$. Das Ersatzpotential erhält man, indem man die abgeschnittenen Rumpfschläuche wegnimmt und die losen Enden des Potentials zusammenheftet (Abb. 5 b). Der Beweis, daß die Eigenfunktionen und Quantenenergien durch die Lösungen im Ersatzpotential richtig beschrieben werden, kann direkt von dem weiter oben behandelten Beispiel übernommen werden.

II. Mehrdimensionale Kristalle

In Abschnitt I wurde gezeigt, daß eine hinreichend enge Rinne bestimmter Abmessung im eindimensionalen Potential die Eigenfunktionen außerhalb dieses Gebietes und die Quantenenergien nicht merklich beeinflußt. Dieses Ergebnis läßt im dreidimensionalen Gitter ähnliche Gesetzmäßigkeiten erwarten. Wir übertragen den Potentialverlauf der Abb. 1 in zwangloser Weise ins Dreidimensionale durch die Annahme, derselbe Potentialverlauf sei als Funktion des Kernabstands in der Elementarzelle eines Gitters ohne Basis aufgetragen. Aus Gründen der Einfachheit führen wir die Rechnung etwas anders als in Abschnitt I. Wir nehmen an, daß die ψ-Funktion bei geeigneter Dimensionierung der Rümpfe im Außenraum durch eine ebene Welle dargestellt werden kann. Die z-Achse des Koordinatensystems sei jeweils in die Richtung des Ausbreitungsvektors gelegt, so daß

$$\psi_{\text{außen}} = e^{ikz}. \tag{18}$$

Es ist zweckmäßig, sowohl im Außenraum als auch innerhalb der Rümpfe die Lösung nach Kugelfunktionen zu entwickeln. Bekanntlich ist

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{l=\infty} (2l+1)\, i^l\, j_l(kr)\, P_l(\cos\vartheta) \tag{19}$$

[$j_l(kr)$ bedeute die Funktion $\sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$, $J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$ = Bessel-Funktion vom Index $l + 1/2$. $P_l(\cos\vartheta)$ ist die übliche Bezeichnung für die Kugelfunktion l-ten Grades, ϑ ist hierin der Winkel zwischen dem Radiusvektor und der z-Achse]. Für die Lösung im Rumpf kann man entsprechend schreiben

$$\psi_{\text{Rumpf}} = \sum_{l=0}^{l=\infty} A_l\, j_l(\bar{k}r)\, P_l(\cos\vartheta). \tag{20}$$

Mit Rücksicht auf das Folgende sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß vom rein mathematischen Standpunkt aus der Radialanteil nicht nur durch $j_l(\bar{k}r)$, sondern durch eine Linearkombination der Funktionen $j_l(\bar{k}r)$ und $n_l(\bar{k}r)$ [$= \sqrt{\frac{\pi}{2\bar{k}r}}\, N_{l+\frac{1}{2}}(\bar{k}r)$, $N_{l+\frac{1}{2}}(\bar{k}r)$ = Neumannsche Funktion vom Index $l + \frac{1}{2}$] gegeben wird. Während sich die Funktionen $j_l(\bar{k}r)$ im Nullpunkt wie $(\bar{k}r)^l$ verhalten, also endlich sind, geht die Funktion $n_l(\bar{k}r)$ im Ursprung wie $(\bar{k}r)^{-l-1}$ gegen Unendlich. Für größere Werte von $\bar{k}r$ oszillieren jedoch beide Funktionen um denselben Betrag. Da die ψ-Funktion im Nullpunkt bei einer physikalisch konsequenten Lösung endlich bleiben muß, folgt für (20) das Verschwinden des Koeffizienten von $n_l(\bar{k}r)$.

Eine genaue Betrachtung lehrt, daß (20) nur dann an (19) angeschlossen werden kann, wenn die Beziehung

$$\frac{j_l'(\bar{k}b)}{j_l(\bar{k}b)} = \frac{j_l'(kb)}{j_l(kb)} \tag{21}$$

für jedes l erfüllt ist (die Striche sollen immer Ableitungen nach r bedeuten). Wir zeigen, daß die Bedingung ganz analog zum eindimensionalen Gitter im Grenzprozeß $b \to 0$ und $\bar{k} \to \infty$, bei welchem $\bar{k}b$ einem geeigneten Grenzwert zustrebt, befriedigt werden kann. Auf der rechten Seite von (21) dürfen wir die Funktionen $j_l(kb)$ jeweils durch das erste Glied ihrer Reihenentwicklung ersetzen und schreiben

$$\frac{j_l'(kb)}{j_l(kb)} = \frac{l}{b}. \tag{22}$$

Die rechte Seite von (21) verschwindet für $l = 0$, in der Grenze $b \to 0$ wird sie jedoch für alle anderen Werte von l unendlich. Im folgenden zeigen wir, daß man das Produkt $\bar{k}b$ so wählen kann, daß die linke Seite von (21) dieselben Werte annimmt. Zur Berechnung ihres Wertes für $l = 0$ benützen wir die Tatsache, daß $j_0(\bar{k}r)$ einfach gleich $\frac{\sin(\bar{k}r)}{\bar{k}r}$ ist, und erhalten damit

$$\frac{j'_0(\bar{k}b)}{j_0(\bar{k}b)} = \bar{k}\left(\operatorname{ctg}\bar{k}b - \frac{1}{\bar{k}b}\right). \tag{23}$$

Wir nehmen an, der Wert von (23) verschwinde exakt für $k = 0$, d. h. $\bar{k}b = k_0 b$. Diese speziellen Werte von $k_0 b$, die wir zur Abkürzung mit v bezeichnen wollen, errechnen sich aus der transzendenten Gleichung

$$\frac{v}{\operatorname{tg} v} = 1. \tag{24}$$

Man kann aber leicht zeigen, daß in der Grenze $b \to 0$ und $\bar{k} \to \infty$ diese Bedingung automatisch auch für $k \neq 0$ erfüllt ist. Denn es ist

$$\bar{k}\,b = \sqrt{k_0^2 + k^2}\; b = v\left(1 + \frac{1}{2}\frac{k^2}{k_0^2} + \ldots\right). \quad (25)$$

Setzt man diesen Wert in (23) ein, dann erhält man in erster Näherung

$$\frac{j_0'(\bar{k}b)}{j_0(\bar{k}b)} = -\frac{v}{2}\frac{k^2}{k_0}. \quad (26)$$

Für $k_0 \to \infty$ verschwindet der Ausdruck.

Benützt man die bekannten Additions- und Differentiationsformeln für die Bessel-Funktionen, dann erhält man für ein beliebiges l

$$\frac{j_l'(\bar{k}b)}{j_l(\bar{k}b)} = \bar{k}\left\{-\frac{j_{l+1}(\bar{k}b)}{j_l(\bar{k}b)} + \frac{l}{\bar{k}b}\right\}. \quad (27)$$

Da die Klammer außer für $l = 0$ in dem durch (25) festgelegten Wertebereich von $\bar{k}b$ nicht verschwindet, geht (27) mit $\bar{k}$ gegen Unendlich. Damit ist das Bestehen der Gl. (21) für alle l bewiesen. Genau wie im Eindimensionalen, so vermag auch hier die oben beschriebene Singularität im Potential die Eigenfunktionen außerhalb dieser Stelle und die Quantenenergien nicht zu beeinflussen.

Das Ergebnis läßt sich auf allgemeine Potentialformen erweitern. Man kann sogar zeigen, daß der Einfluß eines engen Rumpfgebietes im Dreidimensionalen meistens kleiner ist als bei dem entsprechenden eindimensionalen Problem. Im folgenden benützen wir wieder Abb. 5a; wir deuten sie jetzt als den Potentialverlauf längs einer Gittergeraden im Kristall. Auch hier läßt sich ein Ersatzpotential konstruieren. Es gibt eine noch genauer zu berechnende Stelle, an der man die tiefen Rumpfschläuche abschneiden kann. Im dreidimensionalen Fall ist es jedoch sinnlos, die losen Enden des Potentials zusammenzuziehen. Vielmehr muß man hier die Schnittebene als Boden der verstümmelten Rümpfe benützen (Abb. 5c).

Zum Beweis dieser Behauptungen betrachten wir zunächst die ungekürzte Lösung der Schrödinger-Gleichung in einer Elementarzelle. Sie möge nach Kugelfunktionen entwickelt sein. Die einzelnen Radialanteile bezeichnen wir der Reihe nach mit $s(r)$, $p(r)$, $d(r)$ usw. Andererseits stellen wir die Lösung in dem engen konstanten Teil des Ersatzpotentials auf. Da es sich hierbei nur um eine Näherung handelt, geht sie an der Nahtstelle des Rumpfes nicht genau in die richtige Lösung über. Um die Güte der Näherung beurteilen zu können, schließen wir nun umgekehrt an die äußere exakte Lösung diejenige im konstanten Ersatzpotential des Rumpfbereichs an. Dies geht aber nur dann, wenn wir zum Radialanteil auch noch die Funktionen $n_l(kr)$ hinzunehmen, deren Koeffizienten, wie schon ausgeführt wurde, bei einer konsequenten Lösung der Schrödinger-Gleichung verschwinden müßten. Wir schreiben also für die Radialanteile $R_l(r)$

$$R_l(r) = A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr). \quad (28)$$

Die zu berechnenden Verhältnisse B_l/A_l geben eine Anschauung von der Größe des Fehlers. Um dies einzusehen, muß man beachten, daß der außerordentliche Größenunterschied der beiden die Anteile $j_l(kr)$ und $n_l(kr)$ fortsetzenden Außenfunktionen nur in der unmittelbaren Umgebung des Nullpunktes vorhanden ist. Für größere Werte des Argumentes oszillieren sie — wenigstens solange $E - V > 0$ — etwa um den gleichen Betrag. So darf man erwarten, daß sich im Mittel die Größen der beiden Funktionen an den Zellgrenzen, wo die Anschlußbedingungen an die Nachbarzellen befriedigt werden müssen (vgl. die Zellenmethode [1, 2, 4]), wie B_l/A_l verhalten.

Am Rand des Rumpfes muß, wie in (21), der Quotient, gebildet aus Ableitung und Wert des Radialanteiles, stetig sein. Aus (28) berechnet sich

$$\frac{R_l'(b)}{R_l(b)} = \frac{j_l'(kb) + \frac{B_l}{A_l} n_l'(kb)}{j_l(kb) + \frac{B_l}{A_l} n_l(kb)}. \quad (29)$$

Da wir uns auf kleine Werte von kb beschränken, dürfen wir $j_l(kb)$ und $n_l(kb)$ durch $(kb)^l$ bzw. $(kb)^{-l-1}$ ersetzen und erhalten damit

$$\frac{R_l'(b)}{R_l(b)} = \frac{1}{b}\,\frac{l(kb)^{l-1} - \frac{B_l}{A_l}\frac{l+1}{(kb)^{l+2}}}{(kb)^{l-1} + \frac{B_l}{A_l}\frac{1}{(kb)^{l+2}}}. \quad (30)$$

(30) muß nun je nach dem Wert von l den Ausdrücken $s'(b)/s(b)$, $p'(b)/p(b)$, $d'(b)/d(b)$ usw. gleichgesetzt werden. Wir wählen jetzt unsere Abschneidestelle im Anschluß an das oben behandelte Potential so, daß dort $s'(b)/s(b)$ verschwindet. Aus (30) folgt damit $B_0/A_0 = 0$. Das erste Glied der Kugelfunktionsentwicklung ist wegen der Abschneidevorschrift mit keinem Fehler behaftet. Wir wollen nun zeigen, daß der Fehler, der bei den folgenden Gliedern auftritt, klein

ist. Dazu betrachten wir zunächst die Ausdrücke $p'(b)/p(b)$, $d'(b)/d(b)$ etc. Diese sind im allgemeinen nicht mehr Null, sondern nehmen, wenn nur der Rumpf hinreichend eng ist, große Werte an. Vor allem sind die Ausdrücke für höhere Glieder sicher positiv. Wir wollen das Beispiel $l = 1$ herausgreifen. Der Wert von $p'(b)/p(b)$ möge in dem betrachteten Fall sogar Null sein. Damit folgt aus (30) das Verhältnis

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{(kb)^3}{2}.$$

Setzt man hierin $kb = 1/2$, nimmt also eine relativ große Ausdehnung des Rumpfes oder aber eine höhere Energie an, dann folgt noch $\frac{B_1}{A_1} = \frac{1}{16}$. Hätten wir den Fall $l = 2$ oder gar einen höheren Index gewählt, dann wäre das Verhältnis noch wesentlich günstiger geworden. Um eine gute Konvergenz zu erhalten, ist es nicht mehr erforderlich, daß die Werte von $p'(b)/p(b)$, $d'(b)/d(b)$ usw. nahe bei Unendlich liegen. Aus (30) erkennt man aber, daß in einer kleinen Umgebung derjenigen Stelle, wo der betrachtete Quotient $p'(b)/p(b)$, $d'(b)/d(b)$ etc. mit dem dazugehörigen negativen Wert von $\frac{n_l'(kb)}{n_l(kb)}$ übereinstimmt, B_l über A_l dominieren kann. In solchen Fällen ist wohl das Abschneideverfahren nicht zu verwenden. Wie schon erwähnt wurde, ist ein derartiger Fall nur bei den ersten Gliedern der Reihenentwicklung überhaupt denkbar. Die Zahl der kritischen Glieder beträgt etwa $n - 1$, wenn n die Hauptquantenzahl des Atomzustandes ist, aus dem das zu betrachetnde Valenzband hervorgegangen ist.

Bei den bisherigen Überlegungen war vorausgesetzt, daß am Rand des Rumpfes $s'(b)/s(b)$ verschwindet. Diese Abschneidevorschrift bedingt, daß das erste Band im Ersatzpotential einmal aus s (= Quantenzuständen des isolierten Atoms) hervorgegangen ist.

Die oben entwickelten Vorstellungen finden u. a. bei der Theorie der Oberflächenzustände[6] in Gittern eine Anwendung. Nach den früheren Überlegungen kann man nur über den ersten Bändern in einem periodischen Potentialverlauf allgemein das Auftreten leitender Oberflächenzustände verneinen. Indem man nun das Ersatzpotential einführt, gelten diese Aussagen, wie dort schon vermutet wurde, direkt für die allein interessierenden Valenzbänder.

Das freie „Elektronengas" in Metallen erklärt sich in unserem Bild durch ein näherungsweise konstantes Ersatzpotential. Die verbleibende periodische Wellung kann durch eine Störungsrechnung erster Ordnung, ausgehend vom Zustand freier Elektronen, berücksichtigt werden. So wird besonders verständlich, weshalb man die Valenzelektronen der Metalle und Legierungen erfolgreich in den ersten Brillouin-Zonen eines Gitters unterbringen darf.

Unsere Überlegungen hängen außerdem noch mit der sog. „Elektronenaffinität" zusammen. Wenn wir uns etwa eine Legierung vorstellen, dann sind die Ersatzpotentiale für die einzelnen Atomsorten verschieden. Sie unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der energetischen Lage der Abschneidehöhe als auch des „Volumens" der übrigbleibenden Potentialtöpfe. Bis zu einer bestimmten Energie gerechnet, finden damit in den einen Potentialtöpfen mehr Quantenzustände Platz als in den anderen. In solchen Fällen ist — wenigstens bei chemisch gleichwertigen Metallen — das Entstehen heteropolarer Zustände zu erwarten. Für quantitative Schlüsse ist allerdings eine hinreichend genaue Kenntnis des Potentials erforderlich.

Energiebänder und Zwischenbandterme im gestörten Kronig-Potential

Von B. KOCKEL

Aus dem Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. **7 a**, 10–16 [1952]; eingegangen am 6. September 1951)

W. Heisenberg zum 50. Geburtstag gewidmet

In einem eindimensionalen Kronigschen Potentialverlauf ist das Potential in einer Zelle erhöht oder erniedrigt. Das Auftreten von Zwischenbandtermen und ihre Lage in Abhängigkeit von der Potentialveränderung werden untersucht und daran einige Bemerkungen über die Vorstellung der verbogenen oder schiefliegenden Energiebänder geknüpft.

1. Einführung und Potentialansatz

Das Kronig-Modell[1] ist gekennzeichnet durch den in Abb. 1 aufgezeichneten periodischen eindimensionalen Potentialverlauf. Seine Bedeutung liegt darin, daß es in einfacher Weise in Begriff und Eigenschaften der Energiebänder einführt, die bei jedem ein- oder mehrdimensionalen Potentialverlauf auftreten. In ebenso anschaulicher Weise ist es möglich, am Kronig-Modell den Veränderungen, die eine Störung der Periodizität des Potentials mit sich bringt, nachzugehen. Das soll in dieser Arbeit geschehen für eine innere Störung, als deren Ursache man sich etwa eine Gitterlücke, ein Fremdatom, eine Abstandsvergrößerung oder -verkleinerung zwischen zwei Atomen des Gitters denken kann. Dagegen soll die in der Literatur häufiger erörterte Frage der Oberflächenzustände[2], die an den Stellen auftreten, wo das Potential in ein konstantes Außenpotential übergeht, nicht aufgegriffen werden. Die inneren Störungen führen ebenso wie der Einfluß einer Oberfläche auf Zusatzterme, zwischen den Energiebändern gelegene „Zwischenbandterme", deren Eigenfunktionen genau wie die von Oberflächenzuständen nur in einem endlichen Bereich wesentlich von Null verschieden sind, zu Termen also, von deren Existenz und Eigenschaften die Festkörperphysik Gebrauch macht.

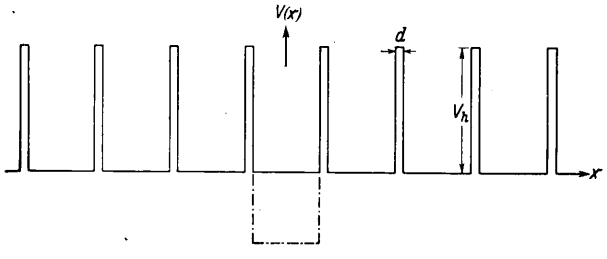


Abb. 1. Kronig-Potential, ungestört (———) und mit Störung in einer Zelle (– · – · –).

Solche von inneren Störstellen hervorgerufenen Terme wurden zuerst diskutiert von Fowler[3], der von Störungsniveaus (impurity levels) spricht, und Sokolow[4], der das Auftreten von „Lockerstellentermen" erörtert. Die vorliegende Arbeit sagt über diese an Störstellen gebundenen Elektronenzustände nichts physikalisch Neues aus; ihr Ziel war erstens die Gewinnung der Abb. 4, die in anschaulicher Weise zeigen soll, wie beim Auftreten einer inneren Störung des periodischen Potentialverlaufs Zwischenbandniveaus aus den Energiebändern austreten und wie sie sich bei Vergrößerung der Potentialveränderung verhalten, und zweitens eine Diskussion der Vorstellung der verbogenen und schiefliegenden Energiebänder (s. Abschn. 4).

Die Untersuchung soll also von dem eindimensionalen Potentialverlauf der Abb. 1 ausgehen. Die ausgezogene Linie, die man sich nach rechts und links periodisch fortgesetzt denken muß, gibt das ungestörte Kronig-Potential, die gebrochene Linie ein in einer Zelle verändertes Potential. Die Po-

[1] R. de L. Kronig u. W. Penney, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **130**, 499 [1931].

[2] Zuerst von Jg. Tamm, Physik. Z. Sowjetunion **1**, 733 [1932].

[3] R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **141**, 56 [1933].

[4] A. Sokolow, Z. Physik **89**, 806 [1934].

tentialhöhen sind schon lang und schmal gezeichnet worden. Wie bei Kronig und Penney[1] auch sollen aus Gründen der rechnerischen Bequemlichkeit die Potentialstufen durch einen Grenzübergang $d \to 0$ bei $V_h\, d = F = \text{const.}$ unendlich hoch gemacht werden, wodurch die Abb. 2 entsteht. Die Übergangsbedingungen an den Grenzen der Zellen, von denen jede die Länge a hat, lauten dann

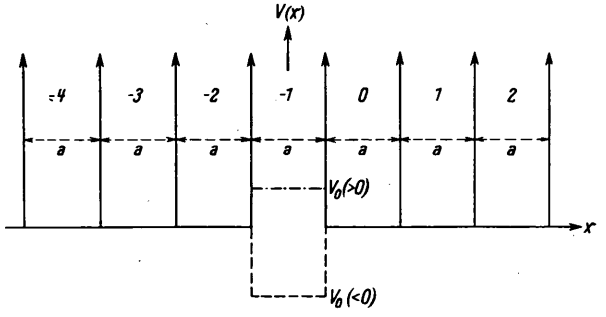


Abb. 2. Kronig-Potential mit „unendlich hohen" Potentialstufen. Zellennumerierung. Störung des Potentials in einer Zelle, entweder Senkung (– – – –) oder Hebung (– · – · –).

$$\psi_{\text{rechts}} = \psi_{\text{links}}$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{\text{rechts}} = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{\text{links}} + \frac{2m}{\hbar^2} F\, \psi_{\text{rechts oder links.}} \qquad (1)$$

An den Zellgrenzen tritt also eine durch die zweite dieser Gleichungen gegebene Abknickung der ψ-Funktion ein.

2. Wellenfunktionen zum ungestörten Kronig-Potential

Die Zellen mögen mit $n = \ldots -2, -1, 0, 1, 2 \ldots$ durchnumeriert (Abb. 2) und jeder Zelle eine eigene Koordinate x_n, die vom linken Zellenrand aus zählt, zugeschrieben werden. Man hat dann ein Verzeichnis von jeweils zwei linear unabhängigen Lösungen der Wellengleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\,\psi = 0 \qquad (2)$$

für jede Energie E aufzuschreiben. Dabei werde eingeführt

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 \quad (k \text{ kann auch } = 0 \text{ oder imaginär sein})$$

$$\frac{2mF}{\hbar^2} = q\,, \qquad \frac{q}{2k} = \alpha\,.$$

Es ist bekannt, daß physikalisch brauchbare, d. h. überall endlich bleibende Lösungen der Wellengleichung (2), nur entstehen in gewissen Energiebereichen, die Energiebänder heißen (Abb. 3). Die Bedingungen

$$|\cos ka + \alpha \sin ka| > 1;\ = 1;\ < 1$$

kennzeichnen der Reihe nach das Äußere der Energiebänder, ihren Rand, das Innere der Energiebänder. Ein mögliches Verzeichnis[5] von zwei linear unabhängigen Lösungen ψ_1 und ψ_2 der Wellengleichung (2) für jeden Energiewert E gibt dann die Tab. 1.

a) E-Werte außerhalb der Energiebänder; $|\cos ka + \alpha \sin ka| > 1$

$$\psi_{1,2} = r_{1,2}^{n}\{\sin ka \cos kx_n + (r_{1,2} - \cos ka)\sin kx_n\},$$

wo

$$r_{1,2} = \cos ka + \alpha \sin ka \pm \sqrt{(\cos ka + \alpha \sin ka)^2 - 1}.$$

b) $E =$ unterer Rand des m-ten Energiebandes (s. Abb. 3), gegeben durch

$$|\cos ka + \alpha \sin ka| = 1$$

$$\cos ka = (-1)^{m-1}\frac{1-\alpha^2}{1+\alpha^2},$$

$$\sin ka = (-1)^{m-1}\frac{2\alpha}{1+\alpha^2},$$

$$\boxed{\psi_1 = (-1)^{n(m-1)}\{\cos kx_n + \alpha \sin kx_n\}}$$

$$\psi_2 = (-1)^{n(m-1)}\left\{n \cos kx_n + \left(\alpha n + \frac{1+\alpha^2}{2\alpha}\right)\sin kx_n\right\}.$$

c) $E =$ oberer Rand des m-ten Energiebandes (s. Abb. 3), gegeben durch

$$|\cos ka + \alpha \sin ka| = 1 \qquad ka = mn$$

$$\boxed{\psi_1 = (-1)^{mn}\sin kx_n}$$

$$\psi_2 = (-1)^{mn}\{\cos kx_n + 2\alpha n \sin kx_n\}.$$

d) E-Werte innerhalb der Energiebänder; $|\cos ka + \alpha \sin ka| < 1$,

wobei

$$\cos ja = \cos ka + \alpha \sin ka\,.$$

[5] Wie man ein solches Lösungsverzeichnis aufstellen kann, ist wohlbekannt und soll deshalb hier nicht noch einmal erörtert werden. Eine ausführliche Diskussion findet man bei H. M. James, Physic. Rev. **76**, 1602 [1949].

$$\psi_1 = \cos njka \sin ka \cos kx_n + (\cos(n+1)ja - \cos njka \cos ka) \sin kx_n$$
$$\psi_2 = \sin njka \sin ka \cos kx_n + (\sin(n+1)ja - \sin njka \cos ka) \sin kx_n$$

Tab. 1. Lösungen der Wellengleichung für das Kronig-Potential.

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die unter a)—d) aufgeschriebenen beiden Lösungen ψ_1 und ψ_2 1. die Wellengleichung (2) erfüllen, 2. voneinander linear unabhängig sind und 3. die Grenzbedingungen (1) an den Zellenrändern befriedigen. Darüber hinaus muß an die Lösungen noch die Forderung gestellt werden, daß sie überall endlich bleiben. Sie dürfen also weder bei

$x \to +\infty$, d. h. Zellennummer $n \to +\infty$

noch bei

$x \to -\infty$, d. h. Zellennummer $n \to -\infty$

über alle Grenzen wachsen. Diese Bedingungen erfüllen nur die umrahmten Funktionen der Tab. 1. Man findet also physikalisch brauchbare Lösungen der Wellengleichung (2) nur für gewisse Energiebänder (Abb. 3), und zwar jeweils nur eine brauchbare Lösung für die Bandränder, zwei linear voneinander unabhängige Lösungen für das Innere der Bänder. Damit sind natürlich im Bandinneren auch alle Linearkombinationen der beiden aufgeschriebenen Lösungen physikalisch brauchbare Eigenfunktionen.

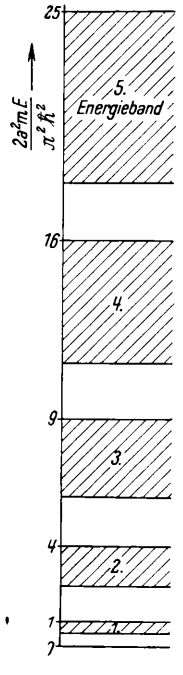


Abb. 3. Energiebänder im ungestörten Kronig-Potential. Die Lage der unteren Bandränder ist abhängig von der Potentialstufenkonstanten F; in der Abbildung ist $\frac{2mFa}{\hbar^2} = 4\pi$ gewählt.

Die nicht umrahmten Funktionen sind sämtlich physikalisch unbrauchbar. Die Bandrand-Funktionen ψ_2 unter b) und c) sind es, weil mindestens einer der beiden Summanden, aus denen sie zusammengesetzt sind, linear mit der Zellennummer n zunimmt. In den „verbotenen Zonen" a) außerhalb der Energiebänder sind beide Lösungen ψ_1 und ψ_2 physikalisch unbrauchbar, weil jede von ihnen entweder mit $n \to +\infty$ oder mit $n \to -\infty$ exponentiell anwächst (Proportionalität zu r_1^n bzw. r_2^n). Für die beiden Zahlen r_1 und r_2 gilt nämlich $r_1 \cdot r_2 = 1$ und $r_1 \neq r_2$, also ist eine der beiden Zahlen dem Betrag nach >1, die andere dem Betrag nach <1.

3. Das gestörte Kronig-Potential

Die strenge Periodizität des Kronig-Potentials sei dadurch gestört, daß eine der Zellen ein verändertes Potential zeigt, nämlich entweder ein um $|V_0|$ gesenktes oder ein um $|V_0|$ gehobenes Potential (Abb. 2). Die Mitte der „Störzelle" werde als Nullpunkt der Koordinatenzählung gewählt. Der Potentialverlauf ist dann um $x = 0$ symmetrisch. Also genügt es, um $x = 0$ symmetrische oder antisymmetrische Lösungen ψ der Wellengleichung zu suchen, und damit ist es ausreichend, diese Lösungen für $x \geqq 0$ zu diskutieren, weil die Eigenschaft der Symmetrie bzw. Antisymmetrie auch den Funktionsverlauf für $x < 0$ bestimmt. Für die Störzelle $|x| \leqq a/2$ sind diese Funktionen für jeden Energiewert angebbar und physikalisch brauchbar und lauten

$$\psi_{\text{symm}} \approx \cos k_0 x, \qquad \psi_{\text{anti}} \approx \sin k_0 x, \tag{3}$$

wobei

$$k_0^2 = \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}$$

(k_0 evtl. $= 0$ oder imaginär) gesetzt worden ist. Diese Lösungen müssen nun bei $x = a/2$ unter Befriedigung der Grenzbedingungen (1) an eine Wellenfunktion des ungestörten Kronig-Potentials angeschlossen werden. Genauer: Wir müssen (3) anschließen an eine Wellenfunktion eines „halben Kronig-Potentials", also an eine Wellenfunktion etwa für die Zellen $n = 0, 1, 2, 3 \ldots$ des Kronig-Potentials, im folgenden kurz „Halbgitterlösung" genannt. Der für das Auftreten der in der Einführung erwähnten „Zwischenbandterme" wesentliche Gedankengang ist der folgende: Als Halbgitterlösungen sind nicht nur die

in Tab. 1 umrahmten Lösungen physikalisch brauchbar[6], sondern auch noch eine der beiden Lösungen unter a), und zwar diejenige, die für $x \to +\infty$, d. h. $n \to +\infty$ exponentiell gegen 0 geht, während ihr Verhalten für $x \to -\infty$, d. h. $n \to -\infty$ nicht interessiert. Als solche mit der Zellennummer exponentiell gegen 0 gehende Lösung findet man diejenige, für die $|r| < 1$ ist. Dieser r-Wert heiße r_1 und die zugehörige Wellenfunktion ψ_1. Es ist mit sign = Vorzeichenfunktion

$$r_1 = \cos ka + \alpha \sin ka$$
$$- \operatorname{sign}(\cos ka + \alpha \sin ka) \sqrt{(\cos ka + \alpha \sin ka)^2 - 1}\,.$$

Gelingt es, bei $x = a/2$ eine Störzellenfunktion (3) mit einer physikalisch brauchbaren Halbgitterlösung zusammenzusetzen, so entsteht eine physikalisch brauchbare Lösung des gestörten Kronig-Potentials. Das ist nach dem eben ausgeführten auch möglich für Energiewerte, die im ungestörten Kronig-Potential nicht auftreten können. Auf diese Weise entstehen eben die „Zwischenbandterme".

Die Ausschlußbedingung an der Stelle $x = a/2$, wo die Störzelle an die 0-te Zelle des Kronigschen Halbgitters grenzt, heißt

$$\left(\frac{\frac{d\psi}{dx}}{\psi}\right)_{\substack{\text{Störzellenfunktion} \\ \text{bei } x = a/2}} = \left(\frac{\frac{d\psi}{dx}}{\psi}\right)_{\substack{\text{Halbgitterlösung am linken} \\ \text{Rand der 0-ten Zelle}}} \tag{4}$$

wie man durch Division der beiden Gl. (1) durcheinander einsieht. Nach dem Lösungsverzeichnis Tab. 1 heißt das für die verschiedenen Fälle

a) E-Werte außerhalb der Energiebänder

$$\begin{matrix} -k_0 \operatorname{tg} k_0 a/2 \\ k_0 \operatorname{ctg} k_0 a/2 \end{matrix} = k \frac{r_1 - \cos ka}{\sin ka} - q \text{ für } \begin{matrix} \psi_{\text{symm}} \\ \psi_{\text{anti}} \end{matrix} \tag{5}$$

b) Untere Bandränder

$$\begin{matrix} -k_0 \operatorname{tg} k_0 a/2 \\ k_0 \operatorname{ctg} k_0 a/2 \end{matrix} = \alpha k - q = -\frac{q}{2} \text{ für } \begin{matrix} \psi_{\text{symm}} \\ \psi_{\text{anti}} \end{matrix} \tag{6}$$

c) Obere Bandränder

Hier verschwindet die Halbgitterlösung an der Anschlußstelle, also ist die Anschlußbedingung

$$\begin{matrix} \cos k_0 a/2 \\ \sin k_0 a/2 \end{matrix} = 0 \quad \text{für} \quad \begin{matrix} \psi_{\text{symm}} \\ \psi_{\text{anti}} \end{matrix} \tag{7}$$

d) E-Werte innerhalb der Energiebänder

Hier ist eine physikalisch brauchbare Lösung für das ungestörte Gitter jeder Linearkombination der Funktionen ψ_1 und ψ_2 von Tab. 1. Für die 0-te Zelle ergibt sich also mit Koeffizienten A und B

$$\psi = A \{\sin ka \cos kx_0 + (\cos ja - \cos ka) \sin kx_0\} + B \sin ja \sin kx_0\,.$$

Also wird (4) zu

$$\begin{matrix} -k_0 \operatorname{tg} k_0 a/2 \\ k_0 \operatorname{ctg} k_0 a/2 \end{matrix} = k\left(\frac{\cos ja - \cos ka}{\sin ka} + \frac{B}{A} \frac{\sin ja}{\sin ka}\right) - q\,. \tag{8}$$

Die unter a)—d) entstandenen Gleichungen sind, wenn man die Form des ungestörten Potentials, also a und q fest wählt, Beziehungen zwischen den in k, k_0, r_1, j enthaltenen Größen E und V_0 und im Fall d) noch dem Quotienten B/A. Im einzelnen ergibt sich

zu d): Für jede Energie E innerhalb eines Energiebandes des ungestörten Gitters und jeden Wert des Störpotentials V_0 findet man einen Koeffizienten B/A, der (8) erfüllt. Die Energiewerte innerhalb eines Bandes bleiben also erlaubte Energiewerte auch für das gestörte Gitter, d. h. zu jedem solchen Wert gibt es eine symmetrische und eine antisymmetrische, überall endlich bleibende Wellenfunktion für das gestörte Gitter.

zu b) und d): Hier ist E festgelegt durch die Bedingung, daß E eine Bandrandenergie ist. Damit werden (6) und (7) Gleichungen für V_0, d. h.: Nur bei bestimmten Werten des Störpotentials findet man brauchbare Wellenfunktionen für die Bandrandwerte der Energie.

Zu a): Hier liefert (5) eine Beziehung zwischen E und V_0. Zu jedem St rpotential gibt es einzelne geeignete Energiewerte, für die endlich bleibende Wellenfunktionen existieren und umgekehrt: Zu jedem Energiewert innerhalb der verbotenen Zonen des ungestörten Gitters kann bei geeignetem Wert des Störpotentials eine brauchbare Wellenfunktion gehören.

[6] Die physikalische Brauchbarkeit solcher Halbgitterlösungen wurde natürlich schon von Jg. Tamm (l. c. [2]) benutzt.

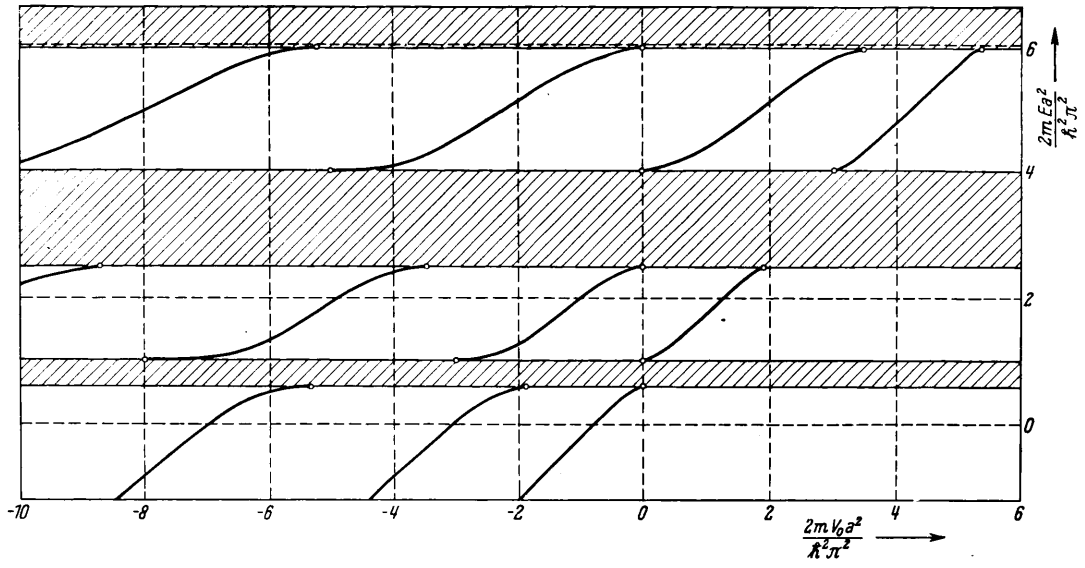


Abb. 4. Energiebänder und Zwischenbandniveaus zum gestörten Kronig-Potential der Abb. 2 in Abhängigkeit vom Störpotential V_0.

In einem graphischen Verfahren kann man die Gl. (5)–(8) lösen. Für

$$qa = 4\pi, \text{ d. h. } F = \frac{2\pi\hbar^2}{ma}$$

gibt Abb. 4 die erlaubten Energiewerte, für die also endlich bleibende Eigenfunktionen existieren, in Abhängigkeit vom Störpotential V_0. Es ist

$$\frac{2mE}{\hbar^2}\frac{a^2}{\pi^2} = k^2\frac{a^2}{\pi^2} \text{ über } \frac{2mV_0}{\hbar^2}\frac{a^2}{\pi^2}$$

aufgetragen. Die Energiebänder sind schraffiert eingetragen. Die Kurven zwischen den Energiebändern geben Zwischenbandterme in Abhängigkeit vom Störpotential V_0. Man sieht, daß bei Hebung des Potentials in der Störzelle (V_0 positiv) Zwischenbandterme aus den oberen Bandrändern herauswandern und schließlich wieder im unteren Rand des nächsthöheren Bandes verschwinden. Bei Senkung des Potentials in der Störzelle (V_0 negativ) treten die Zwischenbandterme aus den unteren Rändern der Energiebänder aus. Bei steigendem $|V_0|$ verschwinden sie entweder im nächst tieferen Band oder sie treten in den Bereich negativer Energiewerte über, wo sie bei dem Betrag nach großen, negativen V_0 in die Energiewerte des Potentialtopfs mit sehr hohen Wänden übergehen müssen.

Jeder Abszissenwert der Abb. 4 gehört also zu einer bestimmten Stärke des Störpotentials V_0. Senkrecht zur Abszissenachse in diesem Wert V_0 findet man die möglichen Energiewerte für dieses Störpotential. Zeichnet man, wie es oft geschieht, die möglichen Energiewerte über diesem Störpotential auf, so entsteht etwa für $\frac{2mV_0}{\hbar^2}\frac{a^2}{\pi^2} = -2{,}2$ die Abb. 5. Man kann dabei die

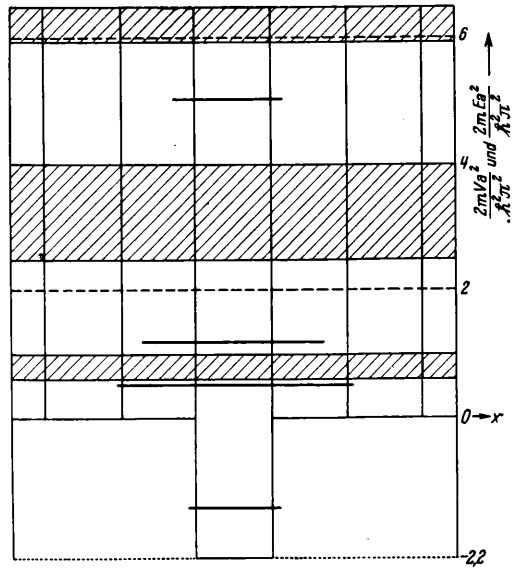


Abb. 5. Energiebänder und Zwischenbandterme bei einer bestimmten Potentialabsenkung in einer Störzelle. Zwischenbandterme nur über Gebieten hinreichend hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

zweite Dimension der Zeichnung dazu ausnutzen, anzudeuten, daß die Eigenfunktionen der Zwischenbandterme exponentiell nach außen abfallen, indem man die Gerade, die den Energiewert angibt, nur über solche Zellen beiderseits der Störzelle hinwegzeichnet, für die noch eine merkliche Wahrscheinlichkeit besteht, das Teilchen in diesen Zellen aufzufinden. In Abb. 5 ist das qualitativ berücksichtigt. Da der exponentielle Abfall durch den Wert von r bestimmt ist (s. Tab. 1), ergibt sich, daß der Abfall um so stärker ist, je mehr der Energiewert vom nächsten Bandrand entfernt liegt.

4. Verbogene und schiefliegende Energiebänder

Der Grund für das Auftreten der Zwischenbandterme in dem Potential der Abb. 2 war der, daß für jeden Energiewert der verbotenen Zone des streng periodischen Potentials eine physikalisch verwendbare Halbgitterlösung der Wellengleichung (2) existiert. Offensichtlich findet man aus dem gleichen Grund Zwischenbandterme in jedem Falle, wo sich eine im Endlichen gelegene Potentialstörung einem sonst streng periodischen Potentialverlauf überlagert (Abb. 6). Man hat wieder Wellenfunktionen des Störgebiets, die man für jede Energie aufschreiben kann, beiderseits an brauchbare Halbgitterlösungen anzuschließen. Oft wird zur Beschreibung der Verhältnisse die Vorstellung eines durch die Störung verbogenen Energiebandes benutzt. Das ist eine Vorstellung, die man mit etwas Vorsicht verwenden muß, weil, genau genommen, die Vorstellung eines verbogenen Energiebandes (wie in Abb. 6) oder eines durch ein sich überlagerndes linear von x abhängiges Potential schief gestellten Energiebandes in sich unsinnig ist. Prüfen wir, was man aussagen würde, wenn man die genannte Vorstellung vergäße: Man würde etwa, von irgendeiner Stelle x_0 ausgehend, durch numerische Integration nach beiden Seiten zu jedem E-Wert Lösungen der Wellengleichung (2) suchen. Findet man dabei eine Lösung, die überall endlich bleibt, so würde man E einen erlaubten Energiewert nennen und durch eine horizontale E-Linie in eine V über x-Darstellung eintragen. Findet man auf diese Weise einen Bereich mit vielen eng oder kontinuierlich nebeneinander liegenden Energiewerten, so würde man diesen Energiebereich ein Energieband nennen, und diese Bänder hätten natürlich waagerechte Ränder, Ränder von konstantem Energiewert.

Trotzdem hat die Vorstellung der verbogenen oder schiefen Bänder ihre Berechtigung. Zunächst einmal meint eine Zeichnung nach Art der Abb. 6 das Folgende: Die Bandbreite a . . . . . b über einem Ort gibt an, welche Breite ein im Sinne des vorigen Abschnitts vernünftiges Energieband mit waagerechten Rändern haben würde, wenn das beim Ort x_0 und in seiner Umgebung herrschende Potential sich streng periodisch nach beiden Seiten fortsetzen würde — in der Abbildung durch Strichelung angedeutet. Über diese formale Bedeutung hinaus findet man noch eine weitere Möglichkeit[7], in sehr anschaulicher Weise mit der Vorstellung verbogener oder schiefer Energiebänder zu arbeiten. Verfolgen wir die Energiestufe E_a. Sie fällt in das Energieband des periodischen Potentials außerhalb der Störung. Zu E_a existieren also Wellenfunktionen, die jeweils a und c endlich bleiben, ohne exponentiell gegen 0 zu gehen. An jedem Ort zwischen c und a fällt der Energiewert E_a in eine verbotene Zone des jeweils periodisch

[7] S. z. B. H. M. James[5], l. c.

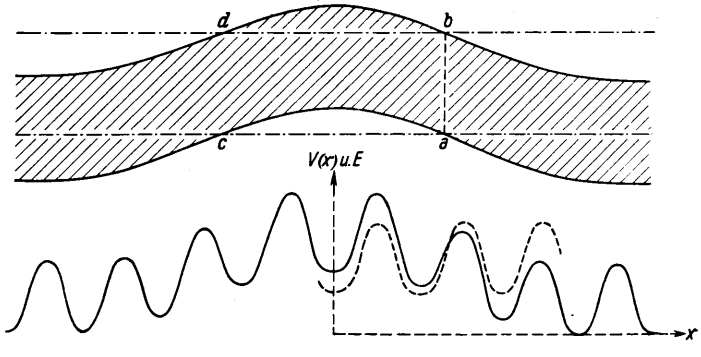


Abb. 6. Durch eine Potentialstörung verbogenes Energieband.

fortgesetzt gedachten Potentialverlaufs an diesen Ort. Damit fallen aber die Wellenfunktionen von a und c aus nach innen exponentiell ab[8]. Umgekehrt liegen die Verhältnisse für die Energiestufe E_b. Wenn für diesen Energiewert eine überall endlich bleibende Wellenfunktion existiert, so nimmt sie außerhalb d und b exponentiell ab. Baut man nun aus Wellenfunktionen zu verschiedenen Energiewerten in der Nachbarschaft von W_a oder E_b ein Wellenpaket auf, so oszilliert dieses Wellenpaket im Falle E_b zwischen b und d hin und her. Man erinnere sich z. B. daran, daß ein aus hochquantenzahligen Lösungen des linearen Oszillators aufgebautes Wellenpaket sich wie ein klassisch behandeltes Teilchen bewegt, also zwischen den klassischen Umkehrstellen oszilliert; die klassischen Umkehrstellen sind quantenmechanisch solche Stellen, an denen die Wellenfunktionen zum exponentiellen Abfall übergehen. Entsprechend erfährt ein durch ein Wellenpaket beschriebenes Teilchen der (mittleren) Energie E_a, das von $x = -\infty$ her kommt, mit großer Wahrscheinlichkeit eine Reflexion bei c, kann aber mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch nach a und $x = +\infty$ weiterwandern.

Eine weitere Bedeutung der Ränder verbogener oder schiefliegender Energiebänder findet man, wenn man den in Abb. 5 benutzten Gedanken, die Energie-Geraden nur über solche Zellen zu zeichnen, für die eine genügend große Wahrscheinlichkeit besteht, das Teilchen in ihnen aufzufinden, auch für die Bandzustände benutzt. Nach den Ausführungen im vorigen Abschnitt entsteht dann etwa die Abb. 7. Die Ränder der verbogenen Energiebänder entstehen dann als Hüllkurven der nur endlich langen oder durch endlich lange Stücke unterbrochenen Energie-Geraden.

Man findet so also folgende drei Möglichkeiten für die Bedeutung der verbogenen Bänder:

1. Ihre Lage gibt an jedem Ort die Bandlage, die sich für das in der Nachbarschaft dieses Ortes herrschende, nach allen Seiten periodisch fortgesetzt gedachte Potential ergeben würde.

2. Die Energiebandränder geben Umkehrpunkte für Wellenpakete.

3. Die Energiebandränder sind Hüllkurven in einer Darstellung, in der die Energiegeraden nur über Zellen mit genügend großer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet sind.

Zum Schluß seien noch die Ergebnisse von Teil 3 mit den eben dargestellten Vorstellungen verbunden. Eine Störzelle mit gehobenem Potential (Abb. 2, $V_0 > 0$) entspricht offenbar den Verhältnissen in Abb. 6, und es wird nun anschaulich klar, daß dabei Zwischenbandterme mit steigender Störung aus den Energiebändern nach oben abwandern, wie es sich in Abb. 4 (rechts, $V_0 > 0$) ergab. Umgekehrt entspricht ein Potentialverlauf mit abgesenktem Störpotential (Abb. 2, $V_0 < 0$) einem nach unten durchgebogenen Energieband und führt damit zu nach unten abwandernden Zwischenbandtermen, wie es Abb. 4, links bei $V_0 < 0$, zeigt.

[8] Natürlich ist das nicht wörtlich zu nehmen. Die Wellenfunktionen verhalten sich zwischen c und a ungefähr wie Linearkombinationen der beiden Lösungen in Tab. 1 unter a.

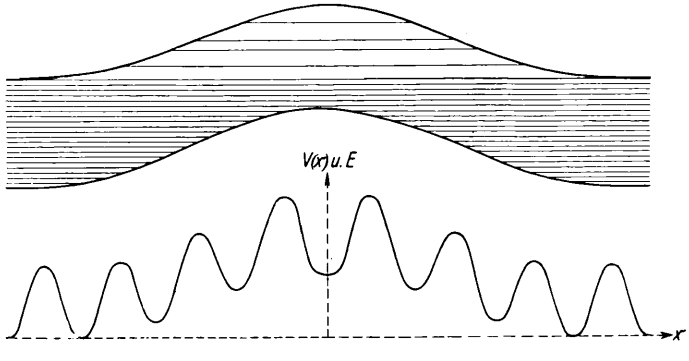


Abb. 7. Ränder verbogener Energiebänder als Hüllkurven eines Systems von „Energiegeraden", die nur über Gebieten merklicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet sind.

Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen I

Von H. KOPPE

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 7a, 17–22 [1952]; eingegangen am 11. September 1951)

Herrn Prof. W. Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es wird eine Methode zur Behandlung von Transporterscheinungen in Metallen angegeben, die besonders für hochentartete Fermi-Gesamtheiten geeignet ist.

Die Berechnung des Ohmschen Widerstandes von Metallen auf Grund der Elektronentheorie führt auf das Problem, die Boltzmannsche Transportgleichung zu lösen. Da diese infolge des Pauli-Verbotes nichtlinear wird, ist eine exakte Lösung nicht möglich, und man muß zu Näherungsmethoden greifen. Der bekannte Ansatz besteht darin, daß man annimmt, daß die gesuchte Verteilungsfunktion $f(\mathfrak{k})$ nur wenig von der Fermi-Verteilung im Gleichgewicht, $f_0(\mathfrak{k})$, abweicht. Abgesehen davon, daß auch dann noch die Rechnungen sehr kompliziert werden, ist dieses Verfahren ganz berechtigt, solange es sich nur um die Berechnung etwa der „normalen" Leitfähigkeit handelt, bei der man das äußere Feld als beliebig klein annehmen kann. Dagegen kann man erwarten, daß Schwierigkeiten auftreten, sobald man versucht, Abweichungen vom Ohmschen Gesetz, besonders bei sehr tiefen Temperaturen, zu berechnen. Sieht man sich das übliche Näherungsverfahren etwas genauer an, so erkennt man, daß die Funktion $f(\mathfrak{k})$ dargestellt wird durch Glieder, die sich aus langsam veränderlichen Potenzprodukten von Komponenten der Feldstärken resp. von $\mathfrak{k}$ und schnellveränderlichen Ableitungen von $f_0(\mathfrak{k})$ zusammensetzen. Diese Ableitungen sind nur in einer dünnen Oberflächenschicht von der Dicke $\hbar T$ wesentlich von Null verschieden, und das gleiche muß für die einzelnen Näherungen von $f(\mathfrak{k})$ gelten. Es ist klar, daß dadurch das ganze Näherungsverfahren unbrauchbar wird, sobald es sich um die Beschreibung von Zuständen handelt, bei denen ein beträchtlicher Strom fließt, und bei denen daher $f(\mathfrak{k})$ bedeutend von $f_0(\mathfrak{k})$ abweichen muß.

Diese Schwierigkeiten sind dadurch bedingt, daß sich die Elektronen in einem stark entarteten Zustand befinden. Nun weiß man von der statistischen Mechanik her, daß es gerade für hochgradige Entartung wieder einfache Näherungsverfahren gibt, und es liegt die Vermutung nahe, daß man auch bei kinetischen Problemen in diesem Grenzfall wieder zu einer Vereinfachung der Rechnungen gelangen kann. Ein entsprechendes Verfahren soll in der vorliegenden Arbeit entwickelt werden.

Die Methode wird durch das Ergebnis der Sommerfeldschen Theorie nahegelegt: In der ersten Näherung ergibt sich für die Verteilungsfunktion in Gegenwart eines elektrischen Feldes[1]:

$$f_1(\mathfrak{k}) = f_0(\mathfrak{k}) - \frac{\hbar l e}{\bar{v}} \mathfrak{E} \operatorname{grad} f_0 . \qquad (1)$$

Dabei ist f_0 die Fermi-Verteilung, und der Gradient ist im Geschwindigkeitsraum zu nehmen. Solange $|\mathfrak{E}|$ genügend klein ist, stimmt (1) mit den ersten Gliedern der Taylor-Entwicklung von

$$f_1^* = f_0\left(\mathfrak{k} - \frac{\hbar l e}{\bar{v}} \mathfrak{E}\right) \qquad (2)$$

überein. Das bedeutet, daß in erster Näherung die Fermi-Kugel ihre Form und Struktur beibehält, und lediglich im Geschwindigkeitsraum in Richtung des Feldes etwas verschoben wird. Sobald man höhere Potenzen von $\mathfrak{E}$ nicht mehr vernachlässigen kann, sind (1) und (2) nicht mehr gleichbedeutend. Es ist naheliegend, daß dann (2) die bessere Näherung sein wird. Nimmt man das einmal an, dann ist leicht zu sehen, daß das übliche Störungsverfahren völlig zusammenbrechen kann, da f_1^* als Funktion von $|\mathfrak{E}|$ nur einen endlichen Konvergenzradius hat. Man kann diese Überlegung benutzen, um eine obere Grenze für eine Gültigkeit von (1) abzuschätzen. Sie ist offen-

[1] Vgl. Seitz, Modern Theory of Solids, New York 1940, S. 172.

bar dann erreicht, wenn die Verschiebung der Fermi-Kugel gleich der Dicke der thermisch aufgelockerten Oberflächenschicht ist. Das gibt[2,3]

$$E \cdot \frac{l\,e}{m\,\bar{v}} < \frac{\hbar\,T}{m\,\bar{v}}, \qquad (3)$$

analog dazu sollte man in Gegenwart eines Magnetfeldes eine Bedingung der Form

$$\frac{l\,e}{m\,\bar{v}}\,\frac{\bar{v}}{c}\,H < \frac{\hbar\,T}{m\,\bar{v}} \qquad (4)$$

erwarten; das führt auf $H/T \approx 1$ Gauß. Es ist aber experimentell bekannt, daß wesentliche Abweichungen von der „ersten Näherung", d. h. der Übergang von einer quadratischen zu einer linearen Abhängigkeit der Leitfähigkeit von H erst bei einigen 10 000 Gauß anfangen. Die durch (3) und (4) gegebenen Bedingungen haben demnach gar keine physikalische Bedeutung, sondern sind lediglich durch Eigentümlichkeiten der Sommerfeld-Blochschen Methode bedingt.

Das neue Verfahren baut sich auf einer Verallgemeinerung von (2) auf. Diese Gleichung brachte zum Ausdruck, daß der Einfluß des elektrischen Feldes sich lediglich in einer Verschiebung der Fermi-Kugel bemerkbar macht. Das ist sicher nicht ganz richtig, und man wird die Möglichkeit einer zusätzlichen Deformation in Betracht ziehen müssen. Aber man wird voraussetzen können, daß die Verteilungsfunktion auf Grund der allgemeinen Eigenschaften eines hoch entarteten Fermi-Gases eine Eigentümlichkeit unter allen Umständen beibehalten wird: sie wird immer einem „Tropfen" im Impulsraum entsprechen. Das heißt, es gibt im Impulsraum eine geschlossene Fläche S dergestalt, daß immer $f \sim 1$ innerhalb und $f \sim 0$ außerhalb des von S umschlossenen Gebietes ist. Bei endlicher Temperatur erfolgt der Übergang nicht scharf, sondern kontinuierlich innerhalb einer Schicht von der Dicke $\hbar T$. Als erste Näherung wollen wir annehmen, daß die Struktur dieser Übergangsschicht soweit als möglich die gleiche ist, wie die der Fermi-Verteilung im Gleichgewicht. Eine Schar von Verteilungsfunktionen, die diesen beiden Bedingungen genügt, ist gegeben durch

$$f_s = \frac{1}{e^{\frac{[\varepsilon(\mathfrak{k}) - \zeta(\vartheta,\varphi)]}{\hbar T}} + 1}. \qquad (5)$$

[2] Vgl. L. Nordheim in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik IV, 4. Braunschweig 1934, S. 327.

[3] Die Boltzmann-Konstante wird zur Unterscheidung von Wellenzahlen immer $\hbar$ geschrieben.

Dabei ist $\varepsilon(\mathfrak{k})$ die Energie als Funktion der Wellenzahl $\mathfrak{k}$ und ϑ, φ sind Polarkoordinaten im $\mathfrak{k}$-Raum.

Wir brauchen noch eine Definition, die die Oberfläche S exakt festlegt, und wählen dazu zunächst die Bedingung: $f_s = \frac{1}{2}$ auf S. Dann ist S für die Verteilung (5) gegeben durch

$$\varepsilon(\mathfrak{k}) - \zeta(\vartheta, \varphi) \equiv S(k_x, k_y, k_z) = 0. \qquad (6)$$

(5) stellt offenbar eine Fermi-Verteilung dar, bei der die Grenzenergie ζ von der Richtung im Impulsraum abhängt. Solange ζ eine langsam veränderliche Funktion von ϑ und φ ist, stellt S eine annähernd kugelförmige, den Nullpunkt umschließende Fläche dar. Unter den gleichen Bedingungen kann man ζ für einen herausgegriffenen Punkt von S als annähernd konstant betrachten, die Struktur der Übergangsschicht ist dann annähernd die gleiche wie bei einer Fermi-Verteilung.

Es würde nun darauf ankommen, S so unmittelbar wie möglich zu bestimmen. Wir benutzen dazu noch eine zweite Vereinfachung der Rechnung, die wir durch folgende Betrachtung gewinnen: Wir gehen vom Gleichgewicht ohne Feld aus und schalten für kurze Zeit ein sehr starkes Feld ein. Wir können dann die Stöße mit dem Gitter vernachlässigen und das Ergebnis ist, daß die gesamte Fermi-Verteilung in Richtung des Feldes verschoben wird. Wenn wir jetzt das Feld wieder abschalten, dann muß sich unter dem Einfluß der Stöße mit dem Gitter das Gleichgewicht wieder herstellen, und die Fermi-Kugel in ihre Ausgangslage zurückwandern. Während aber unter dem Einfluß des Feldes alle Elektronen gleichzeitig („auf Kommando") ihre Wellenzahl ändern, muß die Wiederherstellung der Gleichgewichtsverteilung durch Einzelsprünge erfolgen. Es läßt sich nun zeigen, daß zumindest bei hinreichend tiefen Temperaturen durch das Zusammenwirken von Pauli-Verbot, Energie- und Impulssatz nur die Elektronen in der Oberflächenschicht ihren Impuls ändern können, und auch diese nur um kleine Beträge. Sie vollführen dabei eine Art Brownsche Bewegung auf der Oberfläche und diffundieren langsam zu Stellen kleinerer Energie. Die Oberflächendiffusion hört auf, sobald S wieder mit einer Fläche $\varepsilon(\mathfrak{k}) =$ const. zusammenfällt. Im stationären Zustand wird durch das Feld eine Strömung innerhalb der Fermi-Kugel, und durch die Stöße mit dem Gitter eine Rückdiffusion längs der Oberfläche erzeugt. Die Oberfläche selbst wird dann eine Form an-

nehmen, bei der diese beiden Prozesse sich in jedem Punkt der Oberfläche das Gleichgewicht halten. Diese „Diffusionsnäherung" vereinfacht die Rechnung ganz bedeutend, da man statt einer komplizierten Integralgleichung eine Differentialgleichung zu lösen hat, und sich das ganze Problem im wesentlichen auf Differentialgeometrie reduziert.

Die vorliegende Arbeit läßt sich in zwei Teile trennen. Im ersten Teil wird gezeigt, daß sich die Gleichung für S ohne nähere Kenntnis der Stoßprozesse aufstellen läßt. Diese braucht man lediglich zur Berechnung des „Diffusionskoeffizienten", der sich getrennt berechnen läßt. Das ist der Inhalt des zweiten Teils.

1. Differentialgleichung für die Fermi-Oberfläche

Die Funktion f_s nach (5) gibt die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes im $\mathfrak{k}$-Raum. Die Anzahl $n(\mathfrak{k})$ der Elektronen mit einer Wellenzahl $\mathfrak{k}$ pro Einheit des Raumvolumens erhält man durch Multiplikation mit der Dichte der Eigenwerte im $\mathfrak{k}$-Raum:

$$n_s(\mathfrak{k}) = \frac{1}{4\pi^3}\left[e^{[\varepsilon(\mathfrak{k}) - \zeta(\vartheta,\varphi)]/kT} + 1\right]^{-1}. \quad (7)$$

Wir sagen, daß das eine Funktion von „S-Typ" ist, da sie durch Angabe der Oberfläche S bereits völlig festgelegt ist. Es ist klar, daß nicht jede Verteilung vom S-Typ zu sein braucht. Man kann natürlich allgemein setzen:

$$n(\mathfrak{k}) = n_s(\mathfrak{k}) + \psi(\mathfrak{k}). \quad (8)$$

In dieser Gleichung ist jedoch weder n_s [d. h. das zugehörige $\zeta(\vartheta,\varphi)$] noch $\psi(\mathfrak{k})$ einzeln bestimmt. Wir brauchen daher noch eine ergänzende Bedingung, die so auszuwählen ist, daß bereits n_s eine sehr gute Näherung für n darstellt. Wir wissen, daß jede überhaupt in Frage kommende Verteilung einem „Tropfen" im $\mathfrak{k}$-Raum entspricht. Wir versuchen nun, n_s so festzulegen, daß es bereits die Form des Tropfens bestimmt, und daß ψ dann nur noch die Struktur der Übergangsschicht beeinflußt. Das geschieht folgendermaßen: Für jede beliebige Verteilungsfunktion können wir die Anzahl $n(\vartheta,\varphi)\mathrm{d}\omega$ der Elektronen berechnen, deren Wellenzahlen in einen Kegel mit der Achse ϑ, φ und dem Öffnungswinkel $\mathrm{d}\omega$ fallen. Es ist:

$$\hat{n}(\vartheta,\varphi) = \int_0^\infty n(|\mathfrak{k}|,\vartheta,\varphi)\, k^2\, \mathrm{d}k. \quad (9)$$

Für Verteilungen vom S-Typ bestimmen sich n_s und $\hat{n}_s$ gegenseitig vollständig. Wenn wir kleine Glieder, die von T^2 abhängen, vernachlässigen, haben wir

$$\hat{n}_s(\vartheta,\varphi) = \frac{K^3}{12\pi^3}, \quad (10)$$

wobei K die Lösung der Gleichung

$$\varepsilon(K,\vartheta,\varphi) - \zeta(\vartheta,\varphi) = 0 \quad (11)$$

ist. Durch die beiden Gleichungen ist ein eineindeutiger Zusammenhang zwischen $\hat{n}_s$ und ζ gegeben. Für freie Elektronen ist z. B. $\varepsilon = \hbar^2K^2/2m$ und daher

$$\hat{n}_s(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{12\pi^3}\left(\frac{2m\,\zeta(\vartheta,\varphi)}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \quad (10\mathrm{b})$$

Wir machen nun die Zerlegung (8) eindeutig, indem wir fordern, daß

$$n(\vartheta,\varphi) = n_s(\vartheta,\varphi); \quad \hat{\psi}(\vartheta,\varphi) = 0. \quad (12)$$

Einer Änderung von $\hat{n}$ muß daher eine Änderung von ζ entsprechen, und aus (10) und (11) erhält man:

$$\frac{\partial\hat{n}}{\partial t} = \left[\frac{K^2}{4\pi^3}\frac{1}{\partial\varepsilon/\partial K}\right]_s\frac{\partial\zeta}{\partial t} = \left[\frac{K^3}{4\pi^3\,\mathfrak{k}\,\mathrm{grad}\,\varepsilon}\right]_s\frac{\partial\zeta}{\partial t}.$$

Dabei ist $[\,]_s$ für den Punkt ϑ, φ auf der Oberfläche zu berechnen.

Eine Änderung von $\hat{n}$ kann durch eine Strömung im $\mathfrak{k}$-Raum oder durch Stöße mit dem Gitter bedingt sein. Es ist daher:

$$\frac{\partial\hat{n}}{\partial t} = \left(\frac{\partial\hat{n}}{\partial t}\right)_{\text{Fluß}} + \left(\frac{\partial\hat{n}}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}.$$

Das erste Glied ist gegeben durch:

$$\left(\frac{\partial\hat{n}}{\partial t}\right)_{\text{Fl}}\mathrm{d}\omega = -\iint n(\mathfrak{k})\frac{\mathrm{d}\mathfrak{k}}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}o = -\iiint \mathrm{div}\left(n\frac{\mathrm{d}\mathfrak{k}}{\mathrm{d}t}\right)\mathrm{d}\mathfrak{k}.$$

Dabei geht das erste Integral über die Oberfläche, das zweite über das Volumen eines Kegels mit der Achsenrichtung ϑ, φ und der Öffnung $\mathrm{d}\omega$. Wenn $\mathfrak{F}$ die auf das Elektron einwirkende Kraft ist, dann kann man zeigen, daß

$$\left(\frac{\partial\hat{n}}{\partial t}\right)_{\text{Fl}} = -\frac{1}{\hbar}\iiint \mathfrak{F}\,\mathrm{grad}\,n\,\mathrm{d}\mathfrak{k}. \quad (14)$$

Die Bewegungsgleichungen der Elektronen sind gegeben durch

$$\frac{\mathrm{d}\mathfrak{k}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar}\mathfrak{F}.$$

Für ein elektrisches Feld ist $\mathfrak{F}$ gegeben durch

$$\mathfrak{F} = e\,\mathfrak{E} + \frac{e}{c}[\mathfrak{v}\times\mathfrak{H}].$$

Der erste Term hängt nicht von $\mathfrak{k}$ ab, seine Divergenz (im $\mathfrak{k}$-Raum!) verschwindet also. Da

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad} \varepsilon$$

ist, haben wir

$$\operatorname{div} \mathfrak{F} = \frac{e}{\hbar c} \operatorname{div} [\operatorname{grad} \varepsilon \times \mathfrak{H}]$$

$$= \frac{e}{\hbar c} \{\mathfrak{H} \operatorname{rot} \operatorname{grad} \varepsilon - \operatorname{grad} \varepsilon \operatorname{rot} \mathfrak{H}\}.$$

Das erste Glied verschwindet identisch, das zweite, weil H nicht von $\mathfrak{k}$ abhängt. (14) folgt dann wegen $\operatorname{div} (\mathfrak{F} n) = \mathfrak{F} \operatorname{grad} n + n \operatorname{div} \mathfrak{F}$.

Für eine stark entartete Verteilung kann man (14) in der üblichen Weise vereinfachen, indem man berücksichtigt, daß nur eine dünne Oberflächenschicht zum Integral beiträgt. Setzt man dort $\mathfrak{F}$ konstant, und beachtet, daß in der Oberfläche n von $1/4\pi^3$ auf 0 geht, dann ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \hat{n}}{\partial t}\right)_{\text{Fluß}} = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \mathfrak{F} \, \mathrm{d}\mathfrak{o}. \tag{15}$$

Dabei ist $\mathrm{d}\mathfrak{o}$ das Oberflächenelement von S. Der Zusammenhang zwischen $\mathrm{d}\mathfrak{o}$ und $\mathrm{d}\omega$ ist gegeben durch

$$\mathrm{d}\omega = \frac{\mathfrak{k} \, \mathrm{d}\mathfrak{o}}{|\mathfrak{k}|^3}. \tag{16}$$

In (15) ist die Verteilungsfunktion f völlig herausgefallen, und man hat einen Ausdruck, der nur noch von der Geometrie von S abhängt.

Bei der Berechnung von $(\partial t / \partial \hat{n})_{\text{Stoß}}$ halten wir uns an die bereits in der Einleitung entwickelten Vorstellungen. Wir geben an dieser Stelle nur eine „phänomenologische" Theorie der Oberflächendiffusion; die Berechnung des Diffusionskoeffizienten wird später nachgeholt.

Es ist zweckmäßig, zunächst zu einer etwas allgemeineren Darstellung der Fermi-Oberfläche S überzugehen. Wir führen allgemeine Oberflächenparameter u, v ein, so daß S gegeben ist durch einen Vektor $\mathfrak{K}(u, v)$. Das Linienelement auf der Oberfläche ist gleich:

$$\mathrm{d}s^2 = g_{uu} \, \mathrm{d}u^2 + 2 g_{uv} \, \mathrm{d}u \, \mathrm{d}v + g_{vv} \, \mathrm{d}v^2, \tag{17}$$

wobei der metrische Tensor g_{ik} definiert ist durch

$$\begin{aligned} g_{uu} &= (\mathfrak{K}_u)^2; & \mathfrak{K}_u &= \frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial u}; \\ g_{uv} &= (\mathfrak{K}_u \, \mathfrak{K}_v); & \mathfrak{K}_v &= \frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial v}; \\ g_{vv} &= (\mathfrak{K}_v)^2. \end{aligned} \tag{18}$$

Wenn wir $\mathfrak{K}(u, v)$ in $\varepsilon(\mathfrak{k})$ einsetzen, erhalten wir eine Funktion von u und v, die wir als $\varepsilon_s(u, v)$ bezeichnen wollen.

Gemäß der allgemeinen Betrachtungen in der Einleitung erwarten wir einen Diffusionsstrom s^i, dessen Komponenten linear von dem Gradienten $\partial_i \varepsilon_s$ abhängen:

$$s^i = - A^{ik} \partial_k \varepsilon_s. \tag{19}$$

A^{ik} ist der Diffusionstensor. Da s^i eine kontravariante Vektordichte sein muß, und $\partial_k \varepsilon_s$ ein kovarianter Vektor ist, muß A^{ik} eine kontravariante Tensordichte sein. Der einfachste Ansatz, den man machen kann, ist

$$A^{ik} = \sqrt{g} \, g^{ik} A. \tag{20}$$

Dabei kann die Diffusionskonstante A noch eine Funktion von u und v sein. Die Zunahme der Elektronendichte $\varrho(u, v)$ erhält man, indem man von (19) die Divergenz bildet:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \partial_i A^{ik} \partial_k \varepsilon_s. \tag{21}$$

ϱ ist als Verallgemeinerung von $\hat{n}$ die Anzahl der Elektronen in einem Kegel, welcher durch das Oberflächenelement $\mathrm{d}u \, \mathrm{d}v$ bestimmt ist. In der gleichen Näherung wie in (10) hat man daher:

$$\varrho(u, v) = \frac{1}{12\pi^3} \mathfrak{K} [\mathfrak{K}_u \times \mathfrak{K}_v]. \tag{22}$$

Durch Zusammenfassung von (15) und (21) erhält man daher als Gleichung für $\mathfrak{K}(u, v)$:

$$\frac{1}{12\pi^3} \frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{K} [\mathfrak{K}_u \times \mathfrak{K}_v] \tag{23}$$

$$= \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \mathfrak{F} [\mathfrak{K}_u \times \mathfrak{K}_v] + \partial_i A^{ik} \partial_k \varepsilon_s.$$

Zu dieser Gleichung kommt als Nebenbedingung, daß die Fläche S die richtige Anzahl Elektronen enthalten muß, d. h.

$$n_0 = \frac{1}{12\pi^3} \iint \mathfrak{K} [\mathfrak{K}_u \times \mathfrak{K}_v] \, \mathrm{d}u \, \mathrm{d}v. \tag{24}$$

Dabei ist n_0 die Anzahl der Elektronen pro Raumeinheit. Der Strom ist gegeben durch

$$\mathfrak{i} = \frac{e}{\hbar} \iiint n(\mathfrak{k}) \operatorname{grad} \varepsilon \, \mathrm{d}\mathfrak{k}.$$

Berechnet man das wieder für eine vollständig entartete Verteilung, so läßt sich das Volumintegral in ein Oberflächenintegral umformen, und man erhält:

$$\mathfrak{i} = \frac{e}{4\pi^3 \hbar} \iint \varepsilon_s(u, v) [\mathfrak{K}_u \times \mathfrak{K}_v] \, \mathrm{d}u \, \mathrm{d}v. \tag{25}$$

2. Lösung der Grundgleichung für einfache Probleme.

Die Gl. (23) hat ein etwas gemischtes Aussehen insofern, als die ersten beiden Glieder mit Vektoren, das letzte dagegen in einem allgemeinen Tensorformalismus hingeschrieben sind. Das hängt damit zusammen, daß die Gleichgewichtsform der Fläche teils von inneren Eigenschaften, teils von der Stellung im Raum abhängt. Im übrigen handelt es sich bei dem Diffusionsterm nur um eine stark abgekürzte Schreibweise. Mittels der vorangehenden Formeln kann man natürlich alles durch die Komponenten von $\mathfrak{R}(u, v)$, resp. deren Ableitungen ausdrücken.

Für die Behandlung von (23) kann man verschiedene Methoden benützen. Grundsätzlich handelt es sich um eine Differentialgleichung $G(K_x, K_y, \ldots \partial_u^2 K_x \ldots) = 0$ für die drei unbekannten Funktionen $K_x(u, v)$, $K_y(u, v)$ und $K_z(u, v)$. Das ist eine Gleichung für drei Funktionen. Das Problem ist demnach unbestimmt. Das muß auch so sein, da die Lösung gegenüber allen Transformationen der Parameter u, v invariant sein muß. Wir können also (wie in der allgemeinen Relativitätstheorie) noch zwei beliebige Zusatzbedingungen hinzunehmen, die nur dadurch eingeschränkt sind, daß sie miteinander und mit (23) in Involution stehen müssen. Eine mögliche Wahl ist z. B. $g_{uv} = 0$ und $g = 1$.

Es scheint allerdings zweckmäßig zu sein, wieder zu Polarkoordinaten zurückzugehen, indem man setzt:

$$\begin{aligned} K_x(\vartheta, \varphi) &= \chi(\vartheta, \varphi) \sin\vartheta \cos\varphi, \\ K_y(\vartheta, \varphi) &= \chi(\vartheta, \varphi) \sin\vartheta \sin\varphi, \\ K_z(\vartheta, \varphi) &= \chi(\vartheta, \varphi) \cos\vartheta . \end{aligned} \tag{26}$$

Dann geht (23) in eine Differentialgleichung für die eine Funktion $\chi(\vartheta, \varphi)$ über.

Die wichtigsten Formeln für diese Darstellung sind im Anhang 1 (s. Teil II) zusammengefaßt.

Wir wollen hier zur Erläuterung den einfachsten Fall durchrechnen. Es sei nur ein elektrisches Feld gegeben, dessen Richtung wir zur Polarachse machen. Die Elektronen seien frei; es gilt also $\varepsilon(\mathfrak{k}) = \hbar^2 K^2/2m$. Mit den Formeln des Anhangs ergibt sich dann, da χ nur von ϑ abhängen kann

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}[\mathfrak{R}_\vartheta \times \mathfrak{R}_\varphi] &= eE(\chi^2 \cos\vartheta \sin\vartheta + \chi\chi_\vartheta \sin^2\vartheta) \\ &= \frac{eE}{2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta} \chi^2 \sin^2\vartheta \end{aligned}$$

$$\partial_i A^{ik} \partial_k \varepsilon_s = A \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta} \left[\frac{\sin\vartheta}{\sqrt{1 + (\chi_\vartheta/\chi)^2}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta} \frac{\hbar^2}{2m} \chi^2 \right].$$

Daß sich $\mathfrak{F}[\mathfrak{R}_\vartheta \times \mathfrak{R}_\varphi]$ als Ableitung nach ϑ schreiben läßt, dürfte Zufall sein; es vereinfacht die Rechnung aber ganz erheblich. In dem Diffusionsglied würde die Wurzel Schwierigkeiten machen. χ_ϑ/χ kann aber nur für ganz extrem große Ströme wesentliche Beträge annehmen, so daß wir es zunächst auch noch vernachlässigen wollen. A ist die Diffusionskonstante, die wir als von χ und ϑ unabhängig und konstant voraussetzen wollen. Da wir uns nur für den stationären Fall interessieren, erhalten wir als ausgeschriebene Form von (23):

$$B \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta} \sin^2\vartheta \cdot \chi^2 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta} \sin\vartheta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta} \chi^2 = 0 , \tag{27}$$

$$B = \frac{em}{4\pi^3 A \hbar^3} . \tag{26}$$

Aus (27) folgt zunächst unmittelbar; wenn wir gleich noch $x = \cos\vartheta$ als Variable einführen:

$$\frac{\mathrm{d}\chi^2}{\mathrm{d}x} = B\chi^2 - \frac{C'}{1 - x^2} . \tag{28}$$

Dabei ist C' eine Integrationskonstante. An dieser Stelle taucht das folgende Problem auf: (27) ist eine Differentialgleichung 2. Ordnung, die Lösung wird demnach zwei Integrationskonstanten enthalten. Zu deren Bestimmung steht aber nur die eine Bedingung (24) zur Verfügung. Die Lösung ist damit also nicht eindeutig bestimmt. Man sieht aber sofort, wie sich dieses Dilemma löst, wenn man zunächst einmal (28) integriert. Es ergibt sich, mit einer weiteren Integrationskonstanten C

$$\chi^2 = e^{Bx} \left\{ C - C' \int^x \frac{e^{-Bx'}}{1 - x'^2} \mathrm{d}x' \right\}.$$

Das Integral verhält sich aber in der Nähe von $x = 1$ wie $C' \log(1 - x)$; die Fermi-Fläche würde demnach dort eine logarithmische Spitze bekommen, was natürlich unmöglich ist. Die einzige Möglichkeit, das auszuschließen, ist $C' = 0$ zu setzen; es verbleibt dann nur noch die Konstante C, die man durch Einsetzen der Lösung in (24) bestimmen kann. Das Ergebnis ist:

$$\chi(\vartheta) = (3\pi^2 n_0)^{1/3} \left[\frac{\frac{3}{2} B}{\mathfrak{Sin} \frac{3}{2} B} \right]^{1/3} e^{\frac{B}{2} \cos\vartheta} , \tag{29}$$

während man aus (25) für den Strom erhält:

$$i = \frac{e\hbar}{4\pi^2 m} (3\pi^2 n_0)^{4/3} \left(\frac{\frac{3}{2} B}{\mathfrak{Sin} \frac{3}{2} B} \right)^{4/3} \left[\frac{\mathfrak{Cos} 2B}{2B} - \frac{\mathfrak{Sin} 2B}{(2B)^2} \right] \tag{30a}$$

oder für kleines B

$$i \approx \frac{e\hbar}{6\pi^2 m} (3\pi^2 n_0)^{4/3} B. \tag{30b}$$

Damit ergibt sich für die Leitfähigkeit bei kleinen Strömen:

$$\sigma_0 = (3\pi^2 n_0)^{4/3} \frac{e^2}{24\pi^5 \hbar^2 A} . \qquad (31)$$

Darin ist zunächst noch A unbekannt. Mit dem in Teil II berechneten Wert wird sich aber herausstellen, daß (31) mit der von Bloch für diese Temperaturen berechneten Leitfähigkeit übereinstimmt.

Die Gl. (30 a) ist mit Vorsicht zu benutzen, da wir bei der Ableitung eine Vernachlässigung gemacht haben, die auf einen Fehler von der Ordnung B^2 hinausläuft. Dagegen wird die Bedingung $B < 1$ für die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes hier wirklich dem physikalischen Sachverhalt entsprechen. Aus (30 b) bekommt man dafür

$$B = \frac{6\pi^2 m}{e\hbar (3\pi^2 n_0)^{4/3}} i < 1 . \qquad (32)$$

Die Gültigkeitsgrenze für das (lineare) Ohmsche Gesetz hängt demnach nur vom Gesamtstrom und nicht wie in (3) von der Temperatur ab. (32) ist übrigens gleichbedeutend mit

$$\frac{i}{n_0 e} < \frac{\hbar (3\pi^2 n_0)^{1/3}}{m} .$$

Hier steht links die Verschiebung des Schwerpunktes der Elektronenverteilung im Impulsraum, und rechts die Geschwindigkeit $\bar{v}$ von der Oberfläche der Fermi-Kugel. Damit bekommt (32) einen sehr einfachen Sinn.

Die vorliegende Abhandlung ist aus technischen Gründen geteilt worden. Der Schluß wird im nächstfolgenden Heft veröffentlicht.

Quantentheorie des N_2-Moleküls

I. Problemstellung und Grundlagen der durchzuführenden Untersuchungen Das N_2-Molekül als Sechselektronenproblem

Von HERMANN-JOSEF KOPINECK

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 22–33 [1952]; eingegangen am 11. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Das Stickstoffmolekül wird im Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ mit Hilfe der Slaterschen Theorie der lokalisierten Valenzen als Sechselektronenproblem berechnet. Es ergeben sich für die Dissoziationsenergie $D(N_2) = 7{,}55$ eV (experimentell = 9,764 eV) und für den Kernabstand $R_0 = 1{,}196$ Å (experimentell = 1,095 Å). Aus den Einzelheiten der Rechnung geht hervor, daß dieses Modell, das 1 s- und 2 s-Elektronen vernachlässigt, noch zu grob ist, um detaillierte Aussagen über den Bindungsmechanismus im N_2 machen zu können. Nachgewiesen wird, daß bei der Antisymmetrisierung der Molekülfunktion alle höheren Permutationen als Transpositionen vernachlässigbar kleine Beiträge liefern, und daß es eine sinnvolle und gute Näherung ist, in $(\psi \mid H \mid P'\psi)$ und $(\psi \mid E \mid P'\psi)$ neben $P' = 1$ nur noch diese Transpositionen zu berücksichtigen. Einleitend wird eine Übersicht über die Terme des Stickstoff-Atoms und -Moleküls gegeben.

Nach den Anschauungen der Chemie besitzt das Stickstoffmolekül eine Dreifachbindung, d. h. eine Bindung zwischen den beiden N-Atomen, die formal durch drei Elektronenpaare, bzw. durch drei Valenzstriche beschrieben wird (: N : : : N : bzw. N ≡ N). Das N_2 ist ein charakteristischer Vertreter einer Gruppe von Molekülen und Ionen mit einer Dreifachbindung, zu der noch CO, NO^+, CN^- und C_2^{--} gehören. Diese Verbindungen sind durch große Stabilität ausgezeichnet. — Während bei den Kohlenstoffverbindungen bekannt ist, daß sich alle 4 Elektronen des Kohlenstoffs mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ als Valenzelektronen — unter Bildung von gemischten Valenzfunktionen — betätigen, ist das Analoge bei N-Verbindungen nur in einigen Fällen, wie z. B. beim $[NH_4]^+$ sichergestellt. Es soll versucht werden, durch die Rechnungen einen genaueren Einblick in den Bindungsmechanismus im N_2-Molekül zu erhalten. Z. B. soll die Frage untersucht werden, ob im N_2-Molekül neben den 2 p-Elektronen die 2 s-Elektronen eine wesentliche Rolle beim Zustandekommen

Damit ergibt sich für die Leitfähigkeit bei kleinen Strömen:

$$\sigma_0 = (3\pi^2 n_0)^{4/3} \frac{e^2}{24\pi^5 \hbar^2 A} . \qquad (31)$$

Darin ist zunächst noch A unbekannt. Mit dem in Teil II berechneten Wert wird sich aber herausstellen, daß (31) mit der von Bloch für diese Temperaturen berechneten Leitfähigkeit übereinstimmt.

Die Gl. (30 a) ist mit Vorsicht zu benutzen, da wir bei der Ableitung eine Vernachlässigung gemacht haben, die auf einen Fehler von der Ordnung B^2 hinausläuft. Dagegen wird die Bedingung $B < 1$ für die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes hier wirklich dem physikalischen Sachverhalt entsprechen. Aus (30 b) bekommt man dafür

$$B = \frac{6\pi^2 m}{e\hbar (3\pi^2 n_0)^{4/3}} i < 1 . \qquad (32)$$

Die Gültigkeitsgrenze für das (lineare) Ohmsche Gesetz hängt demnach nur vom Gesamtstrom und nicht wie in (3) von der Temperatur ab. (32) ist übrigens gleichbedeutend mit

$$\frac{i}{n_0 e} < \frac{\hbar (3\pi^2 n_0)^{1/3}}{m} .$$

Hier steht links die Verschiebung des Schwerpunktes der Elektronenverteilung im Impulsraum, und rechts die Geschwindigkeit $\bar{v}$ von der Oberfläche der Fermi-Kugel. Damit bekommt (32) einen sehr einfachen Sinn.

Die vorliegende Abhandlung ist aus technischen Gründen geteilt worden. Der Schluß wird im nächstfolgenden Heft veröffentlicht.

Quantentheorie des N_2-Moleküls

I. Problemstellung und Grundlagen der durchzuführenden Untersuchungen Das N_2-Molekül als Sechselektronenproblem

Von HERMANN-JOSEF KOPINECK

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 22–33 [1952]; eingegangen am 11. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Das Stickstoffmolekül wird im Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ mit Hilfe der Slaterschen Theorie der lokalisierten Valenzen als Sechselektronenproblem berechnet. Es ergeben sich für die Dissoziationsenergie $D(N_2) = 7{,}55$ eV (experimentell = 9,764 eV) und für den Kernabstand $R_0 = 1{,}196$ Å (experimentell = 1,095 Å). Aus den Einzelheiten der Rechnung geht hervor, daß dieses Modell, das 1 s- und 2 s-Elektronen vernachlässigt, noch zu grob ist, um detaillierte Aussagen über den Bindungsmechanismus im N_2 machen zu können. Nachgewiesen wird, daß bei der Antisymmetrisierung der Molekülfunktion alle höheren Permutationen als Transpositionen vernachlässigbar kleine Beiträge liefern, und daß es eine sinnvolle und gute Näherung ist, in $(\psi \mid H \mid P'\psi)$ und $(\psi \mid E \mid P'\psi)$ neben $P' = 1$ nur noch diese Transpositionen zu berücksichtigen. Einleitend wird eine Übersicht über die Terme des Stickstoff-Atoms und -Moleküls gegeben.

Nach den Anschauungen der Chemie besitzt das Stickstoffmolekül eine Dreifachbindung, d. h. eine Bindung zwischen den beiden N-Atomen, die formal durch drei Elektronenpaare, bzw. durch drei Valenzstriche beschrieben wird (: N : : : N : bzw. N ≡ N). Das N_2 ist ein charakteristischer Vertreter einer Gruppe von Molekülen und Ionen mit einer Dreifachbindung, zu der noch CO, NO^+, CN^- und C_2^{--} gehören. Diese Verbindungen sind durch große Stabilität ausgezeichnet. — Während bei den Kohlenstoffverbindungen bekannt ist, daß sich alle 4 Elektronen des Kohlenstoffs mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ als Valenzelektronen — unter Bildung von gemischten Valenzfunktionen — betätigen, ist das Analoge bei N-Verbindungen nur in einigen Fällen, wie z. B. beim $[NH_4]^+$ sichergestellt. Es soll versucht werden, durch die Rechnungen einen genaueren Einblick in den Bindungsmechanismus im N_2-Molekül zu erhalten. Z. B. soll die Frage untersucht werden, ob im N_2-Molekül neben den 2 p-Elektronen die 2 s-Elektronen eine wesentliche Rolle beim Zustandekommen

der besonders festen Bindung spielen, oder anders ausgedrückt, ob das N_2 als Sechs- oder Zehnelektronenproblem behandelt werden muß. In der letzten Formulierung des Problems spiegelt sich die Unterteilung der Arbeit in Teil I und II wider.

Vor allem soll an einem experimentell gut bekannten höheren Molekül mit Hilfe der Slaterschen Theorie der chemischen Bindung festgestellt werden, in welchen Bereichen und wie gut das Näherungsverfahren dieser Theorie dem Experiment gerecht wird. Nach zufriedenstellender Antwort kann dann versucht werden, Aussagen über die Energieinkremente der einzelnen Elektronenwechselwirkungen, d. h. z. B. über die energetischen Anteile der σ- und π-Bindung usw. an der Gesamtbindungsenergie zu machen.

Ein solches Unternehmen setzt die Kenntnis numerisch ausgewerteter Zweizentrenwechselwirkungsintegrale voraus. Die Werte dieser Integrale sind für 2p-Funktionen und die knotenlose Slatersche 2s-Funktion früher [1a, 1b] angegeben worden.

Die Arbeit zerfällt in zwei Teile, den ersten hier vorliegenden Teil, der die Grundlagen und das N_2-Molekül als Sechselektronenproblem behandelt, und den zweiten Teil [2], der die Rechnungen Zehnelektronenproblems und eine Deutung des Bindungsmechanismus wiedergibt.

[1a] H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950].
[1b] H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. **6a**, 177 [1951].
[2] H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. Die Arbeit erscheint später.
[3] A. G. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman and Hall Ltd., London 1947.
[4] Ch. E. Moore, Atomic Energy Levels, United States Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington 1949.
[5] Außer ^4P haben noch die Terme ^2P, ^2D und ^2S die Elektronenkonfiguration 2s, $2p^4$. Daß sie experimentell nicht nachweisbar sind, wird dadurch verursacht sein, daß die zur Anregung in diese Zustände notwendige Energie größer ist als die Ionisierungsenergie des N-Atoms (E_I = 117 345,0 cm^{-1} = 14,5 eV).
[6] H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1937.

Allgemeine Übersicht der Atom- und Molekülterme des Stickstoffs

§ 1. Atomterme

Das Stickstoffatom besitzt im Grundzustand ^4S und in den beiden ersten angeregten Zuständen ^2D und ^2P die Elektronenkonfiguration $1s^2$, $2s^2$, $2p^3$. Diese drei Terme bilden eine relativ eng benachbarte Termgruppe. Der nächste angeregte Zustand des N-Atoms, bei dem sich alle Elektronen — außer den $1s^2$-Elektronen — noch in der L-Schale ($n = 2$) befinden, ist ein ^4P-Term mit der Konfiguration 2s, $2p^4$. Die Energiedifferenzen dieser Atomterme sind nach Gaydon [3] (S. 155) bzw. Moore [4] (S. 32):

$$\left.\begin{aligned} E_{^2D} - E_{^4S} &= 19\,231{,}0\ cm^{-1} = 2{,}3731\ eV \\ &= 0{,}087616\ e^2/a_0 \\ E_{^2P} - E_{^4S} &= 28\,840{,}0\ cm^{-1} = 3{,}5589\ eV \\ &= 0{,}131395\ e^2/a_0 \\ E_{^4P} - E_{^4S} &= 88\,153{,}4\ cm^{-1} = 10{,}8781\ eV \\ &= 0{,}401627\ e^2/a_0\ [5] \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

(E mit einem Termsymbol, z. B. ^4S als Index soll die Energie des betr. Zustandes darstellen).

Da wir das Stickstoffmolekül mit der Slaterschen Theorie der chemischen Bindung untersuchen wollen, müssen wir mit dieser Theorie zunächst die Energieniveaus der einzelnen Zustände des N-Atoms berechnen. [Eine Darstellung der Slaterschen Theorie ist z. B. bei Hellmann [6] (Kap. VI) gegeben.] — Bei Vernachlässigung der $1s^2$- und $2s^2$-Elektronen ergibt sich, wie leicht zu verifizieren ist:

$$\left.\begin{aligned} E_{^4S} &= -\frac{3}{8} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} + 3\,C^{xy} - 3\,A^{xy} \\ &\quad - (Z - Z^*) \cdot 3\,G^{xx} \\ E_{^2D} &= -\frac{3}{8} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} + 3\,C^{xy} \\ &\quad - (Z - Z^*) \cdot 3\,G^{xx} \\ E_{^2P} &= -\frac{3}{8} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} + 3\,C^{xy} + 2\,A^{xy} \\ &\quad - (Z - Z^*) \cdot 3\,G^{xx}, \end{aligned}\right\} \quad (2a)$$

bzw. unter Einschluß der $2s^2$-Elektronen:

$$\left.\begin{aligned} E_{^4S} &= -\frac{5}{8} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} - 2\,N^{ss} + 6\,C^{xs} + C^{ss} - 3\,A^{xs} + 3\,C^{xy} - 3\,A^{xy} - (Z - Z^*) \cdot 5\,G^{xx} \\ E_{^2D} &= -\frac{5}{8} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} - 2\,N^{ss} + 6\,C^{xs} + C^{ss} - 3\,A^{xs} + 3\,C^{xy} - (Z - Z^*) \cdot 5\,G^{xx} \\ E_{^2P} &= -\frac{5}{8} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} - 2\,N^{ss} + 6\,C^{xs} + C^{ss} - 3\,A^{xs} + 3\,C^{xy} + 2\,A^{xy} - (Z - Z^*) \cdot 5\,G^{xx} \\ E_{^4P} &= -\frac{5}{8} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} - N^{ss} + 4\,C^{xs} - 3\,A^{xs} + 6\,C^{xy} - A^{xy} - (Z - Z^*) \cdot 5\,G^{xx} \end{aligned}\right\} \quad (2b)$$

In diesen Energiegleichungen bedeuten $C^{\alpha\beta}$ bzw. $A^{\alpha\beta}$ das Einzentren-Coulomb- bzw. Austauschintegral mit 2s, $2p_x$, $2p_y$ oder $2p_z$ bzw. $2p_+$, $2p_-$ oder $2p_0$-Eigenfunktionen [s. [1a] Gl. (1b) und (2a)], also z. B.

$$C^{xy} = \left(\psi_{2p_x}(1)\,\psi_{2p_y}(2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\psi_{2p_x}(1)\,\psi_{2p_y}(2)\right)^{7} \Big| \qquad (3)$$
$$A^{xs} = \left(\psi_{2p_x}(1)\,\psi_{2s}\,(2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\psi_{2s}\,(1)\,\psi_{2p_x}(2)\right), \Big|$$

und $G^{\alpha\beta}$ das Integral:

$$G^{\alpha\beta} = \left(\psi_\alpha(1)\left|\frac{e^2}{r_1}\right|\psi_\beta(1)\right). \qquad (4a)$$

$N^{\alpha\beta}$ stellt ein Integral dar, dessen Auftreten dadurch bedingt ist, daß wir an Stelle der wasserstoffähnlichen 2s-Funktion die Slatersche knotenlose 2s-Funktion gebrauchen (s. Teil II dieser Arbeit[2]):

$$N^{\alpha\beta} = \left(\psi_\alpha(1)\left|\frac{e^2 a_0}{r_1^2}\right|\psi_\beta(1)\right). \qquad (4b)$$

Die Integration dieser Einzentrenintegrale ergibt die Werte von Tab. 1. Zu sagen bleibt noch, daß in den Gl. (2a) und (2b) Z die Kernladungszahl des punktförmig vorausgesetzten Atomrumpfes ist, unter dessen Einfluß die Elektronen stehen, und daß Z^* der Parameter ist, der in den Wellenfunktionen auftritt (s. § 6).

[7] Wir verwenden hier und im folgenden die Diracsche Schreibweise der Matrixelemente; es bedeutet also:

$$(\psi(1)\,|\,H\,|\,\psi(1)) = \int \psi^*(1)\,H\,\psi(1)\,d\tau_1\,.$$

Weil es sich im Laufe der Rechnungen — nach Berücksichtigung der $2s^2$-Elektronen — als notwendig erweisen wird, zur Behandlung des N_2-Moleküls q-Funktionen, also Mischungen aus 2s- und 2p-Funktionen, einzuführen, wollen wir die analoge Rechnung auch beim N-Atom durchführen. An die Stelle der vier orthogonalen Funktionen

$$\begin{pmatrix} \psi_{2s} \\ \psi_{2p_z} \\ \psi_{2p_x} \\ \psi_{2p_y} \end{pmatrix}$$

treten, nach Ausübung einer orthogonalen Transformation, dargestellt durch die Matrix

$$\begin{pmatrix} \lambda & \sqrt{1-\lambda^2} & 0 & 0 \\ \sqrt{1-\lambda^2} & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

die vier neuen Funktionen:

$$\begin{pmatrix} \psi_{q+} \\ \psi_{q-} \\ \psi_{2p_x} \\ \psi_{2p_y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda\ \psi_{2s} + \sqrt{1-\lambda^2}\,\psi_{2p_z} \\ \sqrt{1-\lambda^2}\,\psi_{2s} - \psi_{2p_z} \\ \psi_{2p_x} \\ \psi_{2p_y} \end{pmatrix}, \qquad (5)$$

mit: $-1 \le \lambda \le +1$.

$C^{ss} = 0{,}18164\ \ Z^*e^2/a_0$ $\qquad$ $A^{xs} = 0{,}040148\ Z^*e^2/a_0$

$C^{xs} = 0{,}18164\ \ Z^*e^2/a_0$

$C^{xx} = 0{,}195703\ Z^*e^2/a_0$ $\qquad$ $A^{xy} = 0{,}010547\ Z^*e^2/a_0$

$C^{xy} = 0{,}174609\ Z^*e^2/a_0$

$$N^{ss} = 0{,}08\overline{3}\ Z^{*2}e^2a_0$$

$$G^{xx} = G^{yy} = G^{zz} = G^{ss} = 0{,}25\ Z^*e^2/a_0;\ G^{xy} = G^{xz}\ \text{etc.} = 0.$$

Es bestehen folgende Identitäten:

$C^{xs} = C^{ys} = C^{zs} = C^{0s}$ $\qquad$ $A^{xs} = A^{ys} = A^{zs} = A^{0s}$

$C^{s+} = C^{xs}$ $\qquad$ $A^{s+} = A^{xs}$

$C^{xy} = C^{+0} = C^{-0}$ $\qquad$ $A^{xy} = A^{+0} = A^{-0}$

$C^{xx} = C^{yy} = C^{zz} = C^{00} = C^{xy} + 2\,A^{xy}$

$C^{++} = C^{+-} = C^{00} - A^{+0} = C^{xy} + A^{xy}$ $\qquad$ $A^{+-} = 2\,A^{xy}$

Tab. 1. Werte von Einzentrenintegralen mit 2p- und (knotenlosen-) 2s-Funktionen.

Daß wir die 2s-Funktion mit der $2p_z$-Funktion „gemischt" haben, ist — beim Atom — völlig willkürlich, jedoch mit Rücksicht auf die spätere Verwendung beim N_2-Molekül geschehen, wo die z-Achse die Kernverbindungsachse darstellen soll.

Für den Zustand, der einer Mischung ^4S und ^4P entspricht, mit der Elektronenkonfiguration: $2q_-^2$, $2q_+$, $2p_x$, $2p_y$, ergibt sich völlig analog zur ersten und vierten Gleichung von (2b) die Energiegleichung:

$$E_{(^4S,\,^4P)} = -\frac{5}{8}Z^{*2}\frac{e^2}{a_0} - (2-\lambda^2)N^{ss} + (1-\lambda^2)C^{ss} + (6-2\lambda^2)C^{xs} - 3A^{xs} + (3+3\lambda^2)C^{xy} - (3-2\lambda^2)A^{xy} - (Z-Z^*)5G^{xx}, \qquad (2c)$$

die für $\lambda = 0$ in $E_{^4S}$ und $\lambda = 1$ in $E_{^4P}$ übergeht.

Wie zu erwarten, zeigt sich bei Variation von λ, d. h. bei Bildung von $\partial E_{(^4S,\,^4P)} / \partial\lambda = 0$, daß das Energieminimum bei $\lambda = 0$ liegt.

§ 2. Molekülterme

Der tiefste Term des N_2-Moleküls ist ein $^1\Sigma_g^+$-Term. Aus einer von Gaydon[3] (S. 155) angegebenen Termübersicht des Stickstoffmoleküls ist folgendes empirische Material über die Σ-Terme zu entnehmen: Wenn wir dem Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ die Energie 0 eV zuordnen, so befinden sich die nächsthöheren Σ-Terme oberhalb von 6 eV, also relativ weit vom tiefsten Term entfernt; im einzelnen liegen:

ein $^3\Sigma_u^+$-Term bei	6 eV,
ein $^1\Sigma_u^-$-Term oberhalb von	8 eV
und alle anderen Σ-Terme oberhalb von	12 eV.

Ferner folgt aus dieser Übersicht, daß außer dem tiefsten Term kein weiterer stabiler $^1\Sigma_g^+$-Term experimentell nachgewiesen werden konnte. Andererseits zeigen theoretische Überlegungen von Wigner und Witmer[8], daß aus den drei tiefsten Atomtermen des Stickstoffs bei der Molekülbildung acht $^1\Sigma_g^+$-Terme gebildet werden können. Über deren Stabilität, d. h. ihre spektroskopische Nachweisbarkeit, wird damit natürlich keine Aussage gemacht.

Da der Grundzustand des Stickstoffmoleküls ein $^1\Sigma_g^+$-Term ist, interessieren wir uns im folgenden nur für diese Terme.

Theorie des Stickstoffmolekül-Grundzustandes $^1\Sigma_g^+$

§ 3. Diskussion der Verwendungsfähigkeit der Slaterschen Theorie der lokalisierten Valenzen

Die von Slater und Pauling[9, 10] entwickelte „Elektronenpaar-Theorie" zur Behandlung der chemischen Bindung stellt eine Verallgemeinerung der Rechenmethode dar, die Heitler und London[11] auf das H_2-Molekül angewandt haben. Ihre derzeitige mathematische Gestalt hat sie von Weyl u. a.[12] erhalten. Ein Vorteil dieser Theorie ist, daß sie eindeutig festliegende chemische Strukturbilder durch Einführung „lokalisierter oder gerichteter Valenzen" relativ einfach zu beschreiben gestattet[13]. Wir wollen das N_2-Molekül im Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ mit Hilfe dieser Theorie untersuchen, um an diesem relativ komplizierten System ihre Leistungsfähigkeit zu studieren. [Eine ausführliche Beschreibung der Slaterschen Theorie für n-Elektronensysteme in der Weylschen Form befindet sich z. B. bei Hellmann[6] (Kap. VI) und Born[14]. Die bei Hellmann[6] eingeführte Bezeichnung wollen wir auch hier verwenden.]

Die exakte Durchführung der Störungsrechnung führt in der allgemeinen Slaterschen Theorie bei n-Elektronensystemen auf eine Säkulargleichung vom Grade

$$n! \Big/ \left(\frac{n}{2}\right)! \left(\frac{n}{2}+1\right)!.$$

Eine Berücksichtigung von Bahnentartungen bei Elektronen mit der Nebenquantenzahl $l \geq 1$ erhöht diesen Grad noch beträchtlich. Die Lösung eines solchen Problems ist schon für die einfachsten Mehrelektronensysteme praktisch undurchführbar. Im Gegensatz zu dieser Situation stehen

[8] E. Wigner u. E. E. Witmer, Z. Physik **51**, 859 [1928].
[9] J. C. Slater, Physic. Rev. **37**, 481 [1931]; **38**, 1109 [1931].
[10] L.C.Pauling, J.Amer.Chem.Soc.**53**,1367[1931].
[11] W. Heitler u. F. London, Z. Physik. **44**, 455 [1927].
[12] H. Weyl, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1930**, 285; **1931**, 33.
[13] Bezüglich der zweiten, gleichwertigen Methode zur Behandlung von Molekülproblemen, der „molecular orbital theory", s. die grundlegenden Arbeiten von F. Hund, Z. Physik **51**, 759 [1928], R. S. Mulliken, Physic. Rev. **32**, 186, 761 [1928] und J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 668 [1929], sowie z. B. eine zusammenfassende Arbeit von C. A. Coulson, Quaterly Rev. **1**, 144 [1947].
[14] M. Born, Z. Physik **64**, 729 [1930].

z. B. die einfachen Bindungsschemata, durch die sich die Erfahrungen der Chemie ausdrücken lassen. Immer dann nämlich, wenn ein Molekül durch ein eindeutiges Valenzstrichschema zu beschreiben ist, kann man widerspruchslos die Vorstellung räumlich lokalisierter Valenzfunktionen benutzen. Die Slater-Paulingsche „Theorie der lokalisierten Valenzen", die ein Grenzfall der allgemeinen Theorie ist, stellt die mathematische Formulierung dieses Befundes dar. Sie basiert auf der Vorstellung, daß jeder Valenzstrich eine Wechselwirkung zwischen zwei räumlich festgelegten Elektronen mit antiparaller Spinstellung symbolisiert, dargestellt durch einen Faktor

$$\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\,\psi_\alpha(2) = (1 + T_{\alpha\beta})\,\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2) \quad (6)$$

in der Gesamtortseigenfunktion des Moleküls.

Die mathematische Voraussetzung dieses Näherungsverfahrens, das wir unten näher beschreiben werden, ist, daß die zwischenatomaren Austauschintegrale der durch einen Valenzstrich miteinander gekoppelten Elektronen groß gegen Austauschintegrale von Valenzelektronen am gleichen Atom sind. Beim Auseinanderführen der Atome wird dieses Verfahren dann nicht mehr richtig sein, wenn eine Konfiguration erreicht ist, bei der die — abstandsabhängigen — zwischenatomaren Austauschintegrale klein gegen die inneratomaren werden.

Physikalisch interpretieren läßt sich diese mathematische Voraussetzung dahingehend, daß die Störung des zu berechnenden Molekülgrundzustandes durch die Wechselwirkung mit den höheren Molekülzuständen dann klein ist, wenn der Abstand des Grundzustandes von allen höheren Molekülzuständen (der ja eine Funktion der zwischenatomaren Austauschintegrale ist) groß gegen die Termdifferenzen der Atome, d. h. gegen die inneratomaren Austauschintegrale ist. Die physikalische Berechtigung des Verfahrens läßt sich beim N_2 leicht einsehen:

Man weiß, daß der Grundzustand des N_2, $^1\Sigma_g^+$, mindestens 13 eV ($\approx$ 300 kcal/mol) unter den anderen $^1\Sigma^+$-Termen liegt, die wahrscheinlich u-Symmetriecharakter haben (s. [3] S. 155), und mindestens 400 kcal/mol unter eventuell existierenden $^1\Sigma_g^+$-Termen. Hieraus und aus der zugehörigen Lage der Terme $^4S + {}^4S$, $^2D + {}^2D$ usw. kann aber geschlossen werden, daß in der Umgebung des im Molekül vorliegenden Kernabstandes keine Überschneidung der anderen $^1\Sigma_g^+$-Potentialkurven mit der des Grundzustandes stattfindet. Die gegenseitige Störung von Potentialkurven ist aber um so mehr vernachlässigbar, je weiter die Potentialkurven energetisch voneinander getrennt sind.

Im Verlauf dieser Arbeit werden wir uns aus diesen Gründen auf die Anwendung des Slaterschen Näherungsverfahrens beschränken.

Die Tatsache, daß das Maximum der radialen 2p-Funktion und das zweite Maximum der 2s-Funktion des N-Atoms bei demselben r-Wert liegen[15], und daß außerdem andere Gründe bestehen, die für die Existenz von q-Valenzen bei manchen Stickstoffverbindungen sprechen (z. B. beim NH_4^+-Ion), lassen den Schluß zu, daß die Wechselwirkung der 2s-Elektronen beim N_2 nicht außer Betracht zu lassen sind. Trotzdem untersuchen wir zunächst das N_2 ohne Beteiligung der 2s-Elektronen und schließen erst im 2. Teil dieser Arbeit[2] die 2s-Elektronen mit in die Rechnung ein.

§ 4. Das N_2-Molekül als Problem der sechs Valenzelektronen (2p-Elektronen)

Der allgemeine Ansatz für die Moleküleigenfunktion, der dem Pauli-Prinzip genügt, lautet beim n-Elektronenproblem:

$$\Psi = \sum_{P,k} c_k\,(P\varphi)\cdot\delta_P\,(P\psi_k)\,, \quad (7)$$

worin der Index k die ohne Austauschentartung miteinander entarteten Funktionen unterscheidet (Bahnentartungen);

ψ_k = Produkt der Elektronenortseigenfunktionen des ungestörten Systems, z. B. = $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\psi_\gamma(3)\ldots\psi_\nu(n)$,

φ = Spinfunktion des Systems, bzw. ihr Wert an einer Stelle des Definitionsbereiches,

P = Permutationsoperator, der alle $n!$ Permutationen enthält,

$\delta_P = \pm 1$, je nachdem P eine gerade oder ungerade Anzahl von Transpositionen enthält.

[15] R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **193**, 299 [1948].

Wenn wir nun zwischen zwei zu einem Molekül vereinigten Atomen m lokalisierte Valenzen annehmen, also voraussetzen, daß m Valenzelektronen des einen Atoms m Valenzelektronen des anderen absättigen (antiparalle Spinstellung der beiden Elektronen jeder „lokalisierten Valenz"), so trägt jeder Valenzstrich in nullter Näherung zum Ansatz der Molekülortseigenfunktion ψ einen Faktor der Art

$$(1 + T_{a\beta})\, \psi_a(1)\, \psi_\beta(2) \qquad (6)$$

bei; d. h. daß wir uns — gegenüber dem allgemeinen Ansatz (7) — hier von vorneherein auf solche Orstfunktionen ψ beschränken wollen, die symmetrisch in den Eigenfunktionen der Elektronenpaare sind, die zu einer lokalisierten Valenz gehören. Entsprechend dazu wählen wir die Spinfunktion φ so, daß sie antisymmetrisch in den Spinamplituden der durch den Valenzstrich „gepaarten" Elektronen ist.

(Z. B. die zu (6) gehörige Spinfunktion:

$$\alpha\left(\sigma_1 = \frac{1}{2}\right)\cdot\beta\left(\sigma_2 = -\frac{1}{2}\right) - \alpha\left(\sigma_1 = -\frac{1}{2}\right)\cdot\beta\left(\sigma_2 = \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{abgekürzt} = [\alpha_+\beta_- - \alpha_-\beta_+]$$

$$\text{abgekürzt} = [\alpha\beta]\,.$$

Die Klammersymbole $[\alpha\beta]$ sind die Weylschen Spininvarianten [12]).

Wir bezeichnen im N_2-Molekül die sechs 2p-Valenzelektronen, 1s- und 2s-Elektronen wollen wir ja hier vernachlässigen, nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{lll} g_5 & \cdots\cdots & {}_6h \\ e_3 & \cdots\cdots & {}_4f \\ c_1 & \cdots\cdots & {}_2d\,, \end{array}$$

worin die Zahlen die Nummern der Elektronen, die Buchstaben ihre Quantenzahlen und die 3 punktierten Linien die angenommenen lokalisierten Bindungen bedeuten sollen. Dann lautet die dementsprechende Spinfunktion (als Produkt der für jeden Valenzstrich eingesetzten Weylschen Spininvarianten):

$$\varphi = [\mathrm{cd}]\,[\mathrm{ef}]\,[\mathrm{gh}]\,. \qquad (8)$$

Wir können in dem vorliegenden Fall nur *ein* Valenzstrichbild zeichnen, — nämlich obiges Schema —, da alle Valenzelektronen in lokalisierten Bindungen gepaart sind. Weil aber die Zahl der möglichen Valenzstrichbilder die Zahl der unabhängigen Spinfunktionen festlegt, bedeutet das hier, daß wir nur *eine* Spinfunktion, eben Gl. (8) haben.

Als Gesamteigenfunktion des Moleküls setzen wir an:

$$\Psi = \sum_{P'} \big((1 - T_{\mathrm{cd}})\,(1 - T_{\mathrm{ef}})\,(1 - T_{\mathrm{gh}})\,P'\varphi\big)$$
$$\delta_{P'}\big((1 + T_{\mathrm{cd}})\,(1 + T_{\mathrm{ef}})\,(1 + T_{\mathrm{gh}})\,P'\psi\big) \qquad (9)$$

mit

$$\psi = \psi_{\mathrm{c}}(1)\,\psi_{\mathrm{d}}(2)\,\psi_{\mathrm{e}}(3)\,\psi_{\mathrm{f}}(4)\,\psi_{\mathrm{g}}(5)\,\psi_{\mathrm{h}}(6) \qquad (10)$$

und φ nach Gl. (8).

Der vor $P'\psi$ stehende Operatorfaktor ist durch die obige Annahme über die 3 lokalisierten Valenzen bedingt. Wir haben aber noch den vor $P'\varphi$ stehenden Operatorfaktor, und den damit verbundenen Übergang von P zu P' zu begründen:

Der Faktor von $P'\varphi$ entsteht aus folgender Überlegung:

Wir ersetzen in dem allgemeinen Ansatz der Molekülfunktion (7) den Ortsanteil $P\psi$ durch $(1 + T_{\mathrm{cd}})\,(1 + T_{\mathrm{ef}})\,(1 + T_{\mathrm{gh}})\,P\psi$. (Wegen der Forderung der 3 lokalisierten Valenzen.) Wenn T' eine Transposition ist, die die Ortsfunktion ändert, so können wir auf $T'\psi$ noch T_{cd}, T_{ef}, T_{gh} oder irgendein Produkt von ihnen anwenden, ohne daß sich wegen der Symmetrieoperatoren $(1 + T_{\mathrm{cd}})$ $(1 + T_{\mathrm{ef}})$ $(1 + T_{\mathrm{gh}})$ die Ortsfunktion $T'\psi$ ändert. D. h. also, daß wir sowohl bei der identischen Permutation 1 als auch bei allen Permutationen P', die die Ortsfunktion abändern, über alle die $P\varphi \cdot \delta_P$ zu summieren haben, bei denen sich P als $T_{\mathrm{cd}}P'$, $T_{\mathrm{cd}}T_{\mathrm{ef}}P'$ usw. darstellen läßt. Wegen $\delta_T = -1$ gibt das die Summanden:

$$P'\varphi\,\delta_{P'},\ -T_{\mathrm{cd}}P'\varphi\,\delta_{P'},\ T_{\mathrm{cd}}T_{\mathrm{ef}}P'\varphi\,\delta_{P'} \text{ usw.}$$

In der unten beschriebenen Störungsrechnung geben also alle die $P\varphi\,\delta_{P'}$, die sich in dieser Form darstellen lassen, jeweils dasselbe Austauschintegral. Die ganze Summe dieser Ausdrücke lautet aber gerade:

$$(1 - T_{\mathrm{cd}})\,(1 - T_{\mathrm{ef}})\,(1 - T_{\mathrm{gh}})\,P'\varphi\,\delta_{P'}\,.$$

P' in (9) enthält also nur alle die Permutationen von P, die bei Anwendung auf ψ verschiedene Ortsfunktionen ergeben. Als spezielle Form der Ortsfunktion ψ, Gl. (10), setzen wir

$$\psi = a_\sigma(1)\cdot b_\sigma(2)\cdot a_\pi(3)\cdot b_\pi(4)\cdot a_{\pi'}(5)\cdot b_{\pi'}(6), \qquad (11)$$

wobei wir die früher [1a] eingeführte Bezeichnungsweise verwenden.

Aus der Schrödinger-Gleichung des Moleküls

$$(H - E)\,\psi = 0\,. \qquad (12)$$

mit ψ nach Gl. (9) und

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{6}\triangle_i + \frac{Z^2e^2}{R} + \sum_{j,k=1;\,j<k}^{6}\frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_{j=1}^{6}\frac{Z\,e^2}{r_{aj}} - \sum_{k=1}^{6}\frac{Z\,e^2}{r_{bk}}\ ^{16} \qquad (13)$$

folgt durch die übliche Störungsrechnung das Gleichungssystem des Säkularproblems. Da wir — wie oben bereits erwähnt — nur eine Spinfunktion haben, so erhalten wir auch aus der Störungsrechnung nur eine Gleichung:

$$\sum_{P'}\big((1-T_{cd})\,(1-T_{ef})\,(1-T_{gh})\,P'\varphi\big)\,\delta_{P'}\Big(\psi\,|\,H-E\,| \cdot\big((1+T_{cd})\,(1+T_{gf})\,(1+T_{gh})\,P'\psi\big)\Big) = 0\,. \qquad (14)$$

Nach Hellmann[6] (S. 232) soll es eine gute Näherung sein, sich bei P' auf die Identität und Transpositionen zu beschränken, und zwar besteht P' aus:

P' : 1; T_{ce}, T_{cg}, T_{df}, T_{dh}; T_{eg}, T_{fh};
T_{cf}, T_{ch}, T_{de}, T_{dg}; T_{eh}, T_{eg};
bei $(\psi\,|\,H\,|\,P'\psi)$
und P' : 1; bei $(\psi\,|\,E\,|\,P'\psi)$

(s. § 5).

[16] Bezüglich der Werte von Z bzw. Z^* s. § 6 und § 7.

Für die in der Energiegleichung auftretenden Integrale legen wir folgende Bezeichnung fest:

$\bar{u} = (\psi\,|\,H\,|\,\psi)$ = Coulombintegral
$(\mathfrak{CD}) = (\psi\,|\,H\,|\,T_{cd}\psi)$ = Austauschintegral der Elektronen c und d, usw.

Damit ergibt sich in konsequenter Verfolgung der erwähnten Näherung bei Streichung von Produkten von Transpositionsoperatoren sofort aus Gl. (14) die Energiegleichung

$$E = \bar{u} + (\mathfrak{CD}) + (\mathfrak{EF}) + (\mathfrak{GH}) - \frac{1}{2}\begin{bmatrix}(\mathfrak{CE})+(\mathfrak{CG})+(\mathfrak{DF})+(\mathfrak{DH})+(\mathfrak{EG})+(\mathfrak{FH})\\ +(\mathfrak{CF})+(\mathfrak{CH})+(\mathfrak{DE})+(\mathfrak{DG})+(\mathfrak{FG})+(\mathfrak{EH})\end{bmatrix}, \qquad (16)$$

da wir nämlich φ in cd, ef und gh antisymmetrisch gewählt haben, bewirkt der Operatorfaktor $(1-T_{cd})\cdot(1-T_{ef})\cdot(1-T_{gh})$, angewandt auf $P'=1$, den Faktor 2^3 und, angewandt auf ein P' von der Art der obigen Transpositionen T_{ce} usw. den Faktor 2^2. Wird die so entstehende Gleichung noch durch 2^3 dividiert, so resultiert Gl. (16).

Das Ausrechnen der Integrale $\bar{u}$, $(\mathfrak{CD})$ usw. ergibt bei Verwendung von (13) und (11) und bei Benutzung der durch Gl. (3) sowie[1a] Gl. (4a) bis (4f) festgelegten Bezeichnungsweise für die Ein- und Zweizentrenintegrale folgende Glieder:

$$\begin{aligned}
\bar{u} &= \frac{Z^2e^2}{R} - \frac{3}{4}\frac{Z^{*2}e^2}{a_0} + C_{\sigma\sigma\sigma\sigma} + 6\,C^{xy} + 4\,C_{\pi\sigma\pi\sigma} + 2\,C_{\pi\pi'\pi\pi'} + 2\,C_{\pi\pi\pi\pi} \\
&\quad - 2Z\,[K_{\sigma\sigma} + 2\,K_{\pi\pi}] - (Z - Z^*)\,6\,G^{xx};\\
(\mathfrak{CD}) &= \Big[\frac{Z^2e^2}{R} - \frac{3}{4}\frac{Z^{*2}e^2}{a_0}\Big]S^2_{\sigma\sigma} + A_{\sigma\sigma\sigma\sigma} + 8\,S_{\sigma\sigma}\,L_{\pi\sigma\pi\bar{\sigma}} + 2\,S^2_{\sigma\sigma}\,(C_{\pi\pi\pi\pi} + C_{\pi\pi'\pi\pi'} + C^{xy}) \\
&\quad - 2Z\,[J_{\sigma\sigma}\,S_{\sigma\sigma} + 2\,S^2_{\sigma\sigma}\,K_{\pi\pi}] - (Z - Z^*)\,[2\,J_{\sigma\sigma}\,S_{\sigma\sigma} + 4\,S^2_{\sigma\sigma}\,G_{xx}];\\
(\mathfrak{EF}) &= \Big[\frac{Z^2e^2}{R} - \frac{3}{4}\frac{Z^{*2}e^2}{a_0}\Big]S^2_{\pi\pi} + A_{\pi\pi\pi\pi} + 4\,S_{\pi\pi}\,(L_{\sigma\pi\sigma\bar{\pi}} + L_{\pi\pi'\pi\bar{\pi}'}) \\
&\quad + S^2_{\pi\pi}\,(C_{\sigma\sigma\sigma\sigma} + C_{\pi\pi\pi\pi} + 2\,C_{\pi\sigma\pi\sigma} + 2\,C^{xy}) \\
&\quad - 2Z\,[J_{\pi\pi}\,S_{\pi\pi} + S^2_{\pi\pi}\,(K_{\sigma\sigma} + K_{\pi\pi})] - (Z - Z^*)\,[2\,J_{\pi\pi}\,S_{\pi\pi} + S^2_{\pi\pi}\,G^{xx}];\\
(\mathfrak{GH}) &= (\mathfrak{EF});\\
(\mathfrak{CE}) &= (\mathfrak{CG}) = (\mathfrak{DF}) = (\mathfrak{DH}) = A^{xy};\\
(\mathfrak{CF}) &= (\mathfrak{CH}) = (\mathfrak{DE}) = (\mathfrak{DG}) = A_{\pi\sigma\sigma\pi};\\
(\mathfrak{EG}) &= (\mathfrak{FH}) = A^{xy};\\
(\mathfrak{EH}) &= (\mathfrak{FG}) = A_{\pi\pi'\pi'\pi};
\end{aligned} \qquad (17)$$

wobei zu beachten ist, daß für die 2p-Funktionen gilt:

$$H\psi_{2p} = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\psi_{2p}(Z^*) - \frac{Ze^2}{r}\psi_{2p}(Z^*) \qquad (18)$$
$$= \left(-\frac{1}{8}Z^{*2}\frac{e^2}{a_0} - (Z - Z^*)\frac{e^2}{r}\right)\psi_{2p}(Z^*).$$

§ 5. Erweiterung der gemachten Voraussetzungen

An den Stellen, an denen wir oben Voraussetzungen über die Auswahl der Permutationen, auf die wir uns beschränken wollten, machten, sind wir der Meinung Hellmanns[6] (S. 232 bzw. 213) gefolgt, wonach es eine bessere Näherung sein soll, bei den Integralen mit E als Operator nur die identische Permutation und keine Transpositionen zu benutzen, als auch bei diesen Integralen, wie bei den $(\psi \mid H \mid P'\psi)$-Integralen, Transpositionen zuzulassen. Bei einer Ordnung der Integrale nach Potenzen des Orthogonalitätsintegrals $S_{\alpha\beta}$ entspricht die erste Möglichkeit einem Beschränken auf Glieder mit $S^0_{\alpha\beta}$; die zweite dagegen würde bedeuten, daß man die Glieder bis einschließlich S^2 mitnehmen, d. h. an sich bis zu Vierfachpermutationen in den Gliedern $(\psi \mid H \mid P'\psi)$ gehen müßte. Diese und die Dreifachpermutationen würden dann unter der Voraussetzung vernachlässigt, daß ihr Beitrag klein ist gegen alles andere.

Diese zweite Möglichkeit ist bereits von Inglis[17] in einer Arbeit über „Ferromagnetismus und nichtorthogonale Wellenfunktionen" vorgeschlagen, aber später von Van Vleck[18] wieder abgelehnt worden. Dennoch wollen wir beim N_2 diese Frage einmal durch eine explizite Rechnung klären.

Um also alle Glieder mit $S^2_{\alpha\beta}$ als Faktor zu erhalten, müssen wir bei $(\psi \mid E \mid P'\psi)$ die Integrale mit berücksichtigen, bei denen P' die Transpositionsoperatoren T enthält, bei $(\psi \mid H \mid P'\psi)$ alle Integrale mit einschließen, in denen P' eine Dreifach- oder Vierfachpermutation darstellt; außerdem müssen wir die Integrale mit in Rechnung setzen, bei denen infolge von Produkten von Transpositionsoperatoren eine Dreifach- oder Vierfachpermutation entsteht.

Wenn wir alle Dreifachpermutationen durch P_3 und alle Vierfachpermutationen durch P_4 darstellen, dann lautet unsere neue Energiegleichung:

$$E = \frac{E_0 + \Sigma\alpha_i(\psi \mid H \mid P_3\psi) + \Sigma\beta_i(\psi \mid H \mid P_4\psi)}{1 + \Sigma\gamma_i(\psi \mid T\psi)}$$
$$= \frac{E_0}{1 + \Sigma\gamma_i(\psi \mid T\psi)} + \triangle. \qquad (19)$$

Darin ist E_0 der oben in Gl. (16) gewonnene Energieausdruck, und die α_i, β_i und γ_i sollen die Zahlenfaktoren sein, die aus $(1 - T_{cd})(1 - T_{ef})(1 - T_{gh})\,P'\varphi\delta_{P'}$ für die jeweiligen Permutationen $P' = P_3$, P_4 bzw. T nach Division durch 2^3 entstehen.

Die aufgeworfene Frage ist also folgende:

Ist $\triangle$ beim N_2 vernachlässigbar klein oder nicht, d. h. dürfen wir näherungsweise für Gl. (19) schreiben:

$$E = \frac{E_0}{1 + \Sigma\gamma_i(\psi \mid T\psi)}\,? \qquad (20)$$

Damit gekoppelt ist dann die zweite Frage: Stellt E_0 oder $E_0/1 + \Sigma\gamma_i(\psi|T\psi)$ eine bessere Näherung an das Experiment dar?

Diese letzte Frage wäre dann bedeutungslos — unabhängig von der Größe von $\triangle$ —, wenn die im Nenner von Gl. (20) auftretende Summe der Orthogonalitätsintegrale klein gegen 1 wäre, was aber für Abstände, wie sie in Molekülen vorliegen, nicht der Fall ist.

Wir werden sehen, daß die Antwort so zu formulieren ist, daß Gl. (20) die experimentellen Ergebnisse wesentlich besser wiedergibt, als es der Zähler E_0 aus Gl. (20) vermag.

§ 6. Kernladungszahlen

In unseren Gleichungen treten immer die beiden Größen Z und Z^* auf, über die wir nun Festsetzungen treffen müssen; dabei ist Z die Zahl, die die positive Ladung der Atomrümpfe angibt, in deren Feld sich die Elektronen bewegen; Z^*, ein Parameter in den Wellenfunktionen, ist die sog. effektive Kernladungszahl.

In der Literatur sind im wesentlichen zwei Systeme effektiver Kernladungszahlen Z^* zu finden, die zur Beschreibung von Atomfunktionen bestimmt sind; einmal das Slatersche System[19] und als zweites das von Kohlrausch[20]. (Eine quantenmechanische Interpretation dieser beiden Systeme wird von Theimer[21] gegeben.)

[17] D. R. Inglis, Physic. Rev. **46**, 135 [1934].
[18] J. H. Van Vleck, Physic. Rev. **49**, 232 [1936].
[19] J. C. Slater, Physic. Rev. **36**, 57 [1930].
[20] K. W. F. Kohlrausch, Acta physica austriaca **3**, 452 [1950].
[21] O. Theimer, Acta physica austriaca **4**, 1 [1950].

Beide Systeme haben die Form der verwendeten radialen Elektroneneigenfunktionen gemeinsam, nämlich

$$\psi(r) = N r^{n^*-1} \cdot e^{-(Z-\sigma) r/n^*}. \qquad (21)$$

Darin sind n^* und σ zwei freie Parameter, die effektive Hauptquantenzahl und die Abschirmungskonstante ($Z - \sigma = Z^*$ = effektive Kernladungszahl), die von beiden Autoren — allerdings in verschiedener Weise — so festgelegt werden, daß durch sie experimentelle Daten zufriedenstellend wiedergegeben werden.

Wir stehen damit vor der Frage, ob es eine sinnvolle Näherung ist, bei der Molekülbildung, also bei der Wechselwirkung zweier Atome in Abständen von der Größenordnung, wie sie in fertigen Molekülen vorliegen, eine konstante, aus Atomdaten gegebene, effektive Kernladungszahl zu verwenden.

Wir wollen zunächst zeigen, daß es Hinweise gibt, in welchen Bereichen wir den Wert von Z^* suchen können:

1. Bei Hartree[15] werden die Wellenfunktionen des N-Atoms, nach der Self-Consistent-Field-Methode mit Austausch berechnet, angegeben. Danach liegt das Maximum der 2p-Funktion bei dem r-Wert, $r_{max} = 1{,}01\ a_0$.

Aus der Bedingung für das Maximum:

$$\frac{\partial (r R)}{\partial r} = 0 \quad \text{für } r = 1{,}01\ a_0$$

folgt für das Z^* in der radialen Wellenfunktion, $R(r) = r\, e^{-Z^* r/2 a_0}$,

$$Z^* = 3{,}96 \text{ für 2p-Funktionen.} \qquad (22)$$

2. Aus der Differenz der experimentellen Atomtermenergien und der entsprechenden mit Hilfe der Slaterschen Theorie gewonnenen Gleichungen, (s. § 1) erhalten wir:

$$2{,}769 \geq Z^* \geq 2{,}075. \qquad (23)$$

Slater[19] gibt für das N-Atom für die 2p-Funktionen die Kernladungszahl $Z^* = 3{,}9$ an. (Der etwas individueller ermittelte Wert von Zener[22] ist für 2s- und 2p-Elektronen $Z^* = 3{,}93$.)

Kohlrausch[20] erhält für das „äußerste" 2p-Elektron, bei der effektiven Hauptquantenzahl $n^* = 1{,}93$, den Wert $Z^* = 2{,}28$. Das gibt, umgerechnet auf $n^* = 2$ (da unsere Integrale damit berechnet wurden und nur das Verhältnis Z^*/n^* in die Rechnung eingeht): $Z^* = 2{,}363$. Die „inneren" 2p-Elektronen haben dabei (ebenso wie die 2s-Elektronen) entsprechend höhere Kernladungszahlen. Für abgeschlossene Zahlen definiert schließlich Kohlrausch (s. [20] S. 471) einen mittleren $\bar{\sigma}$-Wert, und damit ein mittleres $\bar{Z}^*$. Wenn wir die Gültigkeit dieser Definition auf das N-Atom übernehmen, erhalten wir für $\bar{n}^* = 2{,}0$; $\bar{Z}^* = 3{,}96$.

In unserem Modell des N_2-Moleküls (das einem hoch angeregten Li_2-Molekül entspricht) können wir nun über Z und Z^* folgende Festsetzungen treffen:

Wir nehmen Z = Zahl der Valenzelektronen = 3 an und variieren entweder Z^* im Bereich der oben angegebenen empirischen Werte oder bestimmen Z^* nach dem Ritzschen Verfahren, wobei dieser letzten Möglichkeit der Vorzug zu geben ist, da es in der Quantenmechanik keine frei wählbaren Parameter geben kann.

Wir wollen die im folgenden Abschnitt mitgeteilten Rechnungen (sowie die des 2. Teiles dieser Arbeit) als Versuch ansehen, die Bedingungen herauszufinden, die zu einem Ergebnis führen, das allen gestellten Forderungen gerecht wird.

Ergebnisse und Diskussion

§ 7. Ergebnisse in Abhängigkeit von den Kernladungszahlen Z und Z^*

Bei der Auswertung der Energiegleichung (16) bzw. (20) — sowie der im 2. Teil[2] zu besprechenden Gleichungen, bei denen die Wechselwirkungen der 2s-Elektronen mit berücksichtigt sind, haben wir folgendes Ziel vor Augen:

Durch Wahl der Werte von Z und Z^* soll eine Potentialkurve erhalten werden, die die experimentell gewonnene Kurve möglichst gut approximiert, d. h. also, daß Bindungsenergie und Bindungsabstand den experimentellen Werten so nahe wie möglich kommen. Diese Forderung soll dahingehend erweitert werden, daß wir von der errechneten Kurve eine qualitative Übereinstimmung mit der experimentellen im ganzen gemessenen Bereich verlangen. Als letztes schließlich müssen die Anteile, die zur Bindungsenergie beitragen, in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen stehen; d. h. die Wechselwirkungen der durch die Bindungsstriche gepaarten Elektronen müssen bindenden Charakter haben, also negativ sein. (Andererseits muß die Wechselwirkung der

[22] C. Zener, Physic. Rev. **36**, 51 [1930].

im Atom gepaarten Elektronen sich als Abstoßung deuten lassen, also positiv sein, s. Teil II).

Wir werden später sehen, daß die erste Bedingung allein nicht ausreicht, um eine eindeutige Entscheidung über die Kernladung zu treffen.

Hier aber wollen wir zunächst die Ergebnisse (beim Sechselektronenproblem) diskutieren.

Eine Auswertung der Gl. (16) in Abhängigkeit von der Wahl von Z^* — führt in den Fällen, in denen eine Energiemulde resultiert, zu Minima, die im Mittel etwa 10-mal so tief liegen, wie der experimentell zu erwartende Wert. Außerdem befindet sich das Energieminimum bei einem Abstandswert, der 20—30% kleiner als der experimentelle Wert ist. Diese Tatsachen führen uns dahin, die zweite, in § 5 diskutierte Auswahl der Permutationsoperatoren zu untersuchen:

Rechnungen nach Gl. (20) sind aber nur dann sinnvoll, wie bereits oben als Frage aufgeworfen, wenn die Größe $\triangle$ vernachlässigbar klein ist; dabei ist:

$$\triangle = \frac{\Sigma\alpha_i\,(\psi|H|P_3\,\psi) + \Sigma\beta_i\,(\psi|H|P_4\,\psi)}{1 + \Sigma\gamma_i\,(\psi|T\psi)} \quad \text{[s. Gl. (19)]}.$$

Nun ist die Anzahl der r-fachen Permutationen bei n Elementen der Art, daß $n-r$ Elemente ihren Platz beibehalten, r Elemente ihn aber vertauschen, gegeben durch

$$Z_r^n = \left\{\frac{r!}{0!} - \frac{r!}{1!} + \frac{r!}{2!} - + \ldots\ldots + (-1)^r\,\frac{r!}{r!}\right\}\binom{n}{r}$$

$$= \sum_{i=0}^{r} (-1)^i\,\frac{r!}{i!}\cdot\binom{n}{r}, \qquad (24)$$

wobei die Rekursionsformel

$$Z_r^r = (r-1)\left(Z_{r-1}^{r-1} + Z_{r-2}^{r-2}\right)$$

gilt und nach Definition

$$\sum_{r=0}^{n} Z_r^n = n!$$

ist.

Das bedeutet, daß wir bei 6 Elektronen 40 Dreifach- und 135 Vierfachpermutationen zu berücksichtigen haben (gegenüber nur 15 Transpositionen).

Wir haben diese recht mühselige Rechenarbeit durchgeführt und festgestellt, daß der Beitrag von $\triangle$ in der Umgebung des experimentellen Kernabstandes in der Größenordnung von 1% der experimentellen Bindungsenergie ist. D. h. aber, daß Gl. (20) mit E_0 nach Gl. (16) eine bessere Näherung darstellt als Gl. (16).

Die Auswertung der Gl. (20) mit E_0 nach Gl. (16) wiederum in Abhängigkeit von Z^* zeigt, daß wir das beste Ergebnis erhalten, wenn wir Z^* durch das Ritzsche Verfahren bestimmen. Im folgenden § 8 wird die so resultierende Potentialkurve näher diskutiert.

§ 8. Diskussion des Ergebnisses und Vergleich mit experimentellen Werten

Abb. 1 zeigt als Kurve a die aus Gl. (20) mit E_0 nach Gl. (16) errechnete Potentialkurve, wenn $Z = 3$ und Z^* durch Variationsrechnung festgelegt wird, und als Kurve b zum Vergleich die experimentelle Kurve. Diese empirische Kurve

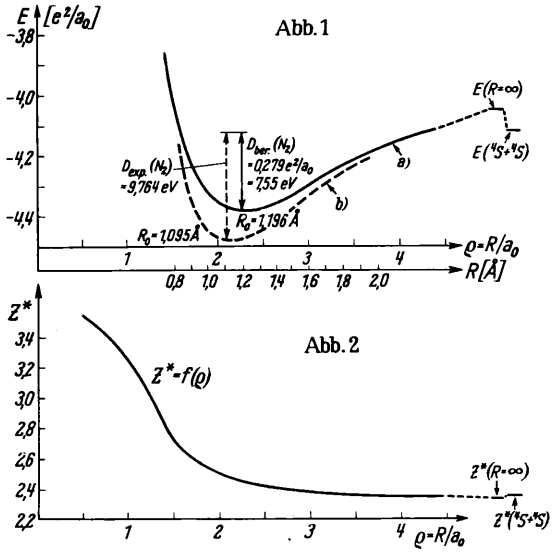


Abb. 1. Potentialkurve des N_2.
Kurve a: Berechnet mit $Z = 3$ und Bestimmung von Z^* nach dem Ritzschen Verfahren.
Kurve b: Experimentelle Kurve.

Abb. 2. Nach dem Ritzschen Verfahren bestimmte Z^*-Werte.

ist nach den von Gaydon[3] gemessenen Werten von uns als Fünfparameterkurve [s. [23] Gl. (15)] berechnet worden. Die hier interessierenden empirischen Werte sind:

[23] H. M. Hulburt u. J. O. Hirschfelder, J. Chem. Physics **9**, 61 [1941].

der Kernabstand $R_0\,(N_2) = 1{,}095$ Å
und die Dissoziationsenergie $D\ (N_2) = 9{,}764$ eV
$= 225{,}1$ kcal/mol.

Die von uns in der hier angewandten Näherung errechneten Werte sind:

$R_0\ (N_2) = 1{,}196$ Å;
$D\ (N_2) = 7{,}55$ eV $= 174{,}0$ kcal/mol,

d. h. wir erhalten den Kernabstand mit einer Abweichung von rund 10% und die Dissoziationsenergie mit einer Abweichung von 22% gegenüber dem Experiment.

Abb. 2 zeigt den Verlauf der nach dem Ritzschen Verfahren bestimmten Z^*-Werte. Danach ist im Minimumsabstand $Z^* = 2{,}43$.

Zu den Kurven von Abb. 1 ist zu bemerken: Während die experimentelle Kurve dem Energiewert der getrennten Atome $^4S + {}^4S$ zustrebt, zeigt die errechnete Kurve die Tendenz, für $R \to \infty$ den sogenannten Valenzzustand V der getrennten Atome zu erreichen. Das ist der Zustand, in dem sich das Atom im Molekül befindet, wenn $R \to \infty$ geht. Da wir mit der Theorie der lokalisierten Valenzen gerechnet haben, so besteht die Energie des Valenzzustandes der N-Atome aus den Coulombintegralen und der negativen halben Summe der Austauschintegrale der Valenzelektronen. Es ist:

$$V - {}^4S = 3/2\, A^{xy}. \qquad (25)$$

(Für $Z = 3$ ist: $Z^*\ (^4S + {}^4S) = 2{,}344$
und $Z^*\ (V) = 2{,}323$
sowie $E\ (^4S + {}^4S) = -4{,}12\, e^2/a_0$
und $E\ (V) = -4{,}05\, e^2/a_0$.)

Der Valenzzustand liegt also $0{,}07\, e^2/a_0$ bzw. rund 2 eV über dem Term $^4S + {}^4S$.

Wir haben oben als Dissoziationsenergie den Gaydonschen Wert: 9,764 eV angegeben. Eine Begründung dieser Bevorzugung gegenüber den anderen Werten können wir erst im Teil II nach den dort mitgeteilten erweiterten Rechnungen geben. —

Wenn wir die Frage stellen, ob mit dieser Rechnung das Wesentliche am Bindungsmechanismus des N_2 geklärt ist, so müssen wir zur Beantwortung die Anteile der einzelnen Wechselwirkungen betrachten (s. Tab. 2). Daraus können wir einmal qualitativ ablesen, weshalb sich beim Übergang von der Einfach- zur Dreifachbindung der Minimumsabstand verkürzen muß, nämlich dadurch, daß das Minimum der einzelnen π-Bindungen bei kleineren R-Werten liegt als das der σ-Bindung. Andererseits aber erfahren wir bei genauer Betrachtung, daß im Minimumsabstand zwar die Coulombsche Wechselwirkung abstoßend, die der π-Elektronen anziehend, daß aber im Gegensatz zu allen bisherigen Anschauungen die σ-Wechselwirkungsenergie dort bereits nahezu Null wird (um für kleine R-Werte abstoßenden Charakter anzunehmen). Gerade in dieser Tatsache erblicken wir einen Hinweis daraufhin, daß für die Beschreibung des N_2 das Sechselektronenmodell unzulänglich ist.

[24] In dieser Zahl wird der Unterschied zwischen $E_{^4S + {}^4S}$ und dem Valenzzustand V ($R = \infty$) sichtbar. Für V ($R = \infty$) ist die Wechselwirkung der σ- und π-Elektronen untereinander $= -0{,}074\ e^2/a_0$. Diesem Wert nähert sich ja auch die Reihe der σ-π-Wechselwirkungsenergien.

Kernabstand R in $a_0 = 0{,}529$ Å	0,568	1,996	2,484	3,39	4,264	∞ $^4S + {}^4S$
Coulombenergie $\bar{u}$	1,032	— 2,470	— 2,855	— 3,227	— 3,474	— 3,972
σ-Elektronenwechselwirkungsenergie	0,713	0,033	— 0,053	— 0,334	— 0,372	0
π-Elektronenwechselwirkungsenergie	0,772	— 0,905	— 0,684	— 0,290	— 0,102	0
Wechselwirkungsenergie zwischen σ- und π-Elektronen . .	— 0,080	— 0,105	— 0,103	— 0,088	— 0,077	— 0,148[24]
Gesamtenergie E	3,209	— 4,352	— 4,379	— 4,229	— 4,127	— 4,120

Tab. 2. Werte der Wechselwirkungsenergien in Abhängigkeit vom Kernabstand beim N_2-Molekül (Sechselektronen-Modell). Alle Energiewerte in e^2/a_0. (Das Minimum der Energiekurve liegt in der Nähe von $R = 2{,}484\, a_0$).

Im Teil II werden wir sehen, daß mit der Berücksichtigung der 2s-Elektronen sowie mit der Bildung von q-Valenzen diese Schwierigkeiten beseitigt sind.

Zusammenfassung: Im vorliegenden Teil der Arbeit wird mit Hilfe der Slaterschen Theorie der lokalisierten Valenzen die Berechnung des N_2-Moleküls im Grundzustand als Problem der sechs 2p-Valenzelektronen durchgeführt. Das extrem stabile N_2-Molekül stellt ein gutes Beispiel für die Anwendung der Slaterschen Näherungstheorie dar, da diese die Wechselwirkung mit den angeregten Zuständen vernachlässigt.

Zwar geben die errechneten Werte von Bindungsabstand und Bindungsenergie schon eine zufriedenstellende Näherung der experimentellen Daten:

$(R_0\,(N_2)_{\text{ber.}} = 1{,}196$ Å, $R_0\,(N_2)_{\text{exp.}} = 1{,}095$ Å
$D\,(N_2)_{\text{ber.}} = 7{,}55$ eV, $D\,(N_2)_{\text{exp.}} = 9{,}764$ eV),

doch zeigt sich aus der Wechselwirkungsenergie der σ-Elektronen im Minimumsabstand, daß dieses Modell noch zu grob ist, um genaue Details für den Bindungsmechanismus wiederzugeben.

Die Frage, ob man sich in der Energieberechnung — einem Vorschlag von Hellmann u. a. folgend — bei dem Permutations-Operator P auf Transpositionen in den Integralen mit dem Hamilton-Operator beschränken und in den Integralen mit E nur die Identität benutzen soll, oder ob in den E-Integralen auch Transpositionsoperatoren zugelassen werden müssen, wird untersucht. Der letztere Fall bedeutet nämlich, daß bei den höheren Permutationen von P die zugehörigen Wechselwirkungsintegrale vernachlässigbar klein werden. Dieses wird durch die numerische Rechnung bestätigt, d. h. daß in den Integralen mit H und E die Transpositionsoperatoren verwendet, aber alle höheren Permutationen vernachlässigt werden.

Herrn Prof. Dr. Karl Wirtz, und Herrn Prof. Dr. Werner Heisenberg danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen.

Der Rechengruppe der astrophysikalischen Abteilung des Max-Planck-Institutes für Physik bin ich für die Hilfe bei den zahlreichen, mühseligen numerischen Ausrechnungen sehr verpflichtet.

Zur Theorie der Vielfachstreuung geladener Teilchen

Von F. Sauter und H. Wanke

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 33–39 [1952]; eingegangen am 3. September 1951)

Herrn Professor W. Heisenberg zum 50. Geburtstag gewidmet

Durch strenge Umwandlung der beim Problem der Vielfachstreuung auftretenden Integralgleichung in eine Differentialgleichung läßt sich ein konsequentes Näherungsverfahren zur Ermittlung der Winkelabhängigkeit der Streuintensität angeben. Dieses Verfahren führt in erster Näherung zu einer Lösungsfunktion, aus der sich ein wohlbestimmter Wert für das mittlere Quadrat des Streuwinkels ergibt. Zahlenmäßig liegt er in der gleichen Größenordnung wie der Ausdruck, zu dem man aus der Molièreschen Theorie kommt, wenn man dort die Formel für die Streuintensität nach dem ersten Glied mit der Gauß-Funktion abbricht. Es wird darauf hingewiesen, daß die Art der Abspaltung dieses ersten Gliedes bei Molière weitgehend willkürlich ist, während das hier durchgeführte Verfahren zur Ermittlung der Größe $\overline{\vartheta^2}$ völlig zwangsläufig erscheint.

Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit der Vielfachstreuung geladener Teilchen beim Durchgang durch Materie für den Fall, daß von der Energieänderung bei den einzelnen Streuprozessen abgesehen werden kann. Im besonderen wird eine Anordnung betrachtet, bei der ein breites homogenes Parallelstrahlenbündel in der x-Richtung senkrecht auf die bei $x = 0$ gelegene ebene Oberfläche der Streusubstanz auftrifft. In diesem Fall genügt die Intensität $I\,(x, \vartheta)$ der Streustrahlung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe x und vom Ablenkungswinkel ϑ der Integrodifferentialgleichung

$$\cos\vartheta\,\partial\, I(x,\vartheta)/\partial x = N\int q(\chi)\,\{I(x,\vartheta') - I(x,\vartheta)\}\,\mathrm{d}\Omega'. \quad (1)$$

Im Teil II werden wir sehen, daß mit der Berücksichtigung der 2s-Elektronen sowie mit der Bildung von q-Valenzen diese Schwierigkeiten beseitigt sind.

Zusammenfassung: Im vorliegenden Teil der Arbeit wird mit Hilfe der Slaterschen Theorie der lokalisierten Valenzen die Berechnung des N_2-Moleküls im Grundzustand als Problem der sechs 2p-Valenzelektronen durchgeführt. Das extrem stabile N_2-Molekül stellt ein gutes Beispiel für die Anwendung der Slaterschen Näherungstheorie dar, da diese die Wechselwirkung mit den angeregten Zuständen vernachlässigt.

Zwar geben die errechneten Werte von Bindungsabstand und Bindungsenergie schon eine zufriedenstellende Näherung der experimentellen Daten:

$(R_0\,(N_2)_{\text{ber.}} = 1{,}196$ Å, $R_0\,(N_2)_{\text{exp.}} = 1{,}095$ Å
$D\,(N_2)_{\text{ber.}} = 7{,}55$ eV, $D\,(N_2)_{\text{exp.}} = 9{,}764$ eV),

doch zeigt sich aus der Wechselwirkungsenergie der σ-Elektronen im Minimumsabstand, daß dieses Modell noch zu grob ist, um genaue Details für den Bindungsmechanismus wiederzugeben.

Die Frage, ob man sich in der Energieberechnung — einem Vorschlag von Hellmann u. a. folgend — bei dem Permutations-Operator P auf Transpositionen in den Integralen mit dem Hamilton-Operator beschränken und in den Integralen mit E nur die Identität benutzen soll, oder ob in den E-Integralen auch Transpositionsoperatoren zugelassen werden müssen, wird untersucht. Der letztere Fall bedeutet nämlich, daß bei den höheren Permutationen von P die zugehörigen Wechselwirkungsintegrale vernachlässigbar klein werden. Dieses wird durch die numerische Rechnung bestätigt, d. h. daß in den Integralen mit H und E die Transpositionsoperatoren verwendet, aber alle höheren Permutationen vernachlässigt werden.

Herrn Prof. Dr. Karl Wirtz, und Herrn Prof. Dr. Werner Heisenberg danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen.

Der Rechengruppe der astrophysikalischen Abteilung des Max-Planck-Institutes für Physik bin ich für die Hilfe bei den zahlreichen, mühseligen numerischen Ausrechnungen sehr verpflichtet.

Zur Theorie der Vielfachstreuung geladener Teilchen

Von F. Sauter und H. Wanke

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. 7a, 33–39 [1952]; eingegangen am 3. September 1951)

Herrn Professor W. Heisenberg zum 50. Geburtstag gewidmet

Durch strenge Umwandlung der beim Problem der Vielfachstreuung auftretenden Integralgleichung in eine Differentialgleichung läßt sich ein konsequentes Näherungsverfahren zur Ermittlung der Winkelabhängigkeit der Streuintensität angeben. Dieses Verfahren führt in erster Näherung zu einer Lösungsfunktion, aus der sich ein wohlbestimmter Wert für das mittlere Quadrat des Streuwinkels ergibt. Zahlenmäßig liegt er in der gleichen Größenordnung wie der Ausdruck, zu dem man aus der Molièreschen Theorie kommt, wenn man dort die Formel für die Streuintensität nach dem ersten Glied mit der Gauß-Funktion abbricht. Es wird darauf hingewiesen, daß die Art der Abspaltung dieses ersten Gliedes bei Molière weitgehend willkürlich ist, während das hier durchgeführte Verfahren zur Ermittlung der Größe $\overline{\vartheta^2}$ völlig zwangsläufig erscheint.

Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit der Vielfachstreuung geladener Teilchen beim Durchgang durch Materie für den Fall, daß von der Energieänderung bei den einzelnen Streuprozessen abgesehen werden kann. Im besonderen wird eine Anordnung betrachtet, bei der ein breites homogenes Parallelstrahlenbündel in der x-Richtung senkrecht auf die bei $x = 0$ gelegene ebene Oberfläche der Streusubstanz auftrifft. In diesem Fall genügt die Intensität $I\,(x, \vartheta)$ der Streustrahlung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe x und vom Ablenkungswinkel ϑ der Integrodifferentialgleichung

$$\cos\vartheta\,\partial\, I(x,\vartheta)/\partial x = N\int q(\chi)\,\{I(x,\vartheta') - I(x,\vartheta)\}\,\mathrm{d}\Omega'. \quad (1)$$

Dabei bedeutet N die Dichte der Streuzentren und $q(\chi)$ deren differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Streuung eines Teilchens um den (Einzel-) Streuwinkel χ, welch letzterer mit den Polarwinkeln (ϑ, φ) bzw. (ϑ', φ') des betrachteten Strahlenbündels durch die Beziehung

$$\cos\chi = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi - \varphi') \quad (2)$$

verknüpft ist; zu integrieren ist in (1) über alle Richtungen (ϑ', φ').

Als nächstliegender Weg zur Lösung der Gl. (1) unter Berücksichtigung der Randbedingungen des vorliegenden Problems erscheint eine Kugelfunktionsentwicklung der Streufunktion $I(x, \vartheta)$. Vernachlässigt man dabei zunächst den sogenannten Umwegfaktor der einzelnen Strahlteilchen, indem man auf der linken Seite von (1) den Faktor $\cos\vartheta$ durch 1 ersetzt, so findet man als Lösung dieser Gleichung in erster Näherung den Ausdruck[1]

$$I(x, \vartheta) = (I_0/4\pi)\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,P_l(\cos\vartheta) \quad (3)$$
$$\cdot\exp\left[-2\pi Nx\int_0^{\pi} q(\chi)\,\{1 - P_l(\cos\chi)\}\sin\chi\,\mathrm{d}\chi\right].$$

Von hier ausgehend, könnte man höhere Näherungen durch eine übliche Störungsrechnung ermitteln, indem man die zunächst in (1) vernachlässigte Größe $-(1-\cos\vartheta)\,\partial I/\partial x$ als Störglied behandelt.

Nun scheitert die Durchführung dieses Verfahrens sowie überhaupt die praktische Auswertung der Formel (3) an der schlechten Konvergenz dieser Reihenentwicklung, und zwar besonders in dem Fall, daß die Funktion $q(\chi)$ mit zunehmendem Winkel χ sehr schnell abfällt. Dies liegt in erster Linie daran, daß die Kugelfunktionen besonders der niedrigen Ordnungen nicht die geeigneten Funktionen zur Darstellung einer auf einen relativ kleinen Raumwinkelbereich beschränkten starken Richtungsabhängigkeit sind. Daher kann man auch nicht ohne weiteres unmittelbar aus der Reihenentwicklung (3) Aussagen über die in der Praxis der Vielfachstreuung vornehmlich interessierenden Mittelwerte über den Streuwinkel (wie $\overline{\vartheta^2}$ oder $\overline{\vartheta}$ usf.) gewinnen, sondern nur über die Mittelwerte $\overline{P}_l$.

Für den Fall, daß nur relativ kleine Streuwinkel auftreten (und daher auch die Vernachlässigung des Umwegfaktors berechtigt ist), kann man durch die für $l \gg 1$, $l\vartheta \ll 1$ gültige Beziehung $P_l(\cos\vartheta) \approx J_0(l\vartheta)$ von der Kugelfunktionsentwicklung (3) zu der auch direkt ableitbaren Bessel-Funktionsentwicklung[2]

$$I(x, \vartheta) = (I_0/2\pi)\int_0^{\infty} l\,\mathrm{d}l\,J_0(l\vartheta) \quad (4)$$
$$\cdot\exp\left[-2\pi Nx\int_0^{\infty} q(\chi)\,\{1 - J_0(l\chi)\}\,\chi\,\mathrm{d}\chi\right]$$

übergehen. Dabei hat man die l-Summe in ein l-Integral überzuführen, den $\sin\chi$ durch χ zu ersetzen und über diesen Winkel statt bis π bis ∞ zu integrieren.

Diese neue Formel (4) ist im Gebiet $\vartheta \ll 1$ insofern der Formel (3) überlegen, als sie im Gegensatz zu jener eine konsequente Näherung darstellt. Aber auch für die praktische Rechnung erweist sie sich als geeigneter. Wird beispielsweise der Wirkungsquerschnitt (wie bei der Streuung an einem exponentiell abgeschirmten Coulomb-Feld in erster Bornscher Näherung) durch die Formel

$$q(\chi) = C/[(2\sin\chi/2)^2 + \chi_a^2]^2 \text{ mit } C = (2zZe_0^2/pv)^2 \quad (5)$$

bzw. durch deren Näherung für kleine Streuwinkel

$$q(\chi) = C/(\chi^2 + \chi_a^2)^2 \quad (5\,\mathrm{a})$$

gegeben[3], so kann man nach Molière das Integral im Exponenten von (3) geschlossen ausführen. Die anschließende Auswertung des l-Integrals erfordert dann allerdings recht diffizile Näherungsbetrachtungen[4]. Molière gibt das Resultat in der Form

[1] S. Goudsmit u. J. L. Saunderson, Physic. Rev. **57**, 24, 552 [1940]; **58**, 36 [1940]; H. W. Lewis, Physic. Rev. **78**, 526 [1950].

[2] W. Bothe, Z. Physik. **4**, 161, 300 [1921]; **5**, 63 [1921]; G. Molière, Z. Naturforschg. **3a**, 78 [1948].

[3] Während z und Z (als Ladungszahl des stoßenden und des gestoßenen Teilchens), p und v (als Impuls und Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens) sowie χ und χ_a (als Ablenkungswinkel und Abschirmwinkel beim einzelnen Streuprozeß) die gleiche Bedeutung haben wie in der Molièreschen Arbeit, wird hier mit $q(\chi)$ der gesamte differentielle Wirkungsquerschnitt bezeichnet, während Molière darunter nur die Abweichung von der Rutherfordschen Streuformel versteht. Ferner ist hier ϑ der (von Molière mit Θ bezeichnete) Ablenkungswinkel bei der Vielfachstreuung.

[4] Die besondere Schwierigkeit liegt hierbei darin, daß der Exponent in (4), für den sich mit (5 a) streng der Ausdruck $-(\pi NxC/\chi_a^2)\{1 - l\chi_a K_1(l\chi_a)\}$ ergibt, für kleine $l\chi_a$-Werte wie $(\pi NxC\,l^2/4)\ln(\gamma^2 l^2\chi_a^2/4e)$ geht, also noch wesentlich den $\ln l$ enthält. Dabei bedeutet K_1 die modifizierte Hankel-Funktion erster Ordnung mit imaginärem Argument, und γ ist die Eulersche Konstante.

$$I(x,\vartheta)=\frac{I_0}{\pi^2 NxCB}\left\{e^{-\Theta^2}+\frac{f^{(1)}(\Theta)}{2B}+\frac{f^{(2)}(\Theta)}{2B^2}+\cdots\right\}$$
$$\text{mit } \Theta=\vartheta/\sqrt{\pi NxCB} \qquad (6)$$

an, wobei $f^{(1)}$ und $f^{(2)}$ zwei von Molière tabellierte Funktionen ihres Arguments von der Größenordnung 1 bedeuten und die Größe B durch die Beziehung

$$\exp B=\pi NxCBe/\gamma^2\chi_a^2 \text{ mit } \ln e=1, \ln\gamma=0{,}577 \qquad (7)$$

als Funktion von N und x definiert ist. Doch darf dabei nicht übersehen werden, daß die Art der Abspaltung der Gauß-Funktion in (6) und die Wahl der in sie wesentlich eingehenden Größe B keinesfalls zwingend ist, und daß man mit anderen B-Definitionen zu anderen Darstellungen für $I(x,\vartheta)$ mit anderen Gauß-Funktionen gelangen kann.

Nun ist zwar diese Willkür unwesentlich, wenn man stets die gesamte Reihenentwicklung berücksichtigt; denn dann kommt man auf jeden Fall zur gleichen Streuintensität $I(x,\vartheta)$. Es ist aber neuerdings vielfach üblich geworden, die Reihenentwicklung (6) nach dem ersten Glied abzubrechen, d. h. mit der Gauß-Funktion allein weiter zu rechnen. Dies gilt besonders von den verschiedenen Methoden zur Energiebestimmung an Bahnspuren in der photographischen Platte aus deren durch die Vielfachstreuung bedingten Abweichung von der Geradlinigkeit. Denn hierbei kommt es vor allem auf die experimentelle Bestimmung von Schwankungsgrößen wie $\overline{\vartheta^2}$ an, für welche man rechnerisch aus (6) bei alleiniger Berücksichtigung der Gauß-Funktion den wesentlich von B abhängigen Wert

$$\overline{\vartheta^2}=\pi N x C B \qquad (8)$$

erhält.

Versucht man zur Vermeidung dieser Unbestimmtheit $\overline{\vartheta^2}$ unmittelbar aus der (vollständigen) Integraldarstellung (4) zu berechnen, so kommt man zwar nach kurzer Rechnung[5] zur Beziehung

$$\overline{\vartheta^2}=2\pi N x\int_0^\infty q(\chi)\chi^3 \mathrm{d}\chi. \qquad (9)$$

Doch zeigt ein Blick auf die hier vorwiegend interessierende q-Funktion (5a), daß in diesem Fall das Integral in (9) divergiert.

Der Grund für dieses Versagen der Formel (4) liegt natürlich in der bei ihrer Ableitung vorgenommenen Beschränkung auf kleine Streuwinkel und in der nachträglichen Erweiterung des Integrationsbereiches bis ins Unendliche. Da aber eine strenge Berechnung von $\overline{\vartheta^2}$ vermittels einer auch für große Streuwinkel gültigen Formel [von der Art der Beziehung (3) einschließlich der Berücksichtigung des Umwegfaktors] aus den oben geschilderten Gründen z. Zt. nicht möglich ist, muß man sich vorerst auch weiterhin auf den Fall beschränken, daß bei der überwiegenden Zahl von Streuprozessen nur kleine Ablenkungswinkel auftreten. Es gilt also die Formel (4) derart abzuändern, daß die neue Formel die Berechnung von $\overline{\vartheta^2}$ gestattet. Daß eine solche, in sich konsequente Abänderung tatsächlich möglich ist, zeigen die folgenden Ausführungen. Sie lassen außerdem erkennen, daß sich diese neue Formel als erste Näherung in einem Lösungsverfahren ergibt, das sich durchaus auch zur Berechnung höherer Näherungen (einschließlich der Berücksichtigung des Umwegfaktors) eignet, während es wohl nicht möglich ist, zu Formel (4) eine zweite Näherung anzugeben.

Um zu diesem neuen Näherungsverfahren zu gelangen, möge an eine zweite, von der obigen zunächst gänzlich verschieden erscheinende Methode zur angenäherten Behandlung der Vielfachstreuung erinnert werden. Wenn der differentielle Wirkungsquerschnitt $q(\chi)$ gegen große Streuwinkel hin sehr stark abfällt, braucht man im Streuintegral auf der rechten Seite von (1) in erster Näherung nur die von kleinen Streuwinkeln herrührenden Beiträge zu berücksichtigen. Es genügt daher, in dieser Näherung für $I(x,\vartheta')$ nur die Taylor-Entwicklung der Streuintensität auf der Einheitskugel in der Nähe der zur $I(x,\vartheta)$ ge-

---

[5] Betrachtet man vorübergehend die Größen l und ϑ in (4) als Beträge von zweidimensionalen Vektoren mit den Komponenten $(l\xi, l\eta)$ und $(\vartheta\xi, \vartheta\eta)$, so kann man (4) in der Form

$$I(x,\vartheta)=(I_0/4\pi^2)\int_{-\infty}^{+\infty}\int \mathrm{d}\,l\xi\,\mathrm{d}\,l\eta$$
$$\cdot\exp\left[i\,(l\xi\,\vartheta\xi+l\eta\vartheta\eta)-2\pi Nx\int_0^\infty q(\chi)\{1-J_0(l\chi)\}\,\chi\,\mathrm{d}\chi\right]$$

anschreiben. Bildet man dann

$$\overline{\vartheta^2}=\int_{-\infty}^{+\infty}\int \mathrm{d}\,\vartheta\xi\,\mathrm{d}\,\vartheta\eta\,(\vartheta\xi^2+\vartheta\eta^2)\,I(x,\vartheta)/I_0,$$

so kommt man mit dem Fourier-Theorem nach Einführung des Laplace-Operators Δ_l in der l-Ebene leicht zur Beziehung

$$\overline{\vartheta^2}=-(\Delta_l\exp[-2\pi Nx\int_0^\infty q(\chi)\{1-J_0(l\chi)\}\chi\mathrm{d}\chi])_{l\xi=l\eta=0},$$

die nach Ausführung der in Δ_l enthaltenen l-Differentation mit $l=0$ unmittelbar den Ausdruck (9) ergibt.

hörigen Richtung (ϑ, φ) einzuführen und diese Entwicklung nach den ersten beiden Gliedern abzubrechen, wodurch (1) in die Differentialgleichung

$$\cos\vartheta\ \partial I(x,\vartheta)/\partial x = NQ\Delta I(x,\vartheta) \qquad (10)$$

übergeht. Dabei bedeutet Δ den zweidimensionalen Laplace-Operator auf der Einheitskugel, während Q durch das Integral

$$Q = (1/4)\int q(\chi)\chi^2\,\mathrm{d}\Omega = (\pi/2)\int q(\chi)\chi^3\,\mathrm{d}\chi \qquad (11)$$

gegeben wird. Sieht man zunächst von den Konvergenzschwierigkeiten bei der Berechnung von Q ab für den Fall, daß man das χ-Integral wie früher statt bis π bis ∞ erstreckt, nimmt also Q als irgendwie vorgegeben an, so läßt sich die Gl. (10) bei Beschränkung auf kleine ϑ-Werte unmittelbar integrieren und führt als Lösung zu der Gauß-Verteilung [6]

$$I(x,\vartheta) = (I_0/4\pi NxQ)\exp(-\vartheta^2/4NxQ). \qquad (12)$$

Für größere ϑ-Werte ist zwar die Integration von (10) recht mühsam [7], doch stellt dieses Verfahren bisher die einzige Möglichkeit zur rechnerischen Ermittlung der Rückdiffusion dar. Ergänzend sei noch darauf hingewiesen, daß die Gauß-Funktion (12) eine Streubreite

$$\overline{\vartheta^2} = 4NxQ \qquad (13)$$

besitzt, welche bei Verwendung der Q-Formel (4) genau mit dem streng aus (4) folgenden Wert (9) übereinstimmt.

Zu dem oben erwähnten neuen Verfahren kommt man nun dadurch, daß man sich in der eben geschilderten Ableitung der Gl. (10) nicht nur auf die ersten beiden Glieder der Taylor-Reihe für $I(x,\vartheta')$ beschränkt, sondern sämtliche Glieder dieser Entwicklung mitnimmt. Man kommt auf diese Weise, wie sogleich gezeigt wird, von der Grundgleichung (1) zu der Differentialgleichung unendlich hoher Ordnung

$$\cos\vartheta\ \partial I(x,\vartheta)/\partial x = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n \Delta^n I(x,\vartheta), \qquad (14)$$

in der die Q_n bestimmte, richtungsunabhängige, ausschließlich durch die Gestalt der Funktion $q(\chi)$ bedingte Koeffizienten darstellen, und Δ^n den n-mal nacheinander angewandten Laplace-Operator auf der Einheitskugel bedeutet*. Offenbar ist die Gl. (14) die natürliche Erweiterung der Näherungsgleichung (10).

Zur Gl. (14) kommt man aus (1) durch die Überlegung, daß aus Gründen der Drehinvarianz für jede beliebige Funktion $F(\vartheta,\varphi)$ eine Beziehung der Form

$$\int q(\chi)\{F(\vartheta',\varphi') - F(\vartheta,\varphi)\}\,\mathrm{d}\Omega' = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n \Delta^n F(\vartheta,\varphi) \qquad (15)$$

bestehen muß, welche bei Anwendung auf die Funktion $F(\vartheta,\varphi) \equiv I(x,\vartheta)$ unmittelbar von (1) nach (14) führt. Zur Bestimmung der Koeffizienten Q_n kann man die willkürlich wählbare Funktion $F(\vartheta,\varphi)$ gleich einer gewöhnlichen Kugelfunktion $P_\lambda(\cos\vartheta)$ ganzer oder unganzer Ordnung λ setzen; spezialisiert man dann noch weiter auf $\vartheta = 0$, wobei $\vartheta' = \chi$ wird, so geht (15) wegen $\Delta P_\lambda = -\lambda(\lambda+1)P_\lambda$ und $P_\lambda(1) = 1$ über in die Beziehung

$$2\pi\int_0^{\pi} q(\chi)\{P_\lambda(\cos\chi) - 1\}\sin\chi\,\mathrm{d}\chi = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n[-\lambda(\lambda+1)]^n. \qquad (16)$$

Setzt man nun noch

$$-\lambda(\lambda+1) = \varkappa, \text{ d. h. } \lambda = -\tfrac{1}{2} + \sqrt{\tfrac{1}{4} - \varkappa}, \qquad (17)$$

womit auf der rechten Seite von (16) eine gewöhnliche Potenzreihe nach $\varkappa$ steht, so folgt für deren Koeffizienten in üblicher Weise

$$Q_n = 2\pi\int_0^{\pi} q(\chi)\,T_n(\chi)\sin\chi\,\mathrm{d}\chi \qquad (18\,\mathrm{a})$$

mit

$$T_n(\chi) = (1/n!)(\partial^n P_\lambda(\cos\chi)/\partial\varkappa^n)_{\varkappa=\lambda=0}. \qquad (18\,\mathrm{b})$$

Zur Ermittlung der hierbei auftretenden Ableitungen der Kugelfunktionen nach ihrer Ordnung kann man von deren Definition als hypergeometrische Funktionen ausgehen, wonach

$$P_\lambda(\cos\chi) = F(-\lambda,\lambda+1;1;\sin^2\chi/2) = 1 + \sum_{\nu=1}^{\infty}(\sin\chi/2)^{2\nu}$$
$$\cdot[\varkappa+\nu(\nu-1)][\varkappa+(\nu-1)(\nu-2)]\ldots[\varkappa+2]\varkappa/(\nu!)^2 \qquad (19)$$

wird. Damit findet man nach (18 b) für $T_1(\chi)$ den geschlossenen Ausdruck

$$T_1(\chi) = \sum_{\nu=1}^{\infty}(\sin\chi/2)^{2\nu}/\nu = -\ln(1-\sin^2\chi/2)$$
$$= -2\ln(\cos\chi/2), \qquad (20)$$

[6] Vgl. etwa H. Snyder u. W. T. Scott, Physic. Rev. **76**, 220 [1949].

[7] H. A. Bethe, M. E. Rose u. L. P. Smith, Proc. Amer. Philos. Soc. **78**, 573 [1938].

* Wie uns nachträglich bekannt wurde, gelangte Hr. K. Symanzik (Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen) unabhängig von uns aus anderen Überlegungen heraus zur gleichen Beziehung (14).

während man für die $T_n(\chi)$ mit $n > 1$ zu Reihendarstellungen kommt, die sich nur in der Form einfacher bzw. mehrfacher Integrale aufsummieren lassen. Im besonderen findet man für die ersten Glieder dieser Reihen bei beliebigem n

$$T_n(\chi) = \frac{1}{(n!)^2}(\sin\chi/2)^{2n} + \frac{n(n+1)(n+2)}{3(n+1)!^2}(\sin\chi/2)^{2n+2} + \frac{n(n+1)(n+2)(n+3)(5n^2+21n+19)}{90(n+2)!^2}(\sin\chi/2)^{2n+4} + \ldots \quad (21)$$

Mit wachsendem n schmiegen sich also die $T_n(\chi)$ für kleine χ immer stärker an die Abszissenachse an; andererseits gehen sämtliche $T_n(\chi)$, ähnlich wie $T_1(\chi)$, für $\chi \to \pi$, d. h. $\sin\chi/2 \to 1$ logarithmisch gegen Unendlich.

Die mit diesem $T_n(\chi)$ nach (18) berechneten Q_n bleiben natürlich bei durchweg regulärem $q(\chi)$ endlich. Im besonderen ergibt sich für den wichtigen ersten Koeffizienten Q_1 mit (20) der streng gültige Ausdruck

$$Q_1 = 4\pi \int_0^\pi q(\chi)\sin\chi\,\mathrm{d}\chi\,\ln(1/\cos\chi/2). \quad (22)$$

Ersichtlich geht dieser Ausdruck für den Fall einer sehr rasch abfallenden $q(\chi)$-Funktion, bei dem man in erster Näherung $\ln(1/\cos\chi/2) \approx \chi^2/8$ setzen kann, durch Erweiterung des Integrationsintervalls bis ins Unendliche genau in den Ausdruck (14) für den Koeffizienten Q der Näherungsgleichung (10) über. Während aber Q beispielsweise für den hier vorwiegend interessierenden angenäherten Wirkungsquerschnitt (5 a) divergiert, besitzt Q_1 für dessen genauen Verlauf (5) den wohldefinierten endlichen Wert

$$Q_1 = \frac{\pi C}{4+\chi_a^2}\ln\frac{4+\chi_a^2}{\chi_a^2}. \quad (23)$$

Da im allgemeinen der Abschirmungswinkel χ_a klein gegen 1 ist, wird Q_1 meist durch die Näherungsformel

$$Q_1 \approx (\pi C/2)\ln(2/\chi_a) \quad (23\,\mathrm{a})$$

gegeben, während man in diesem Fall für die übrigen Q_n komplizierte Ausdrücke findet, die sich in der Näherung $\chi_a \ll 1$ von der Größe C nur durch einen von n abhängigen Zahlenfaktor ohne das logarithmische Zusatzglied unterscheiden.

Um nun auf die Differentialgleichung (14) zurückzukommen, so überzeugt man sich zunächst leicht, daß diese bei Vernachlässigung des Umwegfaktors auf ihrer linken Seite ($\cos\vartheta \to 1$) durch die Kugelfunktionsreihe (3) streng gelöst wird. Geht man nämlich mit einem Reihenansatz nach Kugelfunktionen in die Gl. (14) ein, so kommt man zur Lösungsfunktion

$$I(x,\vartheta) = (I_0/4\pi)\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\vartheta) \cdot \exp\left[Nx\sum_{n=1}^{\infty}Q_n[-l(l+1)]^n\right]. \quad (24)$$

Diese ist aber wegen (16) mit (3) identisch. Man erkennt übrigens aus ihr unmittelbar, daß dem Ersatz der strengen Grundgleichung (1) bzw. (14) des Problems durch die Näherungsgleichung (10) der Übergang von der vollständigen Exponentialfunktion in (3) bzw. (24) zum Näherungsausdruck $\exp[-NxQ_1 l(l+1)]$ entspricht.

Nun ist aber, wie schon früher dargelegt wurde, eine Kugelfunktionsentwicklung zur Berechnung der hier vornehmlich interessierenden Größen $\overline{\vartheta^2}$ nicht geeignet. Hierzu ist vielmehr eine Entwicklung etwa nach Art der Beziehung (4) viel zweckmäßiger, so daß es nun darauf ankommt, eine solche durch ein entsprechendes Näherungsverfahren aus der streng gültigen Differentialgleichung (14) abzuleiten. Der Unterschied gegenüber früher liegt hierbei vor allem darin, daß nunmehr die Koeffizienten dieser Gleichung und im besonderen der erste Koeffizient Q_1 aus dem Einzelstreugesetz völlig streng berechnet bzw. berechenbar sind, und daß sich daher die Näherung ausschließlich auf die Winkelverteilung der Intensität nach vielen Einzelstreuprozessen, d. h. auf den Übergang zu kleinen Winkeln ϑ bezieht. Im Gegensatz dazu war bei der Ableitung von (4) eine entsprechende Näherung auch in dem ausschließlich durch die Einzelstreuprozesse bedingten Exponentialfaktor vorgenommen worden, obwohl man gerade bei Änderungen im Exponenten besonders vorsichtig sein muß.

Zur Durchführung des erwähnten Näherungsverfahrens ist es aus später ersichtlichen Gründen zweckdienlich, von der Größe ϑ zu der bei kleinen Streuwinkeln mit ihr fast identischen Größe

$$\eta = 2\sin\vartheta/2 = \vartheta - \vartheta^3/24 + \ldots \quad (25)$$

überzugehen, wobei

$$\Delta = \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}\sin\vartheta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta} = \frac{1}{\eta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\,\eta\left(1-\frac{\eta^2}{4}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta} \quad (26)$$

wird. Spaltet man nun diesen Operator in zwei Teiloperatoren auf entsprechend

$$\Delta = \Delta_0 + \Delta_1 \quad \text{mit} \quad \Delta_0 = \frac{1}{\eta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\,\eta\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}$$

$$\text{und} \quad \Delta_1 = -\frac{1}{4\eta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\,\eta^3\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\,, \qquad (27)$$

so kann man die Gl. (14) in der Form

$$(1-\eta^2/2)\,\partial I(x,\eta)/\partial x = N\sum_{n=1}^{\infty} Q_n(\Delta_0+\Delta_1)^n I(x,\eta) \qquad (28)$$

anschreiben. Ein konsequentes Näherungsverfahren zur Lösung dieser Gleichung scheint nun darin zu bestehen, daß man als eine erste Näherung die Differentialgleichung

$$\partial I(x,\eta)/\partial x = N\sum_{n=1}^{\infty} Q_n \Delta_0^n I(x,\eta) \qquad (29)$$

betrachtet, während in nächster Näherung auf der linken Seite das vom Umwegfaktor herrührende Glied $\eta^2/2$ und gleichzeitig auf der rechten Seite die in der Bildung $(\Delta_0 + \Delta_1)^n$ auftretenden Differentialausdrücke mit jeweils einem Δ_1, also die Glieder mit $\sum_{m=0}^{n-1} \Delta_0^m \Delta_1 \Delta^{n-m-1}$ mitzunehmen sind. Die durch Δ_1 charakterisierten Abweichungen vom einfachen Laplace-Operator Δ_0 liegen ja wegen des in ihm zusätzlich enthaltenen Faktors $-\eta^2/4$ in der gleichen Größenordnung wie die Korrekturen durch den Umwegfaktor, so daß ihre gleichzeitige Berücksichtigung nicht nur sinnvoll, sondern geradezu notwendig erscheint[8].

Die Differentialgleichung (29) wird streng gelöst durch die Funktion

$$I(x,\eta) = (I_0/2\pi)\int_0^{\infty} l\,\mathrm{d}l\, J_0(l\eta)\,\exp\left[Nx\sum_{n=1}^{\infty} Q_n(-l^2)^n\right], \qquad (30)$$

aus der hervorgeht, daß für größere l-Werte durchaus auch höhere Summenglieder im Exponenten, d. h. auch höhere Differentialquotienten in (29) zu berücksichtigen sind. Führt man die Summation im Exponenten vermittels (16) aus, so kommt man zur Formel

$$I(x,\eta) = (I_0/2\pi)\int_0^{\infty} l\,\mathrm{d}l\, J_0(l\eta) \qquad (31)$$

$$\cdot\exp\left[-2\pi Nx\int q(\chi)\,\{1-P_{-\frac{1}{2}+i\sqrt{\frac{1}{4}+l^2}}(\cos\chi)\}\sin\chi\,\mathrm{d}\chi\right],$$

welche ebenfalls die Gl. (29) streng löst. Ersichtlich besitzt sie eine gewisse Ähnlichkeit mit der von Molière benutzten Formel (4); und diese Ähnlichkeit wird zur Identität, wenn man η durch ϑ ersetzt, von der Kugelfunktion im Exponenten zur Bessel-Funktion $J_0(l\chi)$ übergeht und schließlich über χ wieder statt bis π bis ∞ integriert. Führt man diesen Übergang zur Vermeidung der Konvergenzschwierigkeiten bei der $\overline{\vartheta^2}$-Berechnung nicht durch, sondern geht zur Ermittlung dieses mittleren Streuquadrates von der Formel (30) [oder allenfalls von (31)] aus, so kommt man durch eine völlig analoge Rechnung wie in Anm. 5 zur Beziehung

$$\overline{\eta^2} = \overline{(2\sin\vartheta/2)^2} = 4\,Nx\,Q_1\,. \qquad (32)$$

Ersichtlich stimmt sie bis auf den geringfügigen Unterschied zwischen η und ϑ mit der aus der Näherungsgleichung (10) bzw. deren Lösung (12) gefundenen Beziehung (13) überein, sofern man die dort enthaltene, durch (11) definierte Größe Q durch die Größe Q_1 nach (22) ersetzt. Damit erscheint das vielfach übliche Rechnen mit der einfachen Differentialgleichung (10) nachträglich bis zu einem gewissen Maß gerechtfertigt; nur muß man auch in dieser Gleichung Q durch Q_1 ersetzen.

Nach den vorstehenden Ausführungen darf man also bei der Auswertung von Teilchenspuren in photographischen Platten nicht mit der allein aus der Gauß-Funktion der Molièreschen Intensitätsverteilung (16) folgenden Formel (8) für das mittlere Streuquadrat rechnen. Vielmehr hat man statt ihr die Formel (32) heranzuziehen[9], welche bei Einführung des für den speziellen Wirkungsquerschnitt (5) gültigen Q_1-Wertes (23) die Form

$$\overline{\vartheta^2} \approx \overline{\eta^2} = \pi\,Nx\,C\,\frac{4}{4+\chi_a{}^2}\,\ln\frac{4+\chi_a{}^2}{\chi_a{}^2} \qquad (33)$$

bzw. für kleine Abschirmungswinkel ($\chi_a \ll 1$) die Form

$$\overline{\vartheta^2} \approx \overline{\eta^2} = \pi\,Nx\,C\,\ln(2/\chi_a)^2\,. \qquad (33\,\mathrm{a})$$

annimmt. An die Stelle des Molièreschen, mit x und der Teilchendichte N langsam veränderlichen Koeffizienten B tritt mithin die von diesen Größen unabhängige, nur mit der Teilchenenergie veränderliche Größe $\ln(2/\chi_a)^2$.

[8] Daß eine solche Näherungsentwicklung tatsächlich möglich und brauchbar ist, wird an anderer Stelle gezeigt werden.

[9] Kommt es auf das Schwankungsquadrat in dem auf die Plattenebene projizierten Streuwinkel an, so tritt in (32) auf der rechten Seite noch ein Faktor 1/2 hinzu.

Verwendet man zu ihrer Abschätzung die Molièresche Interpolationsformel[10]

$$\chi_a = \frac{\lambda Z^{\frac{1}{3}}}{2\pi \cdot 0{,}466 \cdot 10^{-8}} \sqrt{1{,}13 + 3{,}76\,(zZ/137\beta)^2} \quad (34)$$

für z-fach geladene stoßende Teilchen der Geschwindigkeit βc und der de Broglie-Wellenlänge λ bei der Streuung an einem Atom mit der Kernladungszahl Z, so findet man beispielsweise für Protonen von 10 bzw. 1000 MeV Werte von $\chi_a = 6{,}2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $8{,}1 \cdot 10^{-6}$, sofern man mit $Z = 47$ (Ag) rechnet. Damit wird der an die Stelle von B tretende Faktor $\ln(2/\chi_a)^2$ gleich 16,1 bzw. 24,8, liegt also durchaus in der gleichen Größenordnung wie der Molièresche Faktor B. Demnach bedeutet der Übergang von der $\overline{\vartheta^2}$-Formel (8) zur neuen Formel (33) bzw. (33a) keine große numerische Änderung.

Grundsätzlich besteht aber insofern ein Unterschied, als nach der neuen Schwankungsformel $\overline{\vartheta^2}$ bzw. $\overline{\eta^2}$ proportional der Zahl der Einzelstreuprozesse anwächst, wie man es auch im Rahmen einer statistischen Betrachtung in erster Näherung erwarten würde, während nach der Molièreschen Formel der Anstieg stärker erfolgen sollte. Zwar würde man jetzt in höherer Näherung (bei Mitnahme des Umwegfaktors) auch zu Abweichungen von der linearen Nx-Abhängigkeit kommen. Doch sind diese Abweichungen nicht mit denen der Molièreschen Formel vergleichbar, da letztere ohne Berücksichtigung des Umwegfaktors gefunden wurden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die neue Korrekturgröße $\ln(2/\chi_a)^2$ mit zunehmender Energie schwach anwächst, während die Größe B nach (7) mit zunehmender Energie schwach kleiner wird. Doch fällt die geringe Energieabhängigkeit des Korrekturfaktors neben der starken, in C enthaltenen Abhängigkeit recht wenig ins Gewicht.

[10] G. Molière, Z. Naturforschg. **2a**, 133 [1947].

Zum Spektrum der Verdampfungsneutronen

Von Gerhart Lüders

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 39–43 [1952]; eingegangen am 11. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Auf das Spektrum der Verdampfungsneutronen wirkt sich neben anderem die Energieabhängigkeit des Einfangquerschnitts aus. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Einfangquerschnitt mittels eines einfachen Modells berechnet. Es zeigt sich, daß oberhalb einer Neutronenenergie von etwa 1/2 MeV mit der üblichen Annahme σ = const gerechnet werden darf, daß bei kleineren Energien jedoch Abweichungen auftreten, die sich besonders bei niedrigen Anregungsenergien des Kerns bemerkbar machen.

Nach Weißkopf[1] besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Energiespektrum der aus einem angeregten Atomkern „herausdampfenden" Neutronen und der Energiabhängigkeit des zum Verdampfungsvorgang inversen Einfangprozesses. Läßt sich nämlich der bei der Anregung entstehende Compoundkern in hinreichender Annäherung als ein von der Vorgeschichte unabhängiges System ansehen, so gilt für die Wahrscheinlichkeit $W(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$, daß ein auf die Energie E_A (vom Grundzustand gemessen) angeregter Kern ein Neutron im Energieintervall ε bis $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ emittiert, die Formel

$$W(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2m}{\pi^2 \hbar^3} \cdot \sigma_{\mathrm{einf}}(E_A, \varepsilon) \cdot \frac{\omega_e(E_A - |E_o| - \varepsilon)}{\omega_a(E_A)} \cdot \varepsilon\,\mathrm{d}\varepsilon \quad (1)$$

(m = Neutronenmasse). Der Faktor 2 rührt vom statistischen Gewicht der Neutronen her. Der zweite Faktor, $\sigma_{\mathrm{einf}}(E_A, \varepsilon)$, stellt den Wirkungsquerschnitt für den zur Verdampfung inversen Prozeß des Einfangs eines Neutrons der Energie ε durch den bei der Verdampfung entstandenen Kern der Energie $E_A - |E_0| - \varepsilon$ (E_0 = Bindungsenergie des Neutrons) und einer um Eins verminderten Neutronenzahl dar. Im dritten Fak-

Verwendet man zu ihrer Abschätzung die Molièresche Interpolationsformel[10]

$$\chi_a = \frac{\lambda Z^{\frac{1}{3}}}{2\pi \cdot 0{,}466 \cdot 10^{-8}} \sqrt{1{,}13 + 3{,}76\,(zZ/137\beta)^2} \quad (34)$$

für z-fach geladene stoßende Teilchen der Geschwindigkeit βc und der de Broglie-Wellenlänge λ bei der Streuung an einem Atom mit der Kernladungszahl Z, so findet man beispielsweise für Protonen von 10 bzw. 1000 MeV Werte von $\chi_a = 6{,}2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $8{,}1 \cdot 10^{-6}$, sofern man mit $Z = 47$ (Ag) rechnet. Damit wird der an die Stelle von B tretende Faktor $\ln(2/\chi_a)^2$ gleich 16,1 bzw. 24,8, liegt also durchaus in der gleichen Größenordnung wie der Molièresche Faktor B. Demnach bedeutet der Übergang von der $\overline{\vartheta^2}$-Formel (8) zur neuen Formel (33) bzw. (33a) keine große numerische Änderung.

Grundsätzlich besteht aber insofern ein Unterschied, als nach der neuen Schwankungsformel $\overline{\vartheta^2}$ bzw. $\overline{\eta^2}$ proportional der Zahl der Einzelstreuprozesse anwächst, wie man es auch im Rahmen einer statistischen Betrachtung in erster Näherung erwarten würde, während nach der Molièreschen Formel der Anstieg stärker erfolgen sollte. Zwar würde man jetzt in höherer Näherung (bei Mitnahme des Umwegfaktors) auch zu Abweichungen von der linearen Nx-Abhängigkeit kommen. Doch sind diese Abweichungen nicht mit denen der Molièreschen Formel vergleichbar, da letztere ohne Berücksichtigung des Umwegfaktors gefunden wurden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die neue Korrekturgröße $\ln(2/\chi_a)^2$ mit zunehmender Energie schwach anwächst, während die Größe B nach (7) mit zunehmender Energie schwach kleiner wird. Doch fällt die geringe Energieabhängigkeit des Korrekturfaktors neben der starken, in C enthaltenen Abhängigkeit recht wenig ins Gewicht.

[10] G. Molière, Z. Naturforschg. **2a**, 133 [1947].

Zum Spektrum der Verdampfungsneutronen

Von Gerhart Lüders

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 39–43 [1952]; eingegangen am 11. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Auf das Spektrum der Verdampfungsneutronen wirkt sich neben anderem die Energieabhängigkeit des Einfangquerschnitts aus. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Einfangquerschnitt mittels eines einfachen Modells berechnet. Es zeigt sich, daß oberhalb einer Neutronenenergie von etwa 1/2 MeV mit der üblichen Annahme σ = const gerechnet werden darf, daß bei kleineren Energien jedoch Abweichungen auftreten, die sich besonders bei niedrigen Anregungsenergien des Kerns bemerkbar machen.

Nach Weißkopf[1] besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Energiespektrum der aus einem angeregten Atomkern „herausdampfenden" Neutronen und der Energiabhängigkeit des zum Verdampfungsvorgang inversen Einfangprozesses. Läßt sich nämlich der bei der Anregung entstehende Compoundkern in hinreichender Annäherung als ein von der Vorgeschichte unabhängiges System ansehen, so gilt für die Wahrscheinlichkeit $W(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$, daß ein auf die Energie E_A (vom Grundzustand gemessen) angeregter Kern ein Neutron im Energieintervall ε bis $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ emittiert, die Formel

$$W(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2m}{\pi^2 \hbar^3} \cdot \sigma_{\mathrm{einf}}(E_A, \varepsilon) \cdot \frac{\omega_e(E_A - |E_o| - \varepsilon)}{\omega_a(E_A)} \cdot \varepsilon\,\mathrm{d}\varepsilon \quad (1)$$

(m = Neutronenmasse). Der Faktor 2 rührt vom statistischen Gewicht der Neutronen her. Der zweite Faktor, $\sigma_{\mathrm{einf}}(E_A, \varepsilon)$, stellt den Wirkungsquerschnitt für den zur Verdampfung inversen Prozeß des Einfangs eines Neutrons der Energie ε durch den bei der Verdampfung entstandenen Kern der Energie $E_A - |E_0| - \varepsilon$ (E_0 = Bindungsenergie des Neutrons) und einer um Eins verminderten Neutronenzahl dar. Im dritten Fak-

tor bedeutet $\omega_a(E_A)$ die Termdichte des Ausgangskerns (bei der Anregung entstandener Compoundkern) bei der Energie E_A, $\omega_e(E_A - |E_0| - \varepsilon)$ die Termdichte des Endkernes bei der Energie $E_A - |E_0| - \varepsilon$. Für die Anwendbarkeit von (1) ist also vorausgesetzt, daß die Terme sowohl des Ausgangskerns wie des Endkerns so dicht liegen, daß Termdichten sinnvoll gebildet werden können oder die Niveaus sogar infolge ihrer Breite ineinander fließen.

Bei Benutzung der Weißkopfschen Formel (1) müssen σ_{einf} (im weiteren kurz σ genannt) und der Quotient der Termdichten einem geeigneten Modell entnommen werden. Gewöhnlich wird σ gleich dem geometrischen Querschnitt πR^2 (R = Kernradius) gesetzt. Für den Quotienten der Termdichten gilt in gröbster Näherung, wenn der Anregungsenergie E_A eine „Temperatur" Θ zugeordnet wird[1],

$$\frac{\omega_e(E_A - |E_0| - \varepsilon)}{\omega_a(E_A)} \approx \exp\left(-\frac{|E_0| + \varepsilon}{\Theta}\right). \quad (2)$$

Genauere Rechnung und schärfer präzisierte Modellvorstellungen erlauben, an Gl. (2) Korrekturen anzubringen[1, 2]. Es ist ferner möglich, Gl. (1) auch auf die Verdampfung des zweiten Neutrons und weiterer Neutronen (und ebenso anderer Kernbausteine) anzuwenden und durch geeignete Mittelung über die mit der Verdampfung verbundene Abkühlung das Spektrum der emittierten Neutronen genauer zu errechnen[2, 3].

In der vorliegenden Untersuchung ist keine erneute Diskussion von (2) beabsichtigt, sondern es soll geprüft werden, wie weit es berechtigt ist, den in (1) auftretenden Einfangquerschnitt $\sigma(E_A \cdot \varepsilon)$ für alle Energien ε gleich dem geometrischen Querschnitt zu setzen. Es ist zu erwarten, daß Abänderungen auftreten, wenn die Wellenlänge der Neutronen in die Größenordnung der Kerndimensionen kommt, weil sich dann Beugungseffekte bemerkbar machen.

Ein konstantes σ würde nach (1) und (2) zu folgendem Verdampfungsspektrum führen

$$W(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \text{const.} \cdot e^{-\varepsilon/\Theta}\,\varepsilon\,\mathrm{d}\varepsilon. \quad (3)$$

In der Literatur ist gelegentlich bereits früher die Möglichkeit diskutiert worden, daß hier statt ε eine Potenz von ε auftritt. Bethe[4] gibt an, daß statt ε auch $\sqrt{\varepsilon}$ erscheinen kann. Bagge[5] kommt unter der Annahme, daß nur genau senkrecht aus der Kernoberfläche austretende Neutronen den Kern wirklich verlassen, zu dem Ergebnis, daß der Faktor ε in (3) überhaupt fortzufallen habe. Jedoch erlaubt (1) bei Energien, die so hoch sind, daß σ konstant gesetzt werden muß (einige MeV), nur Gl. (3), also den Faktor ε. Abweichungen sind nur bei kleinen Energien zu verstehen und tatsächlich folgt aus den vorzulegenden Rechnungen, daß der Faktor ε dann durch $\sqrt{\varepsilon}$ zu ersetzen ist, entsprechend einem $1/v$-Gesetz für den Einfangquerschnitt.

Um die Energieabhängigkeit des Einfangquerschnitts im einzelnen zu berechnen, ist für den Einfangprozeß ein Modell zu wählen, das von etwa derselben Zuverlässigkeit ist wie die zur Ableitung von (2) (und daran anzubringenden Korrekturen) verwendeten Modelle. Da es auf die Erfassung der Beugungseffekte ankam, wurde der Kern in Anlehnung an Methoden der Wellenoptik durch ein Neutronenwellen absorbierendes Medium ersetzt. Nach Fertigstellung eines Teiles der Rechnungen wurde Verf. auf eine Arbeit von Bethe[6] aufmerksam, in der dieser zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten eine ähnliche Methode anwendet, jedoch ohne daß ein Zusammenhang mit der Verdampfungstheorie angedeutet ist. Durch diese Arbeit von Bethe wurde Verf. auf die Wichtigkeit der Ausglättung des Kernrandes hingewiesen.

1. Untersuchung des Einfangquerschnitts

Für die Berechnung des Einfangquerschnitts werde der Kern durch einen kugelförmigen Potentialtopf vom Radius R ersetzt. Die Wellenzahl der Neutronenwelle sei im Außenraum ($r > R$) gleich k, im Innern ($r < R$) gleich k_0. Bei Annahme einer Topftiefe von 31 MeV hat k_0 für $k = 0$ den Zahlenwert

$$k_0 = 1{,}3 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}^{-1}. \quad (4)$$

[1] V. Weißkopf, Physic. Rev. **52**, 295 [1937].
[2] K. J. Le Couteur, Proc. physic. Soc. Ser. A **63**, 259 [1950]; dort weitere Literaturangaben.
[3] E. Bagge in: Nuclear physics and cosmic rays (Fiatbericht) I, S. 21 (1948); E. Bagge u. K. Fincke, Ann. Physik (6) **6**, 321 [1949].
[4] H. A. Bethe, Elementary nuclear theory, New York 1947.
[5] Lit. in Fußn.[3] und persönliche Mitteilung.
[6] H. A. Bethe, Physic. Rev. **57**, 1125 [1940].

In dem untersuchten Energiebereich ist es nicht nötig, die Abhängigkeit der Größe k_0 von k zu berücksichtigen. Es soll jetzt angenommen werden, daß alle Neutronen, die in den Kern überhaupt eindringen, dort absorbiert werden. Dies ließe sich mathematisch durch einen komplexen Wert von k_0 erreichen, jedoch geht der genaue Zahlenwert des Imaginärteils in die Rechnung in vernachlässigbarer Weise ein, solange er so gewählt werden kann, daß er einerseits die Reflexion an der Oberfläche nur unwesentlich beeinflußt und daß andererseits die eindringende Neutronenwelle bis zur Mitte des Kerns praktisch abgeklungen ist.

Rechnerisch am einfachsten läßt sich der Potentialtopf mit scharfem Rand, an dem k unstetig auf k_0 springt, behandeln. Jedoch ergibt sich dann, im Widerspruch zum Experiment[7], daß der Einfangquerschnitt des Kerns für Neutronenenergien von 1 MeV und mehr wesentlich kleiner als der geometrische Querschnitt πR^2 ist [vgl. (8′)]. Man muß allerdings beachten, daß sich der gemessene totale Wirkungsquerschnitt auf den Neutroneneinfang durch Kerne im Grundzustand bezieht, die vorgetragenen Überlegungen aber für angeregte Kerne gelten.

Eine theoretische Berechnung der Ausglättung des Kernrandes hat v. Weizsäcker[8] gegeben. Bei der quantitativen Durchführung unserer Überlegungen wird hierauf noch einzugehen sein.

Für ebene Wellen (Fortpflanzungsrichtung sei die x-Richtung) ist ein nur von x abhängiges Potential bekannt, für das sich der Einfluß der Ausglättung einer Potentialschwelle an einem analytischen Ausdruck für den Reflexionskoeffizienten übersehen läßt[9]. Es ist dies das Potential

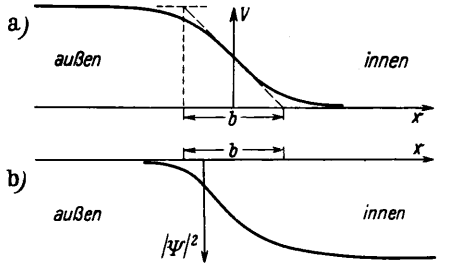


Abb. 1. a) Das Potential Gl. (5); b) $|\psi|^2$ nach v. Weizsäcker [Gl. (9)].

$$V(x) = \frac{\text{const.}}{1 + \exp(4x/b)} \tag{5}$$

(Abb. 1 a). Ist die Wellenzahl der Neutronenwelle vor dem Kern gleich k, dahinter gleich k_0, so gilt für den Reflexionskoeffizienten

$$\varrho = \left(\frac{\sin 4/\pi\,(k_0 - k)b}{\sin 4/\pi\,(k_0 + k)b}\right)^2. \tag{6}$$

Für $(k_0 + k)b \ll 1$ folgt hieraus der Reflexionskoeffizient für eine unstetige Potentialschwelle

$$\varrho = \left(\frac{k_0 - k}{k_0 + k}\right)^2. \tag{6'}$$

Im anderen Grenzfall $(k_0 - k)b \gg 1$ gilt

$$\varrho = e^{-\pi k b}. \tag{6''}$$

Der wirkliche Potentialverlauf am Kernrand wird gewiß nicht der durch Gl. (5) und Abb. 1 a (V jetzt als Funktion von r gedacht) gegebene sein. Jedoch werden auch dann für den Reflexionskoeffizienten ähnliche Ausdrücke gelten, wobei b ein Maß für die Breite der Stufe ist. In dieser Arbeit soll deshalb unbedenklich mit (6) gerechnet werden.

Wie bei entsprechenden optischen Problemen lassen sich die beiden Grenzfälle $kR \ll 1$ und $kR \gg 1$ verhältnismäßig leicht behandeln. Das Zwischengebiet $kR \approx 1$ würde einen recht großen Aufwand erfordern, der sich jedoch wegen der Unsicherheit des Modells nicht lohnen würde. In diesem Gebiet soll daher mit einer groben zeichnerischen Interpolation gearbeitet werden.

Ist kR so klein, daß bei einer Zerlegung der einfallenden ebenen Welle nach Kugelwellen nur der S-Einfang berücksichtigt zu werden braucht, so errechnet sich der Einfangquerschnitt mittels (6)

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2}(1 - \varrho). \tag{7}$$

Für $b = 0$ folgt hieraus

$$\sigma = \frac{4\pi k_0}{k\,(k_0 + k)^2} \approx \frac{4\pi}{k\,k_0} \tag{7'}$$

und für $k_0 b \gg 1$

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2}(1 - e^{-\pi b k}) \approx \frac{\pi^2 b}{k}. \tag{7''}$$

(Der Ausdruck hinter dem $\approx$-Zeichen gilt für $kb \ll 1$).

[7] H. H. Goldsmith, H. W. Ibser u. B. T. Feld, Rev. mod. Physics **19**, 259 [1947]; R. K. Adair, Rev. mod. Physics **22**, 249 [1950].

[8] C. F. v. Weizsäcker, Z. Physik **96**, 431 [1935].

[9] P. S. Epstein, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **16**, 627 [1930]; C. Eckart, Physic. Rev. **35**, 1303 [1930].

Das angekündigte $1/v$-Gesetz für den Einfangquerschnitt ist damit gewonnen. Der Wirkungsquerschnitt ist bemerkenswerterweise vom Kernradius unabhängig.

Für größeres kR ist der Einfang aus der P-Welle mit zu berücksichtigen. Für $b = 0$ gilt dann beispielsweise

$$\sigma = \frac{4\pi}{k k_0}(1 + 3\,(kR)^2 + \ldots)\,. \qquad (7''')$$

Für kurze Wellen ($kR \gg 1$) ist eine einfache Approximation von der geometrischen Optik her möglich, indem man Beugungseffekte vernachlässigt, für die einzelnen Elemente der Oberfläche den für ebene Grenzflächen gültigen Reflexionskoeffizienten einsetzt und durch Integration über die der einfallenden Welle zugewandte Seite des Kerns den insgesamt eindringenden Teilchenstrom ermittelt. Sei $\varrho\,(\vartheta)$ der bei Einfall unter dem Winkel ϑ gegen die Flächennormale gültige Reflexionskoeffizient, so gilt also

$$\sigma = 2\pi R^2 \int_0^1 (1 - \varrho\,(\vartheta))\cos\vartheta\,\mathrm{d}\cos\vartheta\,. \qquad (8)$$

Der Reflexionskoeffizient für schrägen Einfall errechnet sich bei gegebenem Potentialverlauf aus dem (nur von k abhängigen) für senkrechten Einfall, indem einfach k ersetzt wird durch $k\cos\vartheta$. Für (6′) (scharfer Rand) gilt dann

$$\sigma = \pi R^2 \cdot \frac{4}{3}\frac{(2k_0 + k)k}{(k_0 + k)^2} \approx \pi R^2 \cdot \frac{8}{3}\frac{k}{k_0} \qquad (8')$$

und für (6″) $[(k_0 - k)\,b \gg 1]$

$$\sigma \approx \pi R^2\left(1 - \frac{2}{(\pi k b)^2}\right). \qquad (8'')$$

Mittels der hier angegebenen Formeln für σ (zum Teil unter Verwendung besserer Näherungen) ist die Höhenschichtkarte Abb. 2 angefertigt worden. Um den Einfluß der Dicke der Übergangsschicht deutlich zu machen, ist der auf den geometrischen Querschnitt reduzierte Einfangquerschnitt $\sigma/(\pi R^2)$ als Funktion von kR und b/R für Blei ($R = 8{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm) aufgezeichnet. Die ausgezogenen Teile der Höhenschichtlinien sind errechnet, die gestrichelten in der Zeichnung interpoliert, jedoch unter möglichst guter Anpassung an gerechnete Näherungen.

Zur Wahl eines bestimmten Wertes von b soll das Ergebnis von v. Weizsäcker[8] benutzt werden. v. Weizsäcker setzt für $|\psi|^2$ an

$$|\psi|^2 = \text{const.}\begin{cases} e^{-5|x|/b} \text{ für } x < 0 \text{ (außerhalb des Kerns),} \\ (2 - e^{5/2\,|x|/b})^2 \text{ für } x > 0 \text{ (innerhalb des Kerns).} \end{cases} \qquad (9)$$

Der Zahlenfaktor im Exponenten ist im Gegensatz zur Originalarbeit so gewählt worden, daß b hier etwa in gleicher Weise ein Maß für die Ausglättung des Kernrandes ist wie in (5) (vgl. Abb. 1 b). Mit der durch (9) gegebenen Definition von b erhält v. Weizsäcker bei Blei den Zahlenwert

$$b = 4{,}5 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}\,, \qquad (10)$$

der zu dem überraschend hohen Wert $b/R = 0{,}55$ führt. Die zu (8) führenden Überlegungen sind dann nur noch in recht grober Näherung gültig.

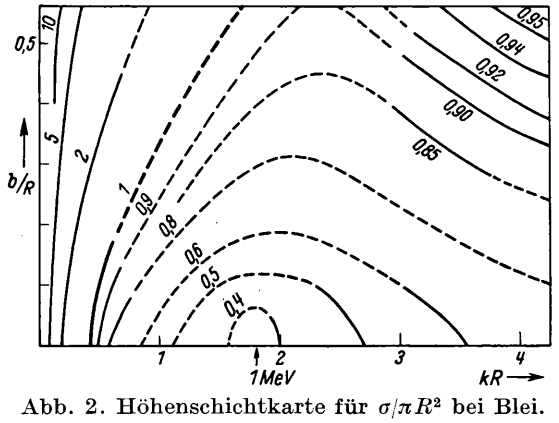


Abb. 2. Höhenschichtkarte für $\sigma/\pi R^2$ bei Blei.

Allerdings zeigt Abb. 2, daß der qualitative Verlauf von σ auch für $b/R = 0{,}3$ kein wesentlich anderer ist.

Legt man jetzt bei $b/R = 0{,}55$ einen Schnitt durch das Gebirge in Abb. 2, so ergibt sich (bei Ersetzung des Impulsmaßstabes durch den Ener-

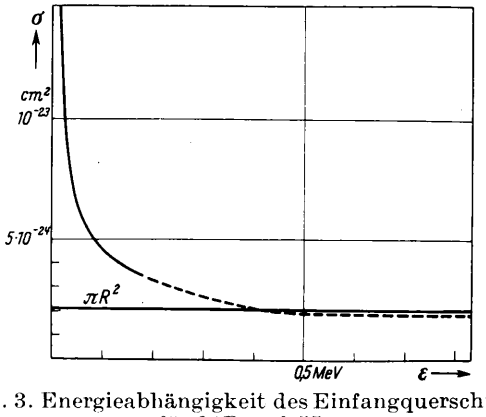


Abb. 3. Energieabhängigkeit des Einfangquerschnitts für $b/R = 0{,}55$.

giemaßstab) die in Abb. 3 gezeigte Abhängigkeit des Einfangquerschnitts von der Energie. Der Verlauf stimmt recht gut mit dem experimentell bei Einfang durch unangeregte Kerne gefundenen[7] überein, wenn man berücksichtigt, daß der experimentelle Gesamtquerschnitt durch die Schattenstreuung vergrößert erscheint. Die bei niedrigen Energien auftretenden starken individuellen Schwankungen von Kern zu Kern dürften sich hier, wo es sich um eine Mittelbildung über viele benachbarte Niveaus des angeregten Ausgangskerns handelt, weitgehend ausgleichen.

2. Einfluß auf das Verdampfungsspektrum

Der Wirkungsquerschnitt aus Abb. 3 ist jetzt unter Verwendung von (2) in die Weißkopfsche Beziehung (1) einzusetzen. Die Durchführung soll wieder nur für den Bleikern erfolgen, da die Verhältnisse für andere schwere Kerne — auf die sich die Anwendbarkeit der Verdampfungstheorie ohnedies beschränkt — ähnlich liegen. Da wesentliche Abweichungen des Wirkungsquerschnitts vom geometrischen Querschnitt erst unterhalb von 0,5 MeV auftreten, zeigen sich merkliche Unterschiede gegenüber dem mittels Gl. (3) errechneten Spektrum nur für Temperaturen von einigen MeV und weniger.

Man erkennt die Abweichungen deutlich in Abb. 4, die für eine Temperatur von 0,5 MeV, entsprechend einer Anregungsenergie von etwa 5,5 MeV, berechnet wurde. Die wahrscheinlichste Energie ε_w liegt bei etwas weniger als $\Theta/2$. Das Verhältnis ε_w/Θ ist im Bereich der Gültigkeit des $1/v$-Gesetzes für σ genau gleich 1/2, sinkt mit zunehmender Temperatur Θ zunächst etwas unter

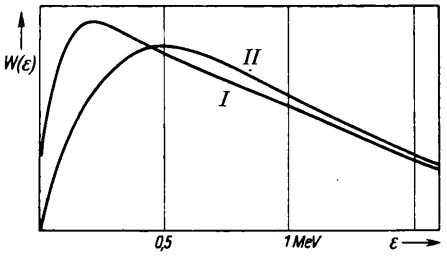


Abb. 4. Verdampfungsspektrum für $\Theta = 0{,}5$ MeV. Kurve I aus dieser Arbeit; Kurve II mit $\sigma = \pi R^2$.

diesen Wert herunter[10], steigt für größere Θ (einige Zehntel MeV) wieder an und wird schließlich ($\Theta \approx 1$ MeV) für σ = const. gleich 1. Der Verlauf im einzelnen ist abhängig von der genauen Gestalt der Funktion $\sigma(\varepsilon)$; auf die Wiedergabe einer Kurve soll deshalb verzichtet werden.

Der experimentelle Nachweis des in Abb. 4 gezeigten Neutronenspektrums dürfte schwierig sein. Auf die leichter beobachtbare Verdampfung geladener Teilchen wirkt sich die berechnete Veränderlichkeit des Einfangquerschnitts nicht aus, da Teilchen so niedriger Energie durch den Coulomb-Berg zurückgehalten werden, oder anders ausgedrückt, da sich der berechneten Energieabhängigkeit des Einfangquerschnittes eine viel stärkere, durch die Coulombsche Abstoßung hervorgerufene, überlagert.

Herrn Prof. W. Heisenberg danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und für fördernde Diskussionen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich dafür, daß sie mir durch ein Forschungsstipendium den Aufenthalt am Max-Planck-Institut für Physik ermöglicht hat.

[10] Das Absinken unter den Wert 1/2 rührt von dem speziellen Verlauf des Reflexionskoeffizienten [Gl. (5)] her und sollte nicht zu ernst genommen werden.

Mesontheorie und Spin-Bahnkopplung im Kern

Von HEINRICH GAUS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 44–55 [1952]; eingegangen am 10. August 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Die neutrale vektorielle Mesontheorie ergibt ohne Berücksichtigung von Austauscheffekten für die Bewegung eines Nukleons im Kern eine dem Haxel-Jensen-Sueß-Modell entsprechende starke Spin-Bahnkopplung analog der Bewegung eines Magneten im elektrischen Feld. Mit Hilfe der Hartree-Fockschen Gleichungen lassen sich auch Austauscheffekte allgemein als Wirkung eines resultierenden Potentialtopfes darstellen, wobei speziell die vektorielle Theorie (nun auch im geladenen bzw. symmetrischen Falle) wieder eine Spin-Bahnkopplung ergibt. Da nach neueren Experimenten die π-Mesonen wahrscheinlich den Spin 0 besitzen, wird noch die Möglichkeit erörtert, aus Feldern von Spin-0-Mesonen eine Spin-Bahnkopplung zu erhalten; im pseudoskalaren Falle muß dazu die Störungsrechnung auf höhere Näherungen erweitert werden.

§ 1

Vor einiger Zeit haben Haxel, Jensen und Sueß bzw. Goeppert-Mayer gezeigt, daß sich zahlreiche die Atomkerne betreffende empirische Gesetzmäßigkeiten mit einfachen Annahmen über den Aufbau der Kerne begründen lassen[1,2]. Danach kann man sich ähnlich wie bei der Elektronenhülle die Kerne durch sukzessives Hinzufügen der einzelnen Nukleonen aufgebaut denken, wobei sich jeweils das letzte Nukleon in einem von den übrigen erzeugten Kraftfeld bewegen soll. Dieses „Potentialtopf"- oder „Schalen-Modell" erklärt insbesondere das Auftreten der bekannten energetisch besonders begünstigten Nukleonenzahlen, d. h. das Vorhandensein der sog. „Schalen", dann, wenn eine starke Kopplung zwischen Spin und Bahndrehimpuls bei der Bewegung eines Nukleons angenommen wird.

Nun war in einer früheren Notiz darauf hingewiesen, daß eine derartige Spin-Bahnkopplung von richtiger Größenordnung nach der vektoriellen Mesonentheorie zu erwarten ist[3]. Für ein Nukleon, das sich in dem von einem kugelsymmetrischen Kern erzeugten Potentialtopf U bewegt, ergab sich dabei die folgende Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\psi} = \frac{\mathfrak{p}^2}{2M}\psi + U\psi - B\,\mathrm{grad}\,U \times \mathfrak{p}\cdot\vec{\sigma}\,\psi. \quad (1)$$

Hierin liefert das letzte Glied die erwähnte Spin-Bahnkopplung; die Konstante B ist durch die Kopplungsparameter der Mesonentheorie festgelegt. Empirisch ist aus der Spin-Bahn-Aufspaltung die Größenordnung

$$B \approx \frac{\hbar}{M^2 c^2}\cdot 10$$

zu erwarten[4].

Diese Betrachtung beschränkte sich auf vektorielle Mesonen; außerdem blieben Austauscheffekte unberücksichtigt. Die vorliegende Arbeit soll diesen letzteren Mangel beheben. In bezug auf die Frage, welche Änderungen durch die Ersetzung der vektoriellen Mesonen durch andere Mesonensorten hervorgebracht werden, sollen nur einige Hinweise gegeben werden, die hier kurz aufgezählt seien. In § 6 wird darauf hingewiesen, daß man auch Felder von Mesonen mit Spin-0 mit dem Spindichtetensor der Nukleonen koppeln kann. Für skalare Mesonen bewirkt diese Art der Wechselwirkung auch hier in zwangloser Weise eine Spin-Bahnkopplung für das Nukleon im Kern. Für pseudoskalare Mesonen dürfte sich dagegen nur in einer höheren als der hier betrachteten Näherung oder bei nichtlinearen Theorien des Mesonenfeldes eine geeignete Spin-Bahnkopplung ergeben (§ 2).

Das Hauptziel der Arbeit ist, zu zeigen, daß man auch bei Berücksichtigung von Austauscheffekten und auch bei Kernkräften mit Ladungsaustauschcharakter im wesentlichen eine Bewegungsgleichung vom Typ (1) mit der richtigen Größenordnung von B erhält (§ 4). Dabei wird der Potentialtopf U durch Superposition von

[1] O. Haxel, J. H. O. Jensen u. H. E. Sueß, Z. Physik **128**, 295 [1950].
[2] M. Goeppert-Mayer, Physic. Rev. **78**, 16 [1950].
[3] H. Gaus, Z. Naturforschg. **4a**, 721 [1949].
[4] W. Heisenberg, Vorlesung Sommersemester 1950.

Zwei-Nukleon-Potentialen nach der Methode von Hartree-Fock gewonnen. Als Beispiel wird das Potential der vektoriellen Theorie zugrunde gelegt, das einen der Spin-Bahnkopplung entsprechenden Term enthält [5], der in der Literatur meistens fortgelassen wird (§ 3). Der wesentlichste Unterschied gegenüber der Betrachtung [3] ohne Austausch ist, daß jetzt der Potentialtopf U abhängig vom Zustand des betrachteten Nukleons wird. Ferner erhält man statt (1) zunächst

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\psi} = \frac{\mathfrak{p}^2}{2M}\psi + (U_1+U_2)\psi - B_1 \operatorname{grad} U_1 \times \mathfrak{p}\cdot\vec{\sigma}\,\psi. \quad (2)$$

Dabei ist in elektrodynamischer Sprechweise U_1 das den elektrischen Kräften entsprechende statische Potential (proportional zur Kopplungskonstanten g) und U_2 ein magnetischen Kräften entsprechendes Potential (proportional zur Kopplungskonstanten $f/\varkappa$), das infolge von Austauscheffekten auch im kugelsymmetrischen Falle nicht verschwindet. Der letzte Term entspricht der Bewegung des „Magneten" im elektrischen Felde. Demgemäß ist B_1 im wesentlichen

$$B_1 \approx \frac{\lambda}{Mc},$$

wobei λ = Dipolmoment des Nukleons/Ladung des Nukleons ist [gewöhnlich mit $(f/\varkappa) : g$ bezeichnet].

Der so für das „letzte", d. h. das Teilchen maximaler Energie gewonnene Potentialtopf ist im Thomas-Fermi-Modell seiner Tiefe nach gegeben durch

$$|U| = \frac{\mathrm{d}\,|\,\varepsilon_{\mathrm{pot}}\,|}{\mathrm{d}\,\varrho} = \frac{|\,E\,|}{A} + E_{\mathrm{kin\ max}},$$

wobei $\varepsilon_{\mathrm{pot}}$ die Dichte der potentiellen Energie, ϱ die Kerndichte, E/A die Bindungsenergie des Teilchens und $E_{\mathrm{kin\ max}}$ seine kinetische Energie ist (§ 5).

§ 2

Um einen Anhalt für die Wahl des Kopplungsansatzes zwischen Nukleonen- und Mesonenfeld zu erhalten, setzen wir zunächst dem Potentialtopf-Modell entsprechend voraus, daß sich die Wirkung aller Nukleonen im Kern auf ein herausgegriffenes durch ein resultierendes Feld (Mesonenfeld) beschreiben läßt. Die Bewegung des einen herausgegriffenen Nukleons sei durch eine Lagrange-Funktion

$$L = L_n + L_w \quad (2\,\mathrm{a})$$

gegeben, wobei L_n der kräftefreien Dirac-Gleichung entsprechen soll. Für L_w machen wir den allgemeinsten aus den von Kemmer [6] diskutierten Wechselwirkungen folgenden Ansatz:

$$L_w = Aw + B_\nu v_\nu + \frac{1}{2} C_{\nu\mu}\, u_{\nu\mu} + \bar{D}_\nu \bar{\imath}_\nu + \bar{E}\,\bar{s}.$$

Dabei beziehen sich die kleinen Buchstaben auf das Nukleon und bedeuten die bekannten Kovarianten der Dirac-Gleichung (wobei wir im folgenden die Darstellung

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

zugrunde gelegt denken wollen):

$$w = \psi^* \beta\, \psi;$$

$$v_k = \psi^* \alpha_k \psi; \quad v_4 = i\,\psi^* \psi;$$

$$u_{xy} = \psi^* \beta\, \sigma_z\, \psi; \quad u_{4k} = i\,\psi^* (-\gamma_k)\,\psi;$$

$$\bar{\imath}_k = \psi^* \sigma_k\, \psi; \quad \bar{\imath}_4 = i\,\psi\, {}^*\gamma_5\, \psi;$$

$$\bar{s} = \psi^* i\,\beta\,\gamma_5\,\psi;$$

$$\gamma_5 = -\,i\,\alpha_x\,\alpha_y\,\alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

A, B_ν usw. bedeuten Mesonenfeldgrößen von entsprechenden Transformationseigenschaften (Querstrich bezeichnet Pseudocharakter). Von einer etwaigen Verknüpfung dieser Feldgrößen untereinander sowie von der Art ihrer Erzeugung durch die Nukleonen sehen wir zunächst ganz ab. Geht man nun von der aus L folgenden Dirac-Gleichung in erster Näherung zur zweikomponentigen Schrödinger-Gleichung über, so erhält man mit

[5] L. Rosenfeld, Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **23**, Nr. 13 [1945]; dort weiterer Hinweis.

[6] N. Kemmer, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **166**, 127 [1938].

$$\vec{B} = B_k,\quad B_0 = \frac{1}{i} B_4,\quad \vec{C}_0 = C_{0k} = \frac{1}{i} C_{4k},\quad (\vec{C})_z = C_{xy},\quad \vec{\overline{D}} = D_k:$$

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i}\dot{\psi} = \Big[& \frac{1}{2M}\Big(\mathfrak{p} - \frac{\vec{B}}{c}\Big)^2 - A + B_0 - \frac{\hbar}{2Mc}\operatorname{div}\vec{C}_0 + \frac{1}{2Mc^2}(\vec{C}_0^{\,2} + \overline{D}_0^{\,2} + \overline{E}^2) \\ & - \vec{\sigma}\Big\{\frac{\hbar}{2Mc}\operatorname{rot}\vec{B} + \vec{C} + \vec{\overline{D}} - \frac{\hbar}{2Mc}\operatorname{grad}\overline{E} + \frac{1}{Mc^2}(\overline{E}\vec{C}_0 + \overline{D}_0\vec{B}) \\ & - \frac{\hbar}{2iMc}(\operatorname{rot}\vec{C}_0 + \operatorname{grad}\overline{D}_0)\Big\} - \frac{1}{Mc}\vec{\sigma}\cdot\vec{C}_0 \times \Big(\mathfrak{p} - \frac{\vec{B}}{c}\Big) + \frac{1}{Mc}\overline{D}_0\vec{\sigma}\,\mathfrak{p}\Big]\psi\,. \end{aligned} \tag{4}$$

Die beiden letzten Terme enthalten eine direkte Kopplung von Spin und Impuls.

Um zunächst den Einfluß des letzten Terms auf die Ordnung der Energieniveaus für den Fall eines von einem kugelsymmetrischen Kern erzeugten Feldes zu untersuchen, betrachten wir eine Gleichung der Form

$$\frac{\hbar}{i}\dot{\psi} = \Big[\frac{\mathfrak{p}^2}{2M} + U + W\Big]\psi$$

$$\text{mit}\qquad W = \frac{1}{2Mc}(\overline{D}_0\vec{\sigma}\,\mathfrak{p} + \vec{\sigma}\,\mathfrak{p}\,\overline{D}_0)\,, \tag{5}$$

worin U und $\overline{D}_0$ nur von r abhängen. In diesem letzteren Ausdruck ist das erste Glied aus dem letzten Glied der Gl. (4) hervorgegangen, während das zweite einer Umformung des Gliedes $\operatorname{grad}\overline{D}_0$ aus (4) entstammt. Der rechts stehende Operator ist vertauschbar mit dem Drehimpulsoperator

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} + \vec{L} = \frac{\hbar}{2}\cdot\vec{\sigma} + \mathfrak{r}\times\mathfrak{p}\,,$$

aber nicht mit dem Bahndrehimpulsoperator $\vec{L}$ (Quantenzahlen l). Die zu bestimmten Eigenwerten von J^2 und J_z (Quantenzahlen j und m) gehörenden Eigenzustände der Gl. (5) sind also Mischungen aus Zuständen, die zu den beiden l-Werten gehören, die mit $j = l \pm 1/2$ verträglich sind. Berechnen wir also die durch W als Störoperator hervorgerufene Aufspaltung der ungestörten $2(2l+1)$-fach entarteten Energieniveaus E_{nl}, so haben wir die zu bestimmten j und m gehörende Änderung ΔE_{nljm} zu betrachten. Da durch Anwendung von $\vec{\sigma}\,\mathfrak{p}$ die Parität (gerades oder ungerades l) eines Zustandes geändert wird, verschwindet die Störung erster Ordnung:

$$(nljm\,|\,W\,|\,nljm) = 0\,.$$

Hier bezeichnet n die Zahl der Knoten des Radialteiles der Wellenfunktion (bzw. später bei den Kontinuumzuständen einen geeigneten Parameter wie die Energie).

Der Ausdruck für die Störung zweiter Ordnung reduziert sich, weil die Übergänge zwischen gleichen l verschwinden und, da j Quantenzahl ist, folglich nur Übergänge $l \to l+1$ bzw. $l \to l-1$ möglich sind, hinsichtlich der l-Abhängigkeit auf

$$\Delta E_{nljm} = -\sum_{n'} \frac{|(n'l'jm\,|W\,|\,nljm)|^2}{E_{n'l'} - E_{nl}}, \tag{6}$$

wo bei der Summation die Integration über die Kontinuumzustände mit gemeint ist. Hier ist also

$$l' = l+1 \text{ für } j = l+1/2$$

$$\text{und}\qquad l' = l-1 \text{ für } j = l-1/2\,.$$

Für die Niveaus mit den höchsten l-Werten im Potentialtopf (die nur für *ein* n vorkommen) ist also der Beitrag der diskreten Zustände in (6) im Falle $j = l+1/2$ negativ (oder Null für das oberste Niveau), im Falle $j = l-1/2$ positiv.

Sofern dieser Unterschied nicht durch den (für beide Fälle negativen) Beitrag der Kontinuumzustände verwischt wird, bewirkt also der $\vec{\sigma}\,\mathfrak{p}$-Term in Gl. (4) zwangsläufig (d. h. unabhängig vom Vorzeichen irgendwelcher Parameter) eine Begünstigung der Einstellung des Spins parallel zum Bahndrehimpuls, wie es dem Haxel-Jensen-Sueß-Modell entspricht.

Anmerkungen bei der Korrektur:

Auch der drittletzte Term der Gl. (4) bewirkt eine Aufspaltung der l-Niveaus (nach freundlichem Hinweis von Hrn. R. Oehme, für den ich ihm vielmals danken möchte). Im kugelsymmetrischen Falle müßte dieser Term die Form $F(r)\vec{\sigma}\,\mathfrak{r}/r$ haben. Setzt man dies an Stelle von (5) gleich W, so bleiben die vorstehenden Bemerkungen gültig. Eine genauere Ausrechnung von (6) soll in einer gemeinsamen Untersuchung von R. Oehme und dem Verf. erfolgen.

Der vorletzte Term in Gl. (4) ergibt im kugelsymmetrischen Falle einen Ausdruck proportional $\vec{\sigma} \cdot \mathfrak{r} \times \mathfrak{p}$, der bei geeignetem Vorzeichen ersichtlich die gewünschte Unterscheidung der beiden Spin-Stellungen in bezug auf den Bahndrehimpuls liefert[3].

Hiernach erscheinen alle drei Spin-Terme der Gleichung (4) zur Erklärung der Spin-Bahnkopplung im Kern geeignet. Berechnet man nun aber die Feldgrößen unter Verwendung der üblichen linearen Feldgleichungen[6] aus einer vorgegebenen Nukleonenverteilung durch einfache Superposition der von den einzelnen Nukleonen erzeugten Felder, so erhält man im kugelsymmetrischen Falle für $\overline{D}_0$ bzw. das in der Anmerkung erwähnte F in erster Näherung Null. Dies ändert sich bei Verwendung der den aufgespaltenen Niveaus entsprechenden Nukleonenzustände[7,8]. Da man jedoch für C_{0k} auch in erster Näherung brauchbare Werte erhält, ist die einfachste Annahme, daß der $u_{\nu\mu}$-Term in der Lagrange-Funktion für das Auftreten der Spin-Bahnkopplung im Kern verantwortlich ist.

Bei Berücksichtigung von Austauscheffekten ist es nicht so einfach möglich, aus dem Wechselwirkungsterm der Lagrange-Funktion auf die resultierende Schrödinger-Gleichung zu schließen. Denn bildlich gesprochen vertauscht dabei das betrachtete „Aufpunkt-Nukleon" seine Rolle mit den felderzeugenden Nukleonen. Diese letzteren stehen jedoch unter der Wirkung eines anderen (von einer anderen Nukleonenkonfiguration erzeugten) Feldes. Um zu einer definierten Aussage über die resultierende Schrödinger-Gleichung für das betrachtete Nukleon zu kommen, muß man dann also auch die Felderzeugung durch die Nukleonen explicite betrachten. Das von den Nukleonen erzeugte Feld hängt wiederum auch von dem von Nukleonen freien Teil der Lagrange-Funktion, der die freien Mesonen darstellt und in (2a) nicht mit hingeschrieben ist, ab. Bei Benutzung der üblichen linearen Theorien[6] folgt dann in erster Näherung ebenfalls nur aus dem $u_{\nu\mu}$-Term eine Spin-Bahnkopplung im Kern (§ 6).

[7] siehe auch J. Keilson, Physic. Rev. 82, 759 [1951].

[8] Auf die Tatsache, daß $\overline{D}_0$ im kugelsymmetrischen Falle nicht unbedingt verschwinden muß, wurde ich von Herrn Dr. Lüders und Herrn Dr. Zumino hingewiesen, denen ich auch für verschiedene Unterhaltungen herzlich danken möchte.

§ 3

Die erwähnte Kopplung von Spindichtetensor und Mesonenfeldgröße wird im allgemeinen nur in der vektoriellen und pseudovektoriellen Theorie angenommen, die beide Mesonen vom Spin 1 beschreiben. Wir werden später zeigen, daß man auch die Möglichkeit hat, bei Teilchen vom Spin 0 eine solche Kopplung in der Lagrange-Funktion anzunehmen, wollen aber zuerst die vektorielle Theorie betrachten.

Bezeichnen wir den Vektor des Mesonenfeldes jetzt mit φ_ν, so lautet die Lagrange-Funktion unter Fortlassung des auf die freien Nukleonen bezüglichen Teiles

$$L = -1/2\,(\varkappa^2 \varphi_\mu \varphi_\mu + \varphi_{\mu|\nu}\,\varphi_{\mu|\nu}) - \varphi_\mu\,(v_\mu + u_{\mu\nu|\nu}) \quad (8)$$

mit der Nebenbedingung $\varphi_{\mu\,|\,\mu} = 0$. Dabei bedeutet $\varkappa = \mu c/\hbar$ die reziproke Compton-Wellenlänge der Mesonen, bei v_μ und $u_{\mu\nu}$ seien die üblichen Kopplungsparameter g, f mit der Dimension einer Ladung beigefügt:

$$v_\mu = g\,\psi^*\,\gamma_4\,i\,\gamma_\mu\,\psi;$$

$$u_{\mu\nu} = \frac{f}{\varkappa}\,\psi^*\,\gamma_4\,\frac{i}{2}\,(\gamma_\nu\,\gamma_\mu - \gamma_\mu\,\gamma_\nu)\,\psi\,.$$

Aus den durch Variation von φ_μ folgenden Feldgleichungen

$$(\Box - \varkappa^2)\,\varphi_\mu = v_\mu + u_{\mu\nu|\nu}$$

läßt sich im stationären Falle ($\varphi_{\mu|4} = 0$) das aus vorgegebenem ψ folgende Feld leicht berechnen:

$$\varphi_\mu(\mathfrak{r}_1) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{e^{-\varkappa r}}{r}\,(v_\mu(\mathfrak{r}_2) + u_{\mu\nu|\nu}(\mathfrak{r}_2))\,d\mathfrak{r}_2\,, \quad (9)$$

wobei $r = |\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|$.

Sollte dieser Ausdruck für die Feldgröße B_μ in der Schrödinger-Gleichung (4) eingesetzt werden, so müßten ohne Berücksichtigung von Austauscheffekten v_μ und $u_{\mu\nu}$ jetzt einfach die Dichten *aller* Nukleonen des Kerns bedeuten. Da es aber quantenmechanisch nicht möglich ist, ein System von mehreren Partikeln durch eine dreidimensionale ψ-Funktion zu beschreiben, und da es Austauscheffekte gibt, müssen wir eine andere Methode zur Berechnung des effektiven Feldes B_μ, des Potentialtopfes, benutzen. Eine solche ergibt sich aus den Gleichungen von Hartree-Fock durch Überlagerung von Zwei-Partikel-Potentialen, wobei auch der Ladungs-Austausch-Charakter der Kernkräfte berücksichtigt werden kann.

Wir berechnen deshalb das Wechselwirkungspotential von zwei Nukleonen. Im stationären Falle hat man für die Energiedichte

$$H = -L, \tag{10}$$

was sich mit Hilfe der Feldgleichungen unter dem Raumintegral umformen läßt in

$$H = 1/2\, \varphi_\mu\, (v_\mu + u_{\mu\nu|\nu}). \tag{11}$$

Wir können dies — über den Raum integriert — als Energie eines durch v_μ und $u_{\mu\nu}$ beschriebenen Nukleons 1 (ψ_1) im Felde φ_μ betrachten. Wir nehmen nun für φ_μ das von einem anderen Nukleon 2 (ψ_2) erzeugte Feld und addieren später zu (11) den entsprechenden Ausdruck mit dem Felde des Nukleons 1 und den v_μ, $u_{\mu\nu}$ des Nukleons 2, der mit (11) identisch wird. Wir betrachten die Summe als Wechselwirkungsenergie H_{12} der Nukleonen und haben dabei die Wirkung des von jedem der beiden Nukleonen erzeugten Feldes auf sich selbst weggelassen, wodurch die klassisch nicht mögliche Berechnung eines von *zwei* Nukleonen erzeugten Feldes vermieden wird.

Wir setzen also in (11) für φ_μ den Ausdruck (9) mit ψ_2 ein und erhalten für die Wechselwirkungsenergie

$$H_{12} = -\frac{1}{4\pi} \int\int \frac{e^{-\varkappa r}}{r} \Big[v_\mu(\mathfrak{r}_1)\, v_\mu(\mathfrak{r}_2) + u_{\mu\nu|\nu}(\mathfrak{r}_1)\, u_{\mu\varrho|\varrho}(\mathfrak{r}_2) + v_\mu(\mathfrak{r}_1)\, u_{\mu\nu|\nu}(\mathfrak{r}_2) + u_{\mu\nu|\nu}(\mathfrak{r}_1)\, v_\mu(\mathfrak{r}_2) \Big] d\mathfrak{r}_1\, d\mathfrak{r}_2 \tag{12}$$

oder nach einfachen Umformungen

$$H_{12} = \int\int \psi_1^*(\mathfrak{r}_1)\, \psi_2^*(\mathfrak{r}_2)\, V_{12}\, \psi_1(\mathfrak{r}_1)\, \psi_2(\mathfrak{r}_2)\, d\mathfrak{r}_1\, d\mathfrak{r}_2$$

mit

$$\begin{aligned} V_{12} = {} & \frac{g^2}{4\pi} \{1 - \vec{\alpha}_1 \vec{\alpha}_2\}\, J \\ & + \frac{f^2}{4\pi\varkappa^2} \{\beta_1\beta_2 \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2\, \Delta + \beta_1\beta_2 (\vec{\sigma}_1 \operatorname{grad}_1)(\vec{\sigma}_2 \operatorname{grad}_2) + (\vec{\gamma}_1 \operatorname{grad}_1)(\vec{\gamma}_2 \operatorname{grad}_2)\}\, J \\ & + \frac{fg}{4\pi\varkappa} \{\vec{\gamma}_1 \operatorname{grad}_1 J + \vec{\gamma}_2 \operatorname{grad}_2 J + \vec{\alpha}_1 [\operatorname{grad}_2 J \times \beta_2 \vec{\sigma}_2] + \vec{\alpha}_2 [\operatorname{grad}_1 J \times \beta_1 \vec{\sigma}_1]\}, \end{aligned} \tag{13}$$

wobei $J = e^{-\varkappa r}/r$.

Die quantenmechanische Störungsrechnung ergibt bei Vernachlässigung des Rückstoßes der Mesonen (so wie in [6] gerechnet) den gleichen Ausdruck mit den bekannten jeweiligen Ladungs-Austauschoperatoren, zuzüglich eines Terms

$$\frac{g^2}{4\pi} \left\{ -\frac{1}{\varkappa^2} (\vec{\alpha}_1 \operatorname{grad}_1)(\vec{\alpha}_2 \operatorname{grad}_2)\, J \right\},$$

der im stationären Falle [div $(\psi^* \vec{\alpha} \psi) = 0$] durch partielle Integration aus (12) herausfallen würde. Mit diesem Term stimmt Gl. (13) überein mit Gl. (67 b) bei Kemmer[6] bis auf die fg-Glieder, die bei Kemmer anscheinend versehentlich herausgefallen sind. Diese Ableitung des Potentials (13) ist allerdings für kleine r ($r < \hbar/Mc$) wegen des Rückstoßes nicht mehr gültig, deshalb dürfen aus den für $r \to 0$ auftretenden Divergenzen keine Folgerungen gezogen werden. Nach neueren Feldtheorien ist außerdem zu erwarten, daß für $r \ll \varkappa^{-1}$ die Einwirkung von Mesonen höherer Masse wichtig wird und eine Glättung des Potentialverlaufes hervorruft. Sofern diese Glättung des Potentials durch lineare Feldgleichungen mit höheren Ableitungen und verschiedenen Massen bewirkt wird, bleibt die Umformung (10) und (11) gültig, und man erhält als Potential denselben Ausdruck (13), wobei lediglich für J an Stelle von $e^{-\varkappa r}/r$ eine Summe derartiger Funktionen zu schreiben ist [9, 10] z. B.

$$J = \frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{e^{-\varkappa_1 r}}{r}, \quad \varkappa_1 > \varkappa.$$

Setzt man in (13) für J eine derartige Funktion ein, so kann man bei hinreichend kleinem f und g

[9] A. E. S. Green, Physic. Rev. **75**, 1926 [1949].
[10] H. J. Bhabha, Physic. Rev. **77**, 665 [1949].

von (13) in der üblichen Weise zu einem näherungsweise gültigen Potentialausdruck mit Spin- zweikomponentigen Operatoren übergehen. Man ersetzt dabei die vierkomponentigen Zustände und Operatoren durch solche zweikomponentigen, daß sich näherungsweise der gleiche Erwartungswert ergibt, und zwar in erster Näherung unter der Voraussetzung, daß ψ in nullter Näherung lediglich der kräftefreien Dirac-Gleichung unterworfen ist. Dann hat man nach Becker[11], wenn F_i (r) ein ortsabhängiger Vektor ist, zu ersetzen:

$$\alpha_i F_i \to \frac{1}{2Mc}(\sigma_i F_i \sigma_k p_k + \sigma_i p_i \sigma_k F_k) = \frac{1}{2Mc}\left(2\vec{F}\mathfrak{p} + \frac{\hbar}{i}\operatorname{div}\vec{F} + \hbar\vec{\sigma}\operatorname{rot}\vec{F}\right), \tag{14}$$

$$\gamma_i F_i \to -\frac{i}{2Mc}(\sigma_i F_i \sigma_k p_k - \sigma_i p_i \sigma_k F_k) = \frac{1}{2Mc}\left(\hbar\operatorname{div}\vec{F} + 2\vec{\sigma}\cdot\vec{F}\times\mathfrak{p} - \frac{\hbar}{i}\vec{\sigma}\operatorname{rot}\vec{F}\right). \tag{15}$$

Benutzt man noch

$$(\vec{\sigma_1}\operatorname{grad}_1)(\sigma_2\operatorname{grad}_2)J = -\frac{1}{3}\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2\triangle J - \frac{1}{3}S_{12}\,r\left(\frac{J'}{r}\right)',$$

so erhält man in der ersten Näherung

$$V_{12} = \frac{g^2}{4\pi}J + \frac{fg}{4\pi\varkappa^2}\frac{\mu}{M}\Delta J + \frac{f^2}{4\pi\varkappa^2}\left(1+\frac{g}{f}\frac{\mu}{M}\right)\left\{\frac{2}{3}\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2\Delta J - \frac{1}{3}S_{12}\,r\left(\frac{J'}{r}\right)'\right\} \tag{16}$$
$$+ \frac{fg}{4\pi\varkappa}(\vec{\sigma}_1+\vec{\sigma}_2)\left\{\left[\operatorname{grad}_1 J\times\frac{\mathfrak{p}_1}{Mc}\right] + \left[\operatorname{grad}_2 J\times\frac{\mathfrak{p}_2}{Mc}\right]\right\}.$$

§ 4

Mit einem solchen Zwei-Nukleon-Potential (16) als Beispiel soll nun für einen schweren Kern das effektive auf ein Nukleon wirkende Potential V_{eff} mit Hilfe der Hartree-Fockschen Gleichungen berechnet werden. Die Hartree-Fockschen Gleichungen erhält man bekanntlich[12] in folgender Weise: Man nimmt für die Eigenfunktion $\Psi(q_1 q_2 \ldots q_N)$ des Kerns die folgende Schrödinger-Gleichung an

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_i\right)\Psi + \left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{k\neq i} V_{ik}\right)\Psi = E\Psi$$

und führt mit dem Ansatz

$$\Psi = \operatorname{Det}\,||\,\psi_i(q_j)\,||$$

das Ritzsche Verfahren durch. Dann erhält man für die $\psi_p(q_1)$ das folgende Gleichungssystem

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta\psi_p + \sum_m\{(\cdot m\,|\,V_{12}\,|\,\cdot m)\psi_p - (\cdot m\,|\,V_{12}\,|\,\cdot p)\psi_m\}$$
$$= \sum_m\{(m\,|\,-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta\,|\,p) + \sum_l\big((lm\,|\,V_{12}\,|\,lp) - (lm\,|\,V_{12}\,|\,pl)\big)\}\psi_m. \tag{17}$$

Dabei steht q_i in Ψ für Orts-, Spin- und Ladungsvariable des i-ten Teilchens und es bedeutet

$$(\cdot m\,|\,V_{12}\,|\,\cdot p) = \int \psi_m^*(q_2)\,V_{12}\,\psi_p(q_2)\,\mathrm{d}q_2$$

usw. Fordert man ferner noch, daß die in (17) rechts stehende Matrix diagonal ist, verlangt man also für die $\psi_p(q_1)$ die Gleichungen

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta\psi_p + \sum_m\{(\cdot m\,|\,V_{12}\,|\,\cdot m)\psi_p - (\cdot m\,|\,V_{12}\,|\,\cdot p)\psi_m\} = E_p\psi_p, \tag{18}$$

[11] R. Becker, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-naturwiss. Kl. **1949**, 20.

[12] Z. B. J. E. Lennard-Jones, Proc. Cambridge Philos. Soc. **27**, 469 [1931].

Univ.-Bibliothek Regensburg

so ist (17) sicher erfüllt und man hat diejenigen $\psi_p(q)$ ausgewählt, die der Bahnvorstellung entsprechen. Die Eigenwerte E_p sind mit der Bindungsenergie E durch die Bedingung verknüpft

$$\sum E_p = E + 1/2 \sum_{l,m} \{(lm\,|V_{12}\,|\,lm) - (lm\,|\,V_{12}|\,ml)\}. \quad (19)$$

Wir wollen nun die in (18) stehende Summe als effektives auf ψ_p wirkendes Potential deuten. Das ist bei dem ersten Summanden ohne weiteres möglich, der zweite muß so umgeformt werden, daß er gleichfalls als ein Operator angewandt auf ψ_p erscheint. Dies ist für Ladungs- und Spin-Teil durch direktes Ausrechnen möglich [Gl. (24) ff.], und kann beim Ortsteil durch Erweitern mit der Dichte des Zustandes p erreicht werden. Wir nehmen hierzu einen Kern mit der gleichen, jeweils geraden Anzahl von Neutronen und Protonen an und berechnen das auf ein weiteres zusätzliches Nukleon wirkende Potential, wobei wir über $m \neq p$ summieren. Es sei also

$$\begin{aligned} \psi_1(q) &= \Phi_1(\mathfrak{r})\, u_+\, w_+ ; \\ \psi_2(q) &= \Phi_1(\mathfrak{r})\, u_+\, w_- ; \\ \psi_3(q) &= \Phi_1(\mathfrak{r})\, u_-\, w_+ , \end{aligned}$$

usw., wobei u_+, u_- die beiden Spin-Funktionen und w_+, w_- die analog definierten Ladungsfunktionen sind. Wir setzen

$$\begin{aligned} \tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) &= 4 \sum_i \Phi_i^*(\mathfrak{r}_1)\, \Phi_i(\mathfrak{r}_2) , \\ \varrho(\mathfrak{r}_1) &= \tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_1) . \end{aligned} \quad (20)$$

Der Zustand des zusätzlichen Nukleons sei

$$\psi_p = \Phi_p\, u_p\, w_p$$

und wir setzen

$$\begin{aligned} \tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) &= \Phi_p^*(\mathfrak{r}_1)\, \Phi_p(\mathfrak{r}_2) , \\ \varrho_p(\mathfrak{r}_1) &= \tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_1) . \end{aligned} \quad (21)$$

Für das Potential V_{12} machen wir den Ansatz

$$V_{12} = V' + (\vec{\tau}_1 \vec{\tau}_2)\, V , \quad (22)$$

wobei wir nach (16) setzen:

$$\begin{aligned} V' &= V_1' + V_2' \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \\ &\quad + b' (\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2)\, [\mathrm{grad}_1 V_3' \times (\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2)] , \\ V &= V_1 + V_2 \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 \\ &\quad + b (\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2)\, [\mathrm{grad}_1 V_3 \times (\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2)] . \end{aligned} \quad (23)$$

Dabei sind V_i' bzw. V_i Funktionen von $|\,\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2\,|$; b' bzw. b sind Konstante.

Das Tensorpotential ist hierbei fortgelassen, da es bei unseren Annahmen doch herausfallen würde. Nun erkennt man aus den Beziehungen

$$\begin{aligned} (\cdot\, w_+(2)\,|\,\vec{\tau}_1 \vec{\tau}_2\,|\,\cdot\, w_+(2))\; w_+(1) &= w_+(1) , \\ (\cdot\, w_-(2)\,|\,\vec{\tau}_1 \vec{\tau}_2\,|\,\cdot\, w_+(2))\; w_-(1) &= 2\, w_+(1) , \end{aligned} \quad (24)$$

daß (man denke $w_p = w_+$):

$$\begin{aligned} \sum (\cdot\, m\,|\,\tau_1 \tau_2 V\,|\,\cdot\, p)\, \psi_m \\ = 3 \sum_{m'} (\cdot\, m'\,|\,V\,|\,\cdot\, p)\; \Phi_{m'}\, u_{m'}\, w_p \end{aligned}$$

ist, wobei die Striche rechts andeuten sollen, daß nur noch über die verschiedenen Orts- und Spinzustände zu summieren ist. Entsprechend lassen sich die $\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2$-Terme auswerten. Weiter gilt, wenn $\vec{A}$ ein spinunabhängiger Vektor ist

$$\begin{aligned} (\cdot\, u_+(2)\,|\,\vec{\sigma}_2 \vec{A}\,|\,\cdot\, u_+(2))\; u_+(1) &= A_z\, u_+(1) , \\ (\cdot\, u_-(2)\,|\,\vec{\sigma}_2 \vec{A}\,|\,\cdot\, u_+(2))\; u_-(1) &= (A_x + i A_y)\, u_-(1) . \end{aligned} \quad (25)$$

Die rechten Seiten geben addiert

$$\vec{\sigma}_1 \vec{A}\, u_+(1) ;$$

Mithin hat man

$$\begin{aligned} \sum_{m'} (\cdot\, m'\,|\,(\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2)\, \mathrm{grad}_1 J \times (\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2)\,|\,\cdot\, p)\, \Phi_{m'}\, u_{m'} \\ = 2 \sum_{m''} \int \Phi_{m''}^*(\mathfrak{r}_2)\, \mathrm{grad}_1 J \times \frac{\hbar}{i} (\mathrm{grad}_1 - \mathrm{grad}_2)\, \Phi_p(\mathfrak{r}_2)\, \mathrm{d}\mathfrak{r}_2\, \Phi_{m''}(\mathfrak{r}_1)\, \vec{\sigma}_1\, u_p(1), \end{aligned} \quad (26)$$

wobei m'' bedeutet, daß nur noch über die verschiedenen Ortszustände zu summieren ist. Das letzte Integral läßt sich durch partielle Integration umformen in

$$2 \int \Phi_p(\mathfrak{r}_2)\, \mathrm{grad}_1 J \times \frac{\hbar}{i} (\mathrm{grad}_1 + \mathrm{grad}_2)\, \frac{1}{4}\, \tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\, \mathrm{d}\mathfrak{r}_2\, \vec{\sigma}_1\, u_p(1). \quad (27)$$

Auf diese Weise erhält man für das effektive Potential von seiten des neutralen Potentials V':

$$V'_{\text{eff}} = U' + U'_{\text{Sp. B.}}$$

mit

$$U'(\mathfrak{r}_1) = \int \varrho(\mathfrak{r}_2)\, V'_1\, \mathrm{d}\mathfrak{r}_2 - \frac{\frac{1}{4}\int \tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\,(V'_1 + 3V'_2)\,\tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2)}{\varrho_p(\mathfrak{r}_1)}, \tag{28}$$

$$U'_{\text{Sp. B.}}(\mathfrak{r}_1) = b'\,\mathrm{grad}_1 \int \varrho(\mathfrak{r}_2)\, V'_3\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2 \times \mathfrak{p}_1 \cdot \vec{\sigma}_1 + \Sigma i\hbar\, b'\, V_3\,\mathrm{grad}_2 \Phi_j^*(\mathfrak{r}_2) \times \mathrm{grad}_2 \Phi_j(\mathfrak{r}_2)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2 \cdot \vec{\sigma}_1$$
$$- \frac{1}{2}\,\frac{\int \tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\, b'\,\mathrm{grad}_1 V_3 \times \frac{\hbar}{i}(\mathrm{grad}_1 + \mathrm{grad}_2)\,\tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2}{\varrho_p(\mathfrak{r}_1)} \cdot \vec{\sigma}_1. \tag{29}$$

Das symmetrische Potential $\vec{\tau}_1 \vec{\tau}_2 V$ ergibt:

$$V_{\text{eff}} = U + U_{\text{Sp. B.}}$$

mit

$$U(\mathfrak{r}_1) = -\frac{3}{4}\,\frac{\int \tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\,(V_1 + 3V_2)\,\tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2}{\varrho_p(\mathfrak{r}_1)}, \tag{30}$$

$$U_{\text{Sp. B.}}(\mathfrak{r}_1) = -\frac{3}{2}\,\frac{\int \tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\, b\,\mathrm{grad}_1 V_3 \times \frac{\hbar}{i}(\mathrm{grad}_1 + \mathrm{grad}_2)\,\tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2}{\varrho_p(\mathfrak{r}_1)} \cdot \sigma_1. \tag{31}$$

Den Faktor $\psi_P^*(\mathfrak{r}_1)$ von $\varrho_p(\mathfrak{r}_1)$ kann man bei den Brüchen auch herauskürzen. Im Fall des der geladenen Theorie entsprechenden Zwei-Teilchen-Potentials $(\tau_{x1}\tau_{x2} + \tau_{y1}\tau_{y2})\,V$ erhielte man in (30) und (31) statt 3 den Faktor 2.

Wie zu erwarten, erhält man in der neutralen Theorie Glieder, die unmittelbar der klassischen Betrachtung entsprechen [die ersten Summanden von (28) und (29)]. Der zweite Summand in (29) rührt von dem $\mathfrak{p}_2$-Teil des Spin-Bahn-Terms im Potential V_{12} her und verschwindet, wenn die Gradienten von Φ und Φ^* parallel sind, also z. B. für ebene Wellen oder reelles Φ. Die Ausdrücke mit den gemischten Dichten stammen von dem Austauschterm in (18). Daß auch diese Austauschteile in (29) und (30) vom Typus des Spin-Bahn-Gliedes in Gl. (1) sind, ist für abgeschlossene Schalen aus Invarianzgründen zu erwarten und soll nun näherungsweise allgemein gezeigt werden.

Man sieht zunächst, daß bei schweren Kernen der Integrand von (31) bzw. der entsprechende in (29) für innere Punkte $\mathfrak{r}_1$, $\mathfrak{r}_2$ verschwindet, denn dort läßt sich $\tilde{\varrho}$ als Summe ebener Wellen $e^{ik(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)}$ schreiben (Thomas-Fermi). Wegen des steilen Abfalles von $\mathrm{grad}_1 V_3$ erhält man also nur dann einen Beitrag, wenn sowohl $\mathfrak{r}_1$ als auch $\mathfrak{r}_2$ im Bereich des Dichteabfalles des Kerns liegen, den wir uns als schmale Kugelschale vorstellen. Wir denken uns nun einen Punkt $\mathfrak{r}_1$, auf der Kugelschale festgehalten und nehmen weiter an, daß wir wegen des steilen Abfalles von grad V_3 für die Punkte $\mathfrak{r}_2$, die zum Integral wesentlich beitragen, $\Phi_p(\mathfrak{r}_2)$ durch eine ebene Welle $N \cdot e^{ik\mathfrak{r}_2}$ approximieren können. Bringen wir nun den auf $\tilde{\varrho}$ wirkenden grad_2 durch partielle Integration nach $\tilde{\varrho}_p$, schreiben in dem anderen Summanden $-\mathrm{grad}_2 V_3$ statt $\mathrm{grad}_1 V_3$ und wälzen wieder den grad_2 auf $\tilde{\varrho}_p$, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} &-b\int \tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,\mathrm{grad}_1 V_3 \times \hbar/i\,(\mathrm{grad}_1 + \mathrm{grad}_2) \\ &\qquad\qquad \tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\,\mathrm{d}r_2 \\ &= +b\int \tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\,\mathrm{grad}_1 V_3 \times \hbar k\,\tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2 \\ &\quad - b\int V_3\,\hbar k\,\tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) \times \mathrm{grad}_1\,\tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2 \\ &\quad = b\,\mathrm{grad}_1 \int \tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\, V_3\,\tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2 \times \hbar k. \end{aligned} \tag{32}$$

Wir erhalten also [$\Phi_p(\mathfrak{r}_1)$ über den Kerndichteabfall wieder als ebene Welle betrachtet]:

$$U_{\text{Sp.B.}}\,\psi_p = \frac{3}{2}\,b\,\mathrm{grad}_1 \frac{\int \tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\, V_3\,\tilde{\varrho}_p(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2}{\varrho_p(\mathfrak{r}_1)} \times \mathfrak{p}_1 \cdot \vec{\sigma}_1\,\psi_p. \tag{33}$$

Wenn die V_i bis auf Faktoren alle gleich sind, erhalten wir also allgemein für das Nukleon eine Schrödinger-Gleichung vom Typ (1). Legt man z. B. die symmetrische Theorie mit dem Potential (16) und $\Delta J = \varkappa^2 J$ zugrunde, so erhält man für die Konstante B der Gl. (1):

$$B = \frac{2}{Mc\varkappa} \frac{fg}{g^2 + 2f^2 + 3gf\,\mu/M}, \tag{34}$$

also eine von g/f abhängende Größe mit einem Maximum für $g = \sqrt{2}\,f$. Es ist (vgl. S. 44) $B \approx 4\,\hbar/M^2c^2$, wenn $\mu/M = 0{,}15$ angenommen wird. Bei einer Glättung der Potentialfunktion J (§ 3) wird jedoch ΔJ für kleine r sein Vorzeichen wechseln, was auf eine geringere Tiefe des Topfes U hinausläuft. (Die Änderung von J ist von geringerer Ordnung). Man kann dann den in (33) unter dem Gradienten stehenden Ausdruck nicht ohne weiteres exakt bis auf einen Faktor gleich U setzen. Näherungsweise ist dies jedoch möglich und bewirkt dann eine Vergrößerung von B. Genauer hat man die Anteile mit J und ΔJ zu trennen und erhält dann in ersichtlicher Weise eine Gleichung der Form (2) mit

$$B_1 = \frac{2}{Mc\varkappa} \frac{f}{g}.$$

Wir weisen noch darauf hin, daß bei der neutralen Theorie oder einer Kombination von neutraler und geladener sich die Terme U gegenseitig teilweise kompensieren, während sich die Spin-Bahn-Terme alle gleichsinnig addieren [Gl. (28) bis (31), (33)].

Ein Versuch, die Parameter des Potentials [möglicherweise bei Addition eines anderen neutralen Potentials für die neutralen (Spin 0) Mesonen] genauer zu bestimmen, soll hier nicht unternommen werden. Es ist aber zu betonen, daß man zweifellos die richtige Größenordnung von B bei vernünftigen Annahmen erhalten kann, auch dann, wenn die neutralen Mesonen zur Spin-Bahnkopplung nicht beitragen sollten (vgl. § 6).

§ 5

Wir wollen nun die Bedeutung des eben gewonnenen Potentialtopfes U im Thomas-Fermi-Modell untersuchen. In diesem Modell beschreibt man die Nukleonen durch ebene Wellen im Volumen L^3 und erhält für die Dichte ϱ aus (20) in bekannter Weise:

$$\varrho = 4\,\frac{4\pi}{3}\,\frac{p_m^3}{\hbar^3} = \frac{2}{3\pi^2}\,k_m^3, \tag{35}$$

wobei $p_m = \hbar\,k_m$ der maximale von einem Nukleon angenommene Impuls ist. Für die gemischte Dichte hat man

$$\tilde{\varrho}\,(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) = 4 \int \frac{L^3}{h^3}\,\mathrm{d}\mathfrak{p}\,\frac{1}{L^3}\,e^{\,i\frac{\mathfrak{p}}{\hbar}(\mathfrak{r}_2-\mathfrak{r}_1)}. \tag{36}$$

Den Zustand ψ_p denken wir im Impulsraum gerade oberhalb des Maximalimpulses gelegen, mitteln jedoch über die verschiedenen Richtungen, um keine auszuzeichnen. Wir mitteln also $e^{i\,\mathfrak{p}(\mathfrak{r}_2-\mathfrak{r}_1)/\hbar}$ über eine Kugelschale vom Radius p_m bis $p_m + \mathrm{d}\,p_m$ und erhalten nach (36)

$$\tilde{\varrho}_p\,(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2) = \frac{1}{4}\,\frac{\mathrm{d}\tilde{\varrho}}{\mathrm{d}p_m}\,\mathrm{d}\,p_m \left(\frac{L^3}{h^3}\,4\pi p_m^2\,\mathrm{d}\,p_m\right)^{-1} \tag{37}$$

oder — ϱ als durch Gl. (35) definiert betrachtet —

$$\tilde{\varrho}_p = \frac{1}{L^3}\,\frac{\mathrm{d}\tilde{\varrho}}{\mathrm{d}\varrho}. \tag{38}$$

Nun hat man für die potentielle Energie eines Kernes mit je vierfach besetzten Ortszuständen bei Zugrundelegung des Potentials (22):

$$E_{\mathrm{pot}} = \frac{1}{2}\int \varrho\,(\mathfrak{r}_1)\,V_1'\,\varrho\,(\mathfrak{r}_2)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_1 - \frac{1}{8}\int \tilde{\varrho}\,(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,(V_1' + 3\,V_2')\,\tilde{\varrho}(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2\mathrm{d}\mathfrak{r}_1 \tag{39}$$
$$- \frac{3}{8}\int \tilde{\varrho}\,(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,(V_1 + 3\,V_2)\,\tilde{\varrho}\,(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1)\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_2\,\mathrm{d}\mathfrak{r}_1.$$

Im Thomas-Fermi-Modell sieht man von Randeffekten ab, d. h. man stellt sich den Kern unendlich ausgedehnt in dem Sinne vor, daß in (39) für jeden Punkt $\mathfrak{r}_1$ über $\mathfrak{r}_2$ soweit zu integrieren ist, daß die Potentialfunktionen V_i vollständig abgeklungen sind. Wir erhalten also die Dichte der potentiellen Energie $\varepsilon_{\mathrm{pot}}$, indem wir in (39) die Integration über $\mathfrak{r}_1$ einfach fortlassen. Dann zeigt der Vergleich mit den Ausdrücken für U (28) und (30), daß wegen (38) gilt

$$U = \frac{\mathrm{d}\,\varepsilon_{\mathrm{pot}}}{\mathrm{d}\varrho}. \tag{40}$$

Ferner ist die Bindungsenergie des ganzen Kerns im Thomas-Fermi-Modell

$$E = \varepsilon_{\mathrm{pot}}\,L^3 + \varepsilon_{\mathrm{kin}}\,L^3, \tag{41}$$

wobei

$$\varepsilon_{\mathrm{kin}} = \frac{\hbar^2}{\pi^2\,5\,M}\left(\frac{3\pi^2}{2}\,\varrho\right)^{5/3} \tag{42}$$

die Dichte der kinetischen Energie ist. Nun muß

die Energie E, in (41) als Funktion von ϱ betrachtet, ein Extremum sein. Dabei muß aber

$$\varrho L^3 = A = \text{Teilchenzahl}$$

erfüllt sein, so daß L^3 in (41) als Funktion von ϱ betrachtet werden muß. Wir erhalten also aus (41) durch Differenzieren und gleich Null Setzen:

$$0 = -\frac{1}{\varrho^2}\varepsilon_{\text{pot}} + \frac{1}{\varrho}\frac{\mathrm{d}\,\varepsilon_{\text{pot}}}{\mathrm{d}\varrho} + \frac{\hbar^2}{\pi^2\,5\,M}\left(\frac{3\,\pi^2}{2}\right)^{5/3}\frac{2}{3}\,\varrho^{-1/3}$$

oder mit (40) und (42)

$$U = \frac{1}{\varrho}\left(\varepsilon_{\text{pot}} - \frac{2}{3}\,\varepsilon_{\text{kin}}\right) \tag{43}$$

oder auch mit (41)

$$|\,U\,| = \frac{|E|}{A} + \frac{p_m^2}{2\,M}\,. \tag{44}$$

Der Potentialtopf für den Zustand mit maximalem Impuls ist also gerade so tief, daß über der entsprechenden kinetischen Energie noch die Bindungsenergie des Teilchens Platz hat, wie es der Anschauung entspricht.

Betrachtet man die letzte Gleichung als selbstverständlich, so kann man aus ihr natürlich rückwärts auf (40) und mit (38) als Definition für $\tilde{\varrho}_p$ auf die Gl. (28) und (30) schließen. Jedoch gelten dann alle Ausdrücke nur für die Tiefe von U, ohne eine Aussage über seine Ortsabhängigkeit zu enthalten.

§ 6

In der gewöhnlich für Mesonen vom Spin 0 angenommenen skalaren oder pseudoskalaren Theorie ergeben sich in der Näherung des § 3 keine den Impuls enthaltende Terme im Potential V_{12}. Man kann dies aus folgender Betrachtung erkennen:

Den in (3) stehenden antidiagonalen Dirac-Operatoren entsprechen in zweikomponentiger Darstellung die Zuordnungen (14), (15) und[11]:

$$\gamma_5 F(\mathfrak{r}) \to \frac{1}{2\,M\,c}\,(F\,\sigma_k\,p_k + \sigma_k\,p_k\,F) = \frac{1}{2\,M\,c}\,(2\,\vec{F\sigma}\,\mathfrak{p} + \frac{\hbar}{i}\,\vec{\sigma}\,\mathrm{grad}\,F)\,, \tag{45}$$

$$i\beta\gamma_5\,F(\mathfrak{r}) \to \frac{i}{2\,M\,c}\,(F\,\sigma_k\,p_k - \sigma_k\,p_k\,F) = -\frac{\hbar}{2\,M\,c}\,\vec{\sigma}\,\mathrm{grad}\,F\,. \tag{46}$$

Im Potential können alle diese Ausdrücke in der Näherung $1/Mc$ nur dann einen Beitrag geben, wenn sie mit diagonalen Dirac-Operatoren multipliziert auftreten. Nun folgt das Potential aus der Energie $\overline{H}$, für die im stationären Fall gilt

$$\overline{H} = \int H\,\mathrm{d}\mathfrak{r} = -\int L\,\mathrm{d}\mathfrak{r} = -1/2\int L_w\,\mathrm{d}\mathfrak{r}\,,$$

wobei in L_w die Mesonenfeldgrößen eliminiert zu denken sind.

Enthält nun im skalaren Falle L_w nur w und v_μ, so käme nur $w_{|\mu}\,v_\mu$ in Betracht, das wegen der Materieerhaltung im stationären Falle unter dem Raumintegral verschwindet.

Enthält im pseudoskalaren Falle L_w nur $\bar{\imath}_\nu$ und $\bar{s}$, so käme nur der Teil $\bar{s}_{|k}\,\bar{\imath}_k$ von $\bar{s}_{|\nu}\,\bar{\imath}_\nu$ in Betracht, der den Impuls nicht enthält.

Wir wollen aber jetzt noch zeigen, daß man auch im skalaren Falle eine Kopplung mit dem Tensor $u_{\nu\mu}$ der Nukleonen einführen kann, aus der sich eine Spin-Bahnwechselwirkung wie in der vektoriellen Theorie ergibt. Auch im pseudoskalaren Falle ist eine Kopplung mit dem $u_{\nu\mu}$-Tensor möglich, aus der jedoch, wie sich zeigen wird, in erster Näherung keine Spin-Bahnkopplung im Kern entsteht. In der skalaren Theorie lauten die Gleichungen des Mesonenfeldes im Vakuum[6]:

$$\begin{aligned}\varphi_{|\alpha} &= \varkappa^2\chi_\alpha\,,\\ \chi_{\alpha|\alpha} &= \varphi\,.\end{aligned} \tag{47}$$

Sie folgen aus der Lagrange-Funktion

$$L = 1/2\,(\varphi\varphi + \varkappa^2\chi_\alpha\,\chi_\alpha)\,,$$

wobei nach Belieben *eine* der Gleichungen als Definition für χ_α bzw. φ zu betrachten und in L eingesetzt zu denken ist[6]. Beide Möglichkeiten sind im Vakuum äquivalent, nicht aber bei der Einführung von Kopplungen. Denn man kann den Vaktor χ_α nach einfachem Differenzieren mit dem antimetrischen Tensor $u_{\nu\mu}$ kombinieren, nicht aber den Skalar φ. Wir setzen also als Lagrange-Funktion mit den Kopplungen an:

$$L = 1/2\,(\chi_{\alpha|\alpha}\,\chi_{\varrho|\varrho} + \varkappa^2\,\chi_\alpha\,\chi_\alpha) + \chi_\alpha\,(w_{|\alpha} + v_\alpha + u_{\alpha\mu|\mu})\,. \tag{48}$$

Mit diesem Vorzeichen ist die Energie im Vakuum positiv definit. Variation nach χ_α ergibt die Feldgleichungen

$$\chi_{\varrho|\varrho|\alpha} - \varkappa^2\,\chi_\alpha = w_{|\alpha} + v_\alpha + u_{\alpha\mu|\mu}\,. \tag{49}$$

Um dies auf die übliche Form zu bringen, bilden wir durch Differenzieren

$$\chi_{\varrho|\alpha} - \chi_{\alpha|\varrho} = 1/\varkappa^2 \,(v_{\alpha|\varrho} - v_{\varrho|\alpha} + u_{\alpha\mu|\mu|\varrho} - u_{\varrho\mu|\mu|\alpha}). \quad (50)$$

Differenzieren wir die letzte Gleichung nach x_ϱ, so erhalten wir durch Subtraktion von (49)

$$(\Box - \varkappa^2)\,\chi_\alpha = -\frac{1}{\varkappa^2}(\Box - \varkappa^2)\,(v_\alpha + u_{\alpha\mu|\mu}) + w_{\ \alpha} \quad (51)$$

im stationären Falle mit der Lösung

$$\chi_\alpha(\mathfrak{r}_1) = -\frac{1}{\varkappa^2}\,(v_\alpha(\mathfrak{r}_1) + u_{\alpha\mu|\mu}(\mathfrak{r}_1)) - \frac{1}{4\pi}\int \frac{e^{-\varkappa r}}{r}\, w_{|\alpha}(\mathfrak{r}_2)\, d\mathfrak{r}_2\,. \quad (52)$$

Man sieht, daß die Kopplung mit v_α und $u_{\alpha\mu}$ einer Nahewirkung entspricht, indem sie zur Felderzeugung nur am Orte des Materialfeldes beiträgt. Freilich genügen die hier durchgeführten Betrachtungen nicht, um zu entscheiden, ob dieses Glied vielleicht in einer feldtheoretisch konsequenten Fassung der Theorie als ein Beitrag zur Selbstenergie wegfallen würde. Wie in § 3 erhalten wir im stationären Falle ($\chi_{\varrho|4} = 0$) für die Energie

$$\overline{H} = -\int L\, d\mathfrak{r} = -1/2 \int \chi_\alpha\,(w_{|\alpha} + v_\alpha + u_{\alpha\mu|\mu})\, d\mathfrak{r}_1. \quad (53)$$

Berechnen wir nun wieder wie in § 3 die Wechselwirkungsenergie von zwei Nukleonen mit Hilfe von (52), so erhalten wir, wenn $w_{|4} = 0$ gesetzt wird:

$$\overline{H}_{12} = \frac{1}{\varkappa^2}\int (v_\alpha^{(1)}\, v_\alpha^{(2)} + u^{(1)}_{\alpha\mu|\mu}\, u^{(2)}_{\alpha\varrho|\varrho} + v_\alpha^{(1)}\, u^{(2)}_{\alpha\mu|\mu} + u^{(1)}_{\alpha\mu|\mu}\, v_\alpha^{(2)})\, d\mathfrak{r}_1 + \frac{1}{4\pi}\int\int \frac{e^{-\varkappa r}}{r}\, w^{(1)}_{|\alpha}(\mathfrak{r}_1)\, w^{(2)}_{|\alpha}(\mathfrak{r}_2)\, d\mathfrak{r}_1\, d\mathfrak{r}_2\,, \quad (54)$$

wobei die eingeklammerten Indizes sich auf die beiden Nukleonen beziehen. Den ersten Summanden können wir auch in der Form schreiben

$$\frac{1}{\varkappa^2}\int\int \left(v_\alpha(\mathfrak{r}_1)\, v_\alpha(\mathfrak{r}_2) + u_{\alpha\mu|\mu}(\mathfrak{r}_1)\, u_{\alpha\varrho|\varrho}(\mathfrak{r}_2) + v_\alpha(\mathfrak{r}_1)\, u_{\alpha\mu|\mu}(\mathfrak{r}_2) + u_{\alpha\mu|\mu}(\mathfrak{r}_1)\, v_\alpha(\mathfrak{r}_2)\right) \cdot \delta(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)\, d\mathfrak{r}_1\, d\mathfrak{r}_2\,, \quad (54\,a)$$

wobei die Teilchennummer jetzt mit durch den $\mathfrak{r}$-Index bezeichnet ist.

Wir wollen nun annehmen, daß in einer Theorie, die keine Divergenzen mehr enthält, hier an Stelle der δ-Funktion eine reguläre Funktion von kurzer Reichweite stehen würde, die wir mit

$$\frac{\varkappa^2}{4\pi} J_A\,(|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|)$$

bezeichnen. (J_A hat dann die Dimension einer reziproken Länge wie J). Auch wenn diese Annahme sich als unhaltbar erweisen sollte, wird man vermutlich aus den folgenden Betrachtungen einen Hinweis auf den Charakter des resultierenden Potentials erhalten.

Vergleich mit Gl. (12) § 3 zeigt, daß man dann aus dem J_A-Term das Potential der Vektortheorie mit umgekehrtem Vorzeichen erhält (mit J_A an Stelle von J).

Wir erhalten also

$$V_{12} = -V_{12}^{\text{Vektor}}(J_A) - \frac{g_1^2}{4\pi\varkappa^2}\,\Delta\,\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\,, \quad (55)$$

wobei wir bei w den Kopplungsparameter $g_1/\varkappa$ beigefügt haben.

Nach Pauli[13] kann man den Vakuumteil der Lagrange-Funktion auch in der Form

$$L = -\varkappa^2\,(\varphi_{|\alpha}\,\varphi - 1/2\,\chi_\alpha\chi_\alpha + 1/2\,\varkappa^2\,\varphi\varphi)$$

schreiben, wobei nun φ und χ_α unabhängig zu variieren sind. Man kann dann φ direkt mit w kombinieren und erhält in (55) den letzten Term sogleich ohne Δ-Operator.

Für die pseudoskalare Theorie läßt sich eine entsprechende Rechnung durchführen, indem man aus $u_{\nu\mu}$ einen Pseudovektor bildet. Dabei zeigt sich jedoch, daß man in der hier immer betrachteten Näherung für das Nukleon im Kern nicht allgemein eine Spin-Bahnkopplung erhält. Wenn nämlich die felderzeugenden Nukleonen bezüglich ihrer Spins paarweise abgesättigt sind, wie im Beispiel des § 4, heben sich die Spin-Impulsterme des Potentials gerade heraus. Wir wollen den entsprechenden Teil der Rechnung kurz andeuten. Wir bilden aus $u_{\nu\mu}$ einen Pseudovektor, indem wir definieren

[13] W. Pauli, Rev. mod. Physics **13**, 203 [1941].

$$u_{\lambda\mu|\nu} + u_{\mu\nu|\lambda} + u_{\nu\lambda|\mu} = \tilde{u}_{\lambda\mu\nu}$$

und

$\bar{u}_4 = i\,\tilde{u}_{xyz}$; $\bar{u}_z = 1/i\,\tilde{u}^{4xy}$, und zykl. in xyz.

Dann ist

$$\bar{u}_k = \mathrm{rot}_k\,(\psi^*\,\vec{\gamma}\,\psi) + 1/i\,(\psi^*\beta\,\sigma_k\,\psi)_{|4}\,.$$

$$\bar{u}_4 = i\,\mathrm{div}\,(\psi^*\,\beta\,\vec{\sigma}\,\psi)\,.$$

Die Spin-Impuls-Terme des Potentials V_{12} ergeben sich dann [vgl. (54a)] aus

$$\bar{t}^{(1)}_\alpha\,\bar{u}^{(2)}_\alpha + \bar{u}^{(1)}_\alpha\,\bar{t}^{(2)}_\alpha\,.$$

Man erhält

$$\frac{1}{2Mc}\,[(\vec{\sigma}_2\,\mathrm{grad}_2\,J_A)\,(\vec{\sigma}_1\,(\mathfrak{p}_1-\mathfrak{p}_2))$$
$$+\,(\vec{\sigma}_1\,(\mathfrak{p}_1-\mathfrak{p}_2))\,(\vec{\sigma}_2\,\mathrm{grad}_2\,J_A)$$
$$+\,(\vec{\sigma}_1\,\mathrm{grad}_1\,J_A)\,(\vec{\sigma}_2\,(\mathfrak{p}_2-\mathfrak{p}_1))$$
$$+\,(\vec{\sigma}_2\,(\mathfrak{p}_2-\mathfrak{p}_1))\,(\vec{\sigma}_1\,\mathrm{grad}_1\,J_A)$$
$$+\,\vec{\sigma}_1\,\vec{\sigma}_2\,\{(\mathrm{grad}_1\,J_A\cdot(\mathfrak{p}_1-\mathfrak{p}_2))$$
$$+\,((\mathfrak{p}_1-\mathfrak{p}_2)\cdot\mathrm{grad}_1\,J_A)\}\,].$$

Der letzte Summand dieses Ausdruckes gibt in dem Beispiel des § 4 für das effektive Potential ersichtlich einen Term ohne $\vec{\sigma}$-Operator [vgl. § 4, (24)]. Ferner liefert ein Zwei-Nukleon-Potential der Form

$$V_{12} = (\vec{\sigma}_1\,\vec{A})\,(\vec{\sigma}_2\,\vec{B}) + (\vec{\sigma}_2\,\vec{A})\,(\vec{\sigma}_1\,\vec{B})$$
$$= \sigma_{1i}\,\{A_i\,\sigma_{2k}\,B_k + \sigma_{2k}\,A_k\,B_i\}\,,$$

worin A und B beliebige orts- oder impulsabhängige Vektoren sind, nach (25) für das effektive Potential den Beitrag

$$\sigma_{1i}\;\sigma_{1k}\,\{A_i\,B_k + A_k\,B_i\} = 2\,\vec{A}\,\vec{B}\,,$$

also ebenfalls einen Term ohne Spin-Operator.

Herrn Prof. Heisenberg und Herrn Prof. v. Weizsäcker möchte ich für viele fördernde Unterhaltungen und Hinweise herzlich danken.

Zerfall neutraler Mesonen

Von Reinhard Oehme

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 55–60 [1952]; eingegangen am 6. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Auf Grund allgemeiner Invarianzeigenschaften wird gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall eines neutralen Mesons mit Spin 0 in Elektron und Positron in der zweiten Ordnung der Feinstrukturkonstanten α exakt verschwindet, d. h. in jeder Näherung bezüglich der Meson-Nukleon-Wechselwirkung. Dasselbe gilt für neutrale Pseudovektormesonen, während für Vektormesonen das Matrixelement niedrigster Ordnung von Null verschieden ist. Diese Auswahlregeln gelten unabhängig von der Masse des neutralen Mesons.

Der wahrscheinlichste Zerfallsmechanismus für π^0-Mesonen mit Spin 0 ist der Übergang in γ-Quanten. Vektorielle π^0-Mesonen zerfallen vorwiegend in ein Elektron-Positron-Paar. Bei Pseudovektormesonen kann man nicht eindeutig entscheiden, ob der Übergang in ein Paar und ein γ-Quant wahrscheinlicher ist als der in drei Quanten.

Weiter wird diskutiert, inwieweit man auf Grund der bisherigen Experimente neutrale Mesonen ausschließen kann, die in Paare oder $3\,\gamma$-Quanten zerfallen. Es ergibt sich, daß die Entstehung solcher Teilchen beim Einfang von π^--Mesonen in H_2 sehr unwahrscheinlich ist, und es wird angegeben, wie man ihre Erzeugung beim Zusammenstoß von Nukleonen nachweisen könnte.

Alle bisherigen Erfahrungen über die Zerfallsprodukte von neutralen π-Mesonen stehen mit der Annahme in Einklang, daß das π^0-Teilchen in zwei γ-Quanten zerfällt [1]. Diese Photonen werden in allen Experimenten durch die von ihnen erzeugten Elektron-Positronpaare nachgewiesen.

Nimmt man nun an, daß die Kopplung zwischen den π-Mesonen und dem elektromagnetischen Feld im wesentlichen durch virtuelle Nukleonen bewerkstelligt wird, so ist zunächst nicht einzusehen, warum der Prozeß $\pi^0 \to e^+ + e^-$ wesentlich unwahrscheinlicher sein sollte als der Übergang $\pi^0 \to 2\,\gamma$, denn beide Matrixelemente sind von der gleichen Ordnung in den Kopplungskonstanten.

[1] R. Oehme, Z. Physik. **129**, 573 [1951] (dort auch weitere Literatur).

Nun kann man aber zeigen, daß der Zerfall in Elektron und Positron für alle neutralen Mesonen mit Spin 0 sehr unwahrscheinlich ist im Vergleich zum Übergang in γ-Quanten, und zwar unabhängig von der Stärke der Kopplung zwischen Nukleonen und Mesonen[2].

Der Graph zum Übergang niedrigster Ordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Das neutrale Meson mit dem Impuls[4] q zerfällt zuerst in ein virtuelles

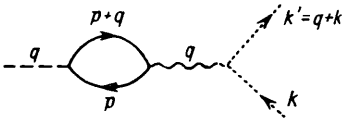


Abb. 1. Graph niedrigster Ordnung zum Übergang $\pi^0 \to e^+ + e^-$.

Nukleon-Antinukleonpaar mit den Impulsen $p + q$ und $-p$. Dieses Paar zerstrahlt zu einem virtuellen Photon vom Impuls q, das wiederum ein Elektron-Positronpaar erzeugt mit den Impulsen $k' = q + k$ und $-k$. Das zugehörige Matrixelement ergibt sich, indem man nach den Feynmanschen Regeln[5] für jede innere Nukleonen – bzw. Photonenlinie die Fourier-Transformierten der entsprechenden S_F- bzw. D_F-Funktionen einsetzt, sowie für die äußeren Linien die zugehörigen Erzeugungs- oder Vernichtungsoperatoren. Daraus folgt dann das bezüglich der Meson-Nukleon-Kopplung exakte Matrixelement zweiter Ordnung in e durch Ersetzen der Eckpunkte durch die exakten „Vertex-Parts" und der S_F-Funktionen durch die exakten Funktionen S'_F. In Abb. 2 ist der Graph zu diesem Übergangselement dargestellt, das man allgemein in der Form

$$M = e^2 j(k, q) K q(q) \tag{1}$$

schreiben kann. Der Vektor j hat die Komponenten

$$j_\mu = \bar{\psi}(k + q) \gamma_\mu \psi(k), \tag{2}$$

wobei die Operatoren $\bar{\psi}(q + k)$ und $\psi(k)$ je ein Elektron und ein Positron erzeugen. Sie genügen der Dirac-Gleichung

$$k \psi(k) = \mu \psi(k) \quad \text{bzw. mit } k' = q + k, \quad \bar{\psi}(k') k' = \mu \bar{\psi}(k'), \text{ wobei } \bar{\psi} = \psi^* \gamma_0. \tag{3}$$

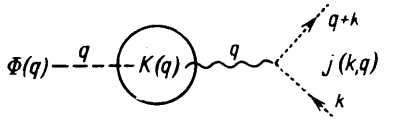


Abb. 2. «Exakter» Graph 2. Ordnung in e zum Prozeß $\pi^0 \to e^+ + e^-$.

Es werden stets natürliche Heaviside-Einheiten benutzt, so daß $\alpha = e^2/4\pi$ ist und μ die Elektronenmasse darstellt. $(A\,B) = A_0 B_0 - \vec{A}\,\vec{B}$ ist das Skalarprodukt zweier Vierervektoren; speziell $k = k_\mu \gamma_\mu = k_0 \beta - \vec{k} \beta \vec{\alpha}$, wo $\vec{\alpha}$ und β die gewöhnlichen Dirac-Matrizen sind. $q(q)$ ist der Vernichtungsoperator des Mesons und K beschreibt den Beitrag des Mittelstückes (s. Abb. 2).

Da im mittleren Teil des Graphen q der einzige Vektor ist, über den nicht integriert wird, kann K nur eine Funktion von q sein. Die Transformationseigenschaften von $K(q)$ sind durch diejenigen des Mesonenfeldes φ bestimmt, da $M(q, k)$ eine Skalarfunktion sein muß.

Über das bezüglich g (Meson-Nukleon-Kopplung) und e exakte Matrixelement für den Zerfall in Elektron und Positron kann man sagen, daß es sich aus folgenden Größen aufbauen muß: zwei unabhängigen Vektoren, etwa q und k, dem Ope-

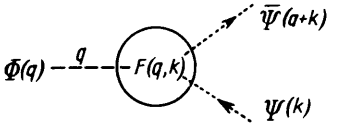


Abb. 3. «Exakter» Graph zum Prozeß $\pi^0 \to e^+ + e^-$.

rator φ des neutralen Mesonenfeldes und den Spinoren $\bar{\psi}$ und ψ, also

$$M(q, k) = \bar{\psi}(q + k) F(q, k) \psi(k) \varphi(q). \tag{4}$$

Diese Eigenschaften des Matrixelementes M führen nun für die verschiedenen Mesonenfelder zu bestimmten Auswahlregeln.

[2] Der Elektronenzerfall neutraler Mesonen wurde bereits von J. Steinberger, Physic. Rev. **76**, 1180 [1949], in der niedrigsten Ordnung berechnet, und zwar unter Benutzung von sechs formalen Regularisierungsbedingungen. Damit ist es wohl möglich, endliche Ausdrücke zu bekommen, aber diese Methode führt im allgemeinen zu Schwierigkeiten für solche Theorien, die nicht renormalisierbar sind. In diesen Fällen werden auch endliche und eichinvariante Terme zu Null regularisiert[3, 3a].

[3] P. T. Mathews, Physic. Rev. **81**, 936 [1951]; J. Schwinger, Physic. Rev. **82**, 664 [1951].

[3a] P. T. Mathews, Physic. Rev. **76**, 1254 [1949].

[4] Gemeint ist hier stets der Energie-Impuls-Vierervektor.

[5] R. P. Feynman, Physic. Rev. **76**, 769 [1949].

1. Skalare Mesonen

Ist φ ein Skalar, so muß auch $\bar{\psi} F(q, k) \psi$ eine Skalarfunktion sein. In der zweiten Ordnung bezüglich e wird

$$M_s = e^2 \bar{\psi}(k) \gamma_\mu \psi(k) K_\mu(q) \varphi(q) \tag{5}$$

und aus Kovarianzgründen folgt

$$K_\mu(q) = K(q^2) q_\mu , \tag{6}$$

so daß M_s proportional zu $\bar{\psi} q \psi$ wird. Nun ist $q = k' - k$, und unter Berücksichtigung der Dirac-Gleichungen (3) bekommt man

$$\bar{\psi}(k') q \psi(k) = \bar{\psi}(k') (k' - k) \psi(k) = 0 , \tag{7}$$

womit das Matrixelement $M_s \sim e^2$ verschwindet, und zwar in jeder Näherung bezüglich g. Das gilt unabhängig von der gewählten Kopplung, also insbesondere auch für skalare Mesonen mit Vektorkopplung[6]. Es sei bemerkt, daß die skalare Theorie mit Vektorkopplung weder im Dysonschen[3] noch im Huschen[7] Sinne renormalisierbar ist, was aber die obigen allgemeinen Argumente nicht beeinträchtigt.

Die wahrscheinlichste Zerfallsform für skalare π^0-Mesonen ist bei skalarer Kopplung die in zwei γ-Quanten (vgl. Steinberger)[2]; denn alle anderen Übergänge sind erst in höherer Ordnung bezüglich e möglich

$[M_s(\pi^0 \to 3\gamma) \sim e^3, \; M_s(\pi^0 \to e^+ + e^- + 8) \sim e^3]$
(s. Abb. 4 und 5).

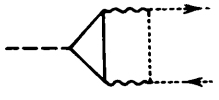


Abb. 4. Graph 4. Ordnung in e zum Übergang $\pi^0 \to e^+ + e^-$.

Bei Vektorkopplung verschwindet die Übergangswahrscheinlichkeit zu zwei Photonen in der niedrigsten Ordnung nach dem Furryschen Theorem[8]. Dasselbe gilt auch für höhere Näherungen, wenn man nur neutrale virtuelle Mesonen zuläßt. Wegen der Existenz von Austauschkräften ist aber eine solche Beschränkung nicht sinnvoll. Hat man jedoch in einer geschlossenen Nukleonenlinie Eckpunkte mit Photonen sowie geladenen und neutralen Mesonen, so ist das Furrysche Theorem nicht mehr anwendbar, da der Operator $\frac{1}{2}(1+\tau_3)$, der an jeder Ecke mit einer Photonenlinie steht, mit τ_1 und τ_2 weder kommutiert noch antikommutiert. Das Matrixelement 3. Ordnung in g enthält also schon endliche Beiträge. Somit stehen die Prozesse $\pi^0 \to 2\gamma$ mit $M_{s(v)} \sim e^2 g^3$ und $\pi^0 \to 3\gamma$ mit $M_{s(v)} \sim e^3 g^1$ zur Konkurrenz, und es hängt von der Stärke der Meson-Nukleon-Wechselwirkung ab, welcher Zerfall der wahrscheinlichste ist.

2. Pseudoskalare Mesonen

In diesem Falle muß sich mit φ gem. Gl. (4) auch die Funktion $\bar{\psi} F(q, k) \psi$ wie ein Pseudoskalar verhalten. Das ist in höheren Näherungen durchaus möglich, denn sie enthält Faktoren der Form

$$Sp(\gamma_5 \gamma_\mu \gamma_\nu \gamma_\varrho \gamma_\sigma) \sim \varepsilon_{\mu\nu\varrho\sigma} .$$

In der niedrigsten Ordnung in e und g hat man nur $Sp(\gamma_5 \gamma_\mu \gamma_\nu \gamma_\varrho)$, womit $F = 0$ wird und damit auch die Übergangswahrscheinlichkeit verschwindet. Für das Matrixelement $M_{ps} \sim e^2$ ergibt sich aber allgemeiner mit den Gln. (1) und (3)[9]

$$M_{ps} = e^2 j_\mu [K(q) \varphi(q)]_\mu$$
$$= e^2 j_\mu K(q^2) q_\mu = e^2 \bar{\psi} q \psi K(q^2) = 0.$$

Da dies bezüglich g exakt gilt, ist der Übergang in Elektron und Positron höchstens in der 4. Ordnung in e möglich. Am wahrscheinlichsten ist für ein pseudoskalares π^0-Meson der Zerfall in zwei γ-Quanten, für den $M_{ps} \sim e^2 g$ ist (vgl. Steinberger[2]).

Zusammenfassend kann man sagen, daß es für neutrale Mesonen mit Spin 0 höchstens in der 4. Ordnung bezüglich e möglich ist, in Elektron und Positron zu zerfallen, so daß diese Teilchen stets mit viel größerer Wahrscheinlichkeit in γ-Quanten übergehen werden.

3. Vektormesonen

Das allgemeine Matrixelement 2. Ordnung in e lautet

$$M_v = e^2 \bar{\psi} \gamma_\mu \psi K_{\mu\nu}(q) \varphi_\nu(q) , \tag{8}$$

[6] Steinberger bekommt mit Vektorkopplung ein endliches Matrixelement in der niedrigsten Ordnung. Die Rechnung ist nicht angegeben, aber der Fehler dürfte darauf beruhen, daß bei der Regularisierung des Vakuum-Polarisationsintegrals $J_{\mu\nu}$ (s. Gl. 11) die Eichinvarianz verloren gegangen ist und außerdem nicht berücksichtigt wurde, daß $\bar{\psi} q \psi = 0$ gilt.

[7] N. Hu, Physic. Rev. **80**, 1109 [1950].

[8] W. H. Furry, Physic. Rev. **51**, 125 [1937].

[9] Aus Kovarianzgründen muß hier auch schon $K(q)$ verschwinden. [Näheres dazu s. Gl. (14) ff.].

wobei aus Kovarianzgründen

$$K_{\mu\nu}(q) = K_1(q^2)\, q_\mu\, q_\nu + K_2(q^2)\, \delta_{\mu\nu} \qquad (9)$$

ist. Setzt man dies in Gl. (8) ein, so verschwindet der erste Term, während der zweite einen endlichen Beitrag liefert. Bei vektorieller Kopplung bekommt man für die Übergangswahrscheinlichkeit in der niedrigsten Ordnung

$$\omega = e^4 g^2 \frac{1}{2m} \int \frac{\mathrm{d}k}{(2\pi)^4} 2\pi\,\delta(k^2-\mu^2)\, 2\pi\,\delta[(k+q)^2-\mu^2] \cdot Sp\,\{(-k+\mu)\,\gamma_\mu\,(k+q+\mu)\,\gamma_\nu\}\, q^{-2} \cdot J_{\mu\varrho}\, e_\varrho\, J_{\nu\sigma}\, e_\sigma\,. \qquad (10)$$

(m = Mesonenmasse; $\mathrm{d}k = \mathrm{d}k_0 \mathrm{d}k_1 \mathrm{d}k_2 \mathrm{d}k_3$). e_μ ist dabei der Polarisationsvektor des Mesons ($q_\nu\, e_\nu = 0$) und $J_{\mu\nu}$ das aus der Quantenelektrodynamik bekannte Vakuum-Polarisations-Integral

$$J_{\mu\nu} = \int \frac{\mathrm{d}p}{(2\pi)^4} Sp\left[\gamma_\mu \frac{p+M}{p^2-M^2}\gamma_\nu \frac{p+q+M}{(p+q)^2-M^2}\right] \qquad (11)$$

(M = Nukleonenmasse).

Unter Vernachlässigung von Gliedern höherer als 2. Ordnung in m/M wird mit $q^2 = m^2$

$$J_{\mu\nu} = m^2\,(m/M)^2\; 1/15\; (1/2\pi)^2 \left(\delta_{\mu\nu} - \frac{q_\mu\, q_\nu}{m^2}\right), \qquad (12)$$

und damit ist die Zerfallswahrscheinlichkeit in Elektron und Positron

$$\omega = \alpha^2\,(g^2/4\pi)\;(1/\pi^2)\;(m/M)^4\; m/675\,, \qquad (13,$$

so daß $\tau \sim 8 \cdot 10^{-13}\,(g^2/4\pi)$ sec ist. Eine Abschätzung der höheren Näherungen ist hier nur möglich, wenn man keine geladenen virtuellen Mesonen zuläßt, denn dann sind die Divergenzen dieselben wie in der Elektrodynamik und lassen sich z. B. nach dem Dysonschen Verfahren eliminieren[3a]. Andernfalls enthalten die Strahlungskorrekturen zu dem berechneten Matrixelement nicht renormalisierbare Divergenzen, d. h. die angegebene Übergangswahrscheinlichkeit stellt nur dann eine vernünftige Näherung dar, wenn in solchen Fällen das normale Störungsverfahren überhaupt einen Sinn hat.

Jedenfalls ist der Übergang in Elektron und Positron der wahrscheinlichste Zerfallsmechanismus für ein vektorielles π-Meson (auch bei Tensorkopplung), denn der 2 γ-Zerfall ist für Teilchen mit Spin 1 allgemein verboten aus Gründen der Erhaltung des Drehimpulses[10], und der 3 γ-Zerfall ist erst in 3. Ordnung bezüglich e möglich.

4. Pseudovektormesonen

Hier muß gemäß Gl. (1) $j\,K(q)$ ein Pseudovektor sein, d. h.

$$M_{\mathrm{pv}} = e^2\,(j\,K(q))_{\alpha\beta\gamma}\, \varphi_{\alpha\beta\gamma}\,. \qquad (14)$$

Das ist aber Null, da man aus den beiden Vektoren j und q keinen total antimetrischen Tensor 3. Stufe aufbauen kann. Dazu sei noch bemerkt, daß man letzteres auch nicht mit dem Pseudotensor $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta}$ erreichen kann, da ja M_{pv} gegen Rauminversionen invariant sein muß. Damit verschwindet die Übergangswahrscheinlichkeit in $\mathrm{e}^+ + \mathrm{e}^-$ in der 2. Ordnung bezüglich e exakt in g, und das Matrixelement wird proportional zu e^4. Wegen des Drehimpulssatzes ist auch der 2 γ-Zerfall exakt verboten. Für den Übergang in drei γ-Quanten verschwindet das Matrixelement niedrigster Ordnung nach dem Furryschen Theorem, und zwar bei Pseudovektor- und Pseudotensorkopplung, so daß der Zerfall in drei Photonen höchstens ab der 3. Ordnung in g möglich ist. Am wahrscheinlichsten ist demnach für ein pseudovektorielles π^0-Meson der Übergang in ein Elektron-Positronpaar und ein γ-Quant, wiederum vorausgesetzt, daß das gewöhnliche Störungsverfahren hier überhaupt sinnvoll ist. Andernfalls kann man kaum entscheiden, ob der Prozeß $\pi^0 \to \mathrm{e}^+ + \mathrm{e}^- + \gamma$ oder $\pi^0 \to 3\,\gamma$ häufiger ist, denn beide Übergänge sind von gleicher Ordnung in e.

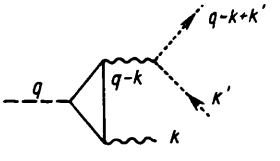


Abb. 5. Graph niedrigster Ordnung zum Prozeß $\pi^0 \to \mathrm{e}^+ + \mathrm{e}^- + \gamma$.

Es ist schon in der ersten Näherung nicht möglich, einen vernünftigen Wert für die Zerfallszeit in Paar und γ-Quant anzugeben, denn neutrale Pseudovektormesonen in Wechselwirkung mit Nukleonen und dem elektromagnetischen Feld lassen sich nicht renormalisieren, und eine Regularisierung unter Berücksichtigung der Eichinvarianz führt in solchen Fällen nicht zu ein-

[10] C. N. Yang, Physic. Rev. **77**, 242 [1950].

wandfreien Ergebnissen[3]. Jedenfalls zerfällt ein pseudovektorielles π^0-Meson stets in drei Teilchen, und man bekommt immer ein kontinuierliches γ-Spektrum. Bei konstantem Matrixelement, also allein auf Grund des Phasenraumes, ist dies im Ruhesystem des Mesons von der Form

$$dn = \text{Konst.}\ m^{-5}(3m^2 - 6mk + k^2)\,k^2\,dk. \quad (15)$$

Im Falle des Überganges $\pi^0 \to e^+ + e^- + \gamma$ ist dabei die Elektronenmasse gegen k vernachlässigt.

Inwieweit kann man nun aus den bisher vorliegenden Experimenten eine Beimischung von neutralen Mesonen mit Spin 1 ausschließen, deren Masse von derselben Größenordnung wie die der π-Mesonen ist[11].

Dies ist hauptsächlich interessant in bezug auf die Frage, ob in der Natur nichtrenormalisierbare Theorien eine Rolle spielen, oder ob die „Renormalisierbarkeit" tiefer mit der Struktur der Elementarteilchen zusammenhängt.

Zunächst sei erwähnt, daß bei den Experimenten von Panofsky und Mitarbeitern[12] über den Einfang von π^--Mesonen in H_2 ein eventueller Beitrag des Prozesses $\pi_1^0 \to e^+ + e^-$ nicht in Erscheinung tritt, denn das emittierte neutrale Teilchen hat einen sehr kleinen Impuls ($p/m \approx 0{,}23$), und deshalb werden Elektron und Positron unter einem so großen Winkel gegeneinander ausgesandt, daß sie sicher nicht mehr als Paar im Spektrometer in Erscheinung treten. Dasselbe dürfte auch für die Messungen von Bjorklund[13] u. a. gelten, denn bei Stößen von 340 MeV Protonen sind die Energien der entstehenden Mesonen kleiner als 100 MeV und deshalb ist der Divergenzwinkel der Paare in den seltensten Fällen klein genug, um beide Teilchen durch den Kollimatorspalt gelangen zu lassen.

Nun haben aber Sachs und Steinberger[14] direkt die γ-γ-Koinzidenzen der beim π^--Einfang in H_2 entstehenden π^0-Mesonen gemessen. Die γ-Quanten erzeugen in einer dünnen Pb-Schicht Paare, die wiederum durch Flüssigkeits-Szintillationszähler nachgewiesen werden. Nimmt man die Pb-Platten weg, so ist die Koinzidenzzahl vernachlässigbar klein. Dies deutet darauf hin, daß beim π^--Einfang keine in Paare zerfallenden Mesonen erzeugt werden. Bei pseudovektoriellen π_1^0-Mesonen hat man möglicherweise statt des Zerfalls in Elektron und Positron die Prozesse $\pi_1^0 \to e^+ + e^- + \gamma$ oder $\pi_1^0 \to 3\gamma$, die beide zu einem kontinuierlichen γ-Spektrum führen. Dies müßte sich in dem beim π^--Einfang gemessenen Photonenspektrum reproduzieren, und zwar vor allem in einer Ausschmierung der langwelligen Seite der π^0-Linie. Dafür sind aber keine Andeutungen vorhanden[1].

Damit ist es sehr unwahrscheinlich, daß beim π^--Einfang neutrale Mesonen mit Spin 1 entstehen. Es bleibt die Frage, ob beim Zusammenstoß von Nukleonen π_1^0-Mesonen erzeugt werden. (Es ist durchaus möglich, daß π_1^0-Mesonen beim Zusammenstoß von Nukleonen entstehen, aber beim π^--Einfang nicht, z. B. wenn ihre Masse nicht kleiner ist als die des π^--Mesons.) Zerfallen sie in Elektron und Positron, so müßte man in Photoplatten oder in der Wilson-Kammer im Zusammenhang mit Mesonenschauern auch Paare sehen, die durch direkten Zerfall entstanden sind. Diese Paare wären von den durch γ-Quanten entsprechender Energie erzeugten dadurch zu unterscheiden, daß der Winkel zwischen Elektron und Positron im Mittel wesentlich größer ist. Man sollte also z. B. in Platten die durch Streumessungen bestimmte Energie der Paare mit der auf Grund der Winkeldivergenz unter der Annahme einer Erzeugung durch Quanten zu erwartenden Gesamtenergie vergleichen.

Eine wesentliche Erzeugung von pseudovektoriellen π_1^0-Mesonen, die in 3γ-Quanten oder in ein Paar und ein γ-Quant zerfallen, ist unwahrscheinlich, denn das beim Stoß von 340 MeV-Protonen auf leichte Atomkerne entstehende Photonenspektrum stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Annahme eines 2γ-Zerfalls überein. Ein großer Beitrag der genannten Prozesse sollte das Maximum mehr nach kleineren Energien hin verlagern[1], während es experimentell bei $k \sim m_\pi/2$ liegt.

Zusammenfassend kann man sagen: Die Entstehung von neutralen Mesonen mit Spin 1 beim Einfang von π^--Mesonen ist sehr unwahrscheinlich. Ob solche Teilchen beim Zusammenstoß von Nuk-

[11] Diese Teilchen sollen im folgenden als π_1^0-Mesonen bezeichnet werden.

[12] W. K. H. Panofsky, R. L. Aamodt u. J. Hadly, Physic. Rev. **81**, 565 [1951].

[13] R. Bjorklund, W. E. Crandall, B. J. Moyer u. H. F. York, Physic. Rev. **77**, 213 [1950].

[14] A. Sachs u. J. Steinberger, Physic. Rev. **82**, 973 [1951].

leonen erzeugt werden, müßte man z. B. durch eine genauere Analyse der Elektron-Positron-Paare in der Umgebung von Mesonenschauern entscheiden können.

Bisher gibt es also keine Andeutungen dafür, daß neutrale π-Mesonen mit Spin 1 existieren, während solche mit Spin 0 sicher vorhanden sind. Da auch die neueren Experimente zur Erzeugung und Absorption von $\pi^{\pm}$-Mesonen zeigen, daß diese Teilchen höchstwahrscheinlich den Spin 0 haben und insbesondere pseudoskalar sind, ist wohl anzunehmen, daß alle π-Mesonen pseudoskalar sind.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die hier abgeleiteten Auswahlregeln auch für schwerere Bose-Teilchen gelten, die eine relativ starke Wechselwirkung mit den Nukleonen haben. Insbesondere kann man bei diesen auch an Stelle von Elektronen und Positronen μ^-- bzw. μ^+-Mesonen setzen. Als wahrscheinlichste Zerfallsformen ergeben sich aber dann im allgemeinen Übergänge in zwei oder mehrere π-Mesonen, da diese Teilchen viel stärker mit dem Nukleonenfeld gekoppelt sind als γ-Quanten bzw. Elektronen und Positronen via Photonen. Da man schon für den Zerfall neutraler Mesonen in γ-Quanten eine Lebensdauer der Größenordnung 10^{-14} sec bekommt, müssen sich für den Übergang von Bose-Teilchen in π-Mesonen im allgemeinen noch kürzere Zerfallszeiten ergeben. Nun hat man jetzt mehrfach neutrale und geladene schwere Mesonen (z. B. τ- und $\varkappa$-Mesonen) gefunden, die mit Zerfallszeiten von der Größenordnung 10^{-9} sec in Mesonen mit 200 bis 300 Elektronenmassen übergehen. Die lange Lebensdauer macht es wahrscheinlich, daß diese Teilchen den Spin 1/2 haben; dann muß unter den Zerfallsprodukten auch mindestens ein Teilchen vom Spin 1/2 sein (μ-Mesonen, Neutrinos oder andere) und Fermi-Teilchen sind nach den bisherigen Erfahrungen relativ schwach gekoppelt. Dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß die betreffenden schwereren Mesonen nicht wesentlich schwächer mit den Nukleonen gekoppelt sind als die π-Mesonen.

Herrn Prof. Heisenberg möchte ich für Diskussionen zum Thema herzlich danken. Ebenso danke ich Herrn G. Lüders für die Durchsicht des Manuskriptes.

Anhang

Übersicht über die wahrscheinlichsten Zerfallsformen neutraler π-Mesonen in Photonen und Elektronen

Feldtyp und (Kopplung)	Wahrscheinlichste Zerfallsform	Übergangswahrscheinlichkeit in $\sec^{-1}$	Lebensdauer in sec
$S\,(S)^2$	2γ	$g^2\alpha^2\,1/\pi^3\,(m/M)^2\,m/144$	$2\cdot10^{-15}\beta^{-1}$
$S\,(V)$	2γ o. 3γ	nicht renormalisierbar	
$PS\,(PS)^2$	2γ	$g^2\alpha^2\,1/\pi^3\,(m/M)^2\,m/64$	$7\cdot10^{-16}\beta^{-1}$
$PS\,(PV)^3$	2γ	$(g\,2M/m)^2\alpha^2\,1/\pi^3\,(m/M)^2\,m/64$ [15]	$4\cdot10^{-18}\beta^{-1}$
$V\,(V)$	$e^+ + e^-$	$g^2\alpha^2\,1/(2\pi)^3\,(m/M)^4\,2\,m/675$ [16]	$8\cdot10^{-13}\beta^{-1}$
$V\,(T)$	$e^+ + e^-$	nicht renormalisierbar	
$PV\,(PV)$	$e^+ + e^- + \gamma$ o. 3γ	nicht renormalisierbar	
$PV\,(PT)$	$e^+ + e^- + \gamma$ o. 3γ	nicht renormalisierbar	

Experimentell ergibt sich für die Lebensdauer bezüglich des Prozesses $\pi_0 \to 2\gamma$: $\tau \lesssim 5\cdot10^{-14}$ sec. (A. G. Carlson, I. E. Hooper u. D. T. King, Philos. Mag. **41**, 701 [1950]).

Die Kopplungskonstanten g sind natürlich verschieden für die verschiedenen Felder und Kopplungen.

„Nicht renormalisierbar" bedeutet hier, daß die Zahl der primitiv divergenten Graphen nicht beschränkt ist

m = Masse des neutralen π-Mesons, M = Nukleonenmasse, $\alpha = e^2/4\pi = (137)^{-1}$, $\beta = \dfrac{g^2}{4\pi}$

[15] Dies gilt nach dem Äquivalenztheorem; allgemein sind PS (PV)-Mesonen in Wechselwirkung mit Nukleonen und dem elektromagnetischen Feld nicht renormalisierbar.

[16] Höhere Näherungen sind nur bei rein neutraler Theorie renormalisierbar.

Die Absorption der Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in Luft zwischen Seehöhe und 4000 m

Von M. TEUCHER

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 61–63 [1951]; eingegangen am 18. Juni 1951)

Herrn Prof. W. Heisenberg zum 50. Geburtstage gewidmet

Durch Beobachtung der Zahl der Kernzertrümmerungen in photographischen Emulsionen wird die Absorption der Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in Luft zwischen Seehöhe und 3774 m untersucht.

Die Absorption der Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in Luft ist schon wiederholt untersucht worden[1]. Jedoch zeigen die Meßergebnisse teilweise beträchtliche Abweichungen voneinander. Die übliche Methode beruht auf der Beobachtung der von der kosmischen Strahlung in photographischen Schichten ausgelösten Kernzertrümmerungen („Sterne"). Die Zahl dieser Ereignisse nimmt, wenn man von den höchsten Atmosphärenschichten absieht, exponentiell mit der Höhe zu.

Als mögliche Fehlerquellen früherer Arbeiten kommen vor allem die Benutzung unempfindlicher Platten, die nicht Teilchen aller Geschwindigkeiten nachweisen, und das Verblassen von Bahnspuren („Fading") infolge einer Instabilität des latenten Bildes in der photographischen Schicht in Frage.

Aus diesem Grunde haben wir in fünf verschiedenen Höhen zwischen Seehöhe und 4000 m Photoplatten vom Typ Ilford G 5 (200 μ, 300 μ und 400 μ dick), die Teilchen aller Geschwindigkeiten nachweisen, unter möglichst gleichen Bedingungen ausgelegt (Tab. 1). In den Stationen 1–4 waren die Platten in festen Gebäuden untergebracht, wobei aber keinerlei Bleiabschirmung verwendet wurde. In Göttingen wurde die Temperatur der Platten knapp über dem Gefrierpunkt gehalten, um bei der längeren Expositionsdauer das Fading möglichst auszuschließen. Für die Exposition auf der Wildspitze, wo kein Unterkunftshaus zur Verfügung stand, wurde ein Spezialkasten gebaut, der die Platten einmal gegen die Strahlungswärme der Sonne schützen sollte, zum anderen durch Verwendung eines Schaumisolierstoffes* allzu

Ort	Höhe m	Atmosph. Tiefe g/cm² Luft	Expositionsdauer Tage	Wirklich gezählte Sterne	Für Vorbelichtung abzuziehende Sterne	Sternintensität in der Emulsion $\frac{\text{Sterne}}{\text{Tag} \cdot \text{cm}^3}$
1. Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen	150	1030	44	82	—	(1,34 ± 0,15)
2. Eibsee, Zugspitzbahnhof	1010	930	16	56	19,8	(3,1 ± 0,7)
3. Wank, Berghotel	1780	850	16	127	29,2	(5,9 ± 0,7)
4. Zugspitze, Wetterstation	2962	730	16	1000	100,0	(13,2 ± 0,5)
5. Wildspitze, Ötztal	3774	650	16	1000	87,6	(26,6 ± 0,9)

Tab. 1. Zusammenstellung der einzelnen Versuche.

[1] D. H. Perkins, Nature [London] **160**, 707 [1947]; E. P. George u. A. C. Jason, Proc. physic. Soc. **62**, 243 [1949]; G. Bernardini, G. Cortini u. A. Manfredini, Physic. Rev. **76**, 1792 [1949]; H. Yagoda, Echo-Lake-Cosmic-Ray-Symposium 1949; U. Camerini, T. Coor, J. H. Davies, P. H. Fowler, W. O. Lock, H. Muirhead u. N. Tobin, Philos. Mag. **40**, 1073 [1949]; H. H. Forster, Physic. Rev. **78**, 247 [1950]; J. J. Lord, Physic. Rev. **81**, 901 [1951].

* Der Firma Grünzweig & Hartmann in Ludwigshafen sei für die Überlassung von „Iporka-Platten" herzlichst gedankt.

plötzliche Schwankungen der Außentemperatur weitgehend abflachte. Diese Vorsichtsmaßregeln haben sich gut bewährt, so daß die Platten in dem am Gipfelkreuz angeschraubten Kasten den 16-tägigen Aufenthalt trotz schlechter Wetterbedingungen ohne Schaden überstanden haben.

Die Durchmusterung geschah unter dem Mikroskop mit 200-facher Vergrößerung. Das entsprach einem Gesichtsfelddurchmesser auf der Platte von 550 μ. Die Definition eines Sternes war: Von einem Punkt in der Emulsion müssen drei oder mehr „schwere" Spuren ausgehen, deren eine mindestens 60 μ lang sein muß. Dabei wurde die von Powell[2] eingeführte Terminologie benutzt: Unter einer „Minimum-Spur" verstehen wir die Bahn eines Teilchens der Ladung $|e|$ im Minimum seiner Ionisation. Die dazu gehörige Korndichte g in der photographischen Schicht sei $g_{\min}$. Dann werden alle Spuren mit einer Korndichte $g \leq 1{,}5\ g_{\min}$ als „Schauer-Teilchen" (N_s) bezeichnet, die anderen mit $g > 1{,}5\ g_{\min}$ als „schwere" Teilchen (N_h). Die weiter von Powell eingeführte Unterteilung der Spuren „schwerer" Teilchen in „graue" und „schwarze" Spuren ist im Rahmen dieser Arbeit ohne Bedeutung. Alle von zur Ruhe kommenden π^--Mesonen ausgelösten Kernzertrümmerungen (σ-Sterne) werden nicht als Sterne im Sinne dieser Arbeit betrachtet.

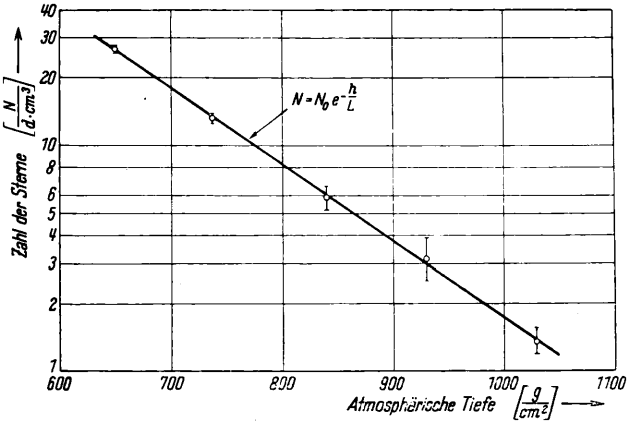


Abb. 1. Intensität der Sterne zwischen Seehöhe und 4000 m.

Die Entwicklung der Platten geschah nach dem Verfahren von Dilworth und Occhialini[3]. Die Korndichte der Minimumspuren war von Paket zu Paket etwas verschieden und schwankte um einen Mittelwert von 38 Körnern auf 100 μ. Dieser Wert wurde durch Auszählung der Korndichte von Bahnspuren der Zerfallselektronen von μ-Mesonen gewonnen, wenn sie wenigstens 1000 μ in der Schicht verliefen.

In Abb. 1 sind die Sternintensitäten (Zahl der Kernzertrümmerungen pro Tag und cm³ Emulsion) als Funktion der in g/cm² Luft gemessenen atmosphärischen Tiefe angegeben. Für alle Meßpunkte sind die durch „Vorbelichtung" entstandenen Sterne abgezogen worden. Die eingezeichneten Fehler sind allein „statistische" Fehler. Die eingezeichnete Gerade entspricht einem Exponentialgesetz

$$N = N_0 e^{-h/L},$$

wobei $L = (127 \pm 3)$ g/cm² ist. Der angegebene „mittlere Fehler" ist in Anbetracht der möglichen experimentellen Fehler — vor allem der Dickeschwankungen der Emulsionen — mit Vorsicht zu betrachten.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem Wert überein, den Camerini u. a.[1] erhielten, als sie ihre Meßwerte bei 3500 m und 22 km unter Annahme einer exponentiellen Absorption auswerteten. Es weicht nur wenig von Bernardinis Ergebnis[1] ab, der 135 g/cm² fand, während Lord[1] neuerdings einen Wert von 145 g/cm² zwischen 3500 m und 25 km mitteilt. Auch für die Absorption der „Hoffmannschen Stöße" („bursts") in nichtabgeschirmten Ionisationskammern ergibt sich nach Bridge, Hazen, Rossi und Williams[4] ein ähnlicher Wert von 138 g/cm², wobei nachgewiesen wurde, daß es sich bei den in Frage kommenden Ereignissen wirklich um Kernzertrümmerungen handelte. Es ist zu beachten, daß sämtliche hier aufgeführten Messungen unter annähernd derselben geomagnetischen Breite von $\lambda = 50^0$ N durchgeführt wurden.

Auffallend sind die starken Abweichungen in den Absoluthäufigkeiten der Sterne, wobei unsere

[2] Miß R. H. Brown, U. Camerini, P. H. Fowler, H. Heitler, D. T. King u. C. F. Powell, Philos. Mag. **40**, 862 [1949].

[3] C. C. Dilworth, G. Occhialini u. R. N. Payne, Nature [London] **162**, 102 [1948]; C. C. Dilworth, G. Occhialini u. L. Vermaesen, Bull. du Centre de Physique Nucléaire de l'Université de Bruxelles No. 13a [1950].

[4] H. Bridge, W. E. Hazen, B. Rossi u. R. W. Williams, Physic. Rev. **74**, 1083 [1948].

Messungen zu den höchsten uns bisher bekannt gewordenen Werten geführt haben. Dies läßt sich wahrscheinlich nur so deuten, daß andere Beobachter den „ärmlichen" Sternen eine geringe Aufmerksamkeit gewidmet haben. Zu diesem Schluß kommt man leicht, wenn man die „Sterngrößen-Diagramme" verschiedener Arbeiten miteinander

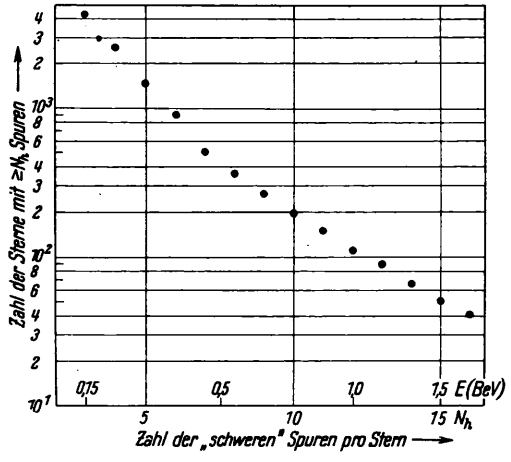


Abb. 2. Sterngrößendiagramm für 4300 Sterne (Wildspitze 3774 m).

vergleicht. In Abb. 2 ist für 4300 Sterne von der Wildspitze die Zahl der Sterne mit mehr als N_h Spuren als Funktion von N_h aufgetragen worden. In diesem Diagramm zeigt sich zwischen $N_h = 7$ und $N_h = 8$ ein sehr deutlicher Knick der Verteilung. Für frühere Arbeiten, z. B.[2], ergibt sich im Bereich $N_h \leq 5$ ein wesentlich flacherer Anstieg, was auf ein Fehlen von „ärmlichen" Sternen schließen läßt. Unsere hohen Werte werden im übrigen durch die kürzlich von Lord[1] veröffentlichten Ergebnisse bestätigt, der für 3500 m 22 Sterne pro Tag und cm³ Emulsion fand. Dieser Wert paßt sich ausgezeichnet in unsere Absorptionskurve (Abb. 1) ein.

Herrn Prof. Dr. W. Heisenberg danke ich für anregende Diskussionen, Herrn Prof. Dr. K. Wirtz für sein Interesse und die stetige Förderung der Arbeit.

Die Exposition der Platten erfolgte unter freundlicher Hilfe der Besitzer der in Frage kommenden Schutzhäuser. Bei der Vorbereitung der Messungen auf der Wildspitze half uns die Universität Innsbruck mit Rat und Tat, vor allem Frau Prof. Dr. E. Cremer. Ganz besonderer Dank gilt Herrn E. Fimmel in Vent, der zweimal trotz schwieriger Wetterbedingungen die Führung auf die Wildspitze an den im voraus festgesetzten Tagen übernahm.

Die Firma Ernst Leitz, Wetzlar, unterstützte uns weiterhin, indem sie für die Durchmusterung von Photoplatten geeignete Objektive konstruierte, wozu besonders eine Ölimmersion 22:1 gehört, die einen so großen Arbeitsabstand besitzt, daß man auch durch die Glasplatte hindurch die Emulsion betrachten kann.

Nichtlineare Terme in Meson-Gleichungen

Von Walter E. Thirring

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 7 a, 63–66 [1952]; eingegangen am 11. Oktober 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Der Einfluß nichtlinearer Terme auf die Sättigung der Kernkräfte wird im Hinblick auf die aus der Feldtheorie folgenden Nichtlinearitäten an Hand eines einfachen Modells für den Kern untersucht.

Seitdem man aus den Versuchen über hochenergetische Nukleonenstreuung weiß, daß das Potential zwischen zwei Nukleonen den Sättigungsbedingungen nicht genügt, ist man gezwungen, andere Ursachen für die Sättigung der Kernkräfte zu suchen. Es wurde öfter vermutet, daß diese in den Nichtlinearitäten in den Mesongleichungen zu suchen sind. Das Argument dafür lautet etwa folgendermaßen: Die nichtlinearen Glieder verhindern, daß sich der Kern unter dem Einfluß der Mesonkräfte unter eine gewisse Größe zusammenzieht. Bei zu hoher Nukleonenkonzentration wird nämlich die mesonische Feldstärke einen kritischen Wert übersteigen, über welchem die nichtlinearen Glieder wesentlich ins Spiel kommen und eine weitere Verdichtung verbieten.

Messungen zu den höchsten uns bisher bekannt gewordenen Werten geführt haben. Dies läßt sich wahrscheinlich nur so deuten, daß andere Beobachter den „ärmlichen" Sternen eine geringe Aufmerksamkeit gewidmet haben. Zu diesem Schluß kommt man leicht, wenn man die „Sterngrößen-Diagramme" verschiedener Arbeiten miteinander

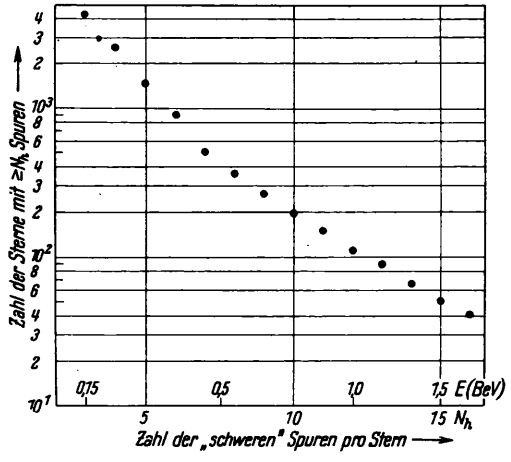


Abb. 2. Sterngrößendiagramm für 4300 Sterne (Wildspitze 3774 m).

vergleicht. In Abb. 2 ist für 4300 Sterne von der Wildspitze die Zahl der Sterne mit mehr als N_h Spuren als Funktion von N_h aufgetragen worden. In diesem Diagramm zeigt sich zwischen $N_h = 7$ und $N_h = 8$ ein sehr deutlicher Knick der Verteilung. Für frühere Arbeiten, z. B.[2], ergibt sich im Bereich $N_h \leq 5$ ein wesentlich flacherer Anstieg, was auf ein Fehlen von „ärmlichen" Sternen schließen läßt. Unsere hohen Werte werden im übrigen durch die kürzlich von Lord[1] veröffentlichten Ergebnisse bestätigt, der für 3500 m 22 Sterne pro Tag und cm³ Emulsion fand. Dieser Wert paßt sich ausgezeichnet in unsere Absorptionskurve (Abb. 1) ein.

Herrn Prof. Dr. W. Heisenberg danke ich für anregende Diskussionen, Herrn Prof. Dr. K. Wirtz für sein Interesse und die stetige Förderung der Arbeit.

Die Exposition der Platten erfolgte unter freundlicher Hilfe der Besitzer der in Frage kommenden Schutzhäuser. Bei der Vorbereitung der Messungen auf der Wildspitze half uns die Universität Innsbruck mit Rat und Tat, vor allem Frau Prof. Dr. E. Cremer. Ganz besonderer Dank gilt Herrn E. Fimmel in Vent, der zweimal trotz schwieriger Wetterbedingungen die Führung auf die Wildspitze an den im voraus festgesetzten Tagen übernahm.

Die Firma Ernst Leitz, Wetzlar, unterstützte uns weiterhin, indem sie für die Durchmusterung von Photoplatten geeignete Objektive konstruierte, wozu besonders eine Ölimmersion 22:1 gehört, die einen so großen Arbeitsabstand besitzt, daß man auch durch die Glasplatte hindurch die Emulsion betrachten kann.

Nichtlineare Terme in Meson-Gleichungen

Von Walter E. Thirring

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 7 a, 63–66 [1952]; eingegangen am 11. Oktober 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Der Einfluß nichtlinearer Terme auf die Sättigung der Kernkräfte wird im Hinblick auf die aus der Feldtheorie folgenden Nichtlinearitäten an Hand eines einfachen Modells für den Kern untersucht.

Seitdem man aus den Versuchen über hochenergetische Nukleonenstreuung weiß, daß das Potential zwischen zwei Nukleonen den Sättigungsbedingungen nicht genügt, ist man gezwungen, andere Ursachen für die Sättigung der Kernkräfte zu suchen. Es wurde öfter vermutet, daß diese in den Nichtlinearitäten in den Mesongleichungen zu suchen sind. Das Argument dafür lautet etwa folgendermaßen: Die nichtlinearen Glieder verhindern, daß sich der Kern unter dem Einfluß der Mesonkräfte unter eine gewisse Größe zusammenzieht. Bei zu hoher Nukleonenkonzentration wird nämlich die mesonische Feldstärke einen kritischen Wert übersteigen, über welchem die nichtlinearen Glieder wesentlich ins Spiel kommen und eine weitere Verdichtung verbieten.

Dies erklärt auch gleichzeitig, warum das Schalenmodell für die Atomkerne besser funktioniert, als es zunächst zu erwarten wäre. Es wird offenbar im Kern überall nahezu dieser kritische Wert der mesonischen Feldstärke herrschen, ziemlich unabhängig von der augenblicklichen Lage der Nukleonen.

Tatsächlich folgt aus der quantisierten Feldtheorie, daß die Kopplung zwischen Nukleonen und Mesonen nichtlineare Glieder in der Mesongleichung ergibt, welche angesichts der starken Kopplung viel größer sein werden, als das Gegenstück dazu im elektromagnetischen Feld. Wir wollen nun in dieser Arbeit mit Hilfe eines rohen Modells für den Kern den Einfluß nichtlinearer Glieder in den Mesongleichungen auf die Sättigung der Kernkräfte untersuchen, um dann zu sehen, in welcher Weise sich die aus der quantisierten Feldtheorie ergebenden Nichtlinearitäten auswirken. Berechnet man etwa für ein geladenes pseudoskalares Mesonfeld die entsprechenden Nichtlinearitäten, dann erhält man ein nichtlineares Glied vierter Ordnung mit einem logarithmisch divergenten Koeffizienten. Man kann nun dieses Resultat von der „Renormalisationsphilosophie" aus betrachten und sagen, daß eine lineare pseudoskalare Mesontheorie als nichtrenormalisierbar zu verwerfen ist, und daß man vielmehr von vorneherein mit nichtlinearen Mesongleichungen hätte anfangen müssen. In diesem Falle müßte man die sich aus der Theorie ergebenden unendlichen Nichtlinearitäten mit den a priori vorhandenen Nichtlinearitäten zu einem experimentell zu bestimmenden Glied vereinigen. Auf diese Weise kann man natürlich aus der Theorie nichts über die Größe der Nichtlinearitäten erfahren, sondern man müßte umgekehrt die Sättigung der Kernkräfte benützen, um den zunächst noch offenen Koeffizienten des nichtlinearen Gliedes zu bestimmen. Stellt man sich jedoch auf den etwas altmodischen Standpunkt einer „Abschneidephilosophie" und nimmt man an, daß es in Wirklichkeit keine unendlichen Terme gibt, sondern daß diese etwa durch eine kleinste Länge limitiert werden, dann gibt es keinen prinzipiellen Unterschied zwischen renormalisierbaren und nichtrenormalisierbaren Theorien. Dann wird man versuchsweise annehmen, daß alle Nichtlinearitäten durch die Kopplung des Mesonfeldes mit anderen Feldern kommen und man wird das divergente Integral für den Koeffizienten des nichtlinearen Gliedes λ irgendwie vernünftig endlich machen. Führt man dies durch, dann erhält man wohl eine passende Größenordnung für λ, jedoch ein Vorzeichen, nach welchem die Energie eine sonderbare unphysikalische Abhängigkeit von der Nukleonendichte zeigt. Da hier jedoch mehrere Effekte mitspielen können, deren Einfluß nicht leicht exakt anzugeben ist, scheint es fraglich, ob deswegen der zweite Standpunkt abzulehnen ist. Aber auch, wenn man den ersten Standpunkt einnimmt, liegt es nahe zu vermuten, daß die Größenordnung des nichtlinearen Gliedes durch das „Abschneideverfahren" richtig getroffen wird.

Nichtlineare Glieder und Sättigung

Um den Einfluß nichtlinearer Terme auf die Sättigung zu untersuchen, wollen wir zur Vereinfachung des Problems Oberflächeneffekte vernachlässigen und nur die Verhältnisse im Innern des Kerns betrachten. Wir nehmen an, daß die mesonische Wellenfunktion ψ im Innern des Kerns annähernd konstant ist und wir wollen alle räumlichen und zeitlichen Ableitungen von ψ vernachlässigen. Dann schreibt sich die Lagrange-Funktion für das Meson-Feld und die Wechselwirkung der Mesonen mit den Nukleonen

$$L(x) = \psi(x)\,\psi^+(x) + D(x)\,(\psi(x) + \psi^+(x)) - \lambda\,\psi(x)\,\psi^+(x)\,\psi(x)\,\psi^+(x)\,. \quad (1)$$

Wir rechnen hier mit mesonischen Einheiten: $\hbar = c = \mu = 1$, μ ist die Masse des Mesons und $D(x)$ bis auf einen konstanden Faktor, die Nukleonendichte. Als Feldgleichungen für ψ erhalten wir

$$-\psi = D - 2\lambda\psi\psi^+\psi;$$
$$-\psi^+ = D - 2\lambda\psi^+\,\psi\psi^+ \quad (2)$$

und damit für die Energie

$$E = \int L(x)\,\mathrm{d}V = \int (-\psi\psi^+ + 3\,\lambda\psi\psi^+\psi\psi^+)\,\mathrm{d}V. \quad (3)$$

Unserem Modell entsprechend nehmen wir $D(x)$ gleich gA/V im Innern des Kerns an und gleich Null außerhalb. g ist die Kopplungskonstante, A die Anzahl der Nukleonen und V das Volumen des Kerns. (2) ist eine algebraische Gleichung für ψ, welche sich elementar lösen läßt und da ψ konstant ist, kann man in (3) Integration einfach durch Multiplikation mit V ersetzen. Führt man diese Operationen aus, dann erhält man je nach dem Vorzeichen von λ qualitativ folgende Kurven für die Abhängigkeit der Energie von der Nukleonendichte (Abb. 1 und 2).

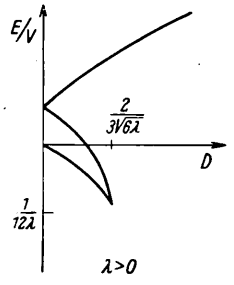


Abb. 1

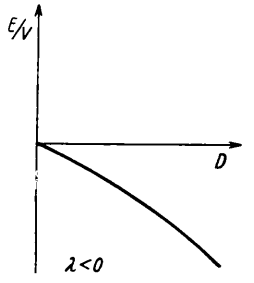


Abb. 2

Für positives λ hat die Energie wohl einen tiefsten Wert, aber es gibt kein Minimum, sondern die Kurve hat eine Spitze. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß wir die kinetische Energie der Mesonen (Ableitung von ψ) und die kinetische Energie der Nukleonen noch nicht einbezogen haben, welche gerade in der Umgebung der Spitze eine wesentliche Rolle spielen werden. Beide Beiträge sind positiv und werden die Spitze etwas nach oben aufbiegen. Nimmt man die Ergebnisse von (2) und (3) trotzdem wörtlich, so kann man aus Abb. 1 folgende Resultate ablesen:

1. Das Volumen kleinster Energie ist proportional dem Atomgewicht, der Radius pro Nukleon ist von der Größe der Compton-Wellenlänge des Mesons.

2. Die Minimumenergie ist proportional dem Atomgewicht, die Bindungsenergie pro Nukleon ist etwa 1/10 der Ruhenergie des Mesons = 15 MeV.

Wir haben hier für die dimensionslose Konstante λ einen numerischen Wert der Größenordnung 1 angenommen. Wie man sieht, erzielt man so durchwegs vernünftige Resultate.

Hat λ negatives Vorzeichen, dann zeigt die Energie zunächst keine Sättigung, sondern nimmt mit wachsender Dichte beständig ab. Doch nimmt die spezifische Energie E/V nicht so stark ab wie ohne λ ($E/V = -D^2$), sondern sie geht nunmehr wie $-D^{4/3}$. Dies bewirkt aber, daß die Gesamtenergie tatsächlich ein Minimum erreicht, da die kinetische Energie der Nukleonen wie beim Fermi-Gas proportional $D^{5/3}$ zunimmt. Quantitativ wird hier die Sättigung etwas später auftreten wie im anderen Falle, jedoch größenordnungsmäßig lassen sich dieselben Schlüsse ziehen wie vorher. Zusammenfassend kann man sagen, daß für beide Vorzeichen von λ Sättigungseffekte auftreten und daß man vernünftige Werte für Bindungsenergie und Kernradius für ein λ der Größenordnung 1 erhält.

Berechnung von λ aus der Feldtheorie

Terme vom Typus ψ^4 treten auch dann, wenn man in die ursprüngliche Hamilton-Funktion kein derartiges Glied einführt, beim Glied vierter Ordnung in der S-Matrix auf:

$$S_4 = (-i)^4 \frac{3!}{4!} \int \mathrm{d}x_1 \,\mathrm{d}x_2 \,\mathrm{d}x_3 \,\mathrm{d}x_4 \,\psi(1)\,\psi^+(2)\,\psi(3)\,\psi^+(4)\,S(12)\,S(23)\,S(34)\,S(41)\,. \quad (4)$$

Von den Argumenten x_i haben wir nur die Indizes geschrieben, $S(12) = S(x_1 - x_2)$. Dieses Glied gibt nun Beiträge zu einem Term der Form

$$-i\lambda \int \mathrm{d}x\, \psi(x)\, \psi^+(x)\, \psi(x)\, \psi^+(x)\,, \quad (5)$$

was unserem nichtlinearen Glied in der Lagrange-Funktion (1) entspricht. Um λ zu bestimmen, müssen wir in (4) die Argumente von ψ in eine Taylor-Reihe entwickeln und von den Gliedern, welche dasselbe Argument haben, den Koeffizienten mit (5) vergleichen. Dies führt man am besten im Impulsraum aus und bekommt dann folgenden Ausdruck für λ:

$$\lambda = (-i)^4 g^4/4 \cdot (-i)^4 \int \mathrm{d}p\,(p^2 - m^2)^{-4}\, Sp \cdot [\gamma_5 (p\gamma + m)\gamma_5 (p\gamma + m)\gamma_5 (p\gamma + m)\gamma_5 (p\gamma + m)] = g^4/4 \int \mathrm{d}p\,(p^2 - m^2)^{-2}. \quad (6)$$

Hier haben wir die bekannte Fourier-Transformierte der S_f-Funktion verwendet und mit m die Nukleonenmasse bezeichnet. Das Integral (6) ist logarithmisch divergent, es läßt sich unter Verwendung üblicher Verfahren invariant limitieren:

$$= \lim_{M\to\infty} 2 \int_{m^2}^{M^2} \mathrm{d}L \int \mathrm{d}p\, \frac{-1}{(p^2 - L)^3} \frac{g^4}{4} = i\pi^2 g^4/4 \cdot \int_{m^2}^{M^2} \mathrm{d}L/L \quad (6)$$

$$\text{oder } \lambda = \pi^2 g^4/4 \cdot \ln M^2/m^2\,. \quad (7)$$

Nimmt man die Abschneidelänge M^{-1} als etwas kleiner als die Compton-Wellenlänge des Nukleons m^{-1}, dann erhält man für λ einen positiven Wert der Größenordnung 1—10, je nach der Wahl von g. Man erhält so tatsächlich eine vernünftige Größe für λ, allerdings das weniger erfreuliche Vorzeichen.

Außer den nichtlinearen Gliedern 4. Ordnung gibt es noch Nichtlinearitäten jeder weiteren geraden Potenz, doch sind deren Koeffizienten konvergente Integrale und machen bei Prozessen

kleiner Energie nur einen bescheidenen Bruchteil des Gliedes 4. Ordnung aus. Für neutrale Mesonen erhält man auch ein Glied 3. Ordnung, allerdings, wie aus Invarianzeigenschaften ersichtlich, nur für ein skalares Feld. Dieser Term hat im wesentlichen denselben Einfluß auf die Sättigung wie das von uns betrachtete Glied.

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß unser nichtlinearer Term (5) einer anziehenden Kraft von der Reichweite m^{-1} entspricht. Es stellt sich heraus, daß in diesem Fall für λ etwas größer als 1 gebundene Zustände zwischen Mesonen möglich sind. Das physikalisch plausiblere entgegengesetzte Vorzeichen von λ entspricht einer Abstoßung von der Reichweite m^{-1}. Unabhängig vom Vorzeichen läßt sich aber jedenfalls feststellen, daß die Größenordnung des nichtlinearen Gliedes, die sich bei einem plausiblen Abschneide-Verfahren ergibt, zur Erklärung der Absättigung der Kernkräfte genügt.

Professor Heisenberg möchte ich für wertvolle Kritik und zahlreiche Hinweise im Zusammenhang mit dieser Arbeit herzlich danken.

Inzwischen erschien eine Arbeit von Schiff, Physic. Rev. 1. Oktober 1951, in welcher mathematische Details des vorliegenden Problems genauer aufgeführt werden; auf den Zusammenhang mit der quantisierten Feldtheorie wird dort nicht eingegangen. In den wesentlichen Resultaten stimmen Schiff und diese Arbeit überein.

Zum Energie-Impuls-Tensor linearer klassischer Feldtheorien

Von ARNOLD SCHOCH und HELMUT STEINWEDEL

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7 a**, 66–70 [1952]; eingegangen am 14. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es wird der Energie-Impuls-Tensor vektorieller bzw. skalarer Felder untersucht. Damit seine Divergenz auch bei Anwesenheit von Ladungen überall verschwindet, muß das erste Regularisierungspostulat erfüllt sein.

Wie Bopp[1] und später Feynman[2] zeigten, kann man die klassische Elektrodynamik in solcher Weise verallgemeinern, daß die Selbstenergie einer Punktladung endlich bleibt. Dadurch ist es möglich, in dem Ausdruck für die Lorentz-Kraft in konsequenter Weise auch das *Eigenfeld* einer Punktladung zu berücksichtigen, ein Verfahren, welches automatisch auch die Strahlungskraft liefert. Darüber hinaus kann man die „mechanische" Masse der Punktladung Null setzen, so daß nur das Feld, nicht die Singularität, Träger von Impuls und Energie ist[1, 2]; das bedeutet, daß die Divergenz des Energie-Impuls-Tensors auch bei Anwesenheit von Ladungen überall verschwinden muß. Entsprechende Verallgemeinerungen sind natürlich in jeder Feldtheorie möglich[3]. Es erschien uns daher nicht überflüssig, den Energie-Impuls-Tensor beliebiger vektorieller bzw. skalarer Felder einmal näher zu untersuchen.

A. Allgemeine Beziehungen[4]

Es sei T_{μ}^{ν} ein beliebiger symmetrischer Tensor, dessen Komponenten beliebige Raum-Zeit-Funktionen sind. Ferner sei σ eine beliebige dreidimensionale Hyperfläche mit dem Flächenelement $\mathrm{d}\sigma_{\nu}$. Dann ist[6]

$$P_{\mu}(\sigma) = \int_{\sigma} T_{\mu}^{\nu}\, \mathrm{d}\sigma_{\nu} \qquad (1)$$

natürlich ein Vierervektor, dessen Komponenten

[1] F. Bopp, Ann. Physik **38**, 345 [1940]; **42**, 573 [1943].

[2] R. P. Feynman, Physic. Rev. **74**, 939 [1948].

[3] Vgl. dazu z. B. H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6 a**, 123 [1951].

[4] Die Resultate des vorliegenden Abschnitts sind nicht neu. Es erschien uns jedoch zweckmäßig, sie nochmals zusammenzustellen, da die diesbezüglichen Herleitungen in der Lehrbuchliteratur teilweise nicht ganz korrekt sind. Außerdem geben die von Schwinger[5] wieder eingeführten „raumartigen Flächen" die Möglichkeit konsequenter relativistischer Schreibweise.

[5] J. Schwinger, Physic. Rev. **74**, 1439 [1948].

[6] Es ist $x_4 = -x^4$ und $x_\nu y^\nu = x_1 y^1 + x_2 y^2 + x_3 y^3 + x_4 y^4 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - x_4^2$.

kleiner Energie nur einen bescheidenen Bruchteil des Gliedes 4. Ordnung aus. Für neutrale Mesonen erhält man auch ein Glied 3. Ordnung, allerdings, wie aus Invarianzeigenschaften ersichtlich, nur für ein skalares Feld. Dieser Term hat im wesentlichen denselben Einfluß auf die Sättigung wie das von uns betrachtete Glied.

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß unser nichtlinearer Term (5) einer anziehenden Kraft von der Reichweite m^{-1} entspricht. Es stellt sich heraus, daß in diesem Fall für λ etwas größer als 1 gebundene Zustände zwischen Mesonen möglich sind. Das physikalisch plausiblere entgegengesetzte Vorzeichen von λ entspricht einer Abstoßung von der Reichweite m^{-1}. Unabhängig vom Vorzeichen läßt sich aber jedenfalls feststellen, daß die Größenordnung des nichtlinearen Gliedes, die sich bei einem plausiblen Abschneide-Verfahren ergibt, zur Erklärung der Absättigung der Kernkräfte genügt.

Professor Heisenberg möchte ich für wertvolle Kritik und zahlreiche Hinweise im Zusammenhang mit dieser Arbeit herzlich danken.

Inzwischen erschien eine Arbeit von Schiff, Physic. Rev. 1. Oktober 1951, in welcher mathematische Details des vorliegenden Problems genauer aufgeführt werden; auf den Zusammenhang mit der quantisierten Feldtheorie wird dort nicht eingegangen. In den wesentlichen Resultaten stimmen Schiff und diese Arbeit überein.

Zum Energie-Impuls-Tensor linearer klassischer Feldtheorien

Von ARNOLD SCHOCH und HELMUT STEINWEDEL

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7 a**, 66–70 [1952]; eingegangen am 14. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es wird der Energie-Impuls-Tensor vektorieller bzw. skalarer Felder untersucht. Damit seine Divergenz auch bei Anwesenheit von Ladungen überall verschwindet, muß das erste Regularisierungspostulat erfüllt sein.

Wie Bopp[1] und später Feynman[2] zeigten, kann man die klassische Elektrodynamik in solcher Weise verallgemeinern, daß die Selbstenergie einer Punktladung endlich bleibt. Dadurch ist es möglich, in dem Ausdruck für die Lorentz-Kraft in konsequenter Weise auch das *Eigenfeld* einer Punktladung zu berücksichtigen, ein Verfahren, welches automatisch auch die Strahlungskraft liefert. Darüber hinaus kann man die „mechanische" Masse der Punktladung Null setzen, so daß nur das Feld, nicht die Singularität, Träger von Impuls und Energie ist[1, 2]; das bedeutet, daß die Divergenz des Energie-Impuls-Tensors auch bei Anwesenheit von Ladungen überall verschwinden muß. Entsprechende Verallgemeinerungen sind natürlich in jeder Feldtheorie möglich[3]. Es erschien uns daher nicht überflüssig, den Energie-Impuls-Tensor beliebiger vektorieller bzw. skalarer Felder einmal näher zu untersuchen.

A. Allgemeine Beziehungen[4]

Es sei T_{μ}^{ν} ein beliebiger symmetrischer Tensor, dessen Komponenten beliebige Raum-Zeit-Funktionen sind. Ferner sei σ eine beliebige dreidimensionale Hyperfläche mit dem Flächenelement $\mathrm{d}\sigma_{\nu}$. Dann ist[6]

$$P_{\mu}(\sigma) = \int_{\sigma} T_{\mu}^{\nu}\, \mathrm{d}\sigma_{\nu} \qquad (1)$$

natürlich ein Vierervektor, dessen Komponenten

[1] F. Bopp, Ann. Physik **38**, 345 [1940]; **42**, 573 [1943].

[2] R. P. Feynman, Physic. Rev. **74**, 939 [1948].

[3] Vgl. dazu z. B. H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6 a**, 123 [1951].

[4] Die Resultate des vorliegenden Abschnitts sind nicht neu. Es erschien uns jedoch zweckmäßig, sie nochmals zusammenzustellen, da die diesbezüglichen Herleitungen in der Lehrbuchliteratur teilweise nicht ganz korrekt sind. Außerdem geben die von Schwinger[5] wieder eingeführten „raumartigen Flächen" die Möglichkeit konsequenter relativistischer Schreibweise.

[5] J. Schwinger, Physic. Rev. **74**, 1439 [1948].

[6] Es ist $x_4 = -x^4$ und $x_\nu y^\nu = x_1 y^1 + x_2 y^2 + x_3 y^3 + x_4 y^4 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - x_4^2$.

im allgemeinen jedoch Funktionale der speziell gewählten Fläche σ sind. Erfüllt der Tensor T_μ^ν jedoch die Beziehung

$$\frac{\partial T_\mu^\nu}{\partial x^\nu} \equiv 0\,, \tag{2}$$

d.h. verschwindet überall seine Divergenz, so verschwindet wegen

$$\int_\tau \frac{\partial T_\mu^\nu}{\partial x^\nu}\,\mathrm{d}\tau = \oint_\sigma T_\mu^\nu\,\mathrm{d}\sigma_\nu \tag{3}$$

das Integral über eine beliebige geschlossene Fläche σ, wobei das erste Integral in (3) über das eingeschlossene Volumen τ zu erstrecken ist. Verschwinden außerdem die Komponenten des Tensors T_μ^ν im räumlich Unendlichen hinreichend stark, so können wir die geschlossene Fläche σ ersetzen durch zwei beliebige unbegrenzte raumartige Flächen σ_1, σ_2, da das Integral über die zeitartige Zylinderfläche im Unendlichen dann keinen Beitrag liefert. Wir erhalten dann, wenn die zeitlichen Komponenten der Flächennormalen von σ_1 und σ_2 das gleiche Vorzeichen haben, nach (3)

$$\int_{\sigma_1} T_\mu^\nu\,\mathrm{d}\sigma_\nu = \int_{\sigma_2} T_\mu^\nu\,\mathrm{d}\sigma_\nu = P_\mu = \text{const.} \tag{4}$$

P_μ ist also nach (4) unabhängig von der speziellen raumartigen Fläche σ; m. a. W., nur wenn die Divergenz des Energie-Impuls-Tensors überall verschwindet, sind Gesamtenergie und Gesamtimpuls des Feldes zeitlich konstant.

Wir betrachten nun ein stationäres System, d.h. ein System, dessen Energie-Impuls-Tensor, in einem geeigneten Bezugssystem (Ruhsystem) die Beziehung

$$\frac{\partial T_\mu^\nu}{\partial x_4} \equiv 0 \tag{5}$$

erfüllt. Wählen wir als raumartige Fläche σ eine Hyperebene $x_4 = \text{const.}$, so ist $\mathrm{d}\sigma_\nu = \{0,0,0,\mathrm{d}V\}$, wobei $\mathrm{d}V$ das dreidimensionale räumliche Volumenelement ist. Dann ergibt sich der Energie-Impuls-Vektor P_μ nach (1) zu

$$P_\mu(\sigma) = \int T_\mu^4\,\mathrm{d}V. \tag{6}$$

Wählen wir dagegen als Integrationsfläche σ die Hyperebene $x_4 = \beta x_1$, so ist $\mathrm{d}\sigma_\nu = \{\beta\,\mathrm{d}V, 0, 0, \mathrm{d}V\}$. Dann wird wegen (5)

$$P_\mu(\sigma) = \beta \int T_\mu^1\,\mathrm{d}V + \int T_\mu^4\,\mathrm{d}V\,. \tag{7}$$

Fordern wir für T_μ^ν die Beziehung (2), so muß P_μ unabhängig von der Integrationsfläche σ sein. Es muß dann also $T_\mu^1\,\mathrm{d}V = 0$ sein, oder allgemein[7]

$$\int T_\mu^k\,\mathrm{d}V = 0\,; \quad k = 1, 2, 3\,. \tag{8}$$

Daraus folgt als Spezialfall $P_1 = P_2 = P_3 = 0$, wie es im Ruhsystem auch sein muß.

B. Bewegungsgleichungen und Energie-Impuls-Tensor vektorieller Felder[8]

Zur Herleitung des Energie-Impuls-Tensors ist es bequem, die Stromdichte $j_\mu(x)$ zunächst kontinuierlich verteilt anzunehmen. In diesem Falle hat das Prinzip der kleinsten Wirkung von Schwarzschild, Tetrode und Fokker die Form[9]

$$\begin{aligned}\delta S = \delta \Big\{ & -c\gamma \int \sqrt{-j_\mu j^\mu}\,\mathrm{d}\tau \\ & + \frac{1}{2c} \iint f(\Gamma xx')\, j_\mu\, j'^\mu\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\tau' \\ & + \int \lambda \frac{\partial j_\mu}{\partial x_\mu}\,\mathrm{d}\tau \Big\} = 0\,.\end{aligned} \tag{9}$$

Der letzte Term berücksichtigt die Nebenbedingung $(\partial j_\mu/\partial x_\mu) = 0$ (Kontinuitätsgleichung), $\lambda(x)$ ist der Lagrangesche Parameter. Zur Vereinfachung wurde ferner angenommen, daß die „mechanische" Massendichte μ der Materie der Ladungsdichte ε proportional ist: $\mu = \gamma\varepsilon = \gamma\sqrt{-j_\mu j^\mu}$ [10]. Aus (9) ergeben sich die Bewegungsgleichungen[11]

$$\mu c^2 \dot{u}_\mu = \overline{F}_{\mu\nu} j^\nu = \frac{\partial}{\partial x^\nu}\,\overline{T}_\mu^\nu \tag{10}$$

mit

$$\overline{F}_{\mu\nu} = \frac{\partial \bar{A}_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \bar{A}_\mu}{\partial x^\nu}\,;$$

$$\bar{A}_\mu(x) = \int f(\Gamma xx')\, j_\mu(x')\,\mathrm{d}\tau'. \tag{11}$$

[7] Vgl. dazu auch A. Pais u. E. T. Epstein, Rev. mod. Physics **21**, 445 [1949].

[8] Alle Zwischenrechnungen der folgenden Abschnitte sind unten in Abschnitt D durchgeführt.

[9] Vgl. dazu z. B. J. A. Wheeler u. R. P. Feynman, Rev. mod. Physics **17**, 157 [1945]; **21**, 425 [1949]; R. P. Feynman[2]; wo das Wirkungsprinzip für ein System von Punktladungen diskutiert wird. Gl. (9) folgt daraus in sinngemäßer Abänderung.

$\Gamma xx'$ ist definiert durch $\Gamma^{xx'} = -(x_\mu - x'_\mu)(x^\mu - x'^\mu)$, ferner ist $j'^\mu = j^\mu(x')$.

[10] Die invariante Ladungsdichte ε ist definiert durch $j_\mu = \varepsilon u_\mu$, wo u_μ die Vierergeschwindigkeit der Strömung ist. Wegen $u_\mu u^\mu = -1$ folgt daraus $\varepsilon = \sqrt{-j_\mu j^\mu}$; Entsprechendes gilt für die Materiedichte. γ ist natürlich eine Konstante.

[11]) $\dot{u}_\mu$ ist die Viererbeschleunigung, ein Punkt bedeutet Ableitung nach der Eigenzeit.

$\overline{T}_\mu^\nu$ ist der zu berechnende Energie-Impuls-Tensor. Man kann nun allgemein setzen[3]:

$$\overline{F}_{\mu\nu} = \int_0^\infty \varrho(\eta)\, F_{\mu\nu}(\eta)\, d\eta, \qquad \overline{A}_\mu = \int_0^\infty \varrho(\eta)\, A_\mu(\eta)\, d\eta, \tag{12}$$

wobei $A_\mu(\eta)$ den Feldgleichungen

$$(\Box - \eta)\, A_\mu = -4\pi j_\mu \tag{13}$$

genügt. Damit ergibt sich statt (10) wegen (13):

$$\begin{aligned} \mu c^2 \dot{u}_\mu &= \int F_{\mu\nu}(\eta)\, \varrho(\eta)\, j^\nu\, d\eta \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int F_{\mu\nu}(\eta)\, (\Box - \eta)\, A^\nu(\eta)\, \varrho(\eta)\, d\eta \\ &= \frac{\partial}{\partial x^\nu} \int_0^\infty T_\mu^\nu(\eta)\, \varrho(\eta)\, d\eta \end{aligned} \tag{14}$$

also

$$\overline{T}_\mu^\nu = \int_0^\infty T_\mu^\nu(\eta)\, \varrho(\eta)\, d\eta, \tag{15}$$

wobei sich der Tensor T_μ^ν aus (14) zu

$$T_\mu^\nu = \frac{1}{4\pi} \left\{ (F_{\mu\lambda} F^{\lambda\nu} - \eta A_\mu A^\nu) + \frac{1}{2} \delta_\mu^\nu \left(\frac{1}{2} F_{\varrho\lambda} F^{\varrho\lambda} + \eta A_\lambda A^\lambda \right) \right\} \tag{16}$$

ergibt.

Nach (10) bedeutet Nullsetzen der „mechanischen" Massendichte (bzw. im Fall diskreter Punktladungen Nullsetzen der mechanischen Masse M einer Punktladung), daß die Divergenz des Energie-Impuls-Tensors $\overline{T}_\mu^\nu$ überall verschwindet. Welchen Bedingungen muß nun die Funktion $\varrho(\eta)$ genügen, damit dies überhaupt möglich ist? Wie oben im Abschnitt A gezeigt, muß dann im stationären bzw. statischen Fall (8) gelten. Wir betrachten daher eine ruhende Punktladung vom Betrag Eins. Für diese ist

$$A_4(\eta) = \frac{e^{-\sqrt{\eta}\, r}}{r} \quad \text{mit } r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}. \tag{17}$$

Die von Null verschiedenen Komponenten von $F_{\mu\nu}$ sind

$$F_{k4} = \frac{\partial A_4}{\partial x^k} = -\frac{e^{-\sqrt{\eta}\, r}}{r} \left(\frac{1}{r} + \sqrt{\eta} \right) \frac{x_k}{r}. \tag{18}$$

Aus (16), (17) und (18) ergibt sich

$$\begin{aligned} T_k^k &= \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-2\sqrt{\eta}\, r}}{r^2} \left\{ \left(\frac{1}{r} + \sqrt{\eta} \right)^2 \left(\frac{x_k^2}{r^2} - \frac{1}{2} \right) - \frac{\eta}{2} \right\}, \\ T_i^k &= \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-2\sqrt{\eta}\, r}}{r^2} \left(\frac{1}{r} + \sqrt{\eta} \right)^2 \frac{x_i x_k}{r^2} \qquad \text{mit } i, k = 1, 2, 3;\ i \neq k, \\ T_k^4 &= 0, \\ T_4^4 &= \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-2\sqrt{\eta}\, r}}{2 r^2} \left\{ \left(\frac{1}{r} + \sqrt{\eta} \right)^2 + \eta \right\}. \end{aligned} \tag{19}$$

Die Integration über das dreidimensionale räumliche Volumen ergibt

$$\begin{aligned} \int T_k^k\, dV &= \lim_{a \to 0} \frac{1}{6a}, \\ \int T_i^k\, dV &= 0, \\ \int T_4^4\, dV &= \lim_{a \to 0} \frac{1}{2a} - \frac{\sqrt{\eta}}{2}. \end{aligned} \tag{20}$$

Damit $\int \overline{T}_k^k\, dV = 0$ ist, muß also nach (15)

$$\int_0^\infty \varrho(\eta)\, d\eta = 0 \tag{21}$$

sein. Wir erhalten also wieder das erste Regularisierungspostulat[13], welches gleichzeitig dafür sorgt, daß die Selbstenergie[14]

$$m c^2 = E_0 = \int \overline{T}_4^4\, dV$$

endlich wird bzw. daß $f(0)$ endlich bleibt.

In vektoriellen Theorien ist die feldmechanische Masse m gegeben durch $mc^2 = \int_0^\infty f(t^2)\, dt$ (vgl. Feynman[2]). Daß diese Definition mit $mc^2 = \int \overline{T}_4^4\, dV$ identisch ist, ist wie folgt einzusehen: Wenn (21) erfüllt ist, gilt[3]

$$f(\Gamma) = -\int_0^\infty \frac{\sqrt{\eta}}{2} J_1 \cdot \frac{(\sqrt{\eta\, \Gamma})}{\sqrt{\Gamma}}\, \varrho(\eta)\, d\eta. \tag{22}$$

Folglich

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f(t^2)\, dt &= -\int_0^\infty dt \int_0^\infty d\eta\, \frac{\sqrt{\eta}}{2}\, \varrho(\eta) \frac{J_1(\sqrt{\eta}\, t)}{t} \\ &= -\int_0^\infty \frac{\sqrt{\eta}}{2}\, \varrho(\eta)\, d\eta = \int_0^\infty \overline{T}_4^4\, dV. \end{aligned} \tag{23}$$

---

[13] W. Pauli u. F. Villars, Rev. mod. Physics **21**, 434 [1949], vgl. dazu auch H. Steinwedel[3].

[14] m bedeutet hier die feldmechanische Masse.

[15] Die Gl. (7) in l. c.[3] ist nicht vollständig, richtig muß es dort heißen:

$$m_a c^2 \ddot{a}_\mu = e_a \left\{ \sum_{b \neq a} (F_\mu^{(b)}(a) + F_\nu^{(b)}(a)\, \dot{a}^\nu \dot{a}_\mu + A^{(b)}(a)\, \ddot{a}_\mu) + F_\mu^{(a)}(a) + A^{(a)}(a)\, \ddot{a}_\mu \right\}.$$

Herrn Prof. F. Bopp danken wir in diesem Zusammenhang vielmals für einen freundlichen Hinweis.

C) Bewegungsgleichungen und Energie-Impuls-Tensor skalarer Felder

Für skalare Felder lautet das Wirkungsprinzip

$$\delta S = \delta \Big\{ - c\gamma \int \sqrt{-j_\mu j^\mu}\, \mathrm{d}\tau + \frac{1}{2c} \int\int f(\Gamma x x') \sqrt{-j_\mu j^\mu}\, \sqrt{-j'_\mu j'^\mu}\, \mathrm{d}\tau\, \mathrm{d}\tau' + \int \lambda \frac{\partial j_\mu}{\partial x_\mu}\, \mathrm{d}\tau \Big\} = 0 \qquad (24)$$

Daraus ergeben sich die Bewegungsgleichungen [15]

$$\mu c^2 \dot{u}_\mu = \varepsilon \overline{F}_\mu + \frac{\partial}{\partial x^\nu} \varepsilon \overline{A}\, u_\mu u^\nu = \frac{\partial}{\partial x^\nu} \overline{T}^\nu_\mu \qquad (25)$$

mit $\overline{F}_\mu = \dfrac{\partial \overline{A}}{\partial x^\mu}$;

$$\overline{A}(x) = \int f(\Gamma x x') \sqrt{-j_\mu(x') j^\mu(x')}\, \mathrm{d}\tau' . \qquad (26)$$

Statt (12) und (13) gilt hier entsprechend

$$\overline{F}_\mu = \int_0^\infty \varrho(\eta) F_\mu(\eta)\, \mathrm{d}\eta ; \quad \overline{A} = \int_0^\infty \varrho(\eta) A(\eta)\, \mathrm{d}\eta , \qquad (27)$$

$$(\Box - \eta) A = -4\pi \sqrt{-j_\mu j^\mu} = -4\pi\varepsilon \qquad (28)$$

sowie statt (14) und (16)

$$\mu c^2 u_\mu = \int F_\mu(\eta)\, \varepsilon\, \varrho(\eta)\, \mathrm{d}\eta + \frac{\partial}{\partial x^\nu} \varepsilon u_\mu u^\nu \int A(\eta)\, \varrho(\eta)\, \mathrm{d}\eta, \qquad (29)$$

$$T^\nu_\mu = \frac{1}{4\pi} \Big\{ \frac{1}{2} \delta^\nu_\mu (F_\lambda F^\lambda + \eta A^2) - F_\mu F^\nu \Big\} + \varepsilon A u_\mu u^\nu . \qquad (30)$$

Für eine ruhende Punktladung ist:

$$A(\eta) = \frac{e^{-\sqrt{\eta} r}}{r} ;$$

$$F_k = -\frac{e^{-\sqrt{\eta} r}}{r} \Big(\frac{1}{r} + \sqrt{\eta} \Big) \frac{x_k}{r} . \qquad (31)$$

Damit wird

$$T^k_k = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-2\sqrt{\eta} r}}{r^2} \Big\{ \Big(\frac{1}{r} + \sqrt{\eta} \Big)^2 \Big(\frac{1}{2} - \frac{x_k^2}{r^2} + \frac{\eta}{2} \Big) \Big\},$$

$$T^k_i = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{-2\sqrt{\eta} r}}{r^2} \Big(\frac{1}{r} + \sqrt{\eta} \Big)^2 \frac{x_i x_k}{r^2} , \qquad (32)$$

$$T^4_4 = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-2\sqrt{\eta} r}}{r^2} \Big\{ \Big(\frac{1}{r} + \sqrt{\eta} \Big) + \eta \Big\} - \delta(\mathrm{r}) \frac{e^{-\sqrt{\eta} r}}{r}$$

und

$$\int T^k_k\, dV = \lim_{a \to 0} -\frac{1}{6a} , \qquad (33)$$

$$\int T^4_4\, \mathrm{d}V = \lim_{a \to 0} -\frac{1}{2a} + \frac{\sqrt{\eta}}{2} .$$

Auch hier sorgt die Bedingung (21) dafür, daß $\int \overline{T}^k_k \mathrm{d}V = 0$ wird. Wie man aus dem Vergleich von (20) mit (33) sieht, hat die Selbstenergie in der skalaren Theorie zwar den gleichen Betrag, jedoch das umgekehrte Vorzeichen wie in der vektoriellen Theorie, wenn die Funktion $\varrho(\eta)$ in beiden Theorien die gleiche ist.

D. Durchführung der Rechnungen

Aus dem Wirkungsprinzip (9) folgen bei Variation von j_μ die Gleichungen

$$c\gamma \frac{j_\mu}{\sqrt{-j_\lambda j^\lambda}} + \frac{\overline{A}_\mu}{c} - \frac{\partial \lambda}{\partial x^\mu} = 0 . \qquad (34)$$

Nach Differentiation der μ-ten Gleichung nach x^ν und der ν-ten nach x^μ, Subtraktion und Multiplikation mit $j^\nu = \varepsilon u^\nu$ erhält man daraus unter Berücksichtigung von $\gamma j^\nu = \mu u^\nu$

$$c\mu u^\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial x^\mu} - c\mu \frac{\partial u_\mu}{\partial x^\nu} u^\nu + \frac{1}{c} \varepsilon \overline{F}_{\mu\nu} u^\nu = 0. \qquad (35)$$

Wegen $u_\nu u^\nu = -1$ verschwindet der erste Term; im zweiten Term ist $(\partial u_\mu / \partial x^\nu) u^\nu = \dot{u}_\mu$ (substantielle Ableitung!). Nach Multiplikationen mit c ergeben sich dann sofort die Bewegungsgleichungen (10).

Die Herleitung des Energie-Impuls-Tensors (16) aus (14) braucht hier nicht näher ausgeführt zu werden, da die Rechnung in bekannter Weise verläuft. Bei der Integration über V [Gl. (20)] darf man wegen der divergenten Terme nur von einer unteren Grenze a ab integrieren. Nach Ausführung der Volumenintegration ergibt sich so

$$\int_{(a)} T^1_1\, \mathrm{d}V = \frac{\sqrt{\eta}}{3} e^{-2\sqrt{\eta} a} \Big(\frac{1}{2\sqrt{\eta}\, a} + 1 \Big), \qquad (36)$$

$$\int_{(a)} T^4_4\, \mathrm{d}V = \sqrt{\eta}\, e^{-2\sqrt{\eta} a} \Big(\frac{1}{2\sqrt{\eta}\, a} + \frac{1}{2} \Big). \qquad (37)$$

Entwickelt man die e-Funktion, so ergibt sich daraus sofort (20). Aus dem Wirkungsprinzip (24) ergeben sich bei Variation von j_μ die Gleichungen

$$c\gamma \frac{j_\mu}{\sqrt{-j_\lambda j^\lambda}} - \frac{1}{c} \overline{A} \frac{j_\mu}{\sqrt{-j_\lambda j^\lambda}} - \frac{\partial \lambda}{\partial x^\mu} = 0 . \qquad (38)$$

Daraus ergibt sich nach dem gleichen Verfahren wie oben

$$c_\mu u^\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial x^\mu} - c_\mu \frac{\partial u_\mu}{\partial x^\nu} u^\nu - \frac{\varepsilon}{c}\left\{ u_\nu u^\nu F_\mu - u_\mu u^\nu \frac{\partial \bar{A}}{\partial x^\nu} - \frac{\partial u_\mu}{\partial x^\nu} u^\nu \bar{A} + \frac{\partial u_\nu}{\partial x^\mu} u^\nu \bar{A} \right\} = 0. \quad (39)$$

Der erste und letzte Term verschwindet wegen $u_\nu u^\nu = -1$, und den zweitletzten und drittletzten Term kann man wegen

$$(\partial \varepsilon u^\nu / \partial x^\nu) = (\partial j^\nu / \partial x^\nu) = 0$$

zusammenfassen, so daß man

$$- c_\mu \frac{\partial u_\mu}{\partial x^\nu} u^\nu + \frac{\varepsilon}{c} \bar{F}_\mu + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial x^\nu} \varepsilon \bar{A} u_\mu u^\nu = 0 \quad (40)$$

erhält; daraus folgen wie oben sofort die Bewegungsgleichungen (25). Zur Berechnung des Energie-Impuls-Tensors (30) braucht man dann nur den ersten Term auf der rechten Seite von (29) umzuformen. Die Volumenintegration (33) läuft wie oben, wenn man sinngemäß statt $\delta(\mathfrak{r})$ (es gilt $\int \delta(\mathfrak{r})\, \mathrm{d}V = 1$) zunächst $\delta(r-a)/4\pi r^2$ schreibt (wobei nunmehr $\int \delta(r)\, \mathrm{d}r = 1$ ist).

Der korrespondenzmäßige Zugang zur Quantentheorie der Wellenfelder

Von HELMUT VOLZ

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Erlangen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 70–75 [1952]; eingegangen am 11. Oktober 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es wird gezeigt, daß die Vertauschungsrelationen in der Quantentheorie der Wellenfelder aus einem Gedankengang gewonnen werden können, der dem Heisenbergschen Vorgehen bei der Aufstellung der „punktmechanischen" Vertauschungsrelationen vollkommen analog ist. Speziell im Falle Fermi-Diracscher Materie wird dabei eine vertiefte Einsicht in die Bedeutung dieser Relationen gewonnen. Eine in diesem Falle noch verbleibende Lücke wird auf die Unmöglichkeit zurückgeführt, das Paulische Ausschließungsprinzip (Antisymmetrieforderung) im Rahmen einer dreidimensionalen Wellentheorie vollständig zu formulieren.

Die Quantenmechanik in der ihr von Heisenberg gegebenen Form[1] ist aus der Punktmechanik hervorgegangen. Ihre Grundelemente, die Vertauschungsrelationen zwischen Ort und Impuls, schlossen den Verzicht auf den klassischen Bahnbegriff und damit auf eine punktmechanisch-anschauliche Betrachtungsweise der Vorgänge in sich. Der Verlust an Anschaulichkeit, der mit diesem Einbau des Wirkungsquantums in die Physik verbunden war, fand zwar zunächst einen gewissen Ausgleich durch die Entwicklung der Schrödingerschen Wellenmechanik, die man, soweit die korpuskulare Struktur der Materie außer Betracht bleiben konnte, als ebenso anschaulich betrachten konnte wie die klassische Punktmechanik. Aber auch von dieser Seite her war der Schritt ins Unanschauliche nicht zu umgehen, sobald es sich um die ausdrückliche Beschreibung von Systemen mit mehreren Teilchen handelte. Entweder mußte man dazu mit Schrödinger in den höherdimensionalen Konfigurationsraum aufsteigen, oder man mußte, wenn man relativistischen Erfordernissen entsprechend die Beschreibung im dreidimensionalen Raum beibehalten wollte, die Wellenamplituden als nichtvertauschbare Größen in die Theorie einführen. Die Vertauschungsrelationen für diese Größen wurden zuerst von Jordan und Klein[2] bzw. Jordan und Wigner[3] angegeben und mußten je nach der Art der zu beschreibenden Materie verschieden gewählt werden. Da ihr Ansatz speziell im Falle Bose-Einsteinscher Materie auf eine einfache Ganzzahligkeitsforderung hinzielte, konnte der formale Apparat hierfür fast unmittelbar aus der „korpuskularen" Quantenmechanik entnommen werden, während im Falle der Fermi-Diracschen

[1] W. Heisenberg, Z. Physik **33**, 879 [1925].
[2] P. Jordan u. W. Klein, Z. Physik **45**, 751 [1927].
[3] P. Jordan u. E. Wigner, Z. Physik **47**, 631 [1928].

$$c_\mu u^\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial x^\mu} - c_\mu \frac{\partial u_\mu}{\partial x^\nu} u^\nu - \frac{\varepsilon}{c}\left\{ u_\nu u^\nu F_\mu - u_\mu u^\nu \frac{\partial \bar{A}}{\partial x^\nu} - \frac{\partial u_\mu}{\partial x^\nu} u^\nu \bar{A} + \frac{\partial u_\nu}{\partial x^\mu} u^\nu \bar{A} \right\} = 0. \quad (39)$$

Der erste und letzte Term verschwindet wegen $u_\nu u^\nu = -1$, und den zweitletzten und drittletzten Term kann man wegen

$$(\partial \varepsilon u^\nu / \partial x^\nu) = (\partial j^\nu / \partial x^\nu) = 0$$

zusammenfassen, so daß man

$$-c_\mu \frac{\partial u_\mu}{\partial x^\nu} u^\nu + \frac{\varepsilon}{c} \bar{F}_\mu + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial x^\nu} \varepsilon \bar{A} u_\mu u^\nu = 0 \quad (40)$$

erhält; daraus folgen wie oben sofort die Bewegungsgleichungen (25). Zur Berechnung des Energie-Impuls-Tensors (30) braucht man dann nur den ersten Term auf der rechten Seite von (29) umzuformen. Die Volumenintegration (33) läuft wie oben, wenn man sinngemäß statt $\delta(\mathfrak{r})$ (es gilt $\int \delta(\mathfrak{r})\, \mathrm{d}V = 1$) zunächst $\delta(r-a)/4\pi r^2$ schreibt (wobei nunmehr $\int \delta(r)\, \mathrm{d}r = 1$ ist).

Der korrespondenzmäßige Zugang zur Quantentheorie der Wellenfelder

Von HELMUT VOLZ

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Erlangen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 70–75 [1952]; eingegangen am 11. Oktober 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es wird gezeigt, daß die Vertauschungsrelationen in der Quantentheorie der Wellenfelder aus einem Gedankengang gewonnen werden können, der dem Heisenbergschen Vorgehen bei der Aufstellung der „punktmechanischen" Vertauschungsrelationen vollkommen analog ist. Speziell im Falle Fermi-Diracscher Materie wird dabei eine vertiefte Einsicht in die Bedeutung dieser Relationen gewonnen. Eine in diesem Falle noch verbleibende Lücke wird auf die Unmöglichkeit zurückgeführt, das Paulische Ausschließungsprinzip (Antisymmetrieforderung) im Rahmen einer dreidimensionalen Wellentheorie vollständig zu formulieren.

Die Quantenmechanik in der ihr von Heisenberg gegebenen Form[1] ist aus der Punktmechanik hervorgegangen. Ihre Grundelemente, die Vertauschungsrelationen zwischen Ort und Impuls, schlossen den Verzicht auf den klassischen Bahnbegriff und damit auf eine punktmechanisch-anschauliche Betrachtungsweise der Vorgänge in sich. Der Verlust an Anschaulichkeit, der mit diesem Einbau des Wirkungsquantums in die Physik verbunden war, fand zwar zunächst einen gewissen Ausgleich durch die Entwicklung der Schrödingerschen Wellenmechanik, die man, soweit die korpuskulare Struktur der Materie außer Betracht bleiben konnte, als ebenso anschaulich betrachten konnte wie die klassische Punktmechanik. Aber auch von dieser Seite her war der Schritt ins Unanschauliche nicht zu umgehen, sobald es sich um die ausdrückliche Beschreibung von Systemen mit mehreren Teilchen handelte. Entweder mußte man dazu mit Schrödinger in den höherdimensionalen Konfigurationsraum aufsteigen, oder man mußte, wenn man relativistischen Erfordernissen entsprechend die Beschreibung im dreidimensionalen Raum beibehalten wollte, die Wellenamplituden als nichtvertauschbare Größen in die Theorie einführen. Die Vertauschungsrelationen für diese Größen wurden zuerst von Jordan und Klein[2] bzw. Jordan und Wigner[3] angegeben und mußten je nach der Art der zu beschreibenden Materie verschieden gewählt werden. Da ihr Ansatz speziell im Falle Bose-Einsteinscher Materie auf eine einfache Ganzzahligkeitsforderung hinzielte, konnte der formale Apparat hierfür fast unmittelbar aus der „korpuskularen" Quantenmechanik entnommen werden, während im Falle der Fermi-Diracschen

[1] W. Heisenberg, Z. Physik **33**, 879 [1925].
[2] P. Jordan u. W. Klein, Z. Physik **45**, 751 [1927].
[3] P. Jordan u. E. Wigner, Z. Physik **47**, 631 [1928].

Materie die entsprechenden Relationen ihre Rechtfertigung zunächst nur aus dem Erfolg des Ansatzes erhalten konnten.

Wenn auch im Laufe der Entwicklung andere, allgemeinere Zugänge zu den genannten Relationen eröffnet worden sind, so haftet diesen doch auch heute noch ein stark formaler Charakter an insofern, als ihr Herauswachsen aus den theoretischen Forderungen der Wellentheorie und dem empirischen Befund der Teilchenstruktur niemals so klargelegt wurde, wie dies im Falle der punktmechanischen Vertauschungsrelationen durch Heisenberg geschehen ist. Die folgenden Betrachtungen wollen versuchen, diese Lücke auszufüllen, indem sie zeigen, daß man von der Seite eines anschaulichen Wellenbildes her mit Überlegungen, die fast Punkt für Punkt eine Übertragung des klassischen Gedankenganges von Heisenberg darstellen, zu den genannten Vertauschungsrelationen gelangen kann. Im Falle der Fermi-Diracschen Materie gilt dies allerdings nur mit einer gewissen Einschränkung, die aber verständlich wird aus der Feststellung, daß das Paulische Ausschließungsprinzip in einer dreidimensionalen (anschaulichen) Wellentheorie keine vollständige Formulierung finden kann.

Für das Folgende erinnern wir uns zunächst noch einmal an das Vorgehen der Punktmechanik bei der Einführung des Wirkungsquantums: Den Ansatzpunkt für die Quantelung bilden die adiabatischen Invarianten eines Systems, und zwar speziell diejenigen, für welche die Bohrschen, aus Energiedifferenzen bestimmten Frequenzen asymptotisch mit den klassischen Umlaufsfrequenzen übereinstimmen. Man kommt so zunächst zu der Quantelung der „Phasenintegrale", aus denen dann durch Auflösung des Bahnbegriffs die von dem speziellen System unabhängigen Vertauschungsrelationen hervorgehen. Mathematisch ist dieser Gedankengang niedergelegt in den folgenden Beziehungen:

Es sei eine mehrfach periodische Bewegung gegeben durch die Koordinaten

$$q_k = \sum_{\tau} a_k(\tau)\, e^{2\pi i(\tau\nu)t}, \quad k = 1, 2, \ldots f. \tag{1}$$

Darin soll ν für die Gesamtheit der Grundfrequenzen $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_f$, τ für alle möglichen Gruppen von ganzen Zahlen $\tau_1, \tau_2, \ldots \tau_f$ und $(\tau\nu)$ für den Ausdruck $\tau_1\nu_1 + \tau_2\nu_2 + \ldots \tau_f\nu_f$ stehen. Wir führen als neue Variable zunächst die Größen ein, die die „Umläufe" des Systems zählen, nämlich

$$Q_i = \nu_i t, \quad Q = (Q_1, Q_2, \ldots Q_f). \tag{2}$$

mit denen

$$q_k = \sum_{\tau} a_k(\tau)\, e^{2\pi i(\tau Q)} = f_k(Q) \tag{3}$$

wird. Diese Beziehung fassen wir als eine Punkttransformation zwischen den q und den Q auf [die durch (2) gegebene gegenseitige Bindung der Q denken wir uns dabei aufgehoben], und erweitern diese zu einer kanonischen Transformation mit Hilfe der Erzeugenden

$$S(p, Q) = \sum_{k} p_k f_k(Q) + g(Q), \tag{4}$$

worin $g(Q)$ eine zunächst noch ganz beliebige Funktion der Q allein sein kann. Ihre nähere Bestimmung erfolgt durch die Forderungen:

A. S soll die Periodizität der Bewegung aufweisen, also eine Darstellung der Form (1) zulassen,

B. die zu den Q_i kanonisch konjugierten Impulse P_i sollen zeitlich konstant sein.

Die Forderung A ist wichtig für den Beweis der adiabatischen Invarianz der Wirkungsvariablen P_i. Da sie für den ersten Teil der rechten Seite von (4) bereits erfüllt ist, so besagt sie, daß $g(Q)$ die Periodizität der Bewegung aufweisen soll. In dem Ausdruck für die kanonischen Impulse

$$P_i = \frac{\partial S}{\partial Q_i} = \sum_{k} p_k \frac{\partial f_k}{\partial Q_i} + \frac{\partial g}{\partial Q_i} \tag{5}$$

ist dann das zweite Glied der rechten Seite eine in Q_i periodische Funktion mit dem Mittelwert 0. Da P_i zeitlich konstant sein soll, so muß die Periodizität dieses Ausdrucks diejenige des ersten Gliedes gerade kompensieren, so daß wir gleichbedeutend mit (5) auch schreiben können

$$P_i = \overline{\sum_{k} p_k \frac{\partial f_k}{\partial Q_i}} = \int_0^1 \sum p_k \frac{\partial f_k}{\partial Q_i}\, \mathrm{d}Q_i = \oint p_k\, \mathrm{d}q_k, \tag{6}$$

wobei der Querstrich den Zeitmittelwert bedeutet und die Integrationsvorschrift für den letzten Ausdruck aus dem vorhergehenden zu entnehmen ist.

Die Bohr-Sommerfeldsche Quantenbedingung bestand nun darin, daß dieser Ausdruck gleich einem — bis auf eine unbestimmte Konstante — ganzzahligen Vielfachen von h gesetzt wurde. Die Erkenntnis Heisenbergs war es vollends, daß eine solche Relation sich nicht auf eine bestimmte Bahn, sondern auf einen Übergang zwischen zwei solchen beziehen mußte, mit anderen Worten, daß

diese Beziehung von den darin auftretenden „Bahnamplituden" in die allein physikalisch sinnvollen „Übergangsamplituden" übersetzt werden mußte, wobei als Leitfaden für diese Übersetzung das Ritzsche Kombinationsprinzip erkannt wurde.

Bei der Übertragung dieser Gedankengänge auf die Wellentheorie beschränken wir uns auf den nichtrelativistischen, Schrödingerschen Fall. Die Wellengleichung schreiben wir, der Kontinuumsvorstellung entsprechend, in einer Form, in welcher die auftretenden Konstanten nicht als Teilchenmassen, -ladungen usw. in Erscheinung treten, also in Anlehnung an Hund[4] etwa

$$\frac{1}{ic}\dot{\psi} - \frac{1}{2\varkappa}\Delta\psi + \eta V\psi = 0. \qquad (7)$$

Gleichzeitig gilt die dazu komplex konjugierte Gleichung

$$-\frac{1}{ic}\dot{\psi}^* - \frac{1}{2\varkappa}\Delta\psi^* + \eta V\psi^* = 0. \qquad (7\,a)$$

Die Dichtefunktion ist durch den Ausdruck $\psi^*\psi$ gegeben. Für das Folgende ist die Feststellung wichtig, daß wir in diesen beiden Gleichungen ein kanonisches System der Form

$$\dot{\psi} = \frac{\partial \overline{H}}{\partial \pi}, \quad \dot{\pi} = -\frac{\partial \overline{H}}{\partial \psi} \qquad (8)$$

vor uns haben, wenn wir als Hamilton-Funktion des Systems den Ausdruck

$$\overline{H} = -ic\int\left(\frac{1}{2\varkappa}\,\mathrm{grad}\,\psi\cdot\mathrm{grad}\,\pi + \eta V\pi\psi\right)\mathrm{d}\tau$$

und als den zu der Wellenfunktion ψ kanonisch konjugierten Impuls π die Größe $i\psi^*$ einführen. Dabei sind die in (8) auftretenden Ableitungen im Sinne von Funktionalableitungen zu verstehen.

Für monochromatische Lösungen der Form $\chi_j e^{-i\omega_j t}$ ergibt sich aus (7) nach Multiplikation mit c die Eigenwertgleichung

$$-\omega_j\chi_j - \frac{c}{2\varkappa}\Delta\chi_j + \eta c V\chi_j = 0, \qquad (9)$$

von der wir der Einfachheit halber annehmen, daß sie eine diskrete Folge von Eigenwerten ω_j mit den Eigenfunktionen χ_j liefere. Dann können wir die Wellenfunktion ψ nach den Eigenfunktionen χ_j entwickeln und erhalten nach Hinzufügung der Zeitfaktoren

$$\psi = \sum_j c_j\chi_j e^{-i\omega_j t} \text{ für alle } x, y, z. \qquad (10)$$

In dieser Entwicklung erkennen wir das Analogon zu der punktmechanischen Form (1): Die Variable ψ ist dargestellt als eine Superposition zeitlich periodischer Glieder. Der Index j liefert die Folge der Eigenfrequenzen, die hier — einfacher als in der Punktmechanik — ohne Oberfrequenzen auftreten. Die Freiheitsgrade werden an Stelle des früheren k durch die kontinuierlichen Variablen x, y, z indiziert.

Es handelt sich nun darum, die adiabatischen Invarianten des Systems zu finden. Das Vorgehen hierbei ist genau analog zu demjenigen der Punktmechanik. In kleiner Abänderung (Faktor 2π) gegen damals schreiben wir die rechte Seite von (10) in die Variablen $Q_j = \omega_j t$ um und erhalten als Analogon zu (3)

$$\psi = \sum_j c_j\chi_j e^{-iQ_j} = f(x, y, z; Q). \qquad (11)$$

Wenn wir wiederum die Q_j von ihrer gegenseitigen Bindung befreien, haben wir in (11) eine „Punkttransformation" der Variablen ψ (mit kontinuierlichen Indizes x, y, z) in die Variablen Q_j (mit diskreten Indizes j) vor uns. Wenn die Q_j unabhängig voneinander ihren Wertebereich von 0 bis 2π durchlaufen, so durchläuft ψ in dem Raume, der von den Eigenfunktionen χ_j aufgespannt wird, einen kubischen Bereich, dessen Seitenlängen durch die c_j bestimmt sind. Wir gehen nunmehr zu der kanonischen Transformation über mit Hilfe der analog zu (4) gebildeten Erzeugenden

$$S = \int\pi\sum_j c_j\chi_j e^{-iQ_j}\,\mathrm{d}\tau = \int\pi f(x, y, z; Q)\,\mathrm{d}\tau, \qquad (12)$$

worin die Raumintegration der früheren Summation über k entspricht. In (12) haben wir zunächst nur das dem ersten Glied der rechten Seite von (4) entsprechende Glied vor uns, es zeigt sich aber sofort, daß es in diesem Falle zur Erfüllung der früheren Forderungen A und B genügt, die Funktion $g(Q)$ gleich 0 zu setzen. Setzt man nämlich $\pi = i\psi^* = i\sum c_j^*\chi_j^* e^{iQ_j}$ in (12) ein, so liefert die Raumintegration wegen der Orthogonalität der χ_j für S den zeitlich konstanten Wert

$$i\sum_j c_j^* c_j,$$

der als solcher sicherlich die in A geforderte Periodizität besitzt. Bildet man weiter aus (12) die Größen

$$P_k = \frac{\partial S}{\partial Q_k} = -i\int\pi c_k\chi_k e^{-iQ_k}\,d\tau. \qquad (13)$$

[4] F. Hund in „Das Molekül und der Aufbau der Materie", Braunschweig 1949. Um die übliche Form der Schrödinger-Gleichung zu bekommen, hat man $\varkappa = mc/\hbar$, $\eta = e/\hbar c$ zu setzen.

so ergibt die wiederum sofort ausführbare Raumintegration dafür die Ausdrücke

$$P_k = c_k^* c_k , \tag{14}$$

in denen wir also für $k = 1, 2, \ldots$ die adiabatischen Invarianten des Systems vor uns haben. Der Beweis für diese letzte Aussage ist so vollkommen analog demjenigen im Falle der Punktmechanik, daß wir ihn hier nicht durchführen[5]. Wesentlich ist für uns die Erkenntnis, daß die Größen $c_k^* c_k$, die den Materieinhalt der einzelnen Eigenzustände angeben, den Phasenintegralen der Punktmechanik entsprechen und demnach der Quantelung — diesmal natürlich nicht hinsichtlich des Wirkungsquantums, sondern hinsichtlich einer „Teilcheneinheit" — zu unterwerfen sind. Eine vorläufige Quantelung, die der Bohr-Sommerfeldschen Vorschrift entspricht, erhalten wir, wenn wir diese Größen einfach gleich ganzen Zahlen, nämlich den zugehörigen Teilchenzahlen setzen.

Die Verschärfung dieser Vorschrift erfolgt auf demselben Wege wie im punktmechanischen Falle. Dort gibt uns die Beobachtung der Lichtemission (also einer zunächst systemfremden Erscheinung) Kenntnis von dem Stattfinden von Übergängen, aus denen — bis auf Phasenfaktoren — die Übergangsamplituden entnommen werden, welche an die Stelle der Bahnamplituden in den Phasenintegralen zu treten haben. Auch die Messung des Materieinhalts eines Eigenzustandes erfolgt vermittels systemfremder Gebilde, etwa durch die Beobachtung der Streuwahrscheinlichkeit von Licht oder materiellen Strahlen an dem betreffenden Zustand. Jeder elementare Beobachtungsakt besteht nun aber darin, daß ein Systemteilchen aus dem betreffenden Zustand heaus geworfen wird, daß also ein Übergang von der Teilchenzahl n zur Teilchenzahl $n - 1$ erfolgt. Wir werden also auf die Existenz einer Matrix C_k der Übergangsamplituden schließen, in welcher nur die Stellen mit der Indexkombination $(n - 1, n)$ von Null verschiedene Elemente aufweisen[6]. Der zu c_k komplex-konjugierten klassischen Größe c_k^* entspricht dann die zu der vorigen adjungierte Matrix C_k^+. Wir können die beiden Matrizen also in der Form

$$C_k = \begin{vmatrix} 0 & c_{12} & 0 & 0 & . \\ 0 & 0 & c_{23} & 0 & . \\ 0 & 0 & 0 & c_{34} & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . \\ . & . & . & . & . \end{vmatrix} \quad C_k^+ = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & . \\ c_{12}^* & 0 & 0 & 0 & . \\ 0 & c_{23}^* & 0 & 0 & . \\ 0 & 0 & c_{34}^* & 0 & . \\ . & . & . & . & . \end{vmatrix} \tag{15}$$

ansetzen. Wenn wir mit solchen Matrizen die vorläufige Quantenforderung $c_k^* c_k = n$ zu verschärfen suchen, so sehen wir, daß dies in der Weise geschehen muß, daß man auf der rechten Seite dieser Beziehung ebenfalls eine Matrix, nämlich die Diagonalmatrix der nichtnegativen ganzen Zahlen einführt. Von Phasenfaktoren abgesehen sind damit aber die Matrizen C_k und C_k^+ bereits eindeutig bestimmt, man erhält nämlich

$$C_k = \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & . \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & . \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . \\ . & . & . & . & . \end{vmatrix} \quad C_k^+ = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & . \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & . \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & . \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & . \\ . & . & . & . & . \end{vmatrix} \tag{16}$$

Man erkennt, daß bei der quantenmechanischen Umdeutung der klassischen Größe $c_k^* c_k$ keine Unbestimmtheit hinsichtlich der Reihenfolge der Faktoren auftritt, da ein Anteil der Form $C_k C_k^+$ den Materieinhalt Null für den betreffenden Zustand ausschließen würde, was der Anschauung widerspricht.

Wenn die Teilchenzahl in einem bestimmten Zustand keiner Beschränkung unterworfen wird, so sind die Matrizen C_k und C_k^+ nach rechts und unten unendlich ausgedehnt. Um die Additivität der Größen C_k, C_l für $k \neq l$ zu sichern, denken wir uns alle diese Größen durch Einheitsmatrizen bezüglich der Besetzungszahlen aller übrigen (nicht durch den Index bezeichneten) Zustände vervollständigt. Es ist bekannt, daß diese Matrizen dann die von Jordan und Klein[2] gefundenen Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} C_k^+ C_k - C_k C_k^+ &= -1 , \\ C_k^+ C_l - C_l C_k^+ &= C_k C_l - C_l C_k \\ &= C_k^+ C_k^+ - C_k^+ C_k^+ = 0 \; (k \neq l) \end{aligned} \tag{17}$$

erfüllen, mit deren Hilfe sich dann die quantisierte Wellentheorie des Bose-Einsteinschen Falles algebraisieren läßt.

[5] Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1924, S. 824.

[6] Die Reihenfolge der Indizes ist an sich nicht wesentlich, sie entspricht bei der vorliegenden Wahl der üblichen Bezeichnungsweise.

Es liegt nahe, von hier aus den Übergang zum Fermi-Diracschen Falle zu versuchen, indem man die Teilchenzahl jedes Eigenzustandes auf die Werte 0 oder 1 beschränkt („Forderung α"). Wenn man die Matrizen (16) entsprechend beschneidet, erhält man die Ausdrücke

$$b_k = \left|\begin{matrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{matrix}\right| \qquad b_k^+ = \left|\begin{matrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{matrix}\right|, \quad (18) \quad \text{für die}$$

$$b_k^+ b_k = \left|\begin{matrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix}\right| \qquad b_k b_k^+ = \left|\begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix}\right| \quad (19) \quad \text{wird.}$$

Daß wir in den Ausdrücken (18) auch diesmal die auf den Index k bezüglichen Ausschnitte aus vollständigeren Matrizen B_k, B_k^+, welche sich auf die Gesamtheit aller Zustände erstrecken, vor uns haben, ist kaum zu bezweifeln. Da weiterhin $B_k^+ B_k$ die Teilchenzahl des k-ten Zustandes angeben soll, so muß die Vervollständigung in diesem Falle — und ebenso bei dem Ausdruck $B_k B_k^+$ — in Einheitsmatrizen bezüglich aller übrigen Indizes bzw. deren Besetzungszahlen bestehen. Aus (19) können wir damit unmittelbar die Vertauschungsrelationen

$$B_k^+ B_k + B_k B_k^+ = 1, \quad k = 1, 2, 3, \ldots \qquad (A)$$

entnehmen, die als eine Gruppe der Jordan-Wignerschen Relationen wohl bekannt sind.

Wenn wir hierin zunächst nur eine Teilaussage der Jordan-Wignerschen Theorie vor uns haben, so hängt das unmittelbar damit zusammen, daß unsere Forderung (α) die eigentliche Aussage des Pauli-Prinzips doch nur sehr teilweise wiedergibt. Das Pauli-Prinzip verlangt ja nicht nur, daß die adiabatisch invarianten Besetzungszahlen von *Eigen*zuständen eines bestimmten Systems auf die Werte 0 oder 1 beschränkt werden müssen, sondern darüber hinaus, daß die Aussage „Besetzungszahl des Einzelzustandes 0 oder 1" in jedem beliebigen Orthogonalsystem, also ganz unabhängig von dem speziellen Problem gelten soll. Es stellt also nicht so sehr eine Anfangsbedingung für jedes spezielle System als vielmehr eine Aussage über eine innere Eigenschaft der Materie selbst dar. Die in diesem Sinne verschärfte Aussage fassen wir nunmehr als Forderung (β) näher ins Auge.

Wir gehen dazu von dem System der Eigenfunktionen χ_k auf ein beliebiges System von Orthogonalfunktionen η_λ über vermittels der Beziehungen

$$\chi_k = \sum_\lambda d_{k\lambda}\, \eta_\lambda ,$$

worin die Koeffizienten $d_{k\lambda}$ eine unitäre Matrix bilden sollen. Wir erhalten damit

$$\psi = \sum_k c_k \sum_\lambda d_{k\lambda}\, \eta_\lambda = \sum_\lambda \Big(\sum_k c_k\, d_{k\lambda} \Big)\, \eta_\lambda ,$$

und der Materieinhalt des Zustandes η_λ wird

$$\Big(\sum_k c_k^*\, d_{k\lambda}^*\Big) \cdot \Big(\sum_l c_l\, d_{l\lambda}\Big) = \sum_k c_k^*\, c_k \cdot d_{k\lambda}^*\, d_{k\lambda} + \sum_{k,l} \big(c_k^*\, c_l\, d_{k\lambda}^*\, d_{l\lambda} + c_l^*\, c_k\, d_{l\lambda}^*\, d_{k\lambda}\big), \quad (20)$$

wobei in der zweiten Summe der rechten Seite nur noch über die Paare k, l mit $k \neq l$ zu summieren ist.

Das erste Glied der rechten Seite ist, zunächst halbklassisch als Erwartungswert des Materieinhalts betrachtet, wegen der Unitarität der Matrix $(d_{k\lambda})$ in derselben Weise auf den Wertebereich $0 \ldots 1$ beschränkt wie die Größen $c_k^* c_k$ selbst. In die Quantentheorie übersetzt erhalten wir, wenn wir nur den wesentlichen Ausschnitt der Matrix $B_k^+ B_k$ an Stelle von $c_k^* c_k$ einsetzen, für das erste Glied der rechten Seite von (20) den Ausdruck

$$\sum_k \left|\begin{matrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix}\right|_k \cdot d_{k\lambda}^*\, d_{k\lambda} = \left|\begin{matrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix}\right|_\lambda ,$$

also genau das, was unserer Forderung (β) entspricht. Um diese vollends sicherzustellen, müssen wir also für das Verschwinden des zweiten Teiles der rechten Seite von (20) sorgen. Wegen der Realität des Ganzen ist dieses gesichert, wenn die beiden Glieder in der Klammer in der Beziehung

$$c_k^*\, c_l\, d_{k\lambda}^*\, d_{l\lambda} = -\,(c_l^*\, c_k\, d_{l\lambda}^*\, d_{k\lambda})^*$$

zueinander stehen. Nach Wegheben des beiderseitig vorkommenden Zahlenfaktors $d_{k\lambda}^*\, d_{l\lambda}$ heißt das, daß

$$c_k^*\, c_l = -\, c_l\, c_k^* \qquad (21)$$

sein soll. Diese Forderung ist nun aber im Rahmen einer klassischen Theorie, wo die c_k, c_l gewöhnliche Zahlen sind, mit von Null verschiedenen Koeffizienten nicht zu erfüllen. Sie wird in dem vorliegenden Zusammenhang gerade deshalb von besonderem Interesse, weil sie einen neuen Hinweis darauf gibt, daß nichtkommutative Größen in die

Theorie eingeführt werden müssen. Die Übersetzung in die Quantentheorie erfolgt wieder einfach dadurch, daß man die Größen c_k^*, c_l durch die Matrizen B_k^+, B_l ersetzt. In den so aus (21) hervorgehenden Beziehungen

$$B_k^+ B_l + B_l B_k^+ = 0 \quad (l \neq k) \qquad \text{(B)}$$

haben wir nun aber die zweite Gruppe der Jordan-Wignerschen Vertauschungsrelationen vor uns. Auch diese Relationen sind also unter Zugrundelegung der Forderung (β) in gewissem Sinne einer korrespondenzmäßigen Begründung zugänglich.

Es bleibt nunmehr noch eine dritte Gruppe der Jordan-Wignerschen Vertauschungsrelationen übrig, nämlich

$$B_k B_l + B_l B_k = B_k^+ B_l^+ + B_l^+ B_k^+ = 0, k \neq l. \qquad \text{(C)}$$

Diese Gruppe unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden dadurch, daß sie Produkte aus gleichartigen (gesternten bzw. ungesternten) Größen enthält. Da solche Produkte in der klassischen Wellentheorie nicht auftreten, so erscheint es schon aus diesem formalen Grunde als zweifelhaft, ob auch für diese letzte Gruppe von Relationen ein korrespondenzmäßiger Zugang existiert. Daß hier wohl eine Lücke bleiben dürfte, scheint auch daraus hervorzugehen, daß eine wesentliche Aussage des Pauli-Prinzips, nämlich die bekannte Antisymmetrieforderung für die Wellenfunktionen im Konfigurationsraum, zwar in wesentlichen Teilaussagen durch unsere Forderung (β) erfaßt wird, darüber hinaus aber sich kein Ansatzpunkt für ihre abschließend vollständige Formulierung in einer dreidimensionalen Wellentheorie darzubieten scheint. Von der Seite einer solchen anschaulichen Wellentheorie her kann man dann diese letzte Gruppe von Relationen nur als einen, vielleicht durch seinen zu den Beziehungen (A) und (B) analogen Aufbau nahegelegten, im übrigen aber die Algebra der Größen B_k, B_k^+ formal ergänzenden Ansatz einführen.

Was die Fälle mit begrenzter Teilchenzahl $n > 1$ betrifft, so lassen sich diese von seiten einer korrespondenzmäßigen Betrachtung her keineswegs ausschließen. Wegen der geforderten Begrenzung der Teilchenzahlen müßten Relationen der Form (B) auch für eine solche Theorie gefordert werden, während andererseits, wie man sich sofort überzeugt, keine den Relationen (A) entsprechenden Beziehungen mehr gelten würden. Die mathematische Struktur einer solchen Theorie wäre also jedenfalls viel undurchsichtiger als die der bekannten Fälle. Die Natur hat also, von dieser Seite her betrachtet, in der bekannten Materie die mathematisch einfachsten Fälle realisiert.

Begründung der Speziellen Relativitätstheorie aus der Hamiltonschen Mechanik

Von W. MACKE

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 7a, 76–78 [1952]; eingegangen am 20. Oktober 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Unterwirft man die Koordinaten eines mechanischen Systems einer Galilei-Transformation, so läßt diese die Hamilton-Funktion des Systems invariant, ist jedoch keine kanonische Transformation im allgemeineren Sinne, wenn man Energie und Zeit in den kanonischen Formalismus mit einbezieht. Dagegen führt die Forderung, daß die Transformation zwischen zwei Inertialsystemen kanonisch in diesem allgemeineren Sinne sein soll, direkt zur Lorentz-Transformation und Speziellen Relativitätstheorie.

Einleitung

Ein mechanisches System sei beschrieben durch seine Hamilton-Funktion H und die kanonischen Bewegungsgleichungen

$$H = H(p_k q_k t), \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k},$$
$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad k = 1, \ldots, f. \tag{1}$$

Energie und Zeit lassen sich als kanonische Variable p_0 und q_0 in dieses Schema einbauen, wenn man an Stelle der Zeit t den Parameter s einführt und H durch eine Größe F ersetzt (die der Nebenbedingung $F = 0$ unterliegt):

$$F = \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}s}(H - E), \quad q_0 = b\,t(s), \quad p_0 = -\frac{1}{b}E(s). \tag{2}$$

b ist dabei eine beliebige Konstante von der Dimension einer Geschwindigkeit, und die kanonischen Gleichungen erhalten einschließlich des Energiesatzes die Form

$$\dot{p}'_\mu = -\frac{\partial F}{\partial q_\mu}, \quad \dot{q}'_\mu = \frac{\partial F}{\partial P_\mu}, \quad \mu = 0, 1 \ldots f. \tag{3}$$

Betrachtet man speziell ein System von Massenpunkten, so ändern sich bei einer infinitesimalen Galilei-Transformation die kanonischen Variablen wie

$$\mathfrak{r}_n \to \mathfrak{r}_n + \delta\mathfrak{v}\,t, \quad \mathfrak{p}_n \to \mathfrak{p}_n + m_n\,\delta\mathfrak{v},$$
$$t \to t, \quad E \to E + \mathfrak{P}\,\delta\mathfrak{v} \text{ wegen } \quad \Sigma\frac{m_n}{2}(\mathfrak{v}_n + \delta\mathfrak{v}). \tag{4}$$

Die Änderung der verallgemeinerten Hamilton-Funktion F beträgt dabei

$$\delta F = \delta\mathfrak{v}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\Sigma m_n \mathfrak{r}_n - \mathfrak{P}t). \tag{5}$$

und die Forderung nach Gleichberechtigung aller Inertialsysteme in der Form $\delta F = 0$ enthält bekanntlich den Schwerpunktsatz, da dann die Klammer in (5) unabhängig von s und damit auch von t sein muß. Diese Transformation zwischen gleichförmig bewegten Systemen ist zwar kanonisch bezüglich der Raum- und Impulskomponenten, nicht dagegen bezüglich der Zeit und Energie, was bereits unmittelbar daran erkenntlich ist, daß sich zwar die Energie ändert, nicht aber die zu ihr kanonisch konjugierte Koordinate t. Es erhebt sich daher die Frage, in welcher Weise die Transformation zwischen zwei Inertialsystemen zu modifizieren ist, damit p_0 und q_0 ihrer Rolle als kanonische Variable in beiden Systemen nicht entkleidet werden.

Begründung

Die Forderung, daß eine solche Transformation auch bezüglich p_0 und q_0 kanonisch sein soll, läßt sich zunächst formalästhetisch damit begründen, daß die Schwerpunktsätze gerade drei der insgesamt zehn allgemeinen Integrale der Mechanik darstellen, von denen die übrigen 7 aus dem Energiesatz sowie den drei Impuls- und Drehimpulssätzen bestehen und aus der Invarianz von F gegen Translationen von Raum und Zeit sowie gegen Drehungen des Raums folgen. Diese 7 Transformationen aber sind alle kanonisch im hier gemeinten, verallgemeinerten Sinne, und es liegt daher nahe, diese Forderung ebenfalls für die restlichen drei Invarianzbedingungen zu erheben. Zum anderen aber — und darin dürfte die tiefere Begründung zu dieser Forderung liegen — sollen die Inertialsysteme nach dem Relativitätsprinzip der Mechanik physikalisch völlig gleichberechtigte Systeme sein, und es muß daher die Möglichkeit, E und t dem kanonischen Formalismus einzuverleiben, unabhängig vom jeweils zugrunde gelegten Inertialsystem bleiben, nachdem

sie vorher in einem Koordinatensystem erwiesen ist. Eine Transformation, die allen gestellten Forderungen genügt, wird daher im weiteren konstruiert und auf ihre physikalischen Folgen hin untersucht. Wir stellen uns dabei die Koordinaten des Systems zerlegt vor in Schwerpunktkoordinaten und Relativkoordinaten, unter denen die letzteren von einer solchen Transformation unberührt bleiben, da sie alle aus Differenzen je zweier Koordinaten bestehen, aus denen sich die geschwindigkeitsabhängenden Zusatzglieder forthebeln. Für das Weitere bleiben daher nur die Schwerpunktskoordinaten zu transformieren.

Durchführung

Die zu bestimmende Transformation, welche den Übergang auf gleichförmig bewegte Koordinatensysteme beschreibt, muß folgenden vier Bedingungen genügen: 1. Das Trägheitsgesetz muß erhalten bleiben. Daher muß die Transformation linear und also vom Typ

$$\bar{x}_\mu = \Sigma\, a_{\mu\nu}\, x_\nu, \qquad p_\nu = \Sigma \beta_{\mu\nu}\, \bar{p}_\mu \tag{6}$$

sein. Eine außerdem noch mögliche Translation der Koordinaten interessiert hier nicht. 2. Die Transformation soll kanonisch sein. Die Gültigkeit der Bewegungsgleichungen (3) in beiden Koordinatensystemen stellt einen Zusammenhang zwischen den $\alpha_{\mu\nu}$ und $\beta_{\mu\nu}$ her:

$$x'_\mu = \frac{\partial F}{\partial p_\mu} = \sum \frac{\partial p_\nu}{\partial \bar{p}_\mu}\frac{\partial F}{\partial p_\nu} = \sum \beta_{\mu\nu}\, \bar{x}'_\nu \tag{7}$$

$$p'_\nu = -\frac{\partial F}{\partial x_\nu} = -\sum \frac{\partial \bar{x}_\mu}{\partial x_\nu}\frac{\partial F}{\partial \bar{x}_\mu} = \sum \alpha_{\mu\nu}\, \bar{p}'_\mu$$

Vergleicht man diese beiden Gl. (7) miteinander und mit (6), so folgt $\alpha_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}$. Die x_μ und p_μ transformieren sich also kontragredient und $\Sigma \bar{x}_\mu \bar{p}_\mu = \Sigma x_\mu p_\mu$ ist eine Invariante. Zweckmäßigerweise wählen wir 3. die Transformation infinitesimal, also

$$\alpha_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \varepsilon_{\mu\nu}\,, \qquad \bar{x}_\mu = x_\mu + \Sigma\, \varepsilon_{\mu\nu}\, x_\nu\,,$$
$$\bar{p}_\nu \approx p_\nu - \Sigma\, \varepsilon_{\mu\nu}\, p_\mu\,. \tag{8}$$

Die Änderung der Hamilton-Funktion F bei einer solchen Transformation beträgt

$$\delta F = \Sigma \frac{\partial F}{\partial x_\mu}\, \varepsilon_{\mu\nu}\, x_\nu - \Sigma\, \varepsilon_{\mu\nu} p_\mu \frac{\partial F}{\partial p_\nu}$$
$$= -\Sigma \varepsilon_{\mu\nu} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(p_\mu x_\nu). \tag{9}$$

4. F soll invariant gegen die gesuchte Transformation sein. D. h. aber, die Koeffizienten $\varepsilon_{\mu\nu}$ müssen so gewählt werden, daß gerade ein gültiger Erhaltungssatz auf der rechten Seite von (9) repräsentiert wird. Setzen wir beispielsweise $\varepsilon_{\mu\nu} = -\varepsilon_{\nu\mu}$ an und $\varepsilon_{0\mu} = 0$, so beschreibt $\alpha_{\mu\nu}$ eine infinitesimale Drehung im Raum, und (9) enthält mit $\delta F = 0$ den Drehimpulssatz. Um aber das Analogon zur Galilei-Transformation zu erhalten, interessiert uns nur diejenige Kombination der $\varepsilon_{\mu\nu}$, welche δF infolge der Gültigkeit des Schwerpunktsatzes verschwinden läßt.

Setzen wir $\varepsilon_{0i} = -\varepsilon_{i0} \neq 0$ für $i = 1, 2, 3$, so gilt

$$\delta F = -\Sigma \frac{\varepsilon_{0i}}{2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(p_0 x_i - p_i x_0)$$
$$\equiv -\frac{b \to}{2}\, \varepsilon_{0i} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left(-\frac{E}{b^2}\,\mathfrak{r} - \mathfrak{P}t\right). \tag{10}$$

Mit $b = ia$ ist dies aber der Schwerpunktsatz (5), und es verschwindet wegen dessen Gültigkeit δF wie gefordert, wenn sich für den Zusammenhang zwischen Gesamtmasse und Gesamtenergie des Systems der Zusammenhang

$$m = -\frac{E}{b^2} = +\frac{E}{a^2} = m(v) \tag{11}$$

verstehen läßt, was noch zu klären bleibt.

Folgerungen

Diese infinitesimale Transformation stellt also eine vierdimensionale „Drehung" der Koordinaten $x_\mu = (\mathfrak{r}, iat)$ dar. Da sie kanonisch ist, können sukzessiv beliebig viele solche infinitesimale Drehungen nacheinander ausgeführt werden, und die gesuchten Transformationen zwischen Inertialsystemen bestehen daher in der Gesamtheit aller endlichen Drehungen $\alpha_{\mu\nu}$. Aus diesem Charakter der $\alpha_{\mu\nu}$ folgt weiter, daß Σx_μ^2 und Σp_μ^2 als „Längenquadrate" invariant bleiben müssen und insbesondere gilt:

$$\Sigma \bar{p}_\mu^2 = \Sigma\, p_\mu^2 \equiv \mathfrak{P}^2 - \left(\frac{E}{a}\right)^2 = -(m_0 a)^2. \tag{12}$$

Das letzte Gleichheitszeichen gilt dabei für den Übergang zu demjenigen System, in dem der Schwerpunkt ruht, also $\mathfrak{P} = 0$ ist. Nach (10) und (11) ist die Geschwindigkeit

$$\frac{\mathrm{d}\mathfrak{r}}{\mathrm{d}t} = \mathfrak{v} = \frac{1}{m}\,\mathfrak{P} \tag{13}$$

und aus (12) wird $m^2(\mathfrak{v}^2 - a^2) = -(m_0 a)^2$ und folglich

$$m(v) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/a)^2}},$$

$$E = m a^2 = m_0 a^2 + \frac{m_0}{2} \cdot v^2 + \ldots. \tag{14}$$

Die Masse wächst also mit der Geschwindigkeit und die Mechanik enthält eine Maximalgeschwindigkeit a, da bei $m(a) = \infty$ keine weitere Beschleunigung mehr möglich ist. Im Grenzfall $a \to \infty$ entstehen wieder Newtonsche Mechanik und Galilei-Transformation, während mit $a = c$ (Lichtgeschwindigkeit) spezielle Relativitätstheorie und Lorentz-Transformation beschrieben werden. Es ist damit gezeigt, daß der kanonische Formalismus unter Einbeziehung von Zeit und Energie und das Relativitätsprinzip der Mechanik ausreichen zu einer Entwicklung der Speziellen Relativitätstheorie.

Über die Erhaltungssätze der Physik

Von PASCUAL JORDAN*

(Z. Naturforschg. **7a**, 78–81 [1952]; eingegangen am 6. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Die Arbeit bemüht sich, eine Verbindung herzustellen zwischen dem neuerdings von verschiedenen Verfassern befürworteten Versuch, über die fünfdimensional-projektive Relativitätstheorie hinaus eine sechsdimensionale Zusammenfassung der physikalischen Grundgesetze anzubahnen, und der aus empirischen Tatsachen entstandenen Vermutung, daß ein bislang noch unberücksichtigt gebliebener Erhaltungssatz für die „Neutron-Ladung" (Wigner) existiert. Beides scheint darauf hinzuweisen, daß die Invarianzgruppe der physikalischen Grundgesetze umfassender ist, als bislang angenommen wurde. Eine bestimmte Präzisierung dieser Vermutung wird erläutert.

§ 1. Die physikalische Grunderfahrung der Stabilität der Materie muß als etwas Merkwürdiges und der Deutung Bedürftiges angesehen werden, seitdem wir die Möglichkeit der Verwandlung und der Paarerzeugung oder Paarvernichtung von Elementarteilchen kennengelernt haben. Daß Protonen und Elektronen nicht unter Ausgleich ihrer elektrischen Ladungen zu zerstrahlen vermögen, *könnte* ja zwar auf speziellen, von keinem allgemeinerem Prinzip unmittelbar bedingten Gründen beruhen, welche die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten zu sehr kleinen Größen machen. Befriedigender ist wohl aber die Vorstellung, daß ein besonderer, umfassend geltender Erhaltungssatz hier eine Rolle spielt, durch den die fraglichen Übergänge in Strenge verboten sind.

Würde man annehmen, daß es neben der elektrischen Ladung noch eine andere Art von „Ladung" gibt, die einem analogen Erhaltungssatz unterliegt, so könnte man die Stabilität der normalen Materie ja ohne weiteres verstehen: Es wäre lediglich nötig, daß Proton und Elektron in bezug auf *diese* Ladung *nicht* entgegengesetzt geladen wären, und daß das Neutron hinsichtlich dieser Ladung nicht neutral wäre. Spezielle Möglichkeiten wären *beispielsweise*: a) daß positives Proton, normales Neutron und negatives Elektron die gleiche Ladung zweiter Art hätten (die zugehörigen Antiteilchen dann natürlich entgegengesetzte Ladung); oder b) daß normale Nukleonen gleiche Ladung zweiter Art hätten, und die Elektronen neutral wären. Im Falle a) müßte man mit Rücksicht auf den β-Zerfall auch dem Neutrino eine solche Ladung zuschreiben, und ich habe deshalb vor längerer Zeit die Bezeichnung „Neutrinoladung" vorgeschlagen. Aber die Möglichkeit b) ist wohl doch wahrscheinlicher; sie würde für das Neutrino Neutralität auch in zweiter Art folgern lassen. Wigner[1] hat [wohl an die Möglichkeit b) denkend] kürzlich die zweifellos bessere Bezeichnung „*Neutron-Ladung*" gebraucht.

Man kann natürlich unendlich viele verschiedene Theorien konstruieren, die hinsichtlich der in ihnen auftretenden Erhaltungssätze übereinstimmen. Andererseits kann man unendlich viele verschiedene Theorien konstruieren, welche übereinstimmen hinsichtlich ihrer *Invarianzgruppe*. Dagegen besteht bekanntlich ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Erhaltungssätzen und der Invarianzgruppe einer Theorie — dieser

* Hamburg 13, Bundesstr. 84.

[1] E. Wigner, Proc. Amer. Philos. Soc. **93**, 531 [1949].

Die Masse wächst also mit der Geschwindigkeit und die Mechanik enthält eine Maximalgeschwindigkeit a, da bei $m(a) = \infty$ keine weitere Beschleunigung mehr möglich ist. Im Grenzfall $a \to \infty$ entstehen wieder Newtonsche Mechanik und Galilei-Transformation, während mit $a = c$ (Lichtgeschwindigkeit) spezielle Relativitätstheorie und Lorentz-Transformation beschrieben werden. Es ist damit gezeigt, daß der kanonische Formalismus unter Einbeziehung von Zeit und Energie und das Relativitätsprinzip der Mechanik ausreichen zu einer Entwicklung der Speziellen Relativitätstheorie.

Über die Erhaltungssätze der Physik

Von PASCUAL JORDAN*

(Z. Naturforschg. **7a**, 78–81 [1952]; eingegangen am 6. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Die Arbeit bemüht sich, eine Verbindung herzustellen zwischen dem neuerdings von verschiedenen Verfassern befürworteten Versuch, über die fünfdimensional-projektive Relativitätstheorie hinaus eine sechsdimensionale Zusammenfassung der physikalischen Grundgesetze anzubahnen, und der aus empirischen Tatsachen entstandenen Vermutung, daß ein bislang noch unberücksichtigt gebliebener Erhaltungssatz für die „Neutron-Ladung" (Wigner) existiert. Beides scheint darauf hinzuweisen, daß die Invarianzgruppe der physikalischen Grundgesetze umfassender ist, als bislang angenommen wurde. Eine bestimmte Präzisierung dieser Vermutung wird erläutert.

§ 1. Die physikalische Grunderfahrung der Stabilität der Materie muß als etwas Merkwürdiges und der Deutung Bedürftiges angesehen werden, seitdem wir die Möglichkeit der Verwandlung und der Paarerzeugung oder Paarvernichtung von Elementarteilchen kennengelernt haben. Daß Protonen und Elektronen nicht unter Ausgleich ihrer elektrischen Ladungen zu zerstrahlen vermögen, *könnte* ja zwar auf speziellen, von keinem allgemeinerem Prinzip unmittelbar bedingten Gründen beruhen, welche die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten zu sehr kleinen Größen machen. Befriedigender ist wohl aber die Vorstellung, daß ein besonderer, umfassend geltender Erhaltungssatz hier eine Rolle spielt, durch den die fraglichen Übergänge in Strenge verboten sind.

Würde man annehmen, daß es neben der elektrischen Ladung noch eine andere Art von „Ladung" gibt, die einem analogen Erhaltungssatz unterliegt, so könnte man die Stabilität der normalen Materie ja ohne weiteres verstehen: Es wäre lediglich nötig, daß Proton und Elektron in bezug auf *diese* Ladung *nicht* entgegengesetzt geladen wären, und daß das Neutron hinsichtlich dieser Ladung nicht neutral wäre. Spezielle Möglichkeiten wären *beispielsweise*: a) daß positives Proton, normales Neutron und negatives Elektron die gleiche Ladung zweiter Art hätten (die zugehörigen Antiteilchen dann natürlich entgegengesetzte Ladung); oder b) daß normale Nukleonen gleiche Ladung zweiter Art hätten, und die Elektronen neutral wären. Im Falle a) müßte man mit Rücksicht auf den β-Zerfall auch dem Neutrino eine solche Ladung zuschreiben, und ich habe deshalb vor längerer Zeit die Bezeichnung „Neutrinoladung" vorgeschlagen. Aber die Möglichkeit b) ist wohl doch wahrscheinlicher; sie würde für das Neutrino Neutralität auch in zweiter Art folgern lassen. Wigner[1] hat [wohl an die Möglichkeit b) denkend] kürzlich die zweifellos bessere Bezeichnung „*Neutron-Ladung*" gebraucht.

Man kann natürlich unendlich viele verschiedene Theorien konstruieren, die hinsichtlich der in ihnen auftretenden Erhaltungssätze übereinstimmen. Andererseits kann man unendlich viele verschiedene Theorien konstruieren, welche übereinstimmen hinsichtlich ihrer *Invarianzgruppe*. Dagegen besteht bekanntlich ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Erhaltungssätzen und der Invarianzgruppe einer Theorie — dieser

* Hamburg 13, Bundesstr. 84.

[1] E. Wigner, Proc. Amer. Philos. Soc. **93**, 531 [1949].

Zusammenhang ist weitgehend unabhängig davon, wie die Theorie sonst im einzelnen aussieht (obwohl das natürlich Einfluß *darauf* hat, für welche konkreten formelmäßigen Ausdrücke die fraglichen Erhaltungssätze gelten). Beispielsweise entspricht der allgemein-relativistischen Invarianz gegen vierdimensionale Koordinatentransformationen der *Energie-Impulssatz*. Der *Eichinvarianz* entspricht ebenso ein Ladungs-Erhaltungssatz.

Wenn wir nun durch die Erfahrung einen weiteren Erhaltungssatz als anscheinend gegeben ansehen, so muß dem eine umfassendere Invarianzgruppe entsprechen, als die bisher bekannte. Es sollte möglich sein, über die vermutliche Gestalt dieser Invarianzgruppe etwas Bestimmteres auszusagen — und damit für alle spezielleren theoretischen Ansätze einen noch recht weiten, aber wohldefinierten Rahmen zu geben — *ohne* sogleich eine spezielle, konkretisierte Theorie zu vertreten. In diesem Sinne soll hier eine bestimmte Hypothese vorgeschlagen werden.

Die Anregung dazu verdanke ich der sehr bemerkenswerten Arbeit von Podolanski[2], der gewisse (ich glaube: starke) Gründe entwickelt hat für die Vermutung, daß die wahren physikalischen Weltgesetze erst in einer *sechsdimensionalen* Geometrie mathematisch ganz durchsichtig werden. Von Herrn Bopp, dem ich die Kenntnis dieser Arbeit verdanke, lernte ich weitere Gründe kennen, diese sechsdimensionale Spekulation als etwas Ernstzunehmendes anzusehen. (Ergänzende freundliche Erläuterungen verdanke ich ferner auch Herrn Rosenfeld). Podolanski hat, um die Bevorzugung von sechs gegenüber fünf Dimensionen zu rechtfertigen, sehr temperamentvoll seiner Abscheu gegen die nur fünfdimensionale Theorie, besonders in ihrer projektiven Fassung, Ausdruck gegeben. Es scheint mir aber, daß es eine bessere Empfehlung für die sechsdimensionale Theorie bildet, wenn man

1. die fünfdimensionale Theorie als eine natürliche und sachlich geradezu unvermeidbare Form der Relativitätstheorie erweisen kann; und dann

2. die sechsdimensionale Theorie als wiederum natürliche, wenn auch hypothetische Verallgemeinerung der fünfdimensionalen erkennen kann; wobei der mit starken empirischen Gründen zu vermutende neue Erhaltungssatz, wenn er zutrifft, geradezu zu einer Verallgemeinerung solcher Art *zwingt*.

Im folgenden möchte ich zeigen, daß dies tatsächlich die Sachlage ist — man muß dabei allerdings die sechsdimensionale Mannigfaltigkeit etwas anders verwenden, als von Podolanski vorgesehen ist.

§ 2. Zunächst erinnere ich andeutungsweise daran, wie (nach einer schon früher von mir vorgetragenen Überlegung) die fünfdimensionale projektive Fassung der Theorie sich aus einer Analyse der Invarianzgruppe der kombinierten Einstein-Maxwell-Theorie ergibt[3]. Es handelt sich dabei in keiner Weise um Vertretung einer physikalischen Hypothese, sondern vielmehr um die Analyse eines gegebenen mathematischen Sachverhaltes.

Die allgemeinste Transformation, gegen welche die Einstein-Maxwellsche Theorie invariant ist, ist zusammen zu setzen aus einer vierdimensionalen *Koordinatentransformation* und einer *Eichtransformation*; die letztere bedeutet bekanntlich, daß zum Viererpotential ein *Gradient* $\partial\Phi/\partial x^k$ addiert wird, während ein *wellenmechanisches Feld* ψ, wenn wir auch ein solches mitberücksichtigen wollen, sich mit der komplexen Exponentialfunktion

$$\exp\left(\frac{2\pi i}{hc}\, e\,\Phi\right)$$

multipliziert.

Die Gruppe $\mathfrak{J}$ aller dieser Transformationen ist aber nicht etwa einfach das *direkte Produkt* aus der Untergruppe $\mathfrak{K}$ der Koordinatentransformationen und der Untergruppe $\mathfrak{E}$ der Eichtransformationen; Koordinatentransformationen und Eichtransformationen sind *nicht* miteinander *vertauschbar*. Nur die Eichgruppe $\mathfrak{E}$ ist ein *Normalteiler* von $\mathfrak{J}$; die Untergruppe $\mathfrak{K}$ dagegen *nicht*.

Sonach ist also die Gruppe $\mathfrak{J}$ komplizierter gebaut, als man zunächst vielleicht denken möchte; und ihre bisher betrachtete Definition erscheint in unschöner Weise *unsymmetrisch*. Man kann aber statt dessen eine wunderbar symmetrische Definition dieser Gruppe geben.

Zu diesem Zweck betrachten wir eine Reihe von *fünf* Variablen $X^1, X^2, \ldots, X^5$, und definieren

[2] J. Podolanski, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **201**, 234 [1950].

[3] Vgl. P. Jordan, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-naturwiss. Kl. **1945**, 74; Astronom. Nachr. **276**, 193 [1948]. — Ausführlicher wird diese Überlegung in einem demnächst erscheinenden Buche des Verfassers erläutert.

eine Transformationsgruppe $\mathfrak{H}_5$ folgendermaßen: Zu $\mathfrak{H}_5$ sollen alle diejenigen Transformationen gehören, bei denen die neuen Koordinaten $\overline{X}^\nu$ *homogene Funktionen ersten Grades* von den X^μ sind.

Diese Gruppe $\mathfrak{H}_5$ ist also in sehr schöner, symmetrischer Weise definiert. Formelmäßig kann man das Gesagte offenbar ausdrücken durch die *Eulersche Gleichung für homogene Funktionen.* Dann sieht man, daß man die zu $\mathfrak{H}_5$ gehörigen Transformationen auch als diejenigen kennzeichnen kann, bei denen sich die fünf Größen X^μ wie *Vektorkomponenten* transformieren. Eine andere formelmäßige Beschreibung ist diese: $\mathfrak{H}_5$ ist die Gesamtheit der Transformationen

$$\overline{X}^\nu = X^\nu F^{(\nu)}\left(\frac{X^1}{X^0}, \frac{X^2}{X^0}, \frac{X^3}{X^0}, \frac{X^4}{X^0}\right). \tag{1}$$

Diese Schreibweise ist nützlich für den Beweis des nun auszusprechenden Satzes: *Die beiden Gruppen* $\mathfrak{H}_5$ *und* $\mathfrak{J}$ *sind isomorph.* Wir haben also eine fünfdimensional-symmetrische Definition der Invarianzgruppe $\mathfrak{J}$ gefunden.

Der Beweis (der keine Schwierigkeiten macht) soll hier nicht wiederholt werden; wir erwähnen nur, daß die Eichtransformationen in der Formel (1) diejenigen sind, bei denen alle fünf Funktionen $F^{(\nu)}$ *übereinstimmen.* Jedoch sei hervorgehoben, daß man auf Grund der Formel (1) ganz natürlich von den fünf homogenen Koordinaten X^μ zu den *vier* Koordinaten x^k der gewöhnlichen vierdimensionalen Theorie kommt: Die Funktionen $F^{(\nu)}$ sind ja Funktionen von nur vier Veränderlichen; und wenn man vier beliebige unabhängige homogene Funktionen *nullten* Grades

$$x^k = x^k\left(\frac{X^1}{X^0}, \frac{X^2}{X^0}, \frac{X^3}{X^0}, \frac{X^4}{X^0}\right) \tag{2}$$

von den X^μ definitionsmäßig als die Weltkoordinaten x^k benutzt, so wird eine fünfdimensionale Theorie, welche nur *homogene* Funktionen der X^μ betrachtet, *äquivalent* mit einer gewissen vierdimensionalen Theorie, in welcher die fünfdimensionale Symmetrie noch verborgen fortbesteht.

Die fünfdimensionale oder projektive Relativitätstheorie führt diesen Gedanken näher aus, und zeigt dabei, daß das Einsteinsche Gravitationsfeld und das Maxwell-Feld — die im Vierdimensionalen so unsymmetrisch auseinander treten — im Fünfdimensionalen einheitlich in voller Symmetrie zu beschreiben sind, nämlich mit ausschließlicher Benutzung eines fünfdimensionalen (homogenen) metrischen Feldes $g_{\mu\nu}$.

§ 3. Mit einem deutschen Buchstaben als Funktionszeichen bezeichnen wir im folgenden eine (reelle oder komplexe) Funktion

$$\mathfrak{F}(z) = \mathfrak{F}(x+iy) = \mathfrak{F}(x, y) = \mathfrak{F}(r, \varphi) \tag{3}$$

einer komplexen Veränderlichen, um dabei zu betonen, daß sie *nicht* eine *analytische* Funktion der komplexen Veränderlichen

$$z = x + iy = re^{i\varphi} \tag{4}$$

sein soll, sondern eine Funktion von zwei *reellen* Veränderlichen x, y, oder r, φ. Entsprechend gebrauchen wir Zeichen wie $\mathfrak{F}(z_1, z_2)$.

Im Raume von 6 Koordinaten $X^1, X^2, \ldots X^6$ betrachten wir nun die Gruppe $\mathfrak{H}_6$ derjenigen Transformationen, welche folgende Eigenschaft haben:

Wenn die drei Größen

$$\begin{aligned} Z^1 &= X^1 + iX^4 \\ Z^2 &= X^2 + iX^5 \\ Z^3 &= X^3 + iX^6 \end{aligned} \tag{5}$$

mit der gleichen komplexen Funktion von $X^1, \ldots, X^6$ multipliziert werden, so soll das Gleiche bei den Transformierten $\overline{Z}^1, \overline{Z}^2, \overline{Z}^3$ geschehen.

Also sind die zu $\mathfrak{H}_6$ gehörigen Transformationen folgende:

$$\begin{aligned} \overline{Z}^1 &= Z^1\,\mathfrak{F}_1\left(\frac{Z^1}{Z^3}, \frac{Z^2}{Z^3}\right); \\ \overline{Z}^2 &= Z^2\,\mathfrak{F}_2\left(\frac{Z^1}{Z^3}, \frac{Z^2}{Z^3}\right); \\ \overline{Z}^3 &= Z^3\,\mathfrak{F}_2\left(\frac{Z^1}{Z^3}, \frac{Z^2}{Z^3}\right); \end{aligned} \tag{6}$$

dabei sollen die Funktionen $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \mathfrak{F}_3$ im allgemeinen komplex sein.

Dies allgemeine Element von $\mathfrak{H}_6$ ist also definiert durch 6 Funktionen von je vier reellen Veränderlichen.

Die Hypothese, die ich in dieser kleinen Note vortragen wollte, ist nun diese:

Die durch (6) definierte Gruppe $\mathfrak{H}_6$ *ist vermutlich die Invarianzgruppe der zu suchenden verallgemeinerten Theorie.*

Wir können als vierdimensionale reelle Koordinaten der Mannigfaltigkeit, auf die sich jetzt alle eindeutigen physikalischen Größen beziehen, vier beliebige unabhängige reelle Funktionen

$$x^k = \mathfrak{x}^k\left(\frac{Z^1}{Z^3}, \frac{Z^2}{Z^3}\right); \quad k = 1, 2, 3, 4 \tag{7}$$

benutzen, von 4 reellen Veränderlichen; und wenn wir für physikalisch deutbare eindeutige Größen die Gestalt reeller Funktionen

$$\mathfrak{B}\left(\frac{Z^1}{Z^3}, \frac{Z^2}{Z^3}\right)$$

vorschreiben, so sind diese Größen Felder in einer vierdimensionalen Mannigfaltigkeit, und sie sind invariant gegen die speziellen, in (6) enthaltenen Transformationen

$$\begin{aligned} \overline{Z}^1 &= Z^1 \mathfrak{F}\left(\frac{Z^1}{Z^3}, \frac{Z^2}{Z^3}\right), \\ \overline{Z}^2 &= Z^2 \mathfrak{F}\left(\frac{Z^1}{Z^3}, \frac{Z^2}{Z^3}\right), \\ \overline{Z}^3 &= Z^3 \mathfrak{F}\left(\frac{Z^1}{Z^3}, \frac{Z^2}{Z^3}\right). \end{aligned} \tag{8}$$

Zur Rechtfertigung unserer Hypothese gehört vor allem der Nachweis, daß $\mathfrak{H}_6$ Untergruppen der Struktur $\mathfrak{H}_5$ besitzt. Dazu schreiben wir

$$Z^3 = R_3 e^{i\varphi_3}, \tag{9}$$

und drücken (6) als Transformation der 6 reellen Größen X^1, X^2, X^3, X^4; R_3, φ_3 aus. Wir nehmen daraus die Untergruppe derjenigen Transformationen, bei denen

$$\bar{\varphi}_3 = \varphi_3 \tag{10}$$

bleibt [oder $\mathfrak{F}_3$ in (6) *reell* ist]. Diese Transformationen bilden für jeden Wert des Parameters $\varphi_3 =$ const. eine Gruppe von homogenen Transformationen in den 5 Veränderlichen X^1, X^2, X^3, X^4; R_3. Jede solche Transformation erfordert zu ihrer Kennzeichnung 5 Funktionen von 4 reellen Größen; die fragliche Untergruppe hat also die Struktur $\mathfrak{H}_5$.

Zur Struktur der Gruppe $\mathfrak{H}_6$ selber ist aber zu sagen, daß sie die Untergruppe der Transformationen (8) als *Normalteiler* besitzt; und diese Gruppe ist – wie früher bei der Gruppe $\mathfrak{H}_5$ — eine *abelsche* Gruppe: Es ist die in $\mathfrak{H}_6$ enthaltene *Eichgruppe*, die wir auch additiv schreiben können, indem wir statt $\mathfrak{F}$ den Logarithmus $\ln \mathfrak{F}$ betrachten.

Da dieser nun aber *komplex* sein kann, so haben wir jetzt eine *zweifache* Eichinvarianz: In jeder Theorie, welche die Invarianzgruppe $\mathfrak{H}_6$ besitzt, ergeben sich *drei Erhaltungssätze*, nämlich ein Tensor-Erhaltungssatz

$$T^{kl}{}_{||\,l} = 0; \qquad k, l = 1, 2, 3, 4, \tag{11}$$

wenn wir durch den Doppelstrich (nach Pais) die *kovariante* Differentiation bezeichnen; und *zwei* Vektor-Erhaltungssätze

$$s^k{}_{||\,k} = 0; \tag{12}$$

$$\sigma^k{}_{||\,k} = 0. \tag{13}$$

Es kommt also gerade eine Theorie des gewünschten Typs zustande, mit Erhaltung auch einer „Neutron-Ladung" neben der elektrischen Ladung.

Absichtlich verzichte ich jedoch an dieser Stelle auf Formulierung einer speziellen, konkretisierten Theorie, weil es dafür noch unendlich viele Möglichkeiten gibt, zwischen denen erst umfangreiche Spezialuntersuchungen eine Auswahl treffen könnten.

Ein für die Quantenmechanik bemerkenswerter Satz der Korrelationsrechnung[1]

Von FRITZ BOPP

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. **7a**, 82–87 [1952]; eingegangen am 4. September 1951)

Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Ein bemerkenswerter Satz der Korrelationsrechnung wird abgeleitet. Er führt zu einer Darstellung von Mittelwerten der gewöhnlichen Korrelationsstatistik, die formal mit den Mittelwerten Gibbsscher Gesamtheiten quantenmechanischer Systeme übereinstimmt. Die Bedeutung dieser Übereinstimmung für die Quantenmechanik wird untersucht.

Der gleich zu formulierende Zerlegungssatz ermöglicht eine Einordnung der quantemechanischen Statistik in die Korrelationsrechnung, die mir, auch wenn sie nur bekannte Ergebnisse bestätigt, für die Begründung der Quantenmechanik von einigem Interesse zu sein scheint. Es ist mir eine besondere Freude, dem Jubilar durch diesen Boten meinen Dank abzustatten für die Zeit, die ich an seinem Institut verbringen durfte, und meine Glückwünsche zu überbringen.

1. Klassisch statistisches Korrelationsproblem.

Wir betrachten eine statistische Gesamtheit, deren Elemente durch zwei Größen A und B charakterisiert seien. Beide sollen n verschiedene Werte annehmen können[2]:

$$A = 1, 2 \ldots \nu \ldots n, \quad B = 1, 2 \ldots \mu \ldots n.$$

Die Zahlen ν und μ bezeichnen also spezielle Werte der Größen A und B.

Es sei $W_{\mu\nu}$ die Wahrscheinlichkeit, ein Element der Gesamtheit mit den Werten $A = \nu$ und $B = \mu$ zu finden. Die Summe über alle Wahrscheinlichkeiten $W_{\mu\nu}$ sei auf 1 normiert:

$$\sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} = 1. \tag{1}$$

Die Summen

$$w_\mu = \sum_\nu W_{\mu\nu}, \quad w_\nu^0 = \sum_\mu W_{\mu\nu} \tag{2}$$

bezeichnen die Wahrscheinlichkeiten für die Werte μ von B und ν von A, welchen Wert auch immer jeweils die andere Größe (also A bzw. B) annimmt. Wir bezeichnen die $W_{\mu\nu}$ als Paarwahrscheinlichkeiten, w_μ bzw. w_ν^0 als Einfachwahrscheinlichkeiten.

2. Zerlegungssatz

Wir können die Paarwahrscheinlichkeiten in vielfältiger Weise in zwei Faktoren zerlegen:

$$W_{\mu\nu} = V_{\mu\nu} S_{\mu\nu}. \tag{3}$$

Diese Zerlegung ist elementweise zu verstehen, nicht etwa im Sinne eines Matrixproduktes. Sie wird eindeutig, wenn wir $S_{\mu\nu}$ und $V_{\mu\nu}$ geeigneten Bedingungen unterwerfen. Der Zerlegungssatz formuliert solche Bedingungen:

Die Faktorzerlegung in Gl. (3) ist bis auf unwesentliche Vorzeichen eindeutig bestimmt, wenn die durch Faktoren $S_{\mu\nu}$ definierte Matrix $S = (S_{\mu\nu})$ orthogonal ist und wenn die durch die Faktoren $V_{\mu\nu}$ definierte Matrix $V = (V_{\mu\nu})$ mit S die beiden symmetrischen Produkte $P_0 = V^T S$ und $P = V S^T$ bildet[3]. Hiernach wird also vorausgesetzt, daß S und V den folgenden Relationen genügen:

$$S^T S = S S^T = 1 \tag{4a}$$

und

$$P_0 = V^T S = S^T V, \quad P = V S^T = S V^T. \tag{4b}$$

[1] Ähnliche Fragen sind in „Quantenmechanik und Korrelationsrechnung", Z. Naturforschg. **2a**, 202 [1947], behandelt. Die früheren Betrachtungen knüpfen an die Gebeleinsche Untersuchung des maximalen Korrelationskoeffizienten an. Doch lassen sich die damals aufgeworfenen Fragen erst mit dem in Ziff. 2 behandelten Zerlegungssatz abschließend beantworten.

[2] Daß wir für beide Größen gleichviel Werte und zwar gerade die ganzen Zahlen $1 \ldots n$ annehmen, ist unwesentlich, aber bequem.

[3] $S^T = (S^T{}_{\mu\nu}) = (S_{\nu\mu})$ bezeichnet die zu S transponierte Matrix. Entsprechend ist V^T zu verstehen.

[4] Wenn nicht alle $S_{\mu\nu} \neq 0$ sind, sind mindestens die $W_{\mu\nu} = 0$, für die $S_{\mu\nu} = 0$ ist, so daß $V_{\mu\nu}$ dennoch existieren kann.

Diese sind nicht unabhängig; denn es ist

$$SP_0S^T = S(V^TS)S^T = SV^T = P. \qquad (4c)$$

Die Symmetrie von P folgt also aus der von P_0 vermöge (4a).

Zum Beweis bemerken wir, daß wir $V_{\mu\nu}$ eliminieren können. Wenn alle $S_{\mu\nu} \neq 0$[4] sind, folgt aus (3)

$$V_{\mu\nu} = \frac{W_{\mu\nu}}{S_{\mu\nu}}. \qquad (4d)$$

Die zweite Gl. (4b) liefert

$$P_{\mu\nu} = \sum_\lambda \frac{W_{\mu\lambda}}{S_{\mu\lambda}} S_{\nu\lambda}, \qquad (4e)$$

und aus der Symmetrie von $P_{\mu\nu}$ folgt

$$\sum_\lambda \left(W_{\mu\lambda} \frac{S_{\nu\lambda}}{S_{\mu\lambda}} - W_{\nu\lambda} \frac{S_{\mu\lambda}}{S_{\nu\lambda}} \right) = 0. \qquad (5a)$$

Das sind $n(n-1)/2$ Bestimmungsgleichungen für die n^2 Matrixelemente von S. Dazu kommen die Orthogonalitätsrelationen (4a), d. i. explizit

$$\sum_\lambda S_{\mu\lambda} S_{\nu\lambda} - S_{\mu\nu} = 0, \qquad (5b)$$

die weitere $n(n+1)/2$ Bestimmungsgleichungen für S liefern, so daß (5a) und (5b) ebensoviel Gleichungen wie Unbekannte enthalten. Wenn wir $S_{\mu\nu}$ aus den Gl. (5a) und (5b) bestimmen können, so folgen $V_{\mu\nu}$ und $P_{\mu\nu}$ aus (4c) und (4d), so daß die Zerlegung vollzogen ist.

Wir können auch, wenn Lösungen $S_{\mu\nu}$ der Gl. (5a) und (5b) existieren, sofort die ganze Lösungsmannigfaltigkeit überblicken. Seien σ_μ und σ'_ν Vorzeichenfunktion, die jedem Index in willkürlicher, aber wohldefinierter Weise die Werte ± 1 zuordnen, so ist

$$\text{mit } S_{\mu\nu} \text{ auch } S'_{\mu\nu} = \sigma_\mu \sigma'_\nu S_{\mu\nu} \qquad (6)$$

eine Lösung der Gl. (5a) und (5b). Im ganzen gibt es 2^n Vorzeichenfunktionen, also mindestens auch 2^{2n-1} Lösungen. (Von den 2^{2n} Vorzeichen-Matrizen $(\sigma_\mu \sigma'_\nu)$ sind je 2 gleich, da gleichzeitige Vorzeichenumkehr von σ_μ und σ'_ν nichts ändert.)

Wir überzeugen uns davon, daß die Gl. (5a) und (5b) im allgemeinen Lösungen haben werden, am Beispiel $n = 2$. In diesem Fall ist die orthogonale Matrix

$$S = \begin{pmatrix} \cos\alpha, & \sin\alpha \\ -\sin\alpha, & \cos\alpha \end{pmatrix} \qquad (7a)$$

und aus Gl. (5a) folgt:

$$-W_{11}\operatorname{tg}\alpha + W_{12}\operatorname{ctg}\alpha + W_{21}\operatorname{ctg}\alpha - W_{22}\operatorname{tg}\alpha = 0.$$

Es ist also

$$\operatorname{tg}\alpha = \pm \sqrt{\frac{W_{12}+W_{21}}{W_{11}+W_{22}}}. \qquad (7)$$

Mit α sind $-\alpha, \pi+\alpha$ und $\pi-\alpha$ Lösungen, d. h. wir können über die Matrix S noch eines der folgenden Vorzeichengitter legen:

$$\begin{pmatrix} + & + \\ + & + \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} + & - \\ - & + \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & - \\ - & - \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & + \\ + & - \end{pmatrix}. \qquad (8a)$$

Damit sind noch nicht alle Möglichkeiten erschöpft. Nach Gl. (6) muß auch eine Lösung

$$S = \begin{pmatrix} \cos\alpha, & \sin\alpha \\ \sin\alpha, & -\cos\alpha \end{pmatrix} \qquad (7b)$$

existieren, die nicht durch Variation von α aus (7) hervorgeht ($\det S = -1$). Hiernach lautet (5a)

$$W_{11}\operatorname{tg}\alpha - W_{12}\operatorname{ctg}\alpha - W_{21}\operatorname{ctg}\alpha + W_{22}\operatorname{tg}\alpha = 0.$$

Sie führt wiederum zu (7). Gl. (7b) unterscheidet sich von (7a) durch das Vorzeichengitter $(\pm\ \pm)$. Wir erhalten also neben (8a) noch

$$\begin{pmatrix} + & + \\ - & - \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} + & - \\ + & - \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & - \\ + & + \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & + \\ - & + \end{pmatrix}. \qquad (8b)$$

Die Gl. (8a) und (8b) liefern die $2^{2n-1} = 2^3 = 8$ Lösungen, von denen oben die Rede war.

Gl. (7) führt zu reellen Lösungen, wenn alle $W_{\mu\nu}$ beliebige positive Werte haben, also für den ganzen Bereich der Korrelationsstatistik. Für das Folgende ist wichtig, daß die Zerlegung auch noch reell möglich ist, wenn einzelne $W_{\mu\nu}$ negative Werte haben, wenn also die $W_{\mu\nu}$ keine relativen Häufigkeiten mehr sind. Es müssen nur

$$W_{12} + W_{21} = x, \quad W_{11} + W_{22} = 1 - x$$

gleiches Vorzeichen haben. Das ist nur der Fall, wenn beide Summen zwischen 0 und 1 liegen. Ein Beispiel mit reeller Zerlegung, in dem $W_{\mu\nu}$ keine relativen Häufigkeiten sind, geben folgende Matrizen:

$$(W_{\mu\nu}) = \frac{1}{5}\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} (P_{\mu\nu}) = \frac{1}{10}\begin{pmatrix} 4 & -7 \\ -7 & 6 \end{pmatrix} (S_{\mu\nu}) = \frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}.$$

Zunächst denken wir im folgenden jedoch nur an positive Werte von $W_{\mu\nu}$.

3. Beweis des Zerlegungssatzes

Nachdem im speziellen Fall $n = 2$ gezeigt ist, daß der Zerlegungssatz unter sehr allgemeinen Annahmen über $W_{\mu\nu}$ gilt, begnügen wir uns damit, für beliebige n die infinitesimale Umgebung

einer speziellen Lösung zu untersuchen. Zunächst bemerken wir, daß nach den Gl. (3) und (4b)

$$W_{\mu\nu} = (P_{\mu\underline{\varrho}}\, S_{\underline{\varrho}\nu})\, S_{\mu\nu} \tag{9}$$

ist. Darin und im folgenden ist über unterstrichenen Indizes summiert zu denken.

Die Diagonalelemente von $P_{\mu\nu}$ lassen sich sofort angeben. Summation über ν ergibt nach Gl. (2) und (4a)

$$w_\mu = P_{\mu\mu}. \tag{9a}$$

Es ist ferner ersichtlich, daß

$$W_{\mu\nu} = w_\mu\, \delta_{\mu\nu} \tag{10}$$

folgende triviale Zerlegung erlaubt:

$$P_{\mu\nu} = w_\mu\, \delta_{\mu\nu}, \quad S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}. \tag{10a}$$

Wir denken uns nunmehr $W_{\mu\nu}$, welche von Gl. (10) nur infinitesimal verschieden seien:

$$W_{\mu\nu} = w_\mu\, \delta_{\mu\nu} + \omega_{\mu\nu}, \quad \sum_\nu \omega_{\mu\nu} = 0, \tag{11}$$

und wir machen für $P_{\mu\nu}$ und $S_{\mu\nu}$ folgende Ausnahme

$$P_{\mu\nu} = w_\mu\, \delta_{\mu\nu} + p_{\mu\nu}, \quad p_{\mu\mu} = 0, \; p_{\mu\nu} = p_{\nu\mu} \tag{11a}$$

und

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \alpha_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\alpha_{\mu\underline{\varrho}}\,\alpha_{\underline{\varrho}\nu} + \ldots, \quad \alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\nu\mu} = 0. \tag{11b}$$

Die Zusatzbedingung in (11) ist notwendig, wenn w_μ die Einfachwahrscheinlichkeit aus Gl. (2) bedeuten soll. Die zweite Bedingung in Gl. (11a) entspricht Gl. (9a), $\alpha_{\mu\nu}$ in (11b) ist schiefsymmetrisch wegen der Orthogonalität und sei von erster Ordnung infinitesimal. Die Größenordnung von $p_{\mu\nu}$ stimme mit der von $\alpha_{\mu\nu}$ überein, die von $\omega_{\mu\nu}$ ergibt sich aus folgender Analysis. Die Rechnungen müssen mindestens bis zur zweiten Ordnung in $\alpha_{\mu\nu}$ geführt werden. Bei $p_{\mu\nu}$ brauchen wir die Glieder zweiter Ordnung nicht explizit anzuschreiben, da wir sie in $p_{\mu\nu}$ mit enthalten denken können.

Aus diesen Annahmen folgt im einzelnen:

$$P_{\mu\underline{\varrho}}\, S_{\underline{\varrho}\nu} = w_\mu\, S_{\mu\nu} + p_{\mu\underline{\varrho}}\, S_{\underline{\varrho}\nu},$$

d. i. gleich

$$w_\mu\, \delta_{\mu\nu} + w_\mu\, \alpha_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\, w_{\mu\nu}\, \alpha_{\mu\underline{\varrho}}\, \alpha_{\underline{\varrho}\nu} + p_{\mu\nu} + p_{\mu\underline{\varrho}}\, \alpha_{\underline{\varrho}\nu}.$$

Nach (9) müssen wir jedes Element dieser Matrix mit dem entsprechenden Element aus Gl. (11b) multiplizieren. Dabei ist zu beachten, daß

$$\delta_{\mu\nu}\, \delta_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}, \quad \delta_{\mu\nu}\, \alpha_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}\, p_{\mu\nu} = 0$$

ist. Es ergibt sich, wenn wir Glieder dritter Ordnung vernachlässigen:

$$W_{\mu\nu} = w_\mu\, \delta_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\, w_\mu\, \alpha_{\mu\underline{\varrho}}\, \alpha_{\nu\underline{\varrho}}\, \delta_{\mu\nu} - p_{\mu\underline{\varrho}}\, \alpha_{\nu\underline{\varrho}}\, \delta_{\mu\nu} + w_\mu\, \alpha_{\mu\nu}^2 + p_{\mu\nu}\, \alpha_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\, w_\mu\, \alpha_{\mu\underline{\varrho}}\, \alpha_{\nu\underline{\varrho}}\, \delta_{\mu\nu}.$$

Summation über ν ergibt, wie es sein muß, Gl. (9a). Für $\mu \neq \nu$ vereinfacht sich die Gleichung. Es ist

$$\omega_{\mu\nu} = w_\mu\, \alpha_{\mu\nu}^2 + p_{\mu\nu}\, \alpha_{\mu\nu}, \quad (\mu \neq \nu). \tag{12}$$

Der Term $\alpha_{\mu\nu}$ berechnet sich aus dem symmetrischen Anteil von $\omega_{\mu\nu}$. Es ist

$$\alpha_{\mu\nu} = \pm \sqrt{\frac{\omega_{\mu\nu} + \omega_{\nu\mu}}{w_\mu + w_\nu}} \quad (\mu \neq \nu). \tag{12a}$$

Der zweite folgt aus dem antimetrischen Anteil:

$$p_{\mu\nu} = \frac{w_\nu\, \omega_{\mu\nu} - w_\mu\, \omega_{\nu\mu}}{\alpha_{\mu\nu}\, (w_\mu + w_\nu)}. \tag{12b}$$

Für die Diagonalelemente von $\omega_{\mu\nu}$ erhält man aus (12) im Einklang mit (11)

$$\omega_{\mu\mu} = -\, w_\mu\, \alpha_{\mu\underline{\varrho}}\, \alpha_{\mu\underline{\varrho}} - p_{\mu\underline{\varrho}}\, \alpha_{\mu\underline{\varrho}} = -\sum_{\varrho \neq \mu} \omega_{\mu\varrho}. \tag{12c}$$

Hiernach ist $\omega_{\mu\nu}$ von 2. Ordnung klein anzunehmen.

Wenn die Gl. (5a) und (5b) in einer infinitesimalen Umgebung einer Stelle allgemein lösbar sind, so sind damit die Gleichungen auch in einer finiten Umgebung lösbar, da die n^2 Gleichungen für die n^2 Unbekannten $S_{\mu\nu}$ kontinuierliche Funktionen von $S_{\mu\nu}$ sind. Dieser Bereich umfaßt Funktionen $W_{\mu\nu}$, die statistisch deutbar sind, da das Zentrum unserer infinitesimalen Betrachtung $W_{\mu\nu} = w_\mu\, \delta_{\mu\nu}$ diesem Bereich angehört.

4. Das statistische Säkularproblem

Die beiden symmetrischen Matrizen P_0 und P in Gl. (4b) definieren zwei Säkularprobleme:

$$P_0\, \psi_0 = p_0\, \psi_0, \quad P\psi = p\, \psi. \tag{13}$$

Aus (4c) folgt, daß die Eigenwerte in beiden Fällen übereinstimmen und daß die Eigenfunktionen durch die Transformation S auseinander hervorgehen. Aus der zweiten Gl. (13) folgt, wenn wir

$$\psi = S\psi_0 \tag{14}$$

setzen:

$$PS\psi_0 = p\, S\psi_0$$

oder nach Linksmultiplikation mit S^T auf Grund von Gl. (4c):

$$S^T P S \psi_0 = P_0 \psi_0 = p \psi_0.$$

Zu einem orthogonalen Satz von Eigenfunktionen $\psi_0(n)$ der ersten Gl. (13) mit den Eigenwerten p_m gehört also der Satz $\psi(n) = S\psi_0(n)$ von Eigenfunktionen der zweiten Gl. (13), die ebenfalls orthogonal sind und die dieselben Eigenwerte besitzen.

Umgekehrt kann man aus den beiden Eigenfunktionssätzen alle interessierenden Matrizen berechnen. Nach bekannten Sätzen über orthogonale Systeme ist

$$\begin{aligned} P^0_{\mu\nu} &= \sum_n p_n \psi^0_\mu(n)\, \psi^0_\nu(n), \\ P_{\mu\nu} &= \sum_n p_n \psi_\mu(n) \psi_\nu(n). \end{aligned} \tag{15}$$

Ferner ist

$$S_{\mu\nu} = \sum_n \psi_\mu(n) \psi^0_\nu(n). \tag{16}$$

Aus den Orthogonalitätsrelationen für die Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} &\sum_\mu \psi^0_\mu(n)\psi^0_\mu(m) = \delta_{nm}, \quad \sum_n \psi^0_\mu(n)\psi^0_\nu(n) = \delta_{\mu\nu}; \\ &\sum_\mu \psi_\mu(n)\psi_\mu(m) = \delta_{nm}, \quad \sum_n \psi_\mu(n)\psi_\nu(n) = \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \tag{17}$$

folgen für $S_{\mu\nu}$ sowohl die Orthogonalitätsrelationen in Gl. (4a) als auch die Gl. (14). Außerdem folgt aus Gl. (9)

$$\begin{aligned} W_{\mu\nu} &= \sum_{m,n} p_n \psi_\mu(n)\, \psi_\mu(m)\, \psi^0_\nu(m)\, \psi^0_\nu(n) \\ &= \sum_n p_n \psi_\mu(n)\, S_{\mu\nu}\, \psi^0_\nu(n). \end{aligned} \tag{18}$$

Diese Darstellung von $W_{\mu\nu}$ ist für das folgende entscheidend.

5. Operatordarstellung von Mittelwerten

Mit den Paarwahrscheinlichkeiten $W_{\mu\nu}$ kann man Mittelwerte von Funktionen $f(\mu, \nu)$ berechnen. Sie sind durch die Gleichung

$$\bar{f} = \sum_{\mu,\nu} f(\mu, \nu)\, W_{\mu\nu} \tag{19}$$

definiert. Setzen wir für $W_{\mu\nu}$ den aus dem Zerlegungssatz folgenden Ausdruck (18) ein, so ergibt sich

$$\bar{f} = \sum_{n,m,\nu} p_n \psi_\mu(n)\, f(\mu, \nu)\, S_{\mu\nu}\, \psi^0_\nu(n),$$

d. i. nach Elimination von $\psi_\mu(n)$ mittels (14):

$$\bar{f} = \sum_n p_n \sum_{\nu\nu'} \psi^0_\nu(n)\, [\ldots]\, \psi_{\nu'}(n),$$

$$[\quad] = \frac{1}{2} \sum_\mu \Big(f(\mu, \nu) + f(\mu, \nu') \Big) S_{\mu\nu} S_{\mu\nu'}.$$

Hiernach hat der Mittelwert von $f(\mu, \nu)$ die aus der Quantenmechanik bekannte Operatorform

$$\bar{f} = \sum p_n\, [\psi^T_0(n)\, \underline{f}\, \psi_0(n)]. \tag{20}$$

Darin ist $\psi_0(n)$ eine Spaltenmatrix, $\psi^T_0(n)$ die durch Transposition entstehende Zeilenmatrix und $\underline{f}$ ein symmetrischer Operator, der der Funktion $\bar{f}(\mu, \nu)$ zugeordnet ist. Seine Matrixelemente lauten:

$$\underline{f}_{\nu\nu'} = \frac{1}{2} \sum_\mu (f(\mu, \nu) + f(\mu, \nu'))\, S_{\mu\nu} S_{\mu\nu'}. \tag{21}$$

Aus der formalen Übereinstimmung von Gl. (20) mit den Mittelwerten von Gibbsschen Gesamtheiten quantenmechanischer Systeme[5], kann man natürlich nicht schließen, daß die quantenmechanische Statistik mit der aus $W_{\mu\nu}$ fließenden Korrelationsstatistik identisch wäre. Aber die offensichtliche Verwandtschaft zwischen den beiden Statistiken läßt erwarten, daß das, was die Quantenmechanik charakterisiert, besonders deutlich hervortritt.

Zunächst sei auf eine weitere Übereinstimmung hingewiesen. Wir betrachten speziell die Funktionen $f_1(\mu, \nu) = \nu$ und $f_2(\mu, \nu) = \mu$. Die aus (21) zu berechnenden Operatormatrizen lauten:

$$\underline{f}_1 = (\mu\, \delta_{\mu\nu}), \quad \underline{f}_2 = (\sum_\lambda \lambda\, S_{\mu\lambda}\, S_{\nu\lambda}). \tag{21a}$$

Sie spielen die Rolle von Fundamentalmatrizen; denn aus einer beliebigen Funktion $f(\mu, \nu)$ folgt der Operator

$$\underline{f(\mu, \nu)} = f(\underline{f}_1, \underline{f}_2). \tag{21b}$$

Dabei ist anders als in der Quantenmechanik die Faktorreihenfolge bestimmt. Sie leitet sich aus folgender Gleichung ab:[6]

$$\underline{a(\mu)\, b(\nu)} = \frac{1}{2} (a(\underline{f}_1)\, b(\underline{f}_2) + b(\underline{f}_2)\, a(\underline{f}_1)). \tag{22}$$

Hiernach ist wie in der Quantenmechanik der Operator einer Funktion gleich der Funktion der Fundamentaloperatoren.

[5] Vgl. G. Molière u. M. Delbrück, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. **1936**, Nr. 1.

[6] Zum Beweis vgl.[1], p. 210. Man beachte, daß dort in dem Beweis zwar an eine spezielle Orthogonalmatrix S gedacht ist, daß aber ihre besonderen Eigenschaften nicht in den Beweis eingehen.

6. Grundlagen der quantenmechanischen Statistik

Die vorstehenden Gleichungen haben nach ihrer Herkunft nichts mit der Quantenmechanik zu tun. Die formale Übereinstimmung zeigt jedoch, daß in irgendeiner Hinsicht Vergleichbarkeit bestehen muß.

Eine solche Vergleichbarkeit besteht sicher in der statistischen Fragestellung. Man denke etwa an den Youngschen Interferenzversuch mit Elektronen. Die beiden ν und μ entsprechenden Größen sind die Elektronenorte x_0 und x in der Blendenebene und auf dem Beugungsschirm. Wir interessieren uns für die Mittelwerte von irgendwelchen Funktionen, die wie z. B. die Transversalgeschwindigkeit (senkrecht zur Geschwindigkeit der Teilchen vor der Blendenebene) von den Koordinaten auf Blenden- und Schirmebene abhängen können. Hiernach scheint es, daß wir wie im diskutierten Beispiel eine Paarwahrscheinlichkeit $W(x, x_0)$ brauchen.

Doch hört an dieser Stelle die Vergleichbarkeit auf. Denn gerade die experimentelle Bestimmung einer solchen Funktion als relative Häufigkeit ist in der Quantenmechanik nicht möglich, weil die Orte x_0 und x nicht zugleich beliebig genau festgestellt werden können. Es erhebt sich darum die Frage, wie man zu Mittelwerten von Funktionen $f(x, x_0)$ kommen kann, obwohl die relativen Häufigkeiten $W(x, x_0)$ nicht existieren. Wir diskutieren diese Frage an dem Beispiel, von dem wir herkommen, nun aber unter der Voraussetzung, daß zwar die Mittelwerte von Funktionen $f(\mu, \nu)$ existieren, jedoch keine relativen Häufigkeiten.

Was folgt daraus? Natürlich läßt sich diese Frage erst beantworten, wenn wir den Begriff des Mittelwerts von dem der relativen Häufigkeit lösen. Wir gehen von der folgenden Definition aus, die der quantenmechanische Mittelwertbegriff mit dem klassischen gemein hat[7]: *Der Mittelwert $\bar{f}$ einer Funktion ist ein lineares Funktional derselben. Der Mittelwert von $f(\mu, \nu) \equiv 1$ ist $\bar{f} = 1$.*

Seien $M_{\alpha\beta}$ die Mittelwerte der fundamentalen Funktionen $f(\mu, \nu) = \delta_{\mu\alpha}\, \delta_{\nu\beta}$, so folgt aus der Definition, daß für beliebige Funktionen

$$\bar{f}(\mu, \nu) = \sum_{\alpha,\beta} f(\alpha, \beta)\, M_{\alpha\beta}\,, \quad \sum_{\alpha,\beta} M_{\alpha\beta} = 1 \qquad (18)$$

ist. Das stimmt formal mit den Gln. (1) und (19) überein. Aber die fundamentalen Mittelwerte $M_{\alpha\beta}$, kurz Gewichte genannt, brauchen keine relativen Häufigkeiten zu sein. Sie können z. B. negative Werte haben. Daß solche Gewichte auch in der Quantenmechanik existieren und daß negative Werte vorkommen, ist von mehreren Autoren gezeigt worden.

Im Beweis des Zerlegungssatzes ist die Eigenschaft der $W_{\mu\nu}$, positiv definit zu sein, nicht benützt worden. Es gelten daher alle Folgerungen auch für allgemeinere Gewichte $M_{\mu\nu}$: insbesondere Gl. (20) und (21). Doch erhebt sich die Frage: Wie können wir die Gewichte $M_{\mu\nu}$ experimentell bestimmen, wenn sie sich nicht durch Auszählung von relativen Häufigkeiten bestimmen lassen?

7. Experimentelle Bestimmung der Gewichte

Die Antwort ergibt sich aus der Bemerkung, daß die Einfachwahrscheinlichkeiten in Blenden- und Schirmebene positiv definite relative Häufigkeiten sind, die sich durch Auszählung bestimmen lassen. Man erhält die Einfachwahrscheinlichkeiten aus Gl. (18) durch Summation über μ bzw. ν. Es ergibt sich mit Rücksicht auf (14)

$$w_\nu^0 = \sum_n p_n\, \psi_\nu^0(n)^2, \quad w_\mu = \sum_n p_n\, \psi_\mu(n)^2. \qquad (23)$$

Hierin kann man die linken Seiten als experimentell bekannt voraussetzen.

Wir müssen daher fragen, unter welchen Bedingungen solche Kenntnisse genügen, um die Größen auf der rechten Seite aus der linken abzuleiten. Sicher reicht dafür eine einzige statistische Serie nicht aus. Denn aus der Summe folgen nicht die Summanden. Wenn man jedoch die Versuchsbedingungen so variieren kann, daß sich z. B. die p-Größen allein ändern, während die $\psi_\nu^0(n)^2$ oder $\psi_\mu(n)^2$ konstant bleiben, kann man bei hinreichender Variierbarkeit $\psi_\nu^0(n)^2$ und $\psi_\mu(n)^2$ einzeln bestimmen und daraus bis auf unwesentliche Vorzeichen $\psi_\nu^0(n)$ und $\psi_\mu(n)$ selbst.

Eine so weitgehende Variierbarkeit ist gleichbedeutend damit, daß alle p_n Null gemacht werden können bis auf ein beliebiges, welches dann gleich 1 ist. Denn zur Bestimmung der n^2 Amplituden $\psi_\nu^0(n)$ brauchen wir n^2 Gleichungen

$${}^{(k)}w_\nu^0 = \sum {p_m}^{(k)}\, (\psi_\nu^0(n))^2, \quad k = 1 \ldots n,$$

aus denen wir durch passende Linearkombination Gleichungen von den

[7] Diese mathematisch selbstverständliche Definition fixiert die Erfahrung, daß man in der Quantenmechanik überhaupt von Mittelwerten reden kann.

$$^{(n)}w_\nu^0 = (\psi_\nu^0(n))^2$$

finden. Auf dieser Möglichkeit beruht die Quantenmechanik. Wir formulieren daher als quantenmechanisches Grundpostulat: *Die Eigenwerte p_n lassen sich unabhängig von den Orthogonalfunktionen $\psi_\nu^0(n)$ und $\psi_\mu(n)$ beliebig variieren.*

Diese Voraussetzung genügt, um die Funktionen $\psi_\nu^0(n)$, $\psi_\mu(m)$ mathematisch zu bestimmen. Es fragt sich nur, woran wir experimentell erkennen, daß alle p_n verschwinden bis auf eines.

Wenn p_{n_0} allein von Null verschieden ist, ist $p_{n_0} = 1$ und

$$\psi_\nu^0(n_0) = \sqrt{w_\nu^0(n_0)}, \quad \psi_\mu(n_0) = \sqrt{w_\mu(n_0)}. \quad (24)$$

Nach Gl. (14) besteht zwischen den Amplituden $\psi_\nu^0(n)$ und $\psi_\mu(n)$ und, falls die Gl. (24) gelten, auch zwischen den Wurzeln aus den Wahrscheinlichkeiten ein linear-orthogonaler Zusammenhang. Der Fall $p_n = \delta_{nn_0}$ ist also daran erkennbar, daß zwischen den Wurzeln aus den Wahrscheinlichkeiten eine linear-orthogonale Transformation besteht, d. h. daß die Wahrscheinlichkeiten interferieren.

In der Quantenmechanik bezeichnet man bekanntlich den Fall $p_n = \delta_{nm}$ als *reinen* Fall. Wir können daher das Ergebnis, wie folgt, zusammenfassen: *Die quantenmechanische Statistik unterscheidet sich von der gewöhnlichen Korrelationsstatistik durch die Existenz reiner Fälle, die experimentell an der Interferenzfähigkeit der Wahrscheinlichkeiten erkennbar sind.*

Die Entwicklung einer um einen Zentralkörper rotierenden Gasmasse

I. Lösungen der hydrodynamischen Gleichungen mit turbulenter Reibung

Von Reimar Lüst

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 87–98 [1952]; eingegangen am 6. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es werden die hydrodynamischen Gleichungen mit turbulenter Reibung für eine um einen Zentralkörper rotierende Gasmasse gelöst unter der Voraussetzung, daß die radiale Geschwindigkeit klein gegenüber dem Absolutbetrag der Geschwindigkeit und daß das Gravitationspotential allein durch den Zentralkörper bestimmt ist. Für den Mischungsweg wird ein Potenzansatz zugrunde gelegt. Die Rechnungen werden für ein zwei- und ein dreidimensionales Modell durchgeführt. Es ergeben sich zwei verschiedene Lösungen: Entweder der Drehimpuls des Zentralkörpers bleibt erhalten und ein Teil der Gasmasse fällt auf den Zentralkörper, während der Rest ins Unendliche entweicht, oder der Zentralkörper gibt Drehimpuls an die Hülle ab, die dann vollständig ins Unendliche wegströmt. Lösungen für gewisse Exponenten des Mischungswegs und für bestimmte Anfangsverteilungen werden angegeben.

1. Einleitung

Die Frage der Entstehung des Planetensystems ist im Anschluß an eine Arbeit von v. Weizsäcker[1] in den letzten Jahren verschiedentlich diskutiert worden[2]. v. Weizsäcker knüpft an die Nebularhypothese in der Kantschen Fassung an, d. h. das Planetensystem soll aus einer um die Sonne rotierenden Masse entstanden sein, die den Raum des heutigen Planetensystems ausfüllte. Diese Vorstellung führt einmal zu der Frage, wie sich eine solche rotierende Gasmasse unter dem Einfluß der turbulenten Reibung bewegt, und zum anderen was mit dem im System enthaltenen Drehimpuls geschieht. Denn die Sonne besitzt heute mehr als 99% der Masse des Planetensystems, während nur wenige Prozent des Gesamtdrehimpulses auf sie entfallen.

Auf Grund qualitativer Überlegungen[3] war behauptet worden, daß sich eine rotierende kos-

[1] C.F.v.Weizsäcker, Z. Astrophysik **22**, 319 [1944].

[2] D. ter Haar, Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. Vol. **25**, No. 5 [1948]; Astrophysic. J. **111**, 179 [1950]. H. F. Berlage, Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **51**, 796 [1948]. G. P. Kuiper, Astrophysic. J. **109**, 308 [1949].

[3] C. F. v. Weizsäcker, Z. Astrophysik **22**, 319 [1944] und **24**, 181 [1947].

$$^{(n)}w_\nu^0 = (\psi_\nu^0(n))^2$$

finden. Auf dieser Möglichkeit beruht die Quantenmechanik. Wir formulieren daher als quantenmechanisches Grundpostulat: *Die Eigenwerte p_n lassen sich unabhängig von den Orthogonalfunktionen $\psi_\nu^0(n)$ und $\psi_\mu(n)$ beliebig variieren.*

Diese Voraussetzung genügt, um die Funktionen $\psi_\nu^0(n)$, $\psi_\mu(m)$ mathematisch zu bestimmen. Es fragt sich nur, woran wir experimentell erkennen, daß alle p_n verschwinden bis auf eines.

Wenn p_{n_0} allein von Null verschieden ist, ist $p_{n_0} = 1$ und

$$\psi_\nu^0(n_0) = \sqrt{w_\nu^0(n_0)}, \quad \psi_\mu(n_0) = \sqrt{w_\mu(n_0)}. \quad (24)$$

Nach Gl. (14) besteht zwischen den Amplituden $\psi_\nu^0(n)$ und $\psi_\mu(n)$ und, falls die Gl. (24) gelten, auch zwischen den Wurzeln aus den Wahrscheinlichkeiten ein linear-orthogonaler Zusammenhang. Der Fall $p_n = \delta_{nn_0}$ ist also daran erkennbar, daß zwischen den Wurzeln aus den Wahrscheinlichkeiten eine linear-orthogonale Transformation besteht, d. h. daß die Wahrscheinlichkeiten interferieren.

In der Quantenmechanik bezeichnet man bekanntlich den Fall $p_n = \delta_{nm}$ als *reinen* Fall. Wir können daher das Ergebnis, wie folgt, zusammenfassen: *Die quantenmechanische Statistik unterscheidet sich von der gewöhnlichen Korrelationsstatistik durch die Existenz reiner Fälle, die experimentell an der Interferenzfähigkeit der Wahrscheinlichkeiten erkennbar sind.*

Die Entwicklung einer um einen Zentralkörper rotierenden Gasmasse

I. Lösungen der hydrodynamischen Gleichungen mit turbulenter Reibung

Von Reimar Lüst

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 87–98 [1952]; eingegangen am 6. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es werden die hydrodynamischen Gleichungen mit turbulenter Reibung für eine um einen Zentralkörper rotierende Gasmasse gelöst unter der Voraussetzung, daß die radiale Geschwindigkeit klein gegenüber dem Absolutbetrag der Geschwindigkeit und daß das Gravitationspotential allein durch den Zentralkörper bestimmt ist. Für den Mischungsweg wird ein Potenzansatz zugrunde gelegt. Die Rechnungen werden für ein zwei- und ein dreidimensionales Modell durchgeführt. Es ergeben sich zwei verschiedene Lösungen: Entweder der Drehimpuls des Zentralkörpers bleibt erhalten und ein Teil der Gasmasse fällt auf den Zentralkörper, während der Rest ins Unendliche entweicht, oder der Zentralkörper gibt Drehimpuls an die Hülle ab, die dann vollständig ins Unendliche wegströmt. Lösungen für gewisse Exponenten des Mischungswegs und für bestimmte Anfangsverteilungen werden angegeben.

1. Einleitung

Die Frage der Entstehung des Planetensystems ist im Anschluß an eine Arbeit von v. Weizsäcker[1] in den letzten Jahren verschiedentlich diskutiert worden[2]. v. Weizsäcker knüpft an die Nebularhypothese in der Kantschen Fassung an, d. h. das Planetensystem soll aus einer um die Sonne rotierenden Masse entstanden sein, die den Raum des heutigen Planetensystems ausfüllte. Diese Vorstellung führt einmal zu der Frage, wie sich eine solche rotierende Gasmasse unter dem Einfluß der turbulenten Reibung bewegt, und zum anderen was mit dem im System enthaltenen Drehimpuls geschieht. Denn die Sonne besitzt heute mehr als 99% der Masse des Planetensystems, während nur wenige Prozent des Gesamtdrehimpulses auf sie entfallen.

Auf Grund qualitativer Überlegungen[3] war behauptet worden, daß sich eine rotierende kos-

[1] C.F.v.Weizsäcker, Z. Astrophysik **22**, 319 [1944].

[2] D. ter Haar, Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. Vol. **25**, No. 5 [1948]; Astrophysic. J. **111**, 179 [1950]. H. F. Berlage, Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **51**, 796 [1948]. G. P. Kuiper, Astrophysic. J. **109**, 308 [1949].

[3] C. F. v. Weizsäcker, Z. Astrophysik **22**, 319 [1944] und **24**, 181 [1947].

mische Gasmasse unter dem Einfluß der turbulenten Reibung mit der Zeit in einen Kern und einen ins Unendliche entweichenden Rest auflösen muß, wobei dieser Rest den Drehimpuls mitnimmt. Im ersten Teil der folgenden Arbeit soll dieser zeitliche Ablauf näher untersucht werden unter der vereinfachenden Annahme, daß die rotierende Gasmasse sich im Feld einer großen Zentralmasse bewege, d. h. die Gravitations-Wechselwirkung innerhalb der Gasmasse soll vernachlässigt werden.

Es bleibt dann noch die Frage offen, wie die Sonne selbst ihren Drehimpuls verloren hat. Dieses Problem ist auch bei den übrigen Sternen von Bedeutung. Denn es existiert eine Korrelation zwischen Spektraltyp und Rotationsgeschwindigkeit des Sterns in der Art, daß die meisten Sterne frühen Typs mehr oder weniger schnell rotieren, während alle Sterne späten Typs keine meßbaren Rotationsgeschwindigkeiten zeigen[4]. Man muß also wohl annehmen, daß es irgendeinen Mechanismus gibt, durch welchen die Sterne ihren Drehimpuls verlieren können. Es erscheint wahrscheinlich — worauf Alfvén[5] zuerst hingewiesen hat —, daß eine magnetische Kopplung zwischen der Sonne und dem umgebenden ionisierten Gas für die Abbremsung verantwortlich ist. Eine nähere Untersuchung dieser Probleme soll in einer späteren Arbeit unternommen werden.

2. Grundgleichungen

Betrachtet man eine einen Zentralkörper umgebende Gasmasse zunächst nur unter dem Einfluß der Gravitation und der Zentrifugalkraft allein (solange die Gasmasse sehr diffus ist, bleibt der Gasdruck klein), so wird sich diese entsprechend dem 3. Keplerschen Gesetz bewegen. Die Reynoldssche Zahl ist aber für eine Gasmasse in der Umgebung der Sonne sehr groß und die Bewegung innerhalb der Gasmasse wird deshalb turbulent sein. Die turbulente Reibung wird das Verhalten der Gasmasse stark beeinflussen.

Zur quantitativen Beschreibung der Bewegung der Gasmasse werden die Eulerschen Gleichungen[6]

$$\varrho\left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t} + (\mathfrak{v}\,\mathrm{grad})\,\mathfrak{v}\right) = \mathfrak{K} + \mathfrak{T}^R \qquad (1)$$

benutzt werden. Dabei ist $\mathfrak{v}$ die mittlere Strömungsgeschwindigkeit. Wir denken uns dabei die wahre momentane Geschwindigkeit $\mathfrak{V}$ an einem bestimmten Ort in die mittlere Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ und eine turbulente Zusatzgeschwindigkeit $\mathfrak{w}$ zerlegt, also

$$\mathfrak{V} = \mathfrak{v} + \mathfrak{w} \qquad (2)$$

mit

$$\overline{\mathfrak{V}} = \mathfrak{v};\ \overline{\mathfrak{w}} = 0 \text{ (Strich = zeitliche Mittelung).}$$

Die Wirkung dieser Zusatzgeschwindigkeit $\mathfrak{w}$ wird nur im Zeitmittel betrachtet und äußert sich in einem zusätzlichen Druck- und Reibungsglied $\mathfrak{T}^R$.

Für die äußeren Kräfte $\mathfrak{K}$ gilt, falls nur Gravitationskräfte vorliegen,

$$\mathfrak{K} = -\varrho\,\mathrm{grad}\,\Phi;\ \triangle\Phi = \varkappa\varrho, \qquad (3)$$

wobei ϱ = Dichte; Φ = Gravitationspotential;
$\varkappa = 4\pi G$;
G = Gravitationskonstante.

Die Dichte ϱ wird im folgenden im selben Sinn wie $\mathfrak{v}$ als Mittelwert aufgefaßt. Dieses ϱ variiert im Gas mit dem Ort und durch Konvektion auch mit der Zeit. Wir sehen also ab von Dichteschwankungen, die durch die Turbulenz selbst hervorgerufen werden und bei der Mittelung fortfallen (die Strömung wird als inkompressibel gegen Turbulenz behandelt). Weiter ist in Gl. (1) der thermische Gasdruck und die molekulare Reibung vernachlässigt (zur Rechtfertigung dieser Annahme s. [6]).

Zu Gl. (1) tritt noch die Kontinuitätsgleichung hinzu:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\,\mathrm{div}\,(\varrho\,\mathfrak{v}). \qquad (4)$$

Das turbulente Reibungsglied $\mathfrak{T}^R$ hat folgende Form:

$$T_i^R = -\sum_k \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial x_k} \qquad (5)$$

mit

$$\tau_{ik} = \varrho\,\overline{w_i\,w_k} = -\eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right). \qquad (6)$$

Hierbei ist η die turbulente Zähigkeit

$$\eta = \varrho\,l\,w, \qquad (7)$$

wobei w der mittlere Betrag der Turbulenzge-

[4] O. Struve, Pop. Astr. **53**, 201, 259 (1949).
[5] H. Alfvén, Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A, Vol. **28**, No. 6 [1942].
[6] C. F. v. Weizsäcker, Z. Naturforschg. **3 a**, 524 [1948]; die wichtigsten der dort angegebenen Gleichungen werden hier noch einmal gebracht.

schwindigkeit und l der Mischungsweg ist. w ist bestimmt durch

$$w = \delta\, l\, v' \tag{8}$$

mit

$$v'^2 = \sum_{i,k} \left[\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} \right)^2 + \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right]; \tag{9}$$

δ ist eine reine Zahl in der Größenordnung 1.

3. Zweidimensionales Modell

a) Die spezielle Lösung der Gleichungen

Um das Prinzipielle der Rotations- und Turbulenzeffekte zu diskutieren, sollen zunächst die Lösungen in einem zweidimensionalen Modell untersucht werden. Wir beschränken uns dabei auf den Fall der Kreissymmetrie.

In Polarkoordinaten s, φ haben die Bewegungsgleichungen unter Berücksichtigung der Kreissymmetrie die folgende Form[6]:

$$\varrho \left(\dot{v}_s + v_s v_s' - \frac{v_\varphi^2}{s} \right) = -\varrho\, \Phi' - p' + T_s^R, \tag{10}$$

$$\varrho \left(\dot{v}_\varphi + v_s v_\varphi' + \frac{v_s v_\varphi}{s} \right) = T_\varphi^R, \tag{11}$$

$$\dot{\varrho} = -\frac{1}{s} (s \varrho v_s)', \tag{12}$$

$$\frac{1}{s} (s \Phi')' = \varkappa \varrho. \tag{13}$$

ϱ hat hier die Dimension g cm^{-2} und $\varkappa$ ist von der Dimension cm^2 g^{-1} sec^{-2}. v_s und v_φ sind die radiale und tangentiale Komponente der Geschwindigkeit, der Strich bezeichnet die Ableitung nach s und der Punkt die Ableitung nach der Zeit. T_s^R und T_φ^R sind die Komponenten der Reibungskraft und stellen sich nach Gl. (5) und (6) wie folgt dar:

$$T_s^R = 2\eta' v_s' + 2\eta \left(v_s'' + \frac{v_s'}{s} - \frac{v_s}{s^2} \right), \tag{14}$$

$$T_\varphi^R = \eta' \left(v_\varphi' - \frac{v_\varphi}{s} \right) + \eta \left(v_\varphi'' + \frac{v'_\varphi}{s} - \frac{v_\varphi}{s^2} \right) = \frac{1}{s^2} \left[\eta\, s^3 \omega' \right]' \tag{15}$$

mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{v_\varphi}{s}. \tag{16}$$

v' hat in Polarkoordinaten folgendes Aussehen:

$$v'^2 = 2 \left[v_s'^2 + \left(\frac{v_s}{s} \right)^2 \right] + \left(v_\varphi' - \frac{v_\varphi}{s} \right)^2. \tag{17}$$

Wir interessieren uns jetzt für die Vorgänge im Feld einer großen Zentralmasse, d. h. das Gravitationsfeld ist durch die Zentralmasse allein bestimmt. In einer zweidimensionalen Welt hängt das Potential des Gravitationsfeldes logarithmisch vom Abstand vom Mittelpunkt ab im Gegensatz zum $1/r$-Potential im Dreidimensionalen. Es ist also

$$\Phi = G M \log s, \tag{18}$$

wobei M die Masse des Zentralkörpers ist; von der gravitierenden Wechselwirkung der einzelnen Teilchen untereinander wird abgesehen und die Poisson-Gleichung [Gl. (13)] entfällt damit.

Weiter sei vorausgesetzt, daß die Radialgeschwindigkeit klein gegenüber der Tangentialgeschwindigkeit sei, und in erster Näherung nur die tangentiale Reibung das Gleichgewicht zwischen Schwerkraft und Zentrifugalkraft störe; in nullter Näherung sollen alle Teilchen auf Kepler-Bahnen laufen. Es sei also $v_s \ll v_\varphi$ von erster Ordnung und damit $\dot{v}_s$ so wie $v_s v_s'$ gegenüber v_φ^2/s klein von zweiter Ordnung; $v_s v_s'$ und $\dot{v}_s$ werden vernachlässigt ebenso p' und T_s^R. Es wird dann nach Gl. (16)

$$v' = -s \omega' f, \tag{19}$$

$$\eta = -\delta \varrho\, l^2 s \omega' f. \tag{20}$$

f ist das negative Vorzeichen von ω' und meist gleich $+1$.

Aus Gl. (10) erhält man

$$v_\varphi = \varepsilon; \quad \varepsilon = \sqrt{G M}. \tag{21}$$

Dies ist das 3. Keplersche Gesetz in der zweidimensionalen Welt, das besagt, daß die Tangentialgeschwindigkeit eine Konstante ist.

Aus der zweiten Bewegungsgleichung (11) wird

$$\varrho \frac{v_s v_\varphi}{s} = T_\varphi^R \tag{22}$$

oder wenn man den Materiestrom J — das ist die in der Zeiteinheit durch den Einheitswinkel im Abstand s hindurchtransportierte Masse — einführt

$$J = \varrho\, s\, v_s, \tag{23}$$

wird aus Gl. (22):

$$\frac{J}{s^2} v_\varphi = T_\varphi^R \tag{24}$$

mit

$$T_\varphi^R = -\frac{\delta \varepsilon^2}{s^2} \left[\varrho\, l^2 \right]' \tag{25}$$

nach Gl. (15), (20) und (21).

Es bleibt jetzt noch zu überlegen, welchen Ansatz man für den Mischungsweg wählt. Wir machen zunächst einen allgemeinen Ansatz in der Form, daß wir voraussetzen, der Mischungsweg sei zu einer Potenz des Abstandes von der Achse — der einzig geometrisch ausgezeichneten Größe — proportional. Es wird später noch diskutiert werden, welcher Exponent physikalisch sinnvoll erscheint. Es sei also

$$l = \alpha s^n . \tag{26}$$

Es sind nun die Bewegungsgleichung Gl. (24) und die Kontinuitätsgleichung Gl. (12)

$$J = -\delta \varepsilon [\varrho\, l^2]' , \tag{27}$$

$$\dot{\varrho} = -\frac{1}{s} J' \tag{28}$$

zu erfüllen.

Aus Gl. (27) wird mit (26):

$$J = -k [\varrho\, s^{2n}]' ; \quad k = \delta \alpha^2 \varepsilon \tag{29}$$

und darin Gl. (28) eingesetzt ergibt:

$$\dot{\varrho} = k \left(s^{2n-1} \varrho'' + 4n\, s^{2n-2} \varrho' + 2n\,(2n-1)\, s^{2n-3} \varrho \right) . \tag{30}$$

Dies ist eine Differentialgleichung vom parabolischen Typ und sie läßt sich mit einem Separationsansatz lösen:

$$\varrho\,(s,t) = \varphi\,(s)\, e^{-\lambda^2 kt} . \tag{31}$$

Mit dem Ansatz $e^{-\lambda^2 kt}$ ist ausgedrückt, daß physikalisch nur zeitlich abfallende Dichteverteilungen sinnvoll sind. Der Separationsansatz führt zu folgender gewöhnlicher Differentialgleichung:

$$\varphi'' + 4n \cdot \frac{1}{s} \varphi' + \left(\frac{2n\,(n-1)}{s^2} + \frac{\lambda^2}{s^{2n-1}} \right) \varphi = 0 . \tag{32}$$

Sie ist eine verallgemeinerte Besselsche Differentialgleichung mit der Lösung:

$$\varphi\,(s) = s^{(1-4n)/2} J_{\pm \nu} \left(\frac{2}{m} \lambda\, s^{m/2} \right) ,$$

wobei

$$\nu = \frac{1}{3-2n} ; \quad m = 3 - 2n ; \quad m \neq 0 .^{7} \tag{33}$$

Hier sind J_ν Zylinderfunktionen erster Art (Besselsche Funktionen). $J_{+\nu}$ und $J_{-\nu}$ sind linear unabhängig voneinander und eine Linearkombination von beiden stellt die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (32) dar, sofern ν keine ganze Zahl ist. In diesem Fall hat an die Stelle von $J_{-\nu}$ die Zylinderfunktion zweiter Art (Neumannsche Funktion) N_ν zu treten. Die Zylinderfunktionen zeigen für kleine Argumente folgendes asymptotische Verhalten:

$$J_\nu(x) \approx \frac{1}{\nu!\, 2^\nu}\, x^\nu , \tag{34a}$$

$$N_\nu(x) \approx -\frac{(\nu-1)!}{\pi} \cdot 2^\nu \cdot \frac{1}{x^\nu} , \tag{34b}$$

$$N_0(x) \approx -\frac{2}{\pi} \log \frac{2}{\gamma x} ; \quad \log \gamma = C = \text{Eulersche Konst.} \tag{34c}$$

Für die Dichte erhält man also

$$\varrho\,(s,t) = s^{(1-4n)/2} J_{\pm\nu} \left(\frac{2}{m} \lambda\, s^{m/2} \right) e^{-\lambda^2 kt} . \tag{35}$$

b) Die allgemeine Lösung

Es muß nun diskutiert werden, wie aus der obigen Dichteverteilung die allgemeine Lösung für ein bestimmtes physikalisches Problem gefunden wird. Die Verhältnisse liegen ganz analog wie bei den Wärmeleitungsproblemen, die ja auch durch eine parabolische Differentialgleichung bestimmt sind. Dort hat man eine gewisse Temperaturverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt und zwei Randbedingungen, z. B. die Temperatur an den Endpunkten eines Stabes zu allen Zeiten, frei. Auch hier kann man eine Anfangsdichteverteilung frei vorgeben und außerdem sind noch zwei Randbedingungen erfüllbar. Durch welche physikalische Beziehungen diese Randbedingungen vorzuschreiben sind, soll später erörtert werden. An dieser Stelle soll nur das Prinzipielle der mathematischen Konstruktion einer Lösung besprochen werden.

Hat man einen endlichen Bereich für die Lösung vorgegeben, so ist die allgemeine Lösung für eine gegebene Dichteverteilung zur Zeit $t = 0$ durch eine unendliche Reihe mit λ_i als Summationsparameter gegeben. Die λ_i werden bestimmt durch eine Gleichung für λ mit unendlich vielen Wurzeln. Diese Gleichung wird durch eine Randbedingung geliefert, z. B. daß die Dichte an einer bestimmten Stelle zu allen Zeiten Null sei. Ebenso wird durch die zweite Randbedingung die Art der Linearkombination der zwei linear unabhängigen Lösungen vorgeschrieben. Die Koeffizienten der unendlichen Reihe sind durch die Anfangsdichteverteilung bestimmt.

[7] Die Bedingung $m \neq 0$ bedeutet keine besondere Einschränkung. Denn man wird sehen, daß nur Lösungen mit $m \geq 1$ in Frage kommen. Wir geben deshalb die Lösung für $m = 0$ nicht besonders an.

Es sei $\varrho_0(s)$ die Anfangsdichteverteilung zur Zeit $t=0$, außerdem werde gefordert, daß $\varrho=0$ für $s=s_1$ und für alle t. Dann erhält man:

$$\varrho(s,t)=\sum_{i=1}^{\infty} A_i\, s^{(1-4n)/2}\, J_{\pm\nu}\left(\frac{2}{m}\lambda_i\, s^{m/2}\right) e^{-\lambda_i^2 kt}, \quad (36\,a)$$

wobei die λ_i bestimmt sind aus

$$J_{\pm\nu}\left(\frac{2}{m}\ \lambda_i\ s_1^{m/2}\right)=0 \qquad (36\,b)$$

und

$$A_i=\frac{2}{b^2 J^2_{\pm\nu+1}(\lambda_i b)}\int_0^b \left(\frac{2}{(3-2n)}\right)^{(1-4n)/(3-2n)} \cdot \alpha^{(2+2n)/(3-2n)}\, J_{\pm\nu}(\lambda_i\alpha)\,\varrho_0(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha \qquad (36\,c)$$

mit $$b=\frac{2}{3-2n}\, s_1^{(3-2n)/2}.$$

Beim unendlich ausgedehnten Bereich sind die Verhältnisse ganz entsprechend, nur treten hier an Stelle der unendlichen Reihe Integrale auf. Es ist dann:

$$\varrho(s,t)=\int_0^\infty A(\lambda)\, s^{(1-4n)/2} J_{\pm\nu}\left(\frac{2}{m}\lambda s^{m/2}\right) e^{-\lambda^2 kt}\,\mathrm{d}\lambda, \quad (37\,a)$$

wobei der Entwicklungskoeffizient $A(\lambda)$ bestimmt ist durch:

$$A(\lambda)=\lambda\int_0^\infty \left(\frac{2}{3-2n}\right)^{(1-4n)/(3-2n)} \alpha^{(2+2n)/(3-2n)} \cdot J_{\pm\nu}(\lambda\alpha)\,\varrho_0(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha. \quad (37\,b)$$

4. Dreidimensionales Modell

a) Die Flächendichte

Es sollen nun die entsprechenden Rechnungen für ein dreidimensionales Modell durchgeführt werden. Wir wollen dabei annehmen, daß die Dichteverteilung eine flache Scheibe sei [s. [6]] und führen zur Vereinfachung eine Flächendichte σ ein, die wie folgt definiert sei:

$$\sigma(s)=\int_{-\infty}^{\infty}\varrho(s,z)\,\mathrm{d}z. \qquad (38)$$

Die im vorhergehenden Abschnitt gemachten Voraussetzungen sollen auch hier gelten, d. h. v_s sei klein gegen v_φ, der Druckgradient in radialer Richtung und die radiale Reibung werden damit vernachlässigt. Ebenso setzen wir voraus, daß die Geschwindigkeit in der z-Richtung v_z klein sei und vernachlässigen damit auch die Reibung in der z-Richtung. Der Druckgradient in der z-Richtung darf hier nicht weggelassen werden, da er die z-Komponente der Gravitation kompensieren muß.

Die Bewegungsgleichungen behalten so ihre alte Form, wie sie durch die Gln. (10)—(13) gegeben sind; an die Stelle von ϱ tritt hier σ. Außerdem kommt hinzu die Gleichung für die z-Richtung:

$$0=\frac{\partial\Phi}{\partial z}+\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p_z}{\partial z}. \qquad (39)$$

Wir kommen auf diese noch zurück und wollen zunächst die Gln. (9)—(12) lösen:

Das Gravitationspotential einer Zentralmasse ist im Dreidimensionalen gegeben durch:

$$\Phi=-\frac{GM}{r}=-\frac{GM}{(s^2+z^2)^{1/2}}. \qquad (40)$$

Mit der oben gemachten Voraussetzung, daß wir uns auf eine flache Scheibe beschränken wollen, erhält man dann aus Gl. (9) das 3. Keplersche Gesetz:

$$v_\varphi=\frac{\varepsilon}{s^{1/2}};\qquad \varepsilon=\sqrt{GM}. \qquad (41)$$

Für den Mischungsweg setzen wir wieder an:

$$l=\alpha s^n.$$

Aus Gl. (24) und (14) wird dann:

$$J=-\frac{9}{2}\,\delta\varepsilon s^{1/2}\left[\frac{1}{s}\,l^2\sigma\right]' \qquad (42\,a)$$
$$=-k s^{1/2}\left(s^{2n-1}\sigma'+(2n-1)\,s^{2n-1}\sigma\right);$$
$$k=\frac{9}{2}\,\delta\alpha^2\varepsilon \qquad (42\,b)$$

mit der Kontinuitätsgleichung Gl. (11) erhält man:

$$\dot\sigma=k\left[s^{2n-3/2}\sigma''+\left(4n-\frac{3}{2}\right)s^{2n-5/2}\sigma' + (2n-1)\left(2n-\frac{3}{2}\right)s^{2n-7/2}\sigma\right]. \qquad (43)$$

Diese parabolische Differentialgleichung wird wieder durch einen Separationsansatz

$$\sigma(s,t)=\psi(s)\,e^{-\lambda^2 kt} \qquad (44)$$

gelöst, der auch hier zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung vom Besselschen Typus führt:

$$\psi''+\frac{(4n-3/2)}{s}\psi' + \left(\frac{(2n-1)(2n-3/2)}{s^2}+\frac{\lambda^2}{s^{2n-3/2}}\right)\psi=0. \qquad (45)$$

Diese hat für jedes λ die beiden Lösungen:

$$\psi(s)=s^{5/4-2n}\,J_{\pm\nu}\left(\frac{2}{m}\,\lambda\, s^{m/2}\right). \qquad (46)$$

mit

$$\nu = \frac{1}{2m}\,;\quad m = \frac{7}{2} - 2n;\quad m \neq 0;^{7}$$

Somit

$$\sigma(s,t) = s^{5/4-2n} J_{\pm\nu}\left(\frac{2}{m}\lambda s^{m/2}\right) e^{-\lambda^2 kt}. \tag{47}$$

Die allgemeine Lösung für den endlichen Bereich ist wieder gegeben durch eine Summe:

$$\sigma(s,t) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i s^{5/4-2n} J_{\pm\nu}\left(\frac{2}{m}\lambda_i s^{m/2}\right) e^{-\lambda_i^2 kt}, \tag{48a}$$

$$J_{\pm\nu}(b\lambda_i) = 0;\quad \frac{2}{m} s_1^{m/2} = b, \tag{48b}$$

$$A_i = \frac{2}{b^2 J^2_{\pm\nu+1}(\lambda_i b)} \int_0^b \left(\frac{4}{7-4n}\right)^{(5-8n)/(7-4n)} \cdot \alpha^{(2+4n)/(7-4n)} J_{\pm\nu}(\lambda_i \alpha)\, \varrho_0(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha \tag{48c}$$

und für den unendlichen Bereich durch eine Integraldarstellung:

$$\sigma(s,t) = \int_0^{\infty} A(\lambda)\, s^{5/4-2n} J_{\pm\nu}\left(\frac{2}{m}\lambda s^{m/2}\right) e^{-\lambda^2 kt}\, \mathrm{d}\lambda, \tag{49a}$$

$$A(\lambda) = \lambda \int_0^{\infty} \left(\frac{4}{7-4n}\right)^{(5-8n)/(7-4n)} \cdot \alpha^{(2+4n)/(7-4n)} \cdot J_{\pm\nu}(\lambda\alpha)\, \varrho_0(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha. \tag{49b}$$

b) Die Dicke der Scheibe

Wir müssen nun noch die Gl. (39) betrachten, die maßgebend für die Dicke der Scheibe ist[8]. Die Gl. (39) ist noch durch eine Zustandsgleichung zwischen p_z und ϱ zu ergänzen. Es wird angesetzt wie in[6]

$$p_z = \gamma \varrho, \tag{50}$$

und wir nehmen ebenfalls wie in [6] Isotropie des Druckes[9] an:

$$p_z = p_s = p. \tag{51}$$

Dann ergibt sich aus

$$p = \varrho w^2/3,$$

$$\gamma = \frac{w^2}{3} = \frac{\delta^2 l^2 v'^2}{3} = \frac{\delta^2}{3} l^2 s^2 \omega'^2 = \frac{3}{4}\delta^2 \varepsilon^2 l^2 \frac{1}{s^3}. \tag{52}$$

Gl. (39) erhält mit Gl. (50) die Form:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\gamma \frac{\partial \log \varrho}{\partial z}. \tag{53}$$

Für das Potential Φ setzen wir an

$$\Phi = -\frac{GM}{r} + \Phi^*(s,z) \tag{54}$$

mit der Nebenbedingung

$$\Phi^*(s,0) = 0. \tag{54a}$$

Durch Φ^* soll die Gravitation der Scheibe auf die umgebende Materie berücksichtigt werpen. Für die Dichte wählen wir den Ansatz:

$$\varrho(s,z) = \varrho_a(s)\, e^{-\chi/\gamma}. \tag{55}$$

Hierbei ist χ eine Funktion von s und z mit der Nebenbedingung:

$$\chi(s,0) = 0 \tag{55a}$$

und $\varrho_a(s)$ der Wert der Dichte in der Äquatorebene. Gl. (55) in Gl. (53) eingesetzt ergibt:

$$\frac{\varepsilon^2 Z}{(s^2+z^2)^{3/2}} + \frac{\partial \Phi^*}{\partial z} = \frac{\partial \chi}{\partial z}. \tag{56}$$

Die Funktionen Φ^* und χ entwickeln wir nach z. Wegen Gl. (54a) und (55a) und der Symmetrie um die z-Ebene müssen die Reihen mit dem quadratischen Glied beginnen. Man erhält dann für Gl. (56) mit:

$$\Phi^* = b z^2 + \ldots.;\quad \chi = a z^2 + \ldots.$$

$$\frac{\varepsilon^2 z}{s^3} + 2bz = 2az.$$

Daraus folgt:

$$a = \frac{\varepsilon^2}{2s^3} + b. \tag{57}$$

Der Wert von b wird bestimmt durch die Potentialgleichung, welche unter Vernachlässigung der Ableitungen von Φ^* nach s ergibt:

$$\frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial z^2} = 2b = \varkappa \varrho_a.$$

Somit ist

$$a = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon^2}{s^3} + \varkappa \varrho_a\right). \tag{57a}$$

[8] In [6] ist nur die Gravitation der flachen Scheibe auf die umgebende Materie behandelt, und die Gleichungen dort sind nicht ohne weiteres anwendbar auf das hier betrachtete Problem der Gravitationswirkung eines großen Zentralkörpers.

[9] Die Rechtfertigung dieses Ansatzes soll hier nicht diskutiert werden. Diese Annahme dürfte sicher auch problematisch sein. Denn es müßte erklärt werden, auf welche Art der Druck in der z-Richtung zustande kommt, z. B. durch schiefe Zusammenstöße der größten Turbulenzelemente. Es ist aber eben die Frage, inwieweit sich eine isotrope Verteilung einstellen wird.

Ein Maß für die Dicke der Scheibe ist:

$$d = \sqrt{\frac{\gamma}{a}} = \sqrt{\frac{3}{2}}\,\delta\varepsilon\, l\,\frac{1}{(\varepsilon^2 + \varkappa\varrho_a s^3)^{1/2}}\,. \qquad (58)$$

Setzt man in diesen Ausdruck die Werte ein, wie man sie zur Zeit der Entstehung des Planetensystems annehmen kann [s. [1]], also $\varepsilon^2 = GM = 10^{26}\ \mathrm{cm^3\,sec^{-2}}$, $\varkappa = 4\pi G = 8{,}3\cdot 10^{-7}\ \mathrm{cm^3\,g^{-1}\,sec^{-2}}$, $s = 10^{13}$ cm und $\varrho_a = 10^{-10}\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$, so sieht man, daß $\varepsilon^2 \gg \varkappa\varrho_a s^3$ ist. Damit wird

$$d = \sqrt{\frac{3}{2}}\,\delta l. \qquad (58\,a)$$

Mit $l = \alpha s$ kommt man so zu dem gleichen Ergebnis wie v. Weizsäcker[1].

Wenn die äquatoriale Dichte ϱ_a schwächer als mit $1/s^3$ nach außen abnimmt, wird weit außen das Glied $\varkappa\varrho_a s^3$, d. h. die Eigengravitation, maßgebend werden. Auf S. 97 wird für die Anfangsdichteverteilung ein exponentieller Abfall zugrunde gelegt. In diesem Fall wird das Glied mit ε^2 immer überwiegen, also $d \sim s$ immer gültig sein.

Für die Form der Scheibe, so wie sie sich einem Beobachter darbietet, werden die Flächen gleicher Dichte an Stelle der oben besprochenen Dicke d bestimmend sein. Der Verlauf der Flächen gleicher

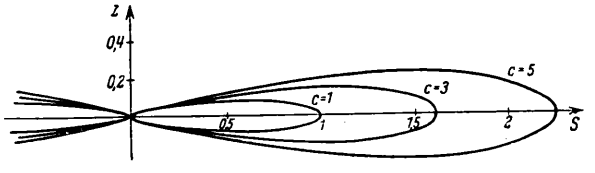


Abb. 1. Die Flächen gleicher Dichte für $C = 1, 3, 5$.

Dichte ist in Abb. 1 angegeben[10]. Dabei ist die Dichteverteilung von S. 97 zugrunde gelegt. Außerdem ist die Gleichung

$$\sigma(s) \approx \sqrt{\pi}\,\varrho_a d\,, \qquad (59)$$

die man aus Gl. (55) mit Hilfe von Gl. (58) leicht erhält, benutzt. Der Faktor in Gl. (58a) $\sqrt{3/2}\,\delta\alpha$ ist zu 1/10 angenommen worden und $p = 1$ gesetzt. Man erhält damit:

$$\varrho(s, z) = \frac{1}{s^2}\,e^{-(100\,z^2/s^2 + s^{3/2})}\,;\ \frac{A_0}{\sqrt{\pi}} = 1 \qquad (60)$$

und daraus die Gleichung für die Flächen gleicher Dichte:

$$z^2 = \frac{s^2}{100}\,(C - 2\log s) - \frac{1}{100}\,s^{7/2}\,, \qquad (60\,a)$$

[10] Der Abfall der Kurven in der Umgebung des Nullpunktes kommt durch die speziellen Ansätze des Modells.

wobei C definiert ist durch:

$$\varrho(s, z) = e^{-C}\,.$$

5. Massen- und Drehimpulstransport

Bisher war die Frage offen geblieben, durch welche physikalischen Eigenschaften die Randbedingungen für die Lösungen bestimmt sind. Für das Folgende sei ein unendlicher Bereich, der den physikalischen Problemen angemessen ist, vorausgesetzt (auf einen endlichen Bereich läßt sich alles leicht übertragen, der unendlich ferne Punkt ist dann durch einen Punkt im Endlichen zu ersetzen).

Zwei Erhaltungssätze waren bei den bisherigen Überlegungen noch nicht explizit in Betracht gezogen worden, der Massen- und der Drehimpulserhaltungssatz. Es muß gewährleistet sein, daß an keiner Stelle Masse- und Drehimpuls hereinkommt bzw. verloren geht. Durch die Kontinuitätsgleichung sowie durch die Bewegungsgleichung ist dies im ganzen inneren Bereich gesichert. Nur am Rand, d. h. im Nullpunkt sowie im Unendlichen, ist der Massen- und Drehimpulserhaltungssatz nicht notwendigerweise erfüllt, sondern es bedarf einer zusätzlichen Untersuchung und eventuell zusätzlicher Bedingungen.

Betrachten wir zunächst die Forderung, daß die Masse konstant bleiben soll. D. h. der Materiestrom J darf im Nullpunkt und im Unendlichen keine Senken oder Quellen besitzen, muß also dort verschwinden. Wir setzen im folgenden voraus, daß die Dichte für $s \to \infty$ hinreichend stark verschwindet und somit der Materiestrom im Unendlichen immer Null ist. Es braucht deshalb nur das Verschwinden des Materiestroms im Nullpunkt zusätzlich gefordert zu werden, wenn die Gesamtmasse konstant bleiben soll. Das ist aber gerade die eine noch freie Randbedingung, die notwendig ist, um die Lösung eindeutig zu bestimmen. Mathematisch bedeutet eine solche Forderung, daß man aus den möglichen Linearkombinationen der beiden linear unabhängigen Lösungen, die sich für die Dichte ergaben, eine bestimmte Linearkombination aussondert, nach der die vorgegebene Anfangsdichteverteilung zu entwickeln ist.

Wir wollen im folgenden nur immer den dreidimensionalen Fall betrachten. (Für das zweidimensionale Modell bekommt man ganz analoge

Ergebnisse.) Der Materiestrom ist nach Gl. (42a) gegeben durch:

$$J = -\frac{9}{4}\delta\varepsilon s^{1/2}\left[\frac{1}{s}l^2\sigma\right]',$$

und nach Gl. (47) erhält man mit der Lösung für σ nach einigen Umformungen:

$$J = \mp k\lambda s^{m/2-1/4} J_{\pm(1/2m-1)}(2/m\,\lambda s^{m/2})\, e^{-\lambda^2 kt}; \quad m \neq 0. \tag{61}$$

Unter Benutzung der Gln. (34a) – (34c) findet man für das asymptotische Verhalten am Nullpunkt für die erste Lösung:

$$J \sim -\text{const}\, s^{m/2-1/4}\,(s^{m/2})^{(1/2m-1)}\, e^{-\lambda^2 kt} = -\text{const}\, e^{-\lambda^2 kt};\ m > 0.^{11} \tag{61a}$$

Der Materiestrom verschwindet also bei dieser Lösung im Nullpunkt nicht, sondern hat dort eine negative endliche Quelle, d. h. es fließt Masse im Nullpunkt ab.

Für die andere Lösung ergibt sich:

$$J \sim \text{const}\, s^{m/2-1/4}\,(s^{m/2})^{-(1/2m-1)}\, e^{-\lambda^2 kt} = \text{const}\, s^{m-1/2}\, e^{-\lambda^2 kt};\ m > 0. \tag{61b}$$

Für $m > 1/2$ verschwindet hier der Materiestrom im Nullpunkt und die Gesamtmasse bleibt somit konstant.

Zur Untersuchung des Drehimpulses wollen wir einen dem Materiestrom analogen Ausdruck, den sogenannten Drehimpulsstrom, einführen. Wir gehen dazu aus vom Drehimpulserhaltungssatz in rechtwinkligen Koordinaten:

$$\frac{\partial\varrho\,(v_i x_m - v_m x_i)}{\partial t} = \sum_k\left(-x_m\frac{\partial(\varrho\, v_k v_i)}{\partial x_k} + x_i\frac{\partial(\varrho\, v_k v_m)}{\partial x_k}\right) + x_m\left(T_i^R - \varrho\frac{\partial\Phi}{\partial x_i}\right) - x_i\left(T_m^R - \varrho\frac{\partial\Phi}{\partial x_m}\right), \tag{62}$$

in Polarkoordinaten erhält diese Gleichung (unter Berücksichtigung der Kreissymmetrie) die Form:

$$\frac{\partial(\varrho\, s v_\varphi)}{\partial t} = -\frac{1}{s}\frac{\partial(\varrho\, s^2 v_s v_\varphi)}{\partial s} + s\, T_\varphi^R = -\frac{1}{s}(\varrho\, s^2 v_\varphi v_s - \eta s^3\omega')'. \tag{63}$$

(Zu derselben Gleichung kommt man auch, wenn man Gl. (10) – die φ-Komponente des Impulses – mit s multipliziert, d. h. von der Impulsdichte ϱv_φ zur Drehimpulsdichte $\varrho s v_\varphi$ übergeht.) Aus der obigen Gleichung ergibt sich der Drehimpulsstrom K zu:

$$K = \varrho\, s^2 v_s v_\varphi - \eta s^3\omega' = J s v_\varphi + \beta f s^4 l^2\varrho\,(\omega')^2. \tag{64}$$

Man sieht, daß der Drehimpulsstrom sich aus zwei Anteilen zusammensetzt, wobei der eine von der Radialgeschwindigkeit der Materie und der andere vom Reibungstensor herrührt. Der Drehimpuls kann also auf zwei verschiedene Arten transportiert werden. Einmal dadurch, daß die strömende Masse selbst Drehimpuls mit sich trägt (konvektiver Anteil), zum anderen aber auch mit Hilfe der turbulenten Spannungen, ohne daß im Mittel Materie transportiert wird (Reibungsanteil).

Mit der Lösung für σ nach (47) bekommt man so im dreidimensionalen Fall für den Drehimpulsstrom:

$$K = \left[\mp\varepsilon k\lambda s^{m/2+1/4} J_{\pm(1/2m-1)}\left(\frac{2}{m}\lambda s^{m/2}\right) + \varepsilon k s^{1/4} J_{\pm 1/2m}\left(\frac{2}{m}\lambda s^{m/2}\right)\right] e^{-\lambda^2 kt}. \tag{65}$$

Es ergibt sich damit für die erste Lösung folgendes asymptotische Verhalten in der Nähe des Nullpunktes:

$$K \sim (-c_1 s^{1/2} + c_2 s^{1/2})\, e^{-\lambda^2 kt};\ m > 0. \tag{65a}$$

Der Drehimpulsstrom verschwindet im Nullpunkt, der Gesamtdrehimpuls der Gasmasse bleibt konstant.

Für die zweite Lösung zeigt sich:

$$K \sim (c_1 s^m + c_2)\, e^{-\lambda^2 kt};\ m > 0. \tag{65b}$$

Hier liegt also im Nullpunkt eine endliche Drehimpulsquelle vor und zwar verschwindet der konvektive Anteil (für $m > 0$), während der Reibungsanteil endlich bleibt.

Man sieht, daß die Lösungen gerade so beschaffen sind, daß die einen im Nullpunkt eine Senke des Materiestroms haben, während der Drehimpulsstrom dort verschwindet. Bei den anderen liegt im Nullpunkt eine Drehimpulsquelle, und der Materiestrom verschwindet.

Die Differentialgleichung für die Dichte läßt nur eine freie Randbedingung im Nullpunkt zu und so kann man nur fordern, daß entweder die Gesamtmasse konstant bleiben soll oder der Gesamtdrehimpuls. Durch diese Forderung wird jeweils eine der beiden Lösungen ausgesondert.

[11] Für $m < 0$ ergibt sich in der Umgebung des Nullpunktes ein anderes asymptotisches Verhalten. Diese Lösungen sind physikalisch nicht sinnvoll, da die Gesamtmasse bei diesen Lösungen unendlich ist.

6. Diskussion der Lösungen und spezielle Beispiele

a) Der Ansatz für den Mischungsweg

Der Mischungsweg war proportional zu einer Potenz des Abstandes vom Mittelpunkt angesetzt worden. Der Exponent n ist nun noch zu bestimmen. Damit im Nullpunkt keine unendlichen Senken des Materiestroms bzw. unendliche Quellen des Drehimpulsstroms auftreten, darf der Exponent eine gewisse Größe nicht überschreiten, wie der vorige Abschnitt zeigt. Eine weitere Einschränkung der Größe von n wird durch die Forderung gegeben, daß die Gesamtmasse endlich bleiben soll und so die Dichte in der Nähe des Nullpunktes höchstens mit $1/s$ zunehmen darf. Man muß so fordern, daß $n < 5/4$ ist, während $n = 5/4$ nur für die erste Lösung noch möglich ist.

Daß dem Exponenten im Mischungswegansatz eine obere Grenze gesetzt ist, ergibt sich daraus, daß die turbulente Zähigkeit in ihrem asymptotischen Verhalten in der Umgebung des Nullpunktes unabhängig vom Mischungsweg ist (sofern $m > 0$), wie sich leicht zeigen läßt. η ist aber proportional zu dem Produkt $\varrho\, l$ und darum wird ϱ in der Umgebung des Nullpunktes sehr stark zunehmen, wenn l mit einer größeren Potenz von s gegen Null geht.

Dem Exponenten n ist ebenso eine untere Grenze gesetzt. Denn der Mischungsweg wird bestimmt nicht zum Mittelpunkt hin zunehmen, d. h. n muß größer oder gleich Null sein. Es gilt also für das dreidimensionale Modell $0 \leq n \leq 5/4$ (wobei das Gleichheitszeichen an der oberen Grenze nur für die erste Lösung gültig ist).

Welcher Exponent ist nun innerhalb dieser Grenze zu wählen? v. Kármán[12] hat aus Ähnlichkeitsbetrachtungen eine Formel für den Mischungsweg abgeleitet:

$$l = \text{const}\, v'/v'', \tag{66}$$

die auf die Kepler-Geschwindigkeiten angewendet

$$l = \alpha s \tag{67}$$

ergibt, also $n = 1$. Zum gleichen Ergebnis führt auch eine Überlegung von Chandrasekhar und ter Haar[13], die die Heisenbergsche Turbulenztheorie benutzen.

[12] Th. v. Kármán, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-naturwiss. Kl. **1930**, 58.
[13] D. ter Haar, Astrophysic. J. **111**, 179 [1950].

Nach v. Hoerner[14] erscheint es auf Grund von Untersuchungen über das Aussehen von Spiralnebeln nicht unwahrscheinlich, daß der Mischungsweg unabhängig vom Abstand vom Mittelpunkt ist, also

$$l = \text{const}. \tag{68}$$

Als eine dritte Möglichkeit, die dazwischen liegt, wollen wir noch den Ansatz

$$l = \alpha \sqrt{s} \tag{69}$$

diskutieren.

Man hat dann im dreidimensionalen Modell die folgenden Lösungen:

$n = 1$

$$\sigma(s,t) = s^{-3/4} J_{\pm 1/3}\left(\frac{4}{3}\lambda s^{3/4}\right) e^{-\lambda^2 kt}, \tag{70}$$

$n = 1/2$

$$\sigma(s,t) = s^{1/4}\, J_{\pm 1/5}\left(\frac{4}{5}\lambda s^{5/4}\right) e^{-\lambda^2 kt}, \tag{71}$$

$n = 0$

$$\sigma(s,t) = s^{5/4}\, J_{\pm 1/7}\left(\frac{4}{7}\lambda s^{7/4}\right) e^{-\lambda^2 kt}. \tag{72}$$

Der Verlauf dieser Lösungen ist in Abb. 2 angegeben.

b) Diskussion der Lösungen

Zusammenfassend läßt sich sagen:

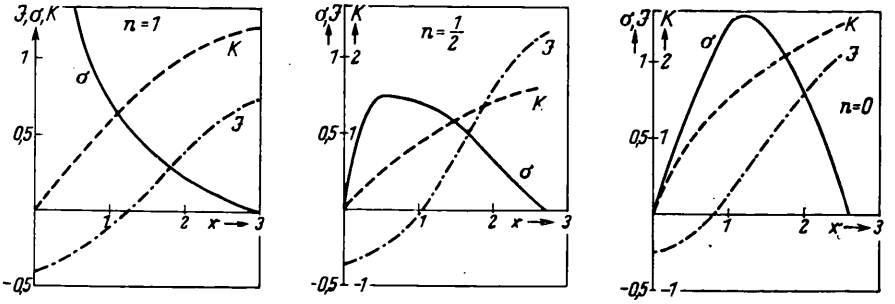
1. Die Rechnungen haben die qualitativen Überlegungen insofern bestätigt, daß für die hydrodynamische Gleichung zwei verschiedene Arten von Lösungen existieren:

a) Eine rotierende Gasmasse löst sich auf, indem ein Teil auf den Zentralkörper fällt, während der andere Teil ins Unendliche entweicht. Durch Konvektion und durch Reibung wird Drehimpuls durch die Gasmasse hindurchtransportiert, ohne daß aber vom Zentralkörper Drehimpulse übernommen würde.

b) Eine rotierende Gasmasse löst sich auf, indem sie ins Unendliche abströmt und dabei vom Zentralkörper Drehimpuls übernimmt.

2. Welche von den beiden Lösungen für die Entwicklung der Gasmasse maßgebend sind, hängt von dem Verhalten des Zentralkörpers und der Kopplung des Zentralkörpers an die ihn umgebende Materie ab. Hat man nur die Kopplung infolge turbulenter Reibung, so wird, wenn die

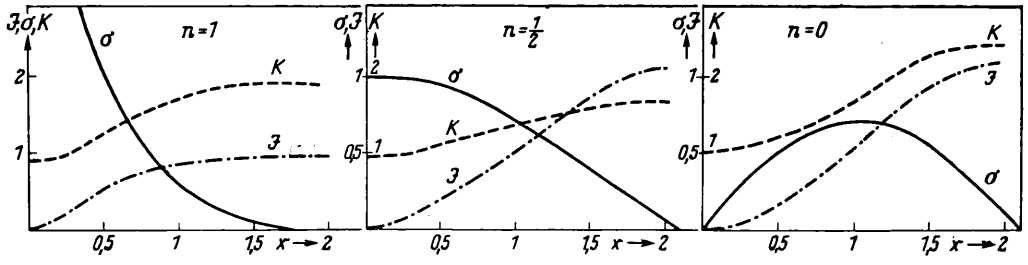
[14] S. v. Hoerner, Diplomarbeit Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen (unveröffentlicht).



$$\sigma \sim \frac{1}{x} J_{1/3}(x)$$
$$J \sim x^{2/3} J_{-2/3}(x)$$
$$K \sim -\frac{3}{4} x^{4/3} J_{-2/3}(x) + x^{1/3} J_{1/3}(x)$$
$$\left(\frac{4}{3} \lambda s^{3/4} = x\right)$$

$$\sigma \sim x^{1/5} J_{1/5}(x)$$
$$J \sim x^{4/5} J_{-4/5}(x)$$
$$K \sim -\frac{5}{4} x^{6/5} J_{-4/5}(x) + x^{1/5} J_{1/5}(x)$$
$$\left(\frac{4}{5} \lambda s^{5/4} = x\right)$$

$$\sigma \sim x^{5/7} J_{1/7}(x)$$
$$J \sim x^{6/7} J_{-6/7}(x)$$
$$K \sim -\frac{7}{4} x^{8/7} J_{-6/7}(x) + x^{1/7} J_{1/7}(x)$$
$$\left(\frac{4}{7} \lambda s^{7/4} = x\right)$$



$$\sigma \sim \frac{1}{x} J_{-1/3}(x)$$
$$J \sim x^{2/3} J_{2/3}(x)$$
$$K \sim \frac{3}{4} x^{2/3} J_{2/3}(x) + x^{1/3} J_{-1/3}(x)$$

$$\sigma \sim x^{1/5} J_{-1/5}(x)$$
$$J \sim x^{4/5} J_{4/5}(x)$$
$$K \sim \frac{5}{4} x^{6/5} J_{4/5}(x) + x^{1/5} J_{-1/5}(x)$$

$$\sigma \sim x^{5/7} J_{-1/7}(x)$$
$$J \sim x^{6/7} J_{6/7}(x)$$
$$K \sim \frac{7}{4} x^{8/7} J_{6/7}(x) + x^{1/7} J_{-1/7}(x)$$

Abb. 2. Der Verlauf der Grundlösungen des dreidimensionalen Modells für $n = 1, 1/2, 0$.

σ = Flächendichte, J = Materiestrom, K = Drehimpulsstrom.

Umfangsgeschwindigkeit des Zentralkörpers kleiner ist als die seiner unmittelbaren Umgebung, die Gasmasse sich nach der ersten Lösung entwickeln, indem der innere Teil der Gasmasse vom Zentralkörper abgebremst wird und so auf ihn sinkt, während der Rest ins Unendliche entweicht. Rotiert der Zentralkörper schneller an seiner Oberfläche als seine unmittelbare Umgebung, so wird er durch die ihn umgebende Materie abgebremst und die Gasmasse selbst wird mit der Zeit nach außen abströmen. (Außerdem wird aber der Zentralkörper sicher Masse abgeben, da in diesem Fall für den Zentralkörper die Zentrifugalkraft an der Oberfläche größer ist als die Schwerkraft).

3. Die Lösungen des zwei- und dreidimensionalen Modells zeigen keine prinzipiellen Unterschiede. Das etwas verschiedene Aussehen ergibt sich daraus, daß das 3. Keplersche Gesetz in einer zweidimensionalen Welt anders lautet als im dreidimensionalen Raum.

4. Physikalisch sinnvolle Lösungen erhält man nur, wenn der Exponent im Mischungswegansatz innerhalb eines gewissen Bereichs liegt.

5. Die turbulente Zähigkeit ist in der Umgebung des Nullpunktes von Exponenten des Mischungsweges unabhängig.

6. Die Grundlösungen sind Bessel-Funktionen, nach denen eine vorgegebene Anfangsdichteverteilung zu entwickeln ist.

c) Beispiele

Es sollen nun noch beim dreidimensionalen Modell die Lösungen für bestimmte Anfangsdichteverteilungen angegeben werden. Für den Mischungsweg wird der Ansatz $l = \alpha s$ gewählt, der als der plausibelste und sinnvollste erscheint.

Als Anfangsverteilungen werden gerade solche zugrunde gelegt, die das gleiche asymptotische Verhalten in der Umgebung des Nullpunktes wie die Grundlösungen zeigen. Dies bedeutet keine wesentliche Einschränkung der Allgemeinheit, da sich zeigen läßt, daß sich für Anfangsverteilungen mit einem anderen asymptotischen Verhalten für kleine s in unendlich kurzer Zeit das asymptotische Verhalten der Grundlösung einstellt. Physikalisch bedeutet dies, daß man bei einer solchen Anfangsverteilung zunächst nicht diejenige Massenaufnahme bzw. Drehimpulsabgabe des Zentralkörpers hineingesteckt hat, welche die Lösungen fordern.

1. *Konstanter Gesamtdrehimpuls*

Anfangsdichteverteilung:

$$\sigma_0(s) = A_0 \cdot \frac{1}{s^{1/2}} e^{-p^2 s^{3/2}}. \tag{73a}$$

Dichte:

$$\sigma(s,t) = A_0 \cdot \frac{1}{s^{1/2}} \cdot \frac{1}{(1+4p^2kt)^{4/3}} e^{-ap^2 s^{3/2}},$$
$$a = \frac{1}{1+4p^2kt}. \tag{73b}$$

Materiestrom:

$$J = \frac{1}{2} A_0 k \left(\frac{3p^2 s^{3/2}}{1+4p^2kt} - 1 \right) \frac{1}{(1+4p^2kt)^{4/3}} e^{-ap^2 s^{3/2}}. \tag{73c}$$

Drehimpulsstrom:

$$K = \frac{1}{2} A_0 \varepsilon k \left(\frac{3p^2 s^{3/2}}{1+4p^2kt} + 1 \right) \frac{s^{1/2}}{(1+4p^2kt)^{4/3}} e^{-ap^2 s^{3/2}}. \tag{73d}$$

2. *Konstante Gesamtmasse*

Anfangsdichteverteilung:

$$\sigma_0(s) = \frac{A_0}{s} e^{-p^2 s^{3/2}}. \tag{74a}$$

Dichte:

$$\sigma(s,t) = \frac{A_0}{s} \cdot \frac{1}{(1+4p^2kt)^{2/3}} e^{-ap^2 s^{3/2}}. \tag{74b}$$

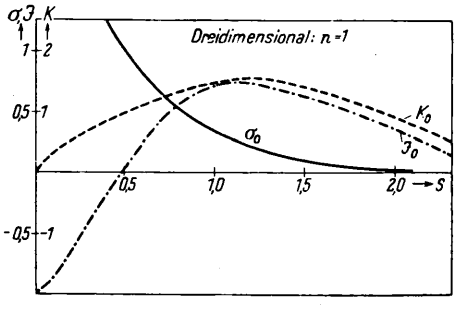
Materiestrom:

$$J = \frac{3}{2} A_0 k p^2 \frac{s}{(1+4p^2kt)^{5/3}} e^{-ap^2 s^{3/2}}. \tag{74c}$$

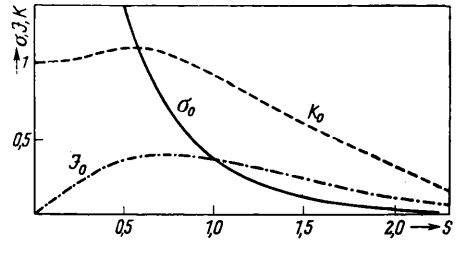
Drehimpulsstrom:

$$K = A_0 \varepsilon k \left(\frac{3p^2 s^{3/2}}{2(1+4p^2kt)} + 1 \right) \frac{1}{(1+4p^2kt)^{2/3}} e^{-ap^2 s^{3/2}}. \tag{74d}$$

Den Verlauf der jeweiligen Anfangsverteilungen zeigt Abb. 3.



$$\sigma_0 \sim \frac{1}{s^{1/2}} e^{-s^{3/2}}$$
$$J_0 \sim (3s^{3/2} - 1)\, e^{-s^{3/2}}$$
$$K_0 \sim (3s^{3/2} + 1)\, s^{1/2} e^{-s^{3/2}}$$



$$\sigma_0 \sim \frac{1}{s} e^{-s^{3/2}}$$
$$J_0 \sim s\, e^{-s^{3/2}}$$
$$K_0 \sim \left(\frac{3}{2} s^{3/2} + 1 \right) e^{-s^{3/2}}$$

Abb. 3. Der Verlauf der Anfangsverteilungen.

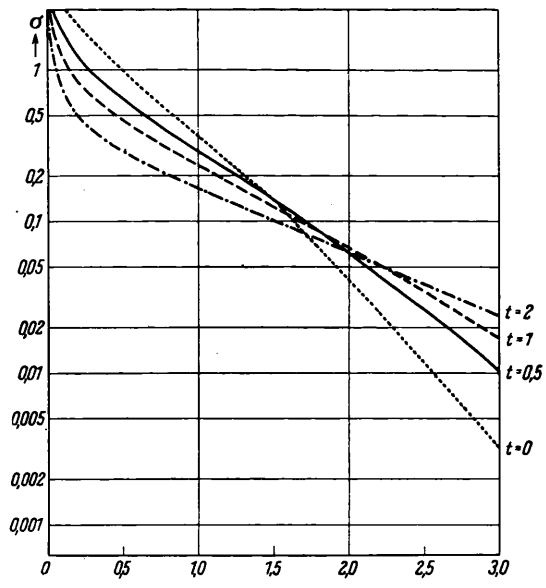


Abb. 4a

$$\sigma(s,t) = \frac{1}{s^{1/2}} \frac{1}{(1+t)^{3/4}} e^{-\frac{s^{3/2}}{1+t}}.$$

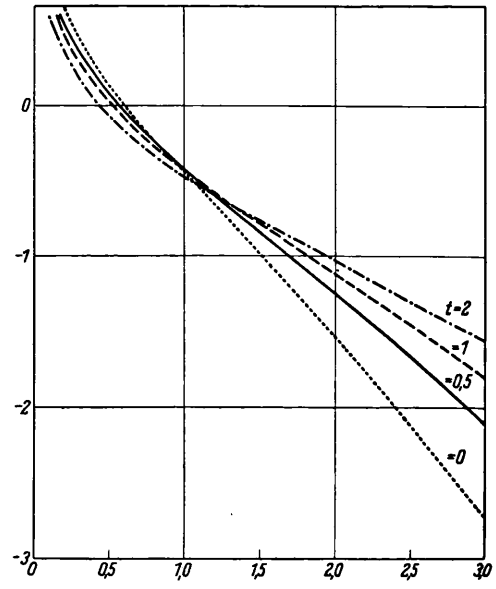


Abb. 4b

$$\sigma(s,t) = \frac{1}{s} \frac{1}{(1+t)^{2/3}} e^{-\frac{s^{3/2}}{1+t}}$$

Abb. 4. Der Verlauf der Dichte zu den Zeiten $t = 0$; $t = 0{,}5$; $t = 1$ und $t = 2$.

Die zeitliche Abhängigkeit der Dichte ist so beschaffen, daß die Dichte bis zu einem gewissen Abstand vom Mittelpunkt mit der Zeit ständig abnimmt, während von diesem Abstand ab die Dichte mit wachsendem t zunächst zunimmt, um nach Durchlaufen eines Maximums wieder abzunehmen. Die Zeit, in der das Maximum erreicht wird, ist um so größer, je größer der Abstand vom Mittelpunkt ist. Den Verlauf der Dichte für verschiedene Parameterwerte von t zeigt Abb. 4.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor C. F. v. Weizsäcker, möchte ich für Anregung, Kritik und Hilfe vieler Art herzlich danken. Ebenso bin ich Herrn Professor L. Biermann für wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Zur Entwicklung einer rotierenden Gasmasse

Von ELEONORE TREFFTZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 7 a, 99–103 [1952]; eingegangen am 6. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Im Anschluß an v. Weizsäcker[1] wird die Entwicklung einer rotierenden Gasmasse unter der Wirkung ihrer Eigengravitation und turbulenter Reibung untersucht. Im Modell wird in einer zweidimensionalen Welt eine Anfangsdichte $\varrho = (1 + s^2)^{-2}$ (s Abstand von der Drehachse) zugrunde gelegt. Die numerische Integration der partiellen Differentialgleichung, welche das Problem beschreibt, zeigt die Tendenz der Gasmasse einen Kern endlicher Ausdehnung mit konstanter Dichte und Winkelgeschwindigkeit zu bilden, während die äußeren Teile ins Unendliche abfließen.

In der vorstehenden Arbeit von Lüst[2] wurde die Bewegung einer Gasmasse im Gravitationsfeld eines Zentralkörpers unter der Wirkung turbulenter Reibung untersucht. Hier soll die Entwicklung einer Gasmasse ohne Zentralkörper verfolgt werden, die ihrer Eigengravitation und den turbulenten Reibungskräften unterliegt. Während die vorstehende Arbeit als Modell der Entstehung des Planetensystems gedacht werden kann, soll das Folgende ein modellmäßiges Bild der Entwicklung einer Galaxis geben. Im Anschluß an v. Weizsäcker[1] wird zur Vereinfachung das Modell auf eine zweidimensionale Welt beschränkt. In der v. Weizsäckerschen Arbeit ist weiter diskutiert, welche Größen als klein zu vernachlässigen sind. Wir schließen unsere Rechnung an seine Gleichungen I (2,1) ff. an, die, soweit sie nicht in der vorstehenden Arbeit von Lüst erwähnt sind, hier noch einmal kurz zusammengestellt werden sollen.

Im Gegensatz zur vorstehenden Arbeit von Lüst[2] ist also nicht ein Gravitationsfeld, herrührend von einer Zentralmasse, fest vorgegeben, sondern die Gleichung für das Potential

$$1/s\,(s\,\Phi')' = \varkappa\varrho \tag{1}$$

muß zur Lösung des Problems wesentlich benutzt werden [Gl. II (13)]; dort sind auch die Bezeichnungen erklärt. Im übrigen sind aus II die Gl. (9) bis einschließlich (20) unverändert gültig. Wie in I gezeigt, folgt weiter aus der ersten Bewegungsgleichung II (9)

$$\frac{v_\varphi^2}{s} = \Phi' \tag{2}$$

(Zentrifugalkraft = gravitative Anziehung) und mit $\zeta = s\,\Phi'$ aus der Gleichung für das Potential

$$\varkappa\varrho\, s = \zeta' = (v_\varphi^2)'. \tag{3}$$

Die Gesamtmasse innerhalb eines Radius s ist damit

$$M_s = 2\pi \int \varrho\, s\, \mathrm{d}\, s = \frac{2\pi}{\varkappa}\,\zeta = \frac{2\pi}{\varkappa}\, v_\varphi^2 \tag{4}$$

[vgl. Gl. I (2,5) ff.]. Wegen der Kontinuitätsgleichung II (12) ist

$$\dot{\zeta} = -\, v_s\, \zeta', \tag{5}$$

woraus sich Gl. I (2,21) unmittelbar ergibt:

$$v_s = -\,\frac{\dot{v}_\varphi}{v_\varphi'}. \tag{6}$$

Von der zweiten Bewegungsgleichung II (11) bleibt Gl. II (22) übrig, und nach Einsetzen von v_s und ϱ aus (3), T_φ^R aus Gl. II (15) und II (19)

$$\begin{aligned}\dot{v}_\varphi &= -\,\frac{s\,T_\varphi^R v_\varphi'}{\varrho\, v_\varphi} = -\,\frac{s^2\,T_\varphi^R\,\varkappa}{2\,v_\varphi^2} \\ &= -\,\frac{\varkappa}{2\,v_\varphi^2}\left[\eta\, s^3 \left(\frac{v_\varphi}{s}\right)'\right]' \\ &= \frac{f\,\delta}{2\,v_\varphi^2}\left[s^3\left(\frac{v_\varphi}{s}\right)' l^2 \left(\frac{v_\varphi}{s}\right)' (v_\varphi^2)'\right]'.\end{aligned} \tag{7}$$

Dabei ist nach Gl. II (20) die turbulente Zähigkeit

$$\eta \text{ proportional zu } \varrho\, l^2 s\, (v_\varphi/s)' \tag{8}$$

gesetzt (l freie Weglänge). δ ist ein dimensionsloser Faktor, der die Größe der turbulenten Zähigkeit bestimmt, und $f = -\,\mathrm{sign}\,(v_\varphi/s)'$ (es wird sich erweisen, daß $f = +1$ ist). Setzt man wie in II

$$l = \alpha\, s^n, \tag{9}$$

[1] C. F. v. Weizsäcker, Z. Naturforschg. 3 a, 524 [1948]; im folgenden als I zitiert.

[2] R. Lüst, Z. Naturforschg. 7 a, 87 [1952], im folgenden als II zitiert.

so kann man mit $\omega = v_\varphi/s$ schreiben

$$v_\varphi = \frac{f\beta}{v_\varphi^2}\frac{\partial A}{\partial s};\ A = s^{3+2n}\cdot v_\varphi\, v'_\varphi\,(\omega')^2 : \beta = \delta\alpha^2. \quad (10)$$

[Vgl. Gl. I (2,25), wobei $n = 1$ gesetzt ist.] Die Gleichung wurde für die Anfangsverteilung

$$v_0 = \frac{s}{\sqrt{1+s^2}} \quad (11)$$

für $n = 0$ numerisch gelöst. $s = 1$ ist etwa der Radius des Nebels und entspricht rund 10^{23} cm. $v = 1$ ist die Tangentialgeschwindigkeit im Unendlichen. Sie hängt nach Gl. (4) mit der Gesamtmasse des Nebels zusammen. Da die Rechnung hier zweidimensional geführt wird, ist M_s eine Masse je Längeneinheit der Höhe des Nebels. Es ist also die Gesamtmasse des Nebels (etwa 10^{11} Sonnenmassen $= 10^{44}$ g) zu dividieren durch die Dicke der Scheibe (etwa 10^{22} cm). Damit wird $v\,(s = \infty)$, die Einheit der Geschwindigkeit in der dimensionslosen Schreibweise von Gl. (11), ungefähr gleich 10^7 cm/sec. Dieser Wert hat dieselbe Größenordnung wie die tatsächlich beobachteten Geschwindigkeiten in den äußeren Teilen des Andromeda-Nebels und anderer. Mit s und v ist die Zeiteinheit festgelegt. Sie ergibt sich zu 10^{16} sec oder $10^{8{,}5}$a. In Gl. (10) tritt t in der Verbindung βt auf. v. Weizsäcker gibt eine Abschätzung von β für $n = 1$ zu $\beta \approx 0{,}025$. Wir übernehmen sie für den Fall $n = 0$; d. h. unser konstanter Mischungsweg ist dem Mischungsweg von $s = 1$ bei v. Weizsäcker gleichgesetzt. Wie sich zeigen wird, erstreckt sich unsere Rechnung über einen Zeitraum von $\beta t \approx 0{,}1$, das sind etwa 10^9a.

Zunächst einige allgemeine Überlegungen: Die Hilfsgröße A hängt mit der Drehimpulsdichte

$$\vartheta = \varrho\, s\, v_\varphi \quad (12)$$

durch die Gleichung

$$\dot\vartheta = \frac{2f\beta}{\varkappa} A'' \quad (13)$$

zusammen. Sie erfaßt im wesentlichen den Reibungsanteil des Drehimpulsstromes K der nach Gl. II (64) durch

$$K = \varrho\, s^2 v_s v_\varphi - \eta\, s^3\, \omega'$$

gegeben ist. Der zweite Term läßt sich nach Gl. II (20) bzw. nach Gln. (8), (9) und (3) umformen zu

$$\eta s^3 \omega' = \delta f \varrho\, l^2 s^4 (\omega')^2 = 2\beta f \varkappa^{-1}\cdot A.$$

Die zu v_0 gehörige Anfangsdichte ist

$$\varrho_0 = \frac{2}{(1+s^2)^2}. \quad (14)$$

Die Erhaltung der Gesamtmasse verlangt nach (4), daß

$$v_\varphi \Big/_{s\to\infty} = \text{const} = 1 \quad (15)$$

für alle t ist. Andrerseits ist für $s = 0$

$$\omega\,(0, t) = 1. \quad (16)$$

Es soll nun gezeigt werden, daß

$$\frac{\partial\omega}{\partial s} \le 0 \quad (17)$$

für alle t und s gilt, daß also der Vorzeichenfaktor $f = +1$ weggelassen werden kann. Zunächst gilt (17) für $t = 0$. Für $s = 0$ und $s = \infty$ bleibt ω' konstant gleich 0. Soll es nun an einer Stelle > 0 werden, so muß dort ein Maximum von ω', also $\omega'' = 0$, $\omega''' \le 0$ sein. Da wir uns für den Vorzeichenwechsel von ω' interessieren, wo $|\omega'|$ klein ist, läßt sich die zeitliche Änderung von ω' aus der Differentialgleichung (10) entwickeln:

$$\frac{\partial}{\partial t}\omega' = 2s\omega'\omega''' + \text{höhere Glieder in } \omega'. \quad (18)$$

Daraus folgt, daß $\omega' = 0$ asymptotisch erreicht wird:

$$\omega' \sim e^{-2s\int|\omega'''|\,dt},$$

$\omega' > 0$ kommt nicht vor. Wegen $\omega' \le 0$ und $\omega \Big/_{s=0} = 1$ ist $\omega \le 1$ für alle s und t, wegen $s\varrho = 2 v_\varphi v'_\varphi \ge 0$, $v'_\varphi = \omega + s\omega'$ ist $0 \le v'_\varphi \le 1$ und damit auch $0 \le v_\varphi \le 1$ [vgl. dazu (15)].

Stationäre Lösungen sind

1. $\omega = \text{const.}$, $A = 0$,
2. $v_\varphi = \text{const.}$, $A = 0$,
3. $A = \text{const.}$, z. B. mit $v_\varphi = a\sqrt{s}$; $A = a^4/8$.

Der 1. Fall ist in der Nähe von $s = 0$ verwirklicht. Er ist dort stabil, denn für kleine Abweichungen

$$0 < 1-\omega \ll 1,\ \left|s\frac{\partial\omega}{\partial s}\right| \ll 1 \text{ wird } \frac{\partial A}{\partial s} = \left(\frac{4}{s} + \frac{2}{\omega'}\omega''\right)A.$$

Da in diesem Gebiet neben ω' auch $\omega'' < 0$ ist, sind $\partial A/\partial s$ und damit $\dot\omega > 0$, ω nähert sich also der Grenzkurve $\omega = 1$. Wegen $v_\varphi \le 1$ kann diese Lösung jedoch höchstens bis $s = 1$ gültig sein.

Der zweite Fall wird für große s angenähert mit $v_\varphi = 1$. Er entspricht verschwindender Dichte und ist nicht stabil. Denn tritt eine kleine Abweichung $\omega = 1 - v_\varphi$ auf, so ist

$$\dot{\omega} \approx \beta\,(s\omega'' - \omega')/s^2 > 0\,, \tag{19}$$

sobald

$$s\omega'' > \omega' \tag{20}$$

ist ($|\, s\,\omega'\,|$, $|\, s^2\omega''\,| \ll 1$). Das ist aber bei einer Abweichung ω, die nach außen abfällt ($\omega' < 0$) und zur Abszisse konvex ist ($\omega'' > 0$), erfüllt. Zugleich mit ω wächst auch die Dichte an der betrachteten Stelle

$$\varrho = -\frac{2}{\varkappa}\,(1-\omega)\,\omega' \approx -\frac{2}{\varkappa}\,\omega'\,,$$

$$\dot{\varrho} \approx -\frac{2}{\varkappa}\,\dot{\omega}' \approx \frac{\beta}{\varkappa s^3}\,(-s^2\,\omega'''\,+2\,s\,\omega'' - 2\,\omega') > 0$$

unter den gleichen Bedingungen wie oben. Es fließt ein Massenstrom (durch den Einheitswinkel)

$$J = s\,\varrho\,v_s = -\frac{2}{\varkappa}\,v_\varphi\,\dot{v}_\varphi \approx \frac{2}{\varkappa}\,\dot{\omega} \tag{21}$$

[nach Gl. (3) und (6)] nach außen, der mit wachsendem s schwächer wird und dadurch ein Anwachsen der Dichte verursacht. Stabil kann die Lösung erst werden, wenn von innen keine Masse mehr nachgeliefert wird. Dann wird die Abweichung von der stationären Lösung außen größer sein als innen, ω' wird genügend positiv, um die Labilitätsbedingung (20) zu verletzen.

Schließlich bleibt noch die 3. Lösung zu diskutieren. Daß gerade $v_\varphi = a\sqrt{s}$ die Bedingung $A =$ const. erfüllt, liegt an dem speziellen Ansatz für den Mischungsweg. Im allgemeineren Fall $l = \alpha s^n$ müßte v_φ proportional $s^{(1+n)/2}$ sein (was aber für $n = 1$ nichts Neues liefert). Die Lösung kann nur für mittlere s verwirklicht sein, und muß für kleinere s ($s \leq a^2$) bzw. größere s ($s \geq 1/a^2$) in die 1. bzw. 2. Lösung übergehen. Eine im ganzen Gebiet mögliche stationäre Lösung, die bis zu den zweiten Ableitungen stetig ist, läßt sich nicht angeben.

Die endgültige Rechnung wurde in Schritten $\Delta s = 0{,}1$; $\beta\Delta t = 0{,}01$ mit Formeln zweiten und dritten Grades durchgeführt. Aus den gegebenen Werten für $t = 0$ wurden mit Hilfe der Differentialgleichung Reihenentwicklungen in t abgeleitet zur Berechnung von v ($\beta t = 0{,}01$) und v ($\beta t = -0{,}01$), mit denen das Näherungsverfahren gestartet werden konnte. Wegen des parabolischen Charakters der Gleichung muß $\beta\Delta t \leq (\Delta s)^2$ sein, da sonst das numerische Verfahren instabil wird[3]. Das bedingt eine untere Grenze für Δs. Da die Differentialgleichung die Bildung zweiter Ableitungen verlangt, andrerseits einige Funktionen, insbesondere $\dot{v}_\varphi$, sich im Bereich einer Schrittlänge wesentlich ändern, müssen die numerischen Werte geglättet werden. Die dadurch entstehende Unsicherheit betrifft die Höhe des Maximums von $\dot{v}_\varphi$ in den letzten Schritten $\beta t =$ 0,10 und 0,11, wo auch physikalische Ursachen die Weiterführung der Rechnung fragwürdig machen (vgl. den Schluß der Arbeit).

Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 bis 4 dargestellt. Sie zeigen, daß die Anfangsverteilung einen Massenstrom J bedingt, der innerhalb $s = 1{,}22$ nach innen gerichtet ist, außerhalb dessen nach außen (Abb. 2). Er hat bei $s = 0{,}64$ ein Minimum, um für kleine s wie s^4 zu verschwinden. Zunächst steigt darum die Dichte innerhalb $s = 0{,}64$ an, fällt zwischen $s = 0{,}64$ und $s = 1{,}70$ (Maximum des nach außen fließenden Massenstromes) ab, um für größere s wieder langsam anzusteigen. Mit der Zeit verschiebt sich das Minimum von J auf $s =$ 0,60. Abb. 1 zeigt deshalb eine Dichteabnahme für $s \geq 0{,}60$. Qualitativ den gleichen Verlauf wie J hat $\dot{v}_\varphi$ [vgl. Gl. (21)] mit einem Maximum bei $s = 0{,}57$ (Abb. 3). Diese Stelle $s \approx 0{,}6$ gewinnt nun im weiteren Verlauf der Rechnung, d. h. mit fortschreitender Zeit, an Bedeutung. Das Maximum in $\dot{v}_\varphi$ wird schnell steiler und höher, entsprechend auch das Minimum von J. Innerhalb der kritischen Stelle nimmt ϱ immer stärker zu, außerhalb nimmt es ab (Abb. 1). Es scheint, als sollte sich ein Sprung in ϱ ausbilden und ein Knick in v_φ und ω (Abb. 1). Deutlich ausgeprägt ist dieser Sachverhalt auch in der Hilfsgröße A (Abb. 4), die für kleine s mit der Zeit gegen 0 abnimmt, um bei $s \approx 0{,}6$ anzusteigen auf etwa $A \approx 0{,}035$. Unsere Gleichung scheint einer Lösung

[3] Vgl. L. Collatz, Numerische Behandlung von Differentialgleichungen, Kap. III, S. 35 (1951). Man macht sich das leicht folgendermaßen klar: $\dot{y} = f(x, y)\,y''$ bedeutet näherungsweise

$$\Delta_t y = f(x, y)\;\Delta_s^2\, y\;\frac{\Delta t}{(\Delta s^2)}\,.$$

Hat ein y-Wert den Fehler ε, so geht dieser in $\Delta_s^2 y$ in derselben Größenordnung ein. Der zeitliche Zuwachs von y wird um etwa $f(x, y)\,\frac{\Delta t}{(\Delta s)^2}\,\varepsilon$ verfälscht. $f(x, y)$ hat in unserm Fall die Größenordnung β. Ist nun $\beta\Delta t/(\Delta s)^2 > 1$, so schaukelt sich der Fehler im Lauf der Zeit auf.

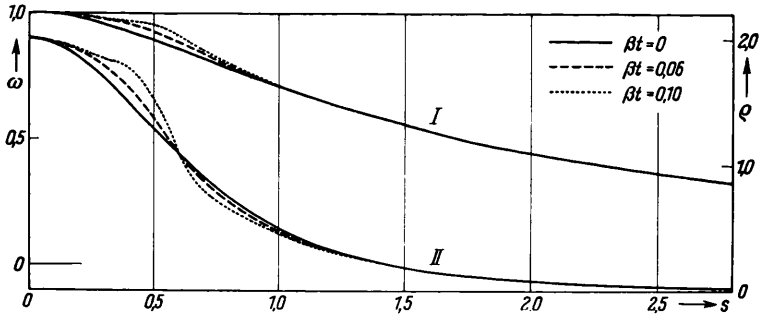


Abb. 1. Winkelgeschwindigkeit (I) und Dichte (II).

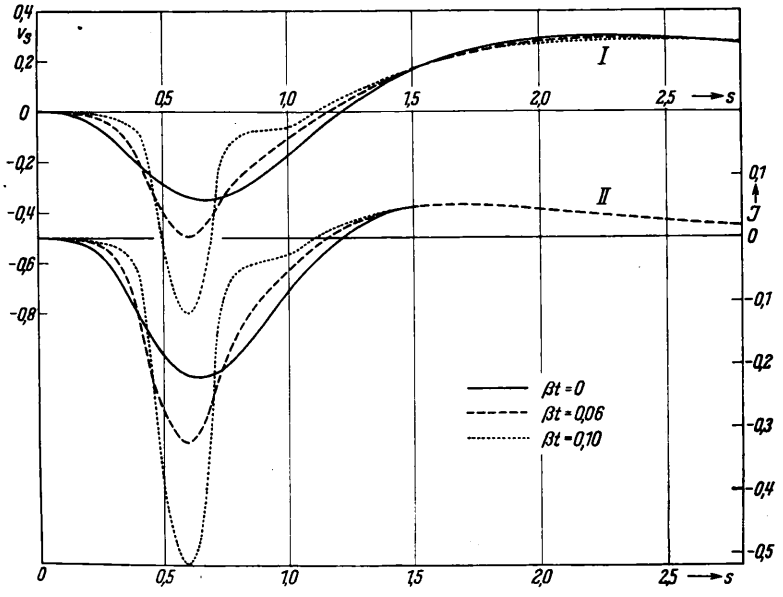


Abb. 2. Radiale Strömungsgeschwindigkeit (I) und Massenstrom durch den Einheitswinkel (II).

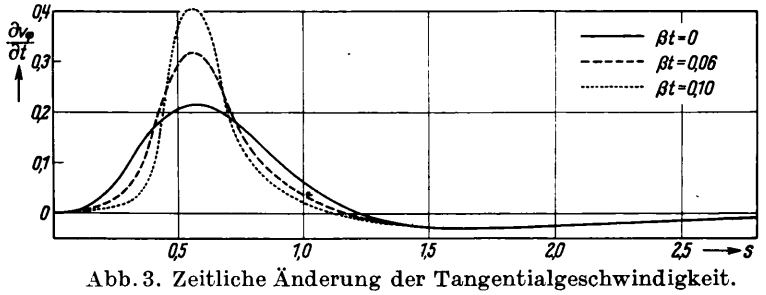


Abb. 3. Zeitliche Änderung der Tangentialgeschwindigkeit.

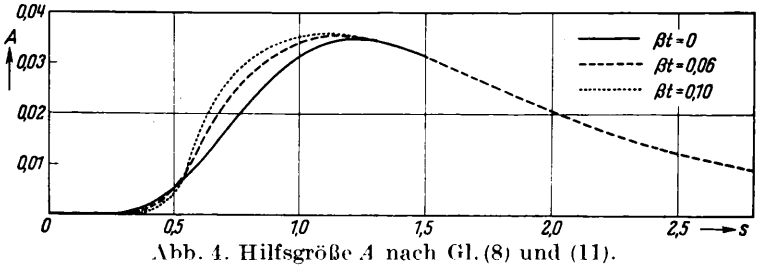


Abb. 4. Hilfsgröße A nach Gl. (8) und (11).

zuzustreben, die innerhalb von $s \approx 0{,}6$ dem 1. Fall entspricht und für $s \gtrsim 0{,}6$ in den 3. Fall übergeht. Soll $\omega = 1$ und $\omega = a/\sqrt{s}$ bei $s = s_{kr} = 0{,}57$ stetig aneinander schließen, so muß $A = s_{kr}^2/8 = 0{,}040$ sein. Die Dichte ϱ fällt an dieser Stelle von $\varrho = 2$ auf $\varrho = 1$ ab. Es bildet sich also eine Art Kern mit dem Radius $s \approx 0{,}6$ und konstanter Dichte, die gleich der ursprünglichen Mittelpunktsdichte ist, aus. Die nicht zum Aufbau dieses Kerns benötigte Masse wird schließlich nach außen abfließen (vgl. Verlauf von J, Abb. 2).

In den hier betrachteten Zeiträumen ($\beta t \lesssim 0{,}1$) kann für größere s ($s \gtrsim 1{,}5$) noch keine wesentliche Veränderung der Dichte- und Geschwindigkeitsverteilung beobachtet werden. Und auch über längere Zeiten hin sind die Veränderungen der Kurven so gering, daß die Störungen von der kritischen Stelle her nicht zu vernachlässigen sind. Die Rechnungen wurden für $s \geq 1{,}0$ bis $\beta t = 0{,}4$ durchgeführt, wobei Unregelmäßigkeiten an den Rändern ausgeglichen wurden.

An der kritischen Stelle selbst wird mit $\dot{v}_\varphi$ auch $v_s = -\dot{v}_\varphi / v'_\varphi$ groß (Abb. 2). Das hat zur Folge, daß die Annahme $v_s \ll v_\varphi$, $v'_s \ll s\omega'$ [vgl. Gl. II (16)] nicht mehr gültig bleibt (bei $\beta t = 0{,}10$ ist $v_s \approx 6\beta \approx 0{,}15$, während $s\omega'$ ungefähr 0,25 beträgt). Es tritt zusätzliche Reibung auf, die wohl die Unstetigkeiten an der kritischen Stelle auszugleichen strebt. Wieweit sie die Bildung eines Kerns beeinflußt, ist schwer zu sagen.

Der Rotationszustand der Sonne

Von Stefan Temesváry

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 7 a, 103–120 [1952]; eingegangen am 24. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Die Gesetzmäßigkeiten der Sonnenrotation werden untersucht unter besonderer Berücksichtigung der Folgerungen, die sich aus dem ständigen Verlust an Rotationsmoment ergeben. Es wird gezeigt, daß, wenn zu dem durch die Strahlung bedingten Anteil noch eine Abbremsung durch das interplanetarische Medium hinzukommt, anschließend an die Wasserstoffkonvektionszone noch eine Zone existieren kann, in der Rotationsinstabilität herrscht. Ob diese Instabilität eine turbulente Strömungsform bedingt oder das Auftreten von stationären Zirkulationen zur Folge hat, läßt sich theoretisch nicht streng entscheiden. Die Existenz und die Gesetzmäßigkeiten der Sonnenflecken sprechen aber eher für die letztere Annahme. Die Wanderung der bevorzugten Fleckenzone innerhalb des elfjährigen Zyklus kann als die Folge einer großräumigen Zirkulation gedeutet werden, deren Geschwindigkeit zusammen mit der kinematischen Zähigkeit in der Wasserstoffkonvektionszone das an der Oberfläche beobachtete Rotationsgesetz bestimmt.

Insgesamt ergibt sich für die äußeren Teile der Sonne eine Zunahme der Winkelgeschwindigkeit nach innen hin. Im tieferen Innern dagegen hängt deren Verteilung mit ab von dem unbekannten Anfangszustand der Sonne, die noch nicht so alt ist, als daß die dort herrschende Viskosität sowie der Strahlungsstrom einen definierten Endzustand herbeigeführt haben könnten. Aus diesem Grund werden noch einige andere Kriterien herangezogen, um eine obere Grenze für die Winkelgeschwindigkeit im tieferen Innern und damit für den Gesamtdrehimpuls der Sonne zu erhalten.

Der Rotationszustand der Sonne ist bisher meist im Anschluß an allgemeinere Untersuchungen über die Sternrotation behandelt worden mit dem Ziel, die an der Oberfläche beobachtete differentielle Rotation zu erklären. Den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung gaben dagegen zwei Probleme der Sonnenphysik, die in letzter Zeit wieder in den Vordergrund des Interesses getreten sind, und die nicht so sehr nach dem Rotationsgesetz an der Oberfläche fragen, sondern nach der Verteilung der Winkelgeschwindigkeit im Innern der Sonne und der sich daraus ergebenden Rotationsstabilität bzw. Instabilität bestimmter Schichten. Die beiden Problemkreise sind einmal das Sonnenflecken-Phänomen und zum andern die Kosmogonie des Sonnensystems.

Bekanntlich lassen sich die beobachteten Gesetzmäßigkeiten des Sonnenflecken-Phänomens

zuzustreben, die innerhalb von $s \approx 0{,}6$ dem 1. Fall entspricht und für $s \gtrsim 0{,}6$ in den 3. Fall übergeht. Soll $\omega = 1$ und $\omega = a/\sqrt{s}$ bei $s = s_{kr} = 0{,}57$ stetig aneinander schließen, so muß $A = s_{kr}^2/8 = 0{,}040$ sein. Die Dichte ϱ fällt an dieser Stelle von $\varrho = 2$ auf $\varrho = 1$ ab. Es bildet sich also eine Art Kern mit dem Radius $s \approx 0{,}6$ und konstanter Dichte, die gleich der ursprünglichen Mittelpunktsdichte ist, aus. Die nicht zum Aufbau dieses Kerns benötigte Masse wird schließlich nach außen abfließen (vgl. Verlauf von J, Abb. 2).

In den hier betrachteten Zeiträumen ($\beta t \lesssim 0{,}1$) kann für größere s ($s \gtrsim 1{,}5$) noch keine wesentliche Veränderung der Dichte- und Geschwindigkeitsverteilung beobachtet werden. Und auch über längere Zeiten hin sind die Veränderungen der Kurven so gering, daß die Störungen von der kritischen Stelle her nicht zu vernachlässigen sind. Die Rechnungen wurden für $s \geq 1{,}0$ bis $\beta t = 0{,}4$ durchgeführt, wobei Unregelmäßigkeiten an den Rändern ausgeglichen wurden.

An der kritischen Stelle selbst wird mit $\dot{v}_\varphi$ auch $v_s = -\dot{v}_\varphi / v'_\varphi$ groß (Abb. 2). Das hat zur Folge, daß die Annahme $v_s \ll v_\varphi$, $v'_s \ll s\omega'$ [vgl. Gl. II (16)] nicht mehr gültig bleibt (bei $\beta t = 0{,}10$ ist $v_s \approx 6\beta \approx 0{,}15$, während $s\omega'$ ungefähr 0,25 beträgt). Es tritt zusätzliche Reibung auf, die wohl die Unstetigkeiten an der kritischen Stelle auszugleichen strebt. Wieweit sie die Bildung eines Kerns beeinflußt, ist schwer zu sagen.

Der Rotationszustand der Sonne

Von Stefan Temesváry

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 7 a, 103–120 [1952]; eingegangen am 24. September 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Die Gesetzmäßigkeiten der Sonnenrotation werden untersucht unter besonderer Berücksichtigung der Folgerungen, die sich aus dem ständigen Verlust an Rotationsmoment ergeben. Es wird gezeigt, daß, wenn zu dem durch die Strahlung bedingten Anteil noch eine Abbremsung durch das interplanetarische Medium hinzukommt, anschließend an die Wasserstoffkonvektionszone noch eine Zone existieren kann, in der Rotationsinstabilität herrscht. Ob diese Instabilität eine turbulente Strömungsform bedingt oder das Auftreten von stationären Zirkulationen zur Folge hat, läßt sich theoretisch nicht streng entscheiden. Die Existenz und die Gesetzmäßigkeiten der Sonnenflecken sprechen aber eher für die letztere Annahme. Die Wanderung der bevorzugten Fleckenzone innerhalb des elfjährigen Zyklus kann als die Folge einer großräumigen Zirkulation gedeutet werden, deren Geschwindigkeit zusammen mit der kinematischen Zähigkeit in der Wasserstoffkonvektionszone das an der Oberfläche beobachtete Rotationsgesetz bestimmt.

Insgesamt ergibt sich für die äußeren Teile der Sonne eine Zunahme der Winkelgeschwindigkeit nach innen hin. Im tieferen Innern dagegen hängt deren Verteilung mit ab von dem unbekannten Anfangszustand der Sonne, die noch nicht so alt ist, als daß die dort herrschende Viskosität sowie der Strahlungsstrom einen definierten Endzustand herbeigeführt haben könnten. Aus diesem Grund werden noch einige andere Kriterien herangezogen, um eine obere Grenze für die Winkelgeschwindigkeit im tieferen Innern und damit für den Gesamtdrehimpuls der Sonne zu erhalten.

Der Rotationszustand der Sonne ist bisher meist im Anschluß an allgemeinere Untersuchungen über die Sternrotation behandelt worden mit dem Ziel, die an der Oberfläche beobachtete differentielle Rotation zu erklären. Den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung gaben dagegen zwei Probleme der Sonnenphysik, die in letzter Zeit wieder in den Vordergrund des Interesses getreten sind, und die nicht so sehr nach dem Rotationsgesetz an der Oberfläche fragen, sondern nach der Verteilung der Winkelgeschwindigkeit im Innern der Sonne und der sich daraus ergebenden Rotationsstabilität bzw. Instabilität bestimmter Schichten. Die beiden Problemkreise sind einmal das Sonnenflecken-Phänomen und zum andern die Kosmogonie des Sonnensystems.

Bekanntlich lassen sich die beobachteten Gesetzmäßigkeiten des Sonnenflecken-Phänomens

weitgehend auf Grund eines von Bjerknes[1] entworfenen Bildes verstehen, wonach unter der Sonnenoberfläche ein System von geschlossenen Wirbelringen innerhalb des Aktivitätszyklus umeinander kreist. Nachdem vor kurzem Biermann[2] zeigen konnte, daß auch die Entstehung von Magnetfeldern der in den Flecken beobachteten Stärke in den allgemeinen Rahmen der Bjerknesschen Vorstellungen hineinpaßt, fehlt zum vollen Verständnis des Bildes wesentlich noch eine hydrodynamische Begründung für die Entstehung dieser Zirkulationsströmungen. Nun weiß man aus Experimenten von Taylor[3] und anderen Autoren, daß in einem rotierenden viskosen Medium bei Rotationsinstabilität stationäre meridionale Zirkulationen auftreten können, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den von Bjerknes postulierten Wirbelringen haben. Es liegt daher nahe, zunächst einmal zu untersuchen, welche Voraussetzungen für das Auftreten einer solchen Rotationsinstabilität in den äußeren Teilen der Sonne erfüllt sein müßten. Qualitativ läßt sich dazu schon soviel sagen, daß dann die Winkelgeschwindigkeit in einem hinreichenden, noch von der thermischen Stabilität der Schichtung abhängendem Maße nach innen zunehmen müßte. Sollte die Bjerknessche Vorstellung von dem Sonnenfleckenphänomen zutreffen, so würde man daher zu der Annahme gezwungen sein, daß die Sonne im Innern um einiges rascher rotiert als an der Oberfläche.

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man aber auch auf Grund kosmogonischer Überlegungen. Wenn die Sonne in einem früheren Entwicklungsstadium, etwa zur Zeit der Entstehung des Planetensystems, wie man annimmt, ein größeres Rotationsmoment besessen hat als heute (wofür u. a. auch die Beobachtung größerer Rotationsgeschwindigkeiten an frühen Sterntypen spricht), so ist die Frage, auf welche Weise sie dieses Rotationsmoment inzwischen verloren hat. — Nun ist es Lüst[4] gelungen, in Fortführung der Untersuchungen v. Weizsäckers einen Mechanismus anzugeben, durch den die Sonne nicht nur in „vorgeschichtlicher" Zeit abgebremst worden ist, sondern wohl auch heute noch laufend Drehimpuls an das sie umgebende interplanetarische Medium abgibt und zwar in einem Betrag, der etwa von der gleichen Größenordnung ist wie der ständige Verlust an Rotationsmoment, den sie durch ihre Ausstrahlung erleidet. Da diese Abbremsung sich vorzugsweise auf die äußeren Teile erstrecken wird, kann man auch aus diesem Grunde eine Zunahme der Winkelgeschwindigkeit nach innen erwarten. Wenn sich bei einer numerischen Abschätzung der Einfluß dieser Abbremsung der äußeren Teile der Sonne als hinreichend groß erweist, könnte es sein, daß hiermit die noch fehlende hydrodynamische Begründung des Sonnenfleckenphänomens gefunden wäre.

Diese Vermutung, daß das Sonneninnere rascher rotiere als die Oberfläche, steht aber zunächst im Widerspruch zu einem Resultat von Schwarzschild[5], der auf Grund bestimmter vereinfachender Annahmen auf numerischem Wege ein Modell der rotierenden Sonne berechnen konnte und eine Abnahme der Winkelgeschwindigkeit nach innen hin fand. Es läßt sich jedoch zeigen, daß einige der von Schwarzschild gemachten Voraussetzungen nicht auf alle Teile der Sonne angewandt werden können bzw. unserer wesentlich anders gearteten Fragestellung nicht entsprechen. Insbesondere wird von ihm, wie bei ähnlichen Untersuchungen teilweise auch von anderen Autoren, folgendes angenommen: 1. Meridionale Strömungen können sowohl hinsichtlich des Transportes von Rotationsmoment wie auch für den Energietransport vernachlässigt werden. 2. In dem im Strahlungsgleichgewicht befindlichen Hauptteil der Sonne kann die Viskosität vernachlässigt werden. Ebenso werden praktisch die viskosen Kräfte in der Wasserstoffkonvektionszone vernachlässigt[6]. 3. Die Verteilung der Winkelgeschwindigkeit ist im ganzen Stern stationär, d. h. unabhängig von der Zeit gegeben.

Es leuchtet sofort ein, daß ein Ansatz, der nach

[1] V. Bjerknes, Astrophysic. J. **64**, 93 [1926]; vgl. dazu W. Grotrian Z. angew. Physik **2**, 376 [1950].
[2] L. Biermann, Z. Naturforschg. **5a**, 65 [1950].
[3] G. I. Taylor, Philos. Trans. Roy. Soc. [London], Ser. A **223**, 289 [1923].
[4] R. Lüst, Z. Naturforschg. **7a** [1952] (in Vorbereitung).
[5] M. Schwarzschild Astrophysic. J. **106**, 427 [1947].
[6] In früheren Arbeiten[6a, 6b] wurde sonst diesen Kräften durch die Annahme Rechnung getragen, daß die Komponente des Gradienten der Winkelgeschwindigkeit in Richtung der Oberflächennormalen verschwindet. Diese Randbedingung hat Schwarzschild im vorliegenden Fall nicht mehr frei, da er seine Integration im Innern an den konvektiven Kern der Sonne in einer definierten Weise anschließt.
[6a] M. Schwarzschild, Astrophysic. J. **95**, 441 [1942].
[6b] G. Randers, Astrophysic. J. **94**, 109 [1941].

der ersten Annahme meridionale Zirkulationen ausschließt, niemals zu einer hydrodynamischen Begründung der Bjerknesschen Vorstellung vom Sonnenfleckenphänomen führen kann. Die Tatsache, daß die von der Theorie gemäß der Verallgemeinerung des v. Zeipelschen Theorems geforderten meridionalen Strömungen in der Sonne außerordentlich langsam sind[7,8], schließt nicht aus, daß es noch eine andere Ursache gibt, die schnellere Zirkulationen zur Folge haben kann.

Hierzu wie auch bezüglich der zweiten Annahme müssen einige ältere Abschätzungen und die sich daraus ergebenden Konsequenzen in Erinnerung gebracht werden. Aus den Untersuchungen von Jeans[9,10] weiß man, daß außer der Viskosität und den meridionalen Strömungen auch der Strahlungsstrom Einfluß auf die Verteilung der Winkelgeschwindigkeit haben kann. Dieser stellt nach dem Äquivalenzprinzip zugleich einen Massenstrom dar, der ebenso wie eine materielle Strömung Drehimpuls transportiert und auf einen Ausgleich des Rotationsmomentes hinwirkt. Außerdem ist seit längerem bekannt, daß alle drei Größen im tieferen Innern der Sonne zwar die ursprüngliche Verteilung nicht wesentlich geändert haben können, in den äußeren Teilen dagegen weder die Viskosität noch die Bremswirkung der Strahlung ohne weiteres vernachlässigt werden dürfen, und zwar überwiegt hier der Einfluß des Strahlungs*stromes* noch weitaus den der Strahlungsviskosität[11]. Dies wird einen Zustand ausgeglichenen Rotationsmomentes zur Folge haben, so daß in den äußeren Teilen der Sonne, soweit sie sich im Strahlungsgleichgewicht befinden, die Winkelgeschwindigkeit nach innen hin zunehmen muß. In der Wasserstoffkonvektionszone (WKZ) kann zwar eine völlig isotrope turbulente Viskosität praktisch starre Rotation bewirken, tritt aber noch eine äußere Abbremsung durch Reibung hinzu, so muß auch in diesem Fall ein zwar kleiner, aber negativer Gradient der Winkelgeschwindigkeit herrschen.

Die dritte der genannten Annahmen bedarf bezüglich der aus ihr zu ziehenden Schlüsse einer gewissen Einschränkung. Soweit wenigstens eine der die Verteilung der Winkelgeschwindigkeit bestimmenden Größen groß genug ist, um innerhalb eines Zeitraumes, in dem sich diese Größe selbst nicht wesentlich ändert, eine endgültige und damit stationäre Verteilung herbeigeführt zu haben, wird sich das Rotationsgesetz auf Grund der gemachten Annahme und bei genauer Kenntnis der bestimmenden Größen sowie der notwendigen Randbedingung des Problems angeben lassen. Wenn aber z. B. im tieferen Innern der Sonne die bestimmenden Größen sämtliche zu klein sind, um die Verteilung der Winkelgeschwindigkeit zu beeinflussen, wird diese zwar ebenfalls stationär sein; dies besagt aber nur, daß dort praktisch noch der Anfangszustand herrschen wird, der deswegen keineswegs identisch zu sein braucht mit der aus einer Integration der Bewegungsgleichung erhaltenen stationären Lösung, die bei verschwindend kleinen Koeffizienten einem erst nach beliebig langer Zeit erreichbarem Endzustand entspricht. In diesem Fall wird die Frage nach der gegenwärtigen Verteilung der Winkelgeschwindigkeit schon zu einem kosmogonischen Problem.

Und da sich damit auch der Gesamtdrehimpuls der Sonne nicht eindeutig wird angeben lassen, bleibt nur die Möglichkeit, ihn einzuschränken zwischen einem Maximalwert, der noch mit gewissen Beobachtungstatsachen (Perihelverschiebung der Merkurbahn, Kugelgestalt der Sonnenoberfläche) verträglich ist und einem Mindestwert, der — bei Ausschließung des kosmogonisch unwahrscheinlichen Falles einer nach innen abnehmenden Winkelgeschwindigkeit — einer starren Rotation des Sonnenkernes mit der an der inneren Grenze des definierten Bereiches erreichten Geschwindigkeit entspricht.

Unter diesen Umständen wird man von vornherein keine allgemeine und vollständige Lösung des Problems erwarten dürfen. Es kann vielmehr nur versucht werden, ausgehend von einem möglichst allgemeinen Ansatz die geschilderten Zusammenhänge zu klären, auch wenn dabei das Endergebnis mehr den Charakter einer Abschätzung haben wird. Der Gang der Untersuchung läßt sich in fünf Schritte unterteilen: Im ersten Abschnitt werden die Bewegungsgleichungen und ein Ausdruck für den Drehimpuls-

[7] A. S. Eddington, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **90**, 54 [1929].

[8] E. J. Öpik, Proc. Roy. Irish Acad., Sect. A **53**, 1 [1949]; vgl. auch P. A. Sweet, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **110**, 548 [1950].

[9] J. H. Jeans, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **86**, 328, 444 [1926].

[10] J. H. Jeans, Astronomy and Cosmogony, University Press, Cambridge 1928.

[11] H. Vogt, Aufbau und Entwicklung der Sterne, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943 Kap. XIII.

strom abgeleitet. — Im zweiten Abschnitt werden die Zeitskala, innerhalb deren sich eine stationäre Verteilung der Winkelgeschwindigkeit einstellt, und die Oberflächenbedingungen erörtert. Dabei sind die letzteren wesentlich durch den Verlust an Rotationsmoment gegeben, den die Sonne pro Zeiteinheit erleidet. — Im dritten Abschnitt wird damit sodann auf Grund der numerischen Daten des Modelles einer nichtrotierenden Sonne das Rotationsgesetz der äußeren Teile genähert abgeleitet und die Stabilität dieser Schichten untersucht. — Im vierten Abschnitt wird das dabei erhaltene Ergebnis mit den an der Oberfläche beobachteten Erscheinungen in Zusammenhang gebracht und eine hydrodynamische Deutung des Sonnenfleckenphänomens versucht. – Im fünften Abschnitt schließlich werden in der erwähnten Weise die Grenzen bestimmt, innerhalb deren das Rotationsgesetz der inneren Teile der Sonne und damit ihr Gesamtdrehimpuls liegen muß.

1. Die Bewegungsgleichungen

Die Navier-Stokessche Gleichung für die Bewegung eines viskosen kompressiblen Mediums in einem Schwerefeld lautet bei Berücksichtigung einer Ortsabhängigkeit der Viskosität[12]

$$
\begin{aligned}
&-\varrho\left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t}+\frac{1}{2}\,\mathrm{grad}\,\mathfrak{v}^2-[\mathfrak{v}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{v}]+\mathrm{grad}\,V\right)= \\
&\quad \mathrm{grad}\,p-\frac{4}{3}\eta\,\mathrm{grad}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{v}+\eta\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{v} \\
&\quad -\frac{1}{3}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{v}\,\mathrm{grad}\,\eta-\mathrm{rot}\,[\mathfrak{v}\,\mathrm{grad}\,\eta] \\
&\quad -\mathrm{grad}\,(\mathfrak{v}\,\mathrm{grad}\,\eta)+\mathfrak{v}\,\Delta\,\eta\,.
\end{aligned}
\tag{1.1}
$$

Dabei ist p der Druck, ϱ die Dichte, $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit, V das Gravitationspotential und η der Viskositätskoeffizient [$\mathrm{g\,cm^{-1}\,sec^{-1}}$].

Für den Koeffizienten der Volumenviskosität wurde

$$\lambda=-\frac{2}{3}\,\eta$$

angenommen.

In Kugelkoordinaten (r,ϑ,φ) erhält man aus (1.1) unter der Annahme von Rotationssymmetrie mit

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial_\varphi}&=0\,,\\
v_\varphi&=\omega\,r\sin\vartheta\,,\\
\mathrm{div}\,\mathfrak{v}&=\frac{\partial v_r}{\partial r}+\frac{2}{r}\,v_r+\frac{1}{r}\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial\vartheta}+\frac{1}{r}\,v_\vartheta\,\mathrm{ctg}\,\vartheta\,,\\
\Delta\,\eta&=\frac{\partial^2\eta}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\,\frac{\partial\eta}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial^2\eta}{\partial\vartheta^2}+\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta}\,\mathrm{ctg}\,\vartheta
\end{aligned}
$$

drei Bewegungsgleichungen und zwar für die r-Komponente

$$
\begin{aligned}
\varrho\,\frac{\partial v_r}{\partial t}&=\varrho\,\omega^2 r\sin^2\vartheta-\varrho\,\frac{\partial V}{\partial r}-\frac{\partial p}{\partial r}-\varrho\left(v_r\,\frac{\partial v_r}{\partial r}+v_\vartheta\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial v_r}{\partial\vartheta}-\frac{1}{r}\,v_\vartheta{}^2\right)\\
&+\frac{4}{3}\,\eta\left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\,\frac{\partial v_r}{\partial r}-\frac{2}{r^2}\,v_r\right)+\eta\left(\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial^2 v_r}{\partial\vartheta^2}+\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial v_r}{\partial\vartheta}\,\mathrm{ctg}\,\vartheta\right)\\
&+\frac{1}{3}\,\eta\left(\frac{1}{r}\,\frac{\partial^2 v_\vartheta}{\partial r\,\partial\vartheta}+\frac{1}{r}\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial r}\,\mathrm{ctg}\,\vartheta\right)-\frac{7}{3}\,\eta\left(\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial\vartheta}+\frac{1}{r^2}\,v_\vartheta\,\mathrm{ctg}\,\vartheta\right)\\
&+\frac{4}{3}\,\frac{\partial\eta}{\partial r}\left(\frac{\partial v_r}{\partial r}-\frac{1}{r}\,v_r\right)-\frac{2}{3}\,\frac{\partial\eta}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial\vartheta}+\frac{1}{r}\,v_\vartheta\,\mathrm{ctg}\,\vartheta\right)\\
&+\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta}\left(\frac{1}{r}\,\frac{\partial v_r}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial v_r}{\partial\vartheta}-\frac{1}{r^2}\,v_\vartheta\right),
\end{aligned}
\tag{1.2}
$$

die ϑ-Komponente

$$
\begin{aligned}
\varrho\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial t}&=\varrho\,\omega^2 r\,\sin\vartheta\,\cos\vartheta-\varrho\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial V}{\partial\vartheta}-\frac{1}{r}\,\frac{\partial p}{\partial\vartheta}-\varrho\left(v_r\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial r}+v_\vartheta\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial\vartheta}+\frac{1}{r}\,v_r\,v_\vartheta\right)\\
&+\frac{4}{3}\,\eta\left(\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial^2 v_\vartheta}{\partial\vartheta^2}+\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial\vartheta}\,\mathrm{ctg}\,\vartheta-\frac{1}{r^2}\,\frac{v_\vartheta}{\sin^2\vartheta}\right)+\eta\left(\frac{\partial^2 v_\vartheta}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial r}\right)\\
&+\frac{4}{3}\,\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta}\left(\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial v_\vartheta}{\partial\vartheta}-\frac{1}{r^2}\,\frac{v_\vartheta}{2}\,\mathrm{ctg}\,\vartheta\right)-\frac{2}{3}\,\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta}\left(\frac{1}{r}\,\frac{\partial v_r}{\partial r}-\frac{1}{r^2}\,v_r\right)\\
&+\frac{\partial\eta}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\,\frac{\partial v_r}{\partial\vartheta}+\frac{\partial v_\vartheta}{\partial r}-\frac{1}{r}\,v_\vartheta\right),
\end{aligned}
\tag{1.3}
$$

[12] Es war bisher meist üblich, den Viskositätskoeffizienten als im ganzen Stern konstant anzunehmen[6b, 12a]. Die numerische Rechnung wird aber zeigen, daß die Glieder mit grad η keineswegs vernachlässigt werden dürfen, sondern vor allem in den äußersten Teilen der Sonne eine ganz wesentliche Rolle spielen können.

[12a] G. Randers, Astrophysic. J. **95**, 454 [1942].

die φ-Komponente

$$\varrho\, r\, \frac{\partial \omega}{\partial t} = -\,\varrho \left\{ v_r \left(r\, \frac{\partial \omega}{\partial r} + 2\,\omega \right) + v_\vartheta \left(\frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} + 2\,\omega \operatorname{ctg} \vartheta \right) \right\} + \eta \left\{ r\, \frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + 4\, \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{1}{r}\, \frac{\partial^2 \omega}{\partial \vartheta^2} + 3\, \frac{1}{r}\, \frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} \operatorname{ctg} \vartheta \right\} + \frac{\partial \eta}{\partial r}\, r\, \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial \eta}{\partial \vartheta}\, \frac{1}{r}\, \frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} \,. \tag{1.4}$$

Davon werden wir im wesentlichen die letzte Gleichung (1.4) benötigen und wollen zunächst mit ihrer Hilfe einen Ausdruck für den Strom von Drehimpuls in bezug auf die φ-Achse herleiten, der pro Zeit- und Flächeneinheit durch die Oberfläche eines Volumenelementes fließt. Bezeichnen wir ihn als einen Vektor $\mathfrak{J}$ definiert durch

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int \varrho\, \omega r^2 \sin^2 \vartheta \, d\tau = \oint \mathfrak{J}\, df = \int \operatorname{div} \mathfrak{J}\, d\tau, \tag{1.5}$$

so gilt

$$\operatorname{div} \mathfrak{J} = -\,\varrho\, r^2 \sin^2 \vartheta\, \frac{\partial \omega}{\partial t} - \omega\, r^2 \sin^2 \vartheta\, \frac{\partial \varrho}{\partial t}\,, \tag{1.6}$$

und wir erhalten, indem wir $\partial\omega/\partial t$ aus (1.4) und $\partial\varrho/\partial t$ aus der Kontinuitätsbedingung

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int \varrho\, d\tau = \oint \varrho\, \mathfrak{v}\, df = \int \operatorname{div} \varrho\, \mathfrak{v}\, d\tau\,, \tag{1.7}$$

d. h.

$$-\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \varrho \operatorname{div} \mathfrak{v} + (\mathfrak{v} \operatorname{grad} \varrho)\,, \tag{1.8}$$

in (1.6) einsetzen und berücksichtigen, daß bei Rotationssymmetrie

$$\operatorname{div} \mathfrak{J} = \frac{\partial}{\partial r} I_r + \frac{2}{r}\, I_r + \frac{1}{r}\, \frac{\partial}{\partial \vartheta} I_\vartheta + \frac{1}{r}\, I_\vartheta \operatorname{ctg} \vartheta \tag{1.9}$$

ist, für die beiden Komponenten des Drehimpulsstromes in Übereinstimmung mit Jeans[10] (l. c., p. 275)

$$I_r = \varrho\, \omega\, r^2 \sin^2 \vartheta\, v_r - \eta\, r^2 \sin^2 \vartheta\, \frac{\partial \omega}{\partial r} \tag{1.10}$$

und

$$I_\vartheta = \varrho\, \omega\, r^2 \sin^2 \vartheta\, v_\vartheta - \eta\, r \sin^2 \vartheta\, \frac{\partial \omega}{\partial \vartheta}\,. \tag{1.11}$$

2. Zeitskala und Oberflächenbedingungen

Will man die räumliche Verteilung der Winkelgeschwindigkeit ω aus Gl. (1.4) erschließen, so ist zu beachten, daß diese vom Typus der Wärmeleitungsgleichung ist. D. h., die derzeitige räumliche Verteilung der Winkelgeschwindigkeit hängt noch mit ab von dem unbekannten Anfangszustand und läßt sich daher nur angeben in einem Bereich, in dem entweder die kinematische Zähigkeit $\nu = \eta/\varrho$ oder die meridionale Strömungsgeschwindigkeit $v_m\,(v_r, v_\vartheta)$ oder beide zusammen groß genug sind, um in einem Zeitraum, der klein ist gegenüber dem Entwicklungsalter der Sonne ($\approx 3 \cdot 10^9$ Jahre $= 10^{17}$ sec), einen definierten Endzustand herbeigeführt zu haben. In diesem Falle kann man $\partial\omega/\partial t = 0$ setzen und erhält für (1.4) nach einiger Umformung

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial t} = \frac{\nu}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \ln r} \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} \right) + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} \right)^2 + \left(3 + \frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln r} \right) \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta} \right) + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta} \right)^2 + \left(3 \operatorname{ctg} \vartheta + \frac{\partial \ln \eta}{\partial \vartheta} \right) \frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta} \right\} - \frac{v_m}{r} \left\{ \frac{v_r}{v_m} \left(2 + \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} \right) + \frac{v_\vartheta}{v_m} \left(2 \operatorname{ctg} \vartheta + \frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta} \right) \right\} = 0 \tag{2.1}$$

unter der Voraussetzung, daß

$$\frac{r^2}{\nu} \ll 10^{17} \text{ sec} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{r}{v_m} \ll 10^{17} \text{ sec}\,. \tag{2.2}$$

Rein örtlich kann dabei der momentane Einfluß einer meridionalen Strömung noch um so größer und die damit verknüpfte Zeitskala entsprechend um so kleiner sein, je mehr die Verteilung der Winkelgeschwindigkeit vom Falle eines ausge-

glichenen Rotationsmomentes abweicht, während der Einfluß der Viskosität und die Länge der entsprechenden Zeitskala davon abhängt, wie weit der örtliche Gradient von ω vom Falle der starren Rotation abweicht und wie groß der örtliche Gradient des Viskositätskoeffizienten selbst ist.

Die partielle Differentialgleichung (2.1) ist vom elliptischen Typ. Die Größen η, ϱ, v_r und v_ϑ als Funktionen von r und ϑ als bekannt vorausgesetzt, genügt es dann, um ω zu ermitteln, wenn als Randbedingung der Gradient von ω in Richtung der Oberflächennormalen gegeben ist. Physikalisch wird $[\partial\omega/\partial r]_0$ (der Index Null bezeichnet im folgenden stets den Wert an der Oberfläche) durch den Zustand der oberflächennahen Schichten sowie durch den Fluß an Rotationsmoment durch die Oberfläche bestimmt.

Dieser Drehimpulsstrom durch die Oberfläche besteht zunächst aus einem konvektiven Anteil, der durch den Nettostrom an Strahlungsenergie H_r pro Zeit- und Flächeneinheit gegeben ist. In den äußeren energiequellenfreien Teilen der Sonne beträgt er nach (1.10)

$$\varrho\,\omega\,r^2\sin^2\vartheta\,v_r = \frac{H_r}{c^2}\,\omega\,r^2\sin^2\vartheta = \frac{\omega\,L}{4\pi c^2}\sin^2\vartheta\,, \quad (2.3)$$

wobei $L = 10^{33{,}60}$ erg sec^{-1} die Gesamtleuchtkraft der Sonne ist[13]. Durch die Integration über die ganze Oberfläche erhält man damit den Verlust an Rotationsmoment, den die Sonne pro Zeiteinheit infolge ihrer Ausstrahlung erleidet:

$$\frac{2}{3}\,\frac{L}{c^2}\,\omega_0\,R^2 = 10^{28{,}6}\ \text{cm}^2\,\text{g}\,\text{sec}^{-2} \quad (2.4)$$

mit $\omega_0 = 10^{-5{,}54}$ sec^{-1}, der Winkelgeschwindigkeit am Äquator, und $R = 10^{10{,}84}$ cm, dem Sonnenradius. Die entsprechende Zeitskala ist gegeben durch

$$\frac{4\pi R^3 c^2}{L}\,\varrho_0 \approx 10^{14}\ \text{sec} \quad (2.5)$$

mit $\varrho_0 \approx 10^{-7}$ g cm^{-3}. Demnach ist in der Nähe der Oberfläche die Bedingung (2.2) mit Sicherheit erfüllt.

Hier hinzu kommt nun noch ein weiterer Anteil des Drehimpulsstromes, der auf der Reibung zwischen der Sonne und dem sie umgebenden interplanetarischem Gas beruht. Da dieses die Eigenschaften eines Plasmas besitzt, kann man annehmen, daß es durch das Magnetfeld der Sonne nahezu starr mitgeführt wird (wofür auch die Beobachtungen an der Korona sprechen!), und zwar bis zu einer bestimmten Entfernung, in der dann durch turbulente Reibung Drehimpuls an das weiter außen befindliche Medium abgegeben wird. Eine quantitative Abschätzung hierzu hat Lüst[4] gegeben, nämlich wie folgt:

Es wird angenommen, die Sonne besitze ein Dipolmoment $d = 10^{33}$ Gauß cm^3, was einer Polfeldstärke von etwa einem Gauß entspricht. Der Abfall des Feldes erfolge mit $H \sim r^{-3}$, dann ist die magnetische Energiedichte

$$\frac{H^2}{8\pi} \approx \frac{d^2}{8\pi r^6}\,. \quad (2.6)$$

Die praktisch starre Mitführung des Plasmas reiche bis zu einer Entfernung, in der die magnetische Energiedichte soweit abgenommen hat, daß sie mit der turbulenten Energiedichte

$$\frac{1}{2}\,\varrho\,w^2 \approx \frac{1}{2}\,\varrho\,f^2\,\omega^2\,r^2\sin^2\vartheta \quad (2.7)$$

vergleichbar wird. Dabei ist f ein Zahlenfaktor, der das Verhältnis der Turbulenzgeschwindigkeit zur Rotationsgeschwindigkeit angibt. Wir rechnen mit $f = 1/10$. Die beiden Ausdrücke einander gleichgesetzt gibt mit $\omega = \omega_0 = 10^{-5{,}54}$ sec^{-1}, der Winkelgeschwindigkeit am Sonnenäquator, und $\varrho \approx 10^{-22}$g cm^{-3}, der Dichte im interplanetarischen Raum,

$$r \approx 10^{12{,}5}\,(\sin\vartheta)^{-1/4}\ [\text{cm}]\,. \quad (2.8)$$

Das ist eine Entfernung, die für $\vartheta = 90^0$ etwas innerhalb der Merkurbahn ($r = 10^{12{,}76}$ cm) liegt.

Macht man weiter für den turbulenten Austauschkoeffizienten den Ansatz

$$\eta_T \approx \varrho\,w\,l \approx \varrho\,f\,\omega\,r\sin\vartheta \cdot f\,r\sin\vartheta \quad (2.9)$$

und ersetzt in (1.10) den Differentialquotienten $\partial\omega/\partial r$ durch das Verhältnis ω/r, so ist der Reibungsanteil des Drehimpulsstromes pro Zeit- und Flächeneinheit in der durch (2.8) gegebenen Entfernung

$$-\eta\,r^2\sin^2\vartheta\,\frac{\partial\omega}{\partial r} \approx \varrho\,f^2\,\omega^2\,r^3\sin^4\vartheta\,. \quad (2.10)$$

Und da, starre Mitführung des dazwischen liegenden Mediums vorausgesetzt, der entsprechende Wert an der Sonnenoberfläche um den Faktor

[13] Der Verlust durch Korpuskular- und Höhenstrahlung wurde gegenüber der Ausstrahlung von sichtbarem Licht vernachlässigt.

$(r/R)^2$ größer sein muß, ist unter den gemachten Voraussetzungen die gesuchte Randbedingung gegeben durch

$$\left[\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right]_0 \approx -10^{0,44}\frac{(\sin\vartheta)^{3/4}}{\eta_0}. \quad (2.11)$$

Der Exponent von $\sin\vartheta$ ist bei der Unsicherheit des Ansatzes natürlich nicht verbürgt.

Durch Integration über die ganze Sonnenoberfläche erhält man dementsprechend einen gesamten Drehimpulsverlust pro Zeiteinheit infolge äußerer Reibung von etwa $10^{28,3}$ $cm^2 g\ sec^{-2}$ also die gleiche Größenordnung wie nach (2.4) infolge der Ausstrahlung.

Bei Annahme einer höheren interplanetarischen Dichte (maximal 10^{-21} g cm^{-3}, vgl. Lüst[4]) erhöht sich dieser Wert proportional $\varrho^{3/8}$. Allerdings könnte dann der Fall eintreten, daß nach (2.8) $r \sim \varrho^{-1/8}$ kleiner wird als der Radius der der angenommenen Winkelgeschwindigkeit entsprechenden Kepler-Bahn ($r = 10^{12,40}$ cm), so daß keine Abbremsung der Sonne mehr stattfindet, sondern umgekehrt eine des sie umgebenden Mediums, das demzufolge in die Sonne abströmen müßte. Das Funktionieren des angegebenen Mechanismus hängt demnach davon ab, daß das Magnetfeld stark genug ist im Verhältnis zur interplanetarischen Dichte. D. h., es muß ungefähr gelten

$$d > 10^{43}\sqrt{4\pi\varrho_{\text{interpl.}}}\ [\text{Gauß cm}^3]. \quad (2.12)$$

3. Das Rotationsgesetz der äußeren Teile der Sonne
Die Instabile Zone

Zunächst werde gezeigt, daß eine äußere Abbremsung der Sonne durch das interplanetarische Medium die Existenz einer rotationsinstabilen Zone unterhalb der thermisch instabilen Schicht der Wasserstoffkonvektionszone (WKZ) bewirken kann.

Bei der infolge des turbulenten Austausches hohen Viskosität der WKZ genügt nach (2.11) schon ein sehr kleiner negativer Gradient der Winkelgeschwindigkeit, um den geforderten Transport von Drehimpuls bis an die Oberfläche zu besorgen. Der gesamte Betrag an Drehimpuls, der pro Zeiteinheit an der Oberfläche abgenommen wird, ist nach der gemachten Abschätzung aber so groß, daß er nicht allein der WKZ entstammen wird, die nur einen kleinen Bruchteil der Sonnenmasse umfaßt, sondern aus einer Tiefe kommen muß, die wenigstens so groß ist, daß der Gesamtdrehimpuls der außerhalb befindlichen Teile von der Größenordnung $10^{28,3} \cdot 10^{17} = 10^{45,3}\,cm^2\ g\ sec^{-1}$ ist. Für dieses Gebiet muß daher nach (2.11) gelten

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} = -10^{0,44}\frac{\omega_0}{\omega}\left(\frac{R}{r}\right)^3\frac{(\sin\vartheta)^{3/4}}{\eta}. \quad (3.1)$$

D. h., der durch die innere Reibung bewirkte Anteil des pro Zeiteinheit durch eine Niveaufläche nach außen fließenden Drehimpulsstromes sei in diesen äußeren Teilen praktisch konstant. Dann hängt der Betrag des dadurch geforderten negativen Gradienten von ω wesentlich von der Viskosität ab. Wenn die Schichten unterhalb der WKZ thermisch stabil sind, hat man dort zunächst nur mit der molekularen Viskosität und der Strahlungsviskosität zu rechnen. Da diese sehr viel kleiner sind als die turbulente Viskosität der WKZ, kann aber der Fall eintreten, daß der dann geforderte Gradient von ω so groß wird, daß Rotationsinstabilität eintritt. Um dies zu untersuchen, benötigt man zweierlei, nämlich einmal ein geeignetes Stabilitätskriterium und dann ein Modell für die Temperatur- und Dichteverteilung im Sonneninnern, um den Viskositätskoeffizienten zu berechnen.

Ein exaktes allgemeines Kriterium für Stabilität gegen jede mögliche Art von Störungen ist noch nicht gegeben worden. Es möge daher genügen, wenn man umgekehrt die Bedingungen für das Auftreten einiger naheliegender Formen von Instabilität betrachtet, indem man z. B. die Energiebilanz für die radiale bzw. tangentiale Verrückung eines bestimmten Volumenelementes aufstellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine u. U. herrschende thermisch stabile Schichtung das Auftreten von Rotationsinstabilität in radialer Richtung behindert.

Wir nehmen an, ein Volumenelement werde von seiner Ausgangslage (r, ϑ, ω) aus um eine Strecke Δr radial nach außen bewegt ($\vartheta = \text{const}$) und zwar so schnell bzw. nur so weit, daß es keine Gelegenheit findet, seinen Drehimpuls dem seiner Umgebung anzugleichen. Dann unterliegt es wegen

$$\omega\, r^2 \sin^2\vartheta = \text{const}$$

am neuen Ort einer Zentrifugalbeschleunigung

$$\left(\frac{\omega\, r^2}{(r+\Delta r)^2}\right)^2 (r+\Delta r)\sin\vartheta,$$

während seiner Umgebung der Wert

$$\left(\omega + \frac{\partial \omega}{\partial r} \Delta r\right)^2 (r + \Delta r) \sin \vartheta$$

entspricht. Die Differenz der beiden Ausdrücke ergibt, wenn man quadratische und höhere Glieder in Δr vernachlässigt, für den Überschuß an Zentrifugalbeschleunigung, dem das Element im Falle einer herrschenden Rotationsinstabilität unterworfen wäre

$$2\,\omega^2 \sin \vartheta \left(2 + \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right) \Delta r\,.$$

Dann muß wenigstens die r-Komponente dieser Kraft durch die der thermischen Stabilität entsprechende in Richtung der Schwerkraft wirkende Beschleunigung kompensiert werden, damit indifferentes Gleichgewicht herrscht. Diese Beschleunigung ist im Falle geringer Abplattung der Niveauflächen, zu vernachlässigendem Strahlungsdruck und bei konstantem mittleren Molekulargewicht gegeben durch

$$g \cdot \Delta \bigtriangledown \ln T \cdot \Delta r$$

und man erhält als Bedingung für Stabilität gegen stationäre schnellere, d. h. in irgendeiner Näherung als adiabatisch anzusehende meridionale Zirkulationen, daß die Summe der beiden Arbeitsbeträge

$$\varrho\ \omega^2\ \sin^2 \vartheta \left(2 + \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right) (\Delta r)^2 + \frac{1}{2}\,\varrho\, g \Delta \bigtriangledown \ln T\, (\Delta r)^2 > 0 \qquad (3.2)$$

sein muß.

Um eine Bedingung für Stabilität gegenüber nichtstationären Bewegungen turbulenter Art zu erhalten, muß man die dabei von den scheinbaren Schubspannungen geleistete Arbeit mit in Rechnung setzen. Diese ist bei der gleichen radialen Verschiebung gegeben durch

$$-\varrho\ w'\ v'\ (\Delta r)^2.$$

Man muß nun noch eine Annahme machen über den Grad der Isotropie der turbulenten Störung. Bei vollständiger Isotropie und reiner Rotationsströmung ist

$$v' = w' = \omega \sin \vartheta \sqrt{\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta}\right)^2}. \qquad (3.3)$$

Es ist die positive Wurzel zu nehmen. Außerdem besitzt in diesem Fall, wie Fues[14] gezeigt hat, jedes Element am neuen Ort im Mittel gerade die diesem zukommende Winkelgeschwindigkeit, und die von bzw. gegen die Zentrifugalkraft zu leistende Arbeit wird daher

$$\varrho\ \omega^2 \sin^2 \vartheta \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} (\Delta r)^2.$$

Dann lautet die Stabilitätsbedingung

$$\varrho\ \omega^2 \sin^2 \vartheta \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} (\Delta r)^2 + \frac{1}{2}\, g\, \varrho\, \Delta \bigtriangledown \ln T\, (\Delta r)^2 - \varrho\ \omega^2 \sin^2 \vartheta \left[\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta}\right)^2\right] (\Delta r)^2 > 0. \qquad (3.4)$$

Dagegen berechnet sich bei einer rein anisotropen Störung in radialer Richtung die Arbeit gegen die Zentrifugalkraft wieder wie in (3.2), und man hat für v' den Geschwindigkeitsunterschied einzusetzen, den das Element gegenüber seiner Umgebung am neuen Ort aufweist, wenn es seinen Drehimpuls beibehalten hat. D. h.

$$v' = \omega \sin \vartheta \left(2 + \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right) \qquad (3.5)$$

und

$$w' = \omega \sin \vartheta \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r},$$

dann lautet die Stabilitätsbedingung

$$\varrho\ \omega^2 \sin^2 \vartheta \left(2 + \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right) (\Delta r)^2 + \frac{1}{2}\, g \varrho \Delta \bigtriangledown \ln T\, (\Delta r)^2 - \varrho\ \omega^2 \sin^2 \vartheta \left(2 + \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right) \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} (\Delta r)^2 > 0. \qquad (3.6)$$

Sofern $\partial \omega / \partial r \leqq 0$ ist, hat man demnach als Bedingung für:

1. Stabilität gegen schnellere meridionale Zirkulationen aus (3.2)

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} > -2 - \frac{1}{2}\, g\, \frac{\Delta \bigtriangledown \ln T}{\omega^2 \sin^2 \vartheta}, \qquad (3.7)$$

2. Stabilität gegen anisotrope Turbulenz mit bevorzugt radialer Richtung aus (3.6)

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} > -\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{9}{4} + \frac{1}{2}\, g\, \frac{\Delta \bigtriangledown \ln T}{\omega^2 \sin^2 \vartheta}}, \qquad (3.8)$$

3. Stabilität gegen isotrope Turbulenz aus (3.4)

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} > \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{2}\, g\, \frac{\Delta \bigtriangledown \ln T}{\omega^2 \sin^2 \vartheta} - \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta}\right)^2}. \qquad (3.9)$$

Für indifferente thermische Schichtung ($\Delta \bigtriangledown \ln T = 0$) werden die Kriterien (3.7) und (3.8) identisch mit einem schon von Rayleigh[15] ange-

[14] E. Fues, Z. Physik **118**, 409 [1941].

[15] Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **93**, 148 [1917].

gebenen Kriterium, wonach Rotationsstabilität herrscht, solange der Drehimpuls mit größer werdender Entfernung von der Rotationsachse zunimmt, d. h. für

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln s} = \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r} \sin^2 \vartheta + \frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \cos \vartheta > -2. \quad (3.10)$$

Insofern wären die Kriterien (3.7) und (3.8) noch zu ergänzen durch die Bedingung

$$\frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta} > -2 \operatorname{ctg} \vartheta . \quad (3.11)$$

Welches der drei genannten Kriterien nun im gegebenen Fall anzuwenden ist, läßt sich streng nicht entscheiden[16]. Um aber einen gewissen Anhalt zu haben, kann man eine Reynoldssche Zahl definieren, indem man das Verhältnis der turbulenten Viskosität η_T zur molekularen Viskosität η bildet.

$$\mathrm{Re} = \frac{\eta_T}{\eta} . \quad (3.12)$$

Indem man in

$$\eta_T = \varrho \, w \, l$$

für die durch Rotationsinstabilität entstehende Turbulenzgeschwindigkeit entsprechend (3.3)

$$w = \omega \, l \sin \vartheta \sqrt{\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta}\right)^2} \quad (3.13)$$

und für die Lineardimension l die homogene Dicke der Schicht[17]

$$h = \frac{\Re \, T}{\mu g} \quad (3.14)$$

einsetzt, wird

$$\eta_T \approx \varrho \, \omega \, h^2 \sin \vartheta \sqrt{\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta}\right)^2} . \quad (3.15)$$

Da die Reynoldssche Zahl für einen Zustand gelten soll, in dem die Turbulenz auch aufrecht erhalten bleibt und nicht durch die erhöhte Viskosität wieder zum Verschwinden gebracht wird, muß man in (3.13) den von der äußeren Kraft erzwungenen Gradienten z. B. (3.1) einsetzen und erhält so für die äußeren Teile der Sonne

$$\mathrm{Re} \approx 10^{0{,}22} \frac{h}{\eta} (\sin \vartheta)^{7/6} \sqrt{\varrho \, \omega_0 \left(\frac{R}{r}\right)^3} . \quad (3.16)$$

Nach Experimenten, bei denen sich ein Medium, z. B. Wasser, zwischen zwei koaxialen mit einzeln variierbarer Winkelgeschwindigkeit rotierenden Zylindern befindet, erhält man bei Rotationsinstabilität stationäre dreidimensionale Strömungsformen bis zu Reynoldsschen Zahlen der Größenordnung 10^4 bis 10^5. Bei hinreichend großer Instabilität und höheren Werten erfolgt der Übergang in eine nichtstationäre turbulente Bewegung, die aber immer noch vorwiegend anisotrop zu sein scheint. Als Anzeichen für einen merkbaren isotropen Anteil müßte nach (3.9) gelten, daß die Stabilitätsgrenze sich mehr nach dem Falle starrer Rotation zu verschiebt. Bis zu der höchsten bisher erreichten Reynoldsschen Zahl von der Größenordnung 10^5 konnte aber nichts derartiges bemerkt werden, so daß mit vorwiegend isotroper Turbulenz und daher mit dem Kriterium (3.9) wohl erst bei außerordentlich hohen Reynoldsschen Zahlen zu rechnen sein wird.

Als Modell für die Druck-, Temperatur- und Dichteverteilung in den äußeren Teilen der Sonne sei von zwei Rechnungen von Biermann[18] ausgegangen, die auf den beiden extremen Annahmen beruhen, daß einmal der Energietransport ausschließlich durch Strahlung erfolge (S-Lösung), zum andern daß er vollständig durch konvektive Leitung besorgt werde (K-Lösung). Für das eigentliche Innere werde eine Rechnung von Keller[19] zugrunde gelegt, die auf der Annahme beruht,

[16] Historisch gesehen ist die Stabilitätsbedingung (3.2) der Spezialfall eines von Solberg[16a] und von Høiland[16b] angegebenen Kriteriums, insofern hier nur die radiale Verrückung betrachtet wird. Sie ist aber auch die Verallgemeinerung eines von Randers[12a] und Biermann[16c] für den Fall starrer Rotation aufgestellten Kriteriums. Die Stabilitätsbedingung (3.6) erhält man, wenn man zwei von Prandtl[16d] bereits 1929 angegebene Kriterien sinngemäß kombiniert [l. c.[16d] Gl. (1) und (6)]. Sieht man dabei dann von der durch die scheinbaren Schubspannungen geleisteten Arbeit ab, so entsteht wieder das Kriterium (3.2). Dabei ist zu beachten, daß die von Prandtl [l. c.[16d] Gl. (5)] durchgeführte Mittelung bei Annahme von Isotropie nicht mehr zulässig ist. Die Aufdeckung dieses Umstandes durch Fues[14], Wasiutynski[16e] und Biermann[16f] führte damit zu der Stabilitätsbedingung (3.4).

[16a] H. Solberg, Le mouvement d'inertie de l'atmosphère stable et son rôle dans la théorie des cyclones (Reprint 1936).

[16b] E. Høiland, Avhandl. utg. av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo (I. Mat. Naturv. Klasse Nr. 11, 1941).

[16c] L. Biermann, Z. Astrophysik **25**, 135 [1948].

[16d] L. Prandtl, Vorträge aus dem Gebiet der Aerodynamik, Aachen 1929; J. Springer, Berlin.

[16e] J. Wasiutynski, Astrophysica Norvegica IV p. 47 ff. [1946].

[16f] L. Biermann, Z. Astrophysik **28**, 304 [1951].

[17] L. Biermann, Z. Astrophysik **25**, 161 [1948].

[18] L. Biermann, Z. Astrophysik **21**, 320 [1942].

[19] G. Keller, Dissertation Columbia Univ. 1948. Auszug daraus: Astrophysic. J. **108**, 347 [1948].

daß sich die Sonne bis auf einen die Energiequellen umfassenden konvektiven Kern im Strahlungsgleichgewicht befindet, und außerdem voraussetzt, daß unter den schweren Elementen der Sauerstoff absolut überwiegt (O-Modell). Der Druck- und Temperaturverlauf ist in Abb. 1 in

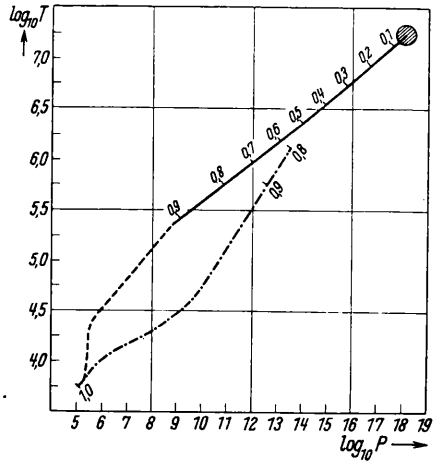


Abb. 1. Druck- und Temperaturverlauf im Innern der Sonne.
——— O-Modell n. Keller[19]; - - - - - - - - S-Lösung, ·····-·····-····· K-Lösung, beide nach Biermann[16f].
Auf den Kurven ist der relative Radius r/R angegeben.

Form eines Wegdiagrammes wiedergegeben. Um die S-Lösung an das O-Modell etwas anzupassen, wurde vom Fuße der WKZ an willkürlich mit einem konstanten Gradienten $\mathrm{d}\ln T/\mathrm{d}\ln P = 0{,}30$ gerechnet.

In Kellers Rechnung, die für die chemische Zusammensetzung der Sonne zu dem unwahrscheinlichen Ergebnis $Y = 0$ führte, ging eine Unsicherheit bezüglich der Lebensdauer des ^{12}C-Kernes ein, die erst bei Abschluß seiner Arbeit bekannt wurde und daher nicht mehr berücksichtigt werden konnte. Da neuere Untersuchungen[20] aber sowieso für eine niedrigere Mittelpunktstemperatur der Sonne zu sprechen scheinen, wodurch die H-H-Reaktion sogar höhere Chancen gegenüber dem Kohlenstoffzyklus bekäme, erscheint ein Versuch, die Konsistenz der hier verwendeten Modelle zu verbessern, im Augenblick nicht angebracht. Die erhaltenen Ergebnisse sind daher in numerischer Hinsicht mit einigem Vorbehalt aufzunehmen. Wahrscheinlich wird man in Zukunft mit im allgemeinen etwas niedrigeren Temperaturen zu rechnen haben.

Mit Hilfe dieser Modellvorstellungen werde nun die molekulare innere Reibung und die Strahlungsviskosität berechnet. Der Viskositätskoeffizient für ein ionisiertes einfaches Gas ist[21]

$$\eta_M = 1{,}15\,\frac{5}{16}\left(\frac{m\,k\,T}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2\,k\,T}{Z^2 e^2}\right)^2 / A_2(2) \qquad (3.17)$$

mit

$$A_2(2) = 2\left\{\ln\left(1+v_{01}^2\right) - \frac{v_{01}^2}{1+v_{01}^2}\right\}. \qquad (3.18)$$

Dabei wird mit einer abstoßenden Coulomb-Kraft gerechnet und außerdem nur mit Zweierstößen. Zur Definition des Abschneideradius v_{01} wird der mittlere Abstand d zwischen zwei Molekülen benützt.

$$v_{01} = \frac{4\,k\,T}{Z^2 e^2}\,d; \qquad d \sim n^{-\frac{1}{3}}. \qquad (3.19)$$

Es läßt sich zeigen, daß bei der chemischen Zusammensetzung des O-Modelles der Wasserstoff für die Viskosität ausschlaggebend ist. Durch die freien Elektronen wird der mittlere Impuls verkleinert und damit die Viskosität des Wasserstoffgases entsprechend $(m_e/m_H)^{1/2}$ um ca. 2% herabgesetzt. Einem Massenanteil von 0,03 entsprechen zahlenmäßig 1,9% Sauerstoffatome, deren Wechselwirkung mit den Wasserstoffkernen um $Z^2 A^{1/2} = 264$-mal größer ist als die der Protonen untereinander, wodurch die Viskosität um ca. 50% erhöht wird. Die genaue Rechnung gibt 46,5%. Die Größe $A_2(2)$ ändert sich in der Sonne nur wenig und kann praktisch als konstant angenommen werden. Für das O-Modell ist $A_2(2) = 17{,}0 \pm 2{,}5$, so daß man insgesamt für (3.17) erhält

$$\eta_M = 10^{-15{,}4}\,T^{5/2}. \qquad (3.20)$$

Der Koeffizient der Strahlungsviskosität ist nach Jeans[9] (vgl. auch Klauder[22])

$$\eta_R = \frac{2}{15}\,\frac{a\,T^4}{c\,\varkappa\,\varrho}. \qquad (3.21)$$

Das O-Modell beruht auf folgendem Ansatz für den Absorptionskoeffizienten

$$\varkappa = \varkappa_0\,\varrho^{0{,}8}\,T^{-4{,}5} \text{ mit}$$
$$\varkappa_0 = 1{,}70\cdot 10^{31}\,(1-X-Y)\,(1+X)^{0{,}8}, \qquad (3.22)$$

[20] I. Epstein, Astrophysic. J. **112**, 207 [1950].
[21] c.f. Chapman-Cowling, Mathematical Theorie of Nonuniform Gases. University Press. Cambridge 1939 p. 179.
[22] H. Klauder, Astronom. Nachr. **273**, 190 [1942].

worin ein empirischer Ausdruck für den Guillotinefaktor enthalten ist. Mit $X = 0{,}97$ und $Y = 0$ erhält man damit für (3.21)

$$\eta_R = 10^{-55{,}4}\, T^{8{,}5}\, \varrho^{-1{,}8}. \qquad (3.23)$$

Sowohl in (3.20) wie in (3.23) dürfte die Unsicherheit in der Temperatur mehr ausmachen als der Fehler in der chemischen Zusammensetzung.

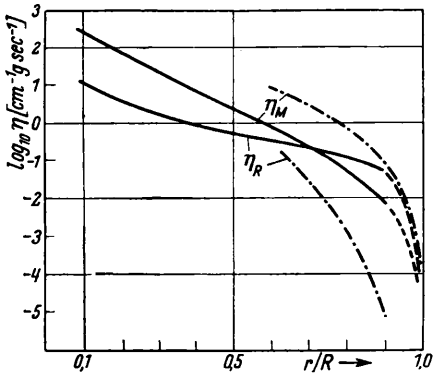


Abb. 2. Koeffizient der molekularen Viskosität und der Strahlungsviskosität (Bezeichnung der Modelle wie in Abb. 1).

Die so berechneten Werte von η_M und η_R sind in Abb. 2 wiedergegeben. Daß für das O-Modell die Strahlungsviskosität in den äußeren Teilen überwiegt, ist eine nicht ernst zu nehmende Besonderheit dieses Modelles, die wesentlich auf der außerordentlichen Dichtekonzentration beruht (der mittlere Polytropenindex ist $n = 3{,}9$!). Soweit die beiden Viskositätskoeffizienten von der gleichen Größenordnung sind, werde im folgenden unter η stets die Summe $\eta = \eta_M + \eta_R$ verstanden.

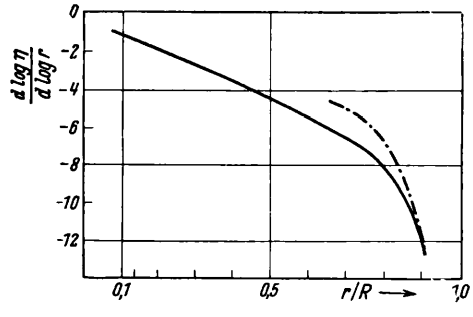


Abb. 3. Der Gradient der Viskosität $\eta = \eta_M + \eta_R$.

Abb. 3 gibt den Verlauf von $\mathrm{d}\ln\eta/\mathrm{d}\ln r$, und ein Vergleich mit (2.1) zeigt, daß dieses Glied keinesfalls vernachlässigt werden kann, sofern die Viskosität überhaupt eine Rolle spielt. Die kinematische Zähigkeit, Abb. 4, zeigt naturgemäß ein sehr stark von der Wahl des Modelles, d. h. von

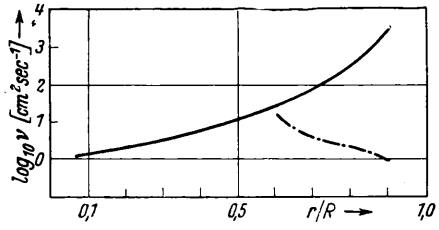


Abb. 4. Kinematische Zähigkeit $\nu = \eta/\varrho$.

der Temperatur- und Dichteverteilung abhängendes Verhalten. — Der K-Lösung entspricht in den äußeren Teilen eine um ca. drei Zehnerpotenzen höhere Dichte; dies hat die Abnahme der kinematischen Zähigkeit (welche hier die Dichte im Nenner enthält) nach außen zur Folge, und bewirkt außerdem, daß weder die Viskosität noch der Strahlungsstrom praktisch Einfluß auf die Verteilung der Winkelgeschwindigkeit hat. Für die S-Lösung und das O-Modell ergibt sich dagegen (s. Abb. 5), daß der Strahlungsstrom allein bis in eine Tiefe von etwa 0,85 im relativen Radius schon imstande ist, das Rotationsgesetz zu bestimmen.

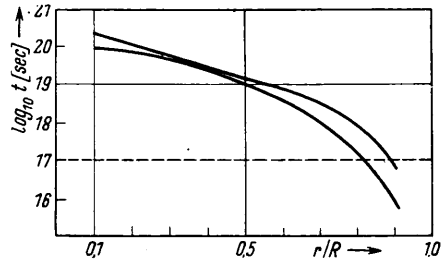


Abb. 5. Die Zeitskala, in der die Viskosität (obere Kurve) und der Strahlungsstrom (untere Kurve) die Verteilung der Winkelgeschwindigkeit bestimmen.

Um nun zu entscheiden, ob eine äußere Abbremsung von dem abgeschätzten Betrag tatsächlich die Existenz einer rotationsinstabilen Zone zur Folge hat, müssen zunächst folgende Fragen beantwortet werden: 1. Wie tief reicht die Wasserstoffkonvektionszone? — 2. Von welcher Tiefe an würde die molekulare Viskosität imstande sein, den geforderten Drehimpulsstrom zu bewirken, ohne daß die Schichtung dabei rotationsinstabil wird? — 3. Bis in welche Tiefe reicht der Einfluß der äußeren Abbremsung?

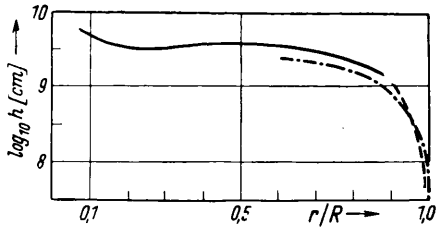


Abb. 6. Die homogene Dicke.

Bezeichnet man die entsprechenden Tiefen unter der Oberfläche, $d = R - r$, mit d_1, d_2 und d_3, so ist

$$d_3 \geqq d_2 > d_1 \text{ bzw. } d_2 \geqq d_3 > d_1 \qquad (3.24)$$

eine notwendige Bedingung für die Existenz einer rotationsinstabilen Zone. Die dritte Frage wird sich dabei erst nach der zweiten beantworten lassen, da man, um den in d_3 enthaltenen Gesamtdrehimpuls zu berechnen, das Rotationsgesetz in dieser Zone kennen muß.

Die Dicke der WKZ ist im Falle der S-Lösung äußerst gering und beträgt nur $d_{1S} = 400$ km. Im Falle der K-Lösung beträgt die Tiefe des Ionisationsbereiches des Wasserstoffes 5000 km. An seiner inneren Grenze ist die Schichtung jedoch noch sehr instabil, weil der zum Strahlungstransport der Energie erforderliche Temperaturgradient infolge der hohen Opazität groß gegen den adiabatischen Temperaturgradienten geworden ist. Die Instabilität kann daher bis tief ins Innere reichen, ohne daß sich genau sagen ließe, wie tief. Jedenfalls muß man mit einer Dicke der thermisch instabilen Zone von $d_{1K} = 10\,000$ bis 100 000 km rechnen.

Um die zweite Frage zu beantworten, muß zuerst entschieden werden, mit welchem Stabilitätskriterium man zu rechnen hat. Berechnet man etwa für die außerhalb $r = 0{,}8\ R$ gelegenen Teile der Sonne die Reynoldssche Zahl nach (3.16), so findet man für die S-Lösung und das anschließende O-Modell Werte der Größenordnung 10^6, für die K-Lösung dagegen etwas höhere Werte, die von 10^8 am Fuße der Wasserstoffionisationszone bis auf 10^7 abnehmen. Trotzdem wird man nach dem oben Gesagten (S. 111) in beiden Fällen wohl mit dem Kriterium (3.8) für anisotrope Turbulenz zu rechnen haben. Setzt man demzufolge (3.1) in (3.8) ein, so erhält man eine Zone, in der Rotationsinstabilität herrschen muß, sofern der Drehimpulstransport nicht durch eine auf thermischer Instabilität beruhende Konvektion erfolgt und der Gültigkeitsbereich von (3.1) tatsächlich bis in diese Tiefe reicht. Die Dicke dieser Zone nimmt nach den Polen zu ab (s. Abb. 7 und 8) und beträgt am Äquator für die S-Lösung $d_{2S} = 23\,000$ km und für die K-Lösung $d_{2K} = 147\,000$ km.

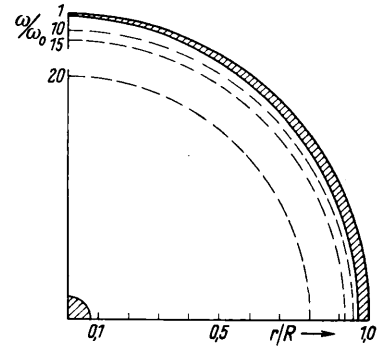


Abb. 7. Die rotationsinstabile Zone im Falle der S-Lösung.

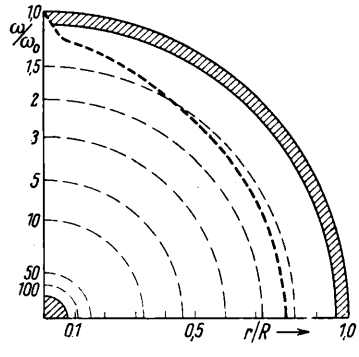


Abb. 8. Die rotationsinstabile Zone im Falle der K-Lösung.

Das Rotationsgesetz wird in der WKZ je nach dem Grad der Isotropie bzw. Anisotropie der herrschenden Turbulenz zwischen dem Fall einer praktisch starren Rotation und dem eines weitgehend ausgeglichenen Rotationsmomentes liegen. In der rotationsinstabilen Zone wird man dagegen entsprechend dem angenommenen Stabilitätskriterium nur mit dem letzteren Fall, d. h. mit $\partial \ln \omega / \partial \ln r = -2$, zu rechnen haben. In den stabil geschichteten Teilen schließlich wird das Rotationsgesetz nach (3.1) durch die molekulare Viskosität bestimmt. Das ergibt für die S-Lösung zunächst einen außerordentlich starken Gradienten der Winkelgeschwindigkeit ($\partial \ln \omega / \partial \ln r \approx -600$), der mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit nach innen rasch schwächer wird, so daß bei

$r = 0{,}85\ R$ der oben erwähnte Einfluß des Strahlungsstromes gerade noch von etwa der gleichen Größenordnung ist. Insgesamt strebt die Winkelgeschwindigkeit demnach einem Grenzwert zu, der etwa das 20-fache des an der Oberfläche beobachteten Wertes beträgt. Dabei ist zu beachten, daß sich einmal die erhaltene Zone radialer Instabilität nach den Polen zu stark verjüngt (Abb. 7), und daß außerdem in diesen Teilen der Sonne ein sehr großer Gradient der molekularen Viskosität herrscht (Abb. 3). Das aber hat zur Folge, daß sich bei der Rechnung in höheren heliographischen Breiten eine sehr viel stärkere Zunahme der Winkelgeschwindigkeit im Radius nach innen ergibt als am Äquator und dadurch die Stabilitätsbedingung (3.11) in Richtung ϑ verletzt wird. Das Ergebnis ist zwar rein formal die Folge der willkürlichen Aufspaltung der Stabilitätsrechnung in zwei unabhängige Bedingungen, es bedeutet aber, daß ein starker Gradient der Viskosität in diesem Falle eine annähernd kugelsymmetrische Verteilung der Winkelgeschwindigkeit bewirken wird. Für die K-Lösung würde die angenommene äußere Abbremsung in einer Tiefe größer als d_{2K} bei stabiler Schichtung keine nennenswerte weitere Zunahme der Winkelgeschwindigkeit nach innen ergeben.

Der Bereich, auf den sich die äußere Abbremsung erstreckt und in dem (3.1) gilt, ist, wie schon gesagt, dadurch eingeschränkt, daß der in ihm enthaltene Gesamtdrehimpuls nicht größer als etwa $10^{45{,}3}\ \mathrm{cm^2 g\ sec^{-1}}$ sein darf, d. h.

$$\frac{2}{5}\,\bar{\omega}\,\frac{4\pi}{3}\,R^5\,(1-x^5)\,\bar{\varrho} \leqq 10^{45{,}3}\ \mathrm{cm^2 g\ sec^{-1}}. \qquad (3.25)$$

Dabei bezeichnet $\bar{\omega}$ die mittlere Winkelgeschwindigkeit und $\bar{\varrho}$ die mittlere Dichte in dem gesuchten Bereich und $x = r/R$ seine innere Grenze. Die Masse der außerhalb r liegenden Teile läßt sich in hinreichender Näherung durch den Druck ausdrücken,

$$P \approx \frac{4\pi}{3}\,R^3\,(1-x^3)\,\frac{g\,\bar{\varrho}}{4\pi r^2} \qquad (3.26)$$

und, indem man $\bar{\varrho}$ eliminiert, erhält man aus (3.25) und (3.26)

$$x^4\,\frac{1-x^5}{1-x^3}\,\frac{\bar{\omega}}{\omega_0}\,P \leqq 10^{11{,}22}\ \mathrm{dyn/cm^2}. \qquad (3.27)$$

Aus dieser Bedingung ergibt sich (vgl. Abb. 1) bei Berücksichtigung des entsprechenden Rotationsgesetzes die Tiefe $d = R\,(1-x)$ für die S-Lösung zu $d_{3S} = 140\,000$ km und für die K-Lösung zu $d_{3K} = 21\,000$ km. Insgesamt hat man demnach für die

	S-Lösung	K-Lösung
d_1	400 km	10 000—100 000 km
d_2	23 000	147 000
d_3	140 000	21 000

Die Bedingung (3.24) für die Existenz einer rotationsinstabilen Zone ist somit nur im Falle der S-Lösung eindeutig erfüllt; bei der K-Lösung dürfte die Dicke der thermisch instabilen Zone die angegebene untere Grenze von 10 000 km nicht überschreiten, wenn die Bedingung erfüllt sein soll.

Während für die K-Lösung wegen $\Delta \nabla \ln T \approx 0$ die Kriterien für meridionale Zirkulationen (3.7) und für anisotrope Turbulenz (3.8) identisch sind, werden für die S-Lösung wegen der bei reinem Strahlungstransport der Energie außerordentlich hohen thermischen Stabilität praktisch die Kriterien (3.8) und (3.9) einander gleich, und das Kriterium (3.7) für meridionale Zirkulationen würde überhaupt keine rotationsinstabile Zone ergeben.

Die Erwartung, daß eine äußere Abbremsung der Sonne das Auftreten meridionaler Zirkulationen im Sinne der Bjerknesschen Vorstellung zur Folge hat, scheint demnach zwar in keinem der beiden diskutierten Fälle befriedigend erfüllt; bedenkt man aber, daß beide Modelle in einem gewissen Sinn Grenzfälle sind, so erscheint es keineswegs ausgeschlossen, daß sich — falls die Wirklichkeit zwischen diesen Lösungen liegt — das Sonnenfleckenphänomen doch in der angegebenen Weise hydrodynamisch ausreichend begründen läßt.

4. Das Rotationsgesetz an der Oberfläche

Das Sonnenfleckenphänomen

Bevor die Diskussion des Bjerknesschen Modelles fortgeführt wird, sei noch auf einen Zusammenhang hingewiesen, der sich, wie bereits Randers[6b] bemerkt hat, zwischen drei an der Oberfläche unmittelbar beobachtbaren Erscheinungen ergibt und einige weitere wichtige Schlüsse erlaubt. Die drei Phänomene sind: die Abnahme der Winkelgeschwindigkeit nach den Polen zu, die Turbulenz in der WKZ. soweit sie sich in der

Granulation bemerkbar macht, und die äquatorwärts gerichtete Wanderung der Sonnenfleckenzone innerhalb des Spörerschen Zyklus.

Das Rotationsgesetz an der Oberfläche lautet nach Greenwicher Beobachtungen an langlebigen Sonnenflecken für $\vartheta > 55^0$

$$\omega(\vartheta) = \omega_0 (1 - 0{,}18 \cos^2 \vartheta). \qquad (4.1)$$

Für das Spektrum der Turbulenz in der WKZ ergaben Untersuchungen von Richardson und Schwarzschild[23] sowie von Su Shu Huang[24], daß allem Anschein nach den kleineren Turbulenzelementen die größere Geschwindigkeit zukommt und man in einem Bereich von $l =$ 100 km bis $l = 1000$ km für die kinematische Zähigkeit mit dem annähernd konstanten Wert

$$\nu_0 = wl \approx 10^{12,3} \text{ cm}^2/\text{sec} \qquad (4.2)$$

rechnen kann. Das entspricht einer turbulenten Viskosität $\eta_T \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}\text{g sec}^{-1}$ und damit einer Reynoldsschen Zahl der Größenordnung 10^{12}.

Der infolge der turbulenten Viskosität und des beobachteten Gradienten der Winkelgeschwindigkeit polwärts fließende Drehimpulsstrom müßte jedoch die bestehenden Unterschiede in der Winkelgeschwindigkeit in größenordnungsmäßig $R^2/\nu_0 = 10^{9,4}$ sec, das ist in rund 80 Jahren, ausgeglichen haben, wenn er nicht durch einen entgegengesetzt gerichteten Materiestrom kompensiert würde. Für dessen Geschwindigkeit erhält man, indem man in (1.11) für $[I_\vartheta]_0 = 0$ annimmt, entsprechend (4.1) und (4.2)

$$\overline{[v_\vartheta]}_0 = \frac{\nu_0}{R} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta} \approx 10^{0,8} \text{ cm/sec}. \qquad (4.3)$$

Der Wanderung der Sonnenfleckenzone, die sich in 11 Jahren um ca. 30^0 in heliographischer Breite nach dem Äquator zu verschiebt, würde, wenn man sie als eine materielle Strömung auffaßt, eine Geschwindigkeit von im Mittel $\overline{[v_\vartheta]}_0 = 10^2$ cm/sec entsprechen. Das ist etwa eine Zehnerpotenz mehr als der theoretische Wert (4.3). Um den Unterschied zu erklären, könnte man einmal annehmen, daß die kinematische Zähigkeit der WKZ in Wirklichkeit entsprechend auch um eine Größenordnung höher ist, es kann aber auch der Umstand dafür verantwortlich gemacht werden, daß die Turbulenz in der WKZ kaum völlig isotrop sein wird[24]. Da ein anisotroper Austausch im Gegensatz zur molekularen Viskosität und einer völlig isotropen Turbulenz aber nicht auf einen Ausgleich der Winkelgeschwindigkeit hinwirkt, sondern auf einen Ausgleich des Rotationsmomentes in einer bestimmten Richtung, kann man dieser zusätzlichen Möglichkeit dadurch Rechnung tragen, daß man außer der Größe $A \equiv \eta_T$ für den isotropen Austausch die Austauschgrößen A_r und A_ϑ für die anisotropen Anteile definiert und dementsprechend in den Gl. (1.10) und (1.11) für den Drehimpulsstrom die Glieder

$$-A_r \frac{\partial}{\partial r} (\omega r^2 \sin^2 \vartheta) \quad \text{bzw.} \quad -A_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\omega r^2 \sin^2 \vartheta)$$

hinzufügt. Dann erhält man an Stelle von (4.3)

$$[v_\vartheta]_0 = \frac{A + A_\vartheta}{\varrho_0 R} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \vartheta} + \frac{2 A_\vartheta}{\varrho_0 R} \operatorname{ctg} \vartheta. \qquad (4.4)$$

Dies würde für den Fall, daß der anisotrope Austauschkoeffizient etwa von der gleichen Größenordnung ist wie der isotrope ($A_\vartheta \approx A$), auf Grund des Wertes (4.2) für A/ϱ_0 und für $\vartheta = 45^0$ eine Geschwindigkeit $\overline{[v_\vartheta]}_0 \approx 10^{1,9}$ cm/sec ergeben.

Man wird daher als ziemlich gesichert annehmen können, daß der beobachteten Wanderung der Fleckenzone eine meridionale Strömung entspricht, deren Geschwindigkeit an der Oberfläche etwa 1 m/sec beträgt. Diese Zirkulation muß sich aber irgendwie im Innern der Sonne schließen. Nimmt man an, daß die äquatorwärts gerichtete Strömung ausschließlich in der WKZ verläuft, und die Rückströmung über das ganze Sonneninnere erfolgt, dann läßt sich die mittlere Geschwindigkeit der letzteren nach folgendem einfachen Ansatz abschätzen,

$$\bar{v} \approx \overline{[v_\vartheta]}_0 \frac{\pi R^2 (1 - x_1^2) \bar{\varrho}_1}{\pi R^2 \varrho_m}. \qquad (4.5)$$

Dabei ist $\bar{\varrho}$ die mittlere Dichte in der WKZ und ϱ_m die mittlere Dichte im übrigen Stern. Mit $d_1 = R(1 - x_1)$ erhält man daraus für die

	S-Lösung	K-Lösung
d_1	400—10 000 km	10 000—100 000 km
$\bar{v}$	$10^{-7,5}$—$10^{-5,8}$	$10^{-2,7}$—$10^{-0,55}$ cm/sec
$R/\bar{v}$	$10^{18,3}$—$10^{16,7}$	$10^{13,5}$—$10^{11,4}$ sec

Wenn man annimmt, daß auch im Falle der S-Lösung die an der Sonnenoberfläche beobachtete

[23] R. S. Richardson u. M. Schwarzschild, Astrophysic. J. **111**, 351 [1950].

[24] Su Shu Huang, Astrophysic. J. **112**, 418 [1950].

meridionale Strömung eine Schicht von mindestens 10 000 km Dicke umfaßt, so ist die Zeitskala $R/\bar{v}$ der Strömung im Sonneninnern in allen Fällen kleiner als das Alter der Sonne (10^{17} sec). D. h., eine solche Zirkulation müßte eine gleichmäßige chemische Zusammensetzung der ganzen Sonne bewirken. Andererseits wird in der Sonnenatmosphäre ein bestimmter Gehalt der Elemente Lithium und Beryllium beobachtet, die im tieferen Innern bei Temperaturen $> 4 \cdot 10^6$ Grad sehr rasch würden umgewandelt werden[25], wodurch jeder intensive Massenaustausch, sei es durch Konvektion oder durch Zirkulation, zwischen der Atmosphäre und dem tieferen Innern der Sonne ausgeschlossen erscheint. Man wird daher ebenfalls als gesichert annehmen können, daß die an der Oberfläche beobachtete meridionale Zirkulation sich nicht über das ganze Sonneninnere schließen wird, sondern auf eine äußere Zone beschränkt bleiben muß.

Für das Sonnenfleckenphänomen kann nun folgendes in den wesentlichen Zügen der Bjerknesschen Vorstellung entsprechende Modell wenigstens qualitativ als einigermaßen begründet gelten:

Infolge einer äußeren Abbremsung der Sonne durch das sie umgebende interplanetarische Medium wird sich an die WKZ eine rotationsinstabile Zone anschließen, in der der geforderte Drehimpulstransport durch kleinräumige meridionale Zirkulationen (Wirbelringe) geleistet wird.

Wieviele solcher Wirbelringe in der rotationsinstabilen Zone einer Hemisphäre liegen, ob nur zwei wie bei Bjerknes oder mehrere, wie man nach den Taylorschen Versuchen erwarten sollte, ist zunächst noch eine offene Frage, da dies u. a. von den Dimensionen der einzelnen Wirbel im Verhältnis zu den Ausmaßen der rotationsinstabilen Zone abhängen wird, und man noch nicht in der Lage ist zu entscheiden, ob und in welcher Weise der Durchmesser eines solchen Sonnenfleckenwirbels durch die Dicke der rotationsinstabilen Zone, durch die homogene Schichtdicke (d. i. durch den Druckgradienten und die Temperatur) oder durch den Druck selbst speziell den magnetischen Druck in seinem Innern bestimmt wird. Fest steht aber, daß je zwei aufeinanderfolgende Wirbel entgegengesetzten Umlaufsinn haben.

Da die äußere Abbremsung gemäß dem zuvor gegebenen Bilde einen axialsymmetrischen Charakter hat, die molekulare Viskosität (einschließlich der Strahlungsviskosität) als eine Funktion der Temperatur und der Dichte dagegen eine im wesentlichen radialsymmetrische Verteilung besitzt, wird die von beiden abhängende Dicke der rotationsinstabilen Zone nach den Polen zu abnehmen. Die Rotationsinstabilität beeinflußt die Temperatur- und Dichteschichtung sowie den Energietransport, und da dieser Einfluß in der Äquatorebene demnach stärker ist bzw. tiefer reicht als in höheren heliographischen Breiten, erscheint es verständlich, daß innerhalb des instabilen Bereiches noch eine großräumige Zirkulation besteht, die diesen Unterschied kompensiert, obwohl die hiermit zusammenhängenden Fragen noch nicht genügend geklärt sind. Der Beobachtung nach müßte diese Zirkulation, wie es auch dem Bjerknesschen Bilde entspricht, in der Äquatorebene einwärts gerichtet sein, in der inneren Zone polwärts und an der Oberfläche äquatorwärts fließen und so das dort beobachtete Rotationsgesetz bewirken. Außerdem werden durch diese Zirkulation die einzelnen Wirbelringe mitgeführt. Zu der Zeit und an der Stelle, an der sie dabei der Oberfläche am nächsten kommen (nach der Beobachtung bei etwa 15^0 heliographischer Breite), wird dann die Wahrscheinlichkeit für ein Durchbrechen der Wirbel bis zur Oberfläche und damit die Häufigkeit der Sonnenflecken am größten sein.

Die Periode der Sonnenfleckenhäufigkeit muß nach dieser Vorstellung von der Strömungsgeschwindigkeit sowie von den Durchmessern und von der Zahl der Sonnenfleckenwirbel in der rotationsinstabilen Zone abhängen. Nimmt man mit Bjerknes nur zwei Wirbelringe in jeder Hemisphäre an, so bedeutet dies, daß die Geschwindigkeit der in der rotationsinstabilen Zone aufsteigenden Strömung ebenso groß sein muß wie die beobachtete Geschwindigkeit der absteigenden Strömung in der WKZ. Für den Fall aber, daß das Volumen der inneren Zone ebenso groß ist wie das der äußeren Zone oder größer, muß wegen der nach innen zunehmenden Dichte die Strömungsgeschwindigkeit in der inneren Zone um einige Größenordnungen kleiner sein, und man wird zu der Annahme gezwungen, daß in der rotationsinstabilen Zone mehrere Wirbelringe übereinander liegen, deren Zahl und Durchmesser mit der Geschwindigkeit der aufsteigenden Strömung und der beobachteten mittleren Sonnenfleckenperiode übereinstimmen müssen.

[25] L. Biermann, Ergebn. exakt. Naturwiss. **21**, 1 [1945] S. 21.

Eine exakte quantitative Begründung dieser Vorstellung ist bei den z. Zt. noch vorhandenen Unsicherheiten in der Theorie des inneren Aufbaues der Sonne nicht möglich, außerdem müßten dabei notwendig auch die elektromagnetischen Kräfte mit in Betracht gezogen werden, was eine weitere Ausbildung der Theorie der inneren Magnetfelder der Sonne voraussetzt. So soll abschließend nur noch kurz gezeigt werden, daß die in den Sonnenflecken beobachteten Magnetfelder ausreichen, um die Existenz stationärer Strömungsformen, wie sie die postulierten Wirbelringe darstellen, auch in an sich turbulenten Gebieten zu begründen.

Wie Cowling[26] gezeigt hat, ist die Zeit, in der Magnetfelder der in den Sonnenflecken beobachteten Stärke auf- bzw. abgebaut werden können, von der Größenordnung einiger hundert Jahre. Es bleibt daher nur zu zeigen übrig, daß durch diese Magnetfelder eine ausreichende Persistenz der mit ihnen behafteten Sonnenfleckenwirbel gegenüber der Turbulenz in der rotationsinstabilen Zone und in der WKZ gewährleistet ist. Fordert man daher, daß die magnetische Energiedichte größer sei als die turbulente Energiedichte,

$$\frac{H^2}{8\pi} > \frac{1}{2}\,\varrho\, w^2 \qquad (4.6)$$

und nimmt für die Turbulenzgeschwindigkeit in der rotationsinstabilen Zone entsprechend (3.13) $w \approx 2\,\omega_0 h$ und in der WKZ $w \approx 1$ km/sec an, so erhält man folgende Bedingungen für die

	S-Lösung	K-Lösung
WKZ	$d_1 = 400$ km $\bar{\varrho} = 10^{-6{,}4}$ g/cm³ $H > 200$ Gauß	$d_1 = 10\,000$ km $\bar{\varrho} = 10^{-3{,}0}$ g/cm³ $H > 10\,000$ Gauß
rotationsinstabile Zone	$d_2 = 23\,000$ km $\bar{\varrho} = 10^{-5{,}5}$ g/cm³ $H > 5$ Gauß	$d_2 = 21\,000$ km $\bar{\varrho} = 10^{-2{,}6}$ g/cm³ $H > 100$ Gauß

Ein Vergleich der sich für die WKZ ergebenden Mindestwerte der magnetischen Feldstärke mit den beobachteten Werten (300—3000 Gauß) zeigt, daß mit ziemlicher Sicherheit die der K-Lösung entsprechende materielle Dichte in den äußeren Teilen der Sonne um etwa zwei Zehnerpotenzen zu hoch sein dürfte, und daß vielleicht allgemein die Turbulenzgeschwindigkeit mit 1 km/sec etwas zu hoch angenommen wurde. Da außerdem in der rotationsinstabilen Zone schon verhältnismäßig geringe Feldstärken genügen, um die Erhaltung stationärer mit Magnetfeldern behafteter Zirkulationen auch in einer an sich turbulenten Zone zu gewährleisten, erscheinen die Schwierigkeiten, die sich am Ende des vorigen Abschnittes ergaben, wesentlich gemildert.

5. Das Rotationsgesetz im tieferen Innern

Der Gesamtdrehimpuls der Sonne

Nach allem, was man somit weiß, ist im tieferen Innern der Sonne — etwa innerhalb $r = 0{,}80\,R$ — sowohl die Viskosität wie die Geschwindigkeit der meridionalen Zirkulation als auch der Einfluß des Strahlungsstromes und der einer äußeren Abbremsung zu klein, um innerhalb des Entwicklungsalters der Sonne eine definierte Verteilung der Winkelgeschwindigkeit bewirkt zu haben. Diese wird sich daher im einzelnen nicht angeben lassen, und man wird versuchen müssen, das Rotationsgesetz des Sonneninneren wenigstens einzugrenzen.

Die äußeren Teile der Sonne sind im Laufe der Zeit mit Sicherheit abgebremst worden, wenn nicht durch das interplanetarische Medium, dann wenigstens durch die Bremswirkung des Strahlungsstromes. Da sich kosmogonisch keine Gründe dafür angeben lassen, daß die Winkelgeschwindigkeit weiter nach innen hin abnimmt, wäre eine untere Grenze für das Rotationsgesetz dadurch gegeben, daß man annimmt, das Sonneninnere rotiere annähernd starr mit der Winkelgeschwindigkeit, die sich für die innere Grenze des der Abbremsung unterliegenden Bereiches ergibt.

Eine obere Grenze für das Rotationsgesetz, d. h. für die Zunahme der Winkelgeschwindigkeit im tieferen Innern ist dadurch gegeben, daß eine dementsprechend stärkere Abplattung der inneren Teile der Sonne sich in der Gestalt der Oberfläche als einer Äquipotentialfläche und in der Planetenbewegung bemerkbar machen müßte. Nun zeigt die Sonnenoberfläche innerhalb einer Meßgenauig-

[26] T. G. Cowling, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **106**, 218 [1946].

keit von 0″1 bis 0″01 keine beobachtbare Abplattung[27,28]. Das bedeutet

$$\frac{\Delta R}{R} = \left[\frac{a-c}{a}\right]_0 < 10^{-4}. \qquad (5.1)$$

Andererseits ergibt sich aus der beobachteten Perihelverschiebung der Merkurbahn nach Abzug des relativistischen Effektes für das Verhältnis der Hauptträgheitsmomente der Sonne ein Wert, der ebenfalls praktisch durch die Grenze der Meßgenauigkeit bestimmt ist, nämlich[29])

$$\frac{A-C}{A} < 0{,}5 \cdot 10^{-4}. \qquad (5.2)$$

Für ein homogenes Rotationsellipsoid gilt bei hinreichend kleinem Unterschied in den Achsen

$$\frac{A-C}{A} = \frac{1}{2}\,\frac{a^2-c^2}{a^2} \approx \frac{a-c}{a}. \qquad (5.3)$$

Die beiden Kriterien entsprechen demnach einem gleichen Grad von Meßgenauigkeit.

Um ein allgemeines Bild von der dadurch gegebenen Beschränkung der Winkelgeschwindigkeit im Innern der Sonne zu erhalten, seien folgende vereinfachende Annahmen gestattet:

Betrachtet man erstens den Unterschied in den Hauptträgheitsmomenten als nur von einem schneller rotierenden und daher stärker abgeplatteten Kern mit der Masse M_K, dem Radius r_K, und der Exentrizität

$$e_K^2 = \left[\frac{a^2-c^2}{a^2}\right]_K$$

herrührend, so ist die letztere nach (5.2) und (5.3)

$$e_K^2 < 10^{-4}\,\frac{A}{A_K}. \qquad (5.4)$$

Nimmt man weiter an, daß sowohl der Kern wie die ihn umgebende Hülle von zwar verschiedener, aber in sich homogener Dichte seien, so gibt

$$A_K = \frac{2}{5}\,M_K\,a_K^2$$

und

$$A = A_K + \frac{2}{5}\left(\frac{M-M_K}{R^3-r_K^3}\right)(R^3 a^2 - r_K^3\, a_K^2)$$

in (5.4) eingesetzt mit $a \approx R$ und $a_K \approx r_K$

$$e_K^2 < 10^{-4}\left\{1 + \left(\frac{M}{M_K} - 1\right)\frac{(R/r_K)^2 - (r_K/R)^3}{1-(r_K/R)^3}\right\}. \qquad (5.5)$$

Der konvektive Kern der Sonne hat nach Kellers Rechnung eine Masse von 0,08 M und einen Radius von 0,075 R, damit gilt für ihn

$$e_K^2 < 0{,}20\,. \qquad (5.6)$$

Nimmt man drittens an, daß dieser Kern starr rotiere, so ist die Exzentrizität mit der Winkelgeschwindigkeit durch die für die Mac Laurinschen Sphäroide geltende Beziehung

$$\frac{\omega^2}{2\pi G\varrho} = \frac{3-2e^2}{e^3}\sqrt{1-e^2}\,\arcsin e - 3\left(\frac{1}{e^2}-1\right) \qquad (5.7)$$

verknüpft, und man erhält

$$\left[\frac{\omega^2}{2\pi G\bar{\varrho}}\right]_K < 0{,}055 \qquad (5.8)$$

bzw.

$$\omega_K/\omega_0 < 630\,,\ \text{d. h.}\ \overline{\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}} > -2{,}5\,. \qquad (5.9)$$

Von den gemachten Annahmen ist die erste die gewaltsamste. Bei einer natürlicherweise anzunehmenden kontinuierlichen Zunahme der Winkelgeschwindigkeit würde aber deren Einschränkung noch erheblich stärker sein müssen. Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man als obere Grenze für die Zunahme der Winkelgeschwindigkeit nach innen

$$\overline{\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln r}} > -2{,}0 \qquad (5.10)$$

annimmt.

Tatsächlich sind auch der Zustand annähernd starrer Rotation und der Zustand eines ausgeglichenen Rotationsmomentes die beiden Grenzfälle, die sich kosmogonisch begründen lassen, wenn in einem früheren Entwicklungsstadium der Sonne entweder die Viskosität oder die meridionalen Strömungen wesentlich stärker waren als heute und damit die im Innern noch vorhandene „Urverteilung" der Winkelgeschwindigkeit bestimmt haben.

An der Oberfläche ist

$$\left[\frac{\omega^2}{2\pi G\bar{\varrho}}\right]_0 = 10^{-4{,}84}. \qquad (5.11)$$

Und da die innerhalb $r = 0{,}80\ R$ gelegenen Teile noch praktisch die ganze Masse umfassen, muß für sie nach (5.5) gelten

[27] M. Waldmeier, Ergebnisse und Probleme der Sonnenforschung, Akadem. Verlagsgesellschaft Leipzig 1941, S. 55 ff.

[28] B. Meyermann, Astronom. Nachr. **269**, 114 [1939]; **279**, 45 [1950].

[29] Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Siedentopf, Tübingen, vgl. auch Clemens[29a].

[29a] G. M. Clemens, Rev. mod. Physic. **19**, 361 [1947].

$$\frac{\omega^2}{2\pi G \bar{\varrho}} < \frac{2}{3} \cdot 10^{-4}, \text{ d. h. } \omega/\omega_0 < 3{,}0 . \qquad (5.12)$$

Dies gilt für ein homogenes Rotationsellipsoid. Bei Berücksichtigung der Dichtekonzentration der Sonne erhöht sich der Maximalwert für ω auf etwa das 10-fache [29a], so daß die sich für die S-Lösung ergebende Zunahme der Winkelgeschwindigkeit auf $\omega \approx 20\,\omega_0$ (Abb. 7) ebenfalls einen vernünftigen Grenzwert darstellt, der kaum wesentlich überschritten werden dürfte.

Damit besteht nun die Möglichkeit, auch die Grenzen anzugeben, in denen etwa der Gesamtdrehimpuls der Sonne liegen wird. Unter Annahme eines Potenzgesetzes für ω und ϱ

$$\omega = \omega_0 \left(\frac{r}{R}\right)^k, \quad \varrho = \varrho_c \left(\frac{R-r}{R}\right)^m \qquad (5.13)$$

erhält man für den Gesamtdrehimpuls

$$D = \int \omega\, r^2 \sin^2\vartheta \, \mathrm{d}M$$
$$= \frac{8\pi}{3} R^5 \omega_0 \varrho_c \int_0^1 (1-x)^m x^{4+k} \, \mathrm{d}x \qquad (5.14)$$

mit $x = r/R$, und nach der Integration die Summe

$$D = 2\,\omega_0 M R^2 \left(\frac{\varrho_c}{\varrho_m}\right) \qquad (5.15)$$
$$\cdot \left\{ \frac{1}{5+k} + \sum_{\nu=1}^{m} (-1)^\nu \frac{m\,(m-1)\,\ldots\,(m-\nu+1)}{\nu!\,(5+k+\nu)} \right\}.$$

Für das O-Modell ist $\varrho_c/\varrho_m = 229{,}9$ und die Dichteverteilung läßt sich innerhalb eines Radius $r = 0{,}6\,R$, der 99,6% der Masse umfaßt, mit guter Näherung durch $m = 10$ darstellen (s. Abb. 9). Indem man als Grenzen für das Rotationsgesetz gemäß dem oben Gesagten $k = 0$ und $k = -2$ sowie $k = 0$, $\omega \approx 20\,\omega_0$ in (5.15) einsetzt, erhält man folgende Werte für den Gesamtdrehimpuls in $\mathrm{cm^2\ g\ sec^{-1}}$

ω/ω_0	$k = 0$	$k = -2$
1	$10^{47{,}9}$	$10^{49{,}2}$
20	$10^{49{,}2}$	—

Für die beiden Grenzfälle ergibt sich der gleiche Wert, den man außerdem auch bei Annahme homogener Dichte und starrer Rotation mit der an der Oberfläche beobachteten Winkelgeschwindigkeit erhalten würde, $D = 2/5\,\omega_0 M R^2 = 10^{49{,}05}$ $\mathrm{cm^2\ g\ sec^{-1}}$. Die Dichtekonzentration der Sonne macht auch in diesem Falle etwa eine Zehnerpotenz aus. Diese numerische Übereinstimmung muß als ein Zufall angesehen werden schon wegen der Unsicherheit der Unterlagen und des ganzen Rechenverfahrens. Man kann sich aber überlegen, daß eine genaue Rechnung für die beiden kosmogonisch möglichen Grenzfälle einer annähernd starren Rotation und eines weitgehend ausgeglichenen Rotationsmomentes denselben Wert ergeben sollte, weil es dem Stern bei zu vernachlässigenden äußeren Kräften möglich sein müßte, seinen Rotationszustand innerhalb dieser beiden Grenzen zu variieren, ohne daß sich sein Gesamtdrehimpuls dabei ändert.

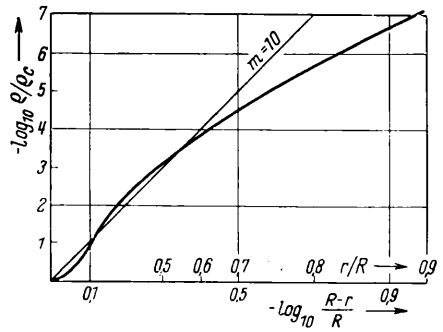


Abb. 9. Die Dichteverteilung für das O-Modell.

Der Verfasser ist der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Dank verpflichtet, ebenso Herrn Prof. L. Biermann für die Anregung und ständige Förderung dieser Untersuchung. Herrn Prof. M. Schwarzschild danke ich für wertvolle Hinweise, den Herren Lüst, Schlüter und Tillmann für viele Diskussionen.

Turbulenz und Temperatur der Sonnenchromosphäre

Von A. UNSÖLD

Aus dem Institut für theoretische Physik und der Sternwarte der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. **7 a**, 121–126 [1952]; eingegangen am 14. September 1951)

Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es wird gezeigt, daß in der Sonnenatmosphäre turbulente Strömungen bestehen, deren Geschwindigkeit von ~ 2 km/sec in der umkehrenden Schicht auf ~ 15 km/sec in der mittleren und höheren Chromosphäre zunimmt. Die Temperatur (verstanden als Anregungstemperatur kleiner Termdifferenzen, kinetische und Elektronentemperatur) der Chromosphäre ergibt sich zu ~ 3800° K. Redmans Messungen von Profilen chromosphärischer Linien, aus denen er auf eine Temperatur von ~ 30 000° geschlossen hatte, können auch anders interpretiert werden. — Soweit die Mach-Zahl der solaren Turbulenz die Eins überschreitet, handelt es sich nicht mehr um ein rein hydrodynamisches Phänomen; es setzt vielmehr die Bildung fadenartiger Protuberanzen ein, die offenbar geringere Energiedissipation aufweisen. Dieses plasmaphysikalische Phänomen dürfte allgemeinere astrophysikalische Bedeutung haben.

Bei dem Versuch, die Milnesche Theorie der Calciumchromosphäre durch spektroskopische Beobachtungen zu prüfen, entdeckte Unsöld[1] im Jahre 1929 an Mt. Wilson, daß die Sonnenchromosphäre in Höhen von einigen Tausend Kilometer über dem Sonnenrand sich in einer Art *turbulenter Bewegung* mit Geschwindigkeiten von ~ 15 km/sec befindet. Kurz darauf bemerkte McCrea[2], daß der dynamische Druck dieser „Turbulenz" eine wesentliche Verkleinerung des Dichtegradienten der Sonnenchromosphäre gegenüber einer isothermen Atmosphäre von ca. 5000° bewirken müsse und erklärte so die unerwartet große Ausdehnung der Chromosphäre. 1933 konnten Struve und Elvey[3] zeigen, daß die *Wachstumskurven* vieler Sterne (insbesondere Riesensterne) recht erhebliche Turbulenzgeschwindigkeiten erkennen lassen.

1942 glaubte nun Redman[4] aus seinen Messungen von *Linienbreiten im Flashspektrum* schließen zu müssen, daß man diese statt auf turbulente Bewegungen — welche für alle Atome *dieselben* Geschwindigkeiten haben — besser auf eine *hohe (kinetische) Temperatur* der Chromosphäre von ~ 30 000° K zurückführen müsse. Auch neuere Arbeiten von Thomas[5] und Bell[6] ziehen es vor, von derartig hohen Chromosphärentemperaturen zu sprechen. Wie man es bei dieser Hypothese verstehen soll, daß die Fraunhofer-Linien auf der Sonnenscheibe Zentralintensitäten von nur wenigen Prozent haben, wird in den genannten Arbeiten nicht erörtert.

Es erscheint daher zweckmäßig, den ganzen Problemkreis von Temperatur und Turbulenz der Sonnenatmosphäre erneut zu diskutieren. Einige neue Einsichten über die wirkliche Temperatur der Chromosphäre und ihren Übergang in die Korona ergeben sich dabei ganz von selbst.

1. Die Temperatur der Chromosphäre

Über die Temperatur der Chromosphäre — genauer gesagt die Anregungstemperatur für kleine Termdifferenzen, welche mit der Elektronentemperatur praktisch zusammenfallen dürfte — kann man Auskunft erhalten aus den *Restintensitäten* starker Fraunhofer-Linien, welche durch *wahre Absorption* entstehen.

Messungen von ten Bruggencate, Gollnow, Günther und Strohmeier[7] und de Jager[8] zeigen nun, daß die Restintensitäten von $H\alpha \ldots H\delta$ in absolutem Maß (d. h. *nicht* auf das benachbarte Kontinuum als Einheit bezogen) von der Sonnenmitte zum Sonnenrand *abnehmen*. Daraus folgt, daß in der unteren Chromosphäre die

[1] A. Unsöld, Astrophysic. J. **69**, 209 [1929].
[2] W. H. McCrea, Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. **89**, 718 [1929].
[3] O. Struve u. C. T. Elvey, Astrophysic. J. **79**, 409 [1934].
[4] R. O. Redman, Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. **102**, 140 [1942].
[5] R. N. Thomas, Astrophysic. J. **108**, 130, 142 [1948]; **109**, 480 [1949]; **111**, 165 [1950]; **112**, 337 [1950].
[6] B. Bell, Spec. Rep. No. 35, Harvard Univ. 1951.
[7] P. ten Bruggencate, H. Gollnow, S. Günther u. W. Strohmeier, Z. Astrophysik **26**, 51 [1949].
[8] C. de Jager, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. Amsterdam **51**, 1159 [1948].

Temperatur[9] nach außen hin noch erheblich abnimmt. Rechnungen von Frl. Dr. Vitense, welche an anderer Stelle publiziert werden sollen, lassen an Hand der angeführten Messungen den Temperaturabfall von 5400° bis 3900° K verfolgen. Die Restintensitäten starker Fe-Linien, die Houtgast[10] gemessen hat, führen auf einen Grenzwert von ~ 3800° K.

Diese Aussage wird bestätigt durch eine Messung der Absolutintensität der *Hα-Emissionslinie* in der mittleren Chromosphäre, die Verf.[11] schon 1929 am 150′-Turmteleskop von Mt. Wilson gemacht hat.

Diese Linie zeigt zunächst eine (ganze) Halbwertsbreite von 2 Å. Rechnet man mit $T = 3800°$ und $\xi = 15$ km/sec Turbulenz (s. u.), so ist die Dopplerbreite $\Delta\lambda_D = 0{,}37$ Å; die ganze Linienbreite entspricht also $5{,}4\,\Delta\lambda_D$. Dies paßt ausgezeichnet zu der Lage der Linie auf dem flachen Teil der Wachstumskurve, die daraus folgt, daß nach Keenan[12] die Maximal-Intensität in der Linie von 0 bis 3000 km Höhe fast konstant ist, während ihre Breite dabei nur wenig abnimmt. Die Maximalintensität der Emission entspricht 0,1-mal der Intensität in der Mitte der Sonnenscheibe im Kontinuum desselben Spektralgebietes. Diesem andererseits entspricht nach Chalonge, Divan und Kourganoff[13] eine Strahlungstemperatur von 6160° K. Nach dem Wienschen Gesetz erhält man für die Chromosphäre sofort 3800° K. Die Unsicherheit der Messung entspricht etwa ± 200°. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die Temperatur der Sonnenatmosphäre in der unteren Chromosphäre auf ein Minimum von ~ 3800° K absinkt.

Daß die 3800° erheblich *unter* der viel diskutierten Grenztemperatur der grauen Atmosphäre von 4860° K liegen, rührt nach Rechnungen von Chandrasekhar[14], Labs[15] u. a. her von der Mitwirkung der vielen Fraunhofer-Linien am Strahlungsaustausch.

Die Anregungstemperaturen für große Termdifferenzen in den Spektren von H, He I, He II passen *nicht* zu der gefundenen niedrigen Temperatur. Man wird versuchen, sie mit der *Rückstrahlung der Korona* in Verbindung zu bringen. Wie Wurm[16] gezeigt hat, können sie jedenfalls *nicht* auf Stoßanregung beruhen.

Ob die niedrigen *Anregungstemperaturen*, welche zahlreiche Autoren (vgl. z. B. die Zusammenstellung bei Bell) aus den Fe-, Ti-, . . . Linien kleiner Anregungsspannung abgeleitet haben, mit der hier gefundenen niedrigen Chromosphärentemperatur erklärt werden können, hängt davon ab, *wie rasch* der Temperaturabfall von der aus der Mitte-Rand-Verdunkelung extrapolierten „Grenztemperatur" von 4900° K (nach Chalonge-Kourganoff, Barbier u. a.) auf unsere 3800° K erfolgt. Die Rechnungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Auf jeden Fall wird man auch mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß die genannten Anregungstemperaturen durch den Einfluß der Zunahme der Turbulenz nach oben auf die Gestalt der Wachstumskurve nur vorgetäuscht werden (vgl. Unsöld und Struve[17]).

2. Dichtegradient und Turbulenz der unteren Chromosphäre

Bei der totalen Sonnenfinsternis vom 9. Juli 1945 haben Lindblad und Kristenson[18] aus kinematographischen Aufnahmen mit einer Objektivprismenkamera den Helligkeitsabfall am äußersten Sonnenrand gemessen. Er verläuft in dem ganzen gemessenen Bereich $\sim e^{-h/h_0}$, wobei

$$\left.\begin{array}{l}\text{Lindblad bei 4800 Å } h_0 = 0''{,}191 = 138\,\text{km}\\ \text{und}\\ \text{Kristenson bei 4100 Å } h_0 = 0''{,}223 = 162\,\text{km}\end{array}\right\} \quad (1)$$

finden. Da ein Grund für ein unterschiedliches Verhalten der beiden Wellenlängen nicht zu ersehen ist, rechnen wir weiterhin mit dem Mittelwert $h_0 = 150 \pm 12$ km. Stellt man die Druckabhängigkeit des kontinuierlichen (Massen-)Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ in der Form

$$\varkappa \sim P^n \quad (2)$$

[9] Die Intensität $I_\nu(0, \cos\vartheta)$ ist bekanntlich näherungsweise gleich der Kirchhoff-Planck-Funktion $B_\nu(T)$ in der optischen Tiefe $\tau_\nu = \cos\vartheta$.

[10] J. Houtgast, Diss. Utrecht 1942.

[11] A. Unsöld, Z. Physik **59**, 353 [1929]. u. zw. Fig. 15.

[12] P. C. Keenan, Astrophysic. J. **75**, 277 [1932]; **76**, 298 [1932].

[13] D. Chalonge, L. Divan u. V. Kourganoff, Ann. d'Astrophysique **13**, 347 [1950].

[14] S. Chandrasekhar, Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. **96**, 21 [1935].

[15] D. Labs, Z. Astrophysic. **29**, 199 [1951].

[16] K. Wurm, Himmelswelt **55**, 77 [1948]; Z. Astrophysik **25**, 109 [1948].

[17] A. Unsöld u. O. Struve, Astrophysic. J. **110**, 455 [1949].

[18] H. Kristenson, Stockholm Obs. Ann. **17**, 1 [1951].

dar, so ist die *Äquivalenthöhe der Atmosphäre* (innerhalb deren die Dichte je auf ein e-tel abnimmt)[19]

$$H = h_0 (n + 1). \qquad (3)$$

Nach den Berechnungen von Vitense[20] ist in dem für diese Schichten in Frage kommenden Temperatur- und Druckbereich im Mittel $n = 0{,}66$; es wird also

$$H = 250\,\text{km}. \qquad (4)$$

Für eine Atmosphäre mit der Schwerebeschleunigung $g = 2{,}74 \cdot 10^4\,\text{cm sec}^{-2}$; der Temperatur T, dem mittleren Molekulargewicht[21] $\mu = 1{,}50$ und der Turbulenzgeschwindigkeit[22] ξ_0 gilt

$$H = \frac{1}{g}\left\{\frac{RT}{\mu} + \frac{\xi_0^2}{2}\right\}, \qquad (5)$$

wobei R noch die Gaskonstante bedeutet. Mit $T = 4000^0$ K wäre für eine turbulenzfreie Atmosphäre nur $H = 81$ km. Um (4) zu erklären, müssen wir

$$\xi_0 = 9{,}6\,\text{km/sec} \qquad (6)$$

annehmen oder $T = 12\,300^0$ K setzen.

Redman[4] hat nun bei der totalen Finsternis vom 1. Oktober 1940 die Breiten einiger Emissionslinien in der Chromosphäre gemessen. Er findet[23] für

Wasserstoff	$\xi_0 = 24$ km/sec
Helium	14 ,,
Lanthan	2,8 ,,
Versch. andere schwere Elemente	3,1 ,,

und schließt daraus auf eine *Gleichverteilung* der Geschwindigkeiten entsprechend einer Temperatur von $\sim 30\,000^0$. Schon Biermann[24] hat zunächst darauf hingewiesen, daß die Messungen der Wasserstoff- und Heliumlinien sich auf wesentlich höhere Schichten beziehen, als die der Metalle und daß man also die Beobachtungen ebensogut durch eine Zunahme der Turbulenzgeschwindigkeit mit der Höhe deuten könne.

Stellt man sich auf diesen — physikalisch viel einleuchtenderen — Standpunkt, so bleibt zunächst die Frage, wie Redmans kleines $\xi_0 \approx$ 3 km/sec für die Metalle mit der von Lindblad und Kristenson gemessenen Äquivalenthöhe H bzw. mit $\xi_0 = 9{,}6$ km/sec (Gl. 6) zu vereinbaren sei.

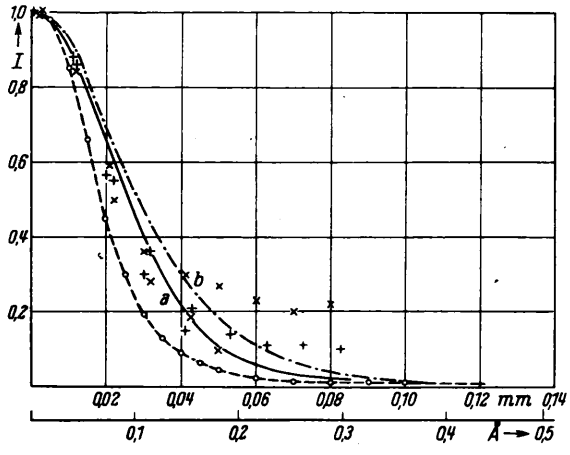


Abb. 1. Kontur der Linie La II λ 4333 in der Chromosphäre.
× × } Messung auf zwei verschiedenen
+ + } Platten
o o o Apparatefunktion
} nach Redman[4]
– – – Darstellung der Apparatefunktion durch ein Voigtprofil mit $\beta_1 = 0{,}00598$ und $\beta_2 = 0{,}0185$ mm.
Hiermit berechnete Linienkonturen:
a) ——— mit Turbulenz von $\xi_0 = 5$ km/sec
b) —.—.— Mittelwert von Kurven mit $\xi_0 = 3$ und 9 km/sec.

In Abb. 1 haben wir zu der von Redman gemessenen Intensitätsverteilung der Linie La II λ 4333 und seiner Apparatefunktion nach der Methode von van de Hulst und Reesink[25] die Konturen berechnet *, welche man a) für $\xi_0 =$ 5 km/sec und b) durch Überlagerung zweier Konturen mit $\xi_0 = 3$ km und $\xi_0 = 9$ km (bei gleicher Maximalintensität) zu erwarten hat. Letzteres würde der Vorstellung entsprechen, daß ein Teil der Belichtung von tieferen Schichten mit kleiner Turbulenz, ein anderer von höheren Schichten mit großer Turbulenz herrührt. Beide Kurven dürfen mit den Messungen noch durchaus verträglich sein. *Alle Beobachtungen der unteren Chromosphäre lassen sich also mit der Vorstellung deuten, daß diese*

[19] Bezüglich dieser elementaren Rechnung sei auf die „Physik der Sternatmosphären", Abschn. 96 (Springer, Berlin 1938), verwiesen.
[20] E. Vitense, Z. Astrophysik **28**, 81 [1951].
[21] Nichtionisierte kosmische Materie nach Rosa, Z. Astrophysik **25**, 1 [1948].
[22] Die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeitskomponente ξ in der Sehrichtung sei $\sim e^{-(\xi/\xi_0)^2}$.
[23] Redmans $\bar{v}$ sind zur Umrechnung in unsere ξ_0 mit $\sqrt{\pi}$ zu multiplizieren.
[24] L. Biermann, Himmelswelt **55**, 121 [1948].
[25] H. C. v. d. Hulst u. J. J. M. Reesinck, Astrophysic. J. **106**, 121 [1947].
* Für die Durchführung der Rechnungen und Zeichnungen möchte ich Herrn Dipl.-Phys. K. H. Böhm herzlich danken.

eine relativ niedrige Temperatur und (nach tieferen Schichten zu abnehmende) *Turbulenz mit* $\xi_0 = 9{,}6$ *km/sec hat.*

3. Dichtegradient und Turbulenz der mittleren Chromosphäre

Für die mittlere Chromosphäre führen die Finsternisbeobachtungen von Cillié und Menzel[26] sowie Lane[27] u. a. auf Äquivalenthöhen von 600 bis 800 km. Die von Wildt[28] angegebene Äquivalenthöhe von 1000 km erscheint uns entschieden zu groß. Es ist offenbar kaum möglich, bei der Methode der chromosphärischen „Sicheln" dem Profil des Mondrandes genügend Rechnung zu tragen. Auf die Sonne projiziert entspricht ein Mondberg von 1″ schon 725 km; Höhenunterschiede von 1—2″ sind aber am Mondrand ziemlich häufig.

Mit $T = 4000^0$ K entspricht $H = 700$ km ein $\xi_0 = 18{,}4$ km/sec, was noch gut zu den vom Verf. in der mittleren Chromosphäre für Ca II und He gemessenen $\xi_0 = 15$ km/sec paßt. Redmans Wert für He stimmt damit überein. Sein größerer Wert für Wasserstoff (H β .. H δ) dürfte — nach Beobachtungen von Keenan[12] an Hβ zu schließen — auf Selbstabsorption zurückzuführen sein.

4. Die Turbulenz der umkehrenden Schicht

Wie setzt sich nun die Abnahme der Turbulenz nach der Tiefe zu von der Chromosphäre in die umkehrende Schicht fort? Aus Wachstumskurven wie aus direkten Messungen schließen hier Richardson und Schwarzschild[29] auf ein $\xi_0 \approx 2$ km/sec.

Die Beobachtungen von Buisson und Fabry[30] sowie Allen[30a] über die zunehmende Breite schwacher Fraunhofer-Linien am Sonnenrand wird man nun kaum mehr anders deuten können, als durch Zunahme der Turbulenz von $\xi_0 \approx 2$ km/sec in einer optischen Tiefe $\tau = 1$ auf $\xi_0 \approx 3$ km/sec in $\tau = 0{,}2$. Dazu passen auch neuere Untersuchungen an Wachstumskurven von Wright[30b], Struve und Unsöld[17], Bell[6] u. a., sofern man nicht mit stark überhöhten kinetischen Temperaturen, sondern mit Turbulenz rechnet. Daß die Berücksichtigung der Zunahme der Turbulenz mit der Höhe in der Theorie der Wachstumskurven möglicherweise eine Erklärung für die von verschiedenen Autoren gefundenen unwahrscheinlich niedrigen Anregungstemperaturen gibt, sei nur am Rande nochmals vermerkt.

5. Zur Dynamik der solaren Turbulenz in den unteren Schichten

Wie schon Richardson und Schwarzschild[29] bemerkt haben, werden in der Sonnenatmosphäre die Durchmesser der größten Turbulenzelemente etwa von der Größenordnung der Äquivalenthöhe H sein, die von der umkehrenden Schicht zur unteren Chromosphäre von ~ 90 km auf ~ 250 km zunimmt. Man kann nun die Turbulenz als ein Durcheinander von Wirbeln oder — im Sinne einer Fourier-Analyse — von Schallwellen betrachten.

Im Lautsprecher eines Radio-Teleskops können wir diesen „Lärm" — übertragen auf dem Umweg über Plasmaschwingungen — direkt hören und voraussichtlich werden einmal auf diesem Weg die eingehendsten Kenntnisse über die solare Turbulenz zu erhalten sein. Vorerst fehlt uns noch die quantitative Beherrschung einiger Zwischenglieder dieser „Radio-Übertragung".

Wir wenden uns daher zunächst einigen theoretischen Abschätzungen zur Turbulenz der Sonnenatmosphäre zu.

Ist die Geschwindigkeitsamplitude einer Schallwelle v, die Dichte des Mediums ϱ und c die Schallgeschwindigkeit, so ist der *Energiestrom* gleich $\varrho \overline{v^2} c$. Könnten also Schallwellen in der Sonnenatmosphäre sich *ohne* Energie-Dissipation fortpflanzen, so müßte die Turbulenzgeschwindigkeit $\xi_0 \sim 1/\sqrt{\varrho}$ nach außen hin zunehmen. Tatsächlich nimmt der Druck * von $\tau = 1$ (Photosphäre) bis $\tau \sim 0{,}005$ (untere Chromosphäre) auf etwa 1/15 ab, so daß ξ_0 um einen Faktor 4 zunehmen sollte. Dies paßt ganz gut zu dem Anstieg von ~ 2 km/sec

[26] G. G. Cillié u. D. H. Menzel, Harvard College Obs. Circ. **410** [1935].
[27] H. H. Lane, Ann. Harvard Obs. **105**, 69 [1937].
[28] R. Wildt, Astrophysic J. **105**, 36 [1947].
[29] R. S. Richardson u. M. Schwarzschild, Astrophysic. J. **111**, 351 [1950].
[30] H. Buisson u. Ch. Fabry, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **148**, 1741 [1909].
[30a] C. W. Allen, Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. **109**, 343 [1949].
[30b] Z. B. K. O. Wright, Publ. Dominion astrophysic. Obs. Victoria **8**, No. 1 [1948].
* Die kleinen Temperaturunterschiede können bei unserer Abschätzung außer Betracht bleiben.

in der umkehrenden Schicht auf ~ 10 km/sec in der unteren Chromosphäre. Dann geht der Anstieg der ξ_0 nicht mehr $\sim 1/\sqrt{\varrho}$ weiter: Einmal ist die freie Weglänge der Turbulenzelemente nur von der Größenordnung der Äquivalenthöhe H, so daß auf 2 bis 3 Äquivalenthöhen schon eine merkliche Energiedissipation durch turbulente Reibung erfolgen wird. Außerdem werden in den höheren Schichten — wie man leicht abschätzt — die Strahlungsverluste immer wesentlicher.

Trotzdem benützen wir die adiabatische Näherung noch zu einer zweiten rohen Abschätzung: Zwischen der Geschwindigkeitsamplitude $\triangle v$, der Druckamplitude $\triangle p$ und der Temperaturamplitude $\triangle T$ einer Schallwelle bestehen bekanntlich die Beziehungen

$$\frac{\triangle v}{c} = \frac{1}{\varkappa}\frac{\triangle p}{p} = \frac{1}{\varkappa - 1}\frac{\triangle T}{T}, \qquad (7)$$

wobei $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v, für einatomige, nichtionisierte Gase 5/3 ist. Die Schallgeschwindigkeit c in der Sonnenchromosphäre ist $c = \sqrt{\varkappa RT/\mu} \approx 7$ km/sec. Nach Thiessen[31] sind die Temperaturdifferenzen der kleinsten beobachtbaren Granulationselemente (~ 1000 km Durchmesser) gegen ihren Untergrund mindestens 300^0 d. h. $\triangle T \sim 150^0$. Die entsprechende Geschwindigkeitsamplitude dürfte nach Richardson und Schwarzschild[29] $\triangle v \approx 0{,}5$ km/sec sein. Er wäre also $\triangle v/c \approx 0{,}07$ und $\frac{1}{\varkappa - 1}\frac{\triangle T}{T} \approx 0{,}045$, so daß Gl. (7) noch etwa in dem Maß erfüllt ist, wie man es nach einer Abschätzung des Strahlungsaustausches erwarten kann. Der Hauptteil des konvektiven Energietransports dürfte — im Sinne von Schwarzschild und Richardson — durch Turbulenzelemente von 100 — 200 km Durchmesser mit etwa $v = 2{,}5$ km/sec besorgt werden. Er ist größenordnungsmäßig

$$c_p \varrho v \triangle T = \frac{5}{2} p v \frac{\triangle T}{T}.$$

Setzen wir $p = 10^5$ dyn/cm^2; $v = 2{,}5$ km/sec und $\triangle T/T = 1/10$, so ergeben sich für die Photosphäre $6 \cdot 10^9$ erg/cm^2 sec, also gerade 1/10 des gesamten Energiestroms der Sonne. Dies paßt größenordnungsmäßig zu einer Abschätzung, die man durch Vergleich des adiabatischen Temperaturgradienten mit dem Strahlungsgleichgewichts-Temperaturgradienten erhält.

6. Dynamik der Turbulenz in den höheren Schichten

Oberhalb einiger hundert Kilometer über dem Sonnenrand überschreitet die Turbulenzgeschwindigkeit die Schallgeschwindigkeit, die *Mach-Zahl* überschreitet die Eins und man erhält *Stoßwellen*. Diese sind s. Zt. von Biermann und anschließend von Schirmer[32] studiert worden. Schwarzschild[33], Schatzman[34] u. a. haben versucht, mit ihrer Hilfe den Temperaturanstieg in der Korona zu verstehen.

Wenn man bedenkt, welch ungeheuere Maschinenaggregate erforderlich sind, um im Überschall-Windkanal eine Strömung mit Mach-Zahl 2 bis 4 nur über einige Quadratzentimeter zu erhalten, so erscheint es höchst verwunderlich, daß in der mittleren Chromosphäre dauernde turbulente Strömungen mit Mach-Zahl ~ 2 herrschen. Die genauere Beobachtung zeigt dann auch, daß die Struktur und der Bewegungszustand der mittleren und höheren Chromosphäre keineswegs einer gewöhnlichen hydrodynamischen Turbulenz entsprechen. Man beobachtet vielmehr eine Unmenge kleiner *Protuberanzen*, die wie Flämmchen oder wie die Grashalme einer Wiese aus den tieferen Schichten emporschießen. Dieses Phänomen war schon den alten Sonnenbeobachtern Secchi, Young ... wohl bekannt. Neuerdings hat es Roberts[35] unter der Bezeichnung „spicules" am Koronographen genauer untersucht und beschrieben. Ihre durchschnittliche Höhe ist ~ 7000 km, ihre Lebensdauer 4—5 min, die Geschwindigkeiten ~ 30 km/sec. Offenbar geben derartige Gebilde die s. Zt. vom Verf. gefundene Turbulenzgeschwindigkeit $\xi_0 \approx 15$ km/sec. Andererseits wäre es wohl abwegig, diese Gebilde — die mit den Protuberanzen engstens verwandt sind — mit Hilfe einer Theorie der Stoßwellen beschreiben zu wollen. Wir müssen daher insbesondere die Ansätze von Thomas[5] für grundsätzlich verfehlt halten. Daß solche Gebilde die nötige Energie zur Aufrechterhaltung der Koronatemperatur von $\sim 10^6$ Grad in die

[31] G. Thiessen, Naturwiss. **37**, 427 [1950].
[32] L. Biermann, Z. Astrophysik **25**, 161 [1947]; H. Schirmer, Z. Astrophysik **27**, 132 [1950].
[33] M. Schwarzschild, Astrophysic. J. **107**, 1 [1948].
[34] E. Schatzman, Ann. d'Astrophysique **12**, 203 [1949].
[35] W. O. Roberts, Astrophysic. J. **101**, 136 [1945].

Höhe von ~ 20 000 km über der Photosphäre emporschaffen können, sieht man ohne weiteres. Die eigentliche Dynamik solcher — wahrscheinlich magnetisierter — Plasmafäden ist jedoch erst zum kleinsten Teil geklärt.

Daß die Stoßwellen-Koronatheorie von Schatzman[34] zu einem richtigen Ergebnis führte, beruht darauf, daß er für die Lebensdauer der „Stoßwellen" einen geeigneten Zahlenwert ad hoc ansetzt. Dieser entspricht eben etwa der Lebensdauer der kleinen Protuberanzen. Über die Anwendbarkeit der Gasdynamik auf solche Probleme ist damit also *nichts* gesagt.

Das im einzelnen noch nicht verstandene Phänomen, daß in kosmischen Plasmen etwa bei Überschreiten der Mach-Zahl 1 fädige „Protuberanzen" entstehen, dürfte allgemeine Bedeutung haben: Vermutlich gehören hierher die von Adams[36] beobachteten und von Schlüter und Stumpff[37] weiter studierten rasch bewegten „Ausläufer" der interstellaren Gaswolken. Ferner könnten — hierauf machte mich Prof. Wurm-Bergedorf freundlich aufmerksam — die „Haare" des Crabnebels hierher gehören usw.

In diesem Zusammenhang gewinnt besonderes Interesse die Frage, *wie* eigentlich der Übergang von der Chromosphäre zur Korona erfolgt. Da die Theorie hierüber noch nichts aussagen kann, wenden wir uns an die Beobachtung.

Nach den Finsternisbeobachtungen kann man $H\alpha$ und die Ca II-Linien H und K jedenfalls noch in ~ 8000 km über dem Sonnenrand beobachten. Andererseits ist nach Petri[38] die Ergiebigkeit im Lichte der grünen Koronalinie Fe XIV λ 5303 schon in 0,2 bis 0,3 = 8700 bis 13 000 km Höhe fast auf ihrem Maximalwert (0,4) angelangt. Der Übergang von einigen Tausend auf einige Hunderttausend Grad muß also bei ~ 9000 km sehr plötzlich erfolgen.

Woolley und Allen[39], Piddington[40], Dénisse[41] und Hagen[42] haben versucht, aus radioastronomischen Beobachtungen (Strahlungstemperatur als Funktion der Wellenlänge) die Temperaturverteilung der betrachteten Schichten zu ermitteln. Die Übereinstimmung der vier Lösungen ist noch sehr schlecht. Den Anforderungen der optischen Beobachtungen entsprechen am besten die einander ziemlich ähnlichen Lösungen von Piddington und Dénisse, während der große Temperaturanstieg bei Woolley viel zu weit innen (6000 km), bei Hagen zu weit außen (18 000 km) liegt.

[36] W. S. Adams, Astrophysic. J. **97**, 105 [1943]; **109**, 354 [1949].
[37] A. Schlüter u. P. Stumpff, Mitt. Astronom. Ges. **1950**, 23.
[38] W. Petri, Naturwiss. **38**, 155 [1951].
[39] R. v. d. R. Woolley u. C. W. Allen, Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. **110**, 358 [1950].
[40] J. H. Piddington, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **203**, 417 [1950].
[41] J. F. Dénisse, Ann. d'Astrophysique **13**, 181 [1950].
[42] J. P. Hagen, NRL Report 3504; Washington 1949 und Astrophysic. J. **113**, 547 [1951].

Über den Schweif des Kometen Halley im Jahre 1910

Von L. BIERMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 127–136 [1952]; eingegangen am 11. Oktober 1951)

Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Auf Grund von Bobrovnikoffs zusammenfassender Bearbeitung aller Beobachtungen des Kometen Halley während der Erscheinung 1910 wird eine in einer vorangegangenen Arbeit aufgestellte Hypothese über das Zustandekommen der in geraden Kometenschweifen beobachteten hohen Beschleunigungen einer erneuten Prüfung unterzogen. Nach dieser Hypothese beruhen die hohen Beschleunigungen auf der Wechselwirkung solarer ionisierter Partikelströme mit den in derartigen Schweifen beobachteten Molekülionen. — Die Beobachtungen des Kometen Halley zeigten, daß der gerade Schweif I vermutlich ausschließlich aus solchen Ionen bestand. Allerdings kamen CO^+ Ionen auch im Bereich des gekrümmten Schweifs II vor, der im übrigen vorwiegend aus Staub und Molekülen wie C_2 und CN bestand; die Theorie dieses Schweifs wird nicht diskutiert. — Um die Beziehung der Vorgänge im Kometenschweif zu solaren und geomagnetischen Ereignissen zu untersuchen, wird eine Tabelle nach Art der in der Geomagnetik üblichen Darstellungen entworfen. Hierzu wird zu jedem Datum, das sich auf ein irdisches Ereignis beziehen soll, dasjenige Datum berechnet, zu dem im Kometenschweif etwas vorgegangen sein muß, wenn derselbe persistente solare Korpuskularstrom sich in beiden Fällen ausgewirkt hat. Mit Hilfe dieser Tabelle lassen sich die höchsten im Schweif beobachteten Beschleunigungen auf denselben auch geomagnetisch deutlichen solaren Herd zurückführen; zu den entsprechenden Daten tritt im Schweif eine charakteristische Wolkenbildung auf. Für die mittelgroßen Beschleunigungen ($1 - \mu = 20$ bis 100) ergibt sich keine gleich deutliche Korrelation zur erdmagnetischen Unruhe. — Als weiteres Kriterium wird die Ausbildung und Aktivität feiner fadenförmiger Strahlen („streamers") in Schweif I herangezogen, ferner die Schweifentwicklung vor der ersten Konjunktion mit der Sonne. — Zum Schluß wird die Frage diskutiert, ob Elektronenstöße merklich zur Anregung der Moleküle beitragen können. Sie wird auf Grund einer quantitativen Abschätzung verneint.

In einer vorangegangenen Arbeit[1] war die Wirkung solarer Korpuskularströme auf ionisierte Kometenschweife untersucht und gezeigt worden, daß sie die Wirkung des Lichtdrucks leicht um einige Zehnerpotenzen übertrifft. Es liegt daher nahe, alle geraden Schweife auf die solare Partikelstrahlung zurückzuführen; wenn diese Vermutung zutrifft, wird einmal eine entsprechende Korrelation hoher Beschleunigungen in Schweifwolken mit dem Vorkommen von Molekülionen zu erwarten sein, zum anderen eine Korrelation zwischen erdmagnetischen und den kometarischen Wirkungen der Partikelstrahlung. In der ersten Arbeit war vor allem die zweite der genannten Korrelationen für den Kometen Whipple-Fedtke (1942 g) untersucht worden; es hatte sich ein sehr deutlicher Einfluß des magnetischen Sturms vom 29. III. 1943 ergeben und ein ähnlicher Effekt 26 Tage, d. h. eine synodische Umdrehung der Sonne, vom Kometen aus gesehen, früher.

Die sehr ausführliche Bearbeitung Bobrovnikoffs[2] aller Beobachtungen der Erscheinung 1910 des Kometen Halley, die dem Verf. erst kurz vor dem Abschluß der ersterwähnten Untersuchung zugänglich wurde, gestattet nun eine eingehendere Prüfung der Theorie. Diese bildet den Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit.

Allgemeines

Die Bahnelemente des Kometen waren für 1910,0 angenähert:

Länge des aufsteigenden Knotens in der Ekliptik	57°.3
Neigung der Bahnebene gegen die Ekliptik	162°.2
Länge des Perihels in der Bahn, gezählt vom aufsteigenden Knoten	111°.7
Halbe große Achse der Bahn	17,79 A.E. (astron. Einh.)
Periheldistanz	0,587 A.E.
Mittl. Umlaufszeit	76 Jahre
Periheldurchgang	1910 April 19.64

Der Wert der Bahnneigung $> 90^0$ bedeutet, daß der Komet rückläufig ist; der Winkel der Bahnebene gegen die Ekliptik beträgt $180^0 - i = 17^0.8$,

[1] L. Biermann, Z. Astrophysik **29**, 274 [1951].

[2] N. Bobrovnikoff, Publ. Lick Obs. XVII [1931] Teil 2.

die heliozentrische (ekliptikale) Breite des Kometen ist also stets $< 18^0$. Dies ist für den Vergleich mit geomagnetischen Wirkungen der Partikelstrahlung einigermaßen günstig, da die Öffnungswinkel der Partikelstrahlung 2×20^0 bis 2×30^0 (starke Stürme) betragen dürften. Andererseits ist die tägliche Änderung der heliozentrischen Länge des Kometen in der Nähe des Perihels $-3^0.1$ gegen $+1^0.0$ für die Erde. Dies bewirkt, daß die synodische Umdrehungsgeschwindigkeit der Sonne, deren siderische Umdrehungsgeschwindigkeit $14^0.3$/d ist, im Perihel sogar $17^0.4$/d beträgt, entsprechend einer synodischen Umdrehungsdauer der Sonne für einen Beobachter auf dem Kometen von nur knapp 21^d (gegenüber 27^d für irdische Beobachter; alle diese Werte beziehen sich auf äquatornahe Zonen der Sonnenoberfläche). Entsprechend kürzer ist also die Zeit zwischen aufeinanderfolgenden Begegnungen des Kometen mit einem persistenten solaren Korpuskularstrom. Bei dem Kometen 1942 g war keine derartige Umrechnung erforderlich gewesen, da seine tägliche heliozentrische Längenänderung zur Beobachtungszeit auch ungefähr $+1^0$ betragen hatte[3].

Der Komet Halley war insgesamt dreimal in Konjunktion mit der Sonne, nämlich Ende März, am 18. Mai und Mitte September 1910. 38 Tage vor bzw. nach dem Perihel betrug die Entfernung von der Sonne genau 1 A.E. Diese Umstände bewirkten, daß brauchbare Beobachtungen des Schweifs nur von etwa Mitte April bis Mitte Juni erhalten wurden. Die Unterbrechung um die Zeit der Konjunktion vom 18. Mai betrug nur eine Woche, da der Komet zu dieser Zeit nur 0,16 A.E. von der Erde entfernt war und sich daher von der Erde aus gesehen scheinbar sehr rasch bewegte.

[3] Genauer $0^d.75$/d, entspr. einer synodischen Umdrehungsdauer von $26^d.5$.

Neben dem üblichen heliozentrischen (ekliptikalen) Koordinatensystem ist für die solare Partikelstrahlung noch das durch die Rotationsachse der Sonne bestimmte heliographische Koordinatensystem von Bedeutung. Die Sonnenachse ist gegen die Senkrechte auf der Ebene der Ekliptik um 7^0 geneigt; sie ist so orientiert, daß die Erde jährlich am 5. März ihre größte südliche heliographische Breite (-7^0) erreicht und am 5. Juni den heliographischen Äquator nach Norden überschreitet. Wir werden nur von dem nicht mitrotierenden Koordinatensystem Gebrauch machen, in dem die heliographischen Längen vom aufsteigenden Knoten in der Ekliptik aus gezählt werden.

Die relative Lage der Kometenbahn war derart, daß der Komet Anfang April seine größte nördliche heliographische Breite mit $+25^0$ erreichte, kurz vor der Mai-Konjunktion den Äquator nach Süden überschritt, um dann stets eine um einige Grade größere heliographische als heliozentrische ekliptikale Breite zu behalten.

Die vorstehende kurze Ephemeride[4] (Tab. 1), deren letzte Spalten erst später erklärt werden können, wird zur Lokalisierung solarer Störherde verwendet werden; sie möge zusammen mit Abb. 1 das Gesagte veranschaulichen.

Repulsivkraft und chemische Zusammensetzung

Man unterscheidet üblicherweise drei Teile eines Kometen: Den oft fast sternartig erscheinenden *Kern*, die *Coma* und den *Schweif*. Der Kern (der nicht mit dem festen Körper von vielleicht einigen Kilometer Durchmesser verwechselt werden darf, von welchem die Gase abströmen), soll uns hier

[4] Für die Berechnung derselben bin ich Herrn P. Stumpff zu Dank verpflichtet.

Datum WZ, oh 1910	Länge ☌	Breite ☌	Entfern. ☌ ⊙	Länge ♂	Entfern. ☌ ♂	△ Länge / $13^0.33$	Red.	Datum
20. IV.	303°	+ 17°	0.59	209°	1.20	$7^d.0$	(13.0)	13.7 IV.
28. IV.	279	+ 12	0.62	217	0.91	4.6	(23.4)	24.0 IV.
6. V.	259	+ 7	0.69	225	0.60	2.5	(3.5)	4.0 V.
14. V.	244	+ 2	0.78	232	0.29	0.8	(13.2)	13.6 V.
22. V.	233	— 1	0.90	240	0.17	0.5	(22.5)	22.7 V.
30. V.	224	— 4	1.03	248	0.44	1.8	(31.8)	31.8 V.
7. VI.	217	— 6	1.15	255	0.75	2.8	(9.8)	9.6 IV.

Tab. 1. Ephemeride des Kometen Halley.

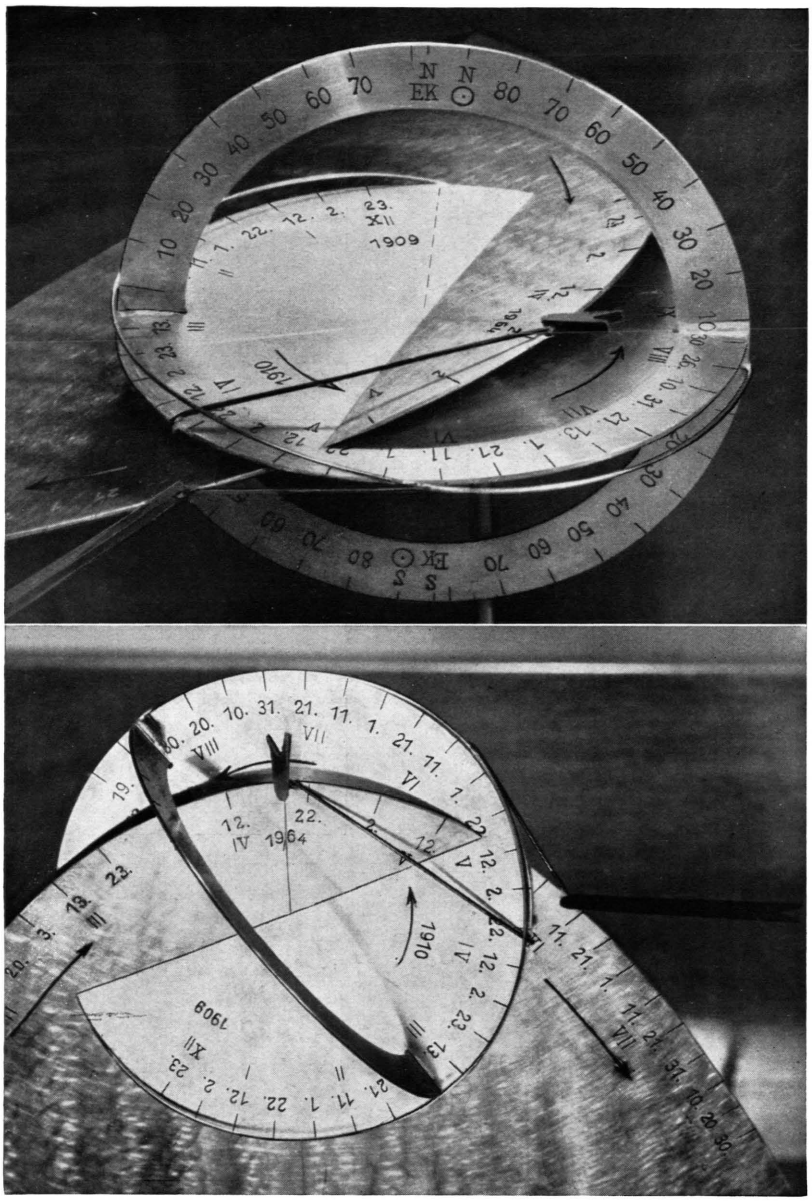


Abb. 1a, b. Relative Lage der Kometenbahn zur Erdbahn. Die Erdbahn erscheint als voller Kreis mit Daten, Sonne im Mittelpunkt. Die Pfeile geben die Bewegungsrichtung an. Der Kreis senkrecht zur Erdbahn enthält außer den Polen der Ekliptik (bezeichnet durch EK) die Pole der Sonne (bezeichnet durch ⊙). Die Lage der Äquatorebene der Sonne zur Ekliptik ist durch den kreisförmigen Ring angedeutet. Für zwei Daten (April 21 und Juni 6) ist auch der Kometenschweif maßstabsgetreu dargestellt sowie der Radiusvektor Erde-Komet (IV 19.64 ist das Datum des Periheldurchgangs).

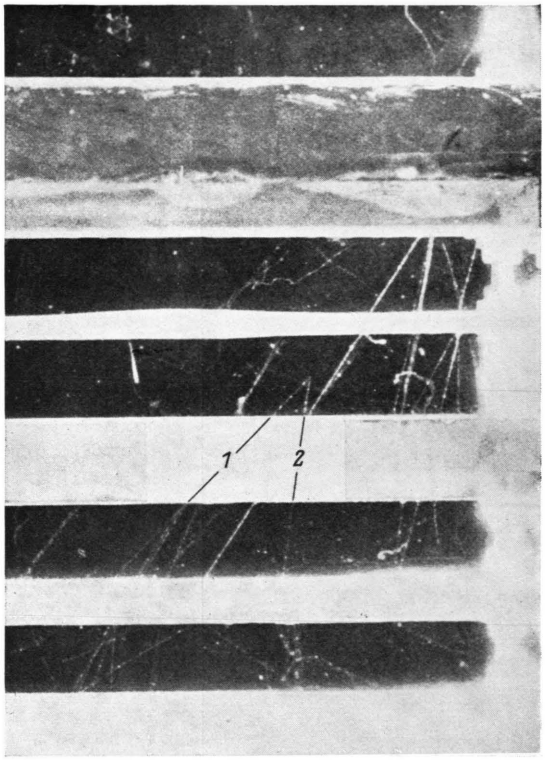


Abb. 1 (Fall A in Tab. 1). Aus der obersten Platte (Paraffin) kommt ein durchdringender Schauer mit zwei stärker ionisierenden Teilchen und zwei Minimumspuren. Das emittierte V^0-Teilchen durchdringt eine 1 cm dicke Bleiplatte und zerfällt nach 14,3 cm Weg. Beide Zerfallsteilchen haben Minimumsionisation; das linke (1) durchsetzt 8,5 cm C und gerät allmählich in den unbeleuchteten Kammerteil, das rechte (2) durchdringt 5 cm C, weitere 2 cm Pb dagegen nicht. Ionisation, Streuung in der C-Platte und Reichweite legen Teilchen 2 als π-Meson fest. Teilchen 1 kann ebenfalls nur ein π-Meson sein, als Proton müßte es nach Energie- und Impulssatz stärker ionisieren.

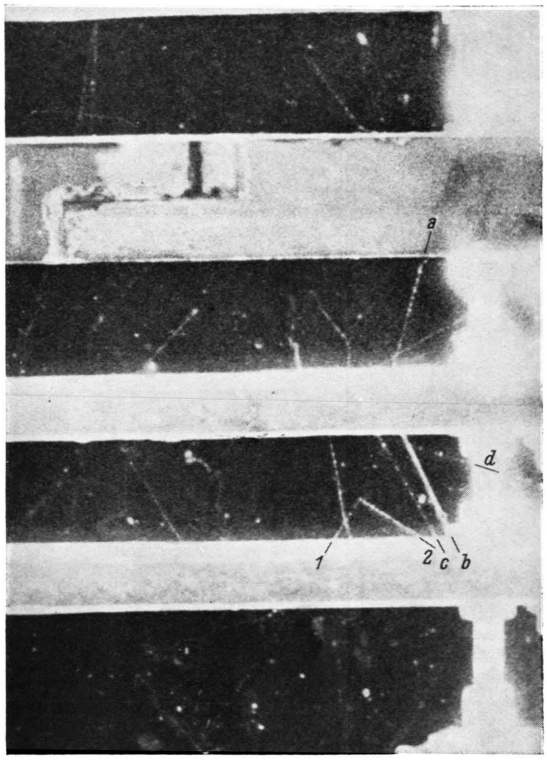


Abb. 2 (Fall D in Tab. 1). Ein durchdringendes Teilchen a (auf den Originalfilmen ist die Spur auf längerer Strecke erkennbar) macht in der mittleren 2 cm dicken Pb-Platte einen Kerntreffer. Teilchen b verläßt als einziges ionisierendes das Blei; das gleichzeitig erzeugte V^0-Teilchen fliegt etwa 4 cm weit. Sein Zerfallsteilchen 1 durchdringt 3 cm Pb und ist im untersten Feld trotz der geringen Beleuchtung als Minimumspur erkennbar. Nach Energie- und Impulssatz kann Teilchen 1 nur ein π-Meson sein. Spur 2 hat etwa doppelte Minimumsionisation und muß gleichfalls von einem π-Meson herrühren. Die Teilchen c und d stammen nicht aus dem von a erzeugten Prozeß, ihre Spuren liegen in größerer Kammertiefe. Die Aufnahme zeigt, daß V^0-Teilchen auch in relativ energiearmen Prozessen entstehen.

nicht interessieren; von ihm gehen aber lokale Ausströmungen („jets") und Halos aus, welche wie die gelegentlich erscheinenden Enveloppen dem Bereich der Coma angehören[5]. Die Coma (Durchmesser von der Ordnung 100 000 km) geht ohne scharfe Grenze in den bzw. die Schweife über; bei dem Kometen Halley ließen sich im Mai und Juni 1910 zwei schon durch ihre ganz verschiedene Krümmung unterschiedene Schweife (I und II) erkennen, von denen der erste praktisch gerade und viele Millionen km lang war, der zweite dagegen gekrümmt, diffus und weniger ausgedehnt. Im Schweif I waren oft lange feine Strahlen („streamers") sichtbar; sie entsprangen aus jets oder anderen Teilen der Coma, nicht aus dem Kern.

Aus den Spektren ließen sich folgende Aufschlüsse über die Bestandteile dieser Formationen gewinnen. Der Schweif I bestand ganz überwiegend aus CO^+; nur gelegentlich war auch N_2^+ erkennbar. Der Schweif II muß zu einem erheblichen Teil aus Staub bestanden haben, da er ein deutliches kontinuierliches Spektrum zeigte; andererseits enthielt er aber auch nichtionisierte Moleküle, z. B. CN und zeitweise auch CO^+. Die „jets" bestanden vorwiegend aus CN, ähnlich die Enveloppen und Halos, die jedoch auch C_2 aufwiesen. Auch diese Formationen zeigten außerdem zeitweise CO^+.

Bobrovnikoff[2] (Tab. 161, S. 477) stellt folgende Zuordnung zu Bredichins Typen auf (die letzte Spalte wird im folgenden erklärt werden):

Bredichins Typ	Halleys Komet	$1-\mu$
Ia	streamers	mehrere 100
Ib	Gerader Schweif I, Kondensationen	18—150
II	Gekrümmter Schweif II, jets, Enveloppen	0,5—6
III	Gekrümmter Schweif II, Halos (wahrsch.)	0—0,3

Die in Kometenschweifen auftretenden Beschleunigungen werden üblicherweise in Einheiten der Gravitationsbeschleunigung der Sonne ($5{,}6.10^{-1}$ cm/sec^{-2} in 1 A.E.) gemessen, und zwar bezeichnet man durch $1-\mu$ die zusätzliche Beschleunigung von der Sonne fort[6]. Es ist also $+\mu$ die insgesamt (durch Gravitation und Lichtdruck und Druck der Korpuskularstrahlung hervorgerufene) in Richtung zur Sonne hin positiv gerechnete Beschleunigung. Dabei liegt die Vorstellung zugrunde, daß die zusätzliche Beschleunigung in derselben Weise vom Abstand von der Sonne abhängt wie die Gravitationsbeschleunigung; doch bedeutet dies praktisch keine wesentliche Einschränkung.

Die Beschleunigungen wurden auf folgende Art ermittelt: Immer wenn eine Kondensation auf mehreren aufeinanderfolgenden Aufnahmen zu erkennen war, wurden ihre Koordinaten relativ zum Kometenkopf gemessen. Wenn die Kondensation nur der Gravitation der Sonne unterliegt ($\mu = +1$), muß sie sich relativ zum Kopf offenbar in einer Geraden bewegen, wenigstens solange ihre Entfernung vom Kopf sehr klein ist gegen die zur Sonne. Die zeitliche Verlagerung gibt die Geschwindigkeit im System des Kometenkopfes. Wenn nun auf jedes Schweifelement dieselbe zeitlich konstante Repulsivkraft $1-\mu$ wirkt, und wenn alle Schweifelemente in derselben Richtung und mit derselben Geschwindigkeit vom Kometenkern emittiert worden sind, so bildet der Schweif eine Kurve höherer Ordnung, die für kleine Werte von $1-\mu$ (von der Ordnung 1) eine deutliche Krümmung aufweist; für große Werte von $1-\mu$ jedoch ergibt sich ein von der Sonne fortgerichteter Schweif, der von einer Geraden praktisch nicht mehr zu unterscheiden ist. In diesem letzteren Fall liefert offenbar der Abstand vom Kern als Funktion der Zeit einen um so besseren Wert von $1-\mu$, je größer $1-\mu$ selbst ist. Genügend dichte Beobachtungen liefern Aufschluß über zeitliche Variationen der Repulsivkraft.

Bobrovnikoff[2] (l. c.[2] Tab. 159, S. 475) hat insgesamt 32 derartige Bestimmungen durchgeführt.

Im einzelnen fanden sich folgende Werte von $1-\mu$:

In Enveloppen:	1, 1, 1, 1, 1	(5 Kondensationen)
In jets:	2.2, 0.4, 1, 2.2, 5.7, 4.1	(6 Kondensationen)
Im Schweif I:	31, 238, 48, 23, 27, 43, 56, 76, 53, 60, 47, 64, 1655, 155, 57, 2309, 1013	(14 Kondensationen)
In fadenförmigen Strahlen (streamers)	488, 848, 878, 836	(4 Kondensationen)

[5] Die letztgenannten Objekte werden auch wohl als besondere Teile eines Kometen angesehen, vgl. Russell-Dugan-Stewart: Astronomy § 499, Ginn u. Comp., Boston, New York 1926.

[6] Anders bei Wurm (Mitt. Hamb. Sternw. 8, Nr. 51 [1943], der die zusätzliche Beschleunigung durch μ bezeichnet.

Es zeigt sich also, daß in Enveloppen ungefähres Gleichgewicht zwischen der Repulsivkraft und der Gravitation herrschte, in jets niemals Werte der Repulsivkraft $1 - \mu > 6$, im Schweif I dagegen niemals solche < 23 gefunden wurden. Dabei sind die einzelnen Bestimmungen von $1 - \mu$ noch in z. T. erheblichem Maße unsicher, so daß in Wirklichkeit der Unterschied zwischen den in Schweif I und den fadenförmigen Strahlen (streamers) einerseits und den in Enveloppen und jets und Schweif II andererseits gefundenen Werte $1 - \mu$ eher noch größer sein dürfte.

Die Zahl der Spektren betrug nur etwa 1/10 der Zahl der Photographien, daher waren nicht für alle die Fälle, in denen Werte von $1 - \mu$ gewonnen werden konnten, auch Aufschlüsse über die Zusammensetzung der betreffenden Struktur zu erhalten. Hinsichtlich des Schweifs I und besonders der streamers ist aber das Ergebnis ganz eindeutig: Sie bestanden ganz vorwiegend aus CO^+, mit gelegentlicher Beimischung von N_2^+, und es gab kein Anzeichen für das Vorkommen nichtionisierter Moleküle oder von Staub. Für die von Bobrovnikoff dem Schweif II zugeordneten Formationen (jets, Enveloppen) ist das Problem komplizierter, da sie offensichtlich verschiedene Bestandteile enthalten. Sie erfordern wohl eine andere Theorie, und das Problem ist vielmehr, das zeitweilige Auftreten von CO^+ in ihnen zu verstehen. Wir wollen aber die Theorie der Schweife II an dieser Stelle nicht verfolgen.

Solare Beziehungen

Zur Untersuchung der Beziehungen zwischen den Vorgängen im Schweif und der solaren Korpuskularstrahlung entwerfen wir nun ein Diagramm nach Analogie der bekannten Bartelsschen Darstellungen der magnetischen Charakterzahlen. Hierzu charakterisieren wir jede Länge auf der (rotierenden) Sonne, also etwa die eines Flecks oder eines Partikelstrahlungsherds, durch Angabe des Tages innerhalb der jeweiligen Rotation, an dem sie der Erde gerade gegenübersteht; wir benutzen hierzu die in der Geophysik übliche Zählweise (1 synodische Rotation genau $27^d.0$, Beginn z. B. am 26. IV. und 23. V. 1910). Die Länge auf der Sonne, für welche der Komet im Meridian steht, ist dann annähernd gegeben mit Hilfe der Längendifferenz Komet-Erde, welche sich aus der Ephemeride ergibt. Die wichtigste Ungenauigkeit dieser Rechnung besteht in der Vernachlässigung des Winkels $i_0 = 7^0$ zwischen Äquatorebene der Sonne und der Ekliptik.

Zählen wir beide Längen gleichsinnig und vom aufsteigenden Knoten der Äquatorebene in der Ekliptik aus, dessen ekliptikale Länge, vom r aus gerechnet, 75^0 beträgt, so gilt

$$\cos \lambda_{hz} \cdot \operatorname{tg} \lambda_{hg} = \operatorname{tg} \beta_{hz} \cdot \sin i_0 + \cos i_0 \cdot \sin \lambda_{hz},$$

wo die Indizes hz bzw. hg auf das heliozentrische ekliptikale bzw. das heliographische Koordinatensystem hinweisen und β die ekliptikale Breite bedeutet. Das λ_{hz} dieser Formel ist also die Länge im üblichen Sinn, vermindert um 75^0. Wegen $\sin i_0 = 0{,}12$, $\cos i_0 = 0{,}99$ und der für den Kometen Halley nie sehr großen Werte von β gilt angenähert

$$\operatorname{tg} \lambda_{hg} \approx \operatorname{tg} \lambda_{hz}, \text{ d. h. } \lambda_{hg} \approx \lambda_{hz}.$$

Der resultierende Fehler in λ_{hg}, wenn wir dieses durch λ_{hz} (die Länge der Ephemeride vermindert um 75^0) ersetzen, beträgt am 21. April $+ 1^0.5$ und wird mit β kleiner, er ist also für uns belanglos. Da wir es nur mit den Differenzen der Längen von Komet und Erde zu tun haben, genügt es für diese die Differenzen der ekliptikalen Längen einzusetzen.

Für die Breite gilt (λ_{hz} wieder vom Knoten aus gezählt)

$$\sin \beta_{hg} = \cos i \cdot \sin \beta_{hz} - \sin i_0 \cdot \cos \beta \cdot \sin \lambda_{hz},$$

also für kleine Winkel β annähernd

$$\beta_{hg} \approx \beta_{hz} - i_0 \sin \lambda_{hz}.$$

Wir denken nun an Ereignisse, welche durch persistente solare Partikelströme verursacht sein könnten (vgl. zum folgenden Abb. 1 b). Hier haben wir offenbar folgendermaßen vorzugehen: Wenn im Kometenschweif an einem bestimmten Datum ein besonderes Ereignis beobachtet wird (sagen wir zur Zeit April 21.6 MZGr), so benötigen wir zunächst die Längendifferenz Komet-Erde. Aus unserer Ephemeride findet sich diese zu 88^0. Die Länge der Erde war kleiner, jeder persistente Partikelstrahl traf also die Erde fast genau 1/4 (synodische) Umdrehung der Sonne vor dem Kometen. Unter Benutzung der synodischen Umdrehungsdauer der Sonne von $27^d.0$ ist die tägliche synodische Winkeländerung eines persistenten Strahls $(360/27) = 13^0.33$. Der Partikelstrahl, der sich am April 21.6 im Kometenschweif auswirkte, traf also die Erde schon $88 \div 13.33 = 6{,}6$

Tage früher, d. h. April 15.0. Nun ist noch zu bedenken, daß damals der Komet näher an der Sonne stand als die Erde, d. h. die Rechnung bezieht sich bisher noch auf einen Planeten, der mit der Winkelgeschwindigkeit der Erde in 0,60 A.E. Abstand um die Sonne umläuft. Die wirkliche Erde wird etwas später getroffen, nämlich etwa um die Zeit, welche die Partikel benötigen, um 0,40 A.E. zurückzulegen.

Wir betrachten nun den Vorgang im ruhenden Koordinatensystem und rechnen für das folgende vereinfachend für den Partikelstrahl mit einer einheitlichen konstanten Geschwindigkeit von 2/3 A.E. pro Tag (1160 km/sek); dies ist eine Art Mittelwert zwischen dem für die rasche und dem für die langsame solare Korpuskularstrahlung gefundenen Wert. Die Partikel, welche den Komet Halley am April 21.6 trafen, sind also April 20.7 in Richtung der Länge 298° von der Sonne ausgesandt worden (wir vernachlässigen unter Berufung auf den Drehimpulssatz die *Längen*änderung der solaren Korpuskel nach ihrer Emission von der Sonne). Die Aussendungsrichtung der Partikel, d. i. die heliographische Länge des Herds ändert sich täglich nach Annahme um $14^{\circ}32$, die Länge der Erde täglich im Mittel um $0^{\circ}986$. Für die fiktive Erde in 0,6 A.E. führt dies nur auf unser früheres Resultat zurück. Allgemein ist der geometrische Ort der von dem betrachteten Herd ausgehenden Partikelstrahlung gegeben durch die Gleichungen (r, φ Polarkoordinaten um die Sonnenachse mit Anfangsrichtung zum Frühlingspunkt, t in Tagen)

$$r = \frac{2}{3}(t - t^*) \text{ A.E.}$$

$$\varphi = \varphi^* = 14^{\circ}32\ (t^* - t_0), \quad t^* = (\varphi^*/14^{\circ}32) + t_0,$$

wo der * auf die Emission von der Sonne eines bestimmten Elements des Partikelstroms hinweist und t_0 die Zeit ist, zu welcher der Herd dem Frühlingspunkt gegenüber liegt, d. h. die heliographische Länge 0° besitzt. Beide Zeiten mögen vom März 21 aus gezählt werden. t_0 charakterisiert den Herd, t^* ein Element des von ihm ausgehenden Partikelstroms. Elimination von t^* ergibt

$$r = \frac{2}{3}\left(t - \frac{1}{14^{\circ}32}\,\varphi - t_0\right)$$

als Gleichung der Spirale $r(\varphi)$, welche zur Zeit t von dem Partikelstrom gebildet wird. Ihre Steigung ist gegeben durch

$$\left(\frac{1}{r}\frac{\partial r}{\partial \varphi}\right)_{t = \text{konst}} = -\frac{57{,}3}{21{,}5}\cdot\frac{1}{r} = -\frac{2{,}67}{r}$$

und eine Differenz von φ von 360° entspricht einer solchen von r von 16,8 A.E. Der Ort der Erde als Funktion der Zeit ist genügend genau gegeben durch $r = r_{\odot}$ und

$$\varphi_{\odot} = 0^{\circ}986\ t + 180^{\circ}$$

(180° ≈ Länge der Erde am 21. März!).

Wenn zur Zeit t_2 der Komet an der Stelle r_2, φ_2 von einem Partikelstrom getroffen wurde, so ist t_0 gegeben durch

$$\frac{3}{2}\,r_{2,\circlearrowleft} = t_2 - \frac{1}{14^{\circ}32}\,\varphi_{2,\circlearrowleft} - t_0.$$

Wenn die Erde zur Zeit t_1 von dem gleichen Partikelstrom getroffen wurde, so gilt wegen

$$180^{\circ} = \varphi_{2,\odot} - 0^{\circ}986\ t_2:$$

$$\frac{3}{2}\,r_{\odot} = t_1 - \frac{1}{14^{\circ}32}\left[0^{\circ}986 \cdot t_1 + \varphi_{2,\odot} - 0^{\circ}986\ t_2\right] - \left[t_2 - \frac{1}{14^{\circ}32}\,\varphi_{2,\circlearrowleft} - \frac{3}{2}\,r_{2,\circlearrowleft}\right]$$

und für $r_{\odot} = r_{\circlearrowleft}$

$$(t_2 - t_1)\left(1 - \frac{0^{\circ}986}{14^{\circ}32}\right) = \frac{1}{14^{\circ}32}\,(\varphi_{2,\circlearrowleft} - \varphi_{2,\odot}),$$

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{13^{\circ}33}\,(\varphi_{2,\circlearrowleft} - \varphi_{2,\odot}),$$

also genau unser schon gewonnenes Resultat. Für $r_{2,\circlearrowleft} \neq r_{\odot}$ dagegen folgt

$$(t_2 - t_1)\left(1 - \frac{0^{\circ}986}{14^{\circ}32}\right) = \frac{1}{14^{\circ}32}\,(\varphi_{2,\circlearrowleft} - \varphi_{2,\odot}) - \frac{3}{2}\,(r_{\odot} - r_{2,\circlearrowleft}),$$

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{13^{\circ}33}\,(\varphi_{2,\circlearrowleft} - \varphi_{2,\odot}) - \frac{3}{2}\,\frac{14^{\circ}32}{13^{\circ}33}\,(r_{\odot} - r_{2,\circlearrowleft}).$$

Die Zwischenzeit ist also in dem als Beispiel betrachteten Fall um $0^{d}64$ kürzer. Der Faktor von $r_{\odot} - r_{2,\circlearrowleft}$ beträgt 1,61.

Auf diese Art sind die letzten Spalten rechts der Tab. 1 berechnet worden. Das eingeklammerte Datum gilt ohne Berücksichtigung des letzten Terms unsrer Formel, das nicht eingeklammerte Datum ist mit Hilfe der vollständigen Formel berechnet. Es ist der Zeitpunkt eines geomagnetischen Ereignisses, das einem kometarischen Ereignis zum Eingangsdatum der Tabelle zugeordnet ist. Der Unterschied der beiden letzten Spalten ist zugleich ein Maß für die Unsicherheit, welche

durch die unvermeidliche rohe Berücksichtigung der Abstandsdifferenz und durch eventuelle Schwankungen der Geschwindigkeit gegeben ist; von derselben Größenordnung ($0^d.1$) ist die Ungenauigkeit, die aus der Benützung des runden Wertes $27^d.0$ resultiert.

Die erste und die letzte Spalte der Tab. 1 geben also die Beziehung zwischen Ereignissen im Kometenschweif und solchen auf der Erde, welche durch den gleichen persistenten Partikelstrom hervorgerufen werden.

Andererseits trifft der gleiche persistente Strom die Erde alle 27 Tage von neuem. Ordnet man daher alle sich auf irdische Ereignisse beziehenden Daten in Folgen von 27 Tagen, so stehen durch denselben persistenten Partikelstrom verursachte Ereignisse in derselben Kolonne, und die Lage der Kolonne entspricht der Lage des Herdes auf der Sonne. In der Geomagnetik ist eine bestimmte Zählung der Rotationsperioden üblich geworden, nach der z. B. am 30. März 1910 die 1058. Rotation begann, am 26. April die 1059. und am 23. Mai 1910 die 1060. Rotation. Diese umfassen den Zeitraum, aus dem Messungen der Beschleunigungen im Schweif I vorliegen.

Wir entwerfen nun für den Kometen Halley ein entsprechendes Schema (Tab. 2), indem wir mit Hilfe unserer früheren Tab. 1 zu jedem Datum eines geomagnetischen Ereignisses das zugehörige Datum suchen, zu dem ein persistenter solarer Korpuskularstrom sich im Schweif des Kometen bemerkbar gemacht haben müßte. Hierdurch erhalten wir zugleich — wie wir eben sahen — Aufschluß über die Lage eventueller Partikelstrahlungsherde auf der Sonne. Die Folge beginnt mit März 30, dem ersten Tag der Rotation 1058, dem hinsichtlich kometarischer Ereignisse der April 9 zugeordnet ist. Dem März 31 ist April 10 zugeordner usf., bis zum Juni 18, dem Juni 15 zugeordnet ist. Die Werte für die ersten und die letzten Tage wurden extrapoliert. Um die Zuordnung zu den erdmagnetischen Charakterzahlen zu erleichtern, ist als Argument der Tab. 2 stets die Mitte des Tages gewählt worden. Da andererseits sich die Beobachtungen des Kometen über alle Tageszeiten (nach Weltzeit) erstrecken, sind diese Daten auf die gewöhnliche Art abgerundet, es bedeutet also April 9 einen Zeitpunkt zwischen April 8,5 und 9,5. Um die Übersicht zu erleichtern, sind Gruppen zu je 3 Tagen und zu 3×3 Tagen zusammengefaßt. Die unter den Daten stehenden Symbole, Buchstaben und Ziffern werden später erklärt werden.

Die Differenz übereinanderstehender Daten ergibt die zugehörige mittlere synodische Rotationsdauer der Sonne, beurteilt vom Kometen aus. In Tab. 2 sind, um eine rohe Abschätzung der nächsten Stelle ($0^d.1$) zu ermöglichen, diejenigen Daten, bei denen der auf $0^d.1$ gerechnete Wert als letzte Stelle 9, 0 oder 1 hat, unterstrichen 12, bedeutet also 11,9 oder 12,0 oder 12,1. Damit lassen sich die ersten Differenzen und die nächste Stelle genügend genau finden, da die Rechnungsunsicherheit ohnehin einige $0^d.1$ beträgt; z. B. ist der genauere Wert, der zum April 15.5 (♁, 17. Tag der Rotation 1058) gehört, April 21.4 (☄).

Wir benutzen diese Tabelle zunächst, um die im Schweif I gemessenen Beschleunigungen einander und der geomagnetischen Unruhe zuzuordnen. Hierzu reproduzieren wir in Tab. 3 einen Teil von Bobrovnikoffs Tab. 159 (l. c.[2] S. 475), nämlich alle die Werte, die sich auf Teile eben dieses Schweifs beziehen. t_0 ist der für die Berechnung der Bahn der betreffenden Kondensation gewählte Ursprung der Zeit, der ungefähr in der Mitte des jeweiligen Beobachtungsintervalls (3. Spalte) liegt. r_0 ist der Abstand von der Sonne der gemessenen Kondensation im Schweif, der stets etwas größer ist (um einige 0,01 A.E.) als der Abstand des Kometen von der Sonne. Der wahrscheinliche Fehler

| | 1. Tag | | |

Nr.	t_0	Intervall	r_0	$1-\mu$	Wahrsch. Fehler	Zahl der Punkte
2	April 21.7	0d4	0,63	31	30	3
3	April 21.7	0.4	0,65	238	54	3
4	April 21.8	1.6	0,62	48	2,7	6
5	April 28.9	0.5	0,62	23	0,3	3
6	Mai 4.7	2.0	0,72	27	3,6	7
8	Mai 12.1	0.7	0,77	27	5,0	5
9	Mai 12.4	1.2	0,78	43	14	7
14	Mai 23.7	0.3	0,94	56	42	3
16	Mai 26.6	1.6	0,99	76	9,2	7
17	Mai 26.7	1.8	0,99	53	2,3	10
18	Mai 26.8	2.0	0,99	60	10,1	11
20	Mai 29.1	1.5	1,03	47	3,2	14
21	Mai 31.2	2.5	1,10	64	4,5	8
24	Juni 4.7	0.04	1,11	488; 848; 878		3
26	Juni 5.7	0.3	1,12	1655	57	5
27	Juni 6.7	1.2	1,17	155	8	11
29	Juni 7.7	0.3	1,22	2309	206	6
30	Juni 8.3	0.9	1,25	1013	87	5
31	Juni 8.7	0.1	1,17	836		3

Tab. 3. Repulsivkräfte im Schweif I (Bestimmungen von Bobrovnikoff[2]).

von $(1-\mu)$, der in der gleichen Einheit gemessenen ist wie $1-\mu$, und die Zahl der für die Rechnung benutzten Punkte (die in einigen Fällen jeweils mehrere Beobachtungen zusammenfassen) geben einen Anhalt für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse.

Wir tragen nun in Tab. 2 statt $1-\mu$ seinen $\log^{10}$ multipliziert mit 2 und abgerundet ein. Wenn zu derselben Zeit mehrere Werte von $1-\mu$ bestimmt wurden, ist nur ein Mittelwert eingetragen worden. Diese stets einziffrigen Zahlen stehen in Tab. 2 unter den Daten. Die übrigen Symbole werden sogleich erklärt werden.

Die höchsten Beschleunigungen in jeder Rotation treten an den Daten auf, welche dem 17. Tag der Rotation 1058, dem 16. Tag der Rotation 1059 und dem 19. und 17. Tag der Rotation 1060 entsprechen. Wegen der Konjunktion mit der Sonne Ende März und Mitte Mai und der Nähe des Mondes zu anderen Zeiten waren die Beobachtungsbedingungen zu den durch ⊙ und ☾ bezeichneten Epochen ungünstig. Die Wiederholungstendenz ist deutlich. Sie wird dadurch noch augenfälliger, daß an den dem 17. Tag der Rotationen 1058 und 1060 zugeordneten Daten (April 21 und Juni 6) sich im Schweif Wolken von einer charakteristischen Form bildeten, wie sie zu keiner anderen Zeit in Erscheinung trat (vgl. hierzu die Reproduktionen Bobrovnikoffs (l. c.[2] insbesondere Plate X, S. 343 und Plate XX, S. 428).

Zum Vergleich mit den erdmagnetischen Beobachtungen seien jetzt in Tab. 4 die magnetischen Kennziffern C_q der Rotationen 1053—1065 und darunter die Häufigkeit des Vorkommens von C_9-Werten ≥ 5 und ≥ 4 für jeden Tag wieder angegeben (nach Bartels[7]).

Ferner seien (in Tab. 5) für die 8 Rotationen 1054—1061 die täglichen Sonnenfleckenrelativzahlen, dividiert durch 5 gegeben (nach[8]); die Division durch 5 macht die Zahlen den magnetischen Kennziffern vergleichbar. Eine Reduktion auf den Ort des Kometen ist kaum möglich, da die Relativzahlen dieser Zeiträume keine deutliche Wiederholungsneigung aufweisen (vgl. hierzu[9]).

Der Vergleich lehrt folgendes: Innerhalb der ziemlich kurzen ungestörten Beobachtungszeit um den 20. April war der Winkelabstand Erde-Komet um 90^0, so daß ein direkter Vergleich mit den Kennziffern der gleichen Rotation kaum sinnvoll ist. Vergleicht man nun mit den Kennziffern der umgebenden Rotationen oder mit der Häufigkeit der C_9 für jeden Tag der Rotationsperiode (der Tabelle), so erkennt man, daß dem 17.—19. Tag jeder Rotation auf der Sonne ein ziemlich persistenter Herd zugeordnet ist*. Andererseits ist der

[7] J. Bartels, Tägliche Erdmagnetische Charakterzahlen 1884—1950, Göttingen 1951.

[8] S. Chapman u. J. Bartels, Geomagnetism, Clarendon Press, Oxford 1940.

[9] A. Wolfer, Astron. Mitt. Zürich **11**, Nr. 102 [1910].

* Vgl. Anm., S. 135.

| | | |

gibt. Nach den allgemeinen Betrachtungen der vorausgegangenen Arbeit liegt es nahe, versuchsweise das Auftreten der feinen zum Schweif I gehörenden Strahlen (streamers) als Kriterium heranzuziehen. Wir versuchen diese spezielle Aktivität, deren Begriff enger ist als der von Hoffmeister[10] in bezug auf den Kometen 1942g benutzte, durch kleine Buchstaben in 5 Stufen zu charakterisieren, welche folgendes bedeuten mögen: *a* schwache Ausbildung, *b* fadenförmige Strahlen, streamers vorhanden, *c* in großer Anzahl, *d* in sehr großer Anzahl, deutliche Aktivität im Schweif I, *e* besonders hohe Aktivität der streamers. Die Charakterisierung geschah nach den Beschreibungen und den Reproduktionen bei Bobrovnikoff, sie mag vielleicht auf ± eine Stufe genau sein. Ein ? deutet auf eine Lücke in den Aufnahmen infolge schlechten Wetters, während keine Angabe nur auf deren Fehlen trotz vorliegender Aufnahmen hindeutet (außer in den durch ⊙ oder ☾ bezeichneten Fällen). Man wird aber vielleicht annehmen dürfen, daß deutliche streamers-Aktivität stets mitgeteilt worden ist.

Beim Vergleich dieser Aktivität mit den Kennziffern zeigt sich, daß nun auch der persistente Herd um den 2.—4. Tag der Rotationen 1057—61 hervorzutreten scheint, während die wohl geringere Aktivität um den 10. Tag geomagnetisch keine Parallele findet. Dagegen zeigt die Umgebung des 16.—18. Tages* auch nach diesem Kriterium sehr hohe Aktivität.

Vielleicht berechtigt dieses Ergebnis zu dem Versuch, auch die frühere Geschichte des Schweifs des Kometen Halley mit der Geomagnetik zu korrelieren. Die ersten Spuren des Schweifs (Länge 1′.5) wurden 1909 Dezember 13.8 bemerkt. Am folgenden Tage war er schon 3′ lang, am nächsten anscheinend wieder etwas kürzer. Um diese Zeit betrug der heliozentrische Winkelabstand Erde-Komet nur etwa 20°, und der Komet befand sich in einer Entfernung von 2,3 A.E. von der Sonne. Die Zuordnung war derart, daß Komet und Erde etwa gleichzeitig von einem Partikelstrom getroffen werden mußten, da die Erde die größere Länge hatte (vgl. Abb. 1). Am 14. Dezember, dem 3. Tag der Rotation 1054, war die Kennziffer 6 (s. Tabelle der Kennziffern).

14 Tage später (Dezember 29, entsprechend Dezember 30 auf der Erde, dem 19. Tag derselben Rotation) fand Barnard den Schweif 10′ lang. Um den 28. Januar bis 1. Februar 1910 wurde der Schweif erstmalig in einer Länge von etwa 1° beobachtet, in den nächsten Tagen ging seine Länge wieder stark zurück. Wegen der relativen Stellung von Erde und Komet zur Sonne (Winkel etwa 78°, Länge der Erde größer, Entfernung des Kometen von der Sonne 1,6 A.E.) haben wir für diese Epoche etwa 5 Tage vorzurechnen und kommen so für das mittlere Datum auf den 1. Tag der Rotation 1056.

Die ersten feinen streamers werden erwähnt 10.7 und 11.7 Februar (entsprechend dem 17. und 18. Februar, dem 14. und 15. Tag der Rotation 1056) und dann erst wieder Februar 28.7 (etwa entsprechend März 10, dem 8. Tag der Rotation 1057). In den Rotationen 1055—1057 waren die Kennziffern der 14. und 15. Tage überdurchschnittlich hoch.

Die Mehrzahl dieser Beobachtungen scheint somit auf die gleichen Partikelstrahlungsherde auf der Sonne zu führen, die wir schon kennen gelernt hatten, oder auf einen dritten kürzerlebigen; dabei war der Winkel Komet-Sonne-Erde z. T. recht groß. Ein Vergleich mit den Sonnenfleckenrelativzahlen läßt dagegen keine Korrelation erkennen. In Anbetracht der Lückenhaftigkeit der Beobachtungen vor der ersten Konjunktion mit der Sonne und wegen der Unkenntnis in der Zusammensetzung des Schweifs dieses Zeitraums darf der Befund aber wohl nur als ergänzender Hinweis zu den vorigen Betrachtungen gewertet werden.

Ergänzende Bemerkungen

Eine naheliegende Frage, auf welche Herr Wurm Verf. freundlicherweise hingewiesen hat, ist die, ob die Elektronen, welche den Impuls auf die Molekülionen übertragen, nicht auch zur Anregung der Moleküle beitragen. Eine einfache Abschätzung zeigt, daß hiermit kaum zu rechnen ist. Bei einer Elektronendichte von 10^4 cm^{-3} und einem Anregungsquerschnitt von 10^{-16} cm^2 wird ein Molekül etwa alle 10^4 sec angeregt. Andererseits beträgt die Intensität der Sonnenstrahlung in 1 A.E. Entfernung einige 10^{17} Quanten einer Energie von einigen Volt pro cm^2 und sec. Wir denken uns jetzt die Linien der Molekülionen über das ganze Spektrum verschmiert. Auch wenn man nur

[10] C. Hoffmeister, Z. Astrophysik **22**, 265 [1943].

* Dieser Herd tritt ebenso in Erscheinung, wenn man die Anzahlen der $C_9 \geq 5$ bzw. ≥ 4 für jeden Tag der 27-tägigen Periode für die kürzeren Zeitintervalle Rotation 1055—63 oder 1056—62 bildet.

noch mit einem effektiven Anregungsquerschnitt durch Strahlung von $\lesssim 10^{-18}$ cm^2 rechnet (entsprechend einem ziemlich kleinen Wert der Oszillatorenstärke), ergibt sich immer noch ein Übergang etwa alle 10 sec, in Übereinstimmung mit einer ähnlichen Abschätzung von Wurm[3]. Nur im ferneren UV mag während heftiger magnetischer Stürme die Stoßanregung vielleicht Bedeutung besitzen. Der Mechanismus der Ionisation wird bei späterer Gelegenheit behandelt werden.

Erzeugung von Ultrastrahlung in stellaren elektromagnetischen Feldern

Von ARNULF SCHLÜTER

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 136–140 [1952]; eingegangen am 22. Oktober 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es werden Bedingungen aufgestellt, die erfüllt sein müssen, damit in einem stellaren elektrischen Feld geladene Teilchen Höhenstrahlenergie erhalten können. Das elektrische Feld soll dabei durch Induktion sich ändernder magnetischer Felder entstehen. Oberhalb einer gewissen Teilchendichte, die in einem „ungeordneten" Falle das 10^{-5}-fache der normalerweise vorhandenen Dichte beträgt, wird die Energie auf so viele Teilchen verteilt, daß keines mehr annähernd Lichtgeschwindigkeit erreicht. Es wird eine Änderung eines von Kiepenheuer vorgeschlagenen Modelles diskutiert, wodurch vielleicht alle Bedingungen erfüllt werden könnten.

1. Die Tatsache, daß ein, wenngleich wohl geringer Teil der Höhenstrahlung von der Sonne stammt und direkt von dort zur Erde gelangt, scheint durch die Untersuchungen insbesondere von Forbush und von Ehmert[1] sichergestellt zu sein. Dadurch hat die Diskussion von Modellmechanismen zur stellaren Beschleunigung von Ultrastrahlung erheblich an Interesse gewonnen.

Wir wollen im folgenden die Bedingungen dafür genauer untersuchen, daß in einem ionisierten Gase elektrische Felder existieren können, die geladenen Teilchen durch eine einmalige Beschleunigung Energien von $10^9 \ldots 10^{10}$ eV erteilen können. Zur zahlenmäßigen Diskussion werden wir uns an die auf der Sonne vorliegenden Verhältnisse halten, da nur dort der Zustand der äußersten Atmosphäre, die für diese Felder ja allein in Betracht kommt, einigermaßen bekannt ist.

2. Die Gebiete im Kosmos, in denen die elektrische Leitfähigkeit nicht sehr erheblich ist, sind ganz singulär und kommen für die Beschleunigung der Ultrastrahlung schon deshalb kaum in Frage, weil die Ionisation durch die entstehende Ultrastrahlung die Leitfähigkeit sofort wieder erhöhen würde. In den äußersten Teilen der Sonnenatmosphäre — also in der Korona — ist die elektrische Leitfähigkeit sogar von der der Metalle nicht sehr verschieden. Das hat zur Folge, daß elektrische Felder hier nicht durch konvektive Ladungstrennung erzeugt werden können, wie das z. B. in den unteren Teilen der Erdatmosphäre möglich ist. Man kann daher nicht in „kosmischen Gewittern" in Analogie zu irdischen Gewittern den Mechanismus zur Erzeugung des elektrischen Beschleunigungsfeldes sehen, obgleich die bei irdischen Gewittern auftretenden Potentialdifferenzen schon ungefähr zu Beschleunigung geladener Teilchen auf Höhenstrahlenergien ausreichen würden. Das gilt an allen Stellen des Kosmos, die bisher für die Erzeugung von Höhenstrahlung in Betracht gezogen worden sind und insbesondere eben für die Sonnenkorona. In Gegenwart eines Magnetfeldes folgt hieraus aber noch nicht, daß gar keine elektrische Felder existieren können; sondern, wenn wir das Medium als unendlich guten Leiter ansehen, so muß in einem mit der jeweiligen Geschwindigkeit ($\mathfrak{v}$) des Leiters *mitbewegtem* Koordinatensystem das elektrische Feld verschwinden, für einen *ruhenden* Beobachter muß also gelten

$$\mathfrak{E} + (1/c)\,[\mathfrak{v}\mathfrak{H}] = 0\,. \qquad (1)$$

Trotz der relativ großen in Frage kommenden Dimensionen ist die Annahme praktisch unendlich guter Leitfähigkeit aber nicht selbstverständ-

[1] S. E. Forbush, Physic. Rev. **70**, 771 [1946]; A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3 a**, 264 [1948].

noch mit einem effektiven Anregungsquerschnitt durch Strahlung von $\lesssim 10^{-18}$ cm^2 rechnet (entsprechend einem ziemlich kleinen Wert der Oszillatorenstärke), ergibt sich immer noch ein Übergang etwa alle 10 sec, in Übereinstimmung mit einer ähnlichen Abschätzung von Wurm[3]. Nur im ferneren UV mag während heftiger magnetischer Stürme die Stoßanregung vielleicht Bedeutung besitzen. Der Mechanismus der Ionisation wird bei späterer Gelegenheit behandelt werden.

Erzeugung von Ultrastrahlung in stellaren elektromagnetischen Feldern

Von ARNULF SCHLÜTER

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 136–140 [1952]; eingegangen am 22. Oktober 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es werden Bedingungen aufgestellt, die erfüllt sein müssen, damit in einem stellaren elektrischen Feld geladene Teilchen Höhenstrahlenergie erhalten können. Das elektrische Feld soll dabei durch Induktion sich ändernder magnetischer Felder entstehen. Oberhalb einer gewissen Teilchendichte, die in einem „ungeordneten" Falle das 10^{-5}-fache der normalerweise vorhandenen Dichte beträgt, wird die Energie auf so viele Teilchen verteilt, daß keines mehr annähernd Lichtgeschwindigkeit erreicht. Es wird eine Änderung eines von Kiepenheuer vorgeschlagenen Modelles diskutiert, wodurch vielleicht alle Bedingungen erfüllt werden könnten.

1. Die Tatsache, daß ein, wenngleich wohl geringer Teil der Höhenstrahlung von der Sonne stammt und direkt von dort zur Erde gelangt, scheint durch die Untersuchungen insbesondere von Forbush und von Ehmert[1] sichergestellt zu sein. Dadurch hat die Diskussion von Modellmechanismen zur stellaren Beschleunigung von Ultrastrahlung erheblich an Interesse gewonnen.

Wir wollen im folgenden die Bedingungen dafür genauer untersuchen, daß in einem ionisierten Gase elektrische Felder existieren können, die geladenen Teilchen durch eine einmalige Beschleunigung Energien von $10^9 \ldots 10^{10}$ eV erteilen können. Zur zahlenmäßigen Diskussion werden wir uns an die auf der Sonne vorliegenden Verhältnisse halten, da nur dort der Zustand der äußersten Atmosphäre, die für diese Felder ja allein in Betracht kommt, einigermaßen bekannt ist.

2. Die Gebiete im Kosmos, in denen die elektrische Leitfähigkeit nicht sehr erheblich ist, sind ganz singulär und kommen für die Beschleunigung der Ultrastrahlung schon deshalb kaum in Frage, weil die Ionisation durch die entstehende Ultrastrahlung die Leitfähigkeit sofort wieder erhöhen würde. In den äußersten Teilen der Sonnenatmosphäre — also in der Korona — ist die elektrische Leitfähigkeit sogar von der der Metalle nicht sehr verschieden. Das hat zur Folge, daß elektrische Felder hier nicht durch konvektive Ladungstrennung erzeugt werden können, wie das z. B. in den unteren Teilen der Erdatmosphäre möglich ist. Man kann daher nicht in „kosmischen Gewittern" in Analogie zu irdischen Gewittern den Mechanismus zur Erzeugung des elektrischen Beschleunigungsfeldes sehen, obgleich die bei irdischen Gewittern auftretenden Potentialdifferenzen schon ungefähr zu Beschleunigung geladener Teilchen auf Höhenstrahlenergien ausreichen würden. Das gilt an allen Stellen des Kosmos, die bisher für die Erzeugung von Höhenstrahlung in Betracht gezogen worden sind und insbesondere eben für die Sonnenkorona. In Gegenwart eines Magnetfeldes folgt hieraus aber noch nicht, daß gar keine elektrische Felder existieren können; sondern, wenn wir das Medium als unendlich guten Leiter ansehen, so muß in einem mit der jeweiligen Geschwindigkeit ($\mathfrak{v}$) des Leiters *mitbewegtem* Koordinatensystem das elektrische Feld verschwinden, für einen *ruhenden* Beobachter muß also gelten

$$\mathfrak{E} + (1/c)\,[\mathfrak{v}\mathfrak{H}] = 0\,. \qquad (1)$$

Trotz der relativ großen in Frage kommenden Dimensionen ist die Annahme praktisch unendlich guter Leitfähigkeit aber nicht selbstverständ-

[1] S. E. Forbush, Physic. Rev. **70**, 771 [1946]; A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3 a**, 264 [1948].

lich. Wie früher[2] bereits betont, ist zwar die starke Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit durch ein Magnetfeld, die anschaulich aus dem Aufspulen der Ladungsträger um die magnetischen Feldlinien folgt, in der Regel nur scheinbar (da sie durch spontane Raumladungen und durch die Wirkungen der nichtelektrischen diffusionserzeugenden Ursachen auf den Strom — die „eingeprägten" elektrischen Felder — kompensiert wird) und beeinträchtigt die Gültigkeit des Modells des unendlich guten Leiters nicht. Dieses Modell wird aber dann unzulässig, wenn (a) entweder die Vorgänge so schnell ablaufen, daß die Trägheit der geladenen Teilchen eine Rolle spielt, oder wenn (b) die Stromdichte dadurch begrenzt ist, daß in dem interessierenden Gebiete alle geladenen Teilchen Lichtgeschwindigkeit erreicht haben.

Eine obere Grenze dafür, daß die Zeitkonstante τ des betrachteten Prozesses die Bedingung (a) verletzt, erhält man bei der Annahme, daß allein die Elektronen Lichtgeschwindigkeit haben und die Grenze nach (a) durch die Trägheit der Ionen gegeben wird, aus der Ungleichung

$$\tau < \sqrt{M_i / N_i e^2} \,. \tag{2}$$

Mit anderen Worten, der Vorgang muß langsamer ablaufen, als der „Plasmafrequenz" der Ionen entspricht. Mit den Zahlwerten für $M_i \approx$ Protonenmasse $\approx 2 \cdot 10^{-24}$ g und $N_i \approx 10^5$ cm^{-3} (Wert für die äußere Sonnenkorona) folgt, daß die Trägheit der Ladungsträger in der Korona höchstens für Vorgänge mit einer Zeitkonstanten

$$\tau < 10^{-5} \text{ sec}$$

eine Rolle spielt.

Diese Einschränkung dürfte für die Höhenstrahlung nicht wesentlich sein, während die Bedingung (b) regelmäßig verletzt ist, denn, wenn überhaupt durch elektrische Felder in einem einmaligen Beschleunigungsprozeß die vorhandenen Ionen auf Höhenstrahlenergie beschleunigt werden, dann erreichen alle geladenen Teilchen in dem betreffenden Volumen praktisch Lichtgeschwindigkeit.

3. Man kann aber unabhängig von diesen Bedingungen die Größe der auftretenden elektrischen Felder abschätzen. Wenn nämlich das elektrische Feld durch Induktion entsteht, wird der Wirbelteil des elektrischen Feldes nicht klein gegen seinen Quellenteil sein. Aus dem Induktionsgesetz

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} \quad (\mu = 1 \,;\, \text{elektrostat. Einheiten}) \tag{3}$$

kann also die Größe des gesamten elektrischen Feldes abgeschätzt werden, wenn man für rot $\approx 1/L_1$ setzt, wobei L_1 eine für die Krümmung der elektrischen Feldlinien charakteristische Länge bedeutet und wenn man entsprechend für $\partial/\partial t \approx V/L_2$ setzt, wobei V eine für den betrachteten Vorgang charakteristische materielle Geschwindigkeit und L_2 wieder eine Länge (die von L_1 verschieden sein mag) bedeuten. Damit gibt (3) die Abschätzung

$$E \approx \frac{L_1}{L_2} \frac{V}{c} H \,, \tag{A}$$

die mit Gl. (1) übereinstimmt, wenn $L_1 = L_2$. Die Abweichung von Gl. (1) kann schon deshalb nicht sehr groß werden, weil schon in der unmittelbaren Umgebung des Gebietes, in dem alle Teilchen auf Höhenstrahlenergie beschleunigt werden, Gl. (1) hinreichend genau erfüllt sein muß.

Die Bedingung dafür, daß dieses elektrische Feld hinreicht, Teilchen auf Höhenstrahlenergie zu beschleunigen, ist offenbar, daß es über eine Länge L_3 einigermaßen homogen ist, so daß

$$e E L_3 > W \,, \tag{B}$$

wobei W eine Energie der Ordnung $10^9 \ldots 10^{10}$ eV $\approx 10^{-3}$ bis 10^{-2} erg ist.

Bei einem Zyklotron oder Betatron wird eine analoge Bedingung dadurch umgangen, daß das Teilchen immer wieder dasselbe elektrische Feld durchläuft. Damit dies möglich ist, müssen aber ganz bestimmte singuläre Bedingungen zwischen Magnetfeld und elektrischem Feld in ihrem räumlichen und zeitlichen Verhalten erfüllt sein. Auch dann bleibt die Stabilität der Bahnen noch kritisch. Man wird kaum annehmen dürfen, daß im Kosmos diese Bedingungen zufällig hinreichend häufig erfüllt seien, wenngleich ein solches Betatron-Modell schon zur Ultrastrahlbeschleunigung vorgeschlagen wurde[3] [und zwar schon vor der Erfindung des Betatrons; es verletzt im übrigen jedenfalls die noch zu diskutierende Bedingung (C)].

Weiter muß gefordert werden, daß die Rückwirkung des elektrischen Stromes, der als Folge des elektrischen Feldes E fließt, nicht so groß wird, daß die Größenordnung des Magnetfeldes,

[2] A. Schlüter, Z. Naturforschg. **5a**, 72 [1950].

[3] W. F. G. Swann, Physic. Rev. **43**, 217 [1933].

dem die Energie zur Beschleunigung entnommen wird, geändert wird. Die Größe der Stromdichte folgt aus der Dichte der geladenen Teilchen N (wobei es für unsere Abschätzung unwesentlich ist, zwischen der Dichte der Ionen, der Elektronen und aller geladenen Teilchen zu unterscheiden), da ja alle Teilchen in dem betrachteten Volumen praktisch Lichtgeschwindigkeit erreichen. Aus

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{H} = 4\pi \mathfrak{j} \tag{4}$$

folgt also mit $j = eNc$ die Bedingung

$$4\pi N \lesssim \frac{H}{e L_4}, \tag{C}$$

wenn H die Größe des Magnetfeldes bedeutet, dessen Veränderung nach Gl. (3) und Abschätzung (A) das elektrische Feld induziert. Vom Verschiebungsstrom ist in (4) bzw. (C) abgesehen; wenn man seine Größe abschätzt, indem man die Zeitkonstante wieder gleich $(V/L)^{-1}$ setzt, das elektrische Feld mit (A) abschätzt und $L_1 \approx L_2$ setzt, folgt das Verhältnis von Verschiebungsstrom zu Leitungsstrom zu

$$| (1/c)\, \partial E/\partial t | : 4\pi | j | \approx V^2 : c^2 .$$

Damit ist die Vernachlässigung gerechtfertigt. Zugleich folgt durch Divergenzbildung aus (4) in derselben Näherung $\operatorname{div} \mathfrak{j} = 0$.

Die Erfüllung der Bedingungen (B) und (C) zusammen mit (A) ist noch nicht hinreichend dafür, daß wirklich Höhenstrahlung entsteht, denn die Larmor-Radien der geladenen Teilchen in den in Frage kommenden Magnetfeldern sind so klein gegen die in Betracht kommenden Dimensionen, daß die Teilchen nur längs der magnetischen Feldlinien merklich vorwärts kommen können. Es muß also noch gefordert werden, daß *das elektrische Feld eine wesentliche Komponente längs des Magnetfeldes oder in einem feldfreien Gebiet besitzt* [Bedingung (D)].

Auf die Bedeutung der Bedingung (D) wurde besonders von Biermann und Bagge[4] hingewiesen, da sie bei den einfachsten Annahmen über die Symmetrie des Magnetfeldes und seine Änderungen, die das elektrische Beschleunigungsfeld induzieren, verletzt wird.

4. Wenn nun keine besonders geordneten Verhältnisse und keine besonderen Symmetrien vorliegen, wird man annehmen dürfen, daß sich alle vorkommenden charakteristischen Längen nicht sehr unterscheiden. Das dürfte z. B. berechtigt sein für die sekundären elektrischen und magnetischen Felder, die in der Sonnenkorona durch Veränderungen in den Magnetfeldern von Flecken induziert werden. Mit dieser Unordnungsannahme $(L_1 = L_2 \ldots = L)$ können wir die Bedingungen (A), (B), (C) genauer diskutieren. Im allgemeinen wird man zunächst über die Größe des Magnetfeldes und der vorkommenden materiellen Geschwindigkeiten Annahmen machen oder mindestens Grenzen für sie angeben können. Dann folgt aus (A) und (B) ein Mindestwert für die charakteristische Länge L.

$$L \gtrsim \frac{W c}{e V H} . \tag{5}$$

Diese Länge muß außerdem mit den geometrischen Bedingungen des betrachteten Modells verträglich sein. Für die Erfüllung der Bedingung (C) ist es nun günstig, wenn dieser Mindestwert nicht überschritten wird. Dann folgt aus (C) mit dem Werte für L_4, der sich aus (5) bei Annahme des Gleichheitszeichens ergibt:

$$4\pi N \lesssim \frac{V H^2}{c W} . \tag{6}$$

Wenn L tatsächlich größer ist, muß N entsprechend kleiner sein; dafür können die Teilchen dann eine höhere Energie als W erlangen. Die Ungl. (6) zeigt, daß unter diesen „unordentlichen" Verhältnissen höchstens ein Bruchteil der Ordnung V/c der magnetischen Energiedichte $H^2/8\pi$ in Höhenstrahlenergie pro Volumeneinheit WN verwandelt wird.

Wenn man Zahlwerte einsetzt, zeigt sich, daß — auch in dem Fall, daß das Gleichheitszeichen gilt — eine außerordentlich kleine Dichte resultiert. Wir betrachten zwei typische Fälle.

a) *Sonnenkorona*

In der Korona, etwa in der Entfernung ein Sonnenradius ($\approx 7 \cdot 10^{10}$ cm) von der Sonnenoberfläche, wird man kaum mit Magnetfeldern > 10 Gauß rechnen können. Die größten materiellen Geschwindigkeiten erhält man aus der Laufzeit der Partikel, die auf der Erde einen magnetischen Sturm verursachen, zu maximal einigen 10^8 cm sec^{-1}. Aufsteigende eruptive Protuberanzen erreichen etwa $5 \cdot 10^7$ cm sec^{-1}. Die mittlere Dichte der Teilchen (die alle geladen sind) beträgt etwa 10^6 cm^{-3}. Mit $W = 10^{-2{,}5}$ erg, $V/c = 10^{-2{,}5}$, $H = 10^1$ Gauß folgt aber

[4] L. Biermann u. E. Bagge, Z. Naturforschg. **4a**, 303 [1949].

$$N \lesssim 10^{1}\ \mathrm{cm}^{-3}.$$

Dabei ist im Sinne der Ungl. (6) vorausgesetzt, daß der Bereich nur die nach Ungl. (5) zulässige Minimalausdehnung von

$$L \approx 10^{8,3}\ \mathrm{cm} \approx 2000\ \mathrm{km}$$

besitzt.

b) *Chromosphäre in der unmittelbaren Nähe von Sonnenflecken*

Die maximale magnetische Feldstärke in großen Sonnenflecken beträgt 4000 Gauß. Eine Abschätzung für das Feld in der näheren Umgebung ist also 10^3 Gauß. Der höchste Wert für eine auftretende Geschwindigkeit, den man vertreten kann, ist von der Ordnung 100 km sec^{-1}. Eine typische chromosphärische Teilchendichte ist 10^{12} cm^{-3}, der Ionisationsgrad beträgt 10 bis 90%. Mit

$$W = 10^{-2,5}\ \mathrm{erg},\ V/c = 10^{-3,5},\ H = 10^{3}\ \mathrm{Gauß}$$

folgt

$$N \lesssim 10^{4}\ \mathrm{cm}^{-3}.$$

Hierbei ist wieder der günstigste Fall angenommen, daß die aus (5) folgende Länge

$$L \approx 10^{7,3}\ \mathrm{cm} \approx 200\ \mathrm{km}$$

mit der Geometrie des Modells verträglich ist.

5. Es folgt, daß die Höhenstrahlteilchen ihre Energie durch einmalige Beschleunigung in einem elektromagnetischen Felde nur unter ganz ungewöhnlichen Umständen erhalten können. Wenn die geometrischen Verhältnisse nicht so geordnet sind, daß die verschiedenen Längsdimensionen ($L_1, \ldots . L_4$) in richtiger Weise sehr verschieden groß sind, muß die Dichte ganz abnorm gering sein (für die äußeren Teile der Sonnenatmosphäre unter 10^{-5} der normalen Dichte der betreffenden Gebiete). Dabei ist noch der günstigste Fall vorausgesetzt, daß die Dimensionen verhältnismäßig klein sind.

Durch Felder hoher Ordnung — das ist im allgemeinen gleichbedeutend mit Feldern hoher Symmetrie — kann nicht beliebig viel gewonnen werden, da die verschiedenen Längen nicht unabhängig voneinander sind. Außerdem bleibt die im „ungeordneten" Fall automatisch erfüllte Bedingung bestehen, daß die Energie des Magnetfeldes — diese ist die Quelle aus der bei der elektromagnetischen Beschleunigung die Energie zunächst kommen muß — hinreicht, um die Teilchen zu beschleunigen. Es muß also gelten

$$NW \leq \alpha H^2/8\pi, \qquad (7)$$

wobei $\alpha \approx 1$ ein Zahlfaktor ist, der auch etwas größer als 1 sein mag, da ein Teil der Energie der magnetischen Energie der Umgebung entnommen werden kann. Diese oberste Grenze für N ist um den Faktor $\alpha/2 \cdot c/V$ größer, als die für „unordentliche" Verhältnisse in der Ungl. (6) abgeschätzte.

Darüber hinaus sind die verschiedenen Längen auch nicht unabhängig voneinander. Das oben herangezogene Argument, daß das zu beschleunigende Teilchen höchstens auf einer Länge, die dem Krümmungsradius der elektrischen Feldlinien entspricht, in dem elektrischen Felde verbleibt, wird auch unter besonders günstigen Bedingungen gültig bleiben — d. h. aber, es wird immer in guter Näherung gelten.

$$L_3 \approx L_1.$$

Es bliebe dann noch die Möglichkeit, daß L_2 und L_4 besonders günstig, d. h. klein gegen L_1 bzw. L_3 sind. An der Bedingung (A) kann aber kaum mehr als der Faktor V/c gewonnen werden, da sonst das elektrische Feld mehr Energie enthielte, als das magnetische, aus dem es ja entstanden sein muß.

6. Wir ziehen hieraus nun folgende Schlüsse. Um (einfach) geladene Teilchen durch einmalige Beschleunigung in einem durch Induktion entstandenen elektrischen Felde auf die Mindestenergie zu bringen, die notwendig ist, damit die Teilchen durch das Erdmagnetfeld hindurch auf die Erde in mittlere Breiten gelangen, ist, ohne besondere Symmetrieverhältnisse des elektromagnetischen Feldes, ein Mechanismus erforderlich, der in dem ganzen Bereich, in dem die Höhenstrahlung beschleunigt werden soll, eine Dichte von etwa 10^{-5} der gewöhnlich vorhandenen herbeiführt und während der Beschleunigungszeit aufrecht erhält, damit das elektrische Feld nicht durch die zu große Leitfähigkeit gewissermaßen kurzgeschlossen wird.

Da eine solche Dichteerniedrigung ganz unplausibel erscheint, bleibt im wesentlichen nur eine Möglichkeit, um den fehlenden Faktor 10^5 oder einen wesentlichen Teil davon zu gewinnen, nämlich eine erhebliche Verkleinerung der Größe L_4 im Verhältnis zu den übrigen Längen. D. h. der Krümmungsradius der Magnetfeldlinien muß klein sein im Verhältnis zur Ausdehnung des Bereichs, durch den hindurch die Teilchen beschleunigt

werden können. Hierdurch wird aber die Erfüllung der Bedingung (D) wesentlich erschwert, denn die Teilchen kommen quer zum Magnetfeld nicht merklich voran und längs der Magnetfeldlinien wird infolge der geforderten verhältnismäßig starken Krümmung der Weg zu kurz.

Einen wichtigen Hinweis darauf, wie vielleicht doch alle zur Höhenstrahlbeschleunigung erforderlichen Bedingungen erfüllt werden könnten, verdankt man einer Notiz von Kiepenheuer[5]. Dieser nimmt an, daß die Korpuskeln, die auf der Erde einen magnetischen Sturm verursachen, die Sonne in Form eines verhältnismäßig dünnen Fadens verlassen und dabei Feldlinien solarer Magnetfelder mitschleppen. Diese Feldlinien sollen den Faden quer zu seiner Achse durchsetzen und sich in einer sehr dünnen Schicht interplanetarer Materie schließen. Der spontane Zerfall des Magnetfeldes soll in dieser Randschicht dann das elektrische Beschleunigungsfeld induzieren. Die oben hergeleiteten Bedingungen wären damit durch extreme Annahmen über die Geometrie — sehr kleines L_4 — befriedigt. Dieser Mechanismus ist aber dem Einwande ausgesetzt, daß die Feldlinien sich nicht in einer ganz dünnen Randschicht, sondern über einen Raum schließen werden, dessen Querschnitt vergleichbar ist dem Querschnitt des Fadens der Sturmpartikel selber; hierfür wird schon die gegenseitige Abstoßung der magnetischen Feldlinien, also der magnetische Druck sorgen.

Andererseits kann eine fadenartige Struktur für den Korpuskelstrom, die nach den Kenntnissen über magnetische Stürme und über die Struktur der Sonnenkorona plausibel erscheint, kaum ohne Wirkung eines zusammenhaltenden Magnetfeldes verstanden werden. Ein solches Magnetfeld müßte den Faden eng umschließen, d. h. längs der Achse des Fadens müßte ein elektrischer Strom fließen[6]. Der Zusammenbruch dieses Magnetfeldes bei einem plötzlichen Abschneiden des Korpuskelstromes durch eine Störung auf der Sonne würde ein elektrisches Feld längs der Fadenachse induzieren, während die Magnetfeldlinien noch während des Zusammenbrechens die Diffusion von Koronamaterie verhindern und damit die Aufrechterhaltung einer geringen Teilchendichte nach Abschneiden des Korpuskelstromes ermöglichen würde. Das elektrische Feld würde auch genau in der Achse des Fadens vorhanden sein, wo es kein magnetisches Feld gibt, so daß auch die Bedingung (D) erfüllt wäre. Der wegen der ablenkenden Wirkung des Magnetfeldes allein zur Beschleunigung nutzbare Querschnitt in der unmittelbaren Umgebung des magnetfeldfreien Raumes um die Fadenachse herum, wäre für Teilchen großer magnetischer Steifigkeit also kleinen e/m-Verhältnisses größer und würde eine bevorzugte Beschleunigung schwerer, nicht vollständig ionisierter Atome verstehen lassen. Leider gibt es bisher keine vertrauenswürdige Theorie der Beschleunigung der Sturmkorpuskeln, so daß eine genauere Durchführung des betrachteten Modells nicht möglich erscheint.

7. Es scheint also, daß unter besonders günstigen Bedingungen die Beschleunigung von Ultrastrahlteilchen auf einem Stern wie der Sonne bis zu Energien von einigen 10^9 eV möglich sein könnte. Für die solare Ultrastrahlung sind auch keine Energien über 10^{10} eV beobachtet worden, so daß hier kein Widerspruch entsteht. Es scheint aber kaum möglich, mit einem den betrachteten Prozessen ähnlichen Mechanismus auf irgendwelchen Sternen einzelnen Teilchen Energien bis zu 10^{17} eV zuzuführen, wie dies nach den Beobachtungen der großen Luftschauer gefordert werden müßte.

Die vorliegende Note entstand auf Grund zahlreicher Diskussionen des Verf. im Anschluß an die Arbeit[4] mit Herrn Professor Biermann.

[5] K. O. Kiepenheuer, Physic. Rev. **78**, 809 [1950].

[6] Vgl. den früher[2] betrachteten Fall eines Stromfadens in einem homogenen elektrischen Felde.

NOTIZEN

Eine Frage über die Rolle der quadratischen Metrik in der Physik

Von C. F. v. Weizsäcker

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 141 [1952]; eingeg. am 11. Sept. 1951)

Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es wird nach der Möglichkeit einer über Helmholtz und Weyl hinausgehenden Begründung der quadratischen Metrik gefragt, die auch die Metrik des quantenmechanischen Zustandsraums einschließen würde.

Beim Versuch, fundamentale Naturgesetze aufzufinden, spielen heutzutage Invarianzbetrachtungen eine große Rolle. Die kontinuierlichen Transformationsgruppen, die dabei zugrunde gelegt werden, pflegen eine quadratische Form der Koordinaten invariant zu lassen (euklidische Drehgruppe, Lorentz-Gruppe). Auch die allgemeine Relativitätstheorie benützt als Linienelement eine quadratische Form der Koordinatendifferentiale. In einer früheren Notiz[1] wurde darauf hingewiesen, wie weitgehend unter quantenmechanischen Gesichtspunkten selbst die Form der Grundgesetze der klassischen Physik aus der Forderung der quadratischen Metrik abgeleitet werden kann. Der einfachste gegen die genannten Transformationen invariante Differentialoperator ist der Laplacesche. Einerseits folgt nun aus der Poissonschen Gleichung $\triangle U = \varrho$ das Gravitationsgesetz, andererseits aus der Schrödingerschen Gleichung $\triangle \psi + (E - V)\,\psi = 0$ das Auftreten des Gliedes v^2 im Energiesatz der klassischen Mechanik, welches wiederum das Trägheitsgesetz und das zweite Newtonsche Axiom zur Folge hat.

Schon Helmholtz[2] hat versucht, die Invarianz einer quadratischen Form ihrerseits aus einer tieferliegenden Forderung abzuleiten. Dies gelang ihm, indem er verlangte, es solle im Raum kongruent zu sich selbst verschiebbare Körper geben. Vom Standpunkt der heutigen Physik aus wird man geneigt sein, die logische Reihenfolge umzukehren. Für uns ist die Existenz starrer Körper keine einleuchtende Fundamentalforderung, sondern nur eine Eigenschaft eines bestimmten Grenzfalles der Physik, nämlich der klassischen Mechanik und Geometrie. Der Gedankengang von Helmholtz beweist nur, daß dieser Grenzfall wegen der quadratischen Metrik möglich ist, aber die Forderung der Möglichkeit eines solchen Grenzfalles wird für uns nicht der Grund für die Annahme der quadratischen Metrik sein.

Weyl[3] hat sich von der Helmholtzschen Voraussetzung und von der Beschränkung des Ergebnisses auf positiv-definite Formen frei gemacht. Er stellt den geometrischen Begriff des affinen Zusammenhangs (d. h. der Verschiebbarkeit eines Vektors parallel zu sich von Punkt zu Punkt) an die Spitze und beweist daraus gruppentheoretisch die Invarianz einer quadratischen Form. Die hier vorgelegte Bemerkung soll nur die Frage formulieren, ob die Weylsche Ableitung schon eine hinreichende Allgemeinheit der zu wählenden Voraussetzungen erreicht hat.

Einerseits mag es dem Physiker scheinen, daß die Wahl der Forderung des affinen Zusammenhangs mehr durch den Erfolg als durch eine ihr offensichtlich innewohnende auszeichnende Eigenschaft gerechtfertigt sei. Während die Wahl der Riemannschen Geometrie in der allgemeinen Relativitätstheorie noch durch einen inhaltlichen physikalischen Gedanken (das Äquivalenzprinzip) motiviert ist, sind alle darüber hinausgehenden Verallgemeinerungen der Feldtheorien mehr durch formale als durch physikalische Argumente begründet worden.

Andererseits kann man, scheinbar gerade umgekehrt, auch fragen, ob die Forderung des affinen Zusammenhangs sich nicht noch zu eng an die Raumanschauung anschließt. Eine quadratische Metrik gilt ja auch im unendlichdimensionalen Zustandsraum der Quantenmechanik. Man wird also vermutlich zu ihrer Begründung eine Eigenschaft von Mannigfaltigkeiten brauchen, die der anschauliche Raum mit dem Inbegriff der quantenmechanischen Zustände gemein hat.

Eine Vermutung über die Antwort auf diese Frage vermag ich nicht vorzulegen. Es sei nur zum Schluß darauf hingewiesen, daß sowohl die Geometrie des anschaulichen Raumes wie die des quantenmechanischen Zustandsraumes formal von einer linearen Vektoralgebra her aufgebaut werden kann. Eine solche lineare Algebra ist charakterisiert durch das Bestehen *einer* kommutativen Verknüpfung zwischen den „Vektoren", welche eine unendliche Gruppe definiert. Die Multiplikation eines Vektors mit einer Zahl läßt sich ja bei Einführung von Stetigkeitsvoraussetzungen aus der Vektoraddition ableiten. Diese Verknüpfung ist im anschaulichen Raum das Aneinanderlegen von gerichteten Strecken, also das Bilden von Figuren, im Zustandsraum ist sie die Superposition von Zuständen. Da in der Quantenmechanik die Punkte des anschaulichen Raumes als mögliche (kontinuierlich variable) Indizes von Koordinatenrichtungen des Zustandsraumes auftreten, ist vielleicht die Frage nach der Struktur des Zustandsraumes die fundamentale und die nach der Struktur des anschaulichen Raumes eine von ihr abhängige, abgeleitete.

[1] C. F. v. Weizsäcker, Ann. Physik [6] **6**, 67 [1949].

[2] H. v. Helmholtz, Schriften zur Erkenntnistheorie, Berlin 1921. S. Lie, Ber. Verh. kgl. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-physische Kl. **1886**, 338; Pickert, Math. Ann. **120**, 492 [1947—1949].

[3] H. Weyl, Mathematische Analyse des Raumproblems, Berlin 1923.

Über den Zerfall der V^0-Teilchen

Von Martin Deutschmann

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 142–143 [1952]; eingeg. am 11. Okt. 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

V^0-Teilchen sind seit einigen Jahren aus den Arbeiten verschiedener Autoren [1–6] bekannt. Es handelt sich um neutrale schwere Teilchen, die in durchdringenden Schauern der kosmischen Strahlung vorkommen und nach den bisherigen Beobachtungen in ca. $3 \cdot 10^{-10}$ sec [2] in zwei geladene Teilchen, ein Proton und ein π-Meson oder auch in zwei π-Mesonen zerfallen [3–6]. Um für beide Zerfälle eine einheitliche V^0-Masse zu wahren, ist kürzlich ein Dreiteilchenzerfall diskutiert worden [6]. Im folgenden soll über Nebelkammeraufnahmen berichtet werden, die den Zerfalls- und den Entstehungsort des V^0-Teilchens erkennen lassen. Aus den Beobachtungsdaten können genauere Lebensdauern berechnet werden, und es sind Aussagen über die Zahl der Zerfallsteilchen möglich.

Die verwendete Nebelkammer [7] hat 75 cm Höhe, 75 cm Breite und 30 cm Tiefe. Sie enthält 7 cm Blei in 4 Platten, 9 cm Paraffin in einer und 10 cm Graphit in 2 Platten. Gesteuert wird sie von einem Zählrohrsatz, der auf durchdringende Schauer anspricht. Die Teilchenart wird — bis auf das Ladungsvorzeichen — aus der Ionisation, der Reichweite und der Streuung in den Absorberplatten bestimmt. Die stereoskopisch aufgenommenen Teilchenbahnen können sowohl in Projektion als auch — mit geringerer Genauigkeit — räumlich unter dem Stereoskop vermessen werden. Unter 180 in 160 m Höhe ü. d. M. aufgenommenen durchdringenden Schauern, wurden sieben V^0-Zerfälle gefunden. Abb. 1 und 2* zeigen zwei Beispiele. Keines der sieben Ereignisse ist als $\pi \rightarrow \mu$ oder als $\mu \rightarrow$ e Zerfall zu deuten. Alle V^0-Zerfälle ereigneten sich im gut beleuchteten Teil der Kammer. Im Abstand von einigen cm waren stets Spuren eines durchdringenden Schauers oder eines sonstigen Kernprozesses der kosmischen Strahlung zu sehen. Es wird angenommen, daß die V^0-Teilchen in einem Akt mit den übrigen Schauerteilchen entstehen. Die Berechtigung zu dieser Annahme ergibt sich weiter unten aus der räumlichen Orientierung der Zerfallsspuren. Von den sieben V^0-Teilchen kommen demnach fünf aus Blei und eines aus Paraffin; bei dem siebenten ist der Ursprungsort ungewiß, da er in einem dichteren Luftschauer liegt. In fünf Fällen läßt sich der Ursprung durch rückwärtige Extrapolation der Schauerspuren in den Platten so gut bestimmen, daß die V^0-Bahn in ihrer Länge auf einige mm und in ihrer Neigung auf wenige Grad genau gemessen werden kann. In einem Fall ist die Extrapolation jedoch mit größerem Fehler behaftet infolge der starken Streuung der ohnehin wenigen Schauerspuren (nur 3). Für die weitere Analyse wurden nur die fünf gut zu vermessenden Aufnahmen herangezogen.

Aussagen über die Zahl der Zerfallsteilchen sind auf folgende Weise möglich: a) Der Erhaltungssatz des Impulses verlangt, daß beim Zerfall des V^0 in nur zwei Teilchen die Bahnen des V^0 und der beiden Zerfallsteilchen komplanar sind, d. h. es muß die Ebene, die von den sichtbaren Zerfallsspuren definiert wird (die Zerfallsebene) stets den V^0-Entstehungsort enthalten. Außerdem kann die über den Zerfallsort hinaus verlängerte Flugrichtung des V^0 nur zwischen den Bahnen der Zerfallsteilchen liegen. Entsteht aber ein drittes neutrales Teilchen, so werden die Aufnahmen je nach dem Impuls dieses Teilchens Abweichungen von obigem Bild zeigen. b) Wird als drittes Teilchen speziell ein π^0-Meson emittiert, so sind auf dem Weg über seine Zerfallsquanten Elektronenschauer zu erwarten.

Die Stereoaufnahmen zeigen in allen fünf Fällen, daß die Zerfallsebene innerhalb der Meßgenauigkeit durch den Ursprung des Schauers geht. Dieser Befund stimmt mit einigen Beobachtungen von Seriff et al. [2] überein. Auch verläuft die verlängerte Verbindungsgerade V^0-Ursprung-Zerfallsort, wie erwartet, zwischen den Gabelspuren. Tab. 1 zeigt die Meßergebnisse im einzelnen. α und β bedeuten die Winkel der beiden Gabelspuren 1 und 2 gegen die verlängerte V^0-Bahn. Spalte 6 gibt an, wie genau die Lage der Zerfallsebene angegeben werden kann [8]. In keinem Fall wurde ein Elektronenschauer beobachtet, der von einem aus dem V^0-Zerfall stammenden π^0-Meson herrühren könnte. Dieser Befund macht es sehr wahrscheinlich, daß sowohl bei dem in $p + \pi^-$ wie bei dem in $\pi^+ + \pi^-$ zerfallenden V^0 kein weiteres ungeladenes Teilchen emittiert wird, und daß es sich wirklich um zwei verschieden schwere V^0-Arten handelt. In einer soeben erschienenen Arbeit [9] kommen

[1] G. D. Rochester u. C. C. Butler Nature [London] **160**, 855 [1947].

[2] A. J. Seriff, R. B. Leighton, C. Hsiao, E. W. Cowan u. C. D. Anderson, Physic. Rev. **78**, 290 [1950].

[3] R. Armenteros, K. H. Barker, C. C. Butler, A. Cachon u. A. H. Capman, Nature [London] **167**, 501 [1951].

[4] N. S. Bridge u. M. Annis, Physic. Rev. **82**, 445 [1951].

[5] R. W. Thompson, H. O. Cohn u. R. S. Flum, Physic. Rev. **83**, 175 [1951].

[6] R. B. Leighton, S. Dean Wanlass u. William L. Alford, Physic. Rev. **83**, 843 [1951]. Siehe auch Bericht von T. Lauritsen, Konf. über Kernphysik u. kosm. Strahlung, Heidelberg 1951.

[7] Die Kammer soll später an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

* Abb. 1 und 2, s. Tafel S. 128 b.

[8] Es ist nicht leicht, durch visuelle Betrachtung die Lage einer Ebene im Raum zu messen. Hier wurde folgendermaßen verfahren: In die Stereokopie wurde die V^0-Bahn eingezeichnet und durch Probieren festgestellt, von welcher Fehleinzeichnung ab das Auge ein Heraustreten der V^0-Bahn aus der Zerfallsebene erkennt.

[9] R. Armenteros, K. H. Barker, C. C. Butler u. A. Cachon, Philos. Mag. J. Sci. **42**, 1112 [1951].

Aufnahme	Winkel α proj.	Winkel α räuml.	Winkel β proj.	Winkel β räuml.	Abweichung der Zerfallsebene	Teilchenart 1	Teilchenart 2	E_0 MeV	s cm	t 10^{-10} sec
A	8^0	$7^0 \pm 3^0$	29^0	$39^0 \pm 3^0$	$0^0 \pm 6^0$	π	π	640	14,3	$1{,}9 \pm 0{,}3$
B	19^0	$18^0 \pm 5^0$	17^0	$19^0 \pm 5^0$	$0^0 \pm 6^0$	p	π	30	3,8	$5{,}7 \pm 0{,}9$
C	51^0	$45^0 \pm 3^0$	$5{,}5^0$	$5^0 \pm 2^0$	$0^0 \pm 6^0$	π	p	330	8	$4{,}2 \pm 0{,}6$
D	18^0	18 ± 1^0	72^0	$71^0 \pm 1^0$	$0^0 \pm 7^0$	π	π	75	4	$2{,}4 \pm 0{,}5$
E	7^0	$6^0 \pm 1^0$	71^0	$75^0 \pm 2^0$	$0^0 \pm 7^0$	p	π	130	4,5	$3{,}3 \pm 0{,}4$

Tab. 1. Die charakteristischen Daten der gemessenen V^0-Teilchen.
E^0 kinet. Energie, s Flugstrecke, t Zerfallszeit.

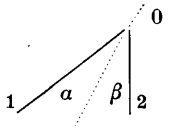
Armenteros et al. auf anderem Weg zum gleichen Resultat.

Zur Bestimmung der Lebensdauer ist eine Kenntnis der Zerfallsteilchen und ihrer Energien nötig. Für den Zweiteilchenzerfall lauten Energie- und Impulssatz

$$E_1 + E_2 = E_0 + Q, \tag{1}$$

$$p_1 \cos\alpha + p_2 \cos\beta = p_0, \tag{2a}$$

$$p_1 \sin\alpha = p_2 \sin\beta \leq p_{\max}. \tag{2b}$$



Die Indizes 0, 1, 2 gelten für das V^0 und seine beiden Zerfallsteilchen. Die kinetischen Energien E_1, E_2, die Impulse p_1, p_2 und die Ruhmassen m_1, m_2 können an sich in bekannter Weise aus Reichweite, Ionisation und Streuung bestimmt werden. Oft reichen allerdings die unvollständigen Beobachtungsdaten nicht aus, um zwischen Proton und π-Meson zu unterscheiden, z. B. dann, wenn für die Reichweite nur rohe Mindest- oder Höchstwerte meßbar sind. Kennt man jedoch in Gl. (1) die Energietönung Q, so hat man für die Impulskomponenten senkrecht zur V^0-Bahn eine obere Grenze $p_{\max}$, den Impuls der Zerfallsteilchen im Ruhsystem des V^0. Q ist zwar für beide V^0-Arten noch nicht sehr genau bekannt, doch geht sein Wert hier gar nicht kritisch ein. Er wurde als das Mittel der von Leighton[6] angegebenen Werte zu

$$Q = \begin{cases} 50 \text{ MeV für p } + \pi^- \text{ Zerfall} \\ 100 \text{ MeV für } \pi^+ + \pi^- \text{ Zerfall} \end{cases} \text{ eingesetzt.}$$

Daraus folgt

$$p_{\max} = \begin{cases} 1{,}2 \cdot 10^8 \text{eV/c für p } + \pi^- \text{ Zerfall} \\ 1{,}3 \cdot 10^8 \text{eV/c für } \pi^+ + \pi^- \text{ Zerfall}. \end{cases}$$

In den Fällen, wo Impuls und Teilchenmasse nicht eindeutig aus den Beobachtungsdaten zu ermitteln waren, gelang die Entscheidung immer durch Anwenden von Bedingung (2b) (unter der Voraussetzung, daß als Zerfallsteilchen nur Protonen und π-Mesonen in Frage kommen). Aus den gemessenen Impulsen p_1 und p_2 erhält man nach (2a) p_0 und damit die Geschwindigkeit des V^0-Teilchens. Schließlich ergibt sich aus der gemessenen Flugstrecke s die in Tab. 1 angegebene individuelle Zerfallszeit t. Man sieht, daß die Zerfallszeit der schweren V^0-Teilchen etwa doppelt so groß ist als die der leichten.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Herrn Professor Heisenberg danke ich für sein Interesse und für zahlreiche fördernde Ratschläge.

Die Halbwertszeit des RaE

Von F. Begemann und F. G. Houtermans
II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 143-144 [1952]; eingeg. am 5. Dez. 1951)

Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Die Halbwertszeit des RaE wurde durch Messung des zeitlichen Verlaufs der Aktivität zweier RaE-Präparate in einem Becherzählrohr zu $T = 5{,}02 \pm 0{,}02$ d gemessen.

Die Halbwertszeit des RaE (Bi^{210}) ist nicht sehr genau bekannt. Die beiden neuesten Bestimmungen von Siegbahn und Slätis[1] und Hole[2] ergaben $4{,}85 \pm$? d bzw. $5{,}15 \pm 0{,}1$ d, differieren also um 6%. Ältere Bestimmungen[3] größerer Genauigkeit liegen ebenfalls nicht vor und gaben Anlaß dazu, daß die Internationale Radium-Standard-Commission die beiden Werte 4,90 d und 5,0 d in ihren Tabellen anführte.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[4] wurde gezeigt, daß sich chemische Altersbestimmungen aus dem Pb/U-Verhältnis radioaktiver Mineralien in einfacher Weise durch Anwendung der RaD-Methode, d. h. durch Messung der spezifischen Aktivität des Zerfallsbleies durchführen lassen. Da die β-Strahlen des RaD selbst aber wegen ihrer geringen Energie ($E_{\max} = 25$ keV) mit einfachen Mitteln einer Mes-

Aufnahme	Winkel α proj.	Winkel α räuml.	Winkel β proj.	Winkel β räuml.	Abweichung der Zerfallsebene	Teilchenart 1	Teilchenart 2	E_0 MeV	s cm	t 10^{-10} sec
A	8^0	$7^0 \pm 3^0$	29^0	$39^0 \pm 3^0$	$0^0 \pm 6^0$	π	π	640	14,3	$1{,}9 \pm 0{,}3$
B	19^0	$18^0 \pm 5^0$	17^0	$19^0 \pm 5^0$	$0^0 \pm 6^0$	p	π	30	3,8	$5{,}7 \pm 0{,}9$
C	51^0	$45^0 \pm 3^0$	$5{,}5^0$	$5^0 \pm 2^0$	$0^0 \pm 6^0$	π	p	330	8	$4{,}2 \pm 0{,}6$
D	18^0	18 ± 1^0	72^0	$71^0 \pm 1^0$	$0^0 \pm 7^0$	π	π	75	4	$2{,}4 \pm 0{,}5$
E	7^0	$6^0 \pm 1^0$	71^0	$75^0 \pm 2^0$	$0^0 \pm 7^0$	p	π	130	4,5	$3{,}3 \pm 0{,}4$

Tab. 1. Die charakteristischen Daten der gemessenen V^0-Teilchen.
E^0 kinet. Energie, s Flugstrecke, t Zerfallszeit.

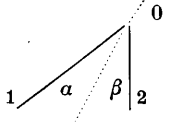
Armenteros et al. auf anderem Weg zum gleichen Resultat.

Zur Bestimmung der Lebensdauer ist eine Kenntnis der Zerfallsteilchen und ihrer Energien nötig. Für den Zweiteilchenzerfall lauten Energie- und Impulssatz

$$E_1 + E_2 = E_0 + Q, \tag{1}$$

$$p_1 \cos\alpha + p_2 \cos\beta = p_0, \tag{2a}$$

$$p_1 \sin\alpha = p_2 \sin\beta \leq p_{\max}. \tag{2b}$$



Die Indizes 0, 1, 2 gelten für das V^0 und seine beiden Zerfallsteilchen. Die kinetischen Energien E_1, E_2, die Impulse p_1, p_2 und die Ruhmassen m_1, m_2 können an sich in bekannter Weise aus Reichweite, Ionisation und Streuung bestimmt werden. Oft reichen allerdings die unvollständigen Beobachtungsdaten nicht aus, um zwischen Proton und π-Meson zu unterscheiden, z. B. dann, wenn für die Reichweite nur rohe Mindest- oder Höchstwerte meßbar sind. Kennt man jedoch in Gl. (1) die Energietönung Q, so hat man für die Impulskomponenten senkrecht zur V^0-Bahn eine obere Grenze $p_{\max}$, den Impuls der Zerfallsteilchen im Ruhsystem des V^0. Q ist zwar für beide V^0-Arten noch nicht sehr genau bekannt, doch geht sein Wert hier gar nicht kritisch ein. Er wurde als das Mittel der von Leighton[6] angegebenen Werte zu

$$Q = \begin{cases} 50 \text{ MeV für p } + \pi^- \text{ Zerfall} \\ 100 \text{ MeV für } \pi^+ + \pi^- \text{ Zerfall} \end{cases} \text{ eingesetzt.}$$

Daraus folgt

$$p_{\max} = \begin{cases} 1{,}2 \cdot 10^8 \text{eV/c für p } + \pi^- \text{ Zerfall} \\ 1{,}3 \cdot 10^8 \text{eV/c für } \pi^+ + \pi^- \text{ Zerfall}. \end{cases}$$

In den Fällen, wo Impuls und Teilchenmasse nicht eindeutig aus den Beobachtungsdaten zu ermitteln waren, gelang die Entscheidung immer durch Anwenden von Bedingung (2b) (unter der Voraussetzung, daß als Zerfallsteilchen nur Protonen und π-Mesonen in Frage kommen). Aus den gemessenen Impulsen p_1 und p_2 erhält man nach (2a) p_0 und damit die Geschwindigkeit des V^0-Teilchens. Schließlich ergibt sich aus der gemessenen Flugstrecke s die in Tab. 1 angegebene individuelle Zerfallszeit t. Man sieht, daß die Zerfallszeit der schweren V^0-Teilchen etwa doppelt so groß ist als die der leichten.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Herrn Professor Heisenberg danke ich für sein Interesse und für zahlreiche fördernde Ratschläge.

Die Halbwertszeit des RaE

Von F. Begemann und F. G. Houtermans
II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 143-144 [1952]; eingeg. am 5. Dez. 1951)

Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Die Halbwertszeit des RaE wurde durch Messung des zeitlichen Verlaufs der Aktivität zweier RaE-Präparate in einem Becherzählrohr zu $T = 5{,}02 \pm 0{,}02$ d gemessen.

Die Halbwertszeit des RaE (Bi^{210}) ist nicht sehr genau bekannt. Die beiden neuesten Bestimmungen von Siegbahn und Slätis[1] und Hole[2] ergaben $4{,}85 \pm$? d bzw. $5{,}15 \pm 0{,}1$ d, differieren also um 6%. Ältere Bestimmungen[3] größerer Genauigkeit liegen ebenfalls nicht vor und gaben Anlaß dazu, daß die Internationale Radium-Standard-Commission die beiden Werte 4,90 d und 5,0 d in ihren Tabellen anführte.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[4] wurde gezeigt, daß sich chemische Altersbestimmungen aus dem Pb/U-Verhältnis radioaktiver Mineralien in einfacher Weise durch Anwendung der RaD-Methode, d. h. durch Messung der spezifischen Aktivität des Zerfallsbleies durchführen lassen. Da die β-Strahlen des RaD selbst aber wegen ihrer geringen Energie ($E_{\text{Max}} = 25$ keV) mit einfachen Mitteln einer Mes-

sung nur schwer zugänglich sind, erweist es sich als bequem, die in einem RaD-Präparat vorhandene Menge an RaD durch die Aktivität seines 1. oder 2. Folgeproduktes RaE bzw. RaF im radioaktiven Gleichgewicht mit dem RaD zu messen. Es konnte insbesondere gezeigt werden[5], daß sich die Aktivität eines RaD-Präparates über die RaF-α-Strahlung mit Hilfe von Kernemulsionsplatten messen läßt. Es wäre zu zeitraubend, die hinreichend vollständige Einstellung des RaE- bzw. RaF-Gleichgewichtes abzuwarten, und es erweist sich insbesondere im Falle der Messung der Aktivität des nachgewachsenen RaF als nötig, auf radioaktives Gleichgewicht mit den hierfür gültigen Formeln — in denen unter anderem die Halbwertszeit des RaE steht — zu extrapolieren. Aus diesem Grunde erschien eine Neubestimmung der HWZ des RaE wünschenswert.

Um aus einer RaD, RaE und RaF enthaltenden Lösung RaE in radioaktiv reiner Form abzutrennen, wurden zwei Methoden benutzt, die Dithizon-Methode und die Methode der elektrochemischen Abscheidung[6] auf Nickel in der von Erbacher und Philipp[7] angegebenen Form. Die beiden für die endgültige Messung des zeitlichen Verlaufs der Aktivität benutzten RaE-Präparate hatten eine Anfangsaktivität von $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ μCurie bzw. $4 \cdot 10^{-2}$ μCurie und es konnte durch Verfolgen der Aktivität über eine hinreichend lange Zeit nachgewiesen werden, daß sie weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ μC bzw. $4 \cdot 10^{-5}$ μC RaD enthielten. Die Präparate wurden in Form von Lösungen benutzt, deren Acidität > 2-n. war und die mit inaktivem Bi beschwert waren. Durch Kontrollversuche an Ra(D+E+F)-Lösungen wurde nachgewiesen, daß bei dieser Acidität der Lösungen keine zeitliche Änderung der Aktivität durch Hydrolyse und Bildung von Radiokolloiden zu befürchten ist. Der Aktivitätsabfall wurde in einem Becherzählrohr der Zentralwerkstatt Göttingen gemessen, das an einen üblichen Zählverstärker mit 16-fach Untersetzer angeschlossen war, so daß sich eine Korrektur für endliches Auflösungsvermögen der Apparatur erübrigte. Die Glaswand des Zählrohres ist undurchlässig für die α-Strahlung des RaF und die β-Strahlung des RaD. Sein Nutzeffekt für die β-Strahlung des RaE wurde durch Vergleich mit einer RaD-E-F-Standard-Lösung zu 2,80% ermittelt, wenn der Becher mit 10 cm^3 Lösung gefüllt wurde. Die Messung erfolgte in beiden Fällen über etwa drei HWZ von einer Aktivität von etwa 3000 Schlägen/min bis zu 300 Schl./min bei einem Nulleffekt von 15 Schl./min. Für jeden einzelnen Meßpunkt wurden mehr als 10^5 Schläge gezählt, so daß der mittlere statistische Fehler $< 3‰$ war. Die benutzten Uhren wurden täglich mit dem Radiozeitzeichen verglichen, so daß der Fehler in der Zeitmessung zu vernachlässigen war. Der zeitliche Abfall ergab eine HWZ von $T = 5{,}00 \pm 0{,}025$ d aus der ersten Meßreihe und $T = 5{,}06 \mp 0{,}03$ d bei der zweiten Meßreihe, so daß als Ergebnis unserer Messung

$$T = 5{,}02 \pm 0{,}02 \quad \lambda = 0{,}1380 \pm 0{,}0006\ \mathrm{d}^{-1}$$

folgt. Die mittlere quadratische Abweichung der Meßpunkte von der Exponentialfunktion war 0,5%.

Frau Prof. Karlik danken wir für die freundl. Überlassung und Eichung eines Emanationspräparates, das zur Herstellung einer RaD-Standard-Lösung und Absoluteichung des Zählrohres diente. Den Herren v. Buttlar und Picciotto danken wir für wertvolle Ratschläge und Diskussionen bezügl. der chemischen Abtrennung des RaE und der *Union Minière du Haut Katanga*, insbesondere den Herren M. André, Prof. Kipfer und Dr. Boulanger für die freundliche Überlassung einer größeren Menge RaD-haltiger Aktivkohle.

[1] K. Siegbahn u. H. Slätis, Ark. Mat., Astronom. Fysik **34** A, Heft 6 [1946].
[2] Hole, Ark. Mat., Astronom. Fysik **31** B, Heft 9 [1944].
[3] Zusammenfassung in International Radium Standard Commission Report Rev. mod. Physics **3**, 427 [1931].
[4] F. G. Houtermans, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1951**.
[5] H. Söding, Staatsexamensarbeit Göttingen 1951.
[6] F. v. Lerch, Ann. Physik **20**, 345 [1906].
[7] O. Erbacher u. K. Philipp, Z. Physik **51**, 309 [1928].

ZUSAMMENFASSUNGEN AUS BAND 7b

Ein neues Verfahren bei der Trennung von gelösten Stoffen durch Thermodiffusion in der Flüssigkeit*

Von H. Korsching

Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es wird eine Methode beschrieben, die die Trennung zweier gelöster Stoffe in gleiche Anteile mit etwa gleicher Trennung erlaubt. Eine dazu geeignete Apparatur wird angegeben und ihre Wirkungsweise bei dem Gemisch Phenanthren–9-Brom-phenanthren in Benzol beschrieben.

* erscheint demnächst in dieser Z., Bd. **7 b**.

Die Drucklegung dieses Heftes wurde durch die freundliche Unterstützung folgender Firmen ermöglicht, denen die Initiatoren des Heftes sowie die Herausgeber herzlich danken:

Badenwerk Aktiengesellschaft, Karlsruhe

Degussa, Frankfurt a. M.

Farbenfabriken Bayer, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, Leverkusen a. Rh.

Hohenzollernsche Trikotwarenfabrik Carl Grotz, Hechingen (Hohenzollern)

Mechanische Trikotwarenfabrik Heinrich Maute, Bisingen (Hohenzollern)

Siemens & Halske Aktiengesellschaft, München

Siemens-Schuckertwerke Aktiengesellschaft, München

Zur Berechnung der Gleichgewichtsmenge β-aktiven Kohlenstoffes in der Atmosphäre aus Daten über Ultrastrahlungsneutronen

Von G. PFOTZER

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft in Weißenau

(Z. Naturforschg. **7a**, 145–149 [1952]; eingegangen am 28. November 1951)

Die Berechnung von Absolutwerten der ^{14}C-Erzeugung durch Ultrastrahlungsneutronen kann auf zweierlei Arten erfolgen:

1. Aus der Zählstoßdichte ungeschirmter Zähler mit einer durch den Störpegel gegebenen Unsicherheit.
2. Aus der Cadmiumdifferenz mit Fehlerquellen, die von der Unsicherheit der Ansätze für die nicht experimentell bestimmte Energieverteilung der Neutronen herrühren.

Es wird dargelegt, daß die Berechnung auf Grund der ersten Methode zuverlässiger ist, da sich die Höhe des Störpegels eingrenzen läßt. Zudem ist die restliche Unsicherheit auch im zweiten Verfahren implizite mitenthalten. Die Erzeugung β-aktiven Kohlenstoffes läßt sich in den Grenzen 1,9—2,5 ^{14}C-Atome/sec in einer Luftsäule von 1 cm^2 Querschnitt angeben. Daraus resultiert eine Gleichgewichtsmenge ^{14}C zwischen 55 bis höchstens 74 t auf der ganzen Erdoberfläche, entsprechend einer spezifischen Aktivität des Kohlenstoffes in organisch-biologischer Substanz von 13,5—18 β-Teilchen/min·g. Diese Grenzen schließen den von Anderson u. a. direkt gemessenen Wert von 15,3 ± 0,1 β-Teilchen/min·g bemerkenswert gut ein.

Seit der grundlegenden Arbeit von Bethe, Korff und Placzek[1] über die Interpretation von Messungen der Intensität langsamer atmosphärischer Neutronen ist immer wieder versucht worden, die absoluten Daten über die Neutronenerzeugung zu verbessern. Abgesehen von dem Interesse, welches möglichst genaue Absolutwerte im Rahmen des Ultrastrahlungsproblems an sich verdienen, ist besonders im Zusammenhang mit der Erzeugung β-aktiven ^{14}C-Kohlenstoffes[2] ein zuverlässiger Wert für die Zahl der durch $^{14}N(n, p)^{14}C$-Prozesse je Zeiteinheit absorbierten Neutronen anzustreben.

Wie durch die Arbeiten von Anderson, Libby und Mitarbeitern[3 a–c] bekannt geworden ist, kann aus der Gleichgewichtsmenge des β-aktiven ^{14}C, welcher durch die Ultrastrahlung erzeugt wird, auch die spezif. Aktivität des Kohlenstoffes in organisch-biologischer Substanz berechnet und mit direkten Messungen verglichen werden[4].

Aus der heute weitgehend bekannten Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte für die $^{14}N(n, p)^{14}C$-Reaktion[5] weiß man, daß die Ultrastrahlungsneutronen bis auf einen kleinen Teil von etwa 7%[3 c] im $1/v$-Gebiet absorbiert werden. Andererseits ist auch der Wirkungsquerschnitt eines BF_3-Zählers für die Indikatorreaktion ebenfalls der Neutronengeschwindigkeit v umgekehrt proportional. Man kann daher für jeden „Bor-Zähler" eine äquivalente Luftmasse angeben[6], die unabhängig von der Energieverteilung ebensoviele Neutronen absorbiert, wie die Zählstoßdichte angibt. Der Quotient Zählstoßdichte/Luftmassenäquivalent ergibt dann gerade die in 1 g Luft in der Zeit-

[1] H. A. Bethe, S. A. Korff u. G. Placzek, Physic. Rev. **57**, 573 [1940].

[2] S. A. Korff, Terr. Mag. **45**, 133 [1940].

[3 a] W. F. Libby, Physic. Rev. **69**, 671 [1946].

[3 b] E. C. Anderson, W. F. Libby, J. Weinhouse, A. F. Reid, A. D. Kirschenbaum u. A. V. Grosse, Physic. Rev. **72**, 931 [1947].

[3 c] E. C. Anderson u. W. F. Libby, Physic. Rev. **81**, 64 [1951].

[4] Vgl. z. B. auch die Hinweise über den Zusammenhang zwischen Intensität der Ultrastrahlungsneutronen und Bestimmung des Alters org. biolog. Funde. Ber. über Ultrastrahlungsneutronen G. Pfotzer, Die Naturwiss., i. Erscheinen.

[5] Zusammenstellung R. K. Adair, Rev. mod. Physics **22**, 249 [1950]; vgl. auch [3 c].

[6] L. C. Yuan, Physic. Rev. **81**, 175 [1951].

einheit absorbierte Neutronenzahl q für die betreffende atmosphärische Tiefe, in der die Zählstoßdichte bestimmt wurde. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß der Störpegel (non-neutroncounts) abgezogen wird.

Als Luftmassenäquivalent erhält man:

$$L_{\ddot{a}} = \frac{\Sigma_{n,\,\alpha\,\mathrm{eff.}}}{\Sigma_{(n,\,p)}}\,\mathrm{g} \qquad (1)$$

mit $\Sigma_{n,\,\alpha\,\mathrm{eff.}}$ dem effektiven Wirkungsquerschnitt des Zählers bei einer bestimmten Neutronenenergie, $\Sigma_{(n,\,p)}$ dem Wirkungsquerschnitt von 1 g Luft bei der gleichen Energie.

Bildet man nun das Integral

$$Q = \int_0^{x_0} q(x)\,dx = \frac{1}{L_{\ddot{a}}} \int_0^{x_0} Z(x)\,dx \qquad (2)$$

mit $Z(x)$ den Zählstößen/sec in der atmosphärischen Tiefe, x in g/cm² von der Atmosphärengrenze ($x=0$) bis zum Erdboden ($x_0 = 1000\,\mathrm{g/cm^2}$), so erhält man in Q die Zahl der Neutronen, welche (im $1/v$-Gebiet) in einer Quadratzentimetersäule Luft pro Sekunde über dem Erdboden absorbiert werden. Da für jedes absorbierte Neutron ein ^{14}C-Atom entsteht, stellt Q auch gleichzeitig die in einer Luftsäule von 1 cm² Querschnitt gebildete und bei radioaktivem Gleichgewicht durch β-Zerfall verschwindende Anzahl von ^{14}C-Atomen dar. Die in der Literatur angegebenen Absorptionswerte Q waren bisher wenig übereinstimmend und schwanken zwischen 0,8/cm² sec[3b, 7] bis 7,1/cm² sec.[6].

Diese Diskrepanzen sind grundsätzlich nicht durch eine ungenügende Meßgenauigkeit zu erklären. Z. Tl. sind sie dadurch bedingt, daß versehentlich bei der Berechnung atomare und molekulare Wirkungsquerschnitte verwechselt worden sind.

Wenn man diese Versehen berichtigt, so stimmen die Messungen verschiedener Autoren überraschend gut überein. Insbesondere decken sich auch die Zahlen für die Neutronenproduktion in fester Materie (z. B. im Kohlenstoff) mit denen in Luft[8].

Soweit man also die Q-Werte aus den Messungen mit ungeschirmten Borzählern zugrunde legt, erhält man verhältnismäßig geringe Streuungen. Es überrascht daher, daß gerade in neueren Arbeiten[6, 3c, 9] nicht mehr die Zählstoßdichte ungeschirmter Zähler sondern die Cadmiumdifferenz zugrunde gelegt wird. Darunter versteht man den Unterschied der Zählstoßdichte eines ungeschirmten BF_3-Zählers gegenüber einem mit Cadmium geschirmten Zähler. Da in der Cadmiumschicht nur Neutronen bis herauf zu Energien von 0,4 eV absorbiert werden, erfaßt man damit zwar reine Neutronenzählstöße ohne Störpegel ionisierender Teilchen, dafür aber nur einen Bruchteil des totalen Absorptionswertes. Der fehlende Teil wird rechnerisch auf Grund bestimmter Annahmen über das Neutronenspektrum ermittelt, indem man die Cadmiumdifferenz mit einem Faktor f multipliziert. Diese Extrapolation kann zu beträchtlichen Fehlern Anlaß geben. Insbesondere erklärt sich der hohe Wert von 7,1, der in einer Arbeit von Yuan angegeben ist, durch diese Fehlerquelle[10].

Der Grund, weshalb man neuerdings die Cadmiumdifferenz bevorzugt, ist darin zu sehen, daß die Unsicherheit des Störpegels (non-neutroncounts) in ungeschirmten Zählern umgangen werden soll.

Die folgenden Überlegungen sollen nun zeigen,

a) daß diese Schwierigkeit tatsächlich nicht zu umgehen ist, auch wenn die Cadmiumdifferenz zugrundegelegt wird,

b) daß die Unsicherheit durch den Störhintergrund hocheffektiver BF_3-Zähler offensichtlich überschätzt wird und

c) wieweit der tatsächliche Absorptionswert auf Grund der experimentellen Daten einzugrenzen ist.

Zur Rechenmethode für die Bestimmung des Absorptionswertes

Gegeben sei die Energieverteilung der atmosphärischen Neutronen $n(E)\,dE$ (Anzahl der Neutronen/cm³ im Energiebereich zwischen E und

[7] S. A. Korff u. B. Hammermesh, Physic. Rev. **69**, 155 [1946].

[8] S. Lattimore, Physic. Rev. **81**, 517 [1951]. Hier wurde zwar der atomare Wirkungsquerschnitt für Stickstoff nach Melkonian $\sigma_A = 0{,}34 \cdot 10^{-24} E^{-1/2}\,\mathrm{cm^2}$ benutzt, aber die Reduktion auf das Stickstoff/Luft-Verhältnis mit dem Faktor 0,79 unterlassen. Der Korrektionsfaktor für die Resultate von Davis ist daher nicht 2,4 sondern 2.

[9] J. A. Simpson, Physic. Rev. **83**, 1175 [1951].

[10] Nach einer frdl. briefl. Mitteilung von Herrn Yuan ist inzwischen eine Neuberechnung des Energiespektrums vorgenommen worden. Obwohl noch einige Verfeinerungen der Rechnungen im Gange sind, hat die Neuberechnung vorläufig auf etwa die Hälfte des alten Absorptionswertes geführt. Die Ergebnisse sollen demnächst von Kouts, Ladenburg und Yuan veröffentlicht werden.

$E + \mathrm{d}E$). Dann ist die Zählstoßdichte Z'_u eines ungeschirmten Zählers:

$$Z'_u = Av_{th} \Sigma_{\substack{n,\alpha \\ eff}} \int_{E_{th}}^{\infty} n(E)\,\mathrm{d}E + h, \qquad (3)$$

wenn h der Störhintergrund und $\Sigma_{\substack{n,\alpha \\ eff}}$ der thermische Wirkungsquerschnitt des Zählers für die Anzeigereaktion und A eine Apparatekonstante ist. Als Zählstoßdichte Z'_g des mit Cadmium abgeschirmten Zählers folgt:

$$Z'_g = Av_{th} \Sigma_{\substack{n,\alpha \\ \text{eff } E = 0{,}4\text{ eV}}} \int^{\infty} n(E)\,\mathrm{d}E + h. \qquad (4)$$

Daraus ergibt sich das sog. Cadmiumverhältnis

$$\gamma = \frac{Z'_u}{Z'_g} \qquad (5)$$

und die Cadmiumdifferenz

$$Z_{Cd} = Z'_u - Z'_g. \qquad (6)$$

Aus der Kombination dieser Beziehungen folgt:

$$Av_{th} \Sigma_{\substack{n,\alpha \\ eff}} \int_{E_{th}}^{\infty} n(E)\,\mathrm{d}E = \frac{\gamma}{\gamma - 1} Z_{Cd} - h \qquad (7)$$

Die linke Seite der Gleichung stellt die im ungeschirmten BF_3-Zähler in der Zeiteinheit absorbierte Anzahl der Neutronen $Z(x)$ in einer vorgegebenen atmosphärischen Tiefe dar. Durch Division mit dem Luftmassenäquivalent (1) erhält man:

$$q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{Z_{Cd}}{L_{ä}} - \frac{h}{L_{ä}}. \qquad (9)$$

Das Luftmassenäquivalent des Zählers kann durch Bestimmung der effektiven Wirkungsquerschnitte ermittelt werden[6].

Diese Gleichung besagt aber, daß man als Absorptionswert höchstens den γ/γ-1-fachen Betrag des Wertes ansetzen darf, der aus der Cadmiumdifferenz allein hervorginge.

Für die Verträglichkeit eines Extrapolationsfaktors f, der aus einer bestimmten Energieverteilung berechnet werden kann, mit den experimentellen Daten gilt somit als Kriterium:

$$f \leqq \frac{\gamma}{\gamma - 1}.$$

Da die unmittelbar gemessenen γ-Werte zwischen 2 und 2,2 liegen, muß also

$$f \leqq 2$$

herauskommen. Tatsächlich sind bisher stets höhere Faktoren benützt worden [3c, 6, 9]. Daraus kann nur geschlossen werden, daß die Berechnung des Absorptionswertes aus der Cadmiumdifferenz mit einem größeren Fehler behaftet war, als wenn man die Zählstoßdichte der ungeschirmten Zähler ohne Abzug des Störpegels zugrundegelegt hätte. Dieser Schluß wird auch noch dadurch erhärtet, daß man eine berechnete Energieverteilung bis heute tatsächlich nur durch Vergleich eines hieraus abgeleiteten Cadmiumverhältnisses γ' mit γ prüfen kann. (Vgl. z. B. auch Bagge und Fincke[11].)

Auch dieses Kriterium schließt aber die Unsicherheit des Störpegels ein. Man kommt also grundsätzlich nicht um eine Abschätzung des Störpegels der ungeschirmten Zähler herum, auch wenn man von der Cadmiumdifferenz ausgeht.

Abschätzung des Störpegels

Die gegebene Methode für eine Abschätzung des Störpegels ist eine Messung der Neutronendichte mit zwei sonst gleichen BF_3-Zählern, die sich aber durch das Mischungsverhältnis der auf Neutronen reagierenden ^{10}B- und der indifferenten ^{11}B-Atome unterscheiden.

Solche Messungen sind von Davis[12] und Staker[13] ausgeführt worden. Die Intensitätskurve des hocheffektiven Zählers deckt sich genau mit den entsprechenden Ergebnissen von Yuan, wenn man auf gleichen ^{10}B-Wirkungsquerschnitt reduziert und die bei den erwähnten Messungen vorhandene Absorption in der borhaltigen Glashülle des Zählers mit 14% berücksichtigt[8]. Die statistische Genauigkeit ist zwar kleiner als bei den Yuanschen Messungen, doch erhält man aus der Differenz der Flächen unter den Zählstoßhöhenkurven beider Zähler einen recht zuverlässigen Wert des Störpegels von 25%, bezogen auf das Zählstoßintegral des hochempfindlichen Zählers über den ganzen Höhenbereich.

Im Gegensatz hierzu wird von Simpson[9] mit einem Störpegel von 40% gerechnet. Dieser Betrag erscheint uns jedoch etwas zu hoch. Man findet dort die Zahlen:

[11] E. Bagge u. K. Fincke, Ann. Physik (6), **6**, 321 [1949].

[12] W. O. Davis, Physic. Rev. **80**, 150 [1950].

[13] W P. Staker, Physic. Rev. **80**, 52 [1950].

Messung mit	Zählstöße/min
ungeschirmten Zähler	15,6
Cadmium-geschirmtem Zähler	8
Störpegel	6

Danach ergäbe sich ein reelles Cadmiumverhältnis

$$\gamma' = 9{,}6/2 = 4{,}8$$

oder ein Extrapolationsfaktor

$$f = 1{,}26.$$

Diese notwendige Folgerung auf Grund eines solchen Störuntergrundes widerspricht zumindest der Tatsache, daß die Absolutwerte auf Grund der Cadmiumdifferenz mit dem 3-mal so hohen früheren Yuanschen Faktor 3,7 extrapoliert wurden. Worauf ist aber der im Vergleich zu den Stakerschen Messungen sehr hohe Störpegel zurückzuführen?

Er wurde an Zählern bestimmt, die mit einem Paraffinbremsmantel umgeben waren, indem man die Zählstoßdichte nach Einschieben eines Cadmiumschirmes zwischen Zählrohr und Bremsmantel mit der Zählstoßdichte ohne Cadmiumschirm verglich. Der Resteffekt belief sich auf 6 Zählstöße/min (3% der Zählstoßdichte ohne Schirm). Unter der Annahme, daß diese Zählstöße nur durch Kernzertrümmerungen in der Wand des BF_3-Zählers ausgelöst wurden, rechnete man auch beim gleichen Zähler ohne Bremsmantel mit ebenso hohem absolutem Störpegel. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß im Paraffin erzeugte Neutronen den Zähler teilweise noch in epithermischem Zustand erreichen, also die Cadmiumbarriere durchdringen und so einen zusätzlichen Störuntergrund vortäuschen können, der beim Zähler ohne Paraffinmantel nicht vorhanden ist. Es scheint also durchaus plausibel, daß der Störpegel hier um einen Faktor 2 zu hoch herauskommen kann.

Nach den Angaben von Agnew, Bright und Froman[13a] wurde bei entsprechenden Messungen die Zählstoßdichte stets proportional zum ^{10}B-Gehalt der Zähler gefunden, das wäre bei einem so hohen Störpegel, wie er von Simpson angesetzt wird, unverständlich. Zum gleichen Schluß kommt man auch aus der Gegenüberstellung von Messungen verschiedener Autoren, die sehr gut übereinstimmen, wenn man auf gleichen ^{10}B-Wirkungsquerschnitt umrechnet[8]. Tatsächlich fügt sich auch das von Simpson experimentell gefundene Cadmiumverhältnis von 2—2,2 sehr gut in diesen Rahmen ein.

Abschließend läßt sich also feststellen, daß die neueren Messungen des Intensitätsintegrals über die Atmosphäre gegen einen mittleren Störuntergrund sprechen, der höher als 25% ist. Überdies geht auch aus Gl. (9) hervor, daß der Störuntergrund die Absolutzahl um so weniger beeinflußt, je größer das Luftmassenäquivalent des Zählers ist.

Absorptionswert Q

Für die endgültige Eingrenzung des Absorptionswertes Q zieht man nun zweckmäßig Messungen heran, welche auch noch das Maximum der Neutronendichte gut erfassen. Das sind die sehr schönen Messungen von Yuan[6] und diejenigen von Davis bzw. Staker[12, 13]. Mit Hilfe der von Yuan durch genaue Eichungen ermittelten effektiven Wirkungsquerschnitte der ungeschirmten Zähler (im Mittel 67% der aus geom. Daten berechneten) erhält man so als Integralwert für Breiten über 50^0 (mit $\Sigma_{n,p} = 5{,}75 \cdot 10^{-3}$ cm²/g Luft)[14]:

$$Q(\varphi > 50^0) = 3{,}8 \text{ Neutronen/cm}^2 \text{ sec}.$$

Die Mittellung des Wertes über alle Breiten ergibt nach den Messungen des Breiteneffektes[9, 13] einen Reduktionsfaktor 0,6, woraus folgt:

$$\overline{Q} = 2{,}3 \text{ Neutronen/cm}^2 \text{ sec}.$$

Dazu kommen noch ca. 7% für die Resonanzabsorption der Neutronen oberhalb 0,5 MeV[3c], woraus eine obere Grenze

$$\overline{Q}_{\text{total}} = 2{,}5 \text{ Neutronen/cm}^2 \text{ sec}$$

resultiert. Da ein Störpegel bis 25% nicht auszuschließen ist, ergibt sich eine Eingrenzung

$$Q_{\text{total}} \begin{matrix} > 1.9 \\ < 2{,}5 \end{matrix} \frac{\text{Neutronen}}{\text{cm}^2 \text{ sec}} \text{ oder } \frac{^{14}\text{C Atome}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}.$$

Gleichgewichtsmenge β-aktiven Kohlenstoffes bezogen auf die Erdoberfläche

Mit einer Halbwertszeit von 5568 a des aktiven ^{14}C-Isotops kommt man auf 1,1 bis $1{,}5 \cdot 10^{-11}$

[13a] H. M. Agnew, W. C. Bright u. Darol Froman, Physic. Rev. **72**, 203 [1947].

[14] $\sigma_A = 0{,}34 \cdot 10^{-21} E^{-1/2}$ cm²/Stickstoffatom nach E. Melkonian, Physic. Rev. **76**, 1750 [1949], auf Luft bezogen, mit 0,79 zu reduzieren. $E_{th} = 3/2\, kT = 0{,}0375$ eV.

g $^{14}C/cm^2$ Erdoberfläche. Das entspricht einer Gleichgewichtsmenge auf der ganzen Erde (Oberfläche $= 5{,}1 \cdot 10^{18}$ cm²) zwischen 55 und 74 t.

Spezifische Aktivität des Kohlenstoffes in organisch-biologischer Substanz

Nach den neuesten Bestimmungen der Kohlenstoffmenge[3c], die mit der Atmosphäre bzw. dem dort gebildeten Kohlenstoff im dynamischen Gleichgewicht steht, ist pro cm² Erdoberfläche im Mittel 8,3 g Isotopengemisch anzusetzen. Da pro Minute $Q \cdot 60$ Kohlenstoffatome durch β-Zerfall verschwinden, ergibt sich eine Aktivität von 13,5 bis 18 β-Teilchen pro Minute und g Kohlenstoff in organisch-biologischer Substanz. Dies stimmt sehr gut mit den neueren unmittelbaren Messungen von Anderson und Libby[3c] überein, bei denen ein Mittelwert von 15,3 ± 0,1 Teilchen pro Minute und g organischer Materie gefunden wurde und würde umgekehrt mit einiger Wahrscheinlichkeit für einen mittleren Störuntergrund von etwa 15% bei den ungeschirmten Zählern sprechen.

Von Anderson und Libby selbst[3c] ist aus der Cadmiumdifferenz eine Zahl von 18,8 Teilchen/g min, also eine etwas höhere als unser oberer Grenzwert, errechnet worden. Daraus geht hervor, daß es tatsächlich keinen Vorteil bringt, zuerst den Störuntergrund ganz zu eliminieren und dann mit einem ebenso unsicheren Faktor zu rechnen.

Herrn Yuan danke ich für die Freundlichkeit einer brieflichen Stellungnahme zu einer ersten Fassung dieser Überlegungen (v. 13. 10. 51) und für Hinweise auf neuere Arbeiten, die ich hier mitverwerten konnte.

Über die strahlungslosen Eigenschwingungen einer leitenden Kugel, die von einer Luftschicht und einer Ionosphärenhülle umgeben ist

Von W. O. Schumann

Aus dem Elektrophysikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **7a**, 149–154 [1952]; eingegangen am 1. Oktober 1951)

Es werden die nicht nach außen strahlenden Eigenfrequenzen einer gut leitenden Kugel für B_φ-, E_ϱ- und E_θ-Wellen bestimmt, die von einer relativ zum Kugelradius dünnen Luftschicht umgeben ist, an die außen eine homogene Plasmaatmosphäre ohne Stoßdämpfung grenzt. Die tiefste Eigenfrequenz ungedämpfter Schwingungen ω_{ei} liegt zwischen Null und $\omega_{ei} = \sqrt{2}\, c/r$ je nach der relativen Dicke der Luftschicht und der Plasmaeigenfrequenz ω_0. Für irdische Dimensionen liegt ω_{ei} nahe dem oberen Wert und ergibt eine Frequenz von ≈ 11 Per/sec. Eine tiefste Eigenfrequenz gleicher Größenordnung $\omega_{ei} \approx 2{,}74\ c/r \sqrt{\varepsilon_D}$ würde dann auftreten, wenn eine dielektrische Kugel mit der Dielektrizitätskonstanten ε_D von einer Plasmaschicht entsprechend der Ionosphäre unmittelbar umgeben ist. Für alle ungedämpften Eigenfrequenzen ist $\omega_{ei} < \omega_0$, d. h. die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Plasmas negativ. Es gibt unendlich viele Eigenfrequenzen in dem Frequenzgebiet von $\omega = 0$ bis $\omega = \omega_0$, die sich namentlich an der oberen Grenze stark häufen. Nahe der unteren Grenze ist für genügend großes $\omega_0 r/c$ ($\approx 10^7$ für irdische Verhältnisse) $\omega_{ei} \cdot \approx \sqrt{n\,(n+1)} \cdot c/r$. Je höher die Ordnungszahl der Eigenschwingung ist, desto tiefer dringt die Welle in die Plasmaatmosphäre ein. Während die geringen Eigenfrequenzen fast vollkommen von der Plasmaoberfläche reflektiert werden, können Eigenfrequenzen hoher Ordnungszahl mit merkbaren Amplituden den Außenrand der irdischen begrenzten Plasmaatmosphäre erreichen und von dort in den leeren Raum nach außen abgestrahlt werden, wodurch sie dann zu gedämpften Eigenschwingungen werden.

Eigenfrequenzen mit $\omega_{ei} > \omega_0$ sind immer durch Abstrahlung gedämpft um so mehr, und auch schon bei $\omega_{ei} < \omega_0$, je dünner die Plasmaschicht um die Luftschicht ist.

Die Dämpfung der Ionosphäre ist durch die Größe $\omega_0 \tau$ (τ mittlere Stoßzeit zwischen zwei Elektronenstößen) bestimmt. Da für die Ionosphäre der Wert von $\omega_0 \tau > 1$ zu sein scheint, ergibt sich für kleine Frequenzen, $\omega\tau \ll 1$, eine negative Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = 1 - (\omega_0 \tau)^2$ und ein Leitwert $\varkappa$ von $\varkappa = \omega_0^2\, \varepsilon_0 \tau$, mit $\varkappa/\omega\, \varepsilon_0 = \omega_0^2 \tau/\omega \gg 1$.

g $^{14}C/cm^2$ Erdoberfläche. Das entspricht einer Gleichgewichtsmenge auf der ganzen Erde (Oberfläche $= 5{,}1 \cdot 10^{18}$ cm^2) zwischen 55 und 74 t.

Spezifische Aktivität des Kohlenstoffes in organisch-biologischer Substanz

Nach den neuesten Bestimmungen der Kohlenstoffmenge[3c], die mit der Atmosphäre bzw. dem dort gebildeten Kohlenstoff im dynamischen Gleichgewicht steht, ist pro cm^2 Erdoberfläche im Mittel 8,3 g Isotopengemisch anzusetzen. Da pro Minute $Q \cdot 60$ Kohlenstoffatome durch β-Zerfall verschwinden, ergibt sich eine Aktivität von 13,5 bis 18 β-Teilchen pro Minute und g Kohlenstoff in organisch-biologischer Substanz. Dies stimmt sehr gut mit den neueren unmittelbaren Messungen von Anderson und Libby[3c] überein, bei denen ein Mittelwert von 15,3 $\pm$ 0,1 Teilchen pro Minute und g organischer Materie gefunden wurde und würde umgekehrt mit einiger Wahrscheinlichkeit für einen mittleren Störuntergrund von etwa 15% bei den ungeschirmten Zählern sprechen.

Von Anderson und Libby selbst[3c] ist aus der Cadmiumdifferenz eine Zahl von 18,8 Teilchen/g min, also eine etwas höhere als unser oberer Grenzwert, errechnet worden. Daraus geht hervor, daß es tatsächlich keinen Vorteil bringt, zuerst den Störuntergrund ganz zu eliminieren und dann mit einem ebenso unsicheren Faktor zu rechnen.

Herrn Yuan danke ich für die Freundlichkeit einer brieflichen Stellungnahme zu einer ersten Fassung dieser Überlegungen (v. 13. 10. 51) und für Hinweise auf neuere Arbeiten, die ich hier mitverwerten konnte.

Über die strahlungslosen Eigenschwingungen einer leitenden Kugel, die von einer Luftschicht und einer Ionosphärenhülle umgeben ist

Von W. O. Schumann

Aus dem Elektrophysikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **7a**, 149–154 [1952]; eingegangen am 1. Oktober 1951)

Es werden die nicht nach außen strahlenden Eigenfrequenzen einer gut leitenden Kugel für B_φ-, E_ϱ- und E_θ-Wellen bestimmt, die von einer relativ zum Kugelradius dünnen Luftschicht umgeben ist, an die außen eine homogene Plasmaatmosphäre ohne Stoßdämpfung grenzt. Die tiefste Eigenfrequenz ungedämpfter Schwingungen ω_{ei} liegt zwischen Null und $\omega_{ei} = \sqrt{2}\, c/r$ je nach der relativen Dicke der Luftschicht und der Plasmaeigenfrequenz ω_0. Für irdische Dimensionen liegt ω_{ei} nahe dem oberen Wert und ergibt eine Frequenz von ≈ 11 Per/sec. Eine tiefste Eigenfrequenz gleicher Größenordnung $\omega_{ei} \approx 2{,}74\ c/r \sqrt{\varepsilon_D}$ würde dann auftreten, wenn eine dielektrische Kugel mit der Dielektrizitätskonstanten ε_D von einer Plasmaschicht entsprechend der Ionosphäre unmittelbar umgeben ist. Für alle ungedämpften Eigenfrequenzen ist $\omega_{ei} < \omega_0$, d. h. die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Plasmas negativ. Es gibt unendlich viele Eigenfrequenzen in dem Frequenzgebiet von $\omega = 0$ bis $\omega = \omega_0$, die sich namentlich an der oberen Grenze stark häufen. Nahe der unteren Grenze ist für genügend großes $\omega_0 r/c$ ($\approx 10^7$ für irdische Verhältnisse) $\omega_{ei} \approx \sqrt{n\,(n+1)} \cdot c/r$. Je höher die Ordnungszahl der Eigenschwingung ist, desto tiefer dringt die Welle in die Plasmaatmosphäre ein. Während die geringen Eigenfrequenzen fast vollkommen von der Plasmaoberfläche reflektiert werden, können Eigenfrequenzen hoher Ordnungszahl mit merkbaren Amplituden den Außenrand der irdischen begrenzten Plasmaatmosphäre erreichen und von dort in den leeren Raum nach außen abgestrahlt werden, wodurch sie dann zu gedämpften Eigenschwingungen werden.

Eigenfrequenzen mit $\omega_{ei} > \omega_0$ sind immer durch Abstrahlung gedämpft um so mehr, und auch schon bei $\omega_{ei} < \omega_0$, je dünner die Plasmaschicht um die Luftschicht ist.

Die Dämpfung der Ionosphäre ist durch die Größe $\omega_0 \tau$ (τ mittlere Stoßzeit zwischen zwei Elektronenstößen) bestimmt. Da für die Ionosphäre der Wert von $\omega_0 \tau > 1$ zu sein scheint, ergibt sich für kleine Frequenzen, $\omega\tau \ll 1$, eine negative Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = 1 - (\omega_0 \tau)^2$ und ein Leitwert $\varkappa$ von $\varkappa = \omega_0^2\, \varepsilon_0 \tau$, mit $\varkappa/\omega\, \varepsilon_0 = \omega_0^2 \tau/\omega \gg 1$.

Die Dielektrizitätskonstante spielt dann bei der Ausbreitung keine Rolle und das Plasma verhält sich wie ein schlechter Leiter. Leider sind namentlich die Stoßzeiten noch ziemlich unbekannt, als daß man genauere zahlenmäßige Schlüsse ziehen könnte. Die Eigenfrequenzen sind dann durch $\omega_{ei} = c/r \cdot \sqrt{n\,(n+1)}$ gegeben und durch die Verluste treten erhebliche Dämpfungen auf. Die Dämpfung durch die Verluste in der Erde sind in der üblichen Weise zu berücksichtigen.

Fragen der Meteorologie, der „Atmospherics" und der Biologie sind an den Eigenschwingungen z. B. der Erde mit ihrer Lufthülle und der umhüllenden Heaviside-Schicht interessiert. Die Eigenschwingungen von Kugeln vom Radius a in einer Plasmaatmosphäre, also ohne Luftschicht dazwischen, sind schon früher[1] bestimmt worden. Dort ergab sich, daß dielektrische Kugeln mit der relativen Dielektrizitätskonstanten ε_D in einer Plasmaatmosphäre ohne Stoßdämpfung ungedämpfte Schwingungen ausführen können, deren tiefster Eigenwert ω_{ei} für Tr H-Wellen (B_ϱ, E_ϱ, E_θ) zwischen den Werten 0 und $2{,}74\,\frac{c}{a}\,\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_D}}$ liegt, wobei $\omega_{ei} < \omega_0 = \sqrt{Ne^2/\varepsilon_0 m}$ ist. Der Wert 0 liegt bei sehr kleinem ω_0, während der obere Grenzwert bei dichten Plasmen, $a\omega_0/c \gg 1$ liegt. Bei $\omega_{ei} \to 0$ ($\omega_0 a/c \to 0$) beteiligt sich ein sehr großes Plasmavolumen an den Schwingungen, während mit wachsendem ω_{ei} (bei wachsendem ω_0) die Felder immer rascher exponentiell nach außen abfallen, bis bei $a\omega_0/c \gg 1$ praktisch nur eine dünne Plasmaschicht um die Kugel mitschwingt.

Für eine Plasmakugel, die sich in einer Plasmaatmosphäre befindet, gibt es ungedämpfte Eigenschwingungen nur, wenn die Elektronendichte der Hülle größer ist als die der Kugel. $\omega_{oa} > \omega_{oi}$ (abgesehen von der stets vorhandenen Dämpfung durch die Plasmen selbst). Die Eigenfrequenzen liegen zwischen diesen beiden Plasmaeigenfrequenzen, $\omega_{oi} < \omega_{ei} < \omega_{oa}$ und die tiefste verläuft von $\omega_{ei} \approx \omega_{oi}$ bis $\omega_{ei} \approx \sqrt{\omega_{oi}^2 + \left(\frac{2{,}74\,c}{a}\right)^2}$[2].

Dagegen ergab sich, daß leitende Kugeln ($\varkappa \to \infty$) in einer Plasmaatmosphäre nur gedämpfte Schwingungen infolge der Ausstrahlung von Energie ausführen können. Bei einem „dünnen" Plasma, $\omega_0 \ll c/a$, ist Eigenfrequenz und Dämpfung in diesem Fall nur wenig anders als bei einer Kugel in Luft. Dagegen bei einem „dicken" Plasma, $\omega_0 \gg c/a$ ist die tiefste Eigenfrequenz $\omega_{ei} \approx \omega_{oi}$, also für große Kugeln außerordentlich viel höher als in der Luft $\left(\omega_{ei_L} = \frac{\sqrt{3}\,c}{2a}\right)$ und die Dämpfung $\beta = (c/2a)^2\,(\sqrt{3}/\omega_0)$ ist bei genügendem ω_0 sehr viel kleiner, als sie in der Luft wäre ($\beta_L = c/2a$).

Im folgenden wird der Fall diskutiert, wo um eine leitende Kugel ($\varkappa = \infty$) eine Lufthülle liegt und konzentrisch um diese eine unendlich ausgedehnte Plasmaschicht (Abb. 1). Es wird sich zeigen, daß die Felder in der Plasmahülle in vielen Fällen so rasch exponentiell nach außen abfallen, daß bei nicht zu hohen Eigenfrequenzen eine dünne Plasmaschicht an den Erscheinungen nichts ändert. Etwa wie bei der Erde sei angenommen, daß die Luftschicht dünn gegen den Kugelradius ist, d. h. $(R - r)/r \ll 1$.

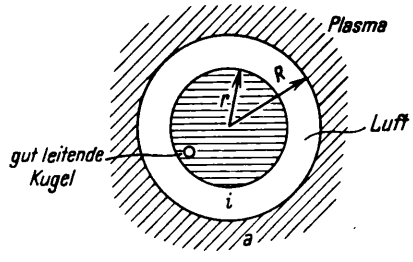


Abb. 1

Es sei eine Tr H (E)-Welle (B_ϱ, E_ϱ, E_θ) betrachtet, ohne φ-Abhängigkeit, die sich symmetrisch zur Kugelachse $\theta = 0$ nach allen Richtungen ausbreitet und aus dem Betrag des radialen Vektorpotentials

$$|A| = \sqrt{\varrho}\, H_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho)\, P_n(\cos\theta), \quad k = \omega/c \qquad (1)$$

(s. Gl. 3 in I) abgeleitet wird.

Im Innern der gut leitenden Kugel sei das Feld Null. In der Luftschicht (i) ist es durch die Summe

[1] W. O. Schumann, Z. Naturforschg. **4 a**, 486 [1949]. Im folgenden mit I zitiert.

[2] In der genannten Arbeit[1] sind in diesem Fall die Kurven der Abb. 1 zu schneiden mit einem Kreis vom Radius $R = a/c\sqrt{\omega_{oa}^2 - \omega_{oi}^2}$. Für $\omega_{oa} \approx \omega_{oi}$ oder für beide ω_0 klein, wird auch R klein und $\omega_{ei} \approx \omega_{oi}$. Für $\omega_{oa} \to \infty$ und ω_{oi} endlich geht $R \to \infty$, und $\omega_{ei} \to \sqrt{\omega_{oi}^2 + \left(\frac{2{,}74\,c}{a}\right)^2}$. Im ersten Falle erstrecken sich die Felder sehr weit ins Innere der Plasmaatmosphäre, im zweiten Fall dagegen schwingt praktisch nur eine dünne Schicht der Atmosphäre.

bei beiden Hankelschen Funktionen gegeben, im Plasma (a), mit dem zeitlichen Ansatz $\exp(i\omega t)$, durch die Hankel-Funktion 2. Art mit negativ imaginärem Argument, die nach außen exponentiell abfällt. Aus Gl. (1) folgt dann nach I für die Luftschicht (i)

$$B_\varphi = -\frac{k_i}{\sqrt{k_i \varrho}} \frac{\partial P_n(\theta)}{\partial \theta} \left[A_i H^{(1)}_{n+\frac{1}{2}}(k_i \varrho) + B_i H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(k_i \varrho) \right].$$

$$E_\theta = i\omega \frac{\partial P_n(\theta)}{\partial \theta} (k_i \varrho)^{-3/2} \left[A_i F^{(1)}(k_i \varrho) + B_i F^{(2)}(k_i \varrho) \right],$$

$$E_\varrho = -i\omega n(n+1) P_n(\theta) (k_i \varrho)^{-3/2} \cdot \left[A_i H^{(1)}_{n+\frac{1}{2}}(k_i \varrho) + B_i H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(k_i \varrho) \right]$$

mit $F(x) = n H_{n+\frac{1}{2}}(x) - x H_{n-\frac{1}{2}}(x)$,

während im Plasma gilt

$$B_\varphi = -\frac{k_a}{\sqrt{k_a \varrho}} \frac{\partial P_n(\theta)}{\partial \theta} A_a H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(k_a \varrho),$$

$$E_\theta = i\omega \frac{\partial P_n(\theta)}{\partial \theta} (k_a \varrho)^{-3/2} A_a F^{(2)}(k_a \varrho),$$

$$E_\varrho = -i\omega n(n+1) P_n(\theta) (k_a \varrho)^{-3/2} \cdot A_a H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(k_a \varrho),$$

wobei das Argument $k_a \varrho$ negativ imaginär sein muß. P_n ist die zonale Kugelfunktion n-ter Ordnung, z. B.

$$P_0(\theta) = 1; \quad P_1(\theta) = \cos\theta,$$
$$P_2(\theta) = 1/4\,(3\cos 2\theta + 1) \text{ usw.}^3.$$

Führt man als Grenzbedingungen ein:

1. $E_\theta = 0$ für $\varrho = r$, $k_i r = m_i'$ und
2. E_θ und B_φ stetig für $\varrho = R$, $k_i R = m_i$, $k_a R = m_a$,

so erhält man

$$\frac{1}{\frac{2}{m_a}} \frac{F^{(2)}(m_a)}{H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(m_a)} = \frac{1}{\frac{2}{m_i}} \cdot \frac{F^{(1)}(m_i) F^{(2)}(m_i') - F^{(2)}(m_i) F^{(1)}(m_i')}{H^{(1)}_{n+\frac{1}{2}}(m_i) F^{(2)}(m_i') - H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(m_i) F^{(1)}(m_i')}. \quad (2)$$

Ist die Luftschichtdicke $R - r$ klein gegen den Kugelradius r, so kann näherungsweise

$$F(m_i') = F(m_i) - \frac{\partial F(m_i)}{\partial m_i} \varepsilon m_i,$$

$$\varepsilon m_i = m_i - m_i' = k_i (R - r) = m_i \frac{R - r}{R}$$

gesetzt werden, was wenigstens für die „langen" Eigenwellen, $\lambda_0 \gg R\text{–}r$, richtig ist. Dann wird aus Gl. (2):

$$\frac{1}{\frac{2}{m_a}} \frac{F^{(2)}(m_a)}{H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(m_a)} = \frac{1}{\frac{2}{m_i}} \frac{\left[-F^{(1)}(m_i) \frac{\partial F^{(2)}(m_i)}{\partial m_i} + F^{(2)}(m_i) \frac{\partial F^{(1)}(m_i)}{\partial m_i} \right] \varepsilon m_i}{\text{Nenner}} \quad (3)$$

$$\text{Nenner: } \left[-H^{(1)}_{n+\frac{1}{2}}(m_i) H^{(2)}_{n-\frac{1}{2}}(m_i) + H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(m_i) H^{(1)}_{n-\frac{1}{2}}(m_i) \right] m_i + \varepsilon m_i \left[-H^{(1)}_{n+\frac{1}{2}}(m_i) \frac{\partial F^{(2)}(m_i)}{\partial m_i} + H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(m_i) \frac{\partial F^{(1)}(m_i)}{\partial m_i} \right].$$

Nun ist

$$m_i \left[H^{(1)}_{n-\frac{1}{2}}(m_i) H^{(1)}_{n+\frac{1}{2}}(m_i) - H^{(1)}_{n+\frac{1}{2}}(m_i) H^{(2)}_{n-\frac{1}{2}}(m_i) \right] = \frac{4}{\pi} i$$

und

$$\frac{\partial F(m_i)}{\partial m_i} = \left[m_i - \frac{(n)(n+\frac{1}{2})}{m_i} \right] H_{n+\frac{1}{2}}(m_i) - \frac{1}{2} H_{n-\frac{1}{2}}(m_i)$$

und hiermit wird aus Gl. (3), wenn man die kleine Korrektion im Nenner vernachlässigt

$$\varepsilon \left[1 - \frac{n(n+1)}{m_i^2} \right] = \frac{1}{m_a^2} \frac{F^{(2)}(m_a)}{H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(m_a)} = \frac{1}{m_a^2} \left[n - \frac{m_a H^{(2)}_{n-\frac{1}{2}}(m_a)}{H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(m_a)} \right]. \quad (4)$$

[3] Jahnke-Emde, 4. Aufl. S. 108. J. Lense. Kugelfunktionen, Akad. Verlagsges. Leipzig 1950.

Führt man nun die durch

$$i^{n+3/2} H^{(1)}_{n+1/2}(iy) = \frac{e^{-y}}{\sqrt{\pi y/2}} S_{n+1/2}(2y)$$

definierten Funktionen S ein[4],

$$S_{0,5}(2y) = 1,\ S_{1,5}(2y) = 1 + \frac{1}{y}.$$

$$S_{2,5}(2y) = 1 + \frac{3}{y} + \frac{3}{y^2},\ \text{usf.},$$

so wird für $m_a = -i m_a'$ aus Gl. (4),

$$\varepsilon\left[\frac{n(n+1)}{(m_i^2)} - 1\right] = \frac{1}{m_a'^2}\left[n + m_a' \frac{S_{n-1/2}(2m_a')}{S_{n+1/2}(2m_a')}\right]. \quad (5)$$

Diese Gleichung gibt eine Beziehung zwischen m_i und m_a' für die Wellen verschiedener Ordnung n. Für die Grundschwingung $n = 1$ folgt daraus

$$\left(\frac{2}{m_i^2} - 1\right)\varepsilon = \frac{1}{m_a'^2} + \frac{1}{m_a' + 1}. \quad (6)$$

Der Zusammenhang von m_a' und m_i nach dieser Gleichung ist in Abb. 2, Kurve A, dargestellt.

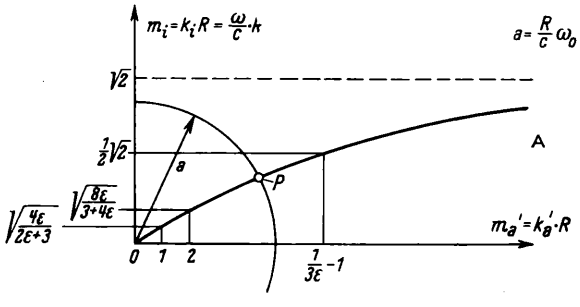


Abb. 2

Für $m_i = \frac{1}{2}\sqrt{2}$ ist $m_a' = (1/3\,\varepsilon) - 1$,

$$\text{mit } \varepsilon = \frac{1}{50},\ m_a' \approx 16;$$

Für $m_i = \sqrt{2}\,(1-\eta)$ ist $m_a' = \frac{1}{2\eta\varepsilon}$;

$$\text{mit } \eta = \frac{1}{100},\ m_a' = 50/\varepsilon.$$

Außerdem besteht zwischen m_i und m_a' für ein Plasma ohne Stoßdämpfung der Zusammenhang

$$m_i^2 + m_a'^2 = \frac{R^2}{c^2}\omega_0^2.$$

[4] Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 4. Aufl. S. 136.

Die Kurve A der Abb. 2 ist mit einem Kreis vom Radius a zu schneiden, um die Werte von m_i und m_a' im Punkte P zu erhalten.

Man sieht zunächst, daß reelle ω (d. h. ungedämpfte periodische Eigenschwingungen) möglich sind, natürlich abgesehen von der Dämpfungen durch das Plasma und die Metallkugel, die hier vernachlässigt werden, also Schwingungen ohne Ausstrahlung. Zur Existenz dieser Schwingungen ist unbedingt eine Luftschicht innerhalb der Plasmaatmosphäre nötig. Mit $\varepsilon \to 0$ geht m_i und $\omega \to 0$. Die Eigenfrequenz ist $\omega_{ei} = c/R\, m_i$. Da $m_i < a$, ist immer $\omega_{ei} < \omega_0$, d. h. die oberste mögliche Eigenfrequenz ist ω_0. Höhere Eigenfrequenzen würden das Plasma mit $\varepsilon_P > 0$ durchdringen und nach außen abgestrahlt werden. ω_{ei} ändert sich von dem Werte $\omega_{ei} \approx 0$ bis $\omega_{ei} \approx \sqrt{2}\, c/R$.

Setzen wir für die Erde $R \approx 6000$ km und $c = 300\,000$ km/sec, so ist $\omega_{ei} \approx 50\sqrt{2} \approx 70$ sec^{-1} und die sekundliche Frequenz $f_{ei\,max} \sim 11$ sec^{-1}. Durch eine stoßartige Erregung dieses „Hohlraumes", z. B. durch eine Blitzentladung, sind als tiefste erregte Schwingungen Frequenzen dieser Größe zu erwarten. Die Höhe dieser Frequenz ist von $\varepsilon = (R - r)/R$ abhängig. Je kleiner ε ist, d. h. je dünner die Luftschicht, desto geringer ist diese Frequenz. Andererseits hängt ω_{ei} vom Kreisradius $a = R\omega_0/c$ ab. Mit $R/c = 1/50$ und $\omega_0 \approx 10^7$, was etwa der Ionosphäre entspricht, wird

$$R/c\,\omega_0 = 2 \cdot 10^5 \approx m_a'.$$

Für diese großen m_a' wird mit

$$\varepsilon = (R - r)/R \approx 100\ \text{km}/6000\ \text{km} \approx 1/60,$$

der Wert von m_i sehr nahe an $\sqrt{2}$ und ω_{ei} nahe $\omega_{ei\,max}$. Für große Kugeln genügen schon geringe Elektronendichten, um das zu erreichen, da selbst bei $N = 1$ El/cm^3, $\omega_0 \approx 5{,}6 \cdot 10^4$ sec^{-1} ist, also bei $R/c = 1/50$, $R/c\,\omega_0 \approx 1{,}1 \cdot 10^3$ ist.

In der Ionosphäre fällt dann wegen des großen m_a' das Feld sehr rasch nach dem Gesetz $e^{-m_a' \varrho/R} = e^{-100\,\varrho/3}$ ab, d. h. es ist nach einem Anwachsen von ϱ um 3/100 km auf den e-ten Teil gefallen. Das Feld dringt nur äußerst wenig in die Ionosphäre ein, die sich praktisch wie ein Metallmantel um die Luftschicht verhält. Der Wert $\omega_{ei} = \sqrt{2}\, c/R$ ist auch die tiefste Eigenfrequenz eines dünnen durch zwei unendlich gut leitende Kugeln begrenzten Hohlraumes $(R - r)/R \ll 1$. Diese Undurchlässigkeit des Plasmas für so geringe Frequenzen $(\omega/\omega_0 \ll 1)$ ist auch nicht erstaunlich, denn

in einer Arbeit[5] wurde gezeigt, daß der Reflektionsfaktor einer Plasmaschicht von der Dicke δ für so kleine Frequenzen und bei senkrechtem Einfall gleich

$$\frac{\sinh \frac{\omega_0}{c}\,\delta}{\sinh \frac{\omega_0}{c}\,\delta + 2i\,\frac{\omega}{\omega_0}\cosh \frac{\omega_0}{c}\,\delta} \tag{8}$$

ist. Nun ist für die Heavisideschicht mit $\omega_0 \approx 10^7$ sec^{-1} und $c = 3 \cdot 10^5$ km/sec, $\omega_0/c = 100/3$ und selbst für $\delta = 0{,}1$ km ist $\omega_0\,\delta/c = 3{,}3$ und die hyperbolischen Funktionen im Zähler und Nenner heben sich fort, so daß der Reflexionsfaktor sehr nahe an Eins liegt. Nur wenn $\omega_0\delta/c$ sehr klein gegen 1 ist, d. h. die Schichtdicke δ sehr klein ist gegenüber der Vakuumwellenlänge der Resonanzfrequenz des Plasmas $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$, wird die Schicht auch für $\omega/\omega_0 \ll 1$ durchlässig und r geht gegen Null.

Der berechneten Frequenz von $f_{ei} = 11$ sec^{-1} entspricht eine Vakuumwellenlänge freier Wellen von $\lambda_{ei} = 27\,300$ km. Stehende Wellen von der Form $e^{i\omega t}\sin\theta$ bzw. $e^{i\omega t}\cos\theta$ können aufgefaßt werden als Wanderwellen der Form $e^{i(\omega t-\theta)}$ bzw. $e^{i(\omega t+\theta)}$, die in gleicher Größe einander entgegenlaufen. Die Winkelgeschwindigkeit dieser Wellen längs des Kugelumfangs ist $\theta/t = \omega$ und die Lineargeschwindigkeit $v = R\,\theta/t = \omega R$. Für $\omega_{ei} = \sqrt{2}\,c/R$ wird $v = \sqrt{2}\,c$. Für geringere Eigenfrequenzen ist sie entsprechend kleiner.

Oberwellen

Für die Oberwellen gilt auch die Gl. (5) mit entsprechend größerem n. So ergibt sich für

$$n = 2 : \varepsilon\left(\frac{6}{m_i{}^2} - 1\right) = \frac{2}{m_a{}'^2} + \frac{1 + m_a'}{m_a{}'^2 + 3\,m_a' + 3}$$

$$n = 3 : \varepsilon\left(\frac{12}{m_i{}^2} - 1\right) = \frac{3}{m_a'} + \frac{m_a{}'^2 + 3m_a' + 3}{m_a{}'^3 + 6\,m_a{}'^2 + 15\,m_a' + 15}$$

usw.

Für $m_a' \to \infty$ ist $m_i = \sqrt{n\,(n+1)} = \omega_{ei}\,R/c$.

Es sind dies die zonalen Oberschwingungen geringer Ordnung für „sehr große Plasmadichte" $R/c \cdot \omega_0 \gg 1$, aber auch zugleich die Oberschwingungen einer von zwei unendlich guten Leitern begrenzten Kugelschale aus Luft. Mit wachsendem n wächst auch ω_{ei} unbegrenzt. Anders ist es bei Plasmabegrenzung wie Abb. 3 zeigt.

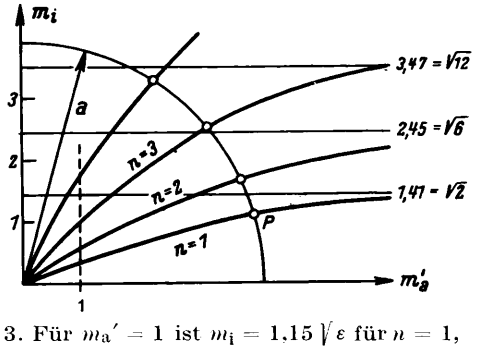


Abb. 3. Für $m_a' = 1$ ist $m_i = 1{,}15\sqrt{\varepsilon}$ für $n = 1$, $m_i = 1{,}61\sqrt{\varepsilon}$ für $n = 2$ und $m_i = 1{,}95\sqrt{\varepsilon}$ für $n = 3$.

Schneidet man die $(m_a' - m_i)$-Kurven mit dem Kreis vom Radius $a = \omega_0 R/c$, so sieht man, daß die Eigenfrequenzen kleiner sind als $m_i = \sqrt{n\,(n+1)}$ entspricht, um so mehr, je höher die Ordnung n ist, und daß die höchstmögliche Eigenfrequenz gleich ω_0 ist. Da alle $(m_a'$-$m_i)$-Kurven bis $n \to \infty$ den Kreis schneiden, haben wir in dem Frequenzintervall von Null bis ω_0 unendlich viele Eigenfrequenzen, die sich namentlich nahe der oberen Grenze ω_0 so stark zusammendrängen, daß man dort fast von einem kontinuierlichen Spektrum sprechen könnte, während im unteren Frequenzgebiet bei genügend großem a, $\omega_{ei} \approx \sqrt{n\,(n+1)}\,c/R$ gilt. Für $m_a' \ll 1$ gilt angenähert

$$\frac{S_{n-\frac{1}{2}}(2y)}{S_{n+\frac{1}{2}}(2y)} \approx \frac{y}{2n-1}\,. \tag{9}$$

so daß dort angenähert $m_i \approx m_a'\sqrt{(n+1)\,\varepsilon}$ (10) gilt.

Gleichzeitig sieht man, daß m_a' mit zunehmendem n abnimmt. Die Schwingungen dringen um so tiefer in das Plasma ein, je höher ihre Ordnungszahl ist. Das hat bei einer nach außen begrenzten Plasmaschicht den Einfluß, daß schon bei $\omega_{ei} < \omega_0$ von einer gewissen Grenze an, die Schwingungen an den äußeren Plasmagrenzen noch nicht abgeklungen sind, und dann nach außen in den leeren Raum abgestrahlt werden und damit gedämpft werden. Bei einem nach außen begrenzten Plasma liegt also die Frequenzgrenze der ungedämpften Schwingungen noch unter ω_0. Da die Exponentialdämpfung im Plasma mit $e^{-m_a'\varrho/R}$ geht,

[5] W. O. Schumann, Arch. elektr. Übertragung 4, 173 [1950].

hat man für eine Dicke δ der Ionosphärenschicht einen Abfall auf $1/e$ für $m_a' = R/\delta$, für $\delta = 100\,\mathrm{km}$, $R = 6000$ km, $m_a' = 60$, was sehr klein ist gegen den Kreisradius $a \approx 2 \cdot 10^5$ und erwarten läßt, daß diese Art Dämpfung erst nahe bei $\omega_{ei} \approx \omega_0$ einsetzt.

II. Plasma mit Dämpfung

Bisher ist das Plasma als dämpfungsfrei angenommen worden. Bei Berücksichtigung der Stoßdämpfung, die durch die mittlere Stoßzeit τ zwischen zwei Zusammenstößen von Elektronen bestimmt wird, wird die relative Dielektrizitätskonstante des Plasmas komplex $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ und es ist nun die relative Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

und der Leitwert wird

$$\varkappa = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_i = \omega_0^2 \varepsilon_0 \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Solange $\omega\tau \ll 1$ ist, wird $\varepsilon_r \approx (1 - \omega_0^2 \tau^2)$ und $\varkappa \approx \omega_0^2 \varepsilon_0 \tau \approx Ne\tau/m$.

Dagegen für $\omega\tau \gg 1$ wäre $\varepsilon_r = 1 - \omega_0^2/\omega^2$ und $\varkappa = \frac{\omega_0^2 \varepsilon_0}{\omega^2 \tau}$. Rechnet man für die Ionosphäre mit $\tau \approx 1{,}7 \cdot 10^{-7}$ sec für einen Druck von 10^{-2} mm Hg und eine Elektronentemperatur von 250° K, so ist $\omega\tau = 1$ für $\omega_k \approx 1/\tau = 6{,}3 \cdot 10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$. Für $\omega \ll \omega_k$ wäre danach $\varepsilon_r = -1{,}8$ und $\varkappa = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Das Plasma würde sich in diesem Fall wie ein Leiter verhalten mit

$$\frac{\varkappa}{\omega \varepsilon_0} = \frac{\omega_0^2}{\omega} \tau \gg 1.$$

Man hätte dann eine Begrenzung der Luftschicht durch einen schlechten Leiter, z. B. wie Süßwasser. Setzt man in erster Näherung E_θ in der Luft für $\varrho = r$ und $\varrho = R$ gleich Null, so ist in Gl. (2) der Zähler des Bruches rechts gleich Null zu setzen, d. h. man erhält die m_i-Werte, indem man $m_a' = \infty$ setzt. Dann ist die Reihe der Eigenfrequenzen durch $m_i = \sqrt{n\,(n+1)}$ gegeben. Diese Frequenzen sind dann durch den Leitwert gedämpft, um so mehr, je höher die Frequenz ist, wie man das bei Leitern gewöhnt ist. Für $\omega \gg \omega_k$ wird $\varepsilon_r = 1 - \omega_0^2/\omega^2$ und $\varkappa = \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \cdot \frac{\varepsilon_0}{\tau}$

und $\frac{\varkappa}{\varepsilon_0 \omega} = \frac{\omega_0^2}{\omega^3} \cdot \frac{1}{\tau} \ll 1$

also schwache Dämpfung. In diesem Gebiet wären also die Annahmen unserer bisherigen Rechnung richtig.

Über die Darstellung des Feldes eines Diracschen magnetischen Singulettpoles durch ein Vektorpotential

Von Th. Neugebauer

Aus dem Institut für Physik der Universität Budapest

(Z. Naturforschg. 7a, 154–156 [1952]; eingegangen am 25. September 1951)

Wenn man mit Dirac annimmt, daß es in der Natur auch magnetische Singulettpole geben kann, so kann deren komplettes magnetisches Feld nur durch ein Vektorpotential beschrieben werden. Die Herleitung geht von dem Vektorpotential einer Stromschleife aus, das mit Hilfe einer Umformung in die Vektorpotentiale von zwei separaten Polen zerlegt wird. Formel (9) gibt dieses Vektorpotential wieder, welches tatsächlich ein coulombartiges Feld einer Punktladung beschreibt, mit dem Unterschiede, daß eine Singularität entlang einer Linie auftritt, die der mathematische Ausdruck des von Dirac angenommenen unbeobachtbaren Fadens („unobservable string") ist.

hat man für eine Dicke δ der Ionosphärenschicht einen Abfall auf $1/e$ für $m_a' = R/\delta$, für $\delta = 100\,\mathrm{km}$, $R = 6000$ km, $m_a' = 60$, was sehr klein ist gegen den Kreisradius $a \approx 2 \cdot 10^5$ und erwarten läßt, daß diese Art Dämpfung erst nahe bei $\omega_{ei} \approx \omega_0$ einsetzt.

II. Plasma mit Dämpfung

Bisher ist das Plasma als dämpfungsfrei angenommen worden. Bei Berücksichtigung der Stoßdämpfung, die durch die mittlere Stoßzeit τ zwischen zwei Zusammenstößen von Elektronen bestimmt wird, wird die relative Dielektrizitätskonstante des Plasmas komplex $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ und es ist nun die relative Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

und der Leitwert wird

$$\varkappa = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_i = \omega_0^2 \varepsilon_0 \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Solange $\omega\tau \ll 1$ ist, wird $\varepsilon_r \approx (1 - \omega_0^2 \tau^2)$ und $\varkappa \approx \omega_0^2 \varepsilon_0 \tau \approx Ne\tau/m$.

Dagegen für $\omega\tau \gg 1$ wäre $\varepsilon_r = 1 - \omega_0^2/\omega^2$ und $\varkappa = \frac{\omega_0^2 \varepsilon_0}{\omega^2 \tau}$. Rechnet man für die Ionosphäre mit $\tau \approx 1{,}7 \cdot 10^{-7}$ sec für einen Druck von 10^{-2} mm Hg und eine Elektronentemperatur von 250° K, so ist $\omega\tau = 1$ für $\omega_k \approx 1/\tau = 6{,}3 \cdot 10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$. Für $\omega \ll \omega_k$ wäre danach $\varepsilon_r = -1{,}8$ und $\varkappa = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Das Plasma würde sich in diesem Fall wie ein Leiter verhalten mit

$$\frac{\varkappa}{\omega \varepsilon_0} = \frac{\omega_0^2}{\omega} \tau \gg 1.$$

Man hätte dann eine Begrenzung der Luftschicht durch einen schlechten Leiter, z. B. wie Süßwasser. Setzt man in erster Näherung E_θ in der Luft für $\varrho = r$ und $\varrho = R$ gleich Null, so ist in Gl. (2) der Zähler des Bruches rechts gleich Null zu setzen, d. h. man erhält die m_i-Werte, indem man $m_a' = \infty$ setzt. Dann ist die Reihe der Eigenfrequenzen durch $m_i = \sqrt{n\,(n+1)}$ gegeben. Diese Frequenzen sind dann durch den Leitwert gedämpft, um so mehr, je höher die Frequenz ist, wie man das bei Leitern gewöhnt ist. Für $\omega \gg \omega_k$ wird $\varepsilon_r = 1 - \omega_0^2/\omega^2$ und $\varkappa = \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \cdot \frac{\varepsilon_0}{\tau}$

und $\frac{\varkappa}{\varepsilon_0 \omega} = \frac{\omega_0^2}{\omega^3} \cdot \frac{1}{\tau} \ll 1$

also schwache Dämpfung. In diesem Gebiet wären also die Annahmen unserer bisherigen Rechnung richtig.

Über die Darstellung des Feldes eines Diracschen magnetischen Singulettpoles durch ein Vektorpotential

Von Th. Neugebauer

Aus dem Institut für Physik der Universität Budapest

(Z. Naturforschg. 7a, 154–156 [1952]; eingegangen am 25. September 1951)

Wenn man mit Dirac annimmt, daß es in der Natur auch magnetische Singulettpole geben kann, so kann deren komplettes magnetisches Feld nur durch ein Vektorpotential beschrieben werden. Die Herleitung geht von dem Vektorpotential einer Stromschleife aus, das mit Hilfe einer Umformung in die Vektorpotentiale von zwei separaten Polen zerlegt wird. Formel (9) gibt dieses Vektorpotential wieder, welches tatsächlich ein coulombartiges Feld einer Punktladung beschreibt, mit dem Unterschiede, daß eine Singularität entlang einer Linie auftritt, die der mathematische Ausdruck des von Dirac angenommenen unbeobachtbaren Fadens („unobservable string") ist.

Bekannterweise hat Dirac[1] aus gewissen theoretischen Erwägungen den Schluß gezogen, daß es in der Natur auch selbständige magnetische Singulettpole geben kann. Das Feld eines solchen Poles muß dann das vollständige Analogon des Coulomb-Feldes einer elektrischen Punktladung sein, das durch ein skalares Potential beschrieben wird. Andererseits kann man nach einem sehr gut begründeten Satz der Elektrodynamik ein vollständiges statisches magnetisches Feld (im Vakuum) nur mit Hilfe eines Vektorpotentials beschreiben. Ziel der vorliegenden Arbeit ist deshalb zu untersuchen, in welchem Maße man das Feld eines solchen Diracschen magnetischen Singulettpoles durch ein Vektorpotential darstellen kann.

Zur Beantwortung dieser Frage gehen wir von der bekannten Formel für das Vektorpotential eines Stromkreises

$$\mathfrak{A} = \frac{i}{c} \oint \frac{\mathrm{d}\mathfrak{s}}{R} \tag{1}$$

aus und wenden diese Formel auf einen kleinen Ringstrom an, dessen Ebene auf unserer X-Achse senkrecht steht. Dann haben wir $\mathfrak{A}_x = 0$ und zur Berechnung von $\mathfrak{A}_y$ legen wir den Anfang unseres Koordinatensystems in den Mittelpunkt des Ringstromes, in dessen Ebene wir außerdem ein Polarkoordinatensystem r, φ einführen. Zwei einander gegenüberliegende Stromelemente liefern dann die folgenden Beiträge zu $\mathfrak{A}_y$:

$$-\frac{i}{c}\,\mathrm{d}s \left\{ \frac{\cos\varphi}{\sqrt{x^2 + (y + r\sin\varphi)^2 + (z + r\cos\varphi)^2}} + \frac{\cos(\pi+\varphi)}{\sqrt{x^2 + (y + r\sin(\pi+\varphi))^2 + (z + r\cos(\pi+\varphi))^2}} \right\}. \tag{2}$$

In großer Entfernung von unserem Ringstrom können wir diese Glieder in eine Reihe entwickeln und erhalten dann

$$-\frac{i}{c}\,\mathrm{d}s\cos\varphi \left\{ -\frac{2ry\sin\varphi}{R^3} - \frac{2rz\cos\varphi}{R^3} \cdots \right\}. \tag{3}$$

Da $\mathrm{d}s = r\,\mathrm{d}\varphi$ ist, so folgt weiter für $\mathfrak{A}_y$

$$\mathfrak{A}_y = \frac{i}{c}\frac{2r^2 y}{R^3}\int_0^\pi \sin\varphi\cos\varphi\,\mathrm{d}\varphi + \frac{i}{c}\frac{2r^2 z}{R^3}\int_0^\pi \cos^2\varphi\,\mathrm{d}\varphi = \frac{i}{c}\frac{r^2\pi}{R^3}\,z. \tag{4}$$

Ganz analog erhalten wir

$$\mathfrak{A}_z = -\frac{i}{c}\frac{r^2\pi}{R^3}\,y. \tag{5}$$

Nach dem bekannten Verfahren betrachten wir jetzt i/c als die Flächendichte des magnetischen Momentes in der Ebene des Ringstromes, dessen ganzes magnetisches Moment $r^2\pi\, i/c$ wir mit μ bezeichnen. Dann haben wir also

$$\mathfrak{A}_x = 0,\ \mathfrak{A}_y = \mu\frac{z}{R^3} \text{ und } \mathfrak{A}_z = -\mu\frac{y}{R^3}. \tag{6}$$

Ersetzen wir jetzt den kleinen Ringstrom durch einen wirklichen magnetischen Dipol, dessen Länge wir mit l und dessen Polstärke wir mit m bezeichnen, so folgt in der benützten Näherung

$$\mathfrak{A}_x = 0,\ \mathfrak{A}_y = l\,m\frac{z}{R^3} \text{ und } \mathfrak{A}_z = -l\,m\frac{y}{R^3}. \tag{7}$$

Die Achse des Dipols ist selbstverständlich parallel zur X-Achse orientiert. Die in (7) angegebenen Komponenten des Vektorpotentials eines Dipols können jedoch unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung, also wieder in der hier benützten Näherung, wie folgt geschrieben werden:

$$\mathfrak{A}_x = 0,\ \mathfrak{A}_y = m\,z\left\{ \frac{x}{(y^2+z^2)\sqrt{x^2+y^2+z^2}} - \frac{x-l}{(y^2+z^2)\sqrt{(x-l)^2+y^2+z^2}} \right\}$$
$$\text{und}\quad \mathfrak{A}_z = -m\,y\left\{ \frac{x}{(y^2+z^2)\sqrt{x^2+y^2+z^2}} - \frac{x-l}{(y^2+z^2)\sqrt{(x-l)^2+y^2+z^2}} \right\}. \tag{8}$$

Tatsächlich kann man leicht zeigen, daß wenn man die in (8) stehenden Formeln nach l entwickelt und dabei die Glieder zweiter und höherer Ordnung vernachlässigt, sie in (7) übergehen. Aus den in (7) stehenden Formeln ist jedoch noch gar nicht zu erkennen, wie man die Komponenten des Vektorpotentials eines Dipols in die der aufbauenden zwei Singulettpole zerlegen könnte, demgegenüber liegt solch eine Aufteilung auf Grund der in (8) stehenden Formeln auf der Hand.

Bezeichnen wir also das Vektorpotential eines Diracschen Singulettpoles mit $\mathfrak{a}$, dann haben wir nach dem Gesagten

[1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **133**, 60 [1931]; Physic. Rev. **74**, 817 [1948]; H. A. Wilson, Physic. Rev. **75**, 309 [1949]; J. A. Eldridge, Physic. Rev. **75**, 1614 [1949]; M. N. Saha, Physic. Rev. **75**, 1968 [1949].

$$\mathfrak{a}_x = 0,\ \mathfrak{a}_y = \frac{m\,z\,x}{(y^2+z^2)\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

$$\text{und } \mathfrak{a}_z = -\frac{m\,y\,x}{(y^2+z^2)\sqrt{x^2+y^2+z^2}}. \quad (9)$$

Tatsächlich, wenn man jetzt aus dem Zusammenhang $\mathfrak{h} = \text{rot}\,\mathfrak{a}$ die Komponenten von $\mathfrak{h}$ berechnet, so folgt

$$h_x = m\frac{x}{R^3},\ h_y = m\frac{y}{R^3} \text{ und } h_z = m\frac{z}{R^3}. \quad (10)$$

Das hergeleitete Vektorpotential beschreibt also tatsächlich richtig das Feld einer magnetischen Punktladung.

Dieses Resultat scheint im Widerspruch zu sein mit den Satz, daß das ganze Coulomb-Feld einer Punktladung nur mit Hilfe eines skalaren Potentials beschrieben werden kann. Betrachten wir jedoch die in (9) stehenden Ausdrücke, so bemerken wir gleich, daß gegenüber dem das Feld einer Punktladung beschreibenden skalaren Potential $\varphi = m/R$ der wesentliche Unterschied besteht, daß die zwei letzten in (9) stehenden Komponenten eine Singularität entlang der X-Achse besitzen, d. h. daß die Feldstärke entlang dieser Achse ungewiß wird.

Wir sehen also, daß man mit einem Vektorpotential das Coulombsche Feld einer Punktladung nur dann streng richtig beschreiben kann, wenn man dabei eine entlang einer Linie auftretende Singularität ausschließt. setzt man dagegen aus zwei solchen Singulettpolen ein mathematisches Dipol zusammen. so verschwindet diese Singularität, wie das aus (7) folgt. Eben diese Singularität entlang einer Linie zeigt den zwangsläufigen Zusammenhang zwischen zwei magnetischen Singulettpolen entgegengesetzten Vorzeichens. Andererseits ist diese entlang einer Linie auftretende Singularität die mathematische Beschreibung des von Dirac postulierten unbeobachtbaren Fadens (unobservable string). welcher zwei Pole verschiedenen Vorzeichens miteinander verbindet.

Anschaulich entspricht diese Linie dem rohrartigen Hohlraum eines Solenoides in dem die Feldstärke nicht mehr mit dem Coulombschen Felde der zwei an den Endpunkten gedachten Pole beschrieben werden kann, bzw. es ist gelungen, diesen Hohlraum mathematisch in eine entlang *einer Linie* auftretende Singularität zusammenzuziehen, jedoch nicht vollständig zu entfernen.

Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen I *

Von H. KOPPE

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 156–161 [1952]; eingegangen am 11. Septemer 1951)

3. Neue Definition der S-Verteilung

Im letzten Abschnitt waren wir von einem bestimmten Ansatz für die Verteilungsfunktion, die einer gegebenen Fermi-Oberfläche entspricht, ausgegangen. Es hat sich dann gezeigt, daß es für die bisher abgeleiteten Formeln auf die genaue Form dieser Funktion gar nicht ankommt, sondern sich alles durch die Geometrie der Fermi-Oberfläche darstellen läßt. Die Struktur der Übergangszone geht nur in die Berechnung der Diffusionskonstante ein, und muß im Prinzip dazu genau bekannt sein. Das führt auf ein Entwicklungsverfahren, welches in einer späteren Arbeit näher untersucht werden soll. Hier soll die Diffusionskonstante nur in nullter Näherung berechnet werden, und dafür wird es zweckmäßig sein, von einer Verteilungsfunktion auszugehen, deren Oberflächenstruktur soweit wie möglich mit der einer normalen Fermi-Verteilung übereinstimmt. Wir verallgemeinern zu diesem Zweck (5), indem wir zunächst einmal schreiben:

$$f_s(\mathfrak{k}) = \frac{1}{e^{[\varepsilon(\mathfrak{k})-\zeta(\mathfrak{k})]/kT}+1}.$$

(5) ist eine spezielle Form davon, da man ja ϑ und φ durch die Komponenten von $\mathfrak{k}$ ausdrücken kann. Andererseits ist (33) offenbar noch viel zu allgemein, da man auf diese Weise jede beliebige Funktion darstellen kann. Die Oberfläche S ist ja lediglich durch die Gleichung $\varepsilon(\mathfrak{k}) - \zeta(\mathfrak{k}) = 0$

* Fortsetzung der in Heft 1 dieser Z. (**7a**, 17 [1952]) erschienenen Arbeit.

$$\mathfrak{a}_x = 0,\ \mathfrak{a}_y = \frac{m\,z\,x}{(y^2+z^2)\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

$$\text{und } \mathfrak{a}_z = -\frac{m\,y\,x}{(y^2+z^2)\sqrt{x^2+y^2+z^2}}. \quad (9)$$

Tatsächlich, wenn man jetzt aus dem Zusammenhang $\mathfrak{h} = \text{rot}\,\mathfrak{a}$ die Komponenten von $\mathfrak{h}$ berechnet, so folgt

$$h_x = m\frac{x}{R^3},\ h_y = m\frac{y}{R^3} \text{ und } h_z = m\frac{z}{R^3}. \quad (10)$$

Das hergeleitete Vektorpotential beschreibt also tatsächlich richtig das Feld einer magnetischen Punktladung.

Dieses Resultat scheint im Widerspruch zu sein mit den Satz, daß das ganze Coulomb-Feld einer Punktladung nur mit Hilfe eines skalaren Potentials beschrieben werden kann. Betrachten wir jedoch die in (9) stehenden Ausdrücke, so bemerken wir gleich, daß gegenüber dem das Feld einer Punktladung beschreibenden skalaren Potential $\varphi = m/R$ der wesentliche Unterschied besteht, daß die zwei letzten in (9) stehenden Komponenten eine Singularität entlang der X-Achse besitzen, d. h. daß die Feldstärke entlang dieser Achse ungewiß wird.

Wir sehen also, daß man mit einem Vektorpotential das Coulombsche Feld einer Punktladung nur dann streng richtig beschreiben kann, wenn man dabei eine entlang einer Linie auftretende Singularität ausschließt. setzt man dagegen aus zwei solchen Singulettpolen ein mathematisches Dipol zusammen. so verschwindet diese Singularität, wie das aus (7) folgt. Eben diese Singularität entlang einer Linie zeigt den zwangsläufigen Zusammenhang zwischen zwei magnetischen Singulettpolen entgegengesetzten Vorzeichens. Andererseits ist diese entlang einer Linie auftretende Singularität die mathematische Beschreibung des von Dirac postulierten unbeobachtbaren Fadens (unobservable string). welcher zwei Pole verschiedenen Vorzeichens miteinander verbindet.

Anschaulich entspricht diese Linie dem rohrartigen Hohlraum eines Solenoides in dem die Feldstärke nicht mehr mit dem Coulombschen Felde der zwei an den Endpunkten gedachten Pole beschrieben werden kann, bzw. es ist gelungen, diesen Hohlraum mathematisch in eine entlang *einer Linie* auftretende Singularität zusammenzuziehen, jedoch nicht vollständig zu entfernen.

Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen I*

Von H. KOPPE

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 156–161 [1952]; eingegangen am 11. Septemer 1951)

3. Neue Definition der S-Verteilung

Im letzten Abschnitt waren wir von einem bestimmten Ansatz für die Verteilungsfunktion, die einer gegebenen Fermi-Oberfläche entspricht, ausgegangen. Es hat sich dann gezeigt, daß es für die bisher abgeleiteten Formeln auf die genaue Form dieser Funktion gar nicht ankommt, sondern sich alles durch die Geometrie der Fermi-Oberfläche darstellen läßt. Die Struktur der Übergangszone geht nur in die Berechnung der Diffusionskonstante ein, und muß im Prinzip dazu genau bekannt sein. Das führt auf ein Entwicklungsverfahren, welches in einer späteren Arbeit näher untersucht werden soll. Hier soll die Diffusionskonstante nur in nullter Näherung berechnet werden, und dafür wird es zweckmäßig sein, von einer Verteilungsfunktion auszugehen, deren Oberflächenstruktur soweit wie möglich mit der einer normalen Fermi-Verteilung übereinstimmt. Wir verallgemeinern zu diesem Zweck (5), indem wir zunächst einmal schreiben:

$$f_s(\mathfrak{k}) = \frac{1}{e^{[\varepsilon(\mathfrak{k})-\zeta(\mathfrak{k})]/kT}+1}.$$

(5) ist eine spezielle Form davon, da man ja ϑ und φ durch die Komponenten von $\mathfrak{k}$ ausdrücken kann. Andererseits ist (33) offenbar noch viel zu allgemein, da man auf diese Weise jede beliebige Funktion darstellen kann. Die Oberfläche S ist ja lediglich durch die Gleichung $\varepsilon(\mathfrak{k}) - \zeta(\mathfrak{k}) = 0$

* Fortsetzung der in Heft 1 dieser Z. (**7a**, 17 [1952]) erschienenen Arbeit.

gegeben, und wir haben die Möglichkeit, beliebige Zusatzforderungen für das Verhalten von $\zeta(\mathfrak{k})$ außerhalb S zu stellen. Als solche wählen wir, daß

$$\operatorname{grad}\zeta \cdot \operatorname{grad}(\varepsilon - \zeta) = 0\,, \tag{33}$$

d. h. daß der Gradient von ζ immer senkrecht zur Normalen der Oberfläche liegt. Längs dieser Normalen hat dann f_s den gleichen Verlauf wie eine normale Fermi-Verteilung. Daß sich eine solche Annahme willkürfrei durchführen läßt, sieht man folgendermaßen ein: Wir konstruieren eine Funktion $\Omega(\mathfrak{k})$, die den Bedingungen genügt, daß erstens $\Omega = 0$ auf S, und zweitens die Zunahme von Ω in der Richtung von grad ε immer gleich grad ε ist:

$$|\operatorname{grad}\Omega|^2 = \operatorname{grad}\Omega \cdot \operatorname{grad}\varepsilon. \tag{34}$$

Setzt man $\zeta(\mathfrak{k}) = \varepsilon(\mathfrak{k}) - \Omega(\mathfrak{k})$,dann erfüllt ζ die oben gestellten Bedingungen. Die tatsächliche Integration von (34) wäre natürlich sehr schwierig. Sie ist aber gar nicht erforderlich, da man die Verteilungsfunktion nur in der Nähe der Oberfläche zu kennen braucht; und dazu genügt bereits die Bedingung (34).

4. Berechnung der Diffusionskonstante

In einem idealen Metallgitter ohne Störstellen sind zweierlei Arten von Zusammenstößen zwischen Elektronen und Gitter möglich: 1. Zusammenstöße, bei denen der Impulssatz zwischen Elektronen und Schallquanten erfüllt ist, und 2. Umklapp-Prozesse, bei denen in der Impulsbilanz noch ein Vektor des reziproken Gitters auftritt. Wir betrachten hier zunächst nur die „normalen" Stöße, für die die Voraussetzung für die „Diffusionsnäherung" erfüllt ist, daß die Elektronen ihren Impuls bei Einzelstößen nur wenig ändern können. Umklapp-Prozesse müssen vorläufig ausgeschlossen werden, da sie zu großen Impulsänderungen führen. Das dürfte keine sehr wesentliche Einschränkung sein, da solche Prozesse nur unter besonderen Umständen auftreten können.

Sobald in einem Metall Störstellen vorhanden sind, gibt es zusätzlich noch Stöße, bei denen der Impulssatz nicht erfüllt zu sein braucht, und deshalb ebenfalls große Impulsänderungen auftreten können. Auch diese Prozesse, die in einem realen Metall natürlich immer eine Rolle spielen, müssen vorläufig außer Acht gelassen werden. Da aber der durch die Störstellen erzeugte Restwiderstand ohnehin empirisch eliminiert werden kann, dürfte die Beschränkung auf ideale Gitter unwesentlich sein.

Wir stellen zunächst einige Formeln für die Stoßprozesse zusammen. Die Wellenzahl des Elektrons wird mit $\mathfrak{k}$ bezeichnet. ($\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}$), die Energie mit $\varepsilon(\mathfrak{k})$. Einem Schallquant läßt sich weiterhin eine Wellenzahl $\mathfrak{w}$ zuordnen, die die Richtung des Ausbreitungsvektors hat, und deren Betrag gleich $2\pi/\lambda$ ist. Die zugehörige Frequenz resp. Energie hängt von der Gitterstruktur ab. Wir wollen hier zunächst einmal mit einer mittleren Schallgeschwindigkeit u_0 rechnen, dann ist die Energie des Schallquants gleich $u_0\hbar|\mathfrak{w}|$. Die Anzahl der möglichen Eigenschwingungen pro Volumeneinheit mit einer Wellenzahl $\mathfrak{w}$, d$\mathfrak{w}$ ist gleich $(2\pi)^{-3}$. Die mittlere Anzahl der angeregten Quanten ist:

$$N(\mathfrak{w}) = \frac{1}{e^{(u_0\hbar|\mathfrak{w}|)/kT} - 1}\,. \tag{35}$$

Für alle Übergänge muß der Energie- und Impulssatz gelten:

$$\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} \pm \mathfrak{w}\,, \tag{36}$$

$$\varepsilon(\mathfrak{k}') = \varepsilon(\mathfrak{k}) \pm u_0\hbar|\mathfrak{w}|\,. \tag{37}$$

Dabei gilt das +-Zeichen für Absorption und das −-Zeichen für Emission eines Schallquants. Betrachten wir kleine Impulsänderungen und setzen $\Delta\mathfrak{k} = \mathfrak{k}' - \mathfrak{k} = \pm\mathfrak{w}$, dann wird aus (35) angenähert:

$$\Delta\mathfrak{k}\operatorname{grad}\varepsilon = \pm u_0\hbar|\mathfrak{w}|. \tag{38}$$

Wir setzen

$$\varkappa = \frac{u_0\hbar}{|\operatorname{grad}\varepsilon|}\,. \tag{39}$$

Es muß dann zunächst einmal $\varkappa < 1$ sein, damit Stöße überhaupt möglich sind. Diese Bedingung ist bekannt[4], spielt aber bei Metallen keine Rolle, da sie immer erfüllt ist. (36) sagt dann aus, daß $\mathfrak{k}'$ immer auf einem Kegelmantel mit der Spitze im Endpunkt von $\mathfrak{k}$, der Achse in der Richtung von grad ε und einem Öffnungswinkel arc cos $\varkappa$ liegen müssen. Man sieht nun leicht ein, daß für die weitaus meisten Stöße tatsächlich $\Delta\mathfrak{k}$ immer klein sein muß, und daß im wesentlichen nur die Elektronen in der Nähe der Fermi-Oberfläche Übergänge ausführen können. Wir betrachten zunächst einmal die Absorptionsprozesse. Hier ist von vornherein $|\Delta\mathfrak{k}| \lesssim \frac{kT}{u_0\hbar}$, weil höhere Quanten nicht angeregt sind. Außerdem muß $\mathfrak{k}$ dicht unterhalb der Ober-

fläche der Fermi-Kugel gelegen haben, da sonst der Endzustand besetzt ist. Für Emissionsprozesse ergibt sich wieder die gleiche Beschränkung. Wenn $\mathfrak{k}$ nahe bei der Oberfläche der Fermi-Kugel liegt, würden Stöße mit großem $\Delta\mathfrak{k}$ in das annähernd voll besetzte Gebiet führen. Übergänge, bei denen $\mathfrak{k}$ hinreichend weit außerhalb der Fermi-Kugel liegt, brauchen nicht in Betracht gezogen zu werden, da dann wieder $n(\mathfrak{k})$ sehr klein ist.

Für die Wahrscheinlichkeit $W_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}+\mathfrak{w}}$ eines Überganges gilt bei Absorption eines Schallquants

$$^{a}W_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}+\mathfrak{w}} = N(\mathfrak{w})\{1 - f(\mathfrak{k}+\mathfrak{w})\}\,\Phi(\mathfrak{k},\mathfrak{w}) \cdot \delta\left(\varepsilon(\mathfrak{k}-\mathfrak{w}) - \varepsilon(\mathfrak{k}) - u_0\hbar\,|\,\mathfrak{w}\,|\right), \quad (40\,a)$$

bei Emission eines Schallquants

$$^{e}W_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}-\mathfrak{w}} = \left(N(\mathfrak{w})+1\right)\{1 - f(\mathfrak{k}-\mathfrak{w})\}\,\Phi(\mathfrak{k},\mathfrak{w}) \cdot \delta\left(\varepsilon(\mathfrak{k}-\mathfrak{w}) - \varepsilon(\mathfrak{k}) + u_0\hbar\,|\,\mathfrak{w}\,|\right). \quad (40\,b)$$

Die Funktion Φ hängt vom Matrixelement des Überganges ab. Wenn wir hier, um den Anschluß an frühere Rechnungen zu gewinnen, zunächst einmal wieder die vereinfachenden Annahmen von Bloch zugrunde legen, dann ist[5]

$$\Phi(\mathfrak{k},\mathfrak{w}) = \Phi_0\,|\,\mathfrak{w}\,|; \quad \Phi_0 = \frac{4\pi}{9}\,\frac{C^2}{\varrho\,u_0}. \quad (41)$$

Dabei ist C eine für das Metall charakteristische Konstante und ϱ dessen Dichte. Die weiteren Betrachtungen beziehen sich nur auf ein Flächenelement von S' im Punkte $\mathfrak{k}_0$ der Oberfläche. Wir vereinfachen die Rechnung, indem wir dort ein spezielles Koordinatensystem einführen. Wir nehmen $\mathfrak{k}_0$ als Ursprung und die z-Achse in Richtung von grad ε. Es ist demnach in der Nähe von $\mathfrak{k}_0$:

$$\varepsilon(\mathfrak{k}) = \varepsilon(\mathfrak{k}_0) + \varepsilon'\,\mathfrak{k}_z, \quad (42)$$
$$\varepsilon' = |\,\mathrm{grad}\,\varepsilon\,|.$$

Für ζ machen wir den Ansatz:

$$\zeta = \varepsilon(\mathfrak{k}_0) - \alpha\,k_x - \beta\,k_z,$$

der gleich noch die Orientierung der y-Achse festlegt. Nach (33) fordern wir, daß

$$\mathrm{grad}\,\zeta \cdot \mathrm{grad}\,(\zeta - \varepsilon) = 0$$

ist. Das liefert die Bedingung

$$\alpha^2 + \beta(\beta - \varepsilon') = 0. \quad (43)$$

Die Tangentenebene der Fläche S im Punkt $\mathfrak{k}_0$ ist gegeben durch die Gleichung

$$k_z = \frac{\alpha}{\beta - \varepsilon'}\,k_x. \quad (44)$$

Daraus ergibt sich, daß

$$\varepsilon_s(k_x, k_y) = \frac{\alpha\,\varepsilon'}{\beta - \varepsilon'}\,k_x - \varepsilon(\mathfrak{k}_0)$$

und

$$\frac{\partial\,\varepsilon_s}{\partial\,k_x} = \varepsilon_s' = \frac{\alpha\,\varepsilon'}{\beta - \varepsilon'}. \quad (45)$$

Für die „Diffusionsnäherung" sind in den folgenden Rechnungen nur die in ε_s' linearen Glieder zu berücksichtigen. Es wird sich zeigen, daß das darauf hinausläuft, $\varepsilon_s'/\varepsilon'$ als klein zu betrachten, und höhere Potenzen als die erste zu vernachlässigen. Zunächst kann man nach (43) bis (45) die Parameter α und β durch ε' und ε_s' ausdrücken:

$$\alpha = -\frac{\varepsilon_s'}{1 - (\varepsilon_s'/\varepsilon')^2} \approx -\varepsilon_s',$$

$$\beta = \varepsilon'\,\frac{(\varepsilon_s'/\varepsilon')}{1 - (\varepsilon_s'/\varepsilon')^2} \approx 0.$$

Die Verteilungsfunktion in der unmittelbaren Umgebung von $\mathfrak{k}_0$ ist demnach gegeben durch:

$$f(\mathfrak{k}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon' k_z - \varepsilon_s' k_x)/kT} + 1}. \quad (46)$$

Wir betrachten nun zunächst die überhaupt möglichen Übergänge, die von einem Punkt der Ebene $k_x = 0$ ausgehen. Der Impulssatz liefert:

$$\begin{aligned} k_z' &= k_z + w_z, \\ k_x' &= w_x, \\ k_y' &= w_y. \end{aligned} \quad (47)$$

Andererseits liefert der Energiesatz, wenn wir uns auf kleine Änderungen beschränken, und gleich die erste Gleichung von (47) mit heranziehen und die in (39) eingeführte Konstante $\varkappa$ benutzen:

$$w_z = \pm\,\varkappa\,|\,\mathfrak{w}\,|. \quad (48)$$

Die mittlere Verschiebung, die der Phasenpunkt eines Elektrons an der Stelle $\mathfrak{k} = (0, 0, k_z)$ durch Zusammenstöße mit dem Gitter erleidet, ist gegeben durch:

$$\frac{\langle \Delta w_x \rangle}{\Delta t} = \int w_x\,W_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}+\mathfrak{w}}\,\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{w}}{(2\pi)^3}. \quad (49\,a)$$

[4] Vgl. z. B. H. Koppe, Z. Physik. **125**, 74 [1948].
[5] Vgl. z. B. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Hdb. Physik XXIV, 2, S. 515, Gl. (34. 39). Man hat zu berücksichtigen, daß man nach Dirac für die l. c. benutzte Funktion $\Omega(x) = 2\pi\hbar\,t\,\delta(x)$ setzen darf.

Diese Größe kann als mittlere Wanderungsgeschwindigkeit interpretiert werden. Den Diffusionsstrom s_x erhält man dann, wenn man noch mit der Dichte $f(0, 0, k_z)/4\pi^3$ multipliziert, und über k_z integriert:

$$s_x = \frac{\Phi_0}{32\pi^6}\int \mathrm{d}k_z \int \mathrm{d}\mathfrak{w}\; N^*(\mathfrak{w}) \qquad (49b)$$
$$\cdot \frac{w_x\,|\mathfrak{w}|\,\delta(\varepsilon'\,|w|\,-c\hbar\,|\mathfrak{w}|)}{\left(e^{\varepsilon' k_z/kT}+1\right)\left(e^{-[\varepsilon'(k_z+w_z)-\varepsilon'_s w_x]/kT}+1\right)}.$$

Dabei ist

$$N^*(\mathfrak{w}) = \frac{1}{e^{u_0\hbar\,|\mathfrak{w}|/kT}-1} \text{ für } w_z > 0$$
$$= 1 + \frac{1}{e^{u_0\hbar\,|\mathfrak{w}|/kT}-1} \text{ für } w_z < 0.$$

Wegen der δ-Funktion kann man immer $|\mathfrak{w}|$ durch $\varkappa^{-1}\,|w_z|$ ersetzen. Eine kurze Rechnung ergibt dann, daß

$$N^*(\mathfrak{w})\cdot|\mathfrak{w}| = \frac{1}{\varkappa}\,\frac{w_z}{e^{\varepsilon' w_z/kT}-1}. \qquad (50)$$

Wir integrieren in (49) zunächst über w_y. Dazu ist zunächst nach (48) $|\mathfrak{w}|$ durch $w_z/\varkappa$ zu ersetzen; und die Integration geht dann nur über die δ-Funktion. Es seien $\pm\eta$ die Nullstellen des Arguments der δ-Funktion, als Funktion von w_y aufgefaßt. Dann ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}w_y\,\delta(\varepsilon'\,|w_z|\,-u_0\hbar\,|\mathfrak{w}|)$$
$$= 2\int_{-\infty}^{+\infty}\delta\left(u_0\hbar\,\frac{\partial|\mathfrak{w}|}{\partial w_y}\,(w_y-\eta)\right)\mathrm{d}w_y$$
$$= \frac{2}{u_0\hbar}\,\frac{1}{\left|\frac{\partial|\mathfrak{w}|}{\partial w_y}\right|_{w_y=\eta}} = \frac{2}{\varepsilon'\varkappa}\,\frac{|\mathfrak{w}_z|}{\sqrt{(1-\varkappa^2)w_z^2-\varkappa_2 w_x^2}}.$$

Im verbleibenden Integral führen wir neue Variablen

$$x = \frac{\varepsilon'}{kT}\,w_x;\; y = \frac{\varepsilon'}{kT}\,w_z;\; z = \frac{\varepsilon'}{kT}\,k_z;\; \mu = \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'}$$

ein, und erhalten dann

$$s_x = \frac{\Phi_0\,(kT)^5}{16\pi^6(\varepsilon')^6\varkappa^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}z\int_{-\varkappa}^{+\varkappa}\mathrm{d}y\,\frac{y\,|y|}{(e^y-1)(e^z+1)}$$
$$\cdot\int_{-y\sqrt{1-\varkappa^2}/\varkappa}^{+y\sqrt{1-\varkappa^2}/\varkappa}\frac{x\,\mathrm{d}x}{(e^{-y-z+\mu x}+1)\sqrt{(1-\varkappa^2)z^2-\varkappa^2x^2}}.$$

Gemäß den oben gemachten Bemerkungen haben wir hier den in ε' (also jetzt μ) linearen Teil zu berechnen; das zweite Integral kann also ersetzt werden durch

$$\frac{\mu\,e^{-y-z}}{(e^{-y-z}+1)^2}\int\frac{x^2\,\mathrm{d}x}{\sqrt{(1-\varkappa^2)\,y^2-\varkappa^2x^2}}$$
$$= \mu\,\frac{\pi(1-\varkappa^2)}{2\,\varkappa^3}\,\frac{y\,e^{-y-z}}{(e^{-y-z}+1)^2}.$$

Die beiden verbleibenden Integrationen lassen sich ohne Schwierigkeiten ausführen, und man erhält, wenn man noch für Φ_0 aus (41) einsetzt[6]

$$s_x = \frac{1{,}73}{\pi^4}\,\frac{C^2(kT)^5}{\varrho\,u_0\,(\varepsilon')^7}\,\frac{1-\varkappa^2}{\varkappa^5}\,\varepsilon'_s. \qquad (51)$$

Um daraus die Diffusionskonstante A zu gewinnen, bemerken wir, daß hier k_x und k_y die Rolle der Oberflächenparameter u, v spielen. In diesem Fall ist $g^{ik} = g_{ik} = \delta_{ik}$, $g = 1$ und Vergleich von (51) mit (19) gibt

$$A = \frac{1{,}73}{\pi^4}\,\frac{C^2(kT)^5}{\varrho\,u_0\,(\varepsilon')^7}\,\frac{1-\varkappa^2}{\varkappa^5}. \qquad (52)$$

5. Diskussion

Im letzten Abschnitt ist gezeigt worden, daß man unter gewissen vereinfachenden Annahmen tatsächlich eine skalare Diffusionskonstante erhält, wie sie als einfachste Möglichkeit nach (20) in Betracht gezogen worden ist. Allerdings ist A nicht wirklich konstant, wie bei der Rechnung, die zu (30a) führte, angenommen worden ist, sondern hängt schon für freie Elektronen von K ab. Für die Leitfähigkeit für kleine Stromstärken, σ_0, nach (31) macht das aber nichts aus. Setzen wir A nach (52) ein, so erhalten wir

$$\sigma_0 = \frac{3\pi^2 n^{4/3}}{24\cdot 1{,}73\pi}\,\frac{\varrho\,u_0{}^6\,\hbar^4\,\varepsilon'^2}{(1-\varkappa^2)\,C^2}\,(kT)^{-5}. \qquad (53)$$

Dieser Wert sollte mit dem früher von Bloch[7] auf andere Weise, aber etwa mit den gleichen Näherungsannahmen berechneten übereinstimmen. Wertet man beide Ausdrücke für freie Elek-

[6] In dieser Gleichung ist $1{,}73 = \frac{5}{3}\sum_1^\infty\frac{1}{n^5}$.

[7] Vgl. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Hdb. Physik XIV, 2, S. 525 Gl. (36, 12).

tronen aus, dann zeigt sich Übereinstimmung bis auf den Faktor $(1-\varkappa^2)$, der bei Bloch fehlt, und für Metalle meist ~ 1 ist.

In der vorliegenden Untersuchung sollte das neue Verfahren zunächst einmal in groben Umrissen dargestellt werden. In der vorliegenden Form ist es nur für räumlich homogene Probleme brauchbar, also für Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte. Es muß natürlich möglich sein, es so zu verallgemeinern, daß man z. B. auch thermoelektrische Effekte behandeln kann.

Im Laufe der Rechnung sind zahlreiche Näherungen benützt worden: a) Beschränkung auf freie Elektronen. b) Beschränkung auf kleine Stromstärken. c) Diffusionsnäherung. Die beiden ersten Näherungsannahmen sind bereits von Bloch gemacht worden, während die dritte für die neue Methode kennzeichnend ist. Wir wollen in der oben angegebenen Reihenfolge diskutieren, wie weit man sich von diesen Einschränkungen frei machen kann.

Verhältnismäßig einfach ist die Berücksichtigung der Bindung der Elektronen und der ebenfalls durch die Gitterstruktur bedingten Anisotropie der Schallgeschwindigkeit, und zwar deshalb, weil man immer nur ein Oberflächenelement der Fermi-Oberfläche zu betrachten hat. An den Rechnungen des Abschnitts 5 ändert sich dann zweierlei: erstens hat man für $\varepsilon(\mathfrak{k})$ die richtige Funktion einzusetzen, und zweitens nimmt $\Phi_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}+\mathfrak{w}}$ Tensorcharakter an, d. h. es hängt von der Orientierung von $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{w}$ zu den Kristallachsen ab. Der zweite Punkt dürfte übrigens von untergeordneter Bedeutung sein, so daß zu erwarten ist, daß man schon zumindest qualitativ richtige Resultate erhält, wenn man lediglich den korrekten Wert für $\varepsilon' = |\operatorname{grad}\varepsilon|$ in (52) einsetzt.

Die Beschränkung auf kleine Stromstärken ist im wesentlichen dadurch hereingekommen, daß bei den vorausgehenden Rechnungen nur die in ε_s' linearen Glieder berücksichtigt worden sind. Geht man hier zu höheren Näherungen über, dann wird A nicht nur ein Funktion von ε_s, sondern hängt auch noch von $(\partial_i\varepsilon_s)^2 = g^{ik}\,\partial_i\varepsilon_s\,\partial_k\varepsilon_s$ ab. Weiterhin muß man aber jetzt die Struktur der Übergangsschicht genauer ermitteln. Dazu benutzt man den allgemeinen Ansatz nach (8) und bestimmt ψ aus der Bedingung, daß $\langle \Delta\mathfrak{w}\rangle/\Delta t$ (vgl. 49 a) parallel zur Oberfläche gerichtet ist; das ist die Bedingung dafür, daß die Übergangsschicht stationär bleibt. Man erhält auf diese Weise eine Integralgleichung für ψ.

Für die Gültigkeit der Diffusionsnäherung ist erforderlich, daß die größten Impulsänderungen (Δk_M), die mit einiger Wahrscheinlichkeit vorkommen, klein gegen K sind. Man sieht leicht, daß dafür vor allem die Stöße kritisch sind, bei denen ein $\mathfrak{k}$ vom äußersten Rand der Übergangsschicht unter Energieabgabe an den unteren Rand springt. Die dabei maximal mögliche Änderung $(\Delta k)_M$ kann man aus der Abb. 1 ablesen, die sich nach

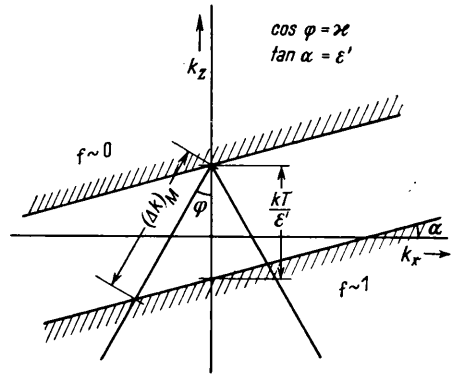


Abb. 1. Zur Berechnung von $(\Delta k)_M$.

dem im Abschnitt 5 Gesagten von selbst erklärt. Man erhält:

$$\frac{(\Delta k)_M}{K} = \frac{\hbar T}{K\,|\operatorname{grad}\varepsilon|}\,\frac{1}{\varkappa - \varepsilon_s'\sqrt{1-\varkappa^2}}. \qquad (54)$$

Der erste Faktor dabei ist von der Größenordnung ($\hbar T$/Nullpunktsenergie). Die Diffusionsnäherung gilt um so besser, je kleiner T ist, und im wesentlichen unter der Voraussetzung, daß man sich weit unterhalb der Entartungstemperatur befindet. Der zweite Faktor bringt zum Ausdruck, daß die Fermi-Oberfläche nicht zu sehr gegen die Flächen konstanter Energie geneigt sein darf. Der Grund dafür ist, daß dann für Emissionsprozesse die Begrenzung von $\Delta\mathfrak{k}$ durch das Pauli-Verbot versagt, und die Elektronen nach einer Seite „abrutschen".

Wie oben bereits bemerkt, versagt die Diffusionsnäherung grundsätzlich für Umklapp-Prozesse. Wir wollen durch eine einfache Betrachtung zeigen, wie man hier wenigstens zu einer annähernden Berücksichtigung kommen kann. Zunächst sind Umklapp-Prozesse nur möglich für Wellenzahlen, die in der unmittelbaren Nähe einer Brillouinschen Zone liegen. Es ist nun möglich, daß sich bei wachsender Stromstärke die Fermi-Oberfläche an einer Stelle einer solchen Brillouinschen

Zone nähert. Dann haben die Elektronen dort die Möglichkeit umzuklappen, indem sie unmittelbar zu einem im $\mathfrak{k}$-Raum gegenüberliegenden Punkt springen, der dann im allgemeinen außerhalb der Fermi-Verteilung liegen wird. Von dort aus fallen sie durch Zusammenstöße mit dem Gitter auf die Oberfläche S zurück. Im ganzen ergibt sich, daß in den Teilen der Oberfläche, die in die Nähe einer Brillouinschen Zone kommen, eine scheinbare Absorption von Phasenpunkten eintritt, und daß diese Phasenpunkte den anderen Stellen der Oberfläche mit einer berechenbaren Wahrscheinlichkeitsverteilung wieder hinzugefügt werden. Das kann man in der Grundgleichung (23) berücksichtigen, die dadurch dem Charakter einer Differentialgleichung genügt und sich in eine Integro-Differentialgleichung verwandelt. Das qualitative Ergebnis dürfte sein, daß sich die Fermi-Verteilung an einer Brillouinschen Zone „plattdrückt", d. h. man erhält hier eine bestimmte Stromstärke nichtlinearer Abweichungen vom Ohmschen Gesetz.

Die vorliegende Untersuchung wurde im wesentlichen im Sommer 1950 am Department of Physics der University of British Columbia durchgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn J. M Bryan für seine Mithilfe und dem National Research Council of Canada für die Gewährung eines Stipendiums herzlich zu danken.

Anhang: Formeln für Polarkoordinaten

Bei Vektoren sind die Komponenten in der Reihenfolge x, y, z untereinandergeschrieben. χ_ϑ bedeutet $\partial\chi/\partial\vartheta$ usw.

$$\mathfrak{K}_\vartheta: \begin{array}{l} \chi_\vartheta \sin\vartheta\cos\varphi + \chi\cos\vartheta\cos\varphi \\ \chi_\vartheta \sin\vartheta\sin\varphi + \chi\cos\vartheta\sin\varphi \\ \chi_\vartheta \cos\vartheta \quad\quad - \chi\sin\vartheta \end{array}$$

$$\mathfrak{K}_\varphi: \begin{array}{l} \chi_\varphi \sin\vartheta\cos\varphi - \chi\sin\vartheta\sin\varphi \\ \chi_\varphi \sin\vartheta\sin\varphi + \chi\sin\vartheta\cos\varphi \\ \chi_\varphi \cos\vartheta \end{array}$$

$$[\mathfrak{K}_\vartheta \times \mathfrak{K}_\varphi]: \begin{array}{l} \chi^2\sin^3\vartheta\cos\varphi + \chi\chi_\varphi\sin\varphi \\ \quad - \chi\chi_\vartheta\cos\vartheta\sin\vartheta\cos\varphi \\ \chi^2\sin^3\vartheta\sin\varphi - \chi\chi_\varphi\cos\varphi \\ \quad - \chi\chi_\vartheta\cos\vartheta\sin\vartheta\sin\varphi \\ \chi^2\cos\vartheta\sin\vartheta + \chi\chi_\vartheta\sin^2\vartheta \end{array}$$

$$\mathfrak{K}[\mathfrak{K}_\vartheta \times \mathfrak{K}_\varphi] = \chi^3\sin\vartheta$$

$$\begin{aligned} g &= \chi^4\sin^2\vartheta + \chi^2\chi_\varphi{}^2 + \chi^2\chi_\vartheta{}^2\sin^2\vartheta \\ g_{\vartheta\vartheta} &= g g^{\varphi\varphi} = \chi^2 + \chi\vartheta^2 \\ g_{\vartheta\varphi} &= -g g^{\vartheta\varphi} = \chi_\vartheta\chi_\varphi \\ g_{\varphi\varphi} &= g g^{\vartheta\vartheta} = \chi^2\sin^2\vartheta + \chi_\varphi{}^2 \end{aligned}$$

Einfache Van de Graaff-Generatoren mit doppelter Bandbeladung

Von A. Flammersfeld und G. Weber

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 161–164 [1952; eingegangen am 17. Oktober 1951)

Die Stromausbeute gewöhnlicher Van de Graaff-Generatoren, d. h. solcher, bei denen keine Bänder aufeinander schleifen, war bisher dadurch begrenzt, daß das Band nur halbseitig beladen werden konnte. Es wird eine neue Beladevorrichtung beschrieben, die doppelseitige Beladung gestattet, d. h. bei der auf beiden Seiten jeder Bandhälfte im Prinzip die volle Durchbruchsfeldstärke erreicht werden kann. Bei zwei ausgeführten Konstruktionen, von denen eine mit einem Potentialsteuersystem für das Hauptfeld ausgestattet ist, konnte die Stromstärke auf das rund 1,7-fache des ursprünglichen Wertes gesteigert werden.

Die elektrischen Vorgänge an elektrostatischen Hochspannungserzeugern sind erstmalig von Kossel[1] genauer behandelt und aufgeklärt worden. Danach ist die Leistungsfähigkeit derartiger Maschinen dadurch begrenzt, daß die Durchbruchsfeldstärke des umgebenden Mediums nirgends überschritten werden darf, was sowohl die Höhe der erreichbaren Spannung wie die von einem gegebenen Band maximal transportierte Ladung bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurden besonders die Verhältnisse untersucht, die bei den Maschinen üblicher Bauart die Stromstärke begrenzen. Die einfachste Bauart ist die folgende (Abb. 1a): Über zwei Walzen läuft ein isolierendes endloses

[1] W. Kossel, Z. Physik **111**, 264 [1938/39].

Zone nähert. Dann haben die Elektronen dort die Möglichkeit umzuklappen, indem sie unmittelbar zu einem im $\mathfrak{k}$-Raum gegenüberliegenden Punkt springen, der dann im allgemeinen außerhalb der Fermi-Verteilung liegen wird. Von dort aus fallen sie durch Zusammenstöße mit dem Gitter auf die Oberfläche S zurück. Im ganzen ergibt sich, daß in den Teilen der Oberfläche, die in die Nähe einer Brillouinschen Zone kommen, eine scheinbare Absorption von Phasenpunkten eintritt, und daß diese Phasenpunkte den anderen Stellen der Oberfläche mit einer berechenbaren Wahrscheinlichkeitsverteilung wieder hinzugefügt werden. Das kann man in der Grundgleichung (23) berücksichtigen, die dadurch dem Charakter einer Differentialgleichung genügt und sich in eine Integro-Differentialgleichung verwandelt. Das qualitative Ergebnis dürfte sein, daß sich die Fermi-Verteilung an einer Brillouinschen Zone „plattdrückt", d. h. man erhält hier eine bestimmte Stromstärke nichtlinearer Abweichungen vom Ohmschen Gesetz.

Die vorliegende Untersuchung wurde im wesentlichen im Sommer 1950 am Department of Physics der University of British Columbia durchgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn J. M Bryan für seine Mithilfe und dem National Research Council of Canada für die Gewährung eines Stipendiums herzlich zu danken.

Anhang: Formeln für Polarkoordinaten

Bei Vektoren sind die Komponenten in der Reihenfolge x, y, z untereinandergeschrieben. χ_ϑ bedeutet $\partial\chi/\partial\vartheta$ usw.

$$\mathfrak{K}_\vartheta: \begin{array}{l} \chi_\vartheta \sin\vartheta\cos\varphi + \chi\cos\vartheta\cos\varphi \\ \chi_\vartheta \sin\vartheta\sin\varphi + \chi\cos\vartheta\sin\varphi \\ \chi_\vartheta \cos\vartheta \quad\quad - \chi\sin\vartheta \end{array}$$

$$\mathfrak{K}_\varphi: \begin{array}{l} \chi_\varphi \sin\vartheta\cos\varphi - \chi\sin\vartheta\sin\varphi \\ \chi_\varphi \sin\vartheta\sin\varphi + \chi\sin\vartheta\cos\varphi \\ \chi_\varphi \cos\vartheta \end{array}$$

$$[\mathfrak{K}_\vartheta \times \mathfrak{K}_\varphi]: \begin{array}{l} \chi^2\sin^3\vartheta\cos\varphi + \chi\chi_\varphi\sin\varphi \\ \quad - \chi\chi_\vartheta\cos\vartheta\sin\vartheta\cos\varphi \\ \chi^2\sin^3\vartheta\sin\varphi - \chi\chi_\varphi\cos\varphi \\ \quad - \chi\chi_\vartheta\cos\vartheta\sin\vartheta\sin\varphi \\ \chi^2\cos\vartheta\sin\vartheta + \chi\chi_\vartheta\sin^2\vartheta \end{array}$$

$$\mathfrak{K}[\mathfrak{K}_\vartheta \times \mathfrak{K}_\varphi] = \chi^3\sin\vartheta$$

$$\begin{aligned} g &= \chi^4\sin^2\vartheta + \chi^2\chi_\varphi{}^2 + \chi^2\chi_\vartheta{}^2\sin^2\vartheta \\ g_{\vartheta\vartheta} &= g\,g^{\varphi\varphi} = \chi^2 + \chi\vartheta^2 \\ g_{\vartheta\varphi} &= -\,g g^{\vartheta\varphi} = \chi_\vartheta\chi_\varphi \\ g_{\varphi\varphi} &= g g^{\vartheta\vartheta} = \chi^2\sin^2\vartheta + \chi_\varphi{}^2 \end{aligned}$$

Einfache Van de Graaff-Generatoren mit doppelter Bandbeladung

Von A. Flammersfeld und G. Weber

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 161–164 [1952; eingegangen am 17. Oktober 1951)

Die Stromausbeute gewöhnlicher Van de Graaff-Generatoren, d. h. solcher, bei denen keine Bänder aufeinander schleifen, war bisher dadurch begrenzt, daß das Band nur halbseitig beladen werden konnte. Es wird eine neue Beladevorrichtung beschrieben, die doppelseitige Beladung gestattet, d. h. bei der auf beiden Seiten jeder Bandhälfte im Prinzip die volle Durchbruchsfeldstärke erreicht werden kann. Bei zwei ausgeführten Konstruktionen, von denen eine mit einem Potentialsteuersystem für das Hauptfeld ausgestattet ist, konnte die Stromstärke auf das rund 1,7-fache des ursprünglichen Wertes gesteigert werden.

Die elektrischen Vorgänge an elektrostatischen Hochspannungserzeugern sind erstmalig von Kossel[1] genauer behandelt und aufgeklärt worden. Danach ist die Leistungsfähigkeit derartiger Maschinen dadurch begrenzt, daß die Durchbruchsfeldstärke des umgebenden Mediums nirgends überschritten werden darf, was sowohl die Höhe der erreichbaren Spannung wie die von einem gegebenen Band maximal transportierte Ladung bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurden besonders die Verhältnisse untersucht, die bei den Maschinen üblicher Bauart die Stromstärke begrenzen. Die einfachste Bauart ist die folgende (Abb. 1a): Über zwei Walzen läuft ein isolierendes endloses

[1] W. Kossel, Z. Physik **111**, 264 [1938/39].

Band, das seine Ladung durch Aufsprühen beim Vorbeilaufen an einem System von Spitzen und Gegenelektrode erhält. Dieser Beladungsvorgang findet in der Weise statt, daß das Feld zwischen Spitze und Band nahezu zusammenbricht und sich entsprechende Ladungen auf dem Band festsetzen. Von diesen Ladungen gehen dann die Feldlinien praktisch alle auf die Gegenelektrode, und die erzielbare Ladungsmenge ist dadurch gegeben, daß die Feldstärke z. B. in gewöhnlicher Luft nicht über 30 kV/cm steigen darf. Wie Kossel gezeigt hat, ergibt sich mit diesem Wert für die Durchbruchsfeldstärke pro m^2/sec Bandflächengeschwindigkeit ein Ladungstransport von maximal 26,5 μA.

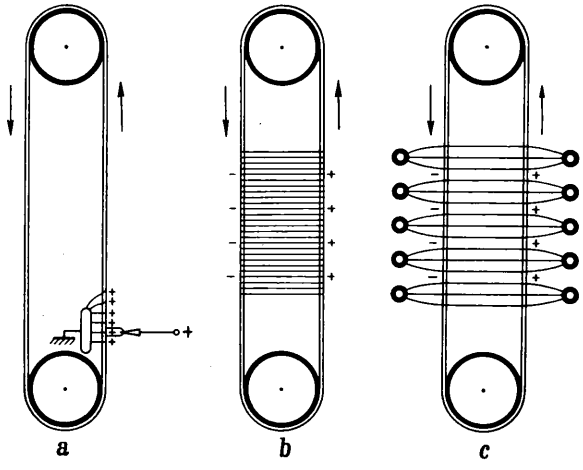


Abb. 1. Schematische Feldlinienbilder. a: Gewöhnliche Aufladevorrichtung. b: Bandfeld mit Umladung des ablaufenden Bandes. c: dsgl. mit Potentialsteuerstangen. Alle Felder sind nur stückweise gezeichnet.

Es ist deutlich, daß die besprochene Beladevorrichtung in der Weise arbeitet, daß das isolierende Medium nur auf der einen Bandseite auf die Durchbruchsfeldstärke beansprucht wird, und daß die Stromausbeute verdoppelt werden könnte, wenn eine Bandbeladungsvorrichtung beide Seiten auf die Durchbruchsfeldstärke zu beanspruchen gestattete. Anordnungen, die derartiges leisten, sind aber u. W. noch nicht angegeben worden[2].

Gewöhnlich wird nun bei den üblichen Maschinen eine Umladung vorgenommen, das heißt, das Band gibt auf der Hochspannungsseite nicht nur seine ursprüngliche Ladung ab, sondern verläßt entgegengesetzt aufgeladen die Hochspannungselektrode. Dadurch wird der Ladungstransport verdoppelt, aber auch gleichzeitig der Luftraum zwischen den Bändern elektrisch voll beansprucht. Die Feldlinien verlaufen dann nämlich praktisch nur von der positiven zur negativen Bandhälfte (Abb. 1 b), während der übrige Raum fast feldfrei ist. Ist bei der beschriebenen Beladeeinrichtung auf einer Seite die Durchbruchsfeldstärke erreicht worden, so herrscht mit Umladung also im ganzen Bandzwischenraum ebenfalls nahezu diese Feldstärke und eine stärkere Bandbeladung wäre in diesem Falle nicht sinnvoll.

In der Praxis wird der oben erwähnte Maximalwert für den Ladungstransport nur zu etwa 50—60% erreicht, was nach Kossel[1] zum großen Teil darauf zurückgeführt werden kann, daß zwischen Spitze und Band eine Restfeldstärke bestehen bleibt, die im Endeffekt eine Verminderung der Beladungsdichte bewirkt.

Nach Kossel und Heise[3] lassen sich mit aufeinander schleifenden Bändern wesentlich höhere Beladungsdichten erzielen, da in diesem Falle die Feldlinien nur im Bandmaterial verlaufen und die Durchbruchsfeldstärke der Luft nicht begrenzend wirkt.

Nach diesem System sind zwar bisher die leistungsfähigsten Generatoren für Atmosphärendruck gebaut worden; für den im hiesigen Institut im Bau befindlichen Preßgas-Van de Graaff sollte aber die ältere Bauart Verwendung finden, weil eine größere Lebensdauer des Bandes erhofft wurde. Ein Preßgasgenerator wird zweckmäßig mit einem System von metallischen Potentialsteuerringen ausgerüstet, wobei gemäß Abb. 1 c durch in der Nähe des Bandes in geeignetem Abstand befindliche Metallstangen der Verlauf des Bandfeldes wesentlich geändert wird, indem z. B. die Feldlinien von jeder Bandhälfte symmetrisch nach innen und außen verlaufen können. Bei dieser Anordnung beträgt die Feldstärke an den Bandoberflächen nur die Hälfte des Wertes, der ohne Potentialsteuerung auftritt, und es wäre daher durchaus erwünscht, die Bandbeladung zu verdoppeln. Durch eine neue Anordnung konnte dies annähernd erreicht werden.

[2] In U. Neubert, Elektrostatische Generatoren, München 1942, findet sich ein nicht ausprobierter Vorschlag, der u. E. nicht zum Ziele führt.

[3] W. Kossel und F. Heise, Z. Physik **113**, 769 [1939].

Prinzip der neuen Beladevorrichtung

Die neue Anordnung benutzt als Gegenelektrode beim Aufsprühen die Walze. Bei geeigneter Wahl der Sprühspannung läßt sich leicht gegenüber der Anordnung Abb. 1a ein mehrfaches an Ladung auf das Band aufsprühen, da die Feldlinien der aufgesprühten Ladung nur durch das Bandmaterial zur Walze laufen und keine Luft zu durchsetzen haben (Abb. 2a). Ohne weitere Vorkehrungen gelingt es aber trotzdem nicht, diese Ladung auf dem Band zu behalten, da die kritische Stelle die ist, wo das Band sich von der Walze löst. Im Moment der Ablösung laufen wieder alle Feldlinien durch die Luft nach einer Seite zur Walze, die Durchbruchsfeldstärke wird überschritten und es tritt ein Ausgleich der Ladungen ein, bis die Feldstärke unter den Grenzwert sinkt. So lassen sich ohne zusätzliche Maßnahmen auch hier keine größeren Beladungsdichten auf dem freien Band erzielen. Dies gelingt aber sofort, wenn dafür gesorgt wird, daß an der Stelle A, wo sich das Band von der Walze löst, eine zusätzliche Feldstärke auftritt, die der vom Band zur Walze entgegengesetzt ist. Eine erste hierfür geeignete Anordnung zeigt Abb. 2b.

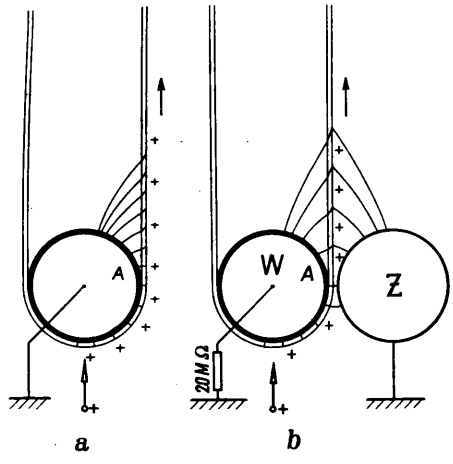


Abb. 2. a: Beladevorrichtung mit Walze als Gegenelektrode. b: dsgl. Der Zylinder Z sorgt für annähernd symmetrische Feldverteilung. Ein zusätzliches Feld zwischen W und Z vermindert die Feldstärke bei A.

In einem geringen Abstand von der Walze W befindet sich ein etwa gleich großer Metallzylinder Z auf Erdpotential. Für z. B. positive Bandbeladung muß die Walze ein positives Potential von etwa 2—3 kV erhalten, was am einfachsten durch Erdung über einen Widerstand von etwa 20 M Ω zu erreichen ist. Dadurch bekommt man eine annähernd symmetrische Feldverteilung und es sollte sich also doppelte Bandbeladung erzielen lassen. Die ersten Versuche mit dieser Anordnung ergaben zwar eine Stromvermehrung, aber nicht um den erwarteten Betrag. Der Grund hierfür ist folgender. Wie das Feldlinienbild ohne weiteres erkennen läßt, ist der Potentialanstieg längs des Bandes zu steil, z. B. muß bei 20 kV/cm Feldstärke ein von der Walze 5 cm entfernter Bandpunkt ein Potential der Größenordnung 100 kV besitzen. Einer derartigen Belastung ist eine Isolatoroberfläche nicht gewachsen und es tritt Gleitentladung ein, die die Ladungsdichte erheblich vermindert.

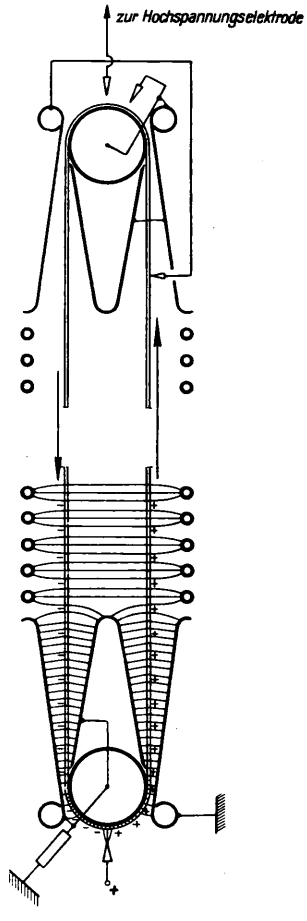


Abb. 3. Endgültige Anordnung. Feldlinienbild schematisch und nur im unteren Teil gezeichnet.

Eine vom letztgenannten Effekt freie Anordnung zeigt Abb. 3, bei der die Zylinderelektrode Z durch ein ebenes Blech ersetzt ist und die Walze durch ein aufgesetztes Blech vom Walzenpotential fortgesetzt erscheint. In dieser Anordnung, deren Wirkungsweise auf dem gleichen Prinzip wie Abb. 2b beruht, laufen die Feldlinien nahezu senkrecht zum Band und der Potentialanstieg längs des Bandes ist wesentlich langsamer, so daß Gleitentladungen weitgehend vermieden werden.

Eine entsprechende Anordnung ist auch an der oberen Walze mit gleichzeitiger Umladung möglich, die aus Abb. 3 ohne weiteres verständlich ist. Die benötigte Potentialdifferenz zwischen dem Blech auf der ablaufenden Bandseite und der Walze wird hier zweckmäßig durch einen kleinen besonderen Sprühkamm erzeugt, der vor dem eigentlichen Entladekamm dem ankommenden Band etwas Ladung entzieht und dem Blech ein geeignetes Potential erteilt. Auf diese Weise kann auch das ablaufende Band genügend beladen werden, so daß im Prinzip sowohl das auflaufende wie das ablaufende Band die gegenüber Abb. 2a doppelte Ladungsmenge transportiert.

Natürlich kann die neue Anordnung nur die volle Wirksamkeit entfalten, wenn durch geeignete Maßnahmen das Feld gleichmäßig auf die Räume innerhalb und außerhalb des Bandes verteilt wird, wie dies bei Druckgeneratoren gemäß Abb. 3 ohne weiteres der Fall ist.

Praktische Ergebnisse

Die neue Bandbeladung wurde bei zwei verschiedenen Bandgeneratoren eingebaut. Die größere, für Preßgas vorgesehene Konstruktion besitzt einen Walzenabstand von 4,0 m mit Walzen von 100 mm Durchmesser, über die ein Band von 600 mm Breite mit einer Geschwindigkeit von 15 m/sec läuft. Durch ein System von 100 Potentialsteuerringen wird für einen linearen Potentialabfall von der halbkugelförmigen Hochspannungselektrode (1,25 m ⌀) zur Erde und gleichzeitig für ein Bandfeld gemäß Abb. 3 gesorgt. Bei dem alten Beladeverfahren gemäß Abb. 1a lieferte dieser Generator in Luft von Atmosphärendruck einen Kurzschlußstrom von 280 μA, entsprechend 15,5 μCb/m^2 Flächendichte. Mit der neuen Beladeanordnung wurde ein Strom von 480 μA entsprechend einer Ladungsdichte von 26,5 μCb/m^2 erhalten. Der vermehrte Ladungstransport wirkt sich in Atmosphärendruck nicht wesentlich auf die Höhe der Maximalspannung aus, die durch die Geometrie der Hochspannungselektrode bedingt ist, wohl aber auf das Stromlieferungsvermögen kurz unterhalb der Maximalspannung. So betrug bei einer auf etwa 1 Million Volt eingestellten Kugelfunkenstrecke der Strom in dieser etwa 220 μA bei gewöhnlicher und 370 μA bei der neuen Schaltung.

Die kleinere, einfachere Konstruktion besitzt zwei Walzen von 80 mm Durchmesser im Abstand von 1,6 m bei einer Bandbreite von 500 mm. Die Hochspannungselektrode wird von 4 Pertinaxsäulen getragen, ein Potentialsteuersystem ist nicht vorhanden. Bei einer Bandgeschwindigkeit von 16,6 m/sec liefert die Anlage bei gewöhnlicher Anordnung einen Kurzschlußstrom von 240 μA entsprechend einer Beladungsdichte von 14,5 μCb/m^2. Für die Frage des praktischen Wirkungsgrades ist besonders interessant, daß bereits durch Einbau der neuen Beladevorrichtung die Stromstärke auf 340 μA, d. h. die Beladungsdichte auf 20,5 μCb/m^2 gesteigert werden konnte. Das bedeutet, daß die gewöhnlich benutzten Beladevorrichtungen nicht ganz die zulässige Beladungsdichte erreichen im Einklang mit der eingangs erwähnten Kosselschen Erklärung hierfür.

Für einen derartigen kleinen Bandgenerator ist ein Potentialsteuersystem im allgemeinen zu kostspielig; die Wirkung eines solchen läßt sich durch einen einfachen Kunstgriff annähernd erreichen: Werden außen längs des Bandes in einem Abstand des halben Walzendurchmessers isolierende Folien gespannt, so sammeln sich auf diesen nach kurzem Betrieb Ladungen an und die Folien übernehmen die Rolle der Potentialstangen, womit ein der Abb. 3 angenäherter Feldverlauf erzielt wird. Verwendung fanden Polyäthylenfolien[4] von 0,1 mm Dicke, die wegen der elektrostatischen Anziehung ziemlich straff gespannt werden müssen. Mit diesen Folien ließ sich die Stromstärke auf 400 μA erhöhen, entsprechend einer Beladungsdichte von 24 μCb/m^2.

[4] Herrn Dr. J. Hengstenberg, Badische Anilin- & Sodafabrik Ludwigshafen, und der Dynamit A.G. in Troisdorf danken wir für freundliche Überlassung geeigneter Folien.

Stoßdissoziation von Ionen in Massenspektrographen

Von ARNIM HENGLEIN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 165–171 [1952]; eingegangen am 8. September 1951)

Stoßdissoziationen von Ionen lassen sich sehr bequem mit einem Parabelspektrographen untersuchen, wenn man diesen mit einer Elektronenstoßionenquelle unter geeigneten Versuchsbedingungen betreibt. Die Bruchstücke der Ionen markieren sich als Punkte an bestimmten Stellen der photographischen Platte. Zahlreiche Zerfallsprozesse werden beschrieben. Z. B. kann das Spektrum der doppelt geladenen Ionen von Kohlenwasserstoffen, das im Massenspektrometer nur teilweise entdeckt werden kann, untersucht werden.

Die Dissoziation von Ionen bei Kollision mit Gasmolekülen ist systematisch von Mattauch und Lichtblau[1] mit einem doppelfokussierenden Massenspektrographen[2] untersucht worden, nachdem mehrere Forscher vereinzelt solchen Effekten begegnet waren[3,4,5]. Im Massenspektrographen mit getrennten elektrischen und magnetischen Feldern entstehen durch solche Zerfallsprozesse „Banden", d. h. mehr oder weniger verbreiterte Linien, deren Schwerpunkte im allgemeinen bei nicht ganzzahligen Massen liegen. Wie bereits Aston erkannt hat, treten diese Banden bei schlechtem Vakuum im Zwischenteil zwischen elektrischem und magnetischem Ablenkfeld auf und sind zurückzuführen auf Stoßdissoziationen der rasch bewegten Ionen mit den als praktisch ruhend zu betrachtenden Gasteilchen. Dabei erhalten die Ionen vor ihrem Eintritt in das magnetische Feld eine Geschwindigkeitsverteilung nach Größe und Richtung.

Der Radius r der Kreisbahn, die ein Ion der spezif. Ladung ne/M in einem Magnetfeld der Stärke H beschreibt, ist abhängig von der Voltgeschwindigkeit V des Ions:

$$r = \frac{K}{H} \sqrt{\frac{M V}{n e}} .$$

Für ein Ion, das das elektrische Feld mit der Lineargeschwindigkeit v verlassen hat, gilt

$$V \text{ prop. } \frac{M v^2}{n e} .$$

Es finde im Zwischenteil ein Zerfall des Mutterions mit der spezif. Ladung $n_0 e/M_0$ statt. Vernachlässigt man wegen ihres relativ geringen Betrages Energieverluste durch die Dissoziationsenergie und verschiedene mögliche Anregungszustände von Mutter- und Folgeteilchen, so laufen die Zerfallsprodukte alle in der gleichen Richtung mit der ursprünglichen Lineargeschwindigkeit weiter. Die ursprünglich vorhandene kinetische Energie ist dabei im Verhältnis ihrer Massen auf die Folgeteilchen verteilt. Ein Folgeion mit der spezif. Ladung $n_1 e/M_1$ beschreibt im Magnetfeld eine Bahn mit dem Radius:

$$r_1 = \frac{K}{H} \sqrt{\frac{M_1^2}{M_0} \frac{n_0 V_0}{n_1^2 e}} ,$$

so daß dieses Teilchen eine „effektive" Masse

$$M_{\text{eff.}} = \frac{M_1^2}{M_0} \frac{n_0}{n^2}$$

besitzt und bei dieser auf der Photoplatte registriert wird.

Mattauch und Lichtblau haben durch Photometrieren der Banden nachgewiesen, daß diese völlig symmetrisch gebaut sind und ihre Schwerpunkte genau bei den effektiven Massen liegen, so daß offenbar keine durch die Gesetze des elastischen Stoßes bedingte Impulsübertragung auf das ruhende Gasteilchen bei dem Zusammenstoß erfolgt. Bereits Wien[6] hatte gefunden, daß bei solchen Stoßprozessen keine Impulsübertragung stattfindet. Es liegt ein „Durchquerungseffekt" vor, indem beim unelastischen Stoß schneller Ionenstrahlen das Strahlteilchen und ein

[1] J. Mattauch u. H. Lichtblau, Physik. Z. **40**, 16 [1939].
[2] J. Mattauch, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. **145**, 461 [1936].
[3] F. W. Aston, Mass Spectra and Isotopes. S. 60. Edward Arnold u. Co. London, 1933
[4] A. J. Dempster, Physic. Rev. **53**, 64 [1938].
[5] K. T. Bainbridge u. E. B. Jordan, Physic. Rev. **51**, 595 [1937].
[6] W. Wien, Ann. Physik **43**, 955 [1914].

oder mehrere Elektronen des ruhenden Atoms als Stoßpartner zu betrachten sind[7]. Dabei wird das Elektron abgerissen, ehe die Bindungskräfte zwischen Atomrest und Elektron den Stoß an das Atom weitergeben können. Die beobachtete Breite und Form der Banden kommt dann nur durch die kleinen Richtungsänderungen zustande, die die Folgeionen beim Zerfall des Mutterteilchens erhalten. Maßgebend hierfür kann nur die kinetische Eingangsenergie sein, die die Folge-Ionen bei der Stoßdissoziation erhalten, sowie Energieverluste beim Stoß, die zu klein sind, um eine nachweisbare Verschiebung des Bandenschwerpunktes hervorzurufen.

Hipple, Fox und Condon[8] haben über Dissoziationen berichtet, die in Massenspektrometern zu kleinen diffusen Peaks bei meist nicht ganzzahligen Massen Veranlassung geben. Es handelt sich dabei um spontane Zerfallsprozesse, die auf wenige Ionen beschränkt sind. Die hier beschriebenen Dissoziationen, die durch Stoß eingeleitet werden, können dagegen bei allen mehratomigen Ionen auftreten.

Dissoziationen im Parabelspektrographen

Wie kürzlich bereits berichtet wurde [9], erweist sich der Parabelspektrograph für die systematische Untersuchung von Dissoziationen als besonders günstig, wenn man diesen mit einer Elektronenstoßionenquelle unter geeigneten Versuchsbedingungen betreibt. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt:

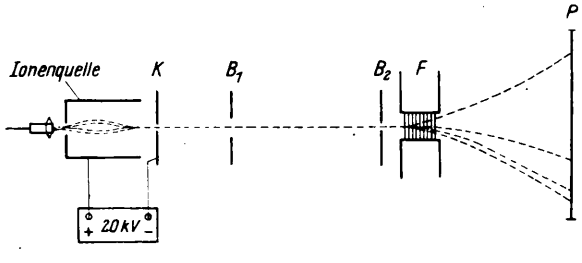


Abb. 1. Schematische Darstellung des Strahlengangs in Ionenquelle und Parabelspektrograph.

Die Ionen werden durch Elektronenstoß bei einem Druck von ca. 10^{-3} mm Hg gebildet und auf 15–20 kV beschleunigt. Durch die enge Kathode K (0.5 mm Durchmesser) gelangen sie in den Raum K – B_1, in dem bei einem Druck von 10^{-3} mm Hg die Stoßdissoziation eintritt. Nach Passieren der weiten Blende B_1 (1–2 mm Durchmesser) gelangen die Ionen in den Meßraum B_1 – P, in dem ein Druck von 10^{-5} mm Hg aufrechterhalten wird. B_2 ist eine Blende von 0,3 mm Durchmesser. Nach Ablenkung im elektrischen und magnetischen Feld F treffen die Ionen auf der Photoplatte P auf. Der Druck im Stoßraum ist so bemessen, daß jedes Ion im Durchschnitt einmal stößt. Die Strahlen sind also von einer Einstellung des Kanalstrahlgleichgewichtes weit entfernt. Über den Parabelspektrographen und die benutzte Ionenquelle ist kürzlich berichtet worden [10].

Die Elektronenstoßquelle liefert energiehomogene Ionenstrahlen, so daß alle Parabeln zu Punkten reduziert werden, die auf einer Parallelen zur magnetischen Ablenkrichtung liegen in einem Abstand x, der der Voltgeschwindigkeit der Ionen umgekehrt proportional ist:

$$x \text{ prop. } 1/V.$$

Diese Punkte rühren von Teilchen her, die keine Energieverluste während ihres Fluges zwischen Kathode und Ablenkfeld erlitten haben. Diese Punkte seien als „Hauptpunkte" und ihre Energieablenkung mit x_0 bezeichnet. Unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen setzt neben der Elektronenstoß-Ionisation im Stoßraum der Ionenquelle eine zusätzliche Ionenbildung durch sekundäre Prozesse auf der Beschleunigungsstrecke ein. Die so gebildeten Ionen haben geringere Energie und bewirken, daß die Hauptpunkte in Parabelrichtung mehr oder weniger starke Fortsätze erhalten.

Die durch Kollision mit Gasteilchen entstehenden Ionen besitzen ebenfalls geringere Energie; entsteht aus einem Ion, das mit der spezif. Ladung $n_0 e/M_0$ beschleunigt worden ist, ein Folgeion der spezif. Ladung $n_1 e/M_1$, so erhält dieses eine Energieablenkung

$$x_1 = x_0 \frac{M_0 n_1}{M_1 n_0}. \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Die Dissoziationsprodukte bewirken also das Erscheinen weiterer Punkte auf den Parabeln mit verschiedenen x-Ablenkungen gemäß Gl. 1. Diese

[7] Vgl. Hdb. Physik Bd. XXII/2, S. 122 [1933].
[8] J. A. Hipple, R. E. Fox u. E. U. Condon, Physic. Rev. **69**, 347 [1946].
[9] H. Ewald u. A. Henglein, Z. Naturforschg. **6a**, 463 [1951].
[10] A. Henglein, Z. Naturforschg. **6 a**, 745 [1951].

Punkte seien als „Nebenpunkte" bezeichnet und mehrere Punkte auf einer Parabel als Nebenpunkt erster, zweiter usw. Ordnung in Richtung steigender x-Werte unterschieden.

Die Bruchstücke werden also hier im Gegensatz zum doppelfokussierenden Massenspektrographen und Massenspektrometer zu ihren wahren Massen abgelenkt und die Energie dieser Teilchen läßt sich direkt aus dem Spektrogramm ablesen. Zerfallsprozesse, für die das Verhältnis $M_0 n_1 / M_1 n_0$ gleich ist, führen trotzdem zu verschiedenen Nebenpunkten. Dadurch sind Überlagerungen ausgeschlossen, wie sie bei den Banden häufig bei gleicher Größe von $M_1^2 n_0 / M_0 n_1^2$ eintreten und die Beobachtung erschweren.

Im Dissoziationsspektrum der Ionen von Kohlenwasserstoffen treten häufig Muster von eng beieinander liegenden Punkten auf. Diese entstehen durch den Verlust von einem oder mehreren Wasserstoffatomen, so daß die Folge-Ionen sich in ihrer Masse wenig unterscheiden. Für die Nebenpunkte m-ter Ordnung eines solchen Punktmusters wird die elektrische Ablenkung nach Gl. 1

$$x_1 = x_{1\,(M_0)} = \frac{x_0}{1 - m/M_0},$$

so daß die einzelnen Punkte des Musters nicht genau senkrecht untereinander liegen. Recht deutlich ist dies an dem Spektrum der C_2-Gruppe des Äthylens in Abb. 2* zu erkennen. Die Reihe der Hauptpunkte ist hier, wie in allen folgenden Bildern, mit x_0 gekennzeichnet. Man sieht auf der C_2^+-Parabel die vier Nebenpunkte, die von den Reaktionen herrühren**:

$$C_2H^+ \xrightarrow{s} C_2^+ + H$$
$$C_2H_2^+ \xrightarrow{s} C_2^+ + 2\,H$$
$$C_2H_3^+ \xrightarrow{s} C_2^+ + 3\,H$$
$$C_2H_4^+ \xrightarrow{s} C_2^+ + 4\,H.$$

Die C_2H^+-Parabel trägt dagegen nur 3 Nebenpunkte entsprechend den 3 Entstehungsmöglichkeiten:

$$C_2H_2^+ \xrightarrow{s} C_2H^+ + H$$
$$C_2H_3^+ \xrightarrow{s} C_2H^+ + 2\,H$$
$$C_2H_4^+ \xrightarrow{s} C_2H^+ + 3\,H.$$

Schließlich wird das Spektrum durch die beiden Nebenpunkte $C_2H_2^+$ und einen $C_2H_3^+$-Nebenpunkt vervollständigt.

Da nur die geladenen Zerfallsprodukte vom Massenspektrographen entdeckt werden können, kann über die neutralen Folgeteilchen prinzipiell nichts Genaues ausgesagt werden. So kann z. B. bei der letzten angeschriebenen Reaktion der Wasserstoff als $H_2 + H$ abdissoziiert sein oder gar eine dreifache Stoßdissoziation unter Verlust je eines H-Teilchens stattgefunden haben. In den Reaktionsgleichungen soll deshalb immer das nachgewiesene Teilchen an erster Stelle angeführt werden und der Rest und die Reaktion so formuliert werden, daß möglichst geringe Ladungs- und Strukturänderungen nötig sind.

Wasserstoffionen als Zerfallsprodukte

Mattauch und Lichtblau[1] haben mehrere Prozesse des Typus

$$RH^+ \xrightarrow{s} R^+ + H$$

gefunden, wobei R ein Kohlenwasserstoffrest ist. Sie haben jedoch ergebnislos nach dem Prozeß

$$RH^+ \xrightarrow{s} H^+ + R$$

gesucht, bei dem der Wasserstoff die positive Ladung weiterträgt. Der Nachweis dieser Protonen gelang auch nicht mit dem Parabelspektrographen. Die Energie dieser Ionen ist, da $M_R \gg M_H$, sehr gering und deshalb ist eine schwache Einwirkung auf die Photoplatte zu erwarten. Bei Betrieb der Ionenquelle mit leichtem Wasser wurde jedoch auf der H_2^+-Parabel bei der Energieablenkung $9\,x_0$ ein schwacher Punkt entdeckt, der offenbar von einem Zerfallsprozeß des Wassers nach

$$H_2O^+ \rightarrow H_2^+ + O$$

herrührt. Trotzdem war bei $18\,x_0$ keine Schwärzung zu erkennen. Die Beschleunigungsspannung der H_2O-Ionen betrug 18 kV, so daß ein abgespaltenes Proton nur eine Energie von 1 kV besaß; die Empfindlichkeit der verwendeten Schumann-Platten ist offenbar für sehr langsame Teilchen zu gering. Deshalb wurden nun Verbindungen mit schwerem Wasserstoff benutzt, da ein abgespaltenes Deuteron die doppelte Energie besitzen mußte wie ein entsprechendes Proton und die Empfindlichkeit der Platte für dieses mindestens so groß sein mußte wie für die H_2^+-Ionen. Es wurde der Zerfall von Ionen aus C_2D_2, D_2O und HDO untersucht.

Tatsächlich waren nun Wasserstoffteilchen als Bruchstücke nachweisbar. Folgende Zerfallsprozesse konnten beobachtet werden:

* Abb. 2–7, siehe Tafel S. 168 a u. b.

** Die Reaktionspfeile für Dissoziationen, die durch Stoß eingeleitet werden, wurden mit einem kleinen s versehen zum Unterschied gegen spontane Zerfallsprozesse.

$$CD^+ \vec{s} D^+ + C$$
$$HDO^+ \vec{s} D^+ + OH$$
$$C_2D^+ \vec{s} D^+ + C_2$$
$$C_2D_2^+ \vec{s} D^+ + C_2D$$
$$HDO^+ \vec{s} HD^+ + O$$
$$D_2O^+ \vec{s} D_2^+ + O.$$

Abb. 3 zeigt die Schwärzungen, die auf der D^+-Parabel bei Betrieb mit schwerem Acetylen (verunreinigt durch schweres Wasser) bei großen Energieablenkungen auftreten. Überraschend stark ist die Schwärzung, die die Deuteronen bei $14x_0$ hervorrufen. Die Abspaltung von D^+ aus $C_2D_2^+$ ist offenbar ein sehr häufiger Prozeß.

Negative Ionen als Zerfallsprodukte

Der Nachweis negativer Zerfallsprodukte ist mit dem doppelfokussierenden Apparat bisher nicht versucht worden. Der Parabelspektrograph eignet sich sehr für die gleichzeitige Beobachtung von positiven und negativen Teilchen. Im allgemeinen treten dabei letztere mit etwa 100-fach kleinerer Intensität auf.

Abb. 4 zeigt eine Aufnahme von Methan und Wasserdampf. Das entsprechende Spektrogramm der positiven Ionen ist schon früher beschrieben worden[9]. Ein Vergleich läßt erkennen, daß die negativen Ionen ebenfalls ein Punktmuster bilden, in dem sämtliche Nebenpunkte vorhanden sind, jedoch bestehen zwischen dem Bild der Kationen und dem der Anionen wesentliche Unterschiede. Es fehlt völlig das negative H_2O-Ion, das als Kation mit enormer Intensität auftritt. Ferner ist es sehr wahrscheinlich, daß das CH_4^--Ion, das hier vom O^--Ion nicht getrennt werden kann, überhaupt nicht gebildet wird. Während in der Reihe der Hauptpunkte von $C \rightarrow CH_4$ die Intensität bei den Kationen kontinuierlich zunimmt, ist bei den Anionen ein Abfall zu beobachten. Das negative CH_3-Teilchen tritt nur noch sehr schwach auf, der erste Nebenpunkt der CH_3^--Parabel konnte beim Umkopieren der Platte nicht mehr erhalten werden. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen Kation und Anion wurde für alle Punkte der beiden Spektrogramme bestimmt. Tab. 1 zeigt das Ergebnis.

Für die photometrische Auswertung wurde eine Schwärzungskurve der Schumann-Platten empirisch bestimmt. Dies geschah unter Annahme der Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes durch Ausphotometrieren von Punkten, die mit verschiedenen Belichtungszeiten kurz hintereinander aufgenommen waren. Da die negativen Ionen viel seltener auftreten als die positiven, mußten getrennte Aufnahmen mit unterschiedlichen Belichtungszeiten ausgewertet werden.

−/+ von	HP × 100	1. NP × 100	2. NP × 100	3. NP × 100	4. NP × 100
C	4	12	13	22	20
CH	2	6	8	8	
CH_2	< 0,7	1,5	1.3		
CH_3	< 0,5	0,2			
CH_4	0				

Tab. 1. Verhältnis der Intensitäten von Anion zu Kation bei Methan (HP = Hauptpunkt, NP = Nebenpunkt).

Es ist deutlich zu erkennen, daß dieses Verhältnis in Richtung von den Haupt- zu den Nebenpunkten ansteigt, während es beim Übergang vom Atomion zum Molekülion rasch abfällt. Entsprechenden Verhältnissen begegnet man bei den höheren Kohlenwasserstoffen. Es gilt die Regel, daß negative Molekülionen nicht gebildet werden und ein negatives Radikalion um so häufiger auftritt, je ungesättigter es ist.

Die negativen Ionen können auf verschiedene Weise gebildet werden. Die Hauptpunkte entstehen durch Partikeln, die nur Umladung über ein oder mehrere Stöße erfahren haben ohne Dissoziation, z. B.: $CH_3^+ \vec{s} CH_3^-$. Dann kann z. B. der erste CH_2^--Nebenpunkt entstehen, indem der Prozeß $CH_3^+ \vec{s} CH_2^+ + H$ stattfindet und das CH_2^+-Teilchen sich durch weitere Stöße zum negativen Ion umlädt. Im Falle der Hauptpunkte hat ein Teilchen die gesamte Länge des Stoßraumes für Umladungsstöße zur Verfügung; bei den Nebenpunkten muß das sich umladende Ion durch einen Zerfallsprozeß gebildet werden, es hat also im Durchschnitt einen kleineren Weg und somit eine geringere Wahrscheinlichkeit zur Umladung. Wenn der erwähnte Mechanismus der einzige wäre, der zu negativen Ionen führt, wäre zu erwarten, daß das Verhältnis der Intensitäten von den Haupt- zu den Nebenpunkten bei den Anionen noch größer ist als bei den Kationen. Wie aus der Tab. 1 hervorgeht, ist jedoch das Gegenteil der Fall; es müssen also zusätzlich negative Teilchen bei dem Zerfallsprozeß selbst gebildet werden.

Isomere Ionen können ein völlig verschiedenes

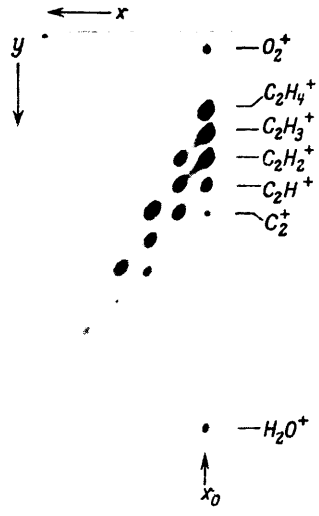


Abb. 2. Spektrogramm des Äthylens (4-fach vergrößert). Die elektrische Ablenkung erfolgt in der x-Richtung, die magnetische Ablenkung ist mit y bezeichnet. Die Reihe der Hauptpunkte ist mit x_0 gekennzeichnet.

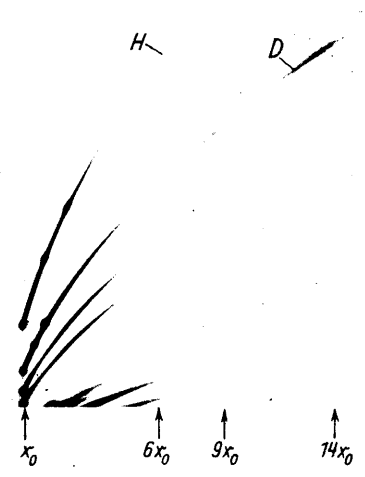


Abb. 3. Langsame Deuteronen als Folgeionen.

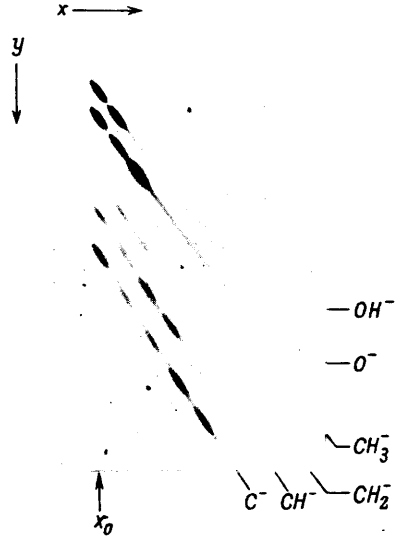


Abb. 4. Negative Ionen als Dissoziationsprodukte aus Methan und Wasser (4-fach vergrößert).

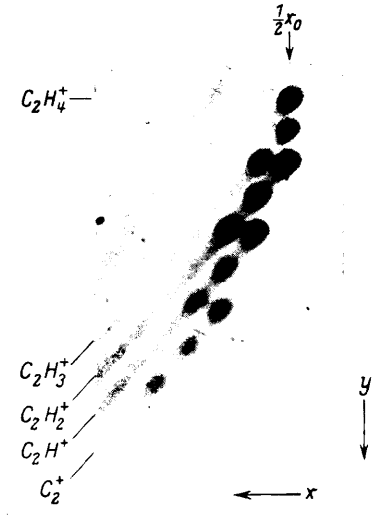


Abb. 5. Einfach geladene Bruchstücke der doppelt geladenen Ionen aus Äthylen (10-fach vergrößert).

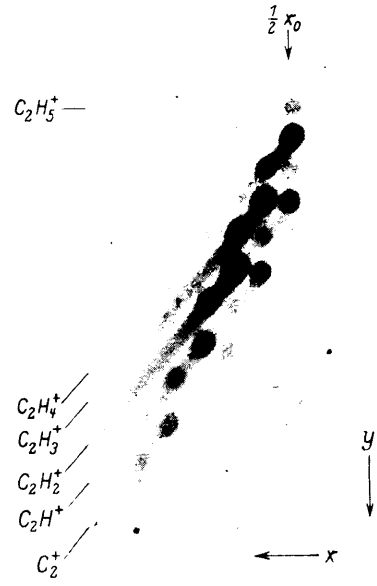


Abb. 6. Einfach geladene Bruchstücke der doppelt geladenen Ionen aus Äthan (10-fach vergrößert).

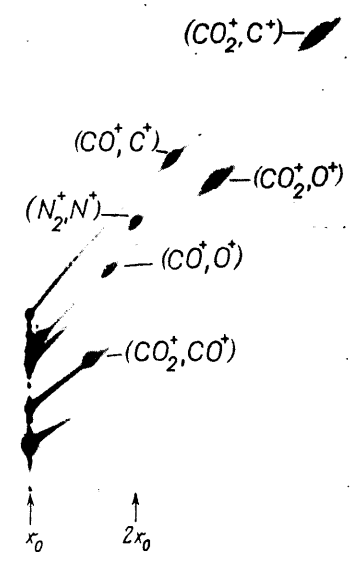


Abb. 7. Spektrogramm des Kohlendioxyds. In den Klammern steht jeweils an erster Stelle das Mutterion, an zweiter Stelle das Folgeteilchen, das zu dem betreffenden Punkt abgelenkt wurde.

A. Henglein, Einige Beobachtungen über die Dissoziationsspektren von Ionen (S. 208).

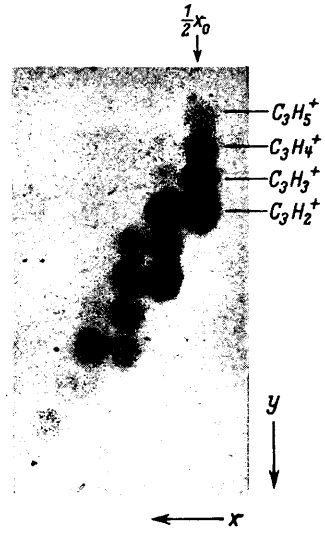


Abb. 1. Einfach geladene Bruchstücke von doppelt geladenen Ionen aus Propan bei 15-facher Vergrößerung.
Die elektrische und magnetische Ablenkrichtung wurde mit x bzw. y bezeichnet, zur besseren Übersicht sind nur die Hauptpunkte gekennzeichnet worden.

Verhalten gegen Umladung und Bildung durch Dissoziation zeigen. So liefert das Acetylen $C_2H_2^+$-Ionen mit großer Intensität, die in Übereinstimmung mit der oben erwähnten Regel keine $C_2H_2^-$-Ionen bilden. Völlig anders verhielten sich trotz ihrer geringeren Intensität die $C_2H_2^+$-Ionen aus Äthan und Äthylen, deren negative Umladungsprodukte bequem nachgewiesen werden konnten.

Theoretische Überlegungen[11] und spektroskopische Beobachtungen[12] machen wahrscheinlich, daß negative Ionen nur einen stabilen Grundzustand besitzen, und in höheren Niveaus zu spontanem Zerfall unter Bildung des neutralen Teilchens neigen. Das Fehlen der negativen Molekülionen bei Elektronenstoßversuchen im Hochvakuum ist nach Massey[11] verständlich, da ein Übergang vom Grundzustand des Moleküls im allgemeinen zu einem angeregten Zustand des negativen Molekülions führen wird, worauf eine Dissoziation sofort eintritt. Ein stabiles negatives Molekülion entsteht nur dann, wenn sein Grundzustand durch Übergänge innerhalb des Frank-Condon-Gebietes erreicht werden kann. Daß negative Molekülionen auftreten können, ist durch Versuche bekannt[13, 14], bei denen sie sofort Gelegenheit haben, ihre überschüssige Energie im Wandstoß abzugeben. Eine Übertragung dieser Überlegungen auf den „Durchquerungseffekt" zur Erklärung des Fehlens negativer Molekülionen erscheint ohne weiteres möglich. Auch hier besteht keine Möglichkeit für ein etwa gebildetes negatives Molekülion, seine Anregungsenergie rechtzeitig abzugeben.

Zerfall doppelt positiver Ionen

Doppelt geladene mehratomige Ionen sind an Fluorverbindungen bereits von Thomson und Aston beobachtet worden. Conrad[15] hat solche Ionen mit Hilfe eines Parabelspektrographen nachgewiesen, indem er einfach geladene Umladungsprodukte dieser Ionen, die eine Verlängerung der Parabeln zu kleinen Energieablenkungen hin bewirken, beobachtet hat.

Bei Verwendung der Elektronenstoßionenquelle bewirken diese einfach geladenen Umladungsprodukte gemäß Gl. 1 das Erscheinen einer Punktreihe bei der Energieablenkung $x_0/2$. In dem Raum zwischen x_0 und $x_0/2$ treten jedoch zahlreiche Punkte auf, die Dissoziationen der doppelt geladenen Ionen entsprechen. Die Kohlenwasserstoffe bilden in der Nähe von $x_0/2$ auch Punktmuster, denn es sind Zerfälle möglich nach dem Schema:

$$C_x H_y^{++} \xrightarrow{s} C_x H_{y-b}^{+} + \text{Rest}.$$

Der bequemen Kennzeichnung wegen seien die Punkte, die genau bei $x_0/2$ liegen, wieder als Hauptpunkte bezeichnet. Diese entstehen also nicht durch Dissoziationen, sondern durch einfache Umladung der primären Ionen.

Es ist nicht möglich, mit einem Massenspektrometer das vollständige Spektrum der zweifach geladenen Ionen eines Kohlenwasserstoffs zu erhalten, denn das Magnetfeld führt nur eine Analyse der Teilchen in bezug auf ihre spezif. Ladung durch und es werden so oft doppelt geladene Ionen zu Massen abgelenkt, die bereits durch einfach geladene Bruchstücke besetzt sind. Doppelt geladene Ionen ungerader Massenzahl können meist entdeckt werden, da sie zu halbzahligen Massen abgelenkt werden.

Die oben erwähnten Punktmuster der doppelt geladenen Ionen wurden nun zur Untersuchung des vollständigen Massenspektrums der zweifach geladenen Ionen von Kohlenwasserstoffen benutzt. Da jedes Ion meist mehrere Möglichkeiten zum Zerfall besitzt, läßt sich seine Existenz an mehreren Punkten nachweisen. Über Versuche mit Verbindungen der C_2-Serie wird im folgenden berichtet.

Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse beim Acetylen. Bei $x_0/2$ tritt ein Hauptpunkt auf, ferner sind der erste Nebenpunkt von C_2H^+ und der zweite Nebenpunkt von C_2^+ zu beobachten. Von den Hauptpunkten C_2H^+ und C_2^+ und dem ersten Nebenpunkt von C_2^+, die das Spektrum vollständig machen würden, ist nicht die geringste Spur nachweisbar. Es handelt sich also um folgende Prozesse:

$$C_2H_2^{++} \xrightarrow{s} C_2H_2^+$$
$$C_2H_2^{++} \xrightarrow{s} C_2H^+ + H^+$$
$$C_2H_2^{++} \xrightarrow{s} C_2^+ + H + H^+,$$

d. h. das $C_2H_2^{++}$-Ion ist das einzige doppelt geladene Ion, das beim Beschuß des Acetylens mit Elektronen entsteht.

Abb. 5 zeigt das Spektrum des Äthylens. Es ist leicht abzuzählen, daß die Hauptpunkte C_2H_4,

[11] H. S. W. Massey, Negative Ions. Cambridge. UP. 1951.
[12] O. Oldenburg, Physic. Rev. **43**, 534 [1933].
[13] R. H. Sloane u. R. Preß, Proc. Roy Soc. [London], Ser. A **168**, 284 [1938].
[14] F. L. Arnot u. C. Becket, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **168**, 103 [1938].
[15] R. Conrad, Physik. Z. **31**, 888 [1930].

C_2H_3 und C_2H_2, die ersten Nebenpunkte C_2H_3, C_2H_2 und C_2H, die zweiten Nebenpunkte C_2H_2, C_2H und C_2, die dritten Nebenpunkte C_2H und C_2 sowie der vierte Nebenpunkt C_2 vorhanden sind, entsprechend den Zerfallsreaktionen:

$$C_2H_4^{++} \xrightarrow{s} C_2H_4^{++}$$
$$C_2H_4^{++} \xrightarrow{s} C_2H_3^{+} + H^{\cdot}$$
$$C_2H_4^{++} \xrightarrow{s} C_2H_2^{+} + H^{+} + H$$
$$C_2H_4^{++} \xrightarrow{s} C_2H^{+} + H^{+} + 2\,H$$
$$C_2H_4^{++} \xrightarrow{s} C_2^{+} + H^{+} + 3\,H$$
$$C_2H_3^{++} \xrightarrow{s} C_2H_3^{++}$$
$$C_2H_3^{++} \xrightarrow{s} C_2H_2^{++} + H^{\cdot}$$
$$C_2H_3^{++} \xrightarrow{s} C_2H^{+} + H^{+} + H$$
$$C_2H_3^{++} \xrightarrow{s} C_2^{+} + H^{+} + 2\,H$$
$$C_2H_2^{++} \xrightarrow{s} C_2H_2^{++}$$
$$C_2H_2^{++} \xrightarrow{s} C_2H^{+} + H^{\cdot}$$
$$C_2H_2^{++} \xrightarrow{s} C_2^{+} + H^{+} + H.$$

Aus dem Äthylen entstehen demnach durch Elektronenstoß die Ionen $C_2H_4^{++}$, $C_2H_3^{++}$ und $C_2H_2^{++}$. Die Bildung der Ionen mit geradzahliger H-Atomzahl erfolgt dabei merklich häufiger als die des $C_2H_3^{++}$ mit der ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen.

Die Zerfallsreaktionen eines Ions treten, wie man an der Abb. 5 leicht erkennt, mit verschiedener Häufigkeit auf. Von allen Umladungs- und Dissoziationsprozessen sind hier diejenigen am meisten bevorzugt, bei denen das $C_2H_2^{+}$-Teilchen als Folge-Ion auftritt.

Abb. 6 ist eine Aufnahme von Ionen des Äthans. Außer den beim Äthylen erwähnten Reaktionen sind die Umladungsreaktion des $C_2H_5^{++}$-Ions und seine sämtlichen 5 möglichen Zerfallsprozesse vorhanden. Das Molekülion $C_2H_6^{++}$ tritt nicht auf.

Die Ionen mit gerader Anzahl von Wasserstoffatomen werden auch hier bevorzugt gebildet. Dies stimmt überein mit der Aussage, die Mohler, Blomm, Wells, Lengel und Wise[16] über das durchschnittliche Verhalten von doppelt geladenen Ionen aus Kohlenwasserstoffen gemacht haben.

Wieder treten bestimmte Folge-Ionen bevorzugt beim Zerfall der doppelt geladenen Mutter-Ionen auf. Das $C_2H_2^{+}$-Teilchen ist wieder das häufigste Folgeprodukt von $C_2H_2^{++}$ bis $C_2H_4^{++}$, während das $C_2H_5^{+++}$-Ion das $C_2H_3^{+}$-Partikelchen am häufigsten als Dissoziationsprodukt erzeugt.

Allen Verbindungen der C_2-Serie ist gemeinsam, daß aus ihnen durch Elektronenstoß keine C_2^{++}- und C_2H^{++}-Ionen gebildet werden*. Bei der Ionisation entsteht ein doppelt geladenes Molekülion als stabiles Gebilde, wenn Übergänge zu stabilen Schwingungsniveaus im Frank-Condon-Gebiet möglich sind. Deshalb ist nicht immer die Bildung von doppelt geladenen Molekülionen zu erwarten. Übergänge zu instabilen Niveaus führen zu sofortiger Dissoziation, die nach den Vorgängen

$$\text{I: } C_2H_y^{++} \rightarrow C_2H_{y-b}^{+} + H^{+} + (b-1)\,H$$
$$\text{II: } C_2H_y^{++} \rightarrow C_2H_{y-b}^{++} + bH$$

möglich ist. Wie die Versuche zeigen, ist die Zerfallsmöglichkeit II ausgeschlossen, wenn $(y-b) < 2$. Die letzten beiden H-Atome können nur als Protonen abgespalten werden.

Einige weitere Zerfallsprozesse

Mattauch und Lichtblau[1] haben beim Kohlendioxyd alle Zerfallsprozesse der einfach geladenen Ionen nachweisen können, die auf Grund der Struktur dieser Substanz möglich sind. Im Parabelspektrographen rufen diese Reaktionen außerordentlich starke Punkte hervor, die gut mit einem Leuchtschirm direkt beobachtet werden können. Abb. 7 zeigt eine Aufnahme des CO_2-Spektrogramms. Wegen der höheren Empfindlichkeit der neuen Versuchsanordnung waren nun auch die Reaktionen

$$CO_2^{++} \xrightarrow{s} CO^{+} + O^{+}$$
$$CO_2^{++} \xrightarrow{s} CO_2^{++}$$

nachweisbar.

Die verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten von Ionen zahlreicher Kohlenwasserstoffe und anderer Verbindungen wurden untersucht. Ähnlich wie bei den normalen Massenspektren treten sämtliche Bruchstücke der Ionen auf, die nach ihrer Struktur zu erwarten sind. Umlagerungsprozesse bei der Dissoziation, wie sie bei den normalen Spektren manchmal auftreten, konnten ebenfalls beobachtet werden. So spaltet z. B. das Molekülion des Trichloräthylens eine geladene Chlormolekel ab gemäß:

$$CHCl_3^{+} \xrightarrow{s} Cl_2^{+} + CHCl.$$

[16] F. L. Mohler, E. G. Blomm, E. J. Wells, J. H. Lengel u. C. E. Wise, Physic. Rev. **75**, 1332 [1949].

* Die Existenz dieser Teilchen ist dadurch nicht ausgeschlossen. Ihre Bildung wäre vielleicht durch direkte Ionisation der Radikale möglich; dieser Vorgang könnte unter den Bedingungen der Kanalstrahlentladung auftreten.

Form der Punkte

An zahlreichen Aufnahmen konnte beobachtet werden, daß nicht alle Punkte die gleiche Form besitzen. So läßt Abb. 7 erkennen, daß manche Punkte zu einem „Stäbchen" verbreitert sind. Die Ionen, die im Stoßraum keine Kollision erfahren, bilden ein Strahlenbündel mit einer sehr kleinen Winkeldivergenz $2\alpha'$ (ca. 0,005) und einer durch die Schwankungen der Beschleunigungsspannung V bedingten kleinen Energieinhomogenität 2β eV. Die Verbreiterungen, die wegen der Divergenz der Strahlen in Richtung der magnetischen Ablenkung y und elektrischen Ablenkung x eintreten, sind in erster Näherung

$$\Delta y = \Delta x = 2\,D\alpha', \qquad \text{(Gln. 2)}$$

wobei D der Abstand zwischen Photoplatte und Ablenkfeld ist. Die Verbreiterungen, die durch die Energieinhomogenität hervorgerufen werden, ergeben sich zu

$$\Delta y = y\beta,\ \Delta x = 2x\beta, \qquad \text{(Gln. 3)}$$

so daß die Punkte in Parabelrichtung um so mehr verbreitert werden, je größer die elektrische und die magnetische Ablenkung sind, d. h. je kleiner die Masse des Folge-Ions ist.

Da die Winkeldivergenz der Teilchen bei Dissoziationen erheblich vergrößert wird, so ist der Anteil der Verbreiterung, der durch die Gln. 2 bewirkt wird, größer als bei Strahlen, die ungehindert durch den Stoßraum gelangen. Dissoziationen, die erst durch mehrere Stöße eintreten, liefern im allgemeinen Strahlen von noch größerer Winkeldivergenz als Strahlen von Folge-Ionen, die durch einen einzigen Stoß entstanden sind. Bestimmt man den Anteil der Verbreiterung, der durch die Energieinhomogenität gegeben ist, und den Anteil, der im Durchschnitt bei einem einfachen Dissoziationsprozeß wegen den Gln. 2 entsteht, so läßt sich in manchen Fällen nachweisen, daß mehrere Stöße nötig sind, um ein bestimmtes Folge-Ion zu erzeugen.

Für die Reaktion $CO_2^+ \rightarrow CO^+ + O$ ist sicher nur ein Stoß nötig. Unter geeigneten Versuchsbedingungen wurde der CO^+-Nebenpunkt von dieser Reaktion als Bezugspunkt bei den gleichen Ablenkungen aufgenommen, die die übrigen Punkte des CO_2-Spektrogramms besitzen. Es war dabei deutlich zu erkennen, daß die Punkte aus den Reaktionen

$$CO_2^+ \vec{s} C^+ + 2\,O$$
$$CO_2^+ \vec{s} O^+ + CO$$

erheblich breiter waren als der Bezugspunkt. Es müssen diese Teilchen also durch zweifachen Stoß aus dem CO_2^+-Ion entstehen gemäß:

$$CO_2^+ \vec{s} CO^+ + O\,, \quad CO^+ \vec{s} C^+ + O$$
$$CO_2^+ \vec{s} CO^+ + O\,, \quad CO^+ \vec{s} O^+ + C.$$

Dies ist auf Grund der Struktur des CO_2-Moleküls verständlich. Bei geeigneten Versuchsbedingungen zeigte es sich, daß der O^+-Nebenpunkt im Gegensatz zu dem C^+-Nebenpunkt eine Struktur besaß: In dem stäbchenartig verbreiterten Punkt lag ein intensiver Kern mit kleinem Durchmesser, der offenbar von Strahlen geringerer Winkeldivergenz erzeugt wurde. Diese sind einer Entstehung von O^+ aus CO_2^+ durch einen einzigen Stoß zuzuschreiben. Die beiden Prozesse, die zum O^+-Ion aus CO_2^+ führen, treten mit vergleichbarer Intensität auf. Dies stimmt überein mit Untersuchungen von Mattauch und Lichtblau[1] über die Form der Banden im doppelfokussierenden Massenspektrographen.

Herrn Prof. Mattauch danke ich für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit. Herrn Doz. Dr. Ewald danke ich für zahlreiche Anregungen und Ratschläge.

Die elektrischen Dipolmomente in der homologen Reihe der 4·4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole

Von WILHELM MAIER und GÜNTHER BAUMGARTNER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg im Breisgau

(Z. Naturforschg. **7a**, 172–175 [1952]; eingegangen am 12. Oktober 1951)

Bestimmung der elektrischen Dipolmomente der ersten sieben Glieder in der homologen Reihe der 4·4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole durch Messungen an verdünnten benzolischen Lösungen. Kurze Diskussion der Ergebnisse, insbesondere im Hinblick auf die für diese Substanzen charakteristische Eigenschaft, kristallin-flüssige Phasen zu bilden.

Im Rahmen einiger Untersuchungen über die Eigenschaften kristallin-flüssiger Phasen haben wir die molekularen elektrischen Dipolmomente der ersten sieben Glieder der homologen Reihe der 4·4'-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole

$$(C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_nH_{2n+1})$$

aus Messungen der Molpolarisation verdünnter Lösungen in Benzol bestimmt. Es handelt sich dabei in allen Fällen um die reinen *trans*-Isomeren (die *cis*-Isomeren weisen keine kristallin-flüssigen Phasen auf).

Substanzen: 4·4'-Di-methoxy-azoxybenzol (Azoxyanisol) und die entsprechende Äthoxy-Verbindung (Azoxyphenetol) wurden nach der von Gabler[1] für die höheren Homologen angegebenen Methode durch elektrolytische Reduktion von *p*-Nitroanisol, bzw. -phenetol dargestellt, aus Methanol umkristallisiert, durch mehrfaches Umkristallisieren aus einer Eisessig-Salzsäure-Mischung[2] von Beimengungen der Azo-Verbindung befreit und zum Schluß nochmals aus Methanol umkristallisiert.

Die Propoxy-, Butoxy-, Pentoxy- Hexoxy- und Heptoxy-Verbindungen waren von Gabler nach der von ihm beschriebenen Methode[1] hergestellt worden[3] und waren von uns unmittelbar vor den Messungen noch einmal aus Äthanol umkristallisiert worden.

Die Umwandlungspunkte der von uns vermessenen Präparate sind in Tab. 1 angegeben.

Das als Lösungsmittel und zur Eichung benutzte Benzol (p. a., thiophenfrei) wurde einer Umlaufsapparatur entnommen, in der es längere Zeit über Na destilliert worden war. Seine Dichte wurde bei 20,0° C zu 0,8790 gemessen.

Apparatur und Meßmethode: Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten ε erfolgten mit der von Schupp und Mecke[4] angegebenen Apparatur[5] an jeweils 6 Lösungen verschiedener Konzentrationen im Bereich von etwa 0,2 bis 0,7 Mol-%. In allen Fällen zeigte $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{Lösung}} - \varepsilon_{\text{Benzol}}$ gute Proportionalität mit dem Molenbruch. In dem genannten Konzentrationsbereich machen sich also noch keinerlei Assoziationserscheinungen bemerkbar — ein Ergebnis, das in Hinsicht auf die ungewöhnlichen Eigenschaften der kristallin-flüssigen Phasen dieser Stoffe von einem gewissen Interesse ist.

Die Dichten ϱ wurden an jeweils 4 Lösungen im Konzentrationsbereich von etwa 0,1 bis 0,6 Mol-% pyknometrisch bestimmt und weisen ebenfalls eine streng lineare Abhängigkeit von der Konzentration c auf. Die Steigungen $d\varrho/dc$ dieser Geraden bilden eine monotone Funktion der C-Zahl n der Kohlenwasserstoffketten. Für die Hexoxy-Verbindung, deren Dichten aus Mangel an Substanz nicht gemessen werden konnten, konnte der für die Dipolbestimmung benötigte $d\varrho/dc$-Wert daher durch Interpolation leicht bestimmt werden.

Alle Messungen erfolgten bei 20,0° C ± 0,03°. Als ε-Eichwert wurde $\varepsilon_{\text{Benzol}} = 2.2825$ eingesetzt.

Versuchsauswertung: Die Berechnung der Molpolarisation P_S der Dipolsubstanz erfolgte

[1] R. Gabler, Über den Einfluß des Molekülbaus auf die kristallin-flüssigen Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen, Verlag M. Dittert u. Co., Dresden 1939.

[2] D. Vorländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1415 [1907].

[3] Wir haben Herrn Prof. Dr. W. Kast, Krefeld, für die Überlassung dieser Präparate sehr zu danken.

[4] R. L. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 40 [1948].

[5] Wir haben Herrn Prof. Dr. R. Mecke, Inst. f. Physik. Chemie der Univ. Freiburg, der uns diese Apparatur freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat, sehr zu danken.

nach der aus der einfachen Debye-Clausius-Mossotti-Theorie sich ergebenden Beziehung

$$P_S = P_L \left\{ \frac{3}{(\varepsilon_L - 1)(\varepsilon_L + 2)} \cdot \frac{d\varepsilon}{dc} + \frac{M_S}{M_L} - \frac{1}{\varrho_L} \cdot \frac{d\varrho}{dc} \right\},$$

die für Messungen an hochverdünnten Lösungen bekanntlich durchaus ausreicht[6]. Die Indizes S, bzw. L, beziehen sich hierin auf die gelöste Substanz, bzw. auf das Lösungsmittel. $d\varepsilon/dc$ und $d\varrho/dc$ sind die aus den Messungen sich ergebenden Steigungen der ε- und ϱ-Geraden.

Die für die Berechnung der Orientierungspolarisation $P_{Or} = P_S - P_V$ benötigte Verschiebungspolarisation P_V wurde durch Addition der Atomrefraktionen (Werte nach Stuart)[7] und Berücksichtigung des Ultrarotglieds mit einem Betrag von 10% der Molrefraktion bestimmt. Ein Vergleich der damit erhaltenen Werte mit Literaturangaben über ähnliche Moleküle[8] läßt es als möglich erscheinen, daß die so berechneten P_V-Beträge etwas zu klein ausgefallen sind. Die in Tab. 1 mitgeteilten Dipolomentwerte können daher möglicherweise einheitlich um einige Einheiten der zweiten Dezimalen zu groß sein.

Ergebnisse: Die nachstehende Tabelle bringt unsere Ergebnisse sowie die wenigen bisher vorliegenden Daten anderer Autoren. Die Genauigkeitsgrenze, mit der $d\varepsilon/dc$ festgestellt werden kann, bestimmt im wesentlichen die für Vergleiche innerhalb der homologen Reihe maßgebende „relative" Genauigkeit der von uns gemessenen Dipolmomente zu ± 0,01 D. Die absolute Genauigkeit ist dagegen etwas geringer (s. o.).

Diskussion: Die Dipolmomente dieser Moleküle (s. Abb. 1) setzen sich aus drei Anteilen zusammen, dem Teilmoment μ_M der Mittelgruppe $-C_{ar}\cdot NO: N\cdot C_{ar}-$ und den Teilmomenten der beiden Endgruppen $-C_{ar}\cdot O\cdot R_n$.

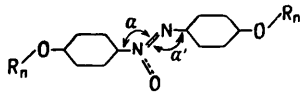


Abb. 1. *trans*-Form der 4·4′-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole.

Nimmt man nun — in Übereinstimmung mit allen bisher über Derivate des Azoxybenzols bekannt gewordenen Daten — weitgehende Gleichheit der beiden Winkel α und α' an, so müssen sich die in Richtung der C_{ar}-O-Bindungen liegenden Komponenten der Endgruppenmomente gegenseitig kompensieren. Die senkrecht dazu stehenden Komponenten $\mu_\perp$ dagegen dürften alle ihnen bezüglich des μ_M-Dipols möglichen Winkelstellungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit einnehmen, wie dies von Molekülen wie Anisol usw. her bekannt ist („freie" Drehbarkeit der -O-R_n-Gruppen). Das mittlere Dipolmoment unserer Moleküle müßte sich also nach $\mu^2 = \mu_M^2 + 2\mu_\perp^2$ aus den

[6] R. Mecke, A. Reuter u. R. L. Schupp, Z. Naturforschg. **4a**, 182 [1949].

[7] H. Stuart, Molekülstruktur, Springer, Berlin 1934.

[8] L. Ebert u. H. v. Hartel, Physik. Z. **28**, 788 [1927]; K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. **499**, 123 [1932].

[9] J. Errera, Physik. Z. **29**, 426 [1928].

R_n	Schmelzpunkt Klärpunkt in °C	P_S in cm³	P_{Or} in cm³	μ in D	Verfasser
CH_3	117 135	193,0	116,0	2,36 2,3	M. u. B. Ebert u. Hartel[8] u. Errera[9]
C_2H_5	137 167	209,0	122,0	2,42 2,2	M. u. B. Ebert u. Hartel[8]
$n-C_3H_7$	115/122	217,8	121,0	2,41	M. u. B.
$n-C_4H_9$	102/134	224,6	117,8	2,38	M. u. B.
$n-C_5H_{11}$	77/122	231,7	115,0	2,35	M. u. B.
$n-C_6H_{13}$	80/127	241,4	114,8	2,35	M. u. B.
$n-C_7H_{15}$	75/123	252,2	115,8	2,36	M. u. B.

Tab. 1. Die Dipolmomente μ der 4·4′-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole *(trans)*.

Teilmomenten berechnen lassen[10]. Für μ_M kann man nun den am *trans*-Azoxybenzol[11] in Benzollösung gemessenen Wert von 1,70 D einsetzen und die Beiträge der beiden Endgruppenmomente müssen gleich den Dipolmomenten der entsprechenden Hydrochinon-di-alkyläther sein. Leider sind letztere nur vom Methyl- und Äthyläther bekannt, bei denen Hassel und Naeshagen[12] in Benzollösung die Dipolmomente 1,67 und 1,72 gemessen haben. Diese Werte sind die besten z. Zt. vorliegenden, die hier zum Vergleich herangezogen werden können; setzt man sie in die obige Formel ein, so erhält man für die Dipolmomente der beiden ersten Glieder unserer Reihe die Werte

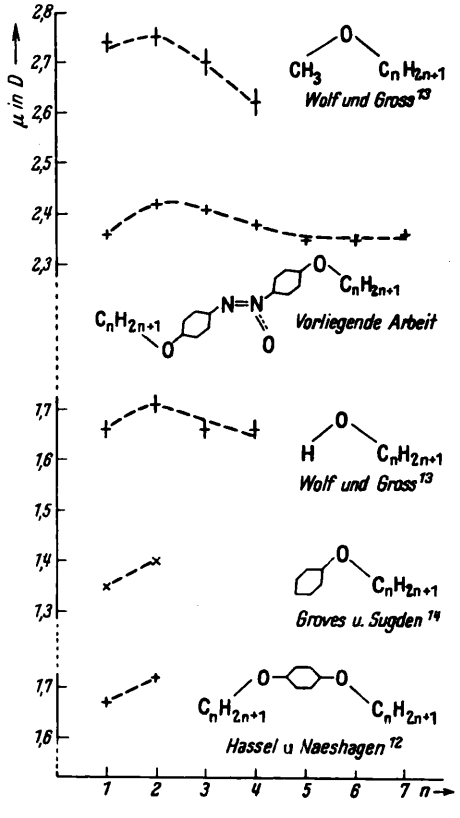


Abb. 2. Die Dipolmomente in den homologen Reihen vom Typ $R_{fest}\text{-}O\text{-}R_n$.

23,8 und 2,42 D. Die Übereinstimmung dieser Zahlen mit den von uns gemessenen Werten ist besser, als man sie angesichts der bekannten Unsicherheit der Absolutwerte von Dipolmomenten überhaupt erwarten kann, und muß daher zum Teil als zufällig angesehen werden. Sie beweist aber auf alle Fälle, daß die Annahme einer freien Drehbarkeit der Endgruppen zu Recht besteht.

Betrachten wir nun die Abhängigkeit unserer Dipolmomente von der C-Zahl der Alkylgruppen, so ist folgendes festzustellen: Beim Übergang vom Methyl- zum Äthylglied steigt das Moment um 2 bis 3% an, sinkt danach wieder ab und strebt einem konstanten Endwert zu, den es vom fünften Glied an praktisch schon erreicht hat (vgl. Abb. 2). Dieser allgemeine Verlauf scheint bei allen homologen Reihen vorzuliegen, deren Moleküle mit den Alkoxy-azoxybenzolen hinsichtlich des Dipolmoments vergleichbar sind. Abb. 2 zeigt das bisher vorliegende Material. Es sind dabei für jede Reihe nur solche Werte eingezeichnet worden, die jeweils von demselben Beobachter und mit derselben Apparatur gemessen worden sind.

Dieser charakteristische Verlauf der Dipolmomente innerhalb einer homologen Reihe wird bekanntlich allgemein allein auf die Wirkung der in den Kohlenwasserstoffketten induzierten zusätzlichen Dipolmomente zurückgeführt. Man betrachtet dabei die von den einzelnen Bindungsmomenten des Moleküls in den CH_2 bzw CH_3-Gruppen induzierten zusätzlichen Momente[15]. Für jedes Bindungsmoment existiert ein charakteristischer Raumbereich, ein Doppelkegel, dessen Achse in Richtung des Bindungsmoments liegt, mit folgender Bedeutung: Je nachdem, ob die betreffende Gruppe sich innerhalb (positiver Winkelbereich) oder außerhalb (negativer Winkelbereich) dieses Kegels befindet, ist das in ihr induzierte Moment dem Primärmoment im wesentlichen gleich- oder entgegengerichtet. Wendet man diese Betrachtungen auf Moleküle mit drehbaren Gruppen an, so muß natürlich über sämtliche diesen möglichen Stellungen mit Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens gemittelt werden. Handelt es sich — wie in unserem Fall —

[10] C. T. Zahn, Physik. Z. **33**, 400 [1932].
[11] K. A. Gehrkens u. E. Müller, Liebigs Ann. Chem. **500**, 296 [1933].
[12] O. Hassel u. E. Naeshagen, Z. physik. Chem. Abt. B **8**, 357 [1930].
[13] K. L. Wolf u. W. J. Groß, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 305 [1931].
[14] L. G. Groves u. S. Sugden, J. Chem. Soc. [London] **1939**, 1782.
[15] L. G. Groves u. S. Sugden, J. Chem. Soc. [London] **1937**, 1992; C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **63**, 57 [1941]; E. G. Cowley u. J. R. Partington, J. Chem. Soc. [London] **1938**, 977.

nicht um freie, sondern um in Lösung befindliche Moleküle, so sind außerdem noch die in den Molekülen des Lösungsmittels induzierten Momente in geeigneter Weise zu berücksichtigen. Es ist unter diesen Umständen verständlich, daß es bisher noch nicht gelungen ist, eine befriedigende Berechnung des gesamten Verlaufs des Dipolmoments in einer solchen homologen Reihe durchzuführen. Für den Beginn einer homologen Reihe von der Art der Phenoläther, also für den Übergang vom Methyl- zum Äthylglied, kann man allerdings mit Sicherheit eine Zunahme des Dipolmoments voraussagen, wie sie auch beobachtet ist; denn die endständigen CH_3-Gruppen befinden sich bei allen ihnen möglichen Stellungen in der Hauptsache im positiven Winkelbereich des ihnen zunächst stehenden O-C-Bindungsmoments, das weitaus den Hauptteil des in ihnen induzierten Zusatzmoments liefert. Wird nun die Kette durch Hinzufügen weiterer CH_2-Gruppen verlängert (Propyl-Glied usw.), so befinden sich die endständigen CH_3-Gruppen bei gestreckter Form der Kohlenwasserstoffkette in zu großer Entfernung von den Primärmomenten, um wesentlich beeinflußt zu werden. Bei einer geeignet geknickten (geknäuelten) Form der Kette können sie sich aber den Primärmomenten wieder stark genähert haben und befinden sich dann meist im negativen Winkelbereich, so daß die in ihnen induzierten Momente verkleinernd auf das Gesamtmoment des Moleküls wirken. Dieser Effekt scheint nun die vergrößernde Wirkung der in den inneren CH_2-Gruppen induzierten Momente zu überwiegen, wie das Absinken der Dipolmomente beim Übergang zum Butyl- und Pentyl-Glied zeigt. Daß sich bei noch höheren Homologen schließlich ein konstanter Endwert des Moments einstellt, ist ohne weiteres verständlich, da die in diesen Molekülen noch hinzugekommenen CH_2-Gruppen bei jeder beliebigen Form der C-Kette sich auf alle Fälle in einer solchen Entfernung von den Primärmomenten befinden, daß die in ihnen induzierten Momente vernachlässigbar klein sind.

Von besonderem Interesse ist es noch, den hier gefundenen Verlauf der Dipolmomente innerhalb der homologen Reihe mit dem der dielektrischen Anisotropie der magnetisch geordneten pl-Phasen (nematische Phasen) derselben Substanzen zu vergleichen. Letztere zeigen[16] ein sehr charakteristisches Alternieren, wobei die Anisotropien der geradzahligen Glieder (Äthoxy-, Butoxy- usw.) wesentlich höher liegen als die der ungeradzahligen. Die Dipolmomente hingegen lassen keinerlei Anzeichen von Alternation erkennen, ein deutlicher Beweis dafür, daß das Alternieren der Anisotropien eine reine Folge der Struktur der kristallin-flüssigen Phasen ist und nichts mit den Eigenschaften der Einzelmoleküle zu tun hat.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Freiburg ausgeführt, dessen Leiter, Herrn Prof. Dr. W. Gentner, wir hiermit unseren besten Dank aussprechen. Außerdem haben wir Herrn stud. W. Lefrank für die Durchführung der Dichtemessungen vielmals zu danken.

[16] W. Maier, Z. Naturforschg. **2a**, 458 [1947].

Strukturänderungen an Kristallen durch Beschuß mit α-Teilchen *

Von Berthold Stech

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung

(Z. Naturforschg. **7a**, 175–185 [1952]; eingegangen am 18. Oktober 1951)

α-Teilchen in relativ starker Dosis verursachen bei verschiedenen Stoffen Strukturänderungen, die sich in den Debye-Scherrer-Diagrammen zu erkennen geben. Keine Veränderungen erleiden Kristalle mit starker Bindung, hohem Grad der Raumerfüllung oder großer Elektronenbeweglichkeit, sofern das Molekül selbst stabil ist. Störungen nach Art eingefrorener Wärmeschwingungen, eine Verkleinerung kohärenter Kristallbereiche oder flüssigkeitsähnliche Strukturen bis zu einem makroskopisch sichtbaren Zerfall wurden bei nichtleitenden Stoffen mit schwacher Bindung (Molekülgitter), niedriger Raumerfüllungszahl oder geringer chemischer Stabilität gefunden. Für die Störungen ist die starke Kolonnenionisation der α-Teilchen wesentlich. Bei Selen wurde umgekehrt ein Übergang von der amorphen in die stabilste kristallisierte Modifikation beobachtet.

nicht um freie, sondern um in Lösung befindliche Moleküle, so sind außerdem noch die in den Molekülen des Lösungsmittels induzierten Momente in geeigneter Weise zu berücksichtigen. Es ist unter diesen Umständen verständlich, daß es bisher noch nicht gelungen ist, eine befriedigende Berechnung des gesamten Verlaufs des Dipolmoments in einer solchen homologen Reihe durchzuführen. Für den Beginn einer homologen Reihe von der Art der Phenoläther, also für den Übergang vom Methyl- zum Äthylglied, kann man allerdings mit Sicherheit eine Zunahme des Dipolmoments voraussagen, wie sie auch beobachtet ist; denn die endständigen CH_3-Gruppen befinden sich bei allen ihnen möglichen Stellungen in der Hauptsache im positiven Winkelbereich des ihnen zunächst stehenden O-C-Bindungsmoments, das weitaus den Hauptteil des in ihnen induzierten Zusatzmoments liefert. Wird nun die Kette durch Hinzufügen weiterer CH_2-Gruppen verlängert (Propyl-Glied usw.), so befinden sich die endständigen CH_3-Gruppen bei gestreckter Form der Kohlenwasserstoffkette in zu großer Entfernung von den Primärmomenten, um wesentlich beeinflußt zu werden. Bei einer geeignet geknickten (geknäuelten) Form der Kette können sie sich aber den Primärmomenten wieder stark genähert haben und befinden sich dann meist im negativen Winkelbereich, so daß die in ihnen induzierten Momente verkleinernd auf das Gesamtmoment des Moleküls wirken. Dieser Effekt scheint nun die vergrößernde Wirkung der in den inneren CH_2-Gruppen induzierten Momente zu überwiegen, wie das Absinken der Dipolmomente beim Übergang zum Butyl- und Pentyl-Glied zeigt. Daß sich bei noch höheren Homologen schließlich ein konstanter Endwert des Moments einstellt, ist ohne weiteres verständlich, da die in diesen Molekülen noch hinzugekommenen CH_2-Gruppen bei jeder beliebigen Form der C-Kette sich auf alle Fälle in einer solchen Entfernung von den Primärmomenten befinden, daß die in ihnen induzierten Momente vernachlässigbar klein sind.

Von besonderem Interesse ist es noch, den hier gefundenen Verlauf der Dipolmomente innerhalb der homologen Reihe mit dem der dielektrischen Anisotropie der magnetisch geordneten pl-Phasen (nematische Phasen) derselben Substanzen zu vergleichen. Letztere zeigen[16] ein sehr charakteristisches Alternieren, wobei die Anisotropien der geradzahligen Glieder (Äthoxy-, Butoxy- usw.) wesentlich höher liegen als die der ungeradzahligen. Die Dipolmomente hingegen lassen keinerlei Anzeichen von Alternation erkennen, ein deutlicher Beweis dafür, daß das Alternieren der Anisotropien eine reine Folge der Struktur der kristallin-flüssigen Phasen ist und nichts mit den Eigenschaften der Einzelmoleküle zu tun hat.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Freiburg ausgeführt, dessen Leiter, Herrn Prof. Dr. W. Gentner, wir hiermit unseren besten Dank aussprechen. Außerdem haben wir Herrn stud. W. Lefrank für die Durchführung der Dichtemessungen vielmals zu danken.

[16] W. Maier, Z. Naturforschg. **2a**, 458 [1947].

Strukturänderungen an Kristallen durch Beschuß mit α-Teilchen *

Von Berthold Stech

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung

(Z. Naturforschg. **7a**, 175–185 [1952]; eingegangen am 18. Oktober 1951)

α-Teilchen in relativ starker Dosis verursachen bei verschiedenen Stoffen Strukturänderungen, die sich in den Debye-Scherrer-Diagrammen zu erkennen geben. Keine Veränderungen erleiden Kristalle mit starker Bindung, hohem Grad der Raumerfüllung oder großer Elektronenbeweglichkeit, sofern das Molekül selbst stabil ist. Störungen nach Art eingefrorener Wärmeschwingungen, eine Verkleinerung kohärenter Kristallbereiche oder flüssigkeitsähnliche Strukturen bis zu einem makroskopisch sichtbaren Zerfall wurden bei nichtleitenden Stoffen mit schwacher Bindung (Molekülgitter), niedriger Raumerfüllungszahl oder geringer chemischer Stabilität gefunden. Für die Störungen ist die starke Kolonnenionisation der α-Teilchen wesentlich. Bei Selen wurde umgekehrt ein Übergang von der amorphen in die stabilste kristallisierte Modifikation beobachtet.

1. Ziel und Methode der Untersuchung

Die Wirkungen von Strahlungen verschiedener Art auf Festkörper waren schon Gegenstand vieler Untersuchungen. Die Veränderungen des Kristallgitters waren dabei im allgemeinen geringfügig und die Untersuchungen erstreckten sich meist auf das Verhalten der Elektronen. Unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen wurden jedoch auch neben zahlreichen bekannten chemischen Veränderungen Alterungserscheinungen[1], Änderungen der Modifikation[2] und Dichteänderungen[3] beobachtet. In der Natur vorkommende Mineralien finden sich oft in einem isotropisierten, sog. metamikten Zustand trotz äußerlich gut ausgebildeter Kristallform. Diese Tatsache wird den radioaktiven Beimengungen zugeschrieben, die in erdgeschichtlichen Zeiträumen durch fortgesetztes Bombardement mit α-Teilchen die Kristalle zerstörten[4]. In neuerer Zeit hat man Kristalle mehrfach den Strahlungen der Zyklotrone und Uranbrenner ausgesetzt. Veränderungen des Widerstandes[5], des Ordnungsgrades von Legierungen[6] und die Entstehung von Gleichrichtereffekten[7] konnten beobachtet werden. Die zugrunde liegenden Strukturveränderungen sind hier teils Kernumwandlungen, teils sonstige Gitterstörungen.

Die vorliegende Untersuchung galt nun der Frage, unter welchen Bedingungen durch α-Strahlen Störungen der Atomlagen im Kristallgitter in solchem Umfange hervorgerufen werden, daß es möglich ist, sie mittels Debye-Scherrer-Röntgenaufnahmen direkt nachzuweisen. Als Strukturänderungen kommen alle Veränderungen der Atomlagen in Betracht: Chemische Reaktionen im festen Zustand und Änderungen der Modifikation sind unmittelbar aus dem Debye-Scherrer-Diagramm zu erkennen, Änderungen der Korngröße aus der Fleckigkeit und Breite der Interferenzlinien. Gitterstörungen im eigentlichen Sinne, nach Art der Temperaturstörungen, äußern sich in den Intensitätsverhältnissen der Linien. Nimmt man näherungsweise eine zur Temperaturbewegung zusätzliche, richtungsunabhängige und für alle Atome gleichmäßige mittlere Abweichung von der Ruhelage an, so bewirkt diese eine Intensitätsabnahme um den Faktor[8]

$$e^{-16 \cdot \pi^2 \cdot \sin^2 \vartheta / \lambda^2 \cdot \overline{a_x^2}} \qquad (1)$$

[ϑ: Winkel der Braggschen Reflexion; λ: Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung ($Cu_{K\alpha}$ = 1,539 Å); $\overline{a_x^2}$: quadratischer Mittelwert der Elongationskomponenten in einer beliebigen, hier mit x bezeichneten Richtung].

2. Versuchsanordnung

Wenige Milligramm feines Kristallpulver, dessen Korngröße unterhalb der Reichweite der α-Teilchen lag, wurden in ein kleines Glasröhrchen von 3 mm Durchmesser und 15 mm Länge gefüllt. In dieses Röhrchen wurde dann an einer Emanationsanlage 80 bis 100 mC Radon, das mit glühendem Calcium gereinigt worden war, eingeleitet und anschließend das Röhrchen von der Anlage abgeschmolzen. Die Abschmelzstelle war durch eine feine Kapillare vom Röhrchen räumlich getrennt, um eine Erwärmung des Pulvers zu vermeiden. Nachdem die Emanation bis auf wenige Prozent abgeklungen war, wurde das Röhrchen wieder geöffnet und das Pulver für die Röntgenaufnahmen in ein Mark-Röhrchen (⌀ $^1/_2$ mm, Wandstärke $^1/_{100}$ mm) umgefüllt. Im gleichen Mark-Röhrchen wurde dann unbeschossen gebliebenes Pulver, das der gleichen Probe entnommen war, über das beschossene Pulver geschichtet. Das beschossene und unbeschossene Pulver konnten einzeln wahlweise in den ausgeblendeten Röntgenstrahl der Debye-Scherrer-Kamera gebracht werden. Dieses Verfahren ermöglichte genaue Vergleichsaufnahmen: Die restliche Aktivität der am beschossenen Pulver haftenden Folgeprodukte der Emanation gab auf den zu vergleichenden Aufnahmen des unbeschossenen und beschossenen Pulvers bei gleicher Belichtungszeit den gleichen Schleier. Bei dieser Anordnung kommen auch stets annähernd gleiche Pulvermengen zur Durchstrahlung, da das Mark-Röhrchen einen gleichbleibenden Durchmesser besitzt. Unterschiede können nur durch verschieden starkes Zusammendrücken der Pulver entstehen.

Zu den Röntgenaufnahmen stand der kleine C. H. F.-Müller-Röntgenapparat mit Kupferantikathode und eine Debye-Scherrer-Kamera mit einem Durchmesser von 57,3 mm zur Verfügung. Für einige Aufnahmen, die keine längeren Belichtungszeiten erforderlich machten, wurde ein KCl-Kristallmonochromator zur Filterung der Strahlung verwandt, im allgemeinen jedoch nur 0,01 mm starke Nickelfolien.

* Dissertation Heidelberg.

[1] S. S. Bhatnagar, K. G. Mathar u. K. L. Buthiraja, Z. physik. Chem. Abt. A **163**, 8 [1933].

[2] A. Smits, Z. physik. Chem. Abt. A **152**, 432 [1930].

[3] I. Estermann, W. J. Leivo u. O. Stern, Physic. Rev. **75**, 627 [1949].

[4] A. Faeßler, Z. Kristallogr. **104**, 81 [1942].

[5] W. E. Johnson u. K. L.-Horovitz, Physic. Rev. **76**, 442 [1949].

[6] S. Siegel, Physic. Rev. **75**, 1823 [1949].

[7] J. Cleland u. K. L.-Horovitz, Physic. Rev. **78**, 645 [1950].

[8] R. Brill u. M. Renninger, Ergeb. techn. Röntgenkunde **6**, 141 [1938].

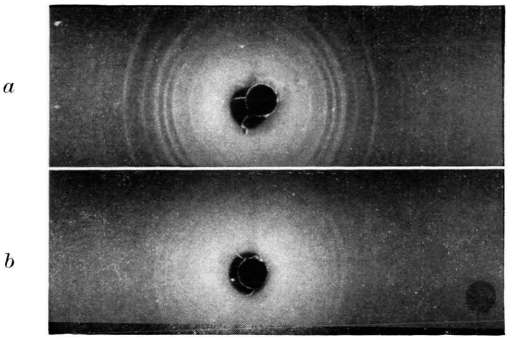


Abb. 1. Kaliumpermanganat. a) unbeschossen; b) beschossen.

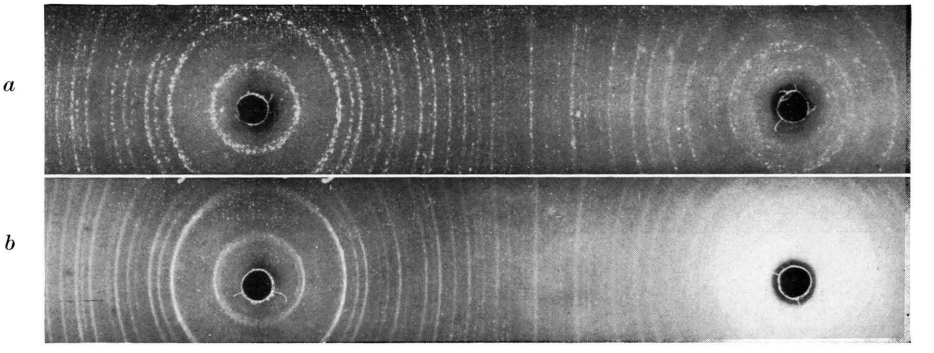


Abb. 2. Arsentrioxyd. a) unbeschossen; b) beschossen. Die Präparate wurden während der Aufnahmen nicht gedreht.

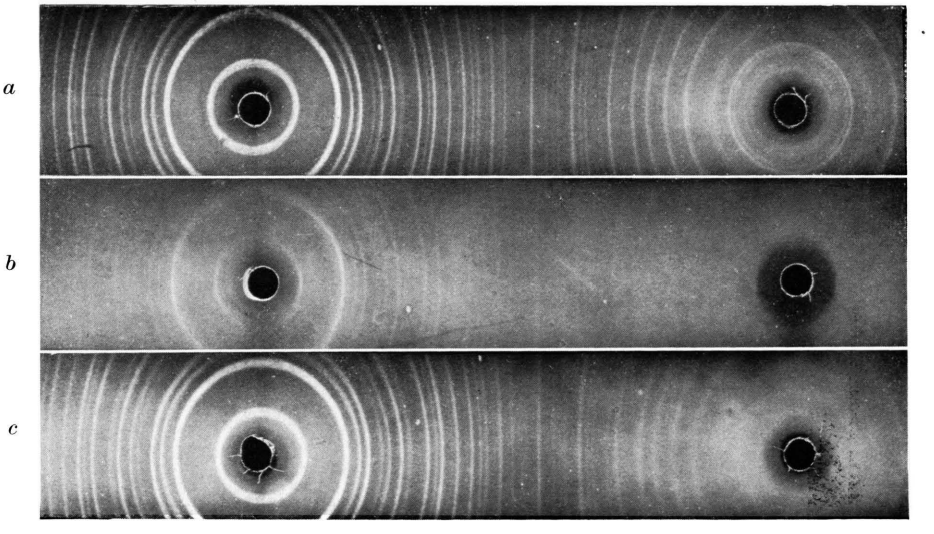


Abb. 3. Arsentrioxyd. a) unbeschossen; b) beschossen (Linien größerer Abbeugungswinkel verschwinden im Untergrund); c) beschossen, wenige Tage nach dem Öffnen des Bestrahlungsröhrchens. (Die Störungen sind teilweise spontan zurückgegangen.) Die Präparate wurden bei allen Aufnahmen gedreht.

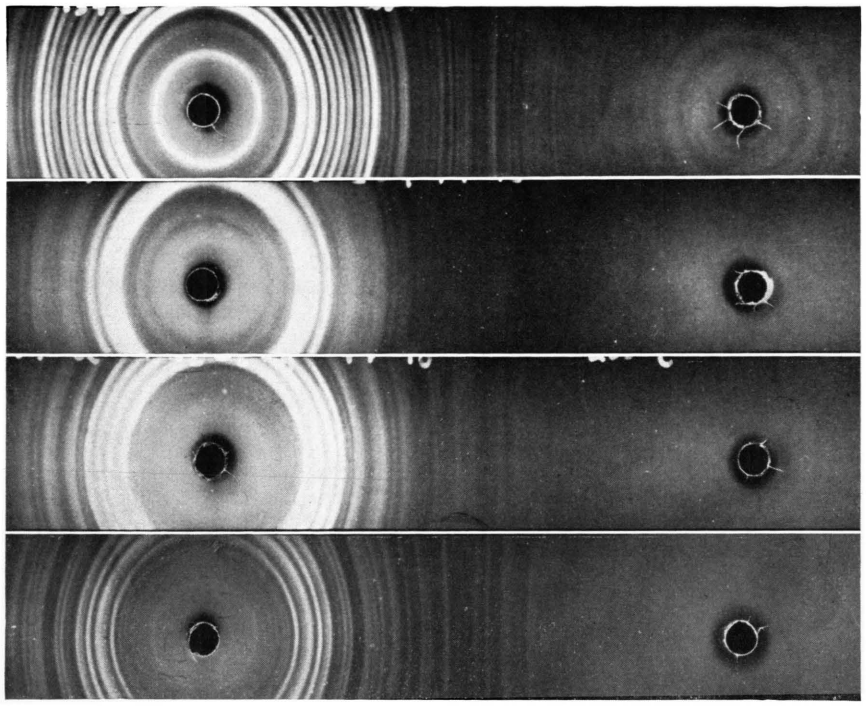


Abb. 5. Natriumoxalat. a) unbeschossen; b) beschossen; c) beschossen und 30 min auf 200° erhitzt; d) Natriumcarbonat unbeschossen.

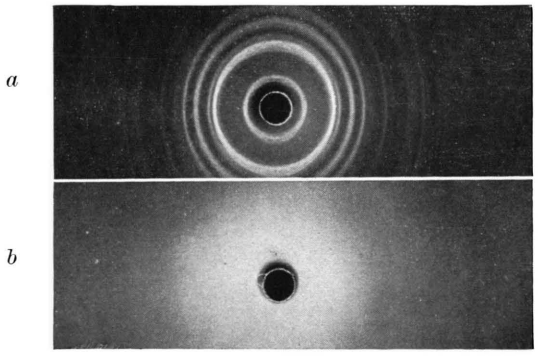


Abb. 8. Anthracen. a) unbeschossen; b) beschossen. Die Aufnahme der beschossenen Substanz wurde um das 2,7-fache länger belichtet als die des unbeschossenen Pulvers.

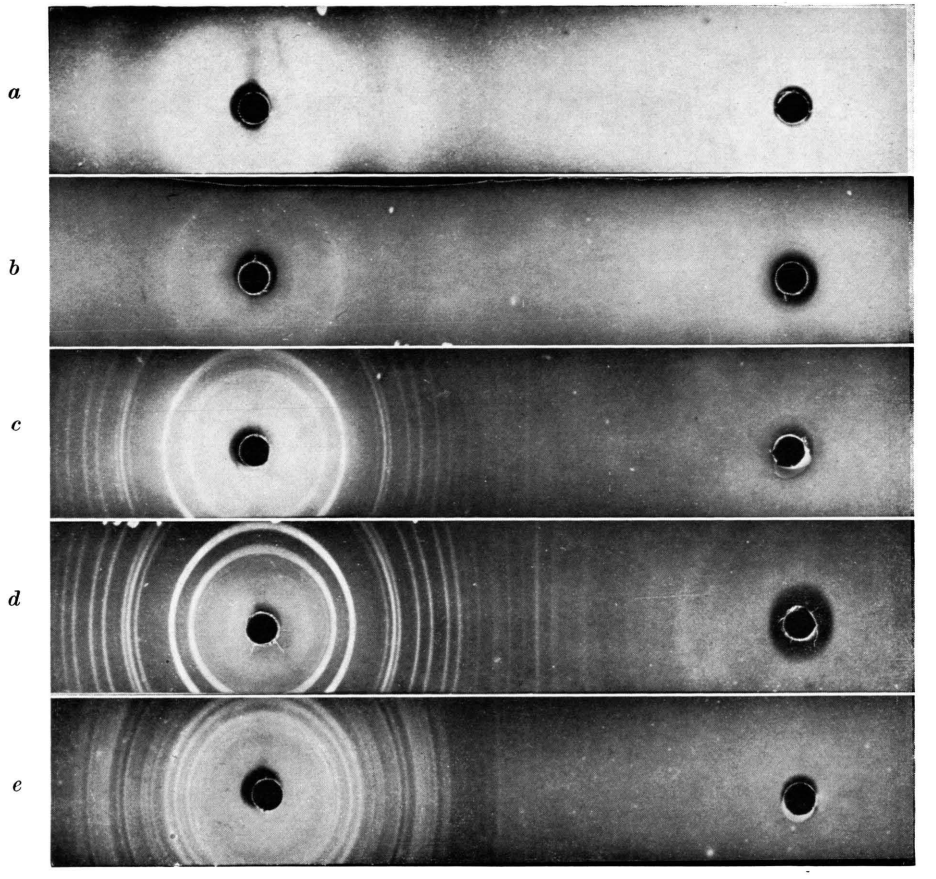


Abb. 10. Selen. a) Glasiges Selen unbeschossen; b) Glasiges Selen nach dem Beschuß mit α-Teilchen. Die (101)-Linie des hexagonalen Selens tritt auf. c) Glasiges Selen beschossen. Eine Umwandlung in die hexagonale Modifikation ist eingetreten. d) Hexagonales, metallisches Selen unbeschossen. e) Monoklines Selen unbeschossen. Aus glasigem Selen durch spontane Umwandlung hervorgegangen.

3. Auswertung

Die durchgeführten Untersuchungen haben orientierenden Charakter. Zur Auswertung wurde die Intensitätsabnahme der Interferenzlinien mit zunehmendem Streuwinkel benutzt, d. h. die Auswertung folgte einer von Brill, Fricke u. a. angegebenen Methode[9], die unmittelbar durch den Ausdruck (1) nahegelegt wird. Die Störamplitude $\bar{a} = \sqrt{3\,\overline{a_x^2}}$ berechnet sich danach aus der Formel

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = 16\,\pi^2\,\overline{a_x^2}\,\frac{\sin^2\vartheta_1 - \sin^2\vartheta_2}{\lambda^2}. \quad (2)$$

Q ist der Quotient der integralen Intensitäten zweier Interferenzen mit den Glanzwinkeln ϑ_1 und ϑ_2 aus der Aufnahme des gestörten Präparates. Q_0 ist der entsprechende Quotient beim ungestörten Pulver.

Alle Röntgenaufnahmen wurden mit einem selbstregistrierenden Photometer der Firma Zeiß ausphotometriert und an Hand einer mit den Röntgenstrahlen aufgenommenen Schwärzungsskala auf Intensitäten umgerechnet. Für den Intensitätsvergleich wurde angenommen, daß die Differenz der Intensitäten von Spitze und Fuß einer Linie mal der Halbwertsbreite als integrale Intensität genommen werden darf.

4. Ergebnisse

Die untersuchten Kristalle lassen sich nach ihrem Verhalten in gewisse Gruppen einteilen, für die zunächst die reinen Versuchsergebnisse mitgeteilt werden sollen.

I. Gruppe:

Graphit	Zinksulfid	Calciumfluorid
Ruß	Quecksilbersulfid	Natriumfluorid
metall. Selen		Kaliumchlorid
		Natriumcarbonat

Alle Stoffe dieser Gruppe zeigten keine merkbaren Änderungen von Lage, Intensität und Schärfe der Debye-Scherrer-Ringe. Das Ergebnis wurde durch Auswertung verschiedener Aufnahmen mehrfach bestätigt.

Bei Graphit und besonders bei Ruß (hochdisperser Kohlenstoff) ist die Meßgenauigkeit für die Erkennung von ungeordneten Störungen gering, da diese Stoffe nur wenige Interferenzen zeigen. Ein Ordnungsvorgang hätte sich jedoch durch neue Linien angezeigt.

Zinksulfid und Quecksilbersulfid wurden beide in ihrer stabilsten Modifikation, der Zinkblende bzw. dem schwarzen Metazinnabarit, beschossen. Das untersuchte Zinksulfid war mit Kupfer aktiviert. An der Farbänderung und am Abnehmen des Leuchtens konnte deutlich die fortschreitende Einwirkung der α-Teilchen beobachtet werden. Sie führte zur vollständigen Zerstörung der Lumineszenz. Diese Lumineszenzzerstörung wurde schon vielfach beobachtet und neuerdings (allerdings an CdS-Kristallen) von Broser und Warminsky[10] eingehend untersucht. Trotz dieser „Zerstörungen" ließen die Röntgenaufnahmen keine Veränderungen erkennen. Das gleiche negative Ergebnis erhielt Wecker[11] mit α-bestrahltem Zinksulfid in der Wurzitmodifikation.

Kaliumchlorid wurde besonders stark verfärbt. Das Kristallpulver nahm eine tiefblaue Farbe an.

II. Gruppe:

Kaliumpermanganat	Anthracen
Arsentrioxyd	Urotropin
Natriumoxalat	Weinsäure
	Harnstoff

Alle Stoffe dieser Gruppe ließen Veränderungen in ihren Röntgendiagrammen erkennen.

Kaliumpermanganat. Der α-Beschuß verursachte die in der Abb. 1* erkennbare starke Schwächung der Intensitäten. Etwas weiter außen liegende Linien verschwinden in der Streustrahlung. Das Pulver wurde äußerlich etwas dunkler. Beim Öffnen des Emanationsröhrchens entwich etwas Gas. Die Aufnahmen haben infolge der K-Fluoreszenz-Strahlung des Mangans einen Schleier. Die Störamplitude $\bar{a} = \sqrt{3\,\overline{a_x^2}}$ konnte nur ungenau ermittelt werden, da nur Linien kleiner Beugungswinkel auftreten; sie liegt bei rd. 0,3 Å.

Arsentrioxyd. Es wurden mehrere Bestrahlungen von Arsentrioxyd durchgeführt. Die Aufnahmen von verschiedenen Präparaten ließen deutliche, wenn auch unterschiedlich starke Veränderungen erkennen. Alle Präparate zeigten den in Abb. 2 erkennbaren Effekt. Bei beiden Aufnahmen wurden die Mark-Röhrchen nicht gedreht. Während bei der unbeschossenen Substanz deutlich die körnige Struktur der Ringe, die von zahlreichen größeren Kristallkomplexen herrührt, zu sehen ist, sind die Ringe auf der Aufnahme der beschossenen Substanz glatt und gegen größere

[9] R. Fricke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 491 [1940].

* Abb. 1 – 3, s. Tafel S. 176a.

[10] I. Broser u. R. Warminsky, Z. Naturforschg. **6a**, 85 [1951].

[11] F. Wecker, Ann. Physik. **42**, 561 [1942].

Winkel hin (nach rechts) verwaschen. Eine erhebliche Verkleinerung von kohärent streuenden Bereichen über mehr als eine Größenordnung muß daher vor sich gegangen sein. Bei stärkerer x-Bestrahlung konnte noch zusätzlich eine deutliche Intensitätsabnahme bemerkt werden, die sogar zu einem völligen Verschwinden der letzten Linien führte. Abb. 3 b zeigt die Debye-Scherrer-Aufnahme eines stark gestörten Präparates, Abb. 4

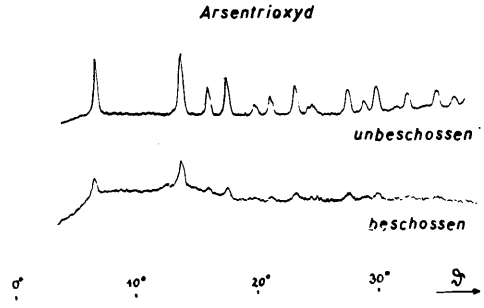


Abb. 4. Arsentrioxyd. Photometerkurven der Röntgenaufnahmen von Abb. 3 a und 3 b.

die zu den Abb 3 a und 3 b gehörigen Photometerkurven. Bei diesen Röntgenaufnahmen wurden die Mark-Röhrchen gedreht, um völlig glatte, zur Photometrierung geeignete Linien zu erhalten. Der Kristallmonochromator konnte verwendet werden. Die Auswertung ergab, daß die integralen Intensitäten mit größer werdendem Winkel rasch abnehmen. Mit Hilfe von Gl. (2) errechnete sich die Störamplitude für dieses Präparat zu

$$\bar{a} = 0{,}34 \pm 0.02 \text{ Å}.$$

Ließ man die bestrahlten Präparate einige Zeit liegen, so gingen die Störungen teilweise spontan zurück. So ergab sich z. B. von dem Präparat, dessen Aufnahme in der Abb. 3 b gezeigt wurde, wenige Tage später das Bild der Abb. 3 c. Die letzten Linien sind wieder zu erkennen, wenn auch schwach und verschwommen. Die Auswertung führte zu einer Störamplitude von nur noch

$$\bar{a} = 0{,}17 \pm 0.02 \text{ Å}.$$

Diese Störung blieb jedoch erhalten und wurde auch im Zeitraum von einigen Wochen nicht mehr merklich geringer.

Auch in der Farbe veränderte sich das Pulver durch den Beschuß. Das helle Weiß des normalen Pulvers ging in ein tiefes Dunkelbraun über. Die äußere Form der Kriställchen war jedoch, wie eine mikroskopische Betrachtung zeigte, nicht merkbar verändert.

Ein besonders stark gestörtes Präparat wurde im Luftbad auf 200° C erwärmt. Die Verfärbung ging zurück, und die Röntgenaufnahmen zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit wieder die Linien-Intensität unbeschossener Pulver.

Natriumoxalat. Die Abb. 5 a* und 5 b läßt deutlich die Veränderung erkennen, die der α-Beschuß bei Natriumoxalat verursachte. Die Linien verschmolzen zu breiten Interferenzringen, wie sie sonst nur bei Flüssigkeiten oder amorphen Stoffen auftreten. Die Verbreiterung des ersten Ringes erfolgte insbesondere nach kleineren ϑ-Werten, was nach der Interferenzbedingung

$$2d \sin \vartheta = \lambda \quad (d = \text{Netzebenenabstand})$$

einer geringen Aufweitung des Kristalls entspricht. Die Photometerkurven der Aufnahmen 5 a und 5 b werden in Abb. 6 gezeigt.

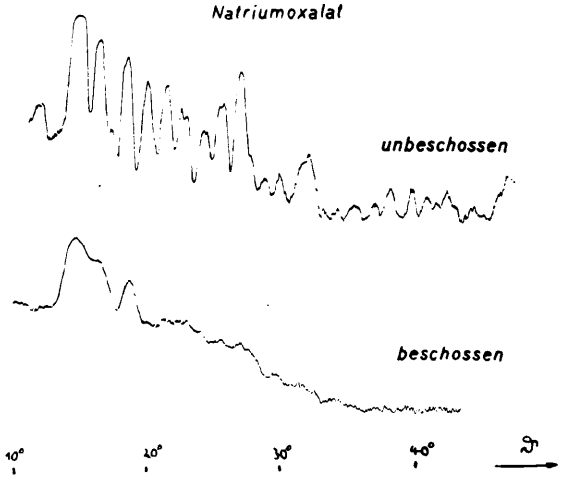


Abb. 6. Natriumoxalat. Photometerkurven der Röntgenaufnahmen von Abb. 5 a und 5 b.

Die Störamplitude, die hier infolge der Verbreiterungen nur sehr ungenau ermittelt werden kann, schwankt von Präparat zu Präparat zwischen den Werten 0,5 und 0,8 Å. Die Netzebenenabstände betragen nur das 3- bis 5-fache hiervon, der Kristall ist daher ungeordnet und die Interferenzringe sind ähnlich wie bei Flüssigkeiten nur der gegenseitigen sterischen Behinderung der Moleküle und Molekülteile zuzuschreiben. Jancke und Herzog[12] verglichen die Interferenzen von organischen Substanzen im kristallinen und flüssigen Zustand. Sie bemerkten, daß im Bereich der Flüs-

[12] R. O. Herzog u. W. Jancke, Z. Physik **45**, 194 [1927].

* Abb. 5 u. 8, s. Tafel S. 176 b.

sigkeitsringe stets auch starke Interferenzen der festen Phase vorkommen. Genau dasselbe wurde nun auch für den quasiflüssigen Zustand der hier untersuchten Substanz festgestellt.

Trotz der starken inneren Störungen konnten unter dem Mikroskop wieder außer einer leichten Gelbfärbung keine Veränderungen der Kristalle gefunden werden.

Hält man das beschossene Pulver etwa 1 Stde. auf 100° C und stellt erneut Röntgenaufnahmen her, so sind die Linien wieder wesentlich deutlicher. Nach einer Erwärmung bis auf 200° C ergeben sich Röntgendiagramme, die einen Vergleich mit den Debye-Scherrer-Aufnahmen von normalem, wasserfreiem Natriumcarbonat interessant werden lassen.

Fast alle Linien von Natriumcarbonat (Abb. 5d) fallen praktisch mit passenden Linien des linienreichen unbeschossenen Natriumoxalats (Abb. 5a) zusammen, doch bestehen starke Unterschiede in der Intensität. Beim beschossenen und erhitzten Pulver (Abb. 5c) heben sich nun aber ganz deutlich die Linien hervor, die sowohl Linien von Natriumcarbonat, wie auch Linien von Natriumoxalat sind. Schwache Linien von Natriumoxalat werden entweder verhältnismäßig stark, wenn sie zugleich stärkere Linien von Natriumcarbonat sind, oder bleiben im anderen Falle im Streuuntergrund verschwunden. Zu erwähnen ist besonders die Aufspaltung des ersten Ringes in zwei kräftige Linien, von denen die erste einer starken Natriumcarbonatlinie zugeordnet werden kann. Der Vergleich kann auch an Hand der Photometerkurven Abb. 7 durchgeführt werden; deutliche Übereinstimmung von Linien des beschossenen Natriumoxalats mit Linien von unbeschossenem Natriumcarbonat sind durch Pfeile gekennzeichnet. Röntgenaufnahmen von normalem, unbeschossenem Natriumoxalat, das ebenfalls auf 200° C erhitzt worden war, zeigten keinerlei Veränderungen.

Der Beschuß von Natriumcarbonat wurde unter Gruppe I erwähnt; er führte zu keinen in den Röntgendiagrammen erkennbaren Gitterstörungen.

Anthracen. Anthracen wird für Szintillationszähler infolge seiner Durchsichtigkeit und verhältnismäßig hohen Lichtausbeute viel verwendet. Verursachen die α-Teilchen Veränderungen des Gitters oder sogar der Moleküle? Die Antwort auf diese Fragestellung geben die Abb. 8a und 8b. Alle scharfen Interferenzen sind verschwunden und nur ein schlecht erkennbarer diffuser Ring zeigt sich neben einer gegen $\vartheta = 0$ zunehmenden Streustrahlung. Äußerlich ist das Präparat völlig schwarz geworden; eine Erwärmung bis 200° C ließ die Interferenzen nicht wieder auftreten. Die Photometerkurven werden in Abb. 9 wiedergegeben.

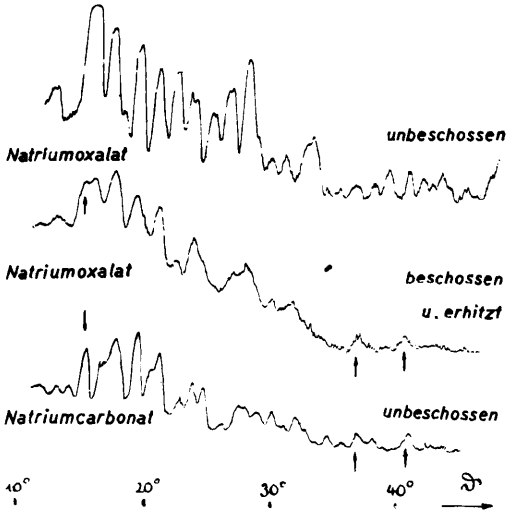


Abb. 7. Natriumoxalat-Natriumcarbonat. Photometerkurven der Röntgenaufnahmen von Abb. 5a, 5c und 5d. Beim beschossenen und erhitzten Natriumoxalat treten Linien hervor, die mit den Linien von normalem Natriumcarbonat übereinstimmen.

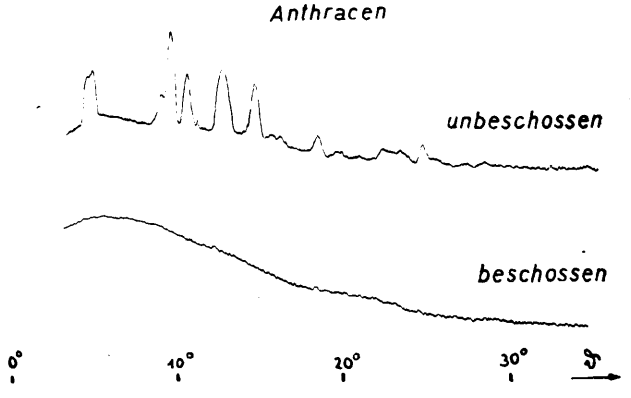


Abb. 9. Anthracen. Photometerkurven der Röntgenaufnahmen von Abb. 8a und 8b.

Urotropin (Hexamethylentetramin), d-Weinsäure, Harnstoff. Alle drei Stoffe zerfielen durch den Beschuß mit α-Teilchen. Harnstoff wurde flüssig, von Weinsäure blieb nur ein klebriger Rest und gelber Schaum zurück. Urotropin war zu Eich-

zwecken mit NaF gemischt. Es entstand daraus eine klebrige, graue Substanz. Röntgenaufnahmen dieses Gemisches ließen nur noch die NaF-Linien erkennen und zwar waren nun die Linien nahe $\vartheta = 90^0$ verwaschen, obwohl reines Natriumfluorid durch den α-Beschuß keine Veränderungen erfuhr (Gruppe I). Die Aufnahmen der übrigen makroskopisch stark veränderten Substanzen ergaben verwaschene Ringe und auch angedeutet fleckige Linien, die auf eine teilweise Rekristallisation schließen lassen.

III. Gruppe: Bei allen bisher besprochenen Stoffen führte der α-Beschuß einen relativ kompliziert aufgebauten Kristall in einen Zustand geringerer Ordnung über. Es lag nun die Frage nahe, ob nicht auch das Entgegengesetzte geschehen kann, der Übergang aus der amorphen in die geordnete, kristalline Phase. Dies ist am ehesten bei sehr einfachen Stoffen, die nur ein einziges Element enthalten, zu erwarten.

Selen. Von Selen sind folgende, nach zunehmender Stabilität aufgeführte Modifikationen bekannt: Das glasige Selen, die beiden monoklinen α- und β-Modifikationen und das metallische, hexagonale Selen.

Glasiges Selen wurde durch Abschrecken von geschmolzenem Selen in Wasser erhalten. Die Atomverteilung ist ähnlich wie im flüssigen Zustand[13]; die Röntgenaufnahmen ergaben daher keine scharfen Linien (Abb. 10a*). Wurde jedoch glasiges Selen dem Beschuß von α-Teilchen ausgesetzt, so fanden sich auf den Röntgenaufnahmen Linien vom hexagonalen, metallischen Selen, es war also ein direkter Übergang in die stabilste Modifikation eingetreten. Die auftretenden Linien waren bei einigen Präparaten nur angedeutet, einige Male jedoch sehr ausgeprägt wie bei normalem metallischem Selen. Abb. 10b zeigt eine Aufnahme von beschossenem Selen, bei der sich nur die (101)-Linie, die stärkste Linie des hexagonalen Selens, erkennen läßt, Abb. 10c eine solche, bei der fast alle Linien des hexagonalen Selens auftreten. Zum Vergleich ist diesen Aufnahmen in Abb. 10d ein Strukturbild von hexagonalem Selen, das auf normalem Wege hergestellt wurde, gegenübergestellt.

Überraschenderweise blieb nun aber der unbeschossene Teil des Pulvers bei manchen Versuchen nicht unverändert. Er wandelte sich während etwa 20 Tagen spontan um, und zwar in die monoklinen Formen, von denen eine in Abb. 10e gezeigt ist. (Es handelt sich bei dieser Substanz wahrscheinlich um ein Gemisch der beiden monoklinen Modifikationen. Die Indizierung ist infolge des Linienreichtums nicht vollständig möglich gewesen.) Die spontane Umwandlung ist offenbar sehr von den Herstellungsbedingungen des glasigen Selens und von der Raumtemperatur, bei der es aufbewahrt wird, abhängig, denn sie trat nicht immer ein. Gepulvertes, glasiges Selen besitzt eine erhöhte Umwandlungsbereitschaft; bisher ist jedoch nur bei erhöhter Temperatur eine Umwandlung beobachtet worden, und zwar in die hexagonale Form[14]. Aus unseren Versuchen hat sich nun ergeben, daß glasiges Selen sich auch bei Zimmertemperatur umwandeln kann, und daß diese Umwandlung bei der monoklinen Phase stehen bleibt.

Bei einem Vergleich der Einwirkung von α-Teilchen auf glasiges Selen mit unbeschossen gebliebenen Teilen desselben Pulvers konnte festgestellt werden, daß die Umwandlung in hexagonales Selen immer dann am deutlichsten erfolgte, wenn während der Versuchszeit das unbeschossen gebliebene Pulver in monoklines Selen überging.

Wurde monoklines Selen der α-Bestrahlung ausgesetzt, so hoben sich bei den Röntgenaufnahmen deutlich die Linien des hexagonalen Selens hervor, während die übrigen Linien verschwommener wurden oder sogar verschwanden. Es ging also wieder die weniger stabile in die stabilste Modifikation über.

Der Beschuß von metallischem Selen führte zu keinen Veränderungen (Gruppe I).

5. Bestrahlung mit Röntgenlicht

Zur Klärung der Frage, ob die beobachteten Veränderungen nur vom Betrage der vom Kristallpulver absorbierten Energie oder aber von der speziellen Art der Energieübertragung abhängig sind, wurden Röntgenbestrahlungen durchgeführt. Die unmittelbare Wirkung von Röntgenstrahlen besteht in einzelnen, räumlich getrennten Ionisierungen, die von α-Teilchen zum größten Teil in dichten Folgen von Ionisierungsprozessen.

[13] R. Glocker u. H. Hendus, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 327 [1942].

* Abb. 10, s. Tafel S. 176c.

[14] S. R. Das u. K. Das Gupta, Nature [London] **143**, 165 [1939].

Die Pulver wurden in einer Schicht von 0,5 mm Dicke auf einem Bleiplättchen so dicht wie möglich an das Austrittsfenster der Röntgenröhre gebracht, etwa 4 cm vom Fokus entfernt. Die Bestrahlungsdauer wurde bei 40 kV und 25 mA bis auf 70 Stdn. ausgedehnt. Die Anode bestand aus Kupfer. Eine Abschätzung ergab für die gesamte, vom Kristallpulver absorbierte Strahlungsenergie rd. 10^{11} erg/cm³. Von der gleichen Größenordnung ist die Bestrahlungsdosis, die das Kristallpulver im Emanationsröhrchen (Volumen $\approx 0{,}1$ cm³) von den rd. $5 \cdot 10^{15}$ α-Teilchen der mittleren Energie 6 MeV erhält (s. d. nachfolgende Diskussion).

Folgende Kristalle wurden bestrahlt:

von Gruppe I KCl

von Gruppe II As_2O_3, $Na_2C_2O_4$, *d*-Weinsäure.

Die anschließend hergestellten Röntgenaufnahmen ließen in keinem Falle Veränderungen erkennen. Obwohl den Abschätzungen der vom Pulver absorbierten Energien eine gewisse Unsicherheit anhaftet, kann gesagt werden, daß Röntgenstrahlen bei Natriumoxalat, Arsentrioxyd und Weinsäure keine Veränderungen ähnlich starker Art, wie es α-Strahlen tun, hervorrufen. Kaliumchlorid wurde wieder stark verfärbt.

6. Diskussion

Eine quantitative und vollständige Deutung der beobachteten Erscheinungen ist nach diesen orientierenden Versuchen natürlich nicht möglich. Es zeichnen sich jedoch deutlich eine Reihe von Faktoren ab, die für die Ergebnisse maßgebend sind.

Zunächst aber ist die Frage zu behandeln, von welcher Art und wie zahlreich die Störungen sein müssen, um mit unserer Methode überhaupt beobachtet werden zu können. Röntgenaufnahmen ergeben nur Mittelwerte über die Lagen aller Atome; es werden daher nur Störungen beobachtet, bei denen ein erheblicher Bruchteil aller Gitterbausteine seine normale Lage verläßt. So dürfen also die Veränderungen nicht nur auf bereits vorhandene Störstellen beschränkt sein, sondern müssen überall im Kristall auftreten können, um beobachtbar zu sein. Z. B. werden sich Verlagerungen von Elektronen an Fehlstellen, d. s. Vorgänge, die bei den Verfärbungserscheinungen eine wichtige Rolle spielen, in den Röntgenaufnahmen nicht bemerkbar machen; die Zahl der natürlichen Fehlstellen ist dafür viel zu gering.

Wie können nun solche Atomverlagerungen in der notwendigen Anzahl entstehen? Entstehen sie durch direkte Wechselwirkung der α-Teilchen mit den Atomkernen oder aber auf dem Umweg über die Anregung der Elektronen? Ersteres dürfte hier eine untergeordnete Rolle spielen. Dies geht aus den folgenden Abschätzungen hervor. 90 mC Radon haben nach völligem Abklingen etwa

$$3 \cdot 90 \cdot \frac{1}{\lambda_{Em}} \cdot 3{,}7 \cdot 10^7 \simeq 5 \cdot 10^{15}$$

α-Teilchen ausgesandt. λ_{Em} ist die Zerfallskonstante der Emanation und beträgt $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ sec^{-1}. Der Faktor 3 rührt davon her, daß sowohl Rn als auch RaA und RaC′ je ein α-Teilchen aussenden. Das Volumen des Bestrahlungsröhrchens betrug rd. 0,1 cm³. Darin finden etwa $0{,}1 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot \varrho/M \sim 2 \cdot 10^{21}$ Moleküle Platz. (M = Molekulargewicht; ϱ = Dichte; $\varrho/M \approx 0{,}03$). Ein α-Teilchen durchquert im allgemeinen rd. 10^5 Elementarzellen; rechnet man mit 4 Molekülen pro Elementarzelle, so ergibt sich gerade, daß jede Elementarzelle einmal getroffen wird.

Die bei einem Stoß eines schnellen Teilchens auf ein Streuzentrum der Masse m und Ladung $Z \cdot \varepsilon$ übertragene Energie beträgt klassisch[15]

$$E = \frac{2}{m} \frac{(Z\varepsilon \cdot e)^2}{(v_0 \cdot p)^2} \qquad (3)$$

[v_0: Geschwindigkeit des α-Teilchens, p: Stoßparameter, $e = 2\varepsilon$: Ladung des α-Teilchens]. Infolge ihrer großen Massen werden an die Atomkerne nach dieser Gleichung nur bei Stoßparametern $p \lesssim 6 \cdot 10^{-10}$ cm Energiebeträge größer als 1 eV übertragen. Dies entspricht einem Wirkungsquerschnitt von rd. 10^{-18} cm². Eine Elementarzelle hat einen geometrischen Querschnitt von etwa 10^{-14} cm². Sie wird im Durchschnitt von einem α-Teilchen durchquert, und folglich werden — bei rd. 10 Atomen pro Zelle — nur 0,1% aller Moleküle so energiereiche „Kernstöße" erhalten, daß sie merklich verschoben werden können. So kleine Störungen bleiben aber nach Gl. (2) unter der Beobachtungsgrenze. Die gefundenen Strukturveränderungen müssen daher im wesentlichen wohl den von den α-Teilchen verursachten Ionisationsprozessen zugeschrieben werden. In der Tat erzeugen $5 \cdot 10^{15}$ α-Teilchen rd. 10^{21} Ionenpaare, d. h. es wird fast *jedes* Molekül ionisiert, so daß reichlich Gelegenheit zu stärkeren Gitterstörungen gegeben ist.

Aus den Versuchen mit Röntgenstrahlen hat sich noch ein weiterer Punkt ergeben: Es kommt

[15] W. Bothe, Hdb. Physik. XXII/2, 48.

nicht allein auf die mittlere räumliche Dichte der absorbierten Energie, sondern auch sehr auf ihre raum-zeitliche Verteilung an. Eine dichte Folge von praktisch gleichzeitigen Ionisationsprozessen, wie bei den α-Teilchen, scheint für die Ausbildung der beobachteten Erscheinungen notwendig zu sein. Dies läßt sich anschaulich etwa folgendermaßen verstehen: Liegen die einzelnen Ionisationen weit getrennt, wie im Fall der Röntgenstrahlen, so ist jede gestörte Elementarzelle allseitig umgeben von ungestörten. Die restaurierenden Gitterkräfte wirken von allen Seiten und können daher leicht die frühere Ordnung wieder herstellen. Dies ist nicht mehr der Fall, wenn, wie bei den α-Strahlen, eine lückenlose Folge von benachbarten Elementarzellen gleichzeitig, d. h. innerhalb $\approx 10^{-17}$ sec gestört wird. Ein solcher „Störungskanal" ist offenbar viel schwerer wieder zu beseitigen. Ob er aber zu einer dauernden Störung führt, wird ganz von den individuellen Eigenschaften der Kristalle abhängen, die jetzt also herangezogen werden müssen.

Das Auffallendste an den Stoffen, die keine Veränderungen erfahren haben (Gruppe I), ist die Tatsache, daß sie in stabilen Atom- oder Ionengittern kristallisieren und daher gegenüber den übrigen Stoffen relativ hohe Gitterenergien besitzen. Die Stoffe der zweiten Gruppe dagegen liegen zum größten Teil als Molekülkristalle vor. Bei ihnen werden die Moleküle nur durch die schwachen van der Waalsschen Kräfte zusammengehalten. Die beiden Ausnahmen, Kaliumpermanganat und Natriumoxalat, besitzen zwar Ionengitter, zersetzen sich aber bei stärkerer Erwärmung; die Moleküle sind nicht für sich allein beständig. Nimmt man an, daß die im Störungskanal auftretenden Kräfte im wesentlichen die elektrostatischen Abstoßungskräfte der ionisierten Atome bzw. Moleküle sind, so findet man, daß diese bei Atom- und Ionengittern in der gleichen Größenordnung wie die normalen Bindungskräfte liegen. Bei Molekülgittern hingegen übersteigen die Störkräfte die Bindungskräfte um ein Vielfaches.

Hinzu kommt noch folgendes: Es ist aus den Versuchen mit aktiviertem ZnS usw. bekannt, daß sich die Erregung durch α-Teilchen über viele Atomabstände hinweg überträgt [16]. Weiterhin sind Graphit und Selen Halbleiter, und ZnS, HgS und auch Ionenkristalle wie NaCl werden unter dem α-Beschuß leitend [17, 18]. Man kann daher vermuten, daß die Ursache für den negativen Versuchsausfall bei den Stoffen der ersten Gruppe zumindest teilweise in dem schnellen Austausch der Elektronen zu suchen ist. Wandern die Elektronen und Defektelektronen schnell durch den Kristall, so wird die vom α-Teilchen übertragene Energie über einen größeren Kristallbereich verteilt. Die Störkräfte können sich nicht auf die Gitterbausteine auswirken, da zusätzliche oder fehlende Ladungen im Idealgitter nicht lokalisiert bleiben. Erfolgt nämlich der Austausch von Elektronen und Defektelektronen von Atom zu Atom in Zeiten, die klein gegenüber den Schwingungszeiten der Atome sind, so finden diese nicht genügend Zeit, den veränderten Kräften nachzugeben und neue Lagen einzunehmen. Die Verweilzeiten der Elektronen können leicht berechnet werden, sobald die Breite der Energiebänder bekannt ist. Die Verweilzeiten stehen nämlich in direktem Zusammenhang mit dem „Austauschintegral", das ein Maß für die Größe der Überlappung der Wellenfunktionen ist und die Breite der Energiebänder bestimmt [19]. Die Zeit, innerhalb derer im Mittel ein Übergang eines Elektrons zu einem Nachbaratom erfolgt, beträgt [20]

$$t \approx \frac{\hbar \pi}{B}$$

[B = Bandbreite = Energieaufspaltung, $\hbar$ = Planckssches Wirkungsquantum/2π]. Bei einer Bandbreite von 10 eV, wie sie größenordnungsmäßig für die Valenzbänder von Graphit, Zinksulfid, Quecksilbersulfid und metallischem Selen zutrifft, wird $t \approx 2 \cdot 10^{-16}$ sec. Demgegenüber erfolgen die Schwingungen der Atome in der viel längeren Zeit von etwa 10^{-13} sec. Defektelektronen tiefer liegender Bänder haben zwar größere Verweilzeiten, doch Elektronen aus tieferen Schalen werden weniger häufig angeregt und die Wirkung eines fehlenden Elektrons wird durch die fast frei beweglichen Ladungsträger im Valenzband abgeschirmt. Ist diese Deutung der Versuchsergebnisse richtig, so können Ionisierungsprozesse in allen

[16] N. Riehl, Ann. Physik. **29**, 640 [1937].
[17] A. J. Ahearn, Physic. Rev. **75**, 1966 [1949].
[18] H. Witt, Z. Physik. **128**, 442 [1950].
[19] A. Sommerfeld u. H. Bethe, Hdb. Physik. XXIV/2, 398.
[20] S. Flügge, Rechenmethoden der Quantentheorie, Springer, Berlin 1947, S. 164.

Kristallen mit großer Breite des Valenzbandes (Metalle, Halbleiter usw.) keine Störungen hervorrufen. Hiermit im Einklang steht, daß ein α-Teilchen in einem elektronenleitenden Germaniumkristall nur rd. 80 Elektronen aus dem Valenzband entfernt, also nur wenige Haftstellen erzeugt[21]. Sie entstehen offenbar nur durch die selteneren energiereichen „Kernstöße". Eingehende Versuche an Halbleitern wurden von Lark-Horovitz[22] durchgeführt.

Für die Alkalihalogenide und die übrigen Ionenkristalle dieser Gruppe gilt das eben Gesagte wahrscheinlich immer noch, jedoch nicht mehr im gleichen Maße. Die Bandbreiten dieser Stoffe sind wesentlich geringer und liegen nur noch in der Größenordnung 1 eV[23]. Für diese Stoffe spielen aber die große Bindungsenergie (s. o.) und andere Faktoren (s. w. u.) eine ebenso wichtige Rolle.

Grundsätzlich davon verschieden sind die Verhältnisse bei den Molekülkristallen, also bei den Stoffen, bei denen sich die stärksten Veränderungen gezeigt haben. Die Moleküle weisen abgeschlossene Schalen auf und die Elektronendichte zwischen den Molekülen sinkt praktisch auf Null. Die Elektronen gehören also mehr den einzelnen Molekülen als dem ganzen Gitter an. Dementsprechend zeigt Arsentrioxyd keine Stromimpulse unter dem Beschuß von α-Teilchen[24]. Von den übrigen Stoffen ist dies zwar nicht bekannt, doch konnte bei vielen anderen organischen Kristallen, die ja fast alle in Molekülgittern kristallisieren, ebenfalls keine Leitfähigkeit unter dem α-Beschuß festgestellt werden[24].

Für die Auswirkung von Störkräften ist jedoch noch ein Punkt maßgebend, der für den negativen Ausfall der Versuche bei den Ionenkristallen der ersten Gruppe vielleicht eine ebenso große Rolle spielt wie die Stärke der Bindungskräfte und die Elektronenbeweglichkeit. Störungen können sich um so leichter ausbilden, je mehr Platz im Gitter für Verlagerungen vorhanden ist. Die Verlagerungen brauchen dann nicht gegen den Widerstand vieler Nachbaratome zu erfolgen. Diese Kristalleigenschaft kann durch den Grad der Raumerfüllung beschrieben werden. Man erhält ihn, wenn man die gebräuchlichen Atom- bzw. Ionenradien benutzt und den Prozentsatz des von Kugeln mit diesen Radien erfüllten Raumes berechnet. Die Raumerfüllungszahlen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Kristall	Raumerfüllung %
Graphit	17
hexagonales Selen	63
Zinksulfid	35
Quecksilbersulfid	39
Calciumfluorid	62
Kaliumchlorid	56
Natriumfluorid	55
Natriumcarbonat	53
Kaliumpermanganat	50
Arsentrioxyd	21
Natriumoxalat	17
Anthracen	9
Urotropin	10
Weinsäure	11
Harnstoff	7
glasiges Selen	22
monoklines Selen	23

Tab. 1. Raumerfüllungszahlen.

Die Kristalle der ersten Gruppe und davon insbesondere die Ionenkristalle besitzen, vom Graphit abgesehen, den größten Grad der Raumerfüllung. Zwischengitterplätze sind daher energetisch ungünstig und werden nur eingenommen, wenn noch höhere Energiebeträge übertragen werden, als hier verfügbar sind. Hinzu kommt, daß solche Zustände, bei denen ein Atom im Zwischengitterplatz nahe an einer Lücke liegt, nur eine kurze Lebensdauer (τ) haben. Setzt man für sie die plausible Gleichung[25] an

$$1/\tau \approx \nu \cdot e^{-E_s/kT} \qquad (5)$$

[ν = Frequenz der Atome in den Zwischengitterplätzen ($\approx 10^{13}$ sec^{-1}], so muß E_s, die Potentialschwelle, deren Überwindung zur Rückkehr in den Normalzustand notwendig ist, schon mehr als 1 eV betragen, damit τ die Dauer der Versuche ($\approx$ 20 Tage) erreicht. Daher erfahren die Kristalle mit großer Raumerfüllung im allgemeinen keine starken Dauerstörungen. $KMnO_4$ hat zwar auch große Raumerfüllung, aber das Molekül ist wenig stabil (s. o.).

[21] W. H. Brattain u. L. Pearson, Physic. Rev. **78**, 646 [1950].
[22] K. Lark-Horovitz, Electr. Engng. Dec. **1949**, 1047.
[23] N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals. Oxford University Press 1948, S. 79.
[24] A. J. Ahearn, Physic. Rev. **75**, 1966 [1949].
[25] N. F. Mott u. R. W. Gurney[23], S. 33.

Alle Stoffe mit geringen Raumerfüllungszahlen wurden — mit Ausnahme von Graphit — durch die α-Bestrahlung dauernd verändert. Die Zwischengitterplätze liegen hier energetisch günstig, die räumliche Trennung und Möglichkeiten zum Wegdiffundieren erschweren eine Rückkehr gestörter Atome in den Normalzustand. Daß Graphit nicht unter diese Regel fällt, erklärt sich zwanglos aus seiner Leitfähigkeit (s. o.).

Nachdem nun einige Eigenschaften, auf die es bei unseren Versuchen ankommt, besprochen wurden, kann man sich ein ungefähres und qualitatives Bild von dem Störungsvorgang machen. In den Störungskanälen bleiben nach Durchtritt des α-Teilchens dicht aufeinanderfolgende Ladungsverschiebungen zurück. Die hiermit verbundenen Kräfte führen bei stabilen Molekülen zu dauernden Verlagerungen der Moleküle als Ganzem, wenn 1. die Gitterkräfte nicht zu stark sind, 2. die Austauschmöglichkeit der Elektronen nicht zu groß ist, und 3. die Raumerfüllung nicht zu groß ist. Der Kristall wird dann entlang der Bahn des α-Teilchens aufgeweitet und damit die Kohärenzeigenschaft benachbarter Gitterteile gestört, wie sich an As_2O_3 gezeigt hat. Daß in der Tat die Moleküle As_4O_6, wie sie im Gitter vorliegen, relativ stabil sind, geht daraus hervor, daß sie noch im gasförmigen Zustand existieren; sie beginnen erst bei 800° C in 2 Moleküle As_2O_3 zu dissoziieren. Daß die einzelnen Moleküle im wesentlichen nicht zerstört wurden, ergibt sich auch unmittelbar aus der Tatsache, daß die Störungen durch eine Temperaturerhöhung wieder rückgängig gemacht werden konnten. Sie können also als eine Art eingefrorener Wärmeschwingungen betrachtet werden.

Sind dagegen die Moleküle wenig stabil, so können dauernde Umlagerungen der Atome innerhalb der Moleküle bis zur chemischen Zersetzung stattfinden, wobei die obigen drei Bedingungen nicht notwendig alle erfüllt zu sein brauchen, wie das Beispiel des $KMnO_4$ mit seiner großen Raumerfüllung zeigt. Diese Art von Störungen liegt offenbar mehr oder weniger bei allen Stoffen der zweiten Gruppe außer As_2O_3 vor. Kaliumpermanganat ist als freies Molekül nicht beständig; wird das Gitter aufgerissen, so spalten sich sicherlich einige Sauerstoffatome ab und bleiben teilweise als Störung im Gitter. Die Moleküle $Na_2C_2O_4$ sind ebenfalls nicht stabil. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen haben erkennen lassen, daß sich die Molekülteile nach dem Durchgang der α-Teilchen in starker Unordnung befinden müssen. Es ist verständlich, daß in solchen Fällen eine Erwärmung nicht mehr vollständig den Ausgangszustand wiederherzustellen vermag. Einmal verlagerte Molekülteile können leicht neue Bindungen eingehen, die eine Rückkehr verhindern. Im Falle des Natriumoxalats bildet sich bei der Erwärmung auf 200° C offenbar aus den ungeordneten Molekülresten neben dem ursprünglichen $C_2O_4^{--}$ auch CO und CO_3^{--}. So erklärt sich, daß Natriumcarbonatlinien deutlich im Strukturbild erkannt werden konnten.

Das Anthracenmolekül ist allerdings auch im Gaszustand beständig; man hätte deshalb erwarten können, daß hauptsächlich die Bindungen zwischen den Molekülen gesprengt werden, die Moleküle selbst aber erhalten bleiben. Beachtet man jedoch, daß Anthracen in dünnen Platten kristallisiert, die Molekülebenen aber nahezu senkrecht dazu stehen, so erkennt man, daß die Bindungen in den Plattenebenen von Molekül zu Molekül relativ stark sein werden. In den Plattenebenen muß auch eine erhöhte Reaktionsbereitschaft vorliegen, da festes Anthracen bei Bestrahlung mit UV-Licht zu Dianthracen polymerisiert. Die α-Teilchen werden daher wahrscheinlich in den Plattenebenen chemische Reaktionen einleiten und zwischen den Plattenebenen die schwachen Bindungen zersprengen.

Die übrigen organischen Substanzen zersetzen sich sehr leicht bei Erwärmung. Der vollständige Zerfall unter der α-Bestrahlung ist daher gut verständlich. Von festem Harnstoff ist bekannt, daß er bereits bei Belichtung mit UV-Licht ein Gasgemisch, bestehend aus 7% CO_2, 65% H_2 und 28% Methan entwickelt[26]. Bei diesem Stoff genügen anscheinend schon einzelne Ionisierungen für einen chemischen Zerfall.

Aber die α-Teilchen verursachen auch Übergänge in Zustände höherer Ordnung (Gruppe III). Während sich einerseits bei Arsentrioxyd eingefrorene „Temperatur"-Störungen ergaben, bewirkten andererseits die α-Teilchen bei glasigem Selen die Aufhebung einer „Unterkühlung" und Übergang in die stabilste (hexagonale) Modifikation. Der Übergang erfolgte bezeichnenderweise am deutlichsten bei Pulvern, die während der Versuchszeit sich langsam selbständig in die

[26] M. Berthelot u. H. Gaudechon, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **151**, 478 [1910].

nicht so stabilen monoklinen Formen umwandelten. Obwohl das metallische hexagonale Selen energetisch viel begünstigter ist als das glasige Selen, müssen die Verschiebungen durch α-Beschuß doch gegen den Widerstand von Nachbarmolekülen, die sich noch in ungeordneter Lage befinden, erfolgen. Bei Anordnungen, die schon in spontaner Umwandlung begriffen sind, sind die Voraussetzungen für Verrückungen sicher am besten erfüllt. Bei manchen Pulvern trat nur die (101)-Linie des hexagonalen Selens auf. Sie muß geringfügigeren Ordnungsvorgängen zwischen einzelnen benachbarten Atomen zugeschrieben werden, die zufällig nahe der im kristallinen Zustand dichtest besetzten Netzebene liegen und diese aufbauen, ohne die Selenspiralen völlig zu ordnen. Die genannte Linie entsteht auch beim Entglasen durch thermische Behandlung als erste[27].

Nach Pougnet[28] erhöht eine UV-Bestrahlung die Umwandlungsgeschwindigkeit von glasigem Selen. Anscheinend ist für den Übergang in die stabilste Form nicht so sehr die hohe Ionisierungsdichte der α-Teilchen erforderlich wie bei den umgekehrten Vorgängen, was wiederum plausibel ist.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung durch wertvolle Ratschläge.

Für die Untersuchung wurden Apparate mitbenutzt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Bothe zur Verfügung gestellt hatte.

[27] J. A. Prins u. W. Dekeyser, Physica **6**, 902 [1937].

[28] J. Pougnet, J. Pharmac. Chim. **7**, 541 [1910].

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

IX. Die Atomwärme des Kobalts zwischen 15° und 270° K[1]

Von Klaus Clusius und Liselotte Schachinger

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **7a**, 185–191 [1952]; eingegangen am 1. Oktober 1951)

Die Atomwärme des Kobalts wird zwischen 15° und 270° K gemessen. Die Standardentropie bei 25° beträgt danach 7,18 cal/g-Atom°. Am Verlauf der Debyeschen charakteristischen Temperaturen wird gezeigt, daß der für die Elektronenwärme bei tiefsten Temperaturen verantwortliche lineare Term sich in unverminderter Stärke bis Zimmertemperatur nachweisen läßt. Die anderen ferromagnetischen Metalle Nickel und Eisen verhalten sich bis in die Einzelheiten analog.

Im Hinblick auf den großen Anteil der Elektronen an der spezifischen Wärme der ferromagnetischen Metalle wurde die Atomwärme des Kobalts zwischen 15° und 270° K gemessen.

Experimentelles

Das Metall wurde als gegossener Block von der Duisburger Kupferhütte dankenswerterweise kostenlos geliefert und zu einem zylindrischen Stab der Dimensionen 36 × 17,1 mm abgedreht. Der Gußblock enthielt dicht unter seiner Oberfläche zahlreiche, millimetergroße Lunker, die aber nach innen zu rasch seltener wurden. Infolgedessen wies der aus dem Kern des Blocks gearbeitete Stab sehr nahe die richtige Dichte auf. Er wurde, wie wir es in der Arbeit über die Atomwärme des Palladiums beschrieben haben[2], mit einer Konstantanwicklung (ca. 300 Ω) zur elektrischen Beheizung und einem 0,05 mm dicken Bleidraht (198,1 Ω bei 0° C) zur Temperaturmessung bewickelt. Das Bleithermometer wurde bei 0° C (= 273,16° K), ferner mit einem Sauerstoff- und Wasserstoff-Tensionsthermometer sorgfältig an die internationale Temperaturskala angeschlossen. Die Abweichungen vom Sollwert lagen nur zwischen — 0,13° und + 0,20° und wurden mit der Nernstschen α-Regel berücksichtigt.

Die Analyse der Lieferfirma vom 16. 2. 44 führte folgende Verunreinigungen auf: 2,50% Fe, 0,01% Mn, 0,08% S, 0,26% Cu, 0,20% Ni. Die Wärmekapazität dieser Beimengungen wurde ebenso wie die des Pb-Drahts und des zur Einbettung der Meßdrähte benutzten Lacks vom gemessenen Wärme-

[1] Vorgetragen auf der Internationalen Physiktagung in Zürich 1948.

[2] K. Clusius u. L. Schachinger, Z. Naturforschg. **2a**, 90 [1947].

nicht so stabilen monoklinen Formen umwandelten. Obwohl das metallische hexagonale Selen energetisch viel begünstigter ist als das glasige Selen, müssen die Verschiebungen durch α-Beschuß doch gegen den Widerstand von Nachbarmolekülen, die sich noch in ungeordneter Lage befinden, erfolgen. Bei Anordnungen, die schon in spontaner Umwandlung begriffen sind, sind die Voraussetzungen für Verrückungen sicher am besten erfüllt. Bei manchen Pulvern trat nur die (101)-Linie des hexagonalen Selens auf. Sie muß geringfügigeren Ordnungsvorgängen zwischen einzelnen benachbarten Atomen zugeschrieben werden, die zufällig nahe der im kristallinen Zustand dichtest besetzten Netzebene liegen und diese aufbauen, ohne die Selenspiralen völlig zu ordnen. Die genannte Linie entsteht auch beim Entglasen durch thermische Behandlung als erste[27].

Nach Pougnet[28] erhöht eine UV-Bestrahlung die Umwandlungsgeschwindigkeit von glasigem Selen. Anscheinend ist für den Übergang in die stabilste Form nicht so sehr die hohe Ionisierungsdichte der α-Teilchen erforderlich wie bei den umgekehrten Vorgängen, was wiederum plausibel ist.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung durch wertvolle Ratschläge.

Für die Untersuchung wurden Apparate mitbenutzt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Bothe zur Verfügung gestellt hatte.

[27] J. A. Prins u. W. Dekeyser, Physica **6**, 902 [1937].

[28] J. Pougnet, J. Pharmac. Chim. **7**, 541 [1910].

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

IX. Die Atomwärme des Kobalts zwischen 15° und 270° K[1]

Von Klaus Clusius und Liselotte Schachinger

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **7a**, 185–191 [1952]; eingegangen am 1. Oktober 1951)

Die Atomwärme des Kobalts wird zwischen 15° und 270° K gemessen. Die Standardentropie bei 25° beträgt danach 7,18 cal/g-Atom°. Am Verlauf der Debyeschen charakteristischen Temperaturen wird gezeigt, daß der für die Elektronenwärme bei tiefsten Temperaturen verantwortliche lineare Term sich in unverminderter Stärke bis Zimmertemperatur nachweisen läßt. Die anderen ferromagnetischen Metalle Nickel und Eisen verhalten sich bis in die Einzelheiten analog.

Im Hinblick auf den großen Anteil der Elektronen an der spezifischen Wärme der ferromagnetischen Metalle wurde die Atomwärme des Kobalts zwischen 15° und 270° K gemessen.

Experimentelles

Das Metall wurde als gegossener Block von der Duisburger Kupferhütte dankenswerterweise kostenlos geliefert und zu einem zylindrischen Stab der Dimensionen 36 × 17,1 mm abgedreht. Der Gußblock enthielt dicht unter seiner Oberfläche zahlreiche, millimetergroße Lunker, die aber nach innen zu rasch seltener wurden. Infolgedessen wies der aus dem Kern des Blocks gearbeitete Stab sehr nahe die richtige Dichte auf. Er wurde, wie wir es in der Arbeit über die Atomwärme des Palladiums beschrieben haben[2], mit einer Konstantanwicklung (ca. 300 Ω) zur elektrischen Beheizung und einem 0,05 mm dicken Bleidraht (198,1 Ω bei 0° C) zur Temperaturmessung bewickelt. Das Bleithermometer wurde bei 0° C (= 273,16° K), ferner mit einem Sauerstoff- und Wasserstoff-Tensionsthermometer sorgfältig an die internationale Temperaturskala angeschlossen. Die Abweichungen vom Sollwert lagen nur zwischen — 0,13° und + 0,20° und wurden mit der Nernstschen α-Regel berücksichtigt.

Die Analyse der Lieferfirma vom 16. 2. 44 führte folgende Verunreinigungen auf: 2,50% Fe, 0,01% Mn, 0,08% S, 0,26% Cu, 0,20% Ni. Die Wärmekapazität dieser Beimengungen wurde ebenso wie die des Pb-Drahts und des zur Einbettung der Meßdrähte benutzten Lacks vom gemessenen Wärme-

[1] Vorgetragen auf der Internationalen Physiktagung in Zürich 1948.

[2] K. Clusius u. L. Schachinger, Z. Naturforschg. **2a**, 90 [1947].

inhalt abgezogen. Der Schwefelgehalt wurde dabei als Pyrit, FeS_2, in Rechnung gesetzt. Mit Ausnahme des Eisengehalts sind die Korrekturen geringfügig, und Eisen ist in jeder Hinsicht ein dem Kobalt so ähnliches Metall, hat auch im gesamten Temperaturbereich eine Atomwärme ähnlicher Größe, daß dieses Vorgehen keine Unsicherheit mit sich bringt. Der Versuchskörper wog 66.950 g, so daß das Gewicht des reinen Kobalts 64.907 g betrug, entsprechend 1.101 g-Atom.

Ergebnisse und Diskussion

1. Die Ergebnisse dreier Meßreihen sind in Tab. 1 zusammengestellt; sie liegen innerhalb einer Genauigkeit von etwa 0,2% auf einem glatten Kurvenzug. Ältere Messungen zwischen 2 und 18° K stammen von Duykaerts[3], sie sind für die Diskussion unserer Ergebnisse wichtig. Außer einem bei 71,3° K mit einem Mischungskalorimeter erhaltenen Wert von 1,94 cal/g-Atom[4] liegen unterhalb von 0°C keine anderen Beobachtungen vor. Die Standardentropie bei 25° C ergab sich auf graphischem Wege zu 7,18 cal/g-Atom°.

Meßreihe	T^0	C_p
I/16	14,27	0,0330
I/17	14,85	0,0347
I/13	16,36	0,0428
I/2	16,86	0,0475
I/3	19,24	0,0586
I/9	22,36	0,0984
I/4	23,77	0,119
I/6	24,10	0,123
I/18	24,75	0,127
I/14	24,90	0,132
I/10	25,72	0,145
I/5	25,73	0,155
I/7	26,18	0,151
I/15	27,67	0,186
I/19	27,73	0,187
I/21	28,23	0,195
I/8	28,34	0,196
I/11	28,62	0,211
I/20	29,92	0,235
I/22	31,60	0,278
I/23	35,16	0,383
I/24	37,59	0,471
I/25	41,24	0,629
I/26	46,96	0,870
I/27	50,81	1,071
I/28	54,93	1,281
I/29	57,67	1,437
I/30	61,54	1,622
I/31	64,32	1,779
I/32	66,98	1,907
I/33	70,53	2,079
I/34	73,86	2,240
I/35	78,28	2,441
II/1	81,35	2,550
I/36	82,59	2,628
II/2	85,23	2,728
II/3	89,51	2,923
II/4	94,25	3,110
II/5	98,84	3,286
II/6	103,84	3,468
II/7	109,21	3,535
II/8	114,56	3,806
II/9	119,50	3,947
II/10	124,51	4,095
II/11	129,17	4,202
II/12	134,20	4,314
II/13	140,02	4,452
II/14	145,34	4,561
II/15	150,48	4,661
II/16	155,69	4,760
II/17	160,67	4,824
II/18	166,12	4,924
II/20	177,64	5,075
II/21	183,51	5,144
II/22	187,87	5,201
II/23	194,82	5,270
II/24	200,40	5,330
III/1	200,58	5,337
II/25	205,86	5,378
III/2	205,94	5,379
III/3	211,33	5,434
III/4	216,64	5,492
III/5	221,80	5,541
III/6	227,08	5,584
III/7	232,84	5,624
III/8	237,98	5,664
III/9	243,50	5,706
III/10	249,31	5,742
III/11	254,31	5,769
III/12	259,52	5,793
III/13	265,25	5,821
III/14	269,83	5,841

Tab. 1. Atomwärme C_p von Kobalt in cal/g-Atom.
Meßreihe I vom 12. 4. 44. Bad: flüssiger und fester H_2
„ II vom 19. 4. 44. „ : flüssige Luft
„ III vom 21. 4. 44. „ : festes CO_2 in Methylalkohol

Bei *Temperaturen unterhalb von 20° abs.* lassen sich unsere Werte mit denen von Duyckaerts unmittelbar vergleichen. Wie Abb. 1 zeigt, ist im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs die Übereinstimmung beider Meßreihen vorzüglich. Die ausgezogene Kurve folgt der von Duyckaerts angegebenen Beziehung

Kobalt: $^{180}_{20}C_v = C_e + C_g$

$$= 12{,}0 \cdot 10^{-4} T + 464{,}5\ (T/443)^3 \text{ cal/g-Atom}^0 \quad (1)$$

und gibt den experimentellen Befund sehr gut wieder. Der lineare Term entspricht der Elektronenwärme, der kubische dem Beitrag des Gitters zur Atomwärme. Beide Anteile sind in Abb. 1 noch gestrichelt eingezeichnet, um sie zu veranschaulichen. Bei 15° K sind sie gerade gleich groß;

[3] G. Duykaerts, Physica **6**, 817 [1939].

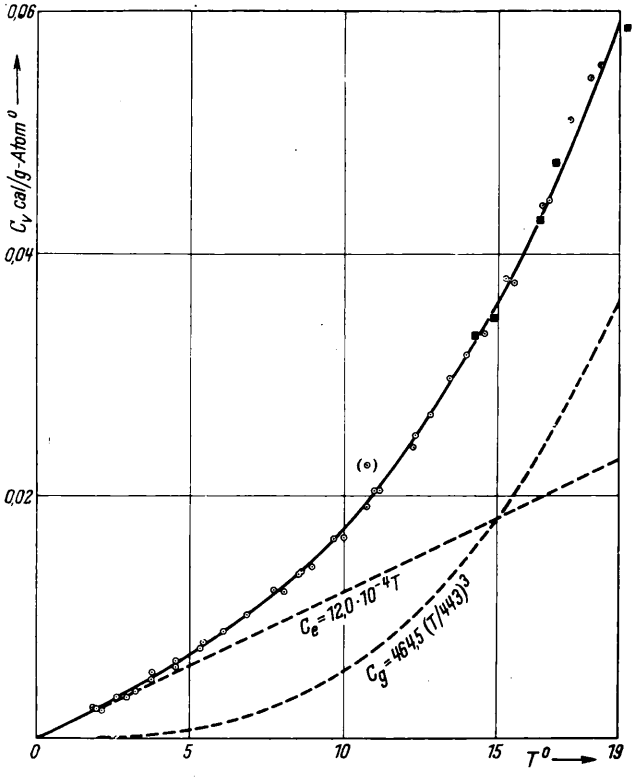


Abb. 1. Atomwärme des Kobalts zwischen 2 und 20° K. Die gestrichelte kubische Parabel entspricht der Atomwärme des Gitters, die gestrichelte Gerade der Elektronenwärme, die ausgezogene Kurve der Summe beider Kurven (Kreise nach Duyckaerts, Quadrate nach Clusius-Schachinger).

darunter überwiegt der Anteil der Elektronenwärme, darüber der des Gitters. Die Gültigkeit der einfachen Beziehung (1) erlischt jedoch oberhalb von 20° K, d. h. lange bevor die Grenze des klassischen T^3-Gesetzes erreicht ist. Dies wäre erst bei etwa 30° der Fall.

Um die Atomwärme *oberhalb von 20° K* zu diskutieren, muß die mit steigender Temperatur hervortretende Abweichung der gemessenen Atomwärme konstanten Druckes C_p von der theoretisch besser zugänglichen Atomwärme konstanten Volumens C_v berücksichtigt werden. Dies geschieht genügend genau durch die Beziehung

$$C_p - C_v = A T C_p^2 = 0{,}916 \cdot 10^{-5}\, T C_p^2. \qquad (2)$$

In Tab. 2 sind die für eine Reihe von Temperaturen graphisch interpolierten C_p-Werte, die Korrektur $C_p - C_v$, die daraus abgeleiteten C_v-Werte und schließlich die Debyeschen θ_D-Werte zusammengestellt. Letztere sind ferner für alle Meßpunkte in dem ausgezogenen Kurvenzug von Abb. 2 wiedergegeben. Falls die Debyesche Theorie für die Atomwärme des Festkörpers uneingeschränkte Gültigkeit hätte, sollte der θ_D-Wert einen konstanten, temperaturunabhängigen Wert haben. Dies ist jedoch, wie man sieht, nicht der Fall, da der θ_D-Wert ein Maximum durchläuft. Der steile Abfall bei tiefen Temperaturen kommt natürlich durch den großen, hier prozentual besonders stark hervortretenden Anteil der Elektronenwärme zustande. (Man beachte, daß *große* C_v-Werte *kleinen* θ_D-Werten entsprechen und umgekehrt!) Aber auch der Abfall bei hohen Temperaturen, bei denen die θ_D-Werte gegen kleine Variationen der Atomwärme wegen der Annäherung an den klassischen Dulong-Petitschen Wert sehr empfindlich sind, dürfte noch weitgehend auf die Elektronenwärme zurückzuführen sein. Dafür spricht jedenfalls der Umstand, daß nach Abzug des linearen Terms $C_e = 12{,}0 \cdot 10^{-4} T$ von der beobachteten Atomwärme Werte für $C_v - C_e$ übrigbleiben, die einen fast konstanten θ_D-Wert von etwa 375° zwischen 50° und 270° abs. liefern (Tab. 2, Spalte 7 und 8). Der Verlauf der so erhaltenen θ_D [$= D\,(C_v - C_e)$]-Werte ist als Kurve II punktiert in Abb. 2 eingezeichnet; die Meßpunkte sind als Kreuze eingetragen. Zwischen 20° und 50° K fällt sie von dem unterhalb 20° K geltenden Wert von 443° monoton auf 375°. Eine solche Änderung um 18% des θ_D-Wertes im gesamten Temperaturverlauf liegt durchaus in der Größenordnung, die auch bei anderen Metallen beobachtet wird, und kann bereits durch die von Blackman vorgebrachten Gesichtspunkte für die Änderung des θ_D-Wertes mit der Temperatur erklärt werden. Es sei noch erwähnt, daß ein magnetischer Anteil der Elektronenwärme unterhalb von Zimmertemperatur beim Kobalt kaum hervortreten dürfte.

2. Ist der Befund, daß eine abnorm hohe Elektronenwärme sich unvermindert bis Zimmertemperatur nachweisen läßt, nur für Kobalt charakteristisch? Nun, es sieht so aus, als ob sie sich auch bei den anderen ferromagnetischen Metallen in gleicher Weise bemerkbar macht. Auf Abb. 3 entspricht die ausgezogene Kurve I dem Verlauf der θ_D-Werte für Nickel, wie sie sich unmittelbar

[4] F. Simon u. M. Ruhemann, Z. physik. Chem. **129**, 321 [1927].

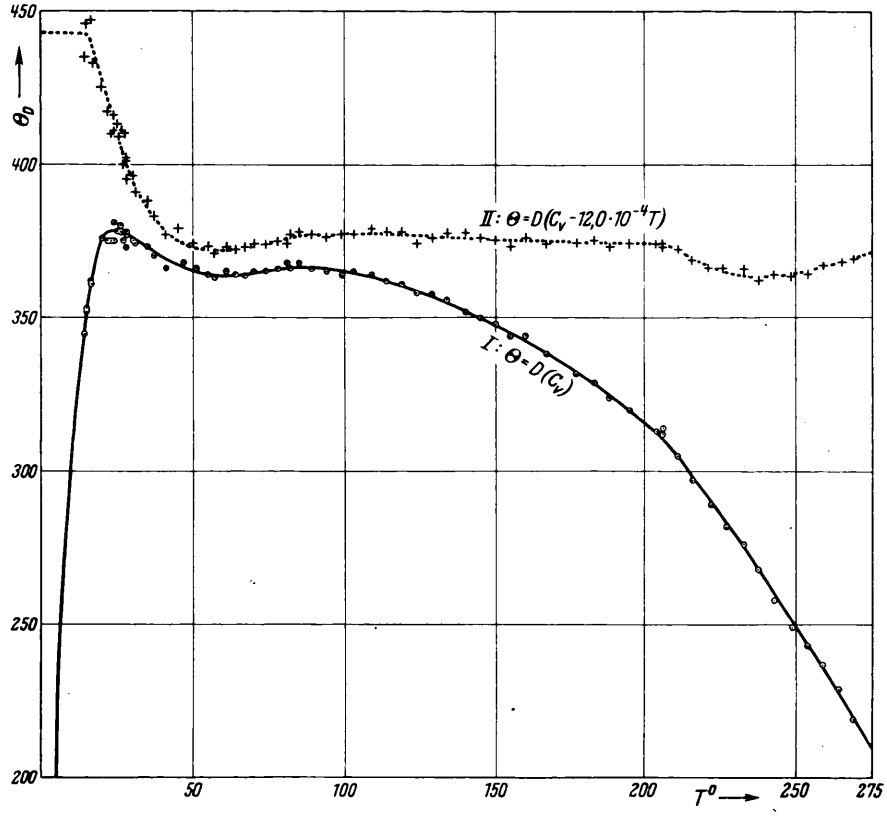


Abb. 2. Charakteristische Debyesche Temperaturen θ_D für Kobalt nach den Messungen dieser Arbeit. Kurve I für die unmittelbar gemessenen C_v-Werte, Kurve II für die um die Elektronenwärme C_e verminderten C_v-Werte.

1	2	3	4	5	6	7	8
T^0 K	C_p graph	$C_p - C_v$	C_v	$\theta\,(C_v)$	C_e	$C_v - C_e$	$\theta\,(C_v - C_e)$
20	0,068	—	0,068	376	0,024	0,044	440
40	0,569	—	0,569	370	0,048	0,521	380
60	1,554	0,001	1,553	364	0,072	1,481	372
80	2,589	0,004	2,585	366	0,096	2,489	375
100	3,335	0,010	3,325	365	0,120	3,205	377
120	3,970	0,017	3,953	360	0,144	3,809	377
140	4,459	0,025	4,434	352	0,168	4,266	376
160	4,826	0,034	4,792	342	0,192	4,600	375
180	5,104	0,043	5,061	331	0,216	4,845	374
200	5,325	0,052	5,273	316	0,240	5,033	374
220	5,527	0,061	5,466	292	0,264	5,202	368
240	5,688	0,071	5,618	265	0,288	5,330	363
260	5,797	0,080	5,717	234	0,312	5,405	366
273,2	5,860	0,085	5,775	212	0,328	5,447	370

Tab. 2. Atomwärme des Kobalts in cal/g-Atom zwischen 20° und 273,2° abs.

aus den C_v-Daten ergibt[5]. Der steile Abfall bei Heliumtemperaturen ist wieder durch einen linearen Term bedingt, da bis 9° abs. die Atomwärme dem Ausdruck

Nickel: $^{90}_{10}C_v = 17{,}4 \cdot 10^{-4}T + 464{,}5\,(T/413)^3$ (3)

gut folgt. Genau wie beim Kobalt dürfte der oberhalb 100° abs. stattfindende Abfall der θ_D-Kurve noch auf diese Elektronenwärme zurückzuführen sein. Und genau wie beim Kobalt erhält man oberhalb von 50° K einen konstanten Wert von 390° für $\theta\,(C_v - C_e)$; d. h. wenn man von der beobachteten Atomwärme C_v den linearen Anteil abzieht (punktierte Kurve II). Ferner sinkt der θ_D-Wert zwischen 10° und 50° von 413° auf 390° ab, wobei allerdings vorübergehend ein Maximum von 450° durchlaufen wird, was insgesamt einer Variation von etwa 15% entspricht.

3. Beim Eisen liegen die Verhältnisse ebenfalls analog, wie Abb. 4 veranschaulicht. Die aus den Beobachtungen[6] abgeleitete Kurve der θ_D-Werte ist ausgezogen und hat die nun schon bekannte, ein Maximum durchlaufende Form. Der Abfall bei tiefen Temperaturen rührt wieder von der Elektronenwärme her, da nach Keesom-Kurrelmeyer und Duykaerts übereinstimmend die Atomwärme unterhalb von 20° abs. der Funktion

Eisen: $^{200}_{20}C_v = 12{,}0 \cdot 10^{-4}T + 464{,}5\,(T/463)^3$ (4)

folgt. Auch hier läßt sich, wie die punktierte Kurve II beweist, die Konstanz des θ-Wertes durch Abzug der Elektronenwärme, d. h. durch

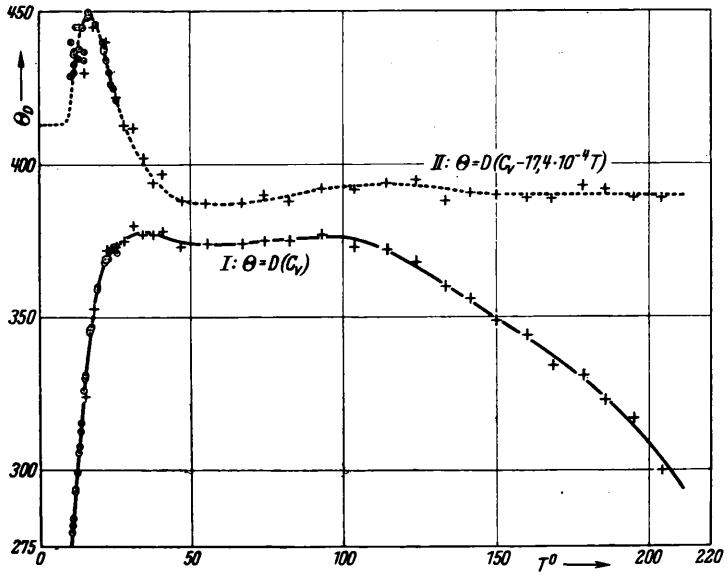


Abb. 3. Charakteristische Debyesche Temperaturen θ_D für Nickel. Kurve I für die unmittelbar gemessenen C_v-Werte, Kurve II für die um die Elektronenwärme C_e verminderten C_v-Werte (Kreise nach Clusius-Goldmann, Kreuze nach Eucken-Werth).

Bildung des Ausdrucks $\theta\,(C_v - C_e)$ erheblich verbessern, auch hier findet dabei ein Abfall des bei tiefsten Temperaturen gültigen Wertes von 463° auf 427° zwischen 30° und 60° abs. statt, der prozentual freilich geringer als bei Kobalt und Nickel ist. Ob die oberhalb 200° eintretende Abnahme der so für die Elektronenwärme korrigierten θ-Werte auf einen bei höheren Temperaturen

[5] Nickel: A. Eucken u. H. Werth, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 152, W. H. Keesom u. C. W. Clark, Physica **2**, 513 [1935]; Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden 235 e. K. Clusius u. J. Goldmann, Z. physik. Chem. Abt. B **31**, 256 [1936].

[6] Eisen: E. H. u. E. Griffith, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **90**, 557 [1914]. A. Eucken u. H. Werth, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 152 [1930]. F. Simon u. R. C. Swain, Z. physik. Chem., Abt. B **28**, 189 [1935]. G. Duykaerts, Physica **6**, 401 [1939]. W. Keesom u. B. Kurrelmeyer, Physica **6**, 632 [1939]; Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden 257 a.

hervortretenden magnetischen Anteil zurückgeführt werden muß, sei dahingestellt. Benutzt man nämlich den aus der Blochschen Theorie folgenden Ausdruck für Eisen

$$C_M = 1{,}18\, R\, \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = 9 \cdot 10^{-6} T^{3/2} \text{ cal/g-Atom}^0, \quad (5)$$

um der durch Änderung der Magnetisierung mit der Temperatur auftretenden „magnetischen spezifischen Wärme" Rechnung zu tragen, so rücken die $\theta\,[C_v - (C_e + C_M)]$-Werte auf den gestrichelten Kurvenast, der sich erst oberhalb 150° K bemerkbar macht und nur eine geringfügige Verkann diesen Ausdruck beibehalten, muß sich aber darüber klar sein, daß er außer dem Namen mit der ursprünglichen 1928 von Sommerfeld gegebenen Konzeption nicht mehr viel gemein hat. Sommerfeld wandte die Fermi-Statistik auf die Valenzelektronen der Metalle so an, als ob sie frei und bar jeder Wechselwirkung wären. Für ein „typisches" Metall wie Silber ergibt sich dann ein Anteil von $C_e = 1{,}5 \cdot 10^{-4} T$ cal/g-Atom°. Bei den zu den Übergangselementen gehörenden Ferromagnetika kommt jedoch der rund 10-mal größere lineare Term nur noch höchst indirekt durch die

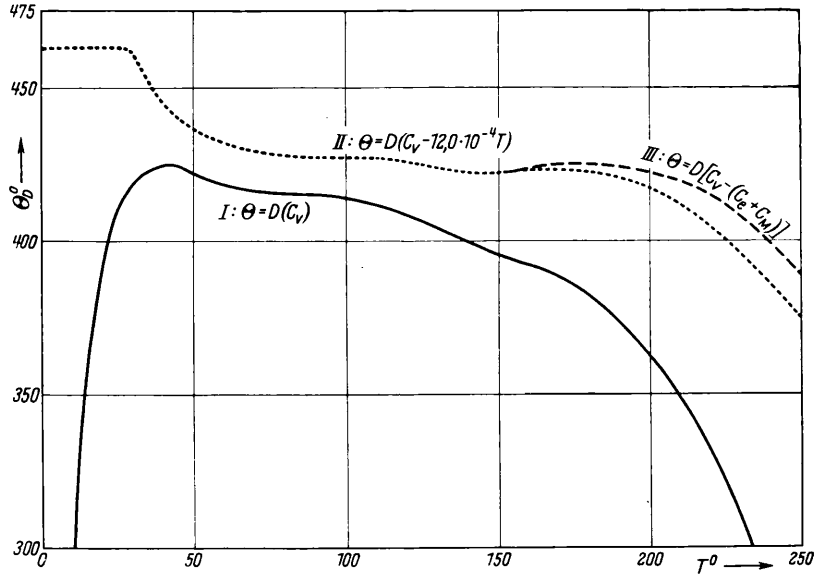


Abb. 4. Charakteristische Debyesche Temperaturen θ_D für Eisen. Kurve I für die unmittelbar gemessenen C_v-Werte, Kurve II für die um die Elektronenwärme C_e verminderten C_v-Werte, Kurve III gilt unter gleichzeitiger Berücksichtigung des magnetischen Anteils der Atomwärme C_M. Ausgeglichene C_v-Werte der Literatur wurden benutzt.

besserung bedeutet. Übrigens ist abgesehen von den tiefsten Temperaturen die Atomwärme des Eisens keineswegs so genau bekannt, wie man es für ein derart wichtiges und interessantes Element eigentlich erwarten dürfte. Die gleichzeitige Bestimmung magnetischer, thermischer und kalorischer Daten an derselben Probe scheint dabei wegen des unverhältnismäßig großen Einflusses der Verunreinigungen und der Vorgeschichte des Materials dringend geboten.

4. Im Vorangehenden wurde die bei den Ferromagnetika vorliegende Anomalie der Atomwärme stets als „Elektronenwärme" angesprochen. Man

Valenzelektronen zustande, und gerade die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird nach Heisenberg für das Verständnis dieser Metalle ausschlaggebend. Der Grund für die abnorm große Elektronenwärme ist schließlich nach Slater und Mott in der energetischen Überlappung hoher, dicht liegender Terme des nur partiell aufgefüllten 3d-Bandes mit dem die Leitungselektronen fassenden 4s-Band zu sehen. Mit steigender Temperatur können die obersten, sehr dicht liegenden Niveaus des 3d-Bandes zunehmend besetzt werden, wodurch die anomal große Elektronenwärme zustande kommt.

Die außerordentlichen Erfolge, welche die Kältelaboratorien von Leiden und Oxford bei dem Nachweis des Einflusses der Elektronen auf die spezifische Wärme der Metalle bei Heliumtemperaturen errungen haben, ließen das Interesse für die bei höheren Temperaturen auftretenden Anomalien in den Hintergrund treten. Letztes Ziel der Forschung muß jedoch die Erklärung des gesamten Temperaturverlaufs der Atomwärme sein. Im Vorangehenden glauben wir gezeigt zu haben, daß bei Eisen, Kobalt und Nickel der in T lineare Term für die Elektronenwärme nicht nur bei den tiefsten Temperaturen, sondern sogar oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft in unverminderter Stärke nachgewiesen werden kann. Alle drei ferromagnetischen Elemente verhalten sich dabei bemerkenswert gleich, unbeschadet der sehr verschieden hoch liegenden Curie-Punkte und der Tatsache, daß Eisen und Nickel kubisch kristallisieren, während Kobalt hexagonal ist.

Die Messungen der Atomwärme des Kobalts wurden 1944 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München ausgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung von Apparaten.

Über die Störstellen- und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen I*

Von E. JUSTI und G. LAUTZ

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **7a**, 191–200 [1952]; eingegangen am 19. Dezember 1951)

Im Gegensatz zu den allgemein bekannten Widerstandsminima bei den Überstrukturen der Edelmetallegierungen zeigen sich im System Cd—Sb bei den intermetallischen Verbindungen sehr hohe Maxima des elektrischen Widerstandes. Dieser Effekt wird in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich seiner Strukturabhängigkeit experimentell und theoretisch näher untersucht. Dabei ergibt sich, daß beim CdSb die Brillouin-Zonen mit Elektronen gerade voll aufgefüllt sind, so daß reinstes und stöchiometrisch zusammengesetztes CdSb als echter Eigenhalbleiter aufgefaßt werden kann.

Durch geringe Zusätze anderer Metalle zu CdSb können Störstellenhalbleiter erzeugt werden, deren Widerstandsverhalten bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung näher untersucht wird. Die möglichen Fälle einer Überschuß- und Mangelhalbleitung werden im Anschluß an die theoretischen Erkenntnisse über die Brillouin-Zonenstruktur eingehend diskutiert.

Dieser vollständig neue Halbleitertyp zeigt eine Reihe besonderer Eigenschaften, die ihn von den bisher bekannten Halbleiterarten unterscheiden. So zeigt die elektrische Leitfähigkeit am Schmelzpunkt eine sprunghafte Verbesserung, wie sie im Rahmen unserer theoretischen Deutung zu erwarten ist. Durch einen Überschuß der einen oder anderen Metallkomponente wird beim CdSb in jedem Fall ein Überschußleiter erzeugt.

Die theoretische Deutung aller Effekte ist nur unter besonderen Annahmen über die bisher nicht ausreichend bekannte Kristallstruktur möglich. Da die erforderlichen Voraussetzungen mit den bekannten Strukturuntersuchungen verträglich sind und zudem die beobachteten elektrischen Anomalien erklären können, ist an ihrer grundsätzlichen Gültigkeit nicht zu zweifeln.

Schließlich wird in der vorliegenden Arbeit auf die Effekte beim CdSb hingewiesen, die sich durch das Auftreten einer metastabilen Verbindung Cd_3Sb_2 ergeben. Je nach der Abkühlgeschwindigkeit der geschmolzenen Legierungen erhält man einen verschieden hohen Anteil des Cd_3Sb_2 mit heterogen ausgeschiedenem Sb. Aus diesem Grunde werden für die Herstellung der Legierungen besondere Methoden angegeben.

* Teilauszug aus der Dissertation von G. Lautz, Braunschweig 1952.

Die außerordentlichen Erfolge, welche die Kältelaboratorien von Leiden und Oxford bei dem Nachweis des Einflusses der Elektronen auf die spezifische Wärme der Metalle bei Heliumtemperaturen errungen haben, ließen das Interesse für die bei höheren Temperaturen auftretenden Anomalien in den Hintergrund treten. Letztes Ziel der Forschung muß jedoch die Erklärung des gesamten Temperaturverlaufs der Atomwärme sein. Im Vorangehenden glauben wir gezeigt zu haben, daß bei Eisen, Kobalt und Nickel der in T lineare Term für die Elektronenwärme nicht nur bei den tiefsten Temperaturen, sondern sogar oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft in unverminderter Stärke nachgewiesen werden kann. Alle drei ferromagnetischen Elemente verhalten sich dabei bemerkenswert gleich, unbeschadet der sehr verschieden hoch liegenden Curie-Punkte und der Tatsache, daß Eisen und Nickel kubisch kristallisieren, während Kobalt hexagonal ist.

Die Messungen der Atomwärme des Kobalts wurden 1944 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München ausgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung von Apparaten.

Über die Störstellen- und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen I*

Von E. JUSTI und G. LAUTZ

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **7a**, 191–200 [1952]; eingegangen am 19. Dezember 1951)

Im Gegensatz zu den allgemein bekannten Widerstandsminima bei den Überstrukturen der Edelmetallegierungen zeigen sich im System Cd—Sb bei den intermetallischen Verbindungen sehr hohe Maxima des elektrischen Widerstandes. Dieser Effekt wird in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich seiner Strukturabhängigkeit experimentell und theoretisch näher untersucht. Dabei ergibt sich, daß beim CdSb die Brillouin-Zonen mit Elektronen gerade voll aufgefüllt sind, so daß reinstes und stöchiometrisch zusammengesetztes CdSb als echter Eigenhalbleiter aufgefaßt werden kann.

Durch geringe Zusätze anderer Metalle zu CdSb können Störstellenhalbleiter erzeugt werden, deren Widerstandsverhalten bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung näher untersucht wird. Die möglichen Fälle einer Überschuß- und Mangelhalbleitung werden im Anschluß an die theoretischen Erkenntnisse über die Brillouin-Zonenstruktur eingehend diskutiert.

Dieser vollständig neue Halbleitertyp zeigt eine Reihe besonderer Eigenschaften, die ihn von den bisher bekannten Halbleiterarten unterscheiden. So zeigt die elektrische Leitfähigkeit am Schmelzpunkt eine sprunghafte Verbesserung, wie sie im Rahmen unserer theoretischen Deutung zu erwarten ist. Durch einen Überschuß der einen oder anderen Metallkomponente wird beim CdSb in jedem Fall ein Überschußleiter erzeugt.

Die theoretische Deutung aller Effekte ist nur unter besonderen Annahmen über die bisher nicht ausreichend bekannte Kristallstruktur möglich. Da die erforderlichen Voraussetzungen mit den bekannten Strukturuntersuchungen verträglich sind und zudem die beobachteten elektrischen Anomalien erklären können, ist an ihrer grundsätzlichen Gültigkeit nicht zu zweifeln.

Schließlich wird in der vorliegenden Arbeit auf die Effekte beim CdSb hingewiesen, die sich durch das Auftreten einer metastabilen Verbindung Cd_2Sb_2 ergeben. Je nach der Abkühlgeschwindigkeit der geschmolzenen Legierungen erhält man einen verschieden hohen Anteil des Cd_3Sb_2 mit heterogen ausgeschiedenem Sb. Aus diesem Grunde werden für die Herstellung der Legierungen besondere Methoden angegeben.

* Teilauszug aus der Dissertation von G. Lautz, Braunschweig 1952.

Die binären Legierungssysteme von Kupfer, Silber und Gold sind hinsichtlich ihrer elektrischen und thermischen Eigenschaften theoretisch und experimentell ausführlich untersucht worden. So sind z. B. Kupfer und Gold im ganzen Konzentrationsbereich vollständig ineinander löslich und bilden homogene Legierungen. Bei den Zusammensetzungen 25 Atomprozent Au und 75 Atomprozent Cu bzw. 50 Atomprozent Au und 50 Atomprozent Cu bestehen jedoch geordnete Phasen, die den intermetallischen Verbindungen Cu_3Au bzw. CuAu entsprechen.

Bei schneller Abkühlung der geschmolzenen Legierungsproben erhält man die für eine lückenlose Mischkristallreihe bekannte Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes ϱ als Funktion der Zusammensetzung. Danach nimmt ϱ von den reinen Metallkomponenten ausgehend monoton zu und erreicht bei annähernd gleichen Konzentrationen der beiden Komponenten ein Maximum. Der Widerstandsverlauf wird bei getemperten Proben in der Nähe der intermetallischen Verbindungen nach Pospišil[1] durch stark ausgeprägte *Minima* unterbrochen. Wie der Widerstandsanstieg mit zunehmender Beimischung der zweiten Metallkomponente wesentlich durch die Unordnung des kristallographischen Gefüges bedingt ist, so sind die Minima bei Cu_3Au und CuAu durch das Auftreten einer geordneten Kristallstruktur zu erklären.

Zu diesem allgemein bekannten Widerstandsverhalten binärer Legierungssysteme aus Kupfer, Silber und Gold in der Umgebung intermetallischer Verbindungen stehen die hier mitgeteilten experimentellen Untersuchungen im schärfsten Gegensatz. Die geordneten Strukturen der durch eine Valenzformel der Form CdSb bzw. ZnSb charakterisierten Konzentrationsverhältnisse zeigen außerordentlich hohe und spitze Widerstandsmaxima, deren Absolutbetrag um so größer wird, je reiner die Substanzen sind und je besser der geordnete Zustand erreicht ist. Darüber hinaus zeigen diese Verbindungen bezüglich ihrer thermischen und elektrischen Eigenschaften ein halbleiterähnliches Verhalten.

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel des CdSb gezeigt, wie man im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle die experimentell gefundenen elektrischen Eigenschaften deuten kann. Dabei ergibt sich aus der Auffüllung gewisser Brillouin-Zonen mit Elektronen zwanglos, daß diese intermetallischen Verbindungen echte Eigenhalbleiter sein müssen, wenn keine Überlappung der erlaubten Energiebänder im Kristall vorliegt und ihre chemische Zusammensetzung exakt stöchiometrisch ist. Jede Abweichung von der Stöchiometrie bedingt einen zusätzlichen Einbau von Gitterstörungen, die als Elektronenspender- oder Elektronenfangstellen eine Störstellenhalbleitung hervorrufen. Mit dieser Modellvorstellung sind die thermischen und elektrischen Eigenschaften des CdSb zwanglos zu erklären.

Damit ist ein vollständig neuer Halbleitertyp aufgefunden, von dem besondere Eigenschaften an anderen Systemen schon Gegenstand einiger experimenteller Untersuchungen gewesen sind, ohne daß bisher eine zusammenfassende Darstellung und einheitliche Deutung dieser Besonderheiten erfolgt ist[2–6].

1. Die Herstellung der Legierungen im System Cd-Sb

Die Herstellung der intermetallischen Verbindung CdSb ist mit einigen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft. Das Cd hat einen Schmelzpunkt von 321° C, während das Sb erst bei 630° C schmilzt. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck des Cd aber bereits über 100 Torr, so daß ein Zusammenschmelzen abgewogener Mengen der beiden Komponenten ohne besondere Hilfsmittel nicht möglich ist.

Als Ausgangssubstanzen dienen spektroskopisch reines Sb der Firma Johnson-Matthey & Co. London, mit einem Reinheitsgrad von 99,91% und spektroskopisch reines Cd für die Legierungen, deren Zusammensetzung in der Nähe des CdSb liegt. Weichen die Konzentrationen stärker als 0,5% von denen des CdSb ab, so wird Cd mit einem Reinheitsgrad von nur 99,9% benutzt.

Für einige Grobuntersuchungen, bei denen es auf extreme Reinheit der benutzten Substanzen nicht ankommt, schmelzen wir die Legierungen im Graphittiegel, der durch einen 2 KW-Hochfrequenzofen bei 1,2 MHz erhitzt werden kann. Um eine Ver-

[1] V. Pospišil, Ann. Physik (5) **18**, 497 [1933].
[2] A. L. Norbury, Trans. Faraday Soc. **16**, 570 [1921].
[3] N. F. Mott u. H. Jones, The theory of the properties of metals and alloys, Oxford Univ. Press 1936.
[4] I. V. Mochan, J. techn. Physics, USSR **18**, 1485 [1948].
[5] I. B. Boltaks u. V. P. Zhuse, J. techn. Physics, USSR **18**, 1459 [1948].
[6] I. B. Boltaks, J. techn. Physics, USSR **20**, 180 [1950].

dampfung des Cd zu verhindern, arbeiten wir mit einer Schutzschmelze aus dem eutektischen Gemisch KCl—LiCl, das bei 359° C schon flüssig ist. Durch die flüssige Salzschmelze geben wir die entsprechenden Metallmengen in den Tiegel. Dabei tritt praktisch eine vollständige Trennung von Salz und Metall ein, da die spezifischen Gewichte sich um den Faktor 6—7 unterscheiden. Die durch das Hochfrequenzfeld des Heizofens eingeleitete Vermischung der Komponenten in der Metallschmelze wird durch mechanisches Rühren vervollständigt.

Die in der Legierung nach ihrem Erkalten enthaltenen Salzmengen sind so gering, daß eine nennenswerte Beeinflussung des elektrischen und thermischen Verhaltens nicht zu beobachten ist, wenn die Zusammensetzung um mehr als ± 0,5% von der des CdSb differiert.

Die intermetallischen Verbindungen selbst und die Legierungen mit wenig davon abweichenden Konzentrationen stellen wir im gereinigten Wasserstoffstrom her. Dabei wird das Sb sukzessive in die Cd-Schmelze eingerührt. Das in der Schmelze gelöste Sb bedingt eine Erhöhung der Schmelztemperatur und damit eine erneute Aufnahmefähigkeit der Schmelze für Sb, bis die Konzentration des CdSb erreicht ist. Der Verlust durch verdampfendes Cd kann dabei kleiner als 10% gehalten werden. Bei entsprechend hohen Cd-Einwaagen lassen sich die Konzentrationen in den so erzeugten Vorlegierungen bei genau eingehaltenen Versuchsbedingungen innerhalb von ± 0,5% reproduzieren.

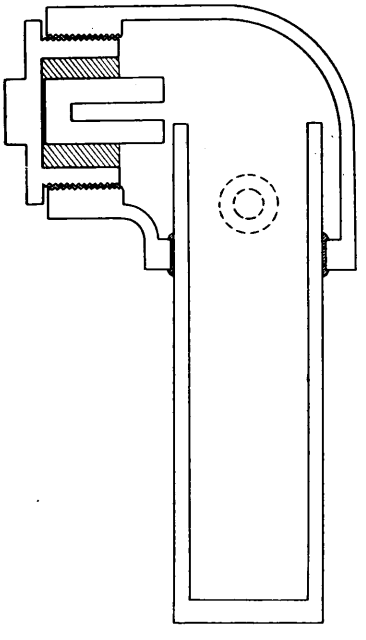


Abb. 1. Kokille zur Herstellung von Metallegierungen im Wasserstoffstrom.

Die endgültigen Legierungen stellen wir nach einer chemischen Analyse der Vorlegierungen aus diesen mit einem dementsprechend gewählten Cd- oder Sb-Zusatz in der in Abb. 1 dargestellten Kokille her. Diese besteht aus einem Kohletiegel, der an seinem offenen Ende gasdicht in ein Rohrknie eingekittet ist. In die andere Öffnung des Knies kann eine Gußform eingeschraubt werden.

Die Apparatur wird senkrecht zur Zeichenebene mit gereinigtem Wasserstoff durchströmt. Dabei evakuieren wir die Kokille nach ihrer Beschickung zur Beseitigung der letzten Sauerstoffreste und lassen dann erst den Wasserstoff einströmen. Die Erhitzung erfolgt im Hochfrequenzofen; ihre Zeitdauer läßt sich auf etwa 100 sec vermindern. Sobald die Legierung bei annähernd 450° C geschmolzen ist, wird die Kokille um die Wasserstoffzuführungen um 90° gedreht und die Schmelze in die eingebaute Gußform vergossen. Die Erstarrung erfolgt infolge der großen Wärmekapazität der Form innerhalb 100 sec. Der bei diesem Schmelzvorgang auftretende Cd-Verlust bleibt kleiner als 0,1%, sofern die Substanzmengen größer als 15 g sind.

Die so erzeugten Proben zeigen trotz ihrer innerhalb 1% gleichen chemischen Zusammensetzung stark streuende elektrische Widerstände. Dieser Effekt hängt mit der Eigenart des Systems Cd—Sb zusammen. Treitschke[7] sowie Abel, Adler und Redlich[8] haben gefunden, daß bei schneller Abkühlung der Schmelze eine metastabile Verbindung Cd_3Sb_2 mit heterogen ausgeschiedenem Sb auftritt. Dieser Vorgang ist nach unseren Untersuchungen stark von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Aus diesem Grunde lassen wir die in die Gußform gebrachte Schmelze durch eine äußere Heizung extrem langsam abkühlen. Nach anschließender Temperung dieser Proben bei 200° C erhalten wir in Abhängigkeit von der Zusammensetzung reproduzierbare Ergebnisse. Die Stäbchen haben durchschnittlich einen Durchmesser von 4—5 mm. Ihre Länge schwankt zwischen 20 und 30 mm.

Um auch den Grenzfall extrem großer Abkühlungsgeschwindigkeiten zu erfassen, benutzen wir bei der Legierungsherstellung die in der Abb. 2 skizzierte Saugkokille[9]. Dabei wird die Vorlegierung mit Cd- oder Sb-Zusätzen unter reinem Argon bei ¼—½ atü in einem Quarzgefäß im Hochfrequenzofen zum Schmelzen gebracht. Der das Quarzgefäß oben abschließende Metalistopfen hat in der Mitte eine zentrische Bohrung, durch die der untere Teil der Saugkokille in senkrechter Richtung bewegt werden kann. Der dünne Stahlzylinder der Kokille ist unten durch eine ca. 0,1 mm dicke Cd-Folie abgeschlossen. Nach dem Eintauchen dieses Endes in die Schmelze dringt diese durch die dabei zerstörte Cd-Folie in die zuvor evakuierte Kupferform empor.

[7] W. Treitschke, Z. anorg. allg. Chem. **50**, 217 [1906].

[8] E. Abel, I. Adler u. O. Redlich, Z. anorg. allg. Chem. **174**, 257 [1928].

[9] G. Falkenhagen, Dissertation Braunschweig 1951.

Diese kann von außen her mit flüssiger Luft gekühlt werden. Zur Beseitigung jedes toten Volumens schalten wir zu der Kokille noch ein Puffergefäß von 1000 cm³ Inhalt parallel in die Pumpenleitung, so daß der Enddruck nach dem Einsaugen der Schmelze

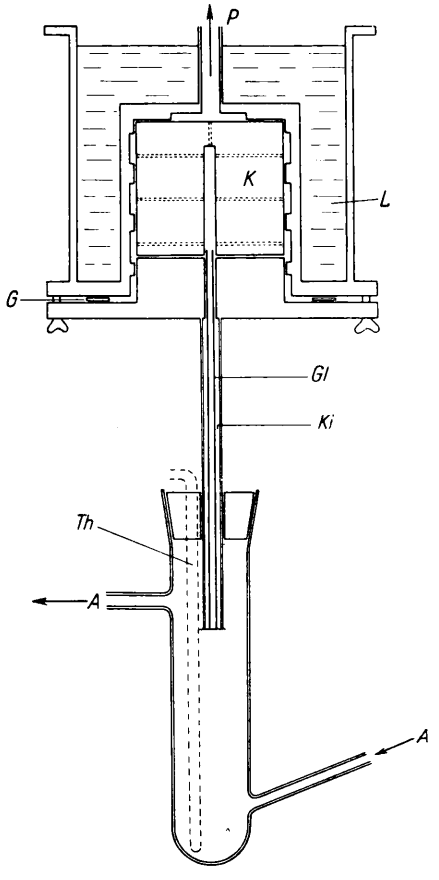


Abb. 2. Tiefgekühlte Saugkokille zur Herstellung von abgeschreckten Legierungen. A = Argonzu- und abführung, P = Pumpstutzen, K = Zweiteilige Kupferkokille, L = fl. Luft, G = Gummidichtungsring, Gl = Glasrohr, Ki = Kieselgur oder Al_2O_3, Th = Thermoelementrohr.

auch bei abgestellter Pumpe noch ¼—½ atm beträgt. Das Erstarren der Schmelze erfolgt innerhalb Zeiten, die kleiner als 1/1000 sec bleiben. Das bei jedem Einsaugen zerstörte Glasrohr kann mühelos entfernt und erneuert werden.

Die so geschilderten Herstellungsverfahren ermöglichen es uns, das gesamte Gebiet der extrem schnellen bis zur extrem langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit zu überdecken. Somit lassen sich Legierungen erzeugen, deren Struktur zwischen der metastabilen Modifikation mit ausgeschiedenem Sb und der der reinen intermetallischen Verbindung CdSb liegt.

Bemerkenswert ist die je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit unterschiedliche Kristallitgröße. Im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Verhalten der Legierungen erhalten wir große Kristallite mit gut ausgeprägten Spaltflächen, wenn die Schmelzen abgeschreckt werden, während eine langsame Abkühlung auf ein feinkristallines Gefüge führt. Um von Effekten unabhängiger zu werden, die mit Übergangswiderständen an den Korngrenzen zusammenhängen, wollen wir im vorliegenden System nicht die elektrische Leitfähigkeit, sondern das Verhältnis der thermischen zur elektrischen Leitfähigkeit, also die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl L, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung diskutieren. Dann lassen sich in erster Näherung auch Messungen an Proben sehr unterschiedlicher Kristallitgröße vergleichen.

2. Experimentelle Befunde über die elektrische und thermische Leitfähigkeit

Nachdem von Ringer und Welker[10] gezeigt worden ist, daß schon beim Schmelzen von reinen Germaniumproben diese so inhomogen werden, daß eine Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes an der gleichen Probe um 60% des Höchstwertes auftreten kann, müssen wir auch bei unseren Legierungen mit erheblichen Inhomogenitäten rechnen. Daher messen wir bei jeder einzelnen Probe den Spannungsabfall mit einem thermokraftfreien, fünfstufigen Dießelhorst-Kompensator bei verschiedenen Abständen der Potentialsonden und lassen alle Stäbchen bei den Versuchsergebnissen unbeachtet, bei denen die Widerstandsschwankungen mehr als 5% betragen. Leider können wir uns insbesondere bei der Verbindung CdSb nicht durch eine Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl-Messung von diesem Effekt unabhängig machen, da die thermische Leitfähigkeit viel weniger von der Zusammensetzung abhängt als der elektrische Widerstand.

Die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl wird nach dem von Dießelhorst[11] angegebenen Relativverfahren gegen Thermokonstanten gemessen. Dabei schicken wir nacheinander einen elektri-

[10] W. Ringer u. H. Welker, Z. Naturforschg. **3a**, 20 [1948].

[11] H. Dießelhorst, Z. Instrumentenkunde **23**, 115 [1903].

schen Strom und einen Wärmestrom durch die hintereinander liegenden Probe- und Vergleichsstäbchen. Die Potential- und Temperaturdifferenzen an den beiden Stäbchen messen wir im Hochvakuum. Die Temperaturbestimmung erfolgt mit zuvor geeichten Kupfer-Konstanten-Thermoelementen, deren Kupferdraht gleichzeitig für die Potentialmessung zu benutzen ist. Das zum Vergleich verwandte Konstantanstäbchen stimmt in seinem thermischen und elektrischen Verhalten bei geeigneter Länge annähernd mit den Eigenschaften der meisten Legierungsproben überein. Die für die Auswertung benötigte Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl des Thermokonstantans wird in einem Absolutverfahren nach Jaeger, Dießelhorst[12, 13, 14] bei 20° C zu $3{,}78 \cdot 10^{-8}$ Volt/Grad^2 bestimmt.

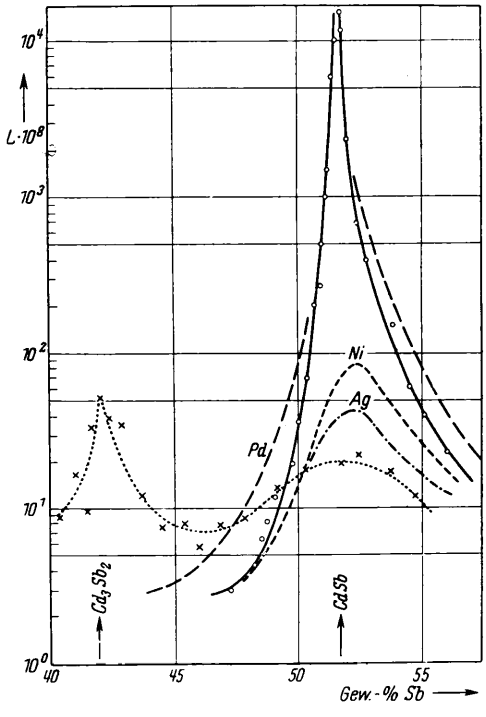


Abb. 3. Die Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahlen der Legierungen im System Cd—Sb in Abhängigkeit von dem Sb-Gehalt in Gewichtsprozenten. O = Meßpunkte am stabilen System, × = Meßpunkte an abgeschreckten Legierungen; — — mit 0,1% Pd-Zusatz; – · – · – mit 0.1% Ag-Zusatz; – – – – mit 0,1% Ni-Zusatz.

Die so ermittelten Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahlen sind in der Abb. 3 als Funktion des Sb-Gehaltes der Legierungen angegeben. Die intermetallische Verbindung liegt bei 51,7 Gew.-% Sb. Hier ergibt sich ein spitzes Maximum von $15\,000 \cdot 10^{-8}$ Volt^2/Grad^2. Das entspricht dem 6 000-fachen Wert, den man für vollständig freie Elektronen erhält; er liegt wesentlich höher als der von Eucken und Gehlhoff angegebene Wert[15]. Zur Erklärung der Diskrepanz können bei uns die Reinheit der Ausgangssubstanzen, die Sauberkeit des Herstellungsverfahrens bezüglich der Abkühlung und damit die Eliminierung metastabiler Zustände herangezogen werden. Der Kurvenabfall ist unsymmetrisch, doch werden wir darauf noch bei unserer Deutung zurückkommen.

Wertet man auch die Versuche mit den in der Saugkokille abgeschreckten Legierungen für die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl-Messung aus, so ergeben sich die auf der punktierten Kurve der Abb. 3 liegenden Meßwerte. Bei der der intermetallischen Verbindung CdSb entsprechenden chemischen Zusammensetzung beobachtet man ein weitaus schwächeres Maximum der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl, das auf einen Anteil an CdSb in der metastabilen Phase hinweist. Bei dem Sb-Gehalt, der der Verbindung Cd_3Sb_2 entspricht, ist ein kleines Maximum deutlich vorhanden. Doch dürfte die Reindarstellung des Cd_3Sb_2 erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereiten.

Dabei bleibt noch zu erwähnen, daß es sich im letzteren Fall um ungetemperte Proben handelt, da beim Temperungsvorgang automatisch eine gewisse Umwandlung in die stabile Phase stattfindet.

Ferner haben wir in der Abb. 3 die Kurven eingezeichnet, die man erhält, wenn den Cd-Sb-Legierungen Pd, Ag und Ni zugesetzt werden. Dabei sind Pd und Ni ebenfalls spektroskopisch rein (Johnson-Matthey), während die Verunreinigungen des Ag kleiner als 0,01% bleiben. Aus diesen Substanzen werden zunächst mit Sb allein 75 Sb-Gew.-% enthaltende Vorlegierungen hergestellt, die wir später den Cd-Sb-Legierungen in entsprechender Menge zusetzen.

[12] H. Dießelhorst, Z. Instrumentenkunde **22**, 115 [1902].
[13] W. Jaeger u. H. Dießelhorst, Ann. Physik (4) **1**, 192 [1900].
[14] H. Dießelhorst, Abh. Braunschweig. Wiss. Ges. **1**, 14 [1949].
[15] A. Eucken u. G. Gehlhoff, Ber. dtsch. physik. Ges. **14**, 169 [1912].

Alle Kurven sind für eine Beimischung von 0,1 Gew.-% erhalten worden. Doch sind die zugehörigen Meßpunkte der besseren Übersichtlichkeit halber fortgelassen worden. Die Ag-Zusätze bedingen offenbar eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Abspaltung ihrer freien Elektronen. Dieser Effekt wirkt sich beim CdSb nur sehr wenig auf die thermische Leitfähigkeit aus, da hier die Gitterleitung schon sehr groß ist. Ähnlich wirkt auch das Ni, während beim Pd sogar eine kleine Erhöhung der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahlen in einzelnen Konzentrationsbereichen eintritt. Scheinbar werden die Pd-Atome mit abgeschlossenen Schalen eingebaut und können so keine Elektronen zur elektrischen Leitung beitragen. Sie wirken lediglich als Gitterstörungen und bedingen dadurch eine Erhöhung des elektrischen und thermischen Widerstandes.

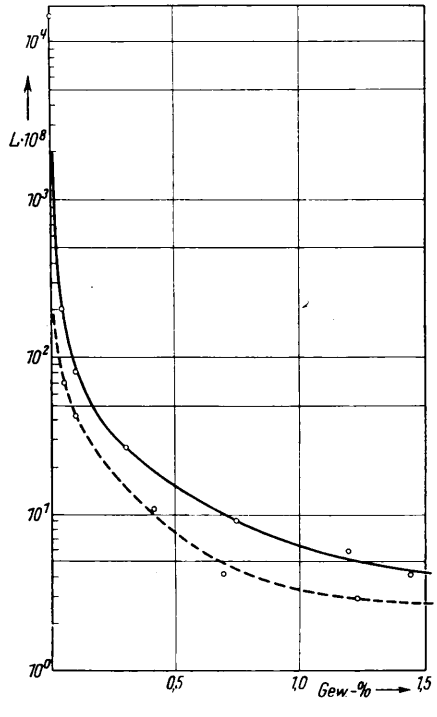


Abb. 4. Die Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahlen des CdSb in Abhängigkeit von der Konzentration der Zusatzmetalle. ——— Ni-Zusätze; — — — — Ag-Zusätze.

In der Abb. 4 ist für die Verbindung CdSb die Abhängigkeit der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahlen von der Konzentration des zugesetzten Ag bzw. Ni aufgetragen. Man beobachtet die erwartete monotone Abnahme, die beim Ni etwas weniger steil verläuft als beim Ag. Bei etwa 3% Zumischung ist die Störung so groß, daß die Substanz sich wieder vollständig metallisch benimmt, obschon die Zusammensetzung bezüglich des Cd und des Sb der intermetallischen Verbindung CdSb entspricht.

3. Diskussion und Deutung der Meßergebnisse

Untersucht man weiterhin die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von CdSb, so ergibt sich diese als negativ; bei Abweichungen bis zu ½ % von der Konzentration des CdSb wird der Temperaturkoeffizient positiv, also metallisch. Aber schon zwischen 60° und 100° C wird auch hier

$$\frac{1}{\varrho}\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}T} < 0$$

wie bei Halbleitern. Über diese experimentellen Ergebnisse werden wir in einer weiteren Arbeit ausführlich berichten. Der negative Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes legt in Verbindung mit der großen Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl und der von Eucken und Gehlhoff[15] gemessenen hohen differentiellen Thermokraft die Vermutung nahe, daß das CdSb ein echter Halbleiter ist. So ist zu erklären, unter welchen Bedingungen Verbindungen aus rein metallischen Komponenten Halbleitereigenschaften zeigen können.

Zu diesem Zweck wollen wir zunächst den möglichen Bindungscharakter des CdSb diskutieren. Eine chemische Valenzbindung würde eine gegenseitige ionogene Absättigung erfordern. Nun hat das Cd 2 Valenzelektronen, während sich beim Sb 5 Elektronen außerhalb der zuletzt aufgefüllten Schale befinden. Für das CdSb ist so auf keine Weise eine stabile abgesättigte Ionenbindung denkbar. Auch eine homöopolare Bindung ist auszuschließen, da die Spins der Außenelektronen sich dabei paarweise absättigen müßten. Das ist bei 7 Elektronen, einer ungeraden Zahl, nicht möglich. Ebenso können Van der Waalssche Kräfte niemals so große elektrische Anomalien hervorrufen, wie sie beim CdSb auftreten. Daher können wir das CdSb nur als eine echt metallische Bindung auffassen, die dadurch zustande kommt, daß sich die äußeren Valenzelektronen im Mittel länger in Gebieten negativen Potentials aufhalten als beim freien Atom. Diesen Anziehungskräften wirken

die elektrostatischen Wechselwirkungskräfte der Ionen untereinander und der Elektronen untereinander entgegen, wobei letztere besonders bei einer größeren Anzahl von Außenelektronen Bedeutung erlangen. Die wesentlichsten Kennzeichen einer metallischen Bindung sind die Gleichwertigkeit der einzelnen Atome im Kristallgitter und das Fehlen eines der Absättigung bestimmter Kräfte äquivalenten Begriffes[16].

Die geringe elektrische Leitfähigkeit des CdSb entsteht also nicht durch die Lokalisierung von Elektronen im Kristallgitter, wie sie z. B. bei einer reinen Ionenbindung vorliegen würde. Vielmehr muß zur Deutung unserer Versuche angenommen werden, daß die Elektronen eine bestimmte Brillouin-Zone auffüllen und deshalb nur einen äußerst geringen Beitrag zum elektrischen Ladungstransport bringen können.

Zur quantitativen Betrachtung gehen wir in der Metalltheorie von der Näherung freier Elektronen aus. Diese bewegen sich in einem periodischen Potentialfeld, dessen Struktur durch die Kristallsymmetrie bedingt ist. Die Näherungsannahme besteht bekanntlich darin, daß man die Störung durch den periodischen Potentialanteil als klein gegenüber der Elektronenenergie ansehen darf. Dann ergeben sich die Eigenfunktionen unmittelbar mit Hilfe einer einfachen Störungsrechnung.

Diese Voraussetzung ist bei den Valenzelektronen nur sehr schlecht erfüllt, weil hier die Fourier-Koeffizienten in der Entwicklung des Potentials schon mit der Elektronenenergie vergleichbar werden. Doch scheinen die Ergebnisse, soweit sie sich auf die Auffüllung von Brillouin-Zonen beziehen, qualitativ richtig zu sein. Leider entzieht sich gerade dieses Gebiet zwischen den vollkommen freien und den stark gebundenen Elektronen einer exakten Rechnung, so daß wir auf die Extrapolation der Näherung freier Elektronen angewiesen sind. Damit schließen wir von vornherein die Möglichkeit aus, quantitative Aussagen über die Größe der Energieabstände zwischen den erlaubten Bändern zu gewinnen. Vielmehr müssen wir uns damit begnügen, die Zahl der Zustände zu bestimmen, die in dem Valenzband auftreten können.

Das CdSb kristallisiert nach den Röntgenstrukturuntersuchungen von Halla, Adler, Ölander u. a.[17, 18, 19] im rhombischen System; die Gitterkonstanten ergeben sich zu

$$a_1 = 8{,}492\ \text{Å},\quad a_2 = 8{,}320\ \text{Å},\quad a_3 = 6{,}390\ \text{Å}.$$

Die Elementarzelle enthält 16 Atome. Weitere Aussagen über eine genauere Spezialisierung der Kristallstruktur sind aus den Debye-Scherrer-Diagrammen wegen ihrer komplizierten Erscheinung nicht zu gewinnen. Zwar treten gewisse Auslöschungen auf, doch können andere Auslöschungen durch auftretende Reflexe mit anderen Indizes gerade überdeckt werden. Wir werden daher heuristisch über die Kristallstruktur eine Annahme machen, die mit allen beobachteten Auslöschungen verträglich ist, aber auch zu einer Brillouin-Zone führt, die mit den 3,5 Valenzelektronen je Metallatom gerade aufgefüllt ist und so den hohen Wert der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl erklären kann.

Noch ungünstiger liegen die Strukturbestimmungen beim Cd_3Sb_2. Hier ist es nicht einmal ganz sicher, ob wirklich die monokline Kristallklasse vorliegt, wie sie von Halla, Nowotny und Mitarbeiter[17, 18] angenommen wird. Daher wollen wir auf eine Diskussion ihrer Zonenstruktur verzichten.

Für das CdSb möge angenommen werden, daß die Cd-Atome und die Sb-Atome untereinander aus je zwei ineinandergestellten, allseitig flächenzentrierten rhombischen Gittern bestehen. Dabei können wir uns vorstellen, daß die Anfangspunkte der beiden Gitter der Cd-Atome um die Strecke u (bezogen auf die Gittertranslationen) gegeneinander in Richtung der Raumdiagonalen verschoben sind. Der Einfachheit halber möge bei den Gittern der Sb-Atome die nämliche Verschiebung auftreten. Über den Abstand der Anfangspunkte des Gitters der Sb-Atome von dem der Cd-Atome wollen wir keine weiteren Aussagen machen.

Das Gitterpotential der so charakterisierten Kristallstruktur entwickeln wir, wie es in der Elektronentheorie der Metalle üblich ist, in eine Fourier-Reihe unter Zuhilfenahme der Grundvektoren $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_3$ des reziproken Gitters:

$$V(\mathfrak{r}) = \sum_{(hkl)} V_{hkl}\, e^{2\pi i\,(h\mathfrak{b}_1 + k\mathfrak{b}_2 + l\mathfrak{b}_3,\ \mathfrak{r})} = \sum_{(hkl)} V_{hkl}\, e^{2\pi i\,(\mathfrak{h},\ \mathfrak{r})} \qquad (1)$$

[16] Siehe z. B. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Springer, Berlin 1936.

[17] F. Halla u. I. Adler, Z. anorg. allg. Chem. **185**, 184 [1929].

[18] A. Ölander, Z. Kristallogr. **91**, 243 [1935].

[19] F. Halla, H Nowotny u. H. Tompa, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 196 [1933].

mit

$$\mathfrak{h} = h\,\mathfrak{b}_1 + k\,\mathfrak{b}_2 + l\,\mathfrak{b}_3 .$$

Dabei sind in den Fourier-Koeffizienten V_{hkl} die Potentialanteile aller 16 Atome der Elementarzelle näherungsweise additiv enthalten, wobei noch eine unterschiedlich große Wirkung verschiedener Atome zu berücksichtigen ist. Die Summation ist dann über alle Wertekombinationen der h, k, l vorzunehmen, die ihrerseits sämtliche ganzen Zahlen durchlaufen können. Nun folgt:

$$V_{hkl} = \frac{1}{a_1 a_2 a_3} \int_{R_0} V(\mathfrak{r})\, e^{-2\pi i (\mathfrak{h}, \mathfrak{r})}\, \mathrm{d}\tau , \qquad (2)$$

wo R_0 die Elementarzelle und $\mathrm{d}\tau$ ein Volumenelement charakterisieren.

Zur weiteren Rechnung benötigen wir die Atomlagen des beschriebenen Gitters. Für die Cd-Atome ergeben sich folgende, auf die Gittertranslationen bezogenen Koordinaten:

$$(0\,0\,0)\ (0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2})\ (\tfrac{1}{2}\,0\ \tfrac{1}{2})\ (\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\,0)$$
$$(u\ u\ u)\ (u\ \ \tfrac{1}{2}+u\ \ \tfrac{1}{2}+u)\ \ (\tfrac{1}{2}+u\ \ u\ \ \tfrac{1}{2}+u)$$
$$(\tfrac{1}{2}+u\ \ \tfrac{1}{2}+u\ \ u) .$$

Bezeichnet $V_1(\mathfrak{r})$ den Beitrag eines Cd-Atoms zum Potential V, so muß auf Grund der Kristallstruktur

$$\int_{R_0} V_1(\mathfrak{r} + \lambda\mathfrak{a}_1 + \mu\mathfrak{a}_2 + \nu\mathfrak{a}_3)\, e^{-2\pi i (\mathfrak{h}, \mathfrak{r})}\, \mathrm{d}\tau$$
$$= \int_{R_0} V_1(\mathfrak{r})\, e^{-2\pi i (\mathfrak{h}, \mathfrak{r} - \lambda\mathfrak{a}_1 - \mu\mathfrak{a}_2 - \nu\mathfrak{a}_3)}\, \mathrm{d}\tau$$

sein, wenn $\lambda\mathfrak{a}_1 + \mu\mathfrak{a}_2 + \nu\mathfrak{a}_3$ irgendeinen Vektor in der Elementarzelle bezeichnet, der zu einem Cd-Atom führt. Eine entsprechende Überlegung gilt für die Sb-Atome. Damit folgt:

$$V_{hkl} = \sum_{(\lambda\mu\nu)} e^{2\pi i (\mathfrak{h}, \lambda\mathfrak{a}_1 + \mu\mathfrak{a}_2 + \nu\mathfrak{a}_3)} \frac{1}{a_1 a_2 a_3} \int_{R_0} V_1(\mathfrak{r}) \cdot e^{-2\pi i (\mathfrak{h}, \mathfrak{r})}\, \mathrm{d}\tau + C_{hkl} \sum_{(\lambda\mu\nu)} e^{2\pi i (\mathfrak{h}, \lambda\mathfrak{a}_1 + \mu\mathfrak{a}_2 + \nu\mathfrak{a}_3)} \cdot \frac{1}{a_1 a_2 a_3} \int_{R_0} V_2(\mathfrak{r})\, e^{-2\pi i (\mathfrak{h}, \mathfrak{r})}\, \mathrm{d}\tau . \qquad (4)$$

Dabei sind die Verschiebung des Gitters der Sb-Atome gegen das der Cd-Atome durch die Konstante C_{hkl} und der verschiedene Potentialbeitrag der Cd- und Sb-Atome berücksichtigt worden. Unter Einführung der Atomfaktoren

$$\frac{1}{a_1 a_2 a_3} \int_{R_0} V_1(\mathfrak{r})\, e^{-2\pi i (\mathfrak{h}, \mathfrak{r})}\, \mathrm{d}\tau \equiv A_{hkl} \qquad (5\,\mathrm{a})$$

und

$$\frac{1}{a_1 a_2 a_3} \int_{R_0} V_2(\mathfrak{r})\, e^{-2\pi i (\mathfrak{h}, \mathfrak{r})}\, \mathrm{d}\tau \equiv B_{hkl} \qquad (5\,\mathrm{b})$$

erhält man nach dem Einsetzen der angegebenen Punktlagen mit Hilfe der Relationen

$$(\mathfrak{a}_i, \mathfrak{b}_k) = \delta_{ik} \qquad (6)$$

$$V_{hkl} = (A_{hkl} + B_{hkl} C_{hkl})\ (1 + e^{2\pi i u (h+k+l)}) \cdot (1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (k+l)} + e^{\pi i (h+l)}) \qquad (7)$$

oder

$$V = \sum_{(hkl)} (A_{hkl} + B_{hkl} C_{hkl})\ (1 + e^{2\pi i u (h+k+l)}) \cdot (1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (k+l)} + e^{\pi i (h+l)}) \cdot e^{2\pi i (\mathfrak{h}, \mathfrak{r})} . \qquad (8)$$

Das ist der Potentialverlauf im Gitter des CdSb. Offensichtlich wird $V = 0$, wenn

$$A_{hkl} + B_{hkl} C_{hkl} = 0 \qquad (9)$$

oder

$$1 + e^{2\pi i u (h+k+l)} = 0 \qquad (10)$$

oder

$$1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (k+l)} + e^{\pi i (h+l)} = 0 \qquad (11)$$

sind. Dabei entspricht die Gl. (9) einer zufälligen Entartung, die für die Konstruktion der Brillouin-Zonen belanglos ist. Die Gl. (10) und (11) bedingen die in dem Kristallsystem auftretenden notwendigen Entartungen. Dabei ist die dritte Klammer in dem Ausdruck für das Potential der vom kubisch flächenzentrierten Gitter her bekannte Strukturfaktor. Er besagt, daß alle Reflexe mit teils geraden, teils ungeraden h, k, l ausfallen müssen. Das ist mit den beobachteten Röntgeninterferenzen im Einklang.

Gl. (10) würde darüberhinaus weitere Reflexauslöschungen bedingen, wenn u rational ist. Diesen Fall wollen wir im folgenden aber ausschließen, also u als irrational annehmen. Es würde auch genügen, die beiden ineinandergesetzten flächenzentrierten Gitter der Cd- oder Sb-Atome in Richtung einer der Translationen um einen Betrag zu verschieben, dessen Größe bezogen auf diese Translation irrational ist, doch wollen wir von einer Diskussion dieser Fälle absehen.

Die allgemeine Theorie ergibt nun[16], daß stets dann Abweichungen von dem Verhalten völlig freier Elektronen im Metall auftreten, wenn der Wellenvektor $\mathfrak{K}$ der Bedingung

$$(\mathfrak{K}, \mathfrak{h}) - \frac{1}{2} |\mathfrak{h}|^2 = 0 \qquad (12)$$

genügt. Immer, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, ist die Elektronenenergie eine stetige Funktion des Wellenvektors $\mathfrak{k}$. An den durch die Gl. (12) gegebenen Flächen im reziproken Gitter springt die Energie um den Betrag $2\,|V_{hkl}|$. Diese die Brillouin-Zonen einschließenden Unstetigkeitsflächen sind beim CdSb mit

$$\mathfrak{b}_1 = \frac{[\mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3]}{(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)}, \quad \mathfrak{b}_2 = \frac{[\mathfrak{a}_3, \mathfrak{a}_1]}{(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)}, \quad \mathfrak{b}_3 = \frac{[\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2]}{(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)}, \tag{13}$$

durch

$$h\frac{K_1}{a_1} + k\frac{K_2}{a_2} + l\frac{K_3}{a_3} = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{h}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{k}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{l}{a_3}\right)^2\right\} \tag{14}$$

gegeben.

Multipliziert man das Phasenvolumen mit dem Faktor $2/h^3$, so ergibt sich die Anzahl von Elektronenzuständen in dem betrachteten Bereich. Bei einer Elementarzelle beträgt das Ortsvolumen $a_1\,a_2\,a_3$, während das Impulsvolumen gleich dem mit h^3 multiplizierten Inhalt der Brillouin-Zonen ist. Da die Reflexe (1 0 0) und (1 1 0) ausfallen, wird die erste Zone durch die Ebenen (1 1 1) und (2 0 0) begrenzt. Wie man leicht nachrechnet, hat der entsprechende Körper (Abb. 5) das halbe Volumen des Quaders $2/a_1 \cdot 2/a_2 \cdot 2/a_3$, also $4/a_1\,a_2\,a_3$. Damit erhält man für die erste Brillouin-Zone je Elementarzelle

$$2 \cdot \frac{4}{a_1\,a_2\,a_3} \cdot a_1\,a_2\,a_3 = 8$$

Elektronenzustände, während in jeder Elementarzelle

$$(5 + 2) \cdot 8 = 56$$

Elektronen vorhanden sind.

Beachtet man, daß jede mögliche Brillouin-Zone volumenmäßig gleich einem ganzzahligen Vielfachen der ersten Zone sein muß, da man den $\mathfrak{k}$-Vektor stets auf den Wertebereich der ersten Zone reduzieren kann, so ist evident, daß die 7. Zone gerade mit 56 Elektronen aufgefüllt ist. Diese sehr komplizierte Zone wird von den Ebenen mit $(h\,k\,l) = (1\,1\,1), (2\,2\,0), (3\,1\,1), (2\,0\,0), (4\,0\,0)$ gemäß Gl. (12) begrenzt. Auf ihre zeichnerische Darstellung wollen wir verzichten, da wir schon darauf hinwiesen, daß quantitative Folgerungen aus der Zonenkonstruktion nicht gezogen werden können. Dies gilt um so mehr, als die Voraussetzungen der Theorie mit wachsender Zonenzahl immer schlechter erfüllt sind. So ist es auch nicht möglich, Aussagen über eine Überlappung der Energiebänder zu machen. Diese müssen wir vielmehr dem Experiment entnehmen. Dort deutete der hohe elektrische Widerstand auf eine aufgefüllte Zone hin, so daß keine Zonenüberlappung vorliegen dürfte. Das beweist auch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, über die wir in Kürze berichten werden.

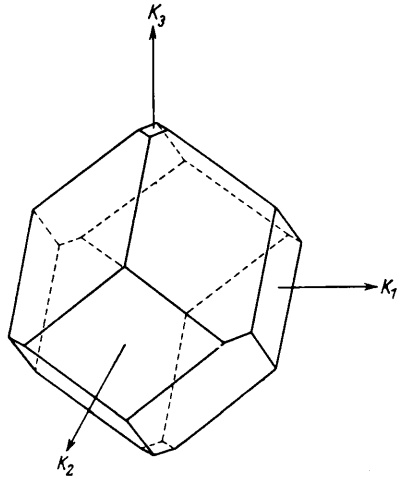


Abb. 5. Erste Brillouin-Zone des CdSb.

Das scharfe Maximum der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl ist somit ein durch die Kristallstruktur des CdSb wesentlich bedingter Festkörpereffekt. Wird dieser Zusammenhalt gestört, wie z. B. beim Schmelzen der Legierung, müssen die Elektronen sich mehr dem Verhalten freier Elektronen annähern. Dadurch entstände eine höhere Leitfähigkeit. Tatsächlich beobachteten wir beim Schmelzpunkt des CdSb (456° C) im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Verhalten der Metalle einen deutlichen Leitfähigkeitssprung zu größeren Werten hin, über den ebenfalls noch berichtet werden soll. Damit ist gleichzeitig auch ein eindeutiger Beweis dafür gegeben, daß keine ionogene Bindung vorliegt, weil diese nach dem Schmelzen nur eine Verbesserung der Leitfähigkeit durch höhere Ionenbeweglichkeiten zeigen kann. Dieser Effekt ist aber wesentlich kleiner als der durch Elektronen bedingte Einfluß.

Nach diesen Betrachtungen ist die Diskussion der vorliegenden Experimente sehr durchsichtig. Im allgemeinen wird man einen Halbleiter als einen Elektronenleiter definieren, der zur Erzeugung seiner elektrischen Leitfähigkeit einer gewissen Aktivierungsenergie bedarf und dessen Widerstand am absoluten Nullpunkt nach unendlich strebt. Liegt bei den Versuchen reines CdSb vor, so haben wir es im Rahmen dieser Definition mit einem echten Eigenhalbleiter zu tun, dessen Leitfähigkeit bekanntlich so zustande kommt, daß Elektronen thermisch in das nächst höhere Band gehoben werden. Haben wir aber einen Überschuß der einen oder anderen Metallkomponente, so entsteht bei einem Einbau auf Zwischengitterplätzen in jedem Falle ein Überschußhalbleiter. Wird das Sb in Mischkristallform auf Cd-Plätzen eingebaut, so entsteht ebenfalls Überschußleitung. Der dritte mögliche Fall, daß Cd auf Sb-Plätzen im Gitter eingelagert wird, kann beim CdSb nicht auftreten, da es auf der Cd-reichen Seite des CdSb keine Mischkristalle gibt. Offensichtlich wird die Struktur beim Cd-Überschuß stärker gestört als auf der Mischkristalle bildenden Sb-Seite. Damit ist auch verständlich, warum der Widerstandsabfall zur reinen Cd-Seite hin stärker als auf der anderen Seite erfolgt.

In ganz entsprechender Weise können wir den Einfluß der Zusatzmetalle diskutieren. Da die Konzentrationen des Cd und des Sb stets dem CdSb entsprechen, wird durch Ag-Einbau immer eine Überschußleitung erzeugt, ganz gleichgültig, ob die Einlagerung im Gitter oder auf Zwischengitterplätzen erfolgt. Dementsprechend beobachteten wir eine erhebliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit.

Komplizierter werden die Verhältnisse schon beim Einbau von Ni, das eine nicht aufgefüllte innere Schale und 2 Außenelektronen besitzt. Hier wird es wesentlich auf die relative Lage der Störterme zu den Bändern des CdSb ankommen. Im allgemeinen wird man mit einer gemischten Leitung rechnen müssen. Ist jedoch der Abstand der Elektronen spendenden Ni-Niveaus vom unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes groß und der der Akzeptorterme vom aufgefüllten Valenzband klein, wird eine Mangelleitung auftreten. Da wir aber experimentelle Anzeichen dafür haben, daß dieser Extremfall beim CdSb nicht realisiert ist, werden wir stets mit einem Zweibändermechanismus zu rechnen haben. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei anderen Übergangsmetallen wie Co, Fe usw.

Während das Ni, wie erwartet, den elektrischen Widerstand des CdSb stark herabsetzt, sollte sich seine Einwirkung auf den Hall-Effekt zum Teil kompensieren. Sind die Verweilzeiten der Elektronen in den Störtermen des Ni klein, so tragen Defektelektronen und Elektronen in gleicher Weise zum Leitungsmechanismus bei, während die Hall-Konstante nahezu die des CdSb sein müßte; das soll noch experimentell geprüft werden.

Aus dieser Diskussion gehen bereits die vielen Besonderheiten hervor, die bei den intermetallischen Verbindungen im Gegensatz zu den bisher untersuchten Halbleitertypen zu beobachten sind. In vieler Hinsicht benimmt sich das CdSb wie das Ge, doch treten gerade bei dem Zusatz von Übergangsmetallen noch andere Eigenschaften hervor. Über die thermoelektrischen Effekte und die Widerstandsänderung im Magnetfeld am CdSb werden wir ebenfalls in einer weiteren Arbeit berichten.

Abschließend möchten wir Herrn Prof. Dr. Kohler für zahlreiche anregende Diskussionen und seine fördernde Mithilfe bei den theoretischen Deutungen herzlichst danken.

Berichtigung

Zu E. Justi, M. Kohler und G. Lautz, Zur Theorie der absoluten Thermokraft dünner Metallschichten und -drähte (Z. Naturforschg. **6a**, 544—550 [1951]).

S. 546 in Gl. (9b): Es muß richtig $\frac{\partial T}{\partial x}$ statt $\frac{\partial T}{\partial z}$ heißen.

S. 546 Gl. nach Gl. (13): Das erste Glied auf der rechten Seite muß $\frac{\mathrm{d}\log(E\tau D(E))}{\mathrm{d}E}$ statt $\frac{\mathrm{d}\log(\tau D(E))}{\mathrm{d}E}$ lauten.

S. 547 in Gl. (16): Im Nenner muß zwischen den beiden letzten Gliedern in der letzten Klammer ein Minuszeichen stehen.

S. 549 Zeile 3 in der Abb.-Legende: Hier muß es richtig $^1/_{\varkappa} = \lambda/d$ heißen.

NOTIZEN

Analyse von zwei σ-Sternen

B. Cougnet, J. Roederer und P. Waloschek

Universidad de Buenos Aires, Instituto de Física, República Argentina

(Z. Naturforschg. **7a**, 201–202 [1952]; eingeg. am 17. Nov. 1951)

Im Januar 1951 wurden in der argentinischen Cordillere in 34° südl. Breite in verschiedenen Höhen zwischen 3600 und 5200 m kernphysikalische Photoemulsionen vom Typ G 5 der Fa. Ilford mit 200 μ Schichtdicke etwa 5 Tage lang exponiert. Wir fanden u. a. zwei Reaktionen von π^--Mesonen mit leichten Atomkernen, deren vollständige Analyse möglich war. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß die seltenen Kerntrümmer ${}_3Li^8$ und ${}_1H^3$ auftreten.

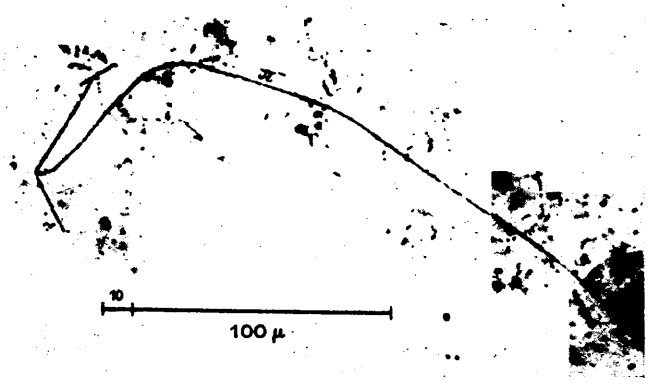


Abb. 1. Mikrophotographie der Reaktion eines π^--Mesons mit C^{12} nach folgendem Schema: ${}_6C^{12} + \pi^- \rightarrow {}_3Li^8 + {}_2He^3 + n^0$; ${}_3Li^8 \xrightarrow{\beta^-} {}_4Be^8 \rightarrow 2\alpha$. Das π^-- Meson und das β-Teilchen sind nicht mit ihrer vollständigen Bahn abgebildet.

Abb. 1 zeigt die Mikrophotographie des einen Sterns. Außer dem einlaufenden Meson sind zwei Spuren vorhanden, von denen die eine in einer „Hammerspur" endet. Sie rührt von einem ${}_3Li^8$-Kern her, wofür es folgende Argumente gibt: 1. Das Elektron des β-Zerfalls ${}_3Li^8 \xrightarrow{\beta} {}_4Be^8$, das eine mittlere Energie von 12 MeV hat, kann man als Spur mit angenäherter Minimumionisation über etwa 150 μ in der Platte verfolgen. Ihr Anfang ist in der Abb. 1 sichtbar. 2. Die zwei α-Teilchen des Zerfalls ${}_4Be^8 \rightarrow 2\alpha$ haben insgesamt eine Energie von 4,3 MeV. Titterton[1] findet das Maximum dieses 2α-Spektrums bei etwa 4 MeV.

Dann muß die Frage beantwortet werden, ob das π^--Meson mit einem leichten oder schweren Kern reagiert. Aus der Korndichte der zweiten Spur folgt, daß sie von einem höchstens ein- oder zweifach geladenen Teilchen herrührt. Die Reichweite beträgt nur 23 μ, was viel kürzer ist als die aus der Coulomb-Abstoßung folgende minimale Reichweite eines Protons oder α-Teilchens aus einem Ag- oder Br-Kern. Nach Titterton[1] ist überdies das Abdampfen eines Li aus einem schweren Kern bei Anregungsenergien unter 150 MeV unwahrscheinlich. Die Reaktion rührt also wahrscheinlich von einem mittelschweren Kern wie C, N oder O her.

Auf Grund der Erhaltungssätze von Ladung und Impuls kann man versuchen, die Reaktion festzulegen. Dabei zeigt sich, daß ein großer Teil der Energie durch ein neutrales Teilchen weggeführt werden muß, so daß folgende Reaktion nahegelegt wird:

$$ {}_6C^{12} + \pi^- \rightarrow {}_3Li^8 + {}_2He^3 + n^0. $$

Sie läßt sich folgendermaßen bestätigen. Der Massendefekt der Reaktion ist $Q = 43{,}9$ MeV. Die kin. Energie $E_{Li^8} = 16{,}6$ MeV, $E_{He^3} = 5{,}0$ MeV, entsprechend $R = 37{,}5$ μ bzw. 22,7 μ. Die Ruheenergie des π– mit $m = 276$ Elektronenmassen ist 142 MeV. Daraus folgt nach dem Energiesatz für die Energie des Neutrons $142 - Q - E_{Li^8} - E_{H^3} = 76{,}5$ MeV, und damit $p_n = \sqrt{2 m_n E_n} = 12{,}4$, in willkürlichen Einheiten. Aus dem Impulssatz folgt andererseits $p'_n = 14{,}1$. Der Unterschied $\Delta p = p'_n - p_n = 1{,}7$ ist wohl innerhalb der Ungenauigkeit und entspricht der

[1] S. W. Titterton, Philos. Mag. J. Sci. **42**, 113 [1951].

von Menon, Muirhead und Rochat[2] bei ähnlichen Messungen gefundenen.

Ein weiteres mögliches Reaktionsschema für diesen Stern wäre $_8O^{16} + \pi^- \rightarrow {}_3Li^8 + {}_4Be^7 + n^0$, doch führt die Energie- und Impulsbilanz auf $\Delta p = 3{,}72$. Ebenso ist die Interpretation der Hammerspur als $_5B^8 \overset{\beta^+}{\rightarrow} {}_4Be^8 \rightarrow 2\alpha$ auszuschließen[3], da dann die Reaktion die Verdampfung von mehreren Neutronen involvieren würde, was mit der Impulsbilanz unverträglich ist.

Die Tatsache, daß das Neutron den überwiegenden Teil der Energie übernimmt, wäre in Übereinstimmung mit dem 2. Modell von Tamor[4] für den Primärprozeß des π^--Einfangs im Kern.

In derselben Weise haben wir für einen weiteren σ-Stern, dessen sämtliche Spuren in der Emulsion enden, folgendes Reaktionsschema bestimmen können:

$$_6C^{12} + \pi^- \rightarrow {}_2He^4 + {}_2He^4 + {}_1H^3 + n^0$$

mit den Energien

$$E_{He} = 8{,}8 \text{ MeV}; \; E_{He} = 8{,}7 \text{ MeV}; \; E_{H^3} = 1{,}2 \text{ MeV}; \; E_H = 93 \text{ MeV}.$$

Die Reaktion spricht ebenfalls für das 2. Modell von Tamor für den Einfang des π^--Mesons. Bereits Menon, Muirhead und Rochat haben diese Reaktion in einigen Fällen nachweisen können.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Teófilo Isnardi für seine gütige Hilfe und Herrn Prof. Dr. K. Wirtz, Göttingen, für die Überlassung der Photoplatten und seinen wertvollen Rat. Auch möchten wir der Comisión Nacional de la Energía Atómica sowie der Universidad Nacional de Cuyo für die großzügige Unterstützung bei der Plattenexposition danken.

[2] M. K. G. Menon, H. Muirhead u. O. Rochat, Philos. Mag. J. Sci. **41**, 583 [1950].
[3] L. W. Alvarez, Harwell Conference Report 1950, Physic. Rev. **80**, 519 [1950]
[4] S. Tamor, Physic. Rev. **77**, 412 [1950].

Das kontinuierliche Emissionsspektrum der Sonnenkorona im fernen Ultraviolett und bei weichen Röntgenstrahlen

Von Gerhard Elwert

Astronomisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 202–204 [1952]; eingeg. am 14. Nov. 1951)

Wie die Koronalinien lehren, sind die Atome der Sonnenkorona hochgradig ionisiert. Eine Untersuchung der Ionisationsprozesse ergibt, daß die Photoionisationen infolge der geringen Strahlungsdichte gegenüber den Stoßionisationen zu vernachlässigen sind; andererseits erfolgen die Rekombinationen unter Aussendung von Lichtquanten, da die Dreierstoßrekombinationen bei der geringen Materiedichte der Sonnenkorona unwesentlich sind. Im Gleichgewicht ist also, wie schon von Biermann[1], Miyamoto[2], v. d. R. Woolley und Allen[3] erkannt wurde, die Zahl der Stoßionisationen gleich der Zahl der Photorekombinationen. Auf Grund einer genaueren Untersuchung der Wirkungsquerschnitte ergibt sich in einer neueren Arbeit[4] als Ionisationsformel

$$\frac{n_i}{n_{i-1}} = \frac{16\,\alpha^3}{3\sqrt{3}}\, f\, g\, \frac{n}{\zeta_n}\left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^2 \frac{\chi_n}{kT}\, e^{\chi_n/kT} \quad . \qquad (1)$$

Darin ist n_i bzw. n_{i-1} die Zahl der Atome im i-ten bzw. $(i-1)$-ten Ionisationszustand, n die Quantenzahl der höchsten Schale, die im Grundzustand Elektronen enthält, χ_n die entsprechende Ionisationsenergie, χ_H die Ionisationsenergie des Wasserstoffs, α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, ζ_n die Zahl der Elektronen in der n-ten Schale, g ein von χ_n/kT und n schwach abhängiger Faktor der Größenordnung 1 bis 4, in dem die Rekombinationen in die höheren Schalen berücksichtigt sind und f ein Unsicherheitsfaktor der Ordnung 0,5 bis 2.

Durch die Photorekombinationen der freien Elektronen mit den hochionisierten Atomen der Sonnenkorona entsteht ein kontinuierliches Emissionsspektrum. Da die Sonnenkorona in dem untersuchten Frequenzgebiet optisch dünn ist, kann die Selbstabsorption vernachlässigt werden. Die Gesamtemission ergibt sich also durch Summation der Beiträge aller in Betracht kommenden Atomarten in allen Ionisationsstufen. Ist $\chi_{n,z,i}$ die Ionisationsenergie der Atome der Kernladung Z im i-ten Ionisationszustand, so ist die je Volumeneinheit von $n_{z,i+1}$ Ionen/cm³ und n_e Elektronen/cm³ in das Frequenzintervall $d\nu$ ausgestrahlte Intensität:

$$I_\nu\, d\nu = C\, n_e^2 \left(\frac{\chi_H}{kT}\right)^{3/2} e^{-h\nu/kT} \cdot \sum_i \sum_Z e^{\chi_{n,z,i}/kT}\, \frac{n_{i+1}}{n_e} \cdot \frac{\bar{\zeta}_{n,z,i-1}}{n} \left(\frac{\chi_{n,z,i}}{\chi_H}\right)^2 d\nu. \qquad (2)$$

Darin bedeutet

$$C = 2^7 \left(\frac{\pi}{3}\right)^{3/2} \alpha^3\, \chi_H\, a_0^3. \qquad (2\,a)$$

a_0 den Radius der 1. Bohrschen Wasserstoffbahn und $\bar{\zeta}_{n,z,i+1}$ die Zahl der leeren Plätze im Grundzustand der z-ten Atomart in der $(i+1)$-ten Ionisationsstufe. Der Beitrag der erzwungenen Emissionen ist vernachlässigt. Für die Häufigkeit der einzelnen Elemente wurden die von Unsöld[5] für die Photosphäre ermittelten Werte verwendet, die mit der kosmischen Häufigkeit gut übereinstimmen. Die Zahl der Elektronen wurde aus der korrigierten Baumbachschen Formel[6] entnommen, aus der sich das

[1] L. Biermann, Naturwiss. **34**, 87 [1947].
[2] S. Miyamoto, Publ. astronom. Soc. Jap. **I**, 1950.
[3] R. v. d. R. Wooley u. C. W. Allen, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **108**, 292 [1948].
[4] G. Elwert, Z. Naturforschg. **7a**, im Druck.
[5] A. Unsöld, Z. Astrophysik **24**, 306 [1948].
[6] S. Baumbach, Astronom. Nachr. **263**, 121 [1937]; H. C. van de Hulst, Astrophysic. J. **105**, 471 [1947].

von Menon, Muirhead und Rochat[2] bei ähnlichen Messungen gefundenen.

Ein weiteres mögliches Reaktionsschema für diesen Stern wäre ${}_8O^{16} + \pi^- \rightarrow {}_3Li^8 + {}_4Be^7 + n^0$, doch führt die Energie- und Impulsbilanz auf $\Delta p = 3{,}72$. Ebenso ist die Interpretation der Hammerspur als ${}_5B^8 \overset{\beta^+}{\rightarrow} {}_4Be^8 \rightarrow 2\alpha$ auszuschließen[3], da dann die Reaktion die Verdampfung von mehreren Neutronen involvieren würde, was mit der Impulsbilanz unverträglich ist.

Die Tatsache, daß das Neutron den überwiegenden Teil der Energie übernimmt, wäre in Übereinstimmung mit dem 2. Modell von Tamor[4] für den Primärprozeß des π^--Einfangs im Kern.

In derselben Weise haben wir für einen weiteren σ-Stern, dessen sämtliche Spuren in der Emulsion enden, folgendes Reaktionsschema bestimmen können:

$$ {}_6C^{12} + \pi^- \rightarrow {}_2He^4 + {}_2He^4 + {}_1H^3 + n^0 $$

mit den Energien

$$ E_{He} = 8{,}8 \text{ MeV}; \; E_{He} = 8{,}7 \text{ MeV}; \; E_{H^3} = 1{,}2 \text{ MeV}; $$
$$ E_{II} = 93 \text{ MeV}. $$

Die Reaktion spricht ebenfalls für das 2. Modell von Tamor für den Einfang des π^--Mesons. Bereits Menon, Muirhead und Rochat haben diese Reaktion in einigen Fällen nachweisen können.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Teófilo Isnardi für seine gütige Hilfe und Herrn Prof. Dr. K. Wirtz, Göttingen, für die Überlassung der Photoplatten und seinen wertvollen Rat. Auch möchten wir der Comisión Nacional de la Energía Atómica sowie der Universidad Nacional de Cuyo für die großzügige Unterstützung bei der Plattenexposition danken.

[2] M. K. G. Menon, H. Muirhead u. O. Rochat, Philos. Mag. J. Sci. **41**, 583 [1950].
[3] L. W. Alvarez, Harwell Conference Report 1950, Physic. Rev. **80**, 519 [1950]
[4] S. Tamor, Physic. Rev. **77**, 412 [1950].

Das kontinuierliche Emissionsspektrum der Sonnenkorona im fernen Ultraviolett und bei weichen Röntgenstrahlen

Von Gerhard Elwert

Astronomisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 202–204 [1952]; eingeg. am 14. Nov. 1951)

Wie die Koronalinien lehren, sind die Atome der Sonnenkorona hochgradig ionisiert. Eine Untersuchung der Ionisationsprozesse ergibt, daß die Photoionisationen infolge der geringen Strahlungsdichte gegenüber den Stoßionisationen zu vernachlässigen sind; andererseits erfolgen die Rekombinationen unter Aussendung von Lichtquanten, da die Dreierstoßrekombinationen bei der geringen Materiedichte der Sonnenkorona unwesentlich sind. Im Gleichgewicht ist also, wie schon von Biermann[1], Miyamoto[2], v. d. R. Woolley und Allen[3] erkannt wurde, die Zahl der Stoßionisationen gleich der Zahl der Photorekombinationen. Auf Grund einer genaueren Untersuchung der Wirkungsquerschnitte ergibt sich in einer neueren Arbeit[4] als Ionisationsformel

$$ \frac{n_i}{n_{i-1}} = \frac{16\,\alpha^3}{3\sqrt{3}}\, f\, g\, \frac{n}{\zeta_n} \left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^2 \frac{\chi_n}{kT}\, e^{\chi_n/kT} \,. \quad (1) $$

Darin ist n_i bzw. n_{i-1} die Zahl der Atome im i-ten bzw. $(i+1)$-ten Ionisationszustand, n die Quantenzahl der höchsten Schale, die im Grundzustand Elektronen enthält, χ_n die entsprechende Ionisationsenergie, χ_H die Ionisationsenergie des Wasserstoffs, α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, ζ_n die Zahl der Elektronen in der n-ten Schale, g ein von χ_n/kT und n schwach abhängiger Faktor der Größenordnung 1 bis 4, in dem die Rekombinationen in die höheren Schalen berücksichtigt sind und f ein Unsicherheitsfaktor der Ordnung 0,5 bis 2.

Durch die Photorekombinationen der freien Elektronen mit den hochionisierten Atomen der Sonnenkorona entsteht ein kontinuierliches Emissionsspektrum. Da die Sonnenkorona in dem untersuchten Frequenzgebiet optisch dünn ist, kann die Selbstabsorption vernachlässigt werden. Die Gesamtemission ergibt sich also durch Summation der Beiträge aller in Betracht kommenden Atomarten in allen Ionisationsstufen. Ist $\chi_{n,z,i}$ die Ionisationsenergie der Atome der Kernladung Z im i-ten Ionisationszustand, so ist die je Volumeneinheit von $n_{z,i+1}$ Ionen/cm³ und n_e Elektronen/cm³ in das Frequenzintervall $d\nu$ ausgestrahlte Intensität:

$$ I_\nu\, d\nu = C\, n_e^2 \left(\frac{\chi_H}{kT}\right)^{3/2} e^{-h\nu/kT} \cdot \sum_i \sum_Z e^{\chi_{n,z,i}/kT}\, \frac{n_{i+1}}{n_e} \cdot \frac{\bar{\zeta}_{n,z,i-1}}{n} \left(\frac{\chi_{n,z,i}}{\chi_H}\right)^2 d\nu. \quad (2) $$

Darin bedeutet

$$ C = 2^7 \left(\frac{\pi}{3}\right)^{3/2} \alpha^3\, \chi_H\, a_0^3 \,. \quad (2a) $$

a_0 den Radius der 1. Bohrschen Wasserstoffbahn und $\bar{\zeta}_{n,z,i+1}$ die Zahl der leeren Plätze im Grundzustand der z-ten Atomart in der $(i+1)$-ten Ionisationsstufe. Der Beitrag der erzwungenen Emissionen ist vernachlässigt. Für die Häufigkeit der einzelnen Elemente wurden die von Unsöld[5] für die Photosphäre ermittelten Werte verwendet, die mit der kosmischen Häufigkeit gut übereinstimmen. Die Zahl der Elektronen wurde aus der korrigierten Baumbachschen Formel[6] entnommen, aus der sich das

[1] L. Biermann, Naturwiss. **34**, 87 [1947].
[2] S. Miyamoto, Publ. astronom. Soc. Jap. **I**, 1950.
[3] R. v. d. R. Wooley u. C. W. Allen, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **108**, 292 [1948].
[4] G. Elwert, Z. Naturforschg. **7a**, im Druck.
[5] A. Unsöld, Z. Astrophysik **24**, 306 [1948].
[6] S. Baumbach, Astronom. Nachr. **263**, 121 [1937]; H. C. van de Hulst, Astrophysic. J. **105**, 471 [1947].

über die ganze Korona integrierte Quadrat der Elektronendichte zu $3{,}4 \cdot 10^{49}$ ergibt. Da der quadratische Mittelwert infolge der Dichteschwankungen in der Korona größer ist als das Quadrat der von Baumbach bestimmten linearen, wurde noch ein Faktor 2 hinzugefügt, während andererseits angenommen wurde, daß die Hälfte aller emittierten Quanten nach außen dringen.

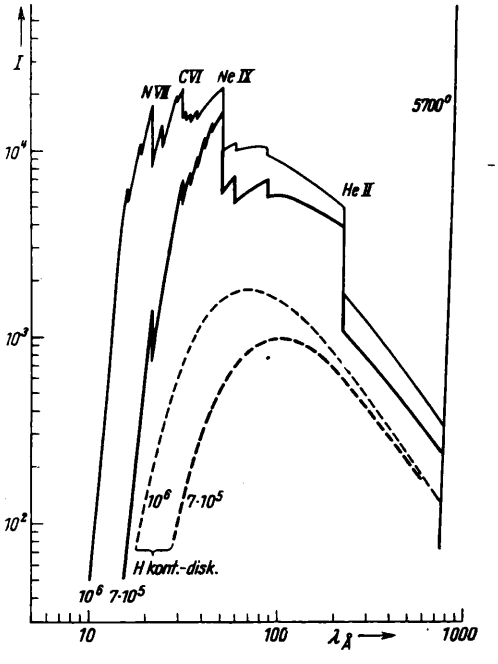


Abb. 1. Kontinuierliches Spektrum der Sonnenkorona. Die Intensität in Erdentfernung ist in erg/cm² sec je Wellenlängenintervall in cm angegeben.

Zu den Übergängen kontinuierlich-diskret kommen noch die frei-frei-Übergänge hinzu. Die bei ihnen je cm³ ausgestrahlte Intensität ist gegeben durch

$$J_\nu \, d\nu = n_e^2 \, C \left(\frac{\chi_{II}}{k\,T}\right)^{1/2} e^{-h\nu/kT} \sum_Z \frac{n_i}{n_e} Z^2 \, \bar{g} \, d\nu \,. \qquad (3)$$

Hierin ist $\bar{g}$ der für die Korona bei den interessierenden Frequenzen gültige und über alle Geschwindigkeiten der Maxwellverteilung gemittelte Gaunt-Faktor[7]. Bei der Summation über die verschiedenen Atomkerne ist nur H und He zu berücksichtigen. Der Beitrag der frei-frei-Übergänge ist außerdem nur im langwelligen Teil des untersuchten Spektralbereichs von Interesse.

Die Rechnung ergab das Hervortreten der He-Emissionskante bei 228 Å sowie bei einer Temperatur von 10^6 Grad einer Gruppe von Emissionskanten in der Umgebung von 30 Å, die hauptsächlich durch die leichteren Elemente Ne, C, N, O mit ihrer großen kosmischen Häufigkeit, zum geringeren Teil durch Fe zustande kommt. Bei einer tieferen Temperatur von $7 \cdot 10^5$ Grad tritt von dieser Gruppe im wesentlichen nur noch die Emissionskante von Ne IX bei 52 Å auf. Geht man vom Frequenzintervall $d\nu$ zum Wellenlängenintervall $d\lambda$ über und bezieht die ausgestrahlte Intensität auf die Erdentfernung, so erhält man für die beiden Temperaturen die abgebildeten Kurven. Zum Vergleich ist die Strahlung eines schwarzen Körpers von 5700° mit eingezeichnet, die den Beitrag der Photosphäre darstellen soll. Wie beide Kurven ineinander übergehen, kann erst die Berechnung der Strahlung des Übergangsgebietes Chromosphäre-Korona lehren, die in Angriff genommen wurde. Bei gleicher Häufigkeit von Fe X- und Fe XIV-Ionen ergibt sich die Ionisationstemperatur der Korona nach der Ionisationsformel (1) mit $f = 1$ zu $7{,}5 \cdot 10^5$ Grad. Das kontinuierliche Spektrum der Strahlung der Sonnenkorona im fernen Ultraviolett und bei weichen Röntgenstrahlen, das sich natürlich mit ihrer Temperatur ändert, ist zwischen den beiden gezeichneten Kurven für eine sehr hohe und eine tiefe Temperatur zu erwarten.

Mit den neuesten experimentellen Werten für die Dichteverteilung in der Erdatmosphäre von Newell[8], nach denen die Dichte oberhalb 100 km erheblich kleiner ist, als erwartet war, und den Werten für den Absorptionskoeffizienten in Luft nach Schneider und Siedentopf[9], ergibt sich, daß die Strahlung der 30-Å-Gruppe in 100 bis 110 km, die der He-Kante in 120 bis 130 km maximal absorbiert wird. Die Angaben der zur Bildung der E-Schicht erforderlichen Energie schwanken erheblich. Auf Grund der letzten von Woolley[10] hierfür angegebenen Werte liefert das kontinuierliche Spektrum mit etwa $5 \cdot 10^{-3}$ erg/cm²sec durch den Energieinhalt der 30-Å-Gruppe und 10^{-2} erg/cm²sec durch den der He-Kante einen zwar beträchtlichen, aber doch nicht ausreichenden Beitrag. Es kommt jedoch noch die Energie der Linienemission hinzu. Anregung von Linien kann einesteils durch Rekombinationsprozesse in höhere Schalen, andrerseits durch Elektronenstöße erfolgen, wobei die letzteren den wesentlichen Beitrag liefern. Auf Grund wellenmechanisch berechneter Wirkungsquerschnitte für Stoßanregung im Anschluß an Bethe[11] ergibt sich, daß durch Linienemission zur Energie der He-Kante ein etwa gleich großer

[7] G. Elwert, Z. Naturforschg. **3a**, 477 [1948]; G. Burkhardt, G. Elwert u. A. Unsöld, Z. Astrophysik **25**, 310 [1948].

[8] In Mém. Soc. Roy. Sci. Liège, **12** [1951]; P. Swings „L'étude Optique de l'Atmosphère Terrestre". Die freundliche Mitteilung der Newellschen Meßergebnisse verdanke ich Herrn Rawer.

[9] E. G. Schneider, J. opt. Soc. America **30**, 128 [1940]; H. Siedentopf, Naturwiss. **35**, 289 [1948].

[10] R. v. d. R. Woolley, Proc. of the Conference on Ionospheric Physics, Vol. II, 9 W, 1950.

[11] H. Bethe, Ann. Physik [5] **5**, 325 [1930].

Energiebetrag, zur Energie der Kanten der 30-Å-Gruppe mehrfache Beträge hinzukommen. Damit ist der Energiebedarf der E-Schicht gedeckt.

Eine eingehende Darstellung der kontinuierlichen Emission und der Linienemission der Korona sowie des Übergangsgebietes Chromosphäre-Korona ist einer ausführlicheren Arbeit in dieser Zeitschrift vorbehalten.

Herrn Prof. Siedentopf danke ich für die Anregung zu den vorstehenden Untersuchungen und sein förderndes Interesse an ihrem Fortgang.

Avancierte und retardierte Lösungen verallgemeinerter Feldgleichungen

Von H. Lehmann
Institut für theoretische Physik der Universität Jena

und H. Steinwedel
Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 204–205 [1952]; eingeg. am 27. Nov. 1951)

Vor einiger Zeit wurden von uns unabhängig voneinander die linearen divergenzenfreien Verallgemeinerungen klassischer Feldtheorien untersucht[1, 2]. Während der eine von uns (H. L.) dabei fand, daß bei Regularisierung mit einem kontinuierlichen Massenspektrum keine streng avancierten bzw. retardierten Potentiale existieren können, falls die Feldgleichungen zeitsymmetrisch sind, glaubte der andere (H. S.) beweisen zu können, daß eine Aufteilung in avancierte und retardierte Potentiale stets möglich sei, wenn die zeitsymmetrische Greensche Funktion der verallgemeinerten Wellengleichung außerhalb des Lichtkegels ($x_\mu\, x''_\mu > 0$) verschwindet. Dieser Beweis beruhte jedoch, wie wir inzwischen feststellten, auf der irrigen Annahme, daß die Fourier-Transformierte des Integralkerns der Feldgleichungen [$\zeta\,(k^2)$ in [1] Gl. (19) ff.] bzw. der äquivalente Differentialoperator [$-D\,(-k^2)\,k^2$ in [2], Gl. (20)][3] für $k^2 < 0$ noch nicht definiert sei und daher in diesem Gebiet identisch Null gesetzt werden könne. Dies ist aber keinesfalls zulässig, da sonst die zeitsymmetrische Greensche Funktion

$$\bar{f}\,(-x_\mu\, x''_\mu) = \frac{1}{4\pi^3}\, P \int \frac{e^{i k_\mu x''_\mu}\, \mathrm{d}^4 k}{D\,(-k_\mu\, k''_\mu)} = \frac{1}{4\pi^3}\, P \int \frac{e^{i k_\mu x''_\mu}\, \mathrm{d}^4 k}{\zeta\,(k_\mu\, k''_\mu)\, k_\mu\, k''_\mu} \quad (P = \text{Hauptwert}) \qquad (1)$$

nicht existieren kann.

Die Nichtexistenz avancierter bzw. retardierter Lösungen der zeitsymmetrischen Feldgleichungen im Falle kontinuierlicher Regularisierung läßt sich noch auf eine physikalisch vielleicht durchsichtigere Weise plausibel machen: Mit (1) würde sich im Falle der Existenz retardierter Lösungen für die Bewegung eines Elektrons im Eigenfeld in nichtrelativistischer Näherung die Gleichung [4]

$$0 = 2e^2 \int_{-\infty}^{0} \frac{\mathrm{d}\bar{f}\,(t^2)}{\mathrm{d}t} \left\{ \dot{\mathfrak{r}}\,(t) - \frac{\mathfrak{r}\,(t) - \mathfrak{r}\,(0)}{t} \right\} \mathrm{d}t = -2e^2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n\, \frac{(n+1)^2}{(n+2)!}\, \mathfrak{r}^{(n+2)}\,(0) \int_0^{\infty} \bar{f}\,(t^2)\, t^n\, \mathrm{d}t \qquad (2)$$

(t = Zeit mal Lichtgeschwindigkeit)

ergeben, wenn man die „mechanische" Masse des Elektrons Null setzt. Bilden wir durch Multiplikation mit $\dot{\mathfrak{r}}$ die Energiebilanz, so liefert (2)

$$-2e^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(2\nu+1)^2}{(2\nu+2)!} \left\{ (-1)^{\nu}\, \frac{1}{2}\, \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, (\mathfrak{r}^{(\nu+1)})^2 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{\kappa=0}^{\nu-1} (-1)^{\kappa}\, (\mathfrak{r}^{(2\nu+1-\kappa)}\, \mathfrak{r}^{(\kappa+1)}) \right\} \int_0^{\infty} \bar{f}\,(t^2)\, t^{2\nu}\, \mathrm{d}t$$

$$+2e^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(2\nu+2)^2}{2\nu+3)!} \left\{ (-1)^{(\nu+1)} (\mathfrak{r}^{(\nu+1)})^2 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{\kappa=0}^{\nu} (-1)^{\kappa}\, (\mathfrak{r}^{(2\nu+2-\kappa)}\, \mathfrak{r}^{(\kappa+1)} \right\} \int_0^{\infty} \bar{f}\,(t^2)\, t^{(2\nu+1)} \mathrm{d}t = 0. \qquad (3)$$

Diejenigen Terme in (2), welche gerade Zeitableitungen von $\mathfrak{r}$ enthalten, führen also zu vollständigen Differentialen, während die ungeraden Ableitungen wegen der Terme $(\mathfrak{r}^{(\nu+1)})^2$ zu (je nach Vorzeichen positiver oder negativer) nicht umkehrbarer Energiedissipation Anlaß geben. Da man es bei kontinuierlicher Regularisierung so einrichten kann, daß nur das Maxwell-Feld abgestrahlt wird[1], dessen Strahlungsdämpfung durch das $\dddot{\mathfrak{r}}$-Glied in (2) beschrieben wird, müssen die übrigen dissipativen Glieder in (3)

[1] H. Lehmann, Ann. Physik (6) **8**, 109 [1950].
[2] H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 123 [1951].
[3] Vgl. dazu auch G. Höhler, Ann. Physik (6) **9**, 77 [1951].
[4] Vgl. F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 53 [1946]; H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 173 [1951]. — Die in der letzteren Arbeit angegebenen Bewegungsgleichungen enthalten noch relativistische Terme!

Energiebetrag, zur Energie der Kanten der 30-Å-Gruppe mehrfache Beträge hinzukommen. Damit ist der Energiebedarf der E-Schicht gedeckt.

Eine eingehende Darstellung der kontinuierlichen Emission und der Linienemission der Korona sowie des Übergangsgebietes Chromosphäre-Korona ist einer ausführlicheren Arbeit in dieser Zeitschrift vorbehalten.

Herrn Prof. Siedentopf danke ich für die Anregung zu den vorstehenden Untersuchungen und sein förderndes Interesse an ihrem Fortgang.

Avancierte und retardierte Lösungen verallgemeinerter Feldgleichungen

Von H. Lehmann
Institut für theoretische Physik der Universität Jena

und H. Steinwedel
Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 204–205 [1952]; eingeg. am 27. Nov. 1951)

Vor einiger Zeit wurden von uns unabhängig voneinander die linearen divergenzenfreien Verallgemeinerungen klassischer Feldtheorien untersucht[1, 2]. Während der eine von uns (H. L.) dabei fand, daß bei Regularisierung mit einem kontinuierlichen Massenspektrum keine streng avancierten bzw. retardierten Potentiale existieren können, falls die Feldgleichungen zeitsymmetrisch sind, glaubte der andere (H. S.) beweisen zu können, daß eine Aufteilung in avancierte und retardierte Potentiale stets möglich sei, wenn die zeitsymmetrische Greensche Funktion der verallgemeinerten Wellengleichung außerhalb des Lichtkegels ($x_\mu\, x''_\mu > 0$) verschwindet. Dieser Beweis beruhte jedoch, wie wir inzwischen feststellten, auf der irrigen Annahme, daß die Fourier-Transformierte des Integralkerns der Feldgleichungen [$\zeta\,(k^2)$ in [1] Gl. (19) ff.] bzw. der äquivalente Differentialoperator [$-D\,(-k^2)\,k^2$ in [2], Gl. (20)][3] für $k^2 < 0$ noch nicht definiert sei und daher in diesem Gebiet identisch Null gesetzt werden könne. Dies ist aber keinesfalls zulässig, da sonst die zeitsymmetrische Greensche Funktion

$$\bar{f}\,(-x_\mu\, x''_\mu) = \frac{1}{4\pi^3}\, P \int \frac{e^{i k_\mu x''_\mu}\, \mathrm{d}^4 k}{D\,(-k_\mu\, k''_\mu)} = \frac{1}{4\pi^3}\, P \int \frac{e^{i k_\mu x''_\mu}\, \mathrm{d}^4 k}{\zeta\,(k_\mu\, k''_\mu)\, k_\mu\, k''_\mu} \quad (P = \text{Hauptwert}) \qquad (1)$$

nicht existieren kann.

Die Nichtexistenz avancierter bzw. retardierter Lösungen der zeitsymmetrischen Feldgleichungen im Falle kontinuierlicher Regularisierung läßt sich noch auf eine physikalisch vielleicht durchsichtigere Weise plausibel machen: Mit (1) würde sich im Falle der Existenz retardierter Lösungen für die Bewegung eines Elektrons im Eigenfeld in nichtrelativistischer Näherung die Gleichung [4]

$$0 = 2e^2 \int_{-\infty}^{0} \frac{\mathrm{d}\bar{f}\,(t^2)}{\mathrm{d}t} \left\{ \dot{\mathfrak{r}}\,(t) - \frac{\mathfrak{r}\,(t) - \mathfrak{r}\,(0)}{t} \right\} \mathrm{d}t = -2e^2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n\, \frac{(n+1)^2}{(n+2)!}\, \mathfrak{r}^{(n+2)}\,(0) \int_0^{\infty} \bar{f}\,(t^2)\, t^n\, \mathrm{d}t \qquad (2)$$

(t = Zeit mal Lichtgeschwindigkeit)

ergeben, wenn man die „mechanische" Masse des Elektrons Null setzt. Bilden wir durch Multiplikation mit $\dot{\mathfrak{r}}$ die Energiebilanz, so liefert (2)

$$-2e^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(2\nu+1)^2}{(2\nu+2)!} \left\{ (-1)^{\nu}\, \frac{1}{2}\, \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, (\mathfrak{r}^{(\nu+1)})^2 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{\kappa=0}^{\nu-1} (-1)^{\kappa}\, (\mathfrak{r}^{(2\nu+1-\kappa)}\, \mathfrak{r}^{(\kappa+1)}) \right\} \int_0^{\infty} \bar{f}\,(t^2)\, t^{2\nu}\, \mathrm{d}t$$

$$+2e^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(2\nu+2)^2}{2\nu+3)!} \left\{ (-1)^{(\nu+1)}\, (\mathfrak{r}^{(\nu+1)})^2 + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{\kappa=0}^{\nu} (-1)^{\kappa}\, (\mathfrak{r}^{(2\nu+2-\kappa)}\, \mathfrak{r}^{(\kappa+1)} \right\} \int_0^{\infty} \bar{f}\,(t^2)\, t^{(2\nu+1)}\, \mathrm{d}t = 0. \qquad (3)$$

Diejenigen Terme in (2), welche gerade Zeitableitungen von $\mathfrak{r}$ enthalten, führen also zu vollständigen Differentialen, während die ungeraden Ableitungen wegen der Terme $(\mathfrak{r}^{(\nu+1)})^2$ zu (je nach Vorzeichen positiver oder negativer) nicht umkehrbarer Energiedissipation Anlaß geben. Da man es bei kontinuierlicher Regularisierung so einrichten kann, daß nur das Maxwell-Feld abgestrahlt wird[1], dessen Strahlungsdämpfung durch das $\dddot{\mathfrak{r}}$-Glied in (2) beschrieben wird, müssen die übrigen dissipativen Glieder in (3)

[1] H. Lehmann, Ann. Physik (6) **8**, 109 [1950].
[2] H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 123 [1951].
[3] Vgl. dazu auch G. Höhler, Ann. Physik (6) **9**, 77 [1951].
[4] Vgl. F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 53 [1946]; H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 173 [1951]. — Die in der letzteren Arbeit angegebenen Bewegungsgleichungen enthalten noch relativistische Terme!

von entsprechenden dissipativen Termen in den Feldgleichungen herrühren, die infolgedessen nicht zeitsymmetrisch sein können[5].

Somit gelten die Herleitungen von [4] nur für zeitunsymmetrische Feldgleichungen[6], die man aber wohl aus Gründen der „mikroskopischen Reversibilität" ausschließen muß. Die richtige nichtrelativistische Bewegungsgleichung lautet also

$$e^2 \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\bar{f}(t^2)}{\mathrm{d}t} \left[\dot{\mathfrak{r}}(t) - \frac{\mathfrak{r}(t) - \mathfrak{r}(0)}{t} \right] \mathrm{d}t + \frac{2}{3} \dddot{\mathfrak{r}}(0) \right\}$$

$$= e^2 \left\{ \frac{2}{3} \dddot{\mathfrak{r}}(0) - \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(2\nu+1)^2}{(2\nu+\varepsilon)!} \mathfrak{r}^{(2\nu+2)}(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(t^2)\, t^{2\nu}\, \mathrm{d}t \right\} = 0 . \quad (4)$$

Dabei rührt das $\dddot{\mathfrak{r}}$-Glied wie oben von dem Maxwell-Anteil des Feldes her, für den natürlich retardierte Lösungen existieren; wegen der avancierten Anteile des Regularisierungsfeldes aber ist die Bewegungsgleichung nicht mehr kausal.

Herrn G. Höhler, Berlin, danken wir herzlich für fruchtbare Diskussionen.

[5] Ein weiterer Beweis, daß die Annahme der Existenz retardierter Lösungen zu zeitunsymmetrischen Feldgleichungen führt, wurde von Höhler l. c.[3] gegeben.

[6] Entsprechende Vorbehalte müssen auch für eine weitere Arbeit (H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 519 [1951] gemacht werden, die nach dem obigen z. Tl. auf falschen Voraussetzungen beruht.

Zur Massenstabilität des Elektrons in linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik

Von H. Steinwedel

Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 205–206 [1952]; eingeg. am 3. Dez. 1951)

Die linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik führen, wenn man verlangt, daß

a) die Selbstenergie eines punktförmigen Elektrons endlich bleibt,

b) *das Strahlungsfeld* eines beschleunigten Elektrons unverändert bleibt,

c) die Feldgleichungen zeitsymmetrisch sind,

zu folgender nichtrelativistischer Bewegungsgleichung für ein Elektron im Eigenfeld[1]:

$$\frac{2}{3} \dddot{\mathfrak{r}}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(t^2) \left(\ddot{\mathfrak{r}}(t) - \frac{\dot{\mathfrak{r}}(t)}{t} + \frac{\mathfrak{r}(t) - \mathfrak{r}(0)}{t^2} \right) \mathrm{d}t. \quad (1)$$

Dabei muß die Funktion $\bar{f}(t^2)$ für $t = 0$ endlich bleiben. Da in der bekannten Untersuchung von Bopp[3] zur „Massenstabilität" nicht berücksichtigt wurde, daß die Bewegungsgleichung (1) notwendig akausal ist (d. h. daß die verallgemeinerten Feldgleichungen, wenn sie zeitsymmetrisch sein sollen, keine streng retardierten bzw. avancierten Lösungen haben, und man somit die Integrationsgrenzen in (1) wie angegeben wählen muß[2], soll im folgenden nochmals eine entsprechende Untersuchung der Bewegungsgleichung (1) durchgeführt werden. Da (1) eine lineare Integrodifferentialgleichung ist, machen wir den Ansatz

$$\mathfrak{r}(t) = \mathfrak{r}_0\, e^{\alpha t} \quad (2)$$

und erhalten aus (1)

$$\frac{2}{3}\alpha^3 = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(t^2) \left\{ \left(\alpha^2 - \frac{\alpha}{t} + \frac{1}{t^2} \right) e^{\alpha t} - \frac{1}{t^2} \right\} \mathrm{d}t \equiv \Phi(\alpha). \quad (3)$$

Für $\Phi(\alpha)$ erhält man ähnlich wie bei Bopp[3]

$$\Phi(\alpha) = \alpha^2 \left(g(\alpha) - \frac{1}{\alpha^2} \int_0^{\alpha} g(p)\, p\, \mathrm{d}p \right), \quad (4)$$

wobei aber jetzt

$$g(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}^{\bullet}(t^2)\, e^{\alpha t}\, \mathrm{d}t \quad (5)$$

ist. Wir müssen also verlangen, daß das Integral (5) für alle Werte von α konvergiert. Dies ist z. B. der Fall, wenn

$$\bar{f}(t^2) \equiv 0 \text{ für } t > a \quad (6)$$

oder

$$\bar{f}(t^2) \sim t^{2n} e^{-t^2/a^2} \text{ für } t \to \infty . \quad (7)$$

Beispiel zu (6):[4]

$$\bar{f}(t^2) = \delta(t^2 - a^2).$$

[1]) Vgl. z. B. H. Lehmann u. H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **7a**, 204 [1952]; es ist t = Zeit mal Lichtgeschwindigkeit.

[2] Vgl. dazu H. Lehmann, Ann. Physik (6) **8**, 109 [1950] oder G. Höhler, Ann. Physik (6) **9**, 77 [1951].

[3] F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 53 [1946].

[4] Vgl. A. Landé, Physic. Rev. **76**, 1176 [1949]; **77**, 814 [1950].

von entsprechenden dissipativen Termen in den Feldgleichungen herrühren, die infolgedessen nicht zeitsymmetrisch sein können[5].

Somit gelten die Herleitungen von [4] nur für zeitunsymmetrische Feldgleichungen[6], die man aber wohl aus Gründen der „mikroskopischen Reversibilität" ausschließen muß. Die richtige nichtrelativistische Bewegungsgleichung lautet also

$$e^2 \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\bar{f}(t^2)}{\mathrm{d}t} \left[\dot{\mathfrak{r}}(t) - \frac{\mathfrak{r}(t) - \mathfrak{r}(0)}{t} \right] \mathrm{d}t + \frac{2}{3} \dddot{\mathfrak{r}}(0) \right\}$$

$$= e^2 \left\{ \frac{2}{3} \dddot{\mathfrak{r}}(0) - \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(2\nu+1)^2}{(2\nu+\varepsilon)!} \mathfrak{r}^{(2\nu+2)}(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(t^2)\, t^{2\nu}\, \mathrm{d}t \right\} = 0 . \quad (4)$$

Dabei rührt das $\dddot{\mathfrak{r}}$-Glied wie oben von dem Maxwell-Anteil des Feldes her, für den natürlich retardierte Lösungen existieren; wegen der avancierten Anteile des Regularisierungsfeldes aber ist die Bewegungsgleichung nicht mehr kausal.

Herrn G. Höhler, Berlin, danken wir herzlich für fruchtbare Diskussionen.

[5] Ein weiterer Beweis, daß die Annahme der Existenz retardierter Lösungen zu zeitunsymmetrischen Feldgleichungen führt, wurde von Höhler l. c.[3] gegeben.

[6] Entsprechende Vorbehalte müssen auch für eine weitere Arbeit (H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **6a**, 519 [1951] gemacht werden, die nach dem obigen z. Tl. auf falschen Voraussetzungen beruht.

Zur Massenstabilität des Elektrons in linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik

Von H. Steinwedel

Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 205–206 [1952]; eingeg. am 3. Dez. 1951)

Die linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik führen, wenn man verlangt, daß

a) die Selbstenergie eines punktförmigen Elektrons endlich bleibt,

b) *das Strahlungsfeld* eines beschleunigten Elektrons unverändert bleibt,

c) die Feldgleichungen zeitsymmetrisch sind,

zu folgender nichtrelativistischer Bewegungsgleichung für ein Elektron im Eigenfeld[1]:

$$\frac{2}{3} \dddot{\mathfrak{r}}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(t^2) \left(\ddot{\mathfrak{r}}(t) - \frac{\dot{\mathfrak{r}}(t)}{t} + \frac{\mathfrak{r}(t) - \mathfrak{r}(0)}{t^2} \right) \mathrm{d}t. \quad (1)$$

Dabei muß die Funktion $\bar{f}(t^2)$ für $t = 0$ endlich bleiben. Da in der bekannten Untersuchung von Bopp[3] zur „Massenstabilität" nicht berücksichtigt wurde, daß die Bewegungsgleichung (1) notwendig akausal ist (d. h. daß die verallgemeinerten Feldgleichungen, wenn sie zeitsymmetrisch sein sollen, keine streng retardierten bzw. avancierten Lösungen haben, und man somit die Integrationsgrenzen in (1) wie angegeben wählen muß[2], soll im folgenden nochmals eine entsprechende Untersuchung der Bewegungsgleichung (1) durchgeführt werden. Da (1) eine lineare Integrodifferentialgleichung ist, machen wir den Ansatz

$$\mathfrak{r}(t) = \mathfrak{r}_0\, e^{\alpha t} \quad (2)$$

und erhalten aus (1)

$$\frac{2}{3}\alpha^3 = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(t^2) \left\{ \left(\alpha^2 - \frac{\alpha}{t} + \frac{1}{t^2} \right) e^{\alpha t} - \frac{1}{t^2} \right\} \mathrm{d}t \equiv \Phi(\alpha). \quad (3)$$

Für $\Phi(\alpha)$ erhält man ähnlich wie bei Bopp[3]

$$\Phi(\alpha) = \alpha^2 \left(g(\alpha) - \frac{1}{\alpha^2} \int_0^{\alpha} g(p)\, p\, \mathrm{d}p \right), \quad (4)$$

wobei aber jetzt

$$g(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(t^2)\, e^{\alpha t}\, \mathrm{d}t \quad (5)$$

ist. Wir müssen also verlangen, daß das Integral (5) für alle Werte von α konvergiert. Dies ist z. B. der Fall, wenn

$$\bar{f}(t^2) \equiv 0 \text{ für } t > a \quad (6)$$

oder

$$\bar{f}(t^2) \sim t^{2n} e^{-t^2/a^2} \text{ für } t \to \infty . \quad (7)$$

Beispiel zu (6):[4]

$$\bar{f}(t^2) = \delta(t^2 - a^2).$$

[1] Vgl. z. B. H. Lehmann u. H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **7a**, 204 [1952]; es ist t = Zeit mal Lichtgeschwindigkeit.

[2] Vgl. dazu H. Lehmann, Ann. Physik (6) **8**, 109 [1950] oder G. Höhler, Ann. Physik (6) **9**, 77 [1951].

[3] F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 53 [1946].

[4] Vgl. A. Landé, Physic. Rev. **76**, 1176 [1949]; **77**, 814 [1950].

Es ergibt sich

$$\Phi(\alpha) = \frac{1}{a^3}\left\{\frac{e^{\alpha a}}{2}[(\alpha a)^2 - \alpha a + 1] + \frac{e^{-\alpha a}}{2}[(\alpha a)^2 + \alpha a + 1] - 1\right\}. \quad (8)$$

Damit Massenstabilität gewährleistet ist, darf also die Funktion [vgl. (3)]

$$h(z) = \frac{e^z}{2}(z^2 - z + 1) + \frac{e^{-z}}{2}(z^2 + z + 1) - 1 - \frac{2}{3}z^3 \quad (9)$$

in der rechten Halbebene keine Nullstellen haben. Die Anzahl N der Nullstellen einer ganzen Funktion $h(z)$ in einem Gebiet G mit Randkurve C ist bekanntlich gegeben durch

$$N = (1/2\pi)\,\Delta_C \operatorname{Arg} h(z). \quad (10)$$

wobei $\Delta_C \operatorname{Arg} h(z)$ die Variation des Arguments bei einem geschlossenen Umlauf auf der Kurve C bedeutet. Als Kurve C wählen wir jetzt (vgl. Abb. 1) ein Rechteck mit den Eckpunkten[5] P_1 (0,0), P_2 $(0,2k\pi)$, P_3 $(a, 2k\pi)$, P_4 $(a, 0)$ mit $k \gg 1$ und ganzzahlig, $a \gg 1$. Zwischen P_3 und P_4 ist wegen des

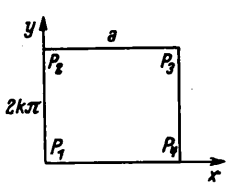


Abb. 1

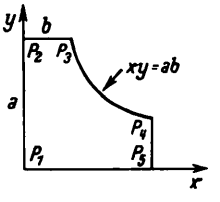


Abb. 2

Überwiegens des e^z-Faktors über alle anderen Glieder $\Delta \operatorname{Arg} h(z) \cong -2k\pi$; diese Änderung von $\operatorname{Arg} h(z)$ kann aber auf dem restlichen Weg nirgends kompensiert werden, da zwischen P_1 und P_2 $0 < \operatorname{Arg} h(z) < \pi$, zwischen P_2 und P_3 $\operatorname{Arg} e^z = 0$ und zwischen P_4 und P_1 $\operatorname{Arg} h(z) = 0$ ist. $h(z)$ nach (9) hat also im ersten Quadranten beliebig viele Nullstellen.

Beispiel zu (7):[6]

$$\bar{f}(t^2) = (1/\varrho^2)\, e^{-t^2/p^2}.$$

Es ergibt sich

$$\Phi(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}\,\alpha^2}{\varrho}\left\{e^{\left(\frac{\alpha\varrho}{2}\right)^2}\left(1 - \frac{2}{(\alpha\varrho)^2}\right) + \frac{2}{(\alpha\varrho)^2}\right\}, \quad (11)$$

$$h(z) = \sqrt{\pi}\left\{e^{z^2}\left(z^2 - \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}\right\} - \frac{4}{3}z^3. \quad (12)$$

Als Randkurve C wählen wir (vgl. Abb. 2) P_1 (0,0), P_2 $(0, a)$, P_3 (b, a), P_4 (a, b), P_5 $(a, 0)$ mit $a \gg 1$, $b \gg 1$, $a \gg b$; wobei C zwischen P_3 und P_4 auf der Hyperbel $xy = ab$ verläuft und zwischen den übrigen Punkten auf Geraden. Hier ist zwischen P_4 und P_5 $\Delta \operatorname{Arg} h(z) \cong -2ab$, während wiederum auf dem übrigen Weg diese Änderung nicht kompensiert werden kann, da zwischen P_2 und P_3 das mit $\exp(z^2)$ behaftete Glied wegen $a \gg b$ keine Rolle spielt und zwischen P_3 und P_4 $\operatorname{Arg} \exp(z^2) = \text{const.}$ ist [im übrigen vgl. das vorangehende Beispiel]. Ähnliche Überlegungen kann man offenbar für alle Funktionen $\bar{f}(t^2)$ durchführen, für die das Integral (5) konvergiert, da $\Phi(\alpha)$ für $\alpha \to i\infty$ höchstens wie α^2, für $\alpha \to \pm\infty$ aber irgendwie exponentiell wachsen muß[7]. Das bedeutet dann aber, daß $h(z) = -(2/3)z^3 + \Phi(z)$ stets beliebig viele Nullstellen in der rechten Halbebene hat, und somit auch die angegebenen linearen Verallgemeinerungen der Elektrodynamik keine Massenstabilität garantieren können. Eine ausführlichere Darstellung soll a. a. O. erscheinen.

Herrn A. Schoch, Heidelberg, danke ich herzlich für anregende und klärende Diskussionen.

[5] Setzen wir $z = x + iy$, so bezeichnet P (a, b) den Punkt $x = a$, $y = b$.

[6] Vgl. H. Lehmann, l. c.[2].

[7] Vermutlich läßt sich mit Hilfe einschlägiger Theoreme der Funktionentheorie die Beweisführung noch wesentlich präzisieren. Die diesbezügliche Literatur ist mir jedoch leider teils unbekannt und teils unzugänglich.

Bemerkung zum Einsetzen von Selbstenergie-Graphen in äußere Linien

Von Gerhart Lüders

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 206–207 [1952]; eingeg. am 12. Dez. 1952)

Während beim Einsetzen von Selbstenergie-Graphen in innere Linien eines Graphen wohldefinierte Ausdrücke entstehen, ergeben sich zunächst Unbestimmtheiten, wenn derartige Graphen in äußere Linien eingesetzt werden[1]. Setzt man z. B. in eine äußere Elektronenlinie eines beliebigen Graphen der Quanten-Elektrodynamik (schematisch in Abb. 1a) einen Selbstenergie-Graphen ein (Abb. 1b), so ist $\psi(x)$

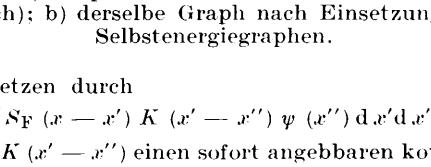


Abb. 1. a) Graph mit äußerer Elektronenlinie (schematisch); b) derselbe Graph nach Einsetzung eines Selbstenergiegraphen.

zu ersetzen durch

$$\int S_F(x - x')\, K(x' - x'')\, \psi(x'')\, \mathrm{d}x'\mathrm{d}x'',$$

wobei $K(x' - x'')$ einen sofort angebbaren kovarian-

[1] F. J. Dyson, Physic. Rev. **75**, 1736 [1949].

Es ergibt sich

$$\Phi(\alpha) = \frac{1}{a^3}\left\{\frac{e^{\alpha a}}{2}[(\alpha a)^2 - \alpha a + 1] + \frac{e^{-\alpha a}}{2}[(\alpha a)^2 + \alpha a + 1] - 1\right\}. \quad (8)$$

Damit Massenstabilität gewährleistet ist, darf also die Funktion [vgl. (3)]

$$h(z) = \frac{e^z}{2}(z^2 - z + 1) + \frac{e^{-z}}{2}(z^2 + z + 1) - 1 - \frac{2}{3}z^3 \quad (9)$$

in der rechten Halbebene keine Nullstellen haben. Die Anzahl N der Nullstellen einer ganzen Funktion $h(z)$ in einem Gebiet G mit Randkurve C ist bekanntlich gegeben durch

$$N = (1/2\pi)\,\Delta_C \operatorname{Arg} h(z). \quad (10)$$

wobei $\Delta_C \operatorname{Arg} h(z)$ die Variation des Arguments bei einem geschlossenen Umlauf auf der Kurve C bedeutet. Als Kurve C wählen wir jetzt (vgl. Abb. 1) ein Rechteck mit den Eckpunkten[5] P_1 (0,0), P_2 $(0{,}2k\pi)$, P_3 $(a, 2k\pi)$, P_4 $(a, 0)$ mit $k \gg 1$ und ganzzahlig, $a \gg 1$. Zwischen P_3 und P_4 ist wegen des

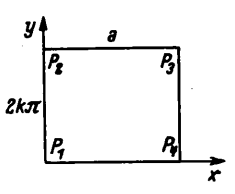


Abb. 1

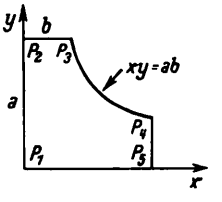


Abb. 2

Überwiegens des e^z-Faktors über alle anderen Glieder $\Delta \operatorname{Arg} h(z) \cong -2k\pi$; diese Änderung von $\operatorname{Arg} h(z)$ kann aber auf dem restlichen Weg nirgends kompensiert werden, da zwischen P_1 und P_2 $0 < \operatorname{Arg} h(z) < \pi$, zwischen P_2 und P_3 $\operatorname{Arg} e^z = 0$ und zwischen P_4 und P_1 $\operatorname{Arg} h(z) = 0$ ist. $h(z)$ nach (9) hat also im ersten Quadranten beliebig viele Nullstellen.

Beispiel zu (7):[6]

$$\bar{f}(t^2) = (1/\varrho^2)\, e^{-t^2/p^2}.$$

Es ergibt sich

$$\Phi(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}\,\alpha^2}{\varrho}\left\{e^{\left(\frac{\alpha\varrho}{2}\right)^2}\left(1 - \frac{2}{(\alpha\varrho)^2}\right) + \frac{2}{(\alpha\varrho)^2}\right\}, \quad (11)$$

$$h(z) = \sqrt{\pi}\left\{e^{z^2}\left(z^2 - \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}\right\} - \frac{4}{3}z^3. \quad (12)$$

Als Randkurve C wählen wir (vgl. Abb. 2) P_1 (0,0), P_2 $(0, a)$, P_3 (b, a), P_4 (a, b), P_5 $(a, 0)$ mit $a \gg 1$, $b \gg 1$, $a \gg b$; wobei C zwischen P_3 und P_4 auf der Hyperbel $xy = ab$ verläuft und zwischen den übrigen Punkten auf Geraden. Hier ist zwischen P_4 und P_5 $\Delta \operatorname{Arg} h(z) \cong -2ab$, während wiederum auf dem übrigen Weg diese Änderung nicht kompensiert werden kann, da zwischen P_2 und P_3 das mit $\exp(z^2)$ behaftete Glied wegen $a \gg b$ keine Rolle spielt und zwischen P_3 und P_4 $\operatorname{Arg} \exp(z^2) = \text{const.}$ ist [im übrigen vgl. das vorangehende Beispiel]. Ähnliche Überlegungen kann man offenbar für alle Funktionen $\bar{f}(t^2)$ durchführen, für die das Integral (5) konvergiert, da $\Phi(\alpha)$ für $\alpha \to i\infty$ höchstens wie α^2, für $\alpha \to \pm\infty$ aber irgendwie exponentiell wachsen muß[7]. Das bedeutet dann aber, daß $h(z) = -(2/3)z^3 + \Phi(z)$ stets beliebig viele Nullstellen in der rechten Halbebene hat, und somit auch die angegebenen linearen Verallgemeinerungen der Elektrodynamik keine Massenstabilität garantieren können. Eine ausführlichere Darstellung soll a. a. O. erscheinen.

Herrn A. Schoch, Heidelberg, danke ich herzlich für anregende und klärende Diskussionen.

[5] Setzen wir $z = x + iy$, so bezeichnet P (a, b) den Punkt $x = a$, $y = b$.

[6] Vgl. H. Lehmann, l. c.[2].

[7] Vermutlich läßt sich mit Hilfe einschlägiger Theoreme der Funktionentheorie die Beweisführung noch wesentlich präzisieren. Die diesbezügliche Literatur ist mir jedoch leider teils unbekannt und teils unzugänglich.

Bemerkung zum Einsetzen von Selbstenergie-Graphen in äußere Linien

Von Gerhart Lüders

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 206–207 [1952]; eingeg. am 12. Dez. 1952)

Während beim Einsetzen von Selbstenergie-Graphen in innere Linien eines Graphen wohldefinierte Ausdrücke entstehen, ergeben sich zunächst Unbestimmtheiten, wenn derartige Graphen in äußere Linien eingesetzt werden[1]. Setzt man z. B. in eine äußere Elektronenlinie eines beliebigen Graphen der Quanten-Elektrodynamik (schematisch in Abb. 1a) einen Selbstenergie-Graphen ein (Abb. 1b), so ist $\psi(x)$

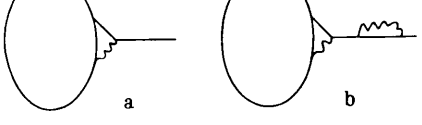


Abb. 1. a) Graph mit äußerer Elektronenlinie (schematisch); b) derselbe Graph nach Einsetzung eines Selbstenergiegraphen.

zu ersetzen durch

$$\int S_F(x - x')\, K(x' - x'')\, \psi(x'')\, \mathrm{d}x'\mathrm{d}x'',$$

wobei $K(x' - x'')$ einen sofort angebbaren kovarian-

[1] F. J. Dyson, Physic. Rev. **75**, 1736 [1949].

ten Integralkern darstellt. Nimmt man an, daß sich der Integraloperator $\int \mathrm{d}x''\, K(x'-x'')$ durch einen Differentialoperator ersetzen läßt, so muß aus Kovarianzgründen für beliebiges (spinorielles) $U(x')$ gelten

$$\int K(x'-x'')\,U(x'')\,\mathrm{d}x'' = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x'_\nu} + \varkappa\right)^n U(x'),$$

wobei die konstanten Koeffizienten durch den Integraloperator $K(x'-x'')$ festgelegt sind. Das Glied mit $n=0$ fällt infolge Massenrenormalisation fort. Beschränkt man sich nun zunächst auf das Glied mit $n=1$, so ergibt sich

$$\int S_F(x-x')\,K(x'-x'')\,\psi(x'')\,\mathrm{d}x'\mathrm{d}x'' = a_1 \int S_F(x-x')\left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x'_\nu} + \varkappa\right)\psi(x')\,\mathrm{d}x'.$$

Wegen

$$\left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x'_\nu} + \varkappa\right)\psi(x') = 0,$$

$$S_F(x-x')\left(i\gamma_\nu \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x'_\nu} - \varkappa\right) = -\delta(x-x')$$

hat dieser Ausdruck bei Anwendung des Differentialoperators nach rechts den Wert 0, bei Anwendung nach links (nach partieller Integration) jedoch den Wert $a_1\,\psi(x)$. Dies ist die behauptete Unbestimmtheit. Die innere Konsistenz des Renormalisierungs-Programms erfordert der Wert $a_1/2\,\psi(x)$.

Nach einem nicht publizierten Beweis von Dyson soll sich dieser Wert ergeben, wenn man die Bedingung der Unitarität der S-Matrix heranzieht. In der vorliegenden Note ist beabsichtigt, zu zeigen, daß sich dieser durch das Renormalisierungs-Programm geforderte Wert zwingend einstellt, wenn man beachtet, daß die Wechselwirkung von Maxwell-Feld und Dirac-Feld für $t \to \mp\infty$ adiabatisch ein- bzw. ausgeschaltet zu denken ist. Auf die Wichtigkeit dieser adiabatischen Änderung der Kopplung hat neben Schwinger besonders Ferretti[2] hingewiesen. Die Wechselwirkungs-Energie $H(x)$ ist zu ersetzen durch $g(t)\,H(x)$, wobei $g(t)$ in der Mitte des Zeitintervalls überall den Wert 1 hat, für $t \to \mp\infty$ jedoch adiabatisch verschwindet. Die Theorie ist dann erst im Grenzfall ($g \to 1$ für „alle" t) relativistisch invariant und eichinvariant. Die Hinzufügung des Faktors $g(t)$ soll, physikalisch gesehen, bewirken, daß die für $t \to \mp\infty$ „nackten" Teilchen als „angezogene" Teilchen am Streuprozeß teilnehmen.

Der unbestimmte Ausdruck

$$\int S_F(x-x')\,K(x'-x'')\,\psi(x'')\,\mathrm{d}x'\,\mathrm{d}x''$$

ist jetzt zu ersetzen durch

$$\int S_F(x-x')\,g(t')\,K(x'-x'')\,g(t'')\,\psi(x'')\,\mathrm{d}x'\mathrm{d}x'' = a_1 \int S_F(x-x')\,g(t')\left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x'_\nu} + \varkappa\right) g(t')\,\psi(x')\,\mathrm{d}x'.$$

[2] B. Ferretti, Nuovo Cimento **8**, 108 [1951].

Bei Anwendung des Operators der Dirac-Gleichung nach rechts folgt weiter, daß dies

$$= \frac{a_1}{c} \int S_F(x-x')\,g(t')\,\gamma_4\,\dot{g}(t')\,\psi(x')\,\mathrm{d}x',$$

bei Anwendung nach links, daß es

$$= a_1 g^2(x)\psi(x) + \frac{a_1}{c} \int S_F(x-x')\,g(t')\,\gamma_4\,\dot{g}(t')\,\psi(x')\,\mathrm{d}x'$$

ist. Durch Vergleich beider Ausdrücke folgt in der Tat im Grenzfall $g \to 1$

$$\int S_F(x-x')\,K(x'-x'')\,\psi(x'')\,\mathrm{d}x'\mathrm{d}x'' = \frac{a_1}{2}\psi(x).$$

Beiträge von höheren Potenzen des Dirac-Operators treten nicht auf, wenn man beachtet, daß die zeitlichen Ableitungen von $g(t)$ im adiabatischen Grenzfall verschwinden.

Zusatz b. d. Korr.: Herr W. E. Thirring hat den Verf. freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß in einer Arbeit von Dyson[3] (im Rahmen von dessen Theorie der Glättungsfunktion[4]) ein Beweis dafür enthalten ist, daß bei der Ladungsrenormalisierung äußerer Linien die Wurzel aus der Renormalisierungskonstanten, in niedrigster Näherung also $a_1/2$, auftritt. Die vorliegende Note darf vielleicht dazu dienen, zu den allgemein gehaltenen Überlegungen von Dyson eine einfache physikalische Interpretation zu liefern.

[3] F. J. Dyson, Physic. Rev. **83**, 608 [1951].
[4] F. J. Dyson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **207**, 395 [1951].

Formale Korrespondenz, Faktorenreihenfolge und Poisson-Klammern

Von R. Haag

Institut für theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. **7a**, 207–208 [1952]; eingeg. am 27. Nov. 1951)

Den Ausgangspunkt zur Formulierung einer quantenphysikalischen Theorie bildet auch heute noch vielfach ein klassisches Modell, dessen Gesetzmäßigkeiten man mit Hilfe des Korrespondenzprinzips in die Quantentheorie zu übertragen sucht, sei es, daß eine in der Makrophysik erprobte Theorie vorliegt, sei es, daß man lediglich gewisse heuristische Gesichtspunkte, die in der klassischen Physik formuliert sind, für die Quantenphysik nutzbar machen will. Diese Übertragung geschieht meist mittels einiger formaler Regeln, die auf der engen Verwandtschaft zwischen den Formalismen der Quantenmechanik und der kanonischen Form der klassischen Mechanik beruhen. Wir bezeichnen diese Regeln als *„formale Korrespondenz"*. Zwei der gebräuchlichsten sind:

a) die „Jordansche Regel": Einer beliebigen Funktion $f(q, p)$ der kanonischen Größen entspricht die Operationsfunktion $f\left(q, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right)$, wobei die

ten Integralkern darstellt. Nimmt man an, daß sich der Integraloperator $\int \mathrm{d}x''\, K(x'-x'')$ durch einen Differentialoperator ersetzen läßt, so muß aus Kovarianzgründen für beliebiges (spinorielles) $U(x')$ gelten

$$\int K(x'-x'')\,U(x'')\,\mathrm{d}x'' = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x'_\nu} + \varkappa\right)^n U(x'),$$

wobei die konstanten Koeffizienten durch den Integraloperator $K(x'-x'')$ festgelegt sind. Das Glied mit $n=0$ fällt infolge Massenrenormalisation fort. Beschränkt man sich nun zunächst auf das Glied mit $n=1$, so ergibt sich

$$\int S_F(x-x')\,K(x'-x'')\,\psi(x'')\,\mathrm{d}x'\mathrm{d}x'' = a_1 \int S_F(x-x') \left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x'_\nu} + \varkappa\right) \psi(x')\,\mathrm{d}x'.$$

Wegen

$$\left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x'_\nu} + \varkappa\right)\psi(x') = 0,$$

$$S_F(x-x') \left(i\gamma_\nu \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x'_\nu} - \varkappa\right) = -\delta(x-x')$$

hat dieser Ausdruck bei Anwendung des Differentialoperators nach rechts den Wert 0, bei Anwendung nach links (nach partieller Integration) jedoch den Wert $a_1\,\psi(x)$. Dies ist die behauptete Unbestimmtheit. Die innere Konsistenz des Renormalisierungs-Programms erfordert der Wert $a_1/2\,\psi(x)$.

Nach einem nicht publizierten Beweis von Dyson soll sich dieser Wert ergeben, wenn man die Bedingung der Unitarität der S-Matrix heranzieht. In der vorliegenden Note ist beabsichtigt, zu zeigen, daß sich dieser durch das Renormalisierungs-Programm geforderte Wert zwingend einstellt, wenn man beachtet, daß die Wechselwirkung von Maxwell-Feld und Dirac-Feld für $t \to \mp\infty$ adiabatisch ein- bzw. ausgeschaltet zu denken ist. Auf die Wichtigkeit dieser adiabatischen Änderung der Kopplung hat neben Schwinger besonders Ferretti[2] hingewiesen. Die Wechselwirkungs-Energie $H(x)$ ist zu ersetzen durch $g(t)\,H(x)$, wobei $g(t)$ in der Mitte des Zeitintervalls überall den Wert 1 hat, für $t \to \mp\infty$ jedoch adiabatisch verschwindet. Die Theorie ist dann erst im Grenzfall ($g \to 1$ für „alle" t) relativistisch invariant und eichinvariant. Die Hinzufügung des Faktors $g(t)$ soll, physikalisch gesehen, bewirken, daß die für $t \to \mp\infty$ „nackten" Teilchen als „angezogene" Teilchen am Streuprozeß teilnehmen.

Der unbestimmte Ausdruck

$$\int S_F(x-x')\,K(x'-x'')\,\psi(x'')\,\mathrm{d}x'\,\mathrm{d}x''$$

ist jetzt zu ersetzen durch

$$\int S_F(x-x')\,g(t')\,K(x'-x'')\,g(t'')\,\psi(x'')\,\mathrm{d}x'\mathrm{d}x'' = a_1 \int S_F(x-x')\,g(t') \left(i\gamma_\nu \frac{\partial}{\partial x'_\nu} + \varkappa\right) g(t')\,\psi(x')\,\mathrm{d}x'.$$

[2] B. Ferretti, Nuovo Cimento **8**, 108 [1951].

Bei Anwendung des Operators der Dirac-Gleichung nach rechts folgt weiter, daß dies

$$= \frac{a_1}{c} \int S_F(x-x')\,g(t')\,\gamma_4\,\dot{g}(t')\,\psi(x')\,\mathrm{d}x',$$

bei Anwendung nach links, daß es

$$= a_1 g^2(x)\psi(x) + \frac{a_1}{c} \int S_F(x-x')\,g(t')\,\gamma_4\,\dot{g}(t')\,\psi(x')\,\mathrm{d}x'$$

ist. Durch Vergleich beider Ausdrücke folgt in der Tat im Grenzfall $g \to 1$

$$\int S_F(x-x')\,K(x'-x'')\,\psi(x'')\,\mathrm{d}x'\mathrm{d}x'' = \frac{a_1}{2}\psi(x).$$

Beiträge von höheren Potenzen des Dirac-Operators treten nicht auf, wenn man beachtet, daß die zeitlichen Ableitungen von $g(t)$ im adiabatischen Grenzfall verschwinden.

Zusatz b. d. Korr.: Herr W. E. Thirring hat den Verf. freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß in einer Arbeit von Dyson[3] (im Rahmen von dessen Theorie der Glättungsfunktion[4]) ein Beweis dafür enthalten ist, daß bei der Ladungsrenormalisierung äußerer Linien die Wurzel aus der Renormalisierungskonstanten, in niedrigster Näherung also $a_1/2$, auftritt. Die vorliegende Note darf vielleicht dazu dienen, zu den allgemein gehaltenen Überlegungen von Dyson eine einfache physikalische Interpretation zu liefern.

[3] F. J. Dyson, Physic. Rev. **83**, 608 [1951].
[4] F. J. Dyson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **207**, 395 [1951].

Formale Korrespondenz, Faktorenreihenfolge und Poisson-Klammern

Von R. Haag

Institut für theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. **7a**, 207–208 [1952]; eingeg. am 27. Nov. 1951)

Den Ausgangspunkt zur Formulierung einer quantenphysikalischen Theorie bildet auch heute noch vielfach ein klassisches Modell, dessen Gesetzmäßigkeiten man mit Hilfe des Korrespondenzprinzips in die Quantentheorie zu übertragen sucht, sei es, daß eine in der Makrophysik erprobte Theorie vorliegt, sei es, daß man lediglich gewisse heuristische Gesichtspunkte, die in der klassischen Physik formuliert sind, für die Quantenphysik nutzbar machen will. Diese Übertragung geschieht meist mittels einiger formaler Regeln, die auf der engen Verwandtschaft zwischen den Formalismen der Quantenmechanik und der kanonischen Form der klassischen Mechanik beruhen. Wir bezeichnen diese Regeln als *„formale Korrespondenz"*. Zwei der gebräuchlichsten sind:

a) die „Jordansche Regel": Einer beliebigen Funktion $f(q, p)$ der kanonischen Größen entspricht die Operationsfunktion $f\left(q, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right)$, wobei die

Faktorreihenfolge durch die Korrespondenz nicht festgelegt ist.

b) Die klassischen Poisson-Klammerrelationen werden umgedeutet als Kommutatorrelationen.

Es ist der Zweck dieser Note, darauf hinzuweisen, daß bei einer zu formalen Anwendung dieser Regeln gewisse Gesichtspunkte übersehen werden.

1. Jordansche Regel und Faktorreihenfolge

Um nicht weitläufig zu werden, beschränken wir uns auf einen Freiheitsgrad x. Einen beliebigen Differentialoperator schreiben wir in der „Normalform":

$$H = \sum_{n=0}^{N} (-i)^n \, C^{(n)}(x) \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} . \tag{1}$$

Die Hermitizitätsbedingung liefert dann

$$g\,(C^{(n)} - C^{(n)*}) = -\sum_{k=1}^{N-n} (i^k) \binom{n+k}{k} \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}x^k}\,(g\,C^{(n+k)}). \tag{2}$$

Dabei ist g die Gewichtsfunktion, welche in die Hermitizitätsdefinition eingeht. Aus (2) liest man ab, daß die Imaginärteile der Koeffizienten $C^{(n)}$ durch die Realteile festgelegt sind.

Mit den üblichen Näherungsvoraussetzungen[1]

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x} \ll pA, \tag{3}$$

$$\frac{\mathrm{d}C^{(n)}}{\mathrm{d}x} \ll p\,C^{(n)} \tag{4}$$

erhält man die dem Operator (1) zugeordnete klassische Größe

$$\overline{H} = \sum C^{(n)\prime}(x) \cdot p^n, \tag{5}$$

worin $C^{(n)\prime}$ den Realteil von $C^{(n)}$ bedeutet. Der Imaginärteil ist infolge von (2) und (4) zu vernachlässigen.

Diese Zuordnung zwischen H und $\overline{H}$ ist — wegen (2) — *umkehrbar eindeutig*. Eine Unsicherheit beim Übergang von (5) nach (1) besteht lediglich deshalb, weil die Prüfung von (5) an der Erfahrung ($\overline{H}$ sei etwa die Hamilton-Funktion eines Systems) nur für hinreichend große p-Werte vollzogen ist und daher eine Änderung $\Delta\, C^{(n)}$ der Koeffizienten klassisch nichts ausmacht, sofern im fraglichen Impulsbereich gilt:

$$\Delta\, C^{(N)} \ll C^{(n)}\, p^{N-n}. \tag{6}$$

Wegen (4) bedeutet eine Umstellung der Faktorreihenfolge in (1) i. a. gerade eine Änderung der in (6) geschilderten Art. Doch ist das Kriterium (6) einfacher und allgemeiner gültig. Man kann z. B. durch Umstellung der Faktorreihenfolge Änderungen erzielen, die dem Kriterium (6) *nicht* genügen. Ein Beispiel dieser Art wurde von Bopp angegeben[2]. Der Grund des dort formulierten „Prinzips der unveränderten Potentiale" ist aus (6) leicht ersichtlich. Man muß dabei nur bedenken: Wenn ein Koeffizient $C^{(n)}$ in klassischer Näherung wirklich auftritt, so ist er größenordnungsmäßig vergleichbar mit $C^{(N)}\, p^{N-n}$, also nach (6)

$$\Delta\, C^{(n)} \ll C^{(n)},$$

d. h. aber, daß dann die Unsicherheit auch in der Quantentheorie nicht sehr wesentlich wird. Nur bei klassisch verschwindendem $C^{(n)}$ wirkt sie sich eventuell stark aus.

2. Poisson-Klammerrelationen

Wenn es möglich wäre, beliebigen klassischen Größen Operatoren derart zuzuordnen, daß die formale Korrespondenz b) bestünde, so würde dies nach Lie[3] bedeuten, daß die Gruppe der (klassischen) kanonischen Transformationen isomorph zur Gruppe der unitären Transformationen des Hilbert-Raumes ist. Man kann jedoch zeigen, daß eine solche Zuordnung *nicht* gelingen kann. Allerdings liegen die (unvermeidlichen) Abweichungen von der Korrespondenz b) i. a. innerhalb des durch (6) gesteckten Rahmens. Immerhin muß man beachten, daß die Übereinstimmung zwischen Poissonklammer- und Kommutatorrelationen in Strenge bestenfalls für einige Größen gelten kann, so daß bestimmte kanonische Darstellungen ausgezeichnet sind, in denen diese Größen gerade die einfachsten sind.

[1] A sei die Amplitude, S die Phase der Wellenfunktion. $p = \mathrm{d}S/\mathrm{d}x$.

[2] F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 196 [1946], Anhang.

[3] S. z. B. G. Kowalewski: „Einführung in die Theorie der kontinuierlichen Gruppen".

Einige Beobachtungen über die Dissoziationsspektren von Ionen

Von Arnim Henglein

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 208–209 [1952]; eingeg. am 20. Nov. 1951)

Mit Hilfe eines Parabelspektrographen wurden Untersuchungen über die Dissoziation von Ionen fortgesetzt, über die früher bereits berichtet worden ist[1, 2]. Dabei werden primär durch Ionisation und Dissoziation bei Elektronenstoß gebildete Ionen nach Beschleunigung auf 20 kV durch einen geeigneten gashaltigen Raum geschossen, in dem sekundär die Dissoziationen stattfinden, und die Bruchstücke analysiert. Es wurde nun versucht, aus den Dissoziationshäufigkeiten und -produkten auf die Struktur der Mutterionen und die Art des primären Dissoziationsvorganes zu schließen.

[1] H. Ewald und A. Henglein, Z. Naturforschg. **6a**, 463 [1951].

[2] A. Henglein, Z. Naturforschg. **7a**, 165 [1952].

Faktorreihenfolge durch die Korrespondenz nicht festgelegt ist.

b) Die klassischen Poisson-Klammerrelationen werden umgedeutet als Kommutatorrelationen.

Es ist der Zweck dieser Note, darauf hinzuweisen, daß bei einer zu formalen Anwendung dieser Regeln gewisse Gesichtspunkte übersehen werden.

1. Jordansche Regel und Faktorreihenfolge

Um nicht weitläufig zu werden, beschränken wir uns auf einen Freiheitsgrad x. Einen beliebigen Differentialoperator schreiben wir in der „Normalform":

$$H = \sum_{n=0}^{N} (-i)^n \, C^{(n)}(x) \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} . \tag{1}$$

Die Hermitizitätsbedingung liefert dann

$$g\,(C^{(n)} - C^{(n)*}) = -\sum_{k=1}^{N-n} (i^k) \left(\frac{n+k}{k}\right) \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}x^k}\,(g\,C^{n+k}). \tag{2}$$

Dabei ist g die Gewichtsfunktion, welche in die Hermitizitätsdefinition eingeht. Aus (2) liest man ab, daß die Imaginärteile der Koeffizienten $C^{(n)}$ durch die Realteile festgelegt sind.

Mit den üblichen Näherungsvoraussetzungen[1]

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x} \ll pA, \tag{3}$$

$$\frac{\mathrm{d}C^{(n)}}{\mathrm{d}x} \ll p\,C^{(n)} \tag{4}$$

erhält man die dem Operator (1) zugeordnete klassische Größe

$$\overline{H} = \sum C^{(n)\prime}(x) \cdot p^n, \tag{5}$$

worin $C^{(n)\prime}$ den Realteil von $C^{(n)}$ bedeutet. Der Imaginärteil ist infolge von (2) und (4) zu vernachlässigen.

Diese Zuordnung zwischen H und $\overline{H}$ ist — wegen (2) — *umkehrbar eindeutig*. Eine Unsicherheit beim Übergang von (5) nach (1) besteht lediglich deshalb, weil die Prüfung von (5) an der Erfahrung ($\overline{H}$ sei etwa die Hamilton-Funktion eines Systems) nur für hinreichend große p-Werte vollzogen ist und daher eine Änderung $\Delta\, C^{(n)}$ der Koeffizienten klassisch nichts ausmacht, sofern im fraglichen Impulsbereich gilt:

$$\Delta\, C^{(N)} \ll C^{(n)}\, p^{N-n}. \tag{6}$$

Wegen (4) bedeutet eine Umstellung der Faktorreihenfolge in (1) i. a. gerade eine Änderung der in (6) geschilderten Art. Doch ist das Kriterium (6) einfacher und allgemeiner gültig. Man kann z. B. durch Umstellung der Faktorreihenfolge Änderungen erzielen, die dem Kriterium (6) *nicht* genügen. Ein Beispiel dieser Art wurde von Bopp angegeben[2]. Der Grund des dort formulierten „Prinzips der unveränderten Potentiale" ist aus (6) leicht ersichtlich. Man muß dabei nur bedenken: Wenn ein Koeffizient $C^{(n)}$ in klassischer Näherung wirklich auftritt, so ist er größenordnungsmäßig vergleichbar mit $C^{(N)}\, p^{N-n}$, also nach (6)

$$\Delta\, C^{(n)} \ll C^{(n)},$$

d. h. aber, daß dann die Unsicherheit auch in der Quantentheorie nicht sehr wesentlich wird. Nur bei klassisch verschwindendem $C^{(n)}$ wirkt sie sich eventuell stark aus.

2. Poisson-Klammerrelationen

Wenn es möglich wäre, beliebigen klassischen Größen Operatoren derart zuzuordnen, daß die formale Korrespondenz b) bestünde, so würde dies nach Lie[3] bedeuten, daß die Gruppe der (klassischen) kanonischen Transformationen isomorph zur Gruppe der unitären Transformationen des Hilbert-Raumes ist. Man kann jedoch zeigen, daß eine solche Zuordnung *nicht* gelingen kann. Allerdings liegen die (unvermeidlichen) Abweichungen von der Korrespondenz b) i. a. innerhalb des durch (6) gesteckten Rahmens. Immerhin muß man beachten, daß die Übereinstimmung zwischen Poissonklammer- und Kommutatorrelationen in Strenge bestenfalls für einige Größen gelten kann, so daß bestimmte kanonische Darstellungen ausgezeichnet sind, in denen diese Größen gerade die einfachsten sind.

[1] A sei die Amplitude, S die Phase der Wellenfunktion. $p = \mathrm{d}S/\mathrm{d}x$.

[2] F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 196 [1946], Anhang.

[3] S. z. B. G. Kowalewski: „Einführung in die Theorie der kontinuierlichen Gruppen".

Einige Beobachtungen über die Dissoziationsspektren von Ionen

Von Arnim Henglein

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

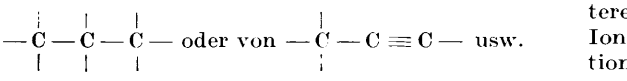
(Z. Naturforschg. **7a**, 208–209 [1952]; eingeg. am 20. Nov. 1951)

Mit Hilfe eines Parabelspektrographen wurden Untersuchungen über die Dissoziation von Ionen fortgesetzt, über die früher bereits berichtet worden ist[1, 2]. Dabei werden primär durch Ionisation und Dissoziation bei Elektronenstoß gebildete Ionen nach Beschleunigung auf 20 kV durch einen geeigneten gashaltigen Raum geschossen, in dem sekundär die Dissoziationen stattfinden, und die Bruchstücke analysiert. Es wurde nun versucht, aus den Dissoziationshäufigkeiten und -produkten auf die Struktur der Mutterionen und die Art des primären Dissoziationsvorganes zu schließen.

[1] H. Ewald und A. Henglein, Z. Naturforschg. **6a**, 463 [1951].

[2] A. Henglein, Z. Naturforschg. **7a**, 165 [1952].

Neben Strukturisomeren sind bei den Radikalionen auch Bindungsisomere denkbar, so könnte z. B. ein C_3^+-Ion in verschiedenen Bindungszuständen auftreten, etwa als Ion von



Über die Isomerie bei $C_2H_2^+$-Ionen ist früher schon berichtet worden[2]. In der C_3-Serie konnten weitere isomere Ionen nachgewiesen werden durch ihre verschiedene Fähigkeit zur Umladung und Bildung negativer Ionen bei der sekundären Dissoziation. So zeigen die C_3^+-, C_3H^+-, $C_3H_2^+$- und $C_3H_4^+$-Ionen aus Propan ein sehr unterschiedliches Verhalten beim Zerfall gegenüber den entsprechenden Isomeren, die aus Allylen primär gebildet werden. Während bei den „alkan"-artigen Ionen nur C_3^--Teilchen als Folgeionen gerade noch nachweisbar waren, lieferten die „alkin"-artigen Ionen bereits bei geringer Intensität das vollständige Spektrogramm der negativen Ionen.

Die Untersuchungen der Zerfallsprozesse von doppelt geladenen Ionen wurden auf weitere Kohlenwasserstoffe ausgedehnt. Abb. 1* zeigt als Beispiel das Spektrogramm des Propans, das durch Zerfälle der Art

$$C_3H_n^{++} \rightarrow_s C_3H_{n-b}^{+} + H^+ + (b-1)\,H$$

zustande kommt mit n = 2, 3, 4 und 5. Zerfallsprozesse von $C_3H_6^{++}$-Ionen, die durch sehr empfindliche Massenspektrometer noch entdeckt werden können[3], konnten nicht erhalten werden. In Übereinstimmung mit massenspektrometrischen Angaben von Mohler und Mitarbeitern[4] treten doppelt geladene Ionen mit gerader H-Atomzahl häufiger auf als solche mit ungerader; an Abb. 1 ist dies zu erkennen, indem man die Schwärzungen aller Zerfallspunkte, die einem Ion zukommen, jeweils summiert. Dies deutet darauf hin, daß die spontane Dissoziation der beim Elektronenstoß angeregten Molekülionen bevorzugt so verläuft, daß die Wasserstoffatome paarweise abdissoziieren. Eine Abweichung von dieser Regel ist für die Molekülionen selbst zu erwarten, da deren Bildung als stabile Ionen davon abhängt, wie häufig stabile Schwingungsniveaus innerhalb des Frank-Condon-Gebietes erreicht werden. So ist z. B. die Bildung des $C_3H_4^{++}$-Ions aus Propin wesentlich seltener als die des $C_3H_3^{++}$-Ions.

Ähnlich wie bei der C_2-Serie[2] werden bei höheren Kohlenwasserstoffen keine doppelt geladenen Ionen beobachtet, die weniger als 2 Wasserstoffatome tragen. Durch Versuche von Conrad[5] ist jedoch bekannt, daß solche Ionen von einer Kanalstrahlröhre geliefert werden. Diese Versuche wurden wiederholt und doppelt geladene Ionen dieser Art gefunden. Dies läßt sich durch einen verschiedenen Ionisationsmechanismus erklären, da in einer Kanalstrahlentladung z. B. Ionisation von Radikalen möglich ist. Die primäre Dissoziation von angeregten zweifach geladenen Molekülionen zeigt demnach einen weiteren spezifischen Verlauf, indem mehratomige Ionen des Typs C_m^{++} und C_mH^{++} als Dissoziationsprodukte in nicht nachweisbarem Maße gebildet werden.

Dissoziationen von doppelt geladenen Ionen, die unter Brechen von Kohlenstoffbindungen verlaufen, sind ebenfalls möglich; sie treten jedoch seltener ein als die bisher beschriebenen Zerfallsprozesse. Die Dissoziationen der Art

$$C_3H_n^{++} \rightarrow_s C_2H_{n-b}^{-} + C_1H_b^{+} \qquad \text{(Gl. 1)}$$

sind nachweisbar durch die Punkte, die die Folgeionen der C_2-Serie hervorrufen. Es wurden alle C_2^+-, C_2H^+- und $C_2H_2^+$-Teilchen gefunden, die aus den doppelt geladenen Ionen des Propans entstehen; sehr schwach war die Intensität des $C_2H_3^+$-Ions, das aus dem $C_3H_5^{++}$-Ion entsteht, während $C_2H_4^+$- und $C_2H_5^+$-Ionen nicht zu beobachten waren. Dies schien darauf hinzuweisen, daß die primäre Dissoziation des Molekülions so verläuft, daß die Wasserstoffatome am sekundären C-Atom bevorzugt abgespalten werden, da dann die Gruppierungen C_2H_4 und C_2H_5 in den entstandenen Radikalionen nicht mehr vorhanden sind. Versuche mit 2-d-Propan zeigten jedoch, daß der Wasserstoff am mittleren C-Atom häufig erhalten bleibt. Das Fehlen der $C_2H_4^+$- und $C_2H_5^+$-Bruchstücke erklärt sich daraus, daß offenbar Zerfälle gemäß Gl. 1 zu selten auftreten; vielmehr ist ein Brechen der Kohlenstoffbindung mit gleichzeitiger Dissoziation von Wasserstoff häufiger, etwa nach

$$C_3H_n^{++} \rightarrow_s C_2H_{n-b}^{+} + C_1H_{b-c}^{+} + cH. \qquad \text{(Gl. 2)}$$

Aus Abb. 1*, das die H-Abspaltung ohne Brechen der C-Bindung wiedergibt, lassen sich die Häufigkeiten für die Prozesse nach Gl. 1 und Gl. 2 abschätzen. Man erkennt, daß das C_3H_5-Ion bevorzugt unter Abspaltung von zwei H in C_3H_3, das C_3H_4-Ion bevorzugt unter Verlust von 1 oder 2 H in C_3H_3 bzw. C_3H_2 übergehen, während wasserstoffärmere Ionen wenig Tendenz zur Abspaltung von Wasserstoff zeigen. Macht man die plausible Annahme, daß diese Häufigkeiten bei Brechen der Kohlenstoffbindung ungefähr erhalten bleiben, so wird das Fehlen von $C_2H_4^+$- und $C_2H_5^+$-Ionen als Bruchstücke verständlich. Ähnlichen Verhältnissen begegnet man bei den höheren Kohlenwasserstoffen.

Herrn Prof. Dr. Mattauch und Herrn Doz. Dr. Ewald danke ich sehr für das freundliche Interesse an diesen Untersuchungen. Der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, danke ich für die Überlassung mehrerer Substanzen.

[3] Vgl. Catalog of Mass Spectra Data, ser. nr. 3. Nat. Bur. of Standards, Washington 1948.

* Abb. 1, s. Tafel S. 168 b.

[4] F. L. Mohler, E. G. Blomm, E. J. Wells, J. H. Lengel u. C. E. Wise, Physic. Rev. **75**, 1332 [1949].

[5] R. Conrad, Physik. Z. **31**, 888 [1930]; vgl. auch Hdb. d. Physik Bd. XXII, 96 [1933].

Über zweidimensionale Elektroneninterferenzen bei Durchstrahlung dünner Metallschichten

Von H. Raether

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **7a**, 210 [1952]; eingeg. am 9. Nov. 1951)

Um den Feinbau von Kristallgittern mittels Elektroneninterferenzen zu studieren, d. h. Details der Intensitätsverteilung im reziproken Gitter zu erkennen, muß man Einkristalle bzw. einkristallähnliche Schichten verwenden. Auf diese Weise konnten vom Verf. bei der Untersuchung der Überstruktur

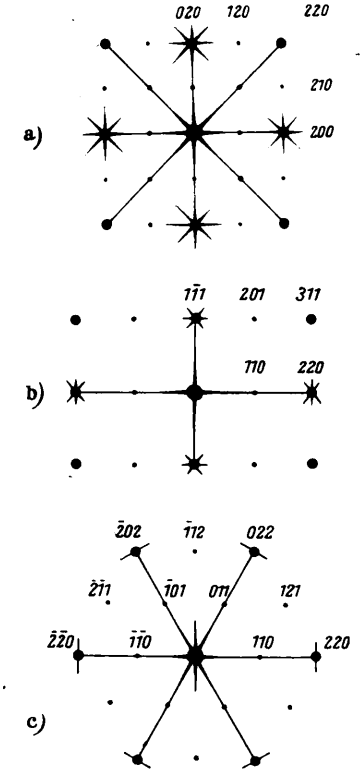


Abb. 1. Schematische Darstellung der Durchstrahlungsdiagramme von AuCu-Schichten in verschiedenen Durchstrahlungsrichtungen (a, b, c). Charakteristisch sind die den Primärfleck kreuzenden scharfen Linienreflexe. Die schwachen Punkte (gemischte Indizes) stellen Überstrukturreflexe dar. Das gleiche Bild wie (a) mit schwächeren Linien ergeben $AuCu_3$-Schichten; Diagramme von Ag-Au-Schichten hingegen zeigen keine Überstrukturreflexe, aber relativ intensive und scharfe Linien wie in (a).

von Legierungen mittels Elektroneninterferenzen[1] an der Feinstruktur der Überstrukturreflexe bei $AuCu_3$ das Auftreten von gegenphasigen Bereichen und die Abhängigkeit ihrer Ausdehnung von der Temperatur beobachtet werden[2]. Außer dieser Feinstruktur wurde an verschiedenen Legierungen folgende charakteristische Interferenzerscheinung beobachtet: Die Durchstrahlungsdiagramme von Legierungen von Ag-Au (etwa 50 Atom-% Ag), $AuCu_3$ und vor allem AuCu (etwa 50 Atom-% Au) in dünner Schicht lassen erkennen, daß die Punktreflexe untereinander mit scharfen hellen Linien verbunden sind. Die durch den Primärfleck gehenden Linien sind besonders intensiv. Sie liegen zumeist in Richtung [100], [110] sowie [111]. Die Aufnahmen an einer AuCu-Schicht sind in Abb. 1 a, b, c schematisch wiedergegeben, da bei der Reproduktion zu viele Feinheiten verlorengehen.

Diese Linien wurden bei folgender Art der thermischen Behandlung der Legierung beobachtet: an Schichten von AuCu, die nach dem Aufdampfen auf heißes Steinsalz (zwecks Herstellung der Einkristalle, Temperatur $\sim 450^0$ C) langsam abgekühlt worden waren, an Schichten von AgAu, die von hohen Temperaturen (ca. 570^0 C) abgeschreckt und an Schichten von AgAu, die nach dem Abschrecken auf 100 bis 300^0 C für $\frac{1}{2}$ h erwärmt worden waren. Die genauen Bedingungen ihres Auftretens konnten noch nicht ermittelt werden.

Vielleicht hängt diese Interferenzerscheinung eng mit den Linien zusammen, die man schwach angedeutet auf Reflexionsdiagrammen von elektrolytisch niedergeschlagenen Nickelschichten[3] und von aufgedampften Silberschichten[4] beobachtet hat.

Bekanntlich entspricht einer ausgedehnten Ebene im Raumgitter als beugendem Objekt im reziproken Gitter eine schmale Linie mit kontinuierlich belegter Intensität. Diese Linienintensität ist bei Vernachlässigung des Atomformfaktors konstant. Streuen zwei Ebenen im Abstand d kohärent, so variiert die Intensität wie $\cos^2 \pi A$ (A Koordinate im reziproken Gitter). Haben beide Ebenen verschiedenes Streuvermögen F_1 und F_2, so ist die Linienintensität entsprechend dem Faktor $F_1^2 + F_2^2 + 2F_1 F_2 \cos 2\pi A$ moduliert. Die obigen Aufnahmen zeigen eine Linienintensität mit teils konstanter, teils schwach modulierter Intensität (Intensitätsminimum in der Mitte zwischen zwei Hauptreflexen ist angedeutet), so daß anzunehmen ist, daß eine, höchstens zwei Ebenen die Interferenzerscheinung bedingen. Da aber im geordneten Ebenenverband keine Einzelebene gesondert streuen kann, sind hier offenbar einzelne Ebenen infolge Fehlordnung ausgezeichnet. Für letzteres spricht die Tatsache, daß die Linien so deutlich gerade an Legierungen gefunden wurden und bei reinen Metallen die Zwillingsbildung zeigen.

[1] H. Raether, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **231**, 653 [1950].
[2] H. Raether, Acta Crystallographica **4**, 70 [1951], Z. angew. Physik, im Erscheinen.
[3] W. Cochrane, Proc. physic. Soc. **48**, 723 [1936].
[4] H. Raether, Ergebn. exakt. Naturwiss. **24**, 125 [1951].

Thermokraftmessungen an Kupferoxydul bei hohen Temperaturen

Von Helmut Müser und Helmut Schilling

Physikalisches Institut der Universität Frankfurt-Main

(Z. Naturforschg. 7a, 211–212 [1952]; eingeg. am 15. Dez. 1951)

Bei Hall-Effektmessungen an Kupferoxydul fanden Schottky und Waibel[1, 2], daß bei sauerstoffarmen Proben das Vorzeichen der Hall-Spannung von Defekt- zu Überschußleitung umschlägt, wenn man die Temperatur über 500 °C steigert. Spätere, ähnliche Messungen von Feldman[3] ergaben keine Vorzeichenumkehr.

Die vorliegenden Untersuchungen sollten klären, ob das Kupferoxydul bei hohen Temperaturen ein amphoterer Halbleiter oder stets ein Elektronendefektleiter ist. Dazu wurde eine Kupferprobe bei 900—1000 °C langsam oxydiert und die Thermokraft während der Oxydation gemessen. Die Thermokraftmessungen gestatten dann, den Bildungsvorgang des Kupferoxyduls zu verfolgen. Es ergab sich, daß man bei sehr vorsichtiger Dosierung des Sauerstoffs überschußleitendes Kupferoxydul herstellen und es einige Zeit überschußleitend erhalten kann.

Versuchsanordnung

In einem Quarzrohrofen, in dem ein Temperaturgefälle bestand, wurde eine Kupferprobe aus CCC-Kupferblech * mit ihren Enden an je einem Pt-PtRh-Thermoelement befestigt. Die beiden Pt-Schenkel dienten gleichzeitig als Spannungssonden für die Thermokraftmessungen. Die Thermospannungen wurden in Kompensationsschaltung gemessen.

Als oxydierende Gase verwendeten wir mit Luft verunreinigten technischen Stickstoff oder Kohlendioxyd. Die Messungen wurden bei einer derartigen Temperatur durchgeführt, daß man sich im Existenzgebiet des reinen Kupferoxyduls befindet. Der in den Gasen vorhandene Sauerstoffpartialdruck war < 15 Torr. Das Existenzgebiet des Kupferoxyds erreicht man aber bei 1000 °C nach Untersuchungen von Roberts und Smyth[4] erst bei Sauerstoffpartialdrucken > 100 Torr; wir befanden uns also sicher stets weit unterhalb dieses Wertes.

Die Kupferproben waren 10 × 5 mm große Blechstücke von etwa 20 μ Dicke. Die mittlere Temperatur im Ofen betrug 900—1000 °C; zwischen den Spannungssonden wurde eine Temperaturdifferenz von etwa 15 °C aufrecht erhalten. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Ofen war etwa 0,75 l/h. Nach Angaben der Herstellerfirma betrug der Sauerstoffgehalt des Stickstoffs etwa 2%; den der Kohlensäure schätzen wir auf 0,5%.

Experimentelle Ergebnisse

1. Sauerstoffreiche Proben

Verwendet man zur Herstellung den verunreinigten Stickstoff, also ein relativ sauerstoffreiches Gas, so erhält man immer Defektleiter. Abb. 1 zeigt den für eine solche Probe typischen Kurvenverlauf. Der Anfangswert ist die Thermokraft des Kupfers gegen

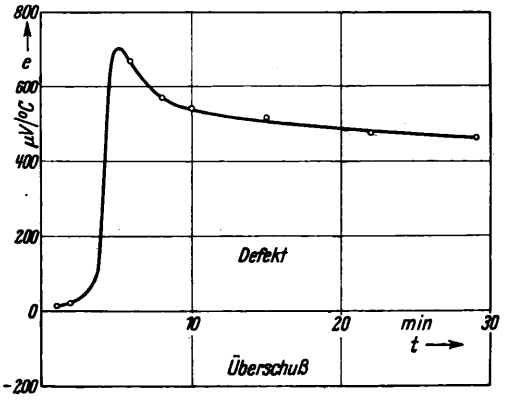


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Thermokraft bei der Oxydation mit relativ sauerstoffreichem Gas.

Platin (bei 900 °C etwa 20 μV/°C). Nach etwa 4 Minuten ist alles Kupfer mindestens an einer Stelle des Leiterkreises in Kupferoxydul verwandelt; die Thermokraft steigt rasch an und erreicht bei etwa 700 μV/°C ein Maximum. Noch weiter eingebauter Sauerstoff bildet Störstellen im Kupferoxydulgitter. Da mit wachsender Störstellenzahl die Thermokraft abnimmt, beobachtet man im weiteren Verlauf ein Absinken der Kurve.

2. Sauerstoffarme Proben

Bei Verwendung von relativ sauerstoffarmen Gasen, (Kohlendioxyd bzw. Stickstoff, dessen Sauerstoffgehalt auf chemischem Wege verringert wurde) ergeben sich Kupferoxydulproben, deren Thermokraft das Gebiet der Überschußleitung durchläuft und erst bei weiterer Sauerstoffzufuhr zur Defektleitung umschlägt (Abb. 2).

Da bei diesem Versuch mit kleinen Sauerstoffdrucken gearbeitet wurde, ist die Überschußleitung durch ein Überwiegen der metallischen Störstellen

* Das Kupferblech stellte in dankenswerter Weise die Firma Siemens-Schuckert, Dienststelle Pretzfeld, zur Verfügung.

[1] W. Schottky u. F. Waibel, Physik. Z. **34**, 858 [1933].

[2] W. Schottky u. F. Waibel, Physik. Z. **36**, 912 [1935].

[3] W. Feldman, Physic. Rev. **64**, 113 [1943].

[4] H. S. Roberts u. F. H. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2582 [1920].

über die metalloiden zu deuten. Die fortgesetzte Zufuhr von Sauerstoff verringert die Zahl der metallischen Störstellen zugunsten der metalloiden. Dadurch nimmt der Betrag der Thermokraft im Überschußgebiet immer mehr ab und strebt schließlich nach immer größeren Werten im Defektleitungsgebiet, um dort wie in Abb. 1 ein Maximum zu erreichen.

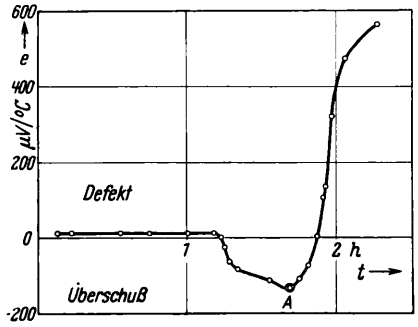


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Thermokraft bei der Oxydation mit relativ sauerstoffarmen Gasen.

Es ist möglich, die Thermokraft einer Probe, die beim Zustand A der Abb. 2 angelangt ist, mehrere Stunden auf diesem Wert zu halten. Dazu muß die Probe mit einer Sauerstoffatmosphäre ins Gleichgewicht gebracht werden, die einen für die Überschußleitung geeigneten Druck besitzt. Einen derartigen Druck kann man einstellen, indem man den Ofen mit einem zweiten verbindet, der eine oberflächlich mit Kupferoxydul überzogene Kupferspirale enthält. Durch geeignete Einstellung der Temperatur dieses Vorofens läßt sich die Thermokraft der Probe mehrere Stunden auf dem Wert A im Überschußgebiet halten.

Der absolute Betrag der Thermokraft im Überschußgebiet könnte sicher größere Werte annehmen als den in Abb. 2 gezeigten Wert von 150 $\mu V/^{0}C$, da offenbar neben der Bildung der metallischen auch schon die Bildung der metalloiden Störstellen einherging. Es ist bisher nicht gelungen, überschußleitende Proben mit ausschließlich metallischen Störstellen und großer Thermokraft herzustellen. Das soll in weiteren Experimenten versucht werden.

Herrn Prof. Dr. W. Schottky danken für wir die liebenswürdige Art, mit der er uns während der Messungen beraten hat; Herrn Prof. Dr. M. Czerny für die Überlassung von Institutsmitteln.

BESPRECHUNGEN

X-Ray Analysis of Crystals. By J. M. Bijovet, N. H. Kolkmeijer, C. H. MacGillavry. Butterworths Scientific Publications, London 1951. 302 Seiten. Preis sh 50.—.

Die röntgenographische Untersuchung von Kristallen war gestern eine Wissenschaft von selbständigem Interesse, ist heute eine Methode zur Erforschung von Fragen chemischer Bindung und wird morgen ein Verfahren bei der industriellen Stoffbeurteilung sein. Der zur Zeit vorhandene bereits breite Benützerkreis bedarf einer vom pädagogischen Standpunkt einwandfreien Einführung in diese Disziplin. Dem Ref. ist kein Buch bekannt, das er so von ganzem Herzen für diesen Zweck empfehlen könnte wie das vorliegende Werk der holländischen Autoren. In ansteigendem Schwierigkeitsgrad wird berichtet über die einzelnen Schritte der Feinstrukturanalyse: Elementarzellenbestimmung, Zellinhaltsbestimmung, Trial- und Fouriermethoden. Einige Kapitel über Kristallchemie dienen zur Veranschaulichung des Gelernten und als Beweis für die Leistungsfähigkeit der Methode. Eine größere Zahl von Anhängen behandeln Sonderthemen wie Linienbreite, Patterson-Synthese und Elektronen- bzw. Neutronenbeugung. — Der Text ist überall eingehend, präzise und auf der Höhe der Zeit. Er wird — was für ein Lehrbuch der Feinstrukturanalyse wesentlich ist — ergänzt durch eine große Anzahl vorzüglicher Abbildungen. An Hand von umfangreichen Literaturhinweisen wird dem Leser der Weg zu weiteren Studien geebnet. Möge dieses Buch auch recht vielen deutschen Lesern ein Führer in das schöne Gebiet der Feinstrukturröntgenographie werden!

K. Schubert, Stuttgart.

Temperaturmessung. Von F. Henning. Verlag J. A. Barth, Leipzig, 1951. 294 S. mit 80 Abb.; Preis DM 25.80, geb. DM 26.80.

Verf. hat seine reichen Erfahrungen auf dem Gebiet der Messung von tiefsten bis zu höchsten Temperaturen niedergelegt, und es ist dabei ein Buch entstanden, das es verdient, als Standardwerk auf diesem Gebiet anerkannt zu werden. Es bietet nicht nur die unerläßlichen experimentellen und technischen Grundlagen, sondern auch die Theorie wird im notwendigen Umfang kurz und klar wiedergegeben.

Nach zwei einleitenden Kapiteln über die allgemeinen Grundlagen der Temperaturmessung werden die Gas-, Flüssigkeits-, Widerstands- und Tensionsthermometer sowie die Thermoelemente behandelt. Sodann folgen die Grundlagen über schwarze und nichtschwarze Strahlung sowie die experimentell sehr wichtigen Kapitel über Temperaturbäder und thermometrische Festpunkte; schließlich werden einige spezielle, technisch wichtige Verfahren beschrieben, z. B. die Temperaturmessung durch Indikatoren. — Insbesondere für den Experimentator wird das Buch durch die Fülle des Gebotenen unentbehrlich sein.

H. Behrens, Weil a. Rhein.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck H. Laupp jr Tübingen

π-Mesonen und quantisierte Feldtheorien*

Von GERHART LÜDERS, REINHARD OEHME und WALTER E. THIRRING

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg 7a, 213–234 [1952]; eingegangen am 20. Dezember 1951)

Inhalt

Einleitung

I. Renormalisierbare und nichtrenormalisierbare Theorien
1. Renormalisationsprogramm
2. Eigenschaften der Ladungsrenormalisation
3. Renormalisation von mehreren gekoppelten Feldern

II. Einschränkung der Kopplungsmöglichkeiten auf Grund allgemeiner Auswahlregeln
1. Spin der π-Mesonen
2. Parität der π-Mesonen

III. Feldtheoretische Berechnung und Diskussion spezieller Probleme
1. Größenordnung der Kopplungskonstanten aus dem Einfang von π-Mesonen in H_2
2. Streuung von Mesonen an Nukleonen
3. Mesonenerzeugung durch γ-Quanten
4. Mesonenerzeugung durch Nukleonenstoß
5. Absorption von π^+-Mesonen durch Deuteronen
6. Statische Phänomene

Zusammenfassung

Die experimentellen Erfahrungen, die in der letzten Zeit über π-Mesonen und ihre Wechselwirkung mit Nukleonen gesammelt wurden, geben im Zusammenhang mit der neueren Entwicklung der Quantentheorie der Wellenfelder zu der Hoffnung Anlaß, bei sinnvoller Analyse dem Problem der Elementarteilchen einen Schritt näher zu kommen. Während die Experimente im Bereich der kosmischen Strahlung einiges über die Wechselwirkung von Elementarteilchen höchster Energie aussagen, liefern vor allem die Versuche an Beschleunigungsapparaturen viele Hinweise für die Bestimmung der allgemeinen Eigenschaften der Teilchen, insbesondere der π-Mesonen, ist es doch dabei viel leichter, die Wechselwirkungen zwischen einzelnen bekannten Elementarteilchen zu beobachten als in der Höhenstrahlung. Aus den Kernkräften kann man nichts Sicheres schließen. Zwar ist es wahrscheinlich, daß von den π-Mesonen der Hauptteil der Kernkräfte herrührt, aber es werden auch noch die übrigen mit den Nukleonen gekoppelten Teilchen dazu beitragen. Außerdem ergeben sich noch rein rechnerische Schwierigkeiten, insbesondere sind Probleme mit mehr als zwei Nukleonen nicht streng zu behandeln.

Die verschiedenen Mesonentheorien lassen sich in zwei Klassen einteilen, nämlich in renormalisierbare und nichtrenormalisierbare Theorien. Dabei heißt eine Theorie renormalisierbar, wenn es möglich ist, durch Umnormierung von endlich vielen Konstanten alle Divergenzen zu beseitigen. In solchen Theorien kann man im Prinzip eindeutige Vorhersagen treffen, wobei allerdings das Konvergenzverhalten der Entwicklung nach Potenzen

* Diese Arbeit wurde Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag am 5. Dezember 1951 als Manuskript überreicht. Sie ist zum Teil berichtenden Charakters. Wir glauben jedoch, daß sie einige bisher nicht ausgesprochene Gesichtspunkte enthält.

der Kopplungskonstanten noch fraglich ist. Bei nichtrenormalisierbaren Theorien ist es sehr zweifelhaft, ob die ersten Näherungen im Rahmen der normalen Störungsrechnung überhaupt einen Sinn haben. Sollte sich ergeben, daß man allein mit renormalisierbaren Theorien das Verhalten der π-Mesonen nicht richtig darstellen kann, so muß man wohl mit ganz anderen Gesichtspunkten an diese Probleme herantreten.

Nun ist zu hoffen, daß die Analyse der Experimente mit künstlichen π-Mesonen darüber Aufschluß gibt, ob die bisherige quantisierte Feldtheorie zur Beschreibung der π-Mesonen geeignet ist, wenigstens im Bereich kleiner und mittlerer Energien. Es zeigt sich, daß die Bestimmung von Spin und Parität der π-Mesonen unabhängig von allen Schwierigkeiten der Feldtheorien auf Grund allgemeiner Sätze wie derjenigen der Erhaltung von Energie, Impuls, Drehimpuls und Parität möglich ist. Diese Gesetze sind besonders wertvoll, da sie nur in den allgemeinsten physikalischen Prinzipien wurzeln, wie etwa denen der Homogenität und Isotropie des Raum-Zeit-Kontinuums.

Hat man auf diese Weise die Transformationseigenschaften des π-Mesonenfeldes festgelegt, so taucht die viel schwierigere Frage nach der Form der Wechselwirkung mit den Nukleonen auf, falls für das betreffende Feld überhaupt renormalisierbare Kopplungsmöglichkeiten vorhanden sind. Dieses Problem läßt sich wohl nur durch Vergleich der feldtheoretisch berechneten Daten mit dem Experiment entscheiden.

I. Renormalisierbare und nichtrenormalisierbare Theorien

1. Renormalisationsprogramm

Zur theoretischen Analyse der Experimente mit künstlichen Mesonen werden die verschiedensten phänomenologischen Ansätze für die Wechselwirkung verwendet, deren Zusammenhang mit der Quantentheorie der Felder mehr oder weniger klar zu sehen ist. Ziel aller dieser Versuche ist jedoch, eine einheitliche und geschlossene Theorie aller mesonischen Phänomene heraus zu kristallisieren. Als Muster für eine solche Theorie gibt es bisher die Quantenelektrodynamik, und alle quantisierten Feldtheorien sind daher in enger Anlehnung an die Quantenelektrodynamik entworfen worden. Nun wurde von jeher eine Weiterentwicklung dieser Theorien durch mathematische Schwierigkeiten verriegelt. Man konnte die Grundgleichungen nur durch eine Reihenentwicklung lösen, wobei in den höheren Gliedern regelmäßig divergente Integrale auftraten.

In letzter Zeit ließen sich jedoch die mathematischen Methoden soweit verbessern, daß man die Beiträge jeder Näherung zu einem Matrixelement sofort überblicken kann. Auf diese Weise konnte man systematisch untersuchen, unter welchen Umständen die divergierenden Integrale auftreten. Dabei stellte sich etwa heraus, daß bei dem gekoppelten Dirac-Maxwell-Feld bei nur drei Arten von virtuellen Prozessen Unendlichkeiten auftreten. Die diese virtuellen Prozesse beschreibenden Graphen nennt man primitiv divergent, ihre unendlichen Beiträge lassen sich in diesem Falle allein durch Umnormierung von e und m, Ladung und Masse, absorbieren.

Untersucht man die verschiedenen Möglichkeiten von gekoppelten Feldern in dieser Richtung, dann zeigt sich, daß dies keinesfalls bei allen Theorien so ist, sondern daß es Theorien gibt, bei denen eine unendliche Anzahl von primitiv divergenten Graphen auftritt. Diese lassen sich natürlich nicht durch Renormalisation nur von Ladung und Masse absorbieren, sondern man müßte unendlich viele unendlich große Terme in die Wechselwirkung schreiben, um die Beiträge der primitiv divergenten Graphen zu kompensieren. Man hätte also unendlich viele freie Parameter, welche erst zu adjustieren wären. Durch die ursprüngliche Wechselwirkung ohne Kompensationsglieder ist dann eigentlich noch gar nichts ausgesagt. Es besteht daher keine Hoffnung, mit einem nichtrenormalisierbaren Wechselwirkungsansatz im Rahmen der bisherigen quantisierten Feldtheorie eine geschlossene Theorie zu erhalten.

In manchen Fällen treten zwar nicht unendlich viele primitiv divergente Graphen auf, jedoch sind unter den unendlichen Termen solche, welche sich nicht als Renormalisation von in der Theorie a priori vorhandenen Konstanten deuten lassen. Zum Beispiel treten durch Kopplung von einem pseudoskalarem Mesonfelde Φ mit Nukleonen unendliche Glieder auf, welche nichtlinearen Termen der Form $\lambda\Phi^4$ in der Lagrange-Funktion der Mesonen entsprechen. Solche Theorien kann man als renormalisierbar bezeichnen, wenn man annimmt, daß man nicht mit linearen, sondern mit nichtlinearen Mesongleichungen anfängt und von vorne-

herein ein Glied $\lambda_0\Phi^4$ in die Lagrange-Funktion aufnimmt. Diese Konstante λ_0 hat man nun mit obigem λ zu einem experimentell zu bestimmenden Wert zu vereinigen und so durch Renormalisation von λ_0 den unendlichen Term zu beseitigen. Tatsächlich scheint manches, wie die Sättigung der Kernkräfte, darauf hinzuweisen, daß es Nichtlinearitäten in den Mesongleichungen gibt, doch ist die Evidenz bei weitem nicht eindeutig genug, um tatsächlich eine experimentelle Bestimmung von λ zu ermöglichen.

Die Frage, ob manche Theorien nur nichtrenormalisierbar scheinen, weil wir für sie noch nicht die richtigen mathematischen Methoden besitzen, ist bislang noch nicht beantwortet worden. Kürzlich hat Hu [1] gezeigt, daß man durch Anwendung einer bestimmten Summationsvorschrift bei der Auswertung der S-Matrix manche Theorien renormalisierbar machen kann, welche nach der Dysonschen Klassifikation als nichtrenormalisierbar zu bezeichnen wären.

Spin	0				1/2	1			
Kopplung	skalar	pseudoskalar	vektor	pseudovektor	Fermi-Koppl.	vektor	pseudovektor	tensor	pseudotensor
	ren. mit λ	ren. mit λ	n. r.	ren. nach Hu	n. r.	ren. für neutrale, sonst n. r.	ren. nach Hu	n. r.	n. r.

(ren. = renormalisierbar, n. r. = nichtrenormalisierbar)

Tab. 1. Wechselwirkung verschiedener Felder mit Teilchen von Spin 1/2.

Hu hat seine Idee am Fall pseudoskalarer Mesonen mit Pseudovektorkopplung demonstriert; bei einer Analyse gemäß Dyson hätte man für diesen Fall unendlich viele primitiv divergente Graphen. Hu hat nun vorgeschlagen, zunächst einmal alle Meson-Selbstenergie-Graphen zu summieren, und dann überall die Meson-Fortpflanzungsfunktion $\triangle_F(x)$ durch die so erhaltene korrigierte Funktion $\triangle'_F(x)$ zu ersetzen. Tatsächlich bilden die verschiedenen Beiträge zu Meson-Selbstenergie eine geometrische Reihe, welche man aufsummieren kann, und im Impulsraum erhält man für die korrigierte Funktion folgenden Ausdruck:

$$\triangle'_F(p) = \triangle_F(p)\ [1 - \Pi(p) \cdot \triangle_F(p)]^{-1}$$

$\Pi(p)$ ist der Beitrag aller eigentlichen Selbstenergiegraphen. Es zeigt sich nun, daß in diesem Falle das für die Renormalisierbarkeit der Theorie wesentliche Verhalten von $\triangle'_F(p)$ für große p verschieden ist von dem Verhalten von $\triangle_F(p)$. Während $\triangle_F(p)$ für große p wie p^{-2} geht, fällt $\triangle'_F(p)$ wie p^{-4} ab. Diese merkwürdige Tatsache rührt im wesentlichen von der Unitarität der S-Matrix her, nach welcher kein Glied in der S-Matrix einen Absolutwert größer als 1 haben kann. Nun ist aber nur die strenge S-Matrix, also die S-Matrix einschließlich aller höheren Näherungen, unitär, so daß das zu starke Anwachsen der ersten Näherung, wie es bei im Dysonschen Sinne nicht renormalisierbaren Theorien der Fall ist, durch die höheren Näherungen wieder gedämpft werden kann. Untersucht man nun die Konvergenz der Theorie, wenn man überall $\triangle_F$ durch $\triangle'_F$ ersetzt, dann zeigt sich, daß man wieder nur die begrenzte Anzahl der primitiv divergenten Graphen wie bei pseudoskalarer Kopplung bekommt.

Leider wurde das Programm von Hu noch nirgends explizit durchgeführt, so daß man noch nicht weiß, ob man auf diese Weise physikalisch vernünftige Resultate erhält.

Tab. 1 und 2 enthalten nun die Klassifikation der gebräuchlichen Wechselwirkungen nach dem Gesichtspunkt der Renormalisierbarkeit [2].

Spin 0	Spin ½	Spin 1
ren. mit λ	ren.	n. r.

Tab. 2. Wechselwirkung verschiedener Felder mit dem elektrischen Feld.

Die direkte Wechselwirkung zwischen Teilchen mit Spin ½, welche Prozesse beschreibt wie μ-Zer-

[1] N. Hu, Physic. Rev. **80**, 1109 [1950].

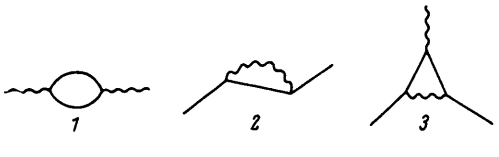
[2] P. T. Matthews, Philos. Mag. **41**, 185 [1950], dort weitere Literaturhinweise.

fall, μ-Einfang und β-Zerfall, ergibt eine nichtrenormalisierbare Theorie. Man wird daher annehmen, daß der gewöhnliche Ansatz für die Wechselwirkung nur eine phänomenologische Beschreibung für kleine Energien ist, und daß in Wirklichkeit noch ein anderes Teilchen bei dem Prozeß mitspielt. Wenn man alle Fermi-Teilchen an ein schweres Bose-Teilchen koppelt, dann wirkt sich die Wechselwirkung durch die virtuellen Bose-Teilchen genau so aus wie eine direkte quadrilineare Kopplung zwischen den Fermi-Teilchen, solange keine so großen Energien im Spiel sind, daß die Bose-Teilchen reell erzeugt werden können. Im allgemeinen geht die Tendenz heute dahin, die Theorie des π-Mesons in eine ebenso abgeschlossene Form wie die Quanten-Elektrodynamik zu bringen, und dann erst das μ-Meson und das Neutrino zusammen mit den schweren Mesonen in die Theorie einzubauen.

2. Eigenschaften der Ladungsrenormalisation

Die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit Teilchen vom Spin 0 oder Spin $\frac{1}{2}$ zeichnet sich nicht nur durch ihre Renormalisierbarkeit sondern auch durch die bemerkenswerte Tatsache aus, daß die Ladungsrenormalisation unabhängig von der Masse und dem Spin der Teilchen ist. Da man experimentell weiß, daß Elektronen, Protonen und ziemlich sicher auch Mesonen genau die gleiche Ladung haben, ist obige Eigenschaft der Ladungsrenormalisation notwendig, um die Idee der Ladungsrenormalisation physikalisch annehmbar zu machen. Wäre etwa die Ladungsrenormalisation von der Masse abhängig, müßte man die recht gezwungen erscheinende Annahme machen, daß die unrenormalisierten Ladungen von Proton und Elektron verschieden sind, gerade in so einer Weise, daß die beobachteten Ladungen gleich sind.

Die Tatsache, daß die Ladungsrenormalisation von der Masse unabhängig ist, wurde für Spin 1/2 von Dyson[3] vermutet und von Ward[4] bewiesen. Später hat dann Rohrlich[5] gezeigt, daß die Ladungsrenormalisation auch für Teilchen mit Spin 0 dieselbe ist, wie für solche mit Spin 1/2. Dies kommt daher, daß von den drei primitiv divergenten Graphen der Quantenelektrodynamik



tatsächlich nur der erste, die Vakuumpolarisation, einen Beitrag zur Ladungsrenormalisation liefert. Zunächst liefern auch die beiden letzten Graphen Beiträge zur Ladungsrenormalisation, welche aus divergenten Integralen bestehen, in die die Masse der betreffenden Teilchen eingeht. Man kann nun zeigen, daß die von Graph 2 herrührende Ladungsrenormalisation genau, das heißt in jeder störungstheoretischen Näherung, den Beitrag von Graph 3 kompensiert. In Graph 1 hat man die Beiträge der virtuellen Paare von allen geladenen Teilchen zusammenzuzählen, so daß dieser Beitrag unabhängig davon ist, an welchen Teilchen die Enden der Photonenlinien angreifen. Er ist daher derselbe für alle geladenen Teilchen. Die Wurzel dieser Eigenschaft der Ladungsrenormalisation ist die Eichinvarianz.

Ein ähnlicher Satz gilt nicht für die mesonische Ladung, das ist die Kopplungskonstante zwischen Meson und Nukleon, welche auch keiner Erhaltungsgleichung genügt. Es gibt Kopplungen, bei welchen Nukleon und Antinukleon dasselbe Vorzeichen der mesonischen Ladung haben, so daß sich bei Paarerzeugung spontan die mesonische Ladung ändert. Es wurde gelegentlich befürchtet, daß die Invarianz der Theorie gegenüber Vertauschung von Teilchen und Antiteilchen zerstört ist, wenn das Antiproton umgekehrte elektrische Ladung, aber dieselbe mesonische Ladung wie das Proton besitzt. Tatsächlich sind aber alle beobachtbaren Größen wie Wirkungsquerschnitte, ferner Massen- und Ladungsrenormalisationen, invariant gegenüber obiger Vertauschung, solange man nicht dieselbe Teilchensorte auf zwei Arten mit den Nukleonen koppelt, dergestalt, daß bei Vertauschung von Nukleonen mit Antinukleonen die eine Kopplung ihr Vorzeichen wechselt und die andere nicht*.

3. Renormalisation von mehreren gekoppelten Feldern

Tab. 1 und 2 beziehen sich auf den Fall, daß ein Feld nur mit einem einzigen anderen gekoppelt ist und nicht auf den in der Natur realisierten Fall, wo ein Feld gleichzeitig mit mehreren anderen in Wechselwirkung steht. In dieser Richtung wurde bisher nur der einfachste Fall von drei gekoppelten Feldern untersucht, nämlich derjenigen von Nukleon-, Meson- und Photonfeld[6]. Nimmt man für die Me-

[3] F. J. Dyson, Physic. Rev. **75**, 1737 [1949].
[4] J. C. Ward, Physic. Rev. **78**, 182 [1950].
[5] F. Rohrlich, Physic. Rev. **80**, 666 [1950].
* Für Diskussionen über diesen Punkt möchten wir Herrn B. Zumino vielmals danken.
[6] P. T. Matthews, Philos. Mag. **42**, 221 [1951].

sonen eine pseudoskalare Kopplung an, dann ist die Wechselwirkung von je zweien der obigen Felder renormalisierbar. Es erhebt sich nun die Frage, ob durch die gleichzeitige Wechselwirkung mehrerer Felder neue Schwierigkeiten entstehen, oder ob auch noch dann das Renormalisationsprogramm funktioniert. Es stellt sich nun heraus, daß man auch in diesem Fall nur eine begrenzte Anzahl von primitiv divergenten Graphen erhält, daß jedoch bestimmte Beziehungen zwischen den auftretenden Unendlichkeiten bestehen müssen, um eine konsistente Renormalisation zu ermöglichen. Dies rührt daher, daß man nur zwei Konstanten zur Renormalisation zur Verfügung hat, nämlich die elektrische und die mesonische Ladung (außer den Massen und der Größe λ), jedoch in der Theorie vier Kopplungsterme stehen. Die Kopplung zwischen Mesonen und dem elektrischen Feld besteht nämlich wegen der Eichinvarianz aus zwei Termen:

$$+ i e A'' \left(\Phi \frac{\partial \Phi^*}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \Phi}{\partial x_\mu} \Phi^* \right) + e^2 A'' A_\mu \Phi \Phi^*.$$

Man kann nun auch wieder mit Hilfe der Eichinvarianz zeigen, daß die gewünschten Bedingungen tatsächlich erfüllt sind, und daß man durch Renormalisation von nur zwei Konstanten (außer den Massen und λ) alle Divergenzen beseitigen kann. Die Ladungsrenormalisation ist wieder für alle geladenen Teilchen gleich und unabhängig von der Kopplungskonstanten zwischen Mesonen und Nukleonen, während sie für neutrale Teilchen (Neutronen und π^0-Mesonen) gleich Null ist. Der Grund hierfür liegt wiederum in der Eichinvarianz; der Beweis ist analog demjenigen für die Massenunabhängigkeit der Ladungsrenormalisation.

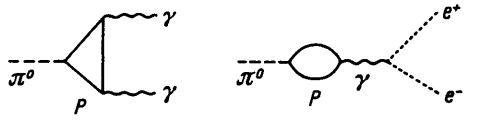
Nachdem es also Feldtypen gibt, wie etwa die geladenen Vektormesonen, für welche keine renormalisierbaren Kopplungsmöglichkeiten bestehen, ist das nächste Problem, durch allgemeine Auswahlregeln den Transformationscharakter der π-Mesonen soweit festzulegen, daß man sieht, ob renormalisierbare Kopplungen für die π-Mesonen möglich sind.

II. Einschränkung der Kopplungsmöglichkeiten auf Grund allgemeiner Auswahlregeln

1. Spin der π-Mesonen

Neutrale Mesonen

Die neutralen π-Mesonen wurden bei genauerer Analyse der beim Zusammenstoß von Nukleonen entstehenden γ-Quanten entdeckt [7] und sind dann auch im Zusammenhang mit anderen Reaktionen nachgewiesen worden, so daß man sich jetzt ein recht gutes Bild von ihren Eigenschaften machen kann. Zunächst sei ein kurzer Überblick über die verschiedenen Zerfallsmöglichkeiten gegeben, und zwar unter der im folgenden noch zu beweisenden Annahme, daß das π^0-Meson ein Bose-Teilchen ist. Eine allgemeine Auswahlregel besagt dann [8], daß der Zerfall in zwei γ-Quanten für neutrale Mesonen mit Spin 1 exakt verboten ist. Wegen der Transversalität und der Bose-Statistik des elektromagnetischen Feldes ist es nämlich nicht möglich, aus zwei Photonen einen Zustand mit dem Gesamtdrehimpuls $J = 1$ aufzubauen. Andererseits kann man für ein π^0-Teilchen mit Spin 0 auf Grund allgemeiner Invarianzeigenschaften des Matrixelementes zeigen [9], daß der Übergang in ein Elektron-Positron-Paar höchstens in der 4. Ordnung der Feinstrukturkonstanten α möglich ist, so daß diese Teilchen stets mit viel größerer Wahrscheinlichkeit in γ-Quanten zerfallen. Dabei wird angenommen, daß die Wechselwirkung des π^0-Mesons mit dem elektromagnetischen Feld durch virtuelle Nukleonen vermittelt wird, und zwar sind die Graphen niedrigster Ordnung für die Übergänge $\pi^0 \to 2\gamma$ bzw. $\pi^0 \to e^+ + e^-$ von der Form:



In Tab. 3 sind die wahrscheinlichsten Zerfallsformen des π^0-Mesons für die verschiedenen Feldtypen und Kopplungen zusammengestellt. Die angegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten sind die Ergebnisse der ersten nicht verschwindenden Näherung.

Was besagen nun die Experimente? Zunächst stimmt das Photonenspektrum von Bjorklund und Mitarbeitern [7], das beim Stoß von 340-MeV-Protonen auf leichte Atomkerne entsteht, innerhalb der Fehlergrenzen mit der Annahme eines 2γ-Zerfalls überein. Eindeutigere Aussagen liefern die Experimente von Panofsky und Mitarbeitern [13] über den Einfang langsamer π^--Mesonen in H_2. Die Mesonen werden nach dem üblichen

[7] R. Bjorklund, W. E. Crandall, B. J. Moyer u. H. F. York, Physic. Rev. **77**, 213 [1950].
[8] C. N. Yang, Physic. Rev. **77**, 242 [1950].
[9] R. Oehme, Z. Naturforschg. **7a**, 55 [1952].

Feldtyp und (Kopplung)	Wahrscheinlichste Zerfallsform ***	Übergangswahrscheinlichkeit in sec^{-1}	Lebensdauer in sec
S (s) [10]	2γ	$g^2\alpha^2 1/\pi^3\,(m/M)^2\,m/144$	$2\cdot10^{-15}\,\beta^{-1}$
S (v)	2γ od. 3γ	nicht renormalisierbar	
PS (ps) [10]	2γ	$g^2\alpha^2 1/\pi^3\,(m/M)^2\,m/64$	$7\cdot10^{-16}\,\beta^{-1}$
PS (pv) *	2γ	$(g2M/m)^2\alpha^2 1/\pi^3\,(m/M)^2\,m/64$	$4\cdot10^{-18}\,\beta^{-1}$
V(v) **	$e^+ + e^-$	$g^2\alpha^2 1/(2\pi)^3\,(m/M)^4\,2m/675$	$8\cdot10^{-13}\,\beta^{-1}$
V (t)	$e^+ + e^-$	nicht renormalisierbar	
PV (pv)	$e^+ + e^- + \gamma$ od. 3γ	nicht renormalisierbar	
PV (pt)	$e^+ + e^- + \gamma$ od. 3γ	nicht renormalisierbar	

Tab. 3. Übersicht über die wahrscheinlichsten Zerfallsformen neutraler π-Mesonen in Photonen und Elektronen [9].

* Dies gilt nach dem Äquivalenztheorem; allgemein ist die Wechselwirkung von Nukleonen, PS-Mesonen mit pv-Kopplung und elektromagnetischem Feld nicht renormalisierbar [11].

** Höhere Näherungen sind nur bei rein neutraler Theorie renormalisierbar.

*** Die allgemeinen Auswahlregeln, die zu dieser Spalte führen, gelten unabhängig von der Stärke der Meson-Nukleon-Wechselwirkung; sind zwei Zerfallsmöglichkeiten angegeben, so kann man nicht allgemein entscheiden, welche die wahrscheinlichere ist.

Anmerkungen: a) „Nicht renormalisierbar" bedeutet hier, daß die Zahl der primitiv divergenten Graphen nicht beschränkt ist.

b) Die Kopplungskonstanten g sind natürlich verschieden für die verschiedenen Felder und Kopplungen.

c) S(v) bedeutet z. B. skalare Mesonen mit vektorieller Kopplung, m = Masse des neutralen π-Mesons, M = Nukleonenmasse, $\alpha = e^2/4\pi = (137)^{-1}$, $\beta = g^2/4\pi$.

d) Experimentell ergibt sich für die Lebensdauer bezüglich des Prozesses $\pi^0 \to 2\gamma$ $\tau \lesssim 5\cdot10^{-14}$ sec [12].

Bremsmechanismus abgestoppt, gelangen in die K-Schale des Meson-Wasserstoffatoms und werden von hier aus nach etwa 10^{-14} sec eingefangen. In Abb. 1 ist das resultierende γ-Spektrum dargestellt.

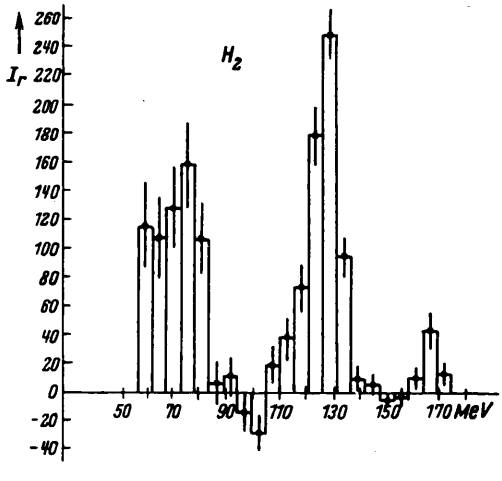


Abb. 1. γ-Spektrum beim Einfang von π^--Mesonen in H_2 (nach Panofsky und Mitarb. [13]).

Das Maximum bei etwa 130 MeV entspricht dem Prozeß

$$\pi^- + P \to N + \gamma \qquad (I)$$

und die verbreiterte Linie bei 70 MeV der Reaktion

$$\pi^- + P \to N + \pi^0_{\hookrightarrow 2\gamma}. \qquad (II)$$

Die Analyse dieses Spektrums führt nun zu einigen allgemeinen Schlüssen:

1. Aus der Reaktion (I) folgt, daß das π^--Meson ein Boson ist und mit (II) sieht man dann, daß dasselbe auch für das π^0-Teilchen gelten muß.
2. Die verbreiterte Linie bei 70 MeV ist dem Übergang $\pi^- + P \to N + \pi^0_{\hookrightarrow 2\gamma}$ zuzuordnen. Einen direkten Beweis für diesen 2γ-Zerfall des π^0-Mesons geben die von Sachs und Steinberger [14] gemessenen γ-γ-Koinzidenzen beim Einfang von π^--Mesonen in Wasserstoff. Die γ-Quanten werden durch die Paare nachgewiesen, die sie in dünnen Pb-Schichten erzeugen. Nimmt man das Blei weg, so ist die Koinzidenzzahl vernachlässigbar klein. Damit ist gezeigt, daß beim π^--Einfang keine direkt in Paare zerfallenden neutralen Mesonen entstehen. Nach den Auswahlregeln (s. Tab. 3) folgt also, daß die π^0-Mesonen

[10] J. Steinberger, Physic. Rev. **76**, 1180 [1949].
[11] J. Schwinger, Physic. Rev. **82**, 664 [1951].
[12] A. G. Carlson, I. E. Hooper u. D. T. King, Philos. Mag. **41**, 701 [1950].
[13] W. K. H. Panofsky, R. L. Aamodt u. J. Hadley, Physic. Rev. **81**, 565 [1951].
[14] A. Sachs u. J. Steinberger, Physic. Rev. **82**, 973 [1951].

den Spin 0 haben, wenn man von Spinwerten größer als 1 absieht.

3. Schon die Existenz der γ-Linie bei etwa 70 MeV zeigt, daß die Masse des π^0-Mesons mindestens um 1,25 MeV, nämlich um die Massendifferenz zwischen Neutron und Proton, kleiner ist als die des π^--Mesons. Aus der γ-Linie bei 170 MeV bekommt man unter genauer Berücksichtigung der verschiedenen Beiträge zum endlichen Auflösungsvermögen des Paarspektrometers für die Masse des π^--Mesons

$$m_{\pi^-} = (275{,}20 \pm 2{,}5)\, m_e$$

und die genaue Bestimmung der Dopplerbreite der γ-Linie bei 70 MeV führt zu

$$\delta = m_{\pi^-} - m_{\pi^0} = (10{,}6 \pm 2{,}0)\, m_e$$

also $$m_{\pi^0} = (264{,}16 \pm 3{,}2)\, m_e$$

Der Wert für m_{π^-} stimmt sehr gut mit direkten Messungen in Photoplatten überein.

Geladene π-Mesonen

Aus dem Einfang der π^--Mesonen in Wasserstoff läßt sich noch nichts Konklusives über den Spin der geladenen π-Mesonen sagen. Diesen kann man aber durch Vergleich der beiden Reaktionen

$$\pi^+ + \mathrm{D} \rightleftarrows \mathrm{P} + \mathrm{P}$$

für einander entsprechende Protonen- und Mesonenenergien bestimmen [15]. Nimmt man an, daß die Teilchenstrahlen im jeweiligen Anfangszustand unpolarisiert sind, so ergibt sich für das Verhältnis der differentiellen Wirkungsquerschnitte im Schwerpunktsystem

$$\frac{\mathrm{d}\,\sigma(\vartheta, \rightarrow)}{\mathrm{d}\,\sigma(\vartheta, \leftarrow)} = \frac{4}{3}\,\frac{P_\mathrm{p}^2}{P_\pi^2}\,\frac{1}{2s+1}. \qquad (1)$$

s ist dabei der Spin des $\pi^\pm$-Mesons, der Faktor 4/3 ist das Verhältnis der statistischen Gewichte der Spinzustände und $\mathrm{P_p}$ bzw. P_π sind die Impulse von Proton und Meson. Die Winkelverteilung der Protonen ist im Schwerpunktsystem identisch mit der der π^+-Mesonen beim inversen Prozeß. Bei der Integration über die Winkel erhält man unter Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit der beiden Protonen

$$\frac{\sigma(\rightarrow)}{\sigma(\leftarrow)} = \frac{2}{3}\,\frac{P_\mathrm{p}^2}{P_\pi^2}\,\frac{1}{2s+1}. \qquad (1\,\mathrm{a})$$

Für das Auftreten des Faktors $(2s + 1)$ ist es im Falle $s \geq 1$ wesentlich, daß der zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes $\sigma(\pi^+ + \mathrm{D} \rightarrow \mathrm{P} + \mathrm{P})$ benutzte π^+-Mesonenstrom unpolarisiert ist, denn dann gelten die Gln. (1) und (1 a) unabhängig davon, wie das Matrixelement von der Polarisation der π-Mesonen abhängt.

Nun haben Cartwright und andere [16] den Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von π^+-Mesonen beim Beschuß von Wasserstoff mit 340-MeV-Protonen für verschiedene Winkel gemessen. Es stehen dabei die Prozesse $\mathrm{P} + \mathrm{P} \rightarrow \mathrm{D} + \pi^+$ und $\mathrm{P} + \mathrm{P} \rightarrow \mathrm{N} + \mathrm{P} + \pi^+$ in Konkurrenz. In Abb. 2 ist das Mesonenspektrum für die Vorwärtsrichtung dargestellt.

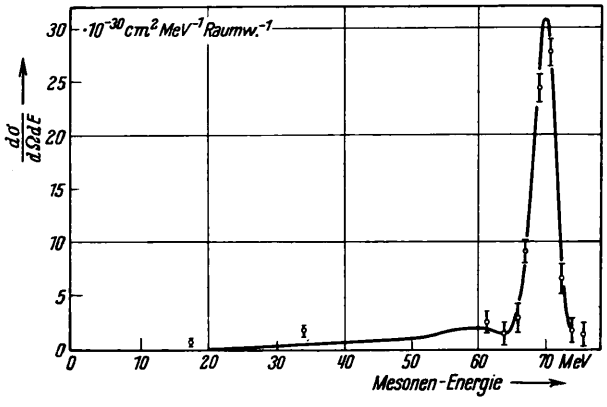


Abb. 2. Spektrum der π^+-Mesonen in Vorwärtsrichtung. Die Linie bei etwa 70 MeV entspricht dem Prozeß $\mathrm{P} + \mathrm{P} \rightarrow \mathrm{D} + \pi+$ (nach Cartwright, Richman, Whitehead und Wilcox [16]).

Die Linie etwas oberhalb der Grenzenergie des der Reaktion $\mathrm{P} + \mathrm{P} \rightarrow \mathrm{N} + \mathrm{P} + \pi^+$ entsprechenden Kontinuums gehört zu dem Übergang $\mathrm{P}+\mathrm{P}\rightarrow\mathrm{D}+\pi^+$. Daß wirklich π^+-Mesonen und Deuteronen der entsprechenden Energie auftreten, haben Crawford, Crowe und Stevenson [17] mit einer Koinzidenzanordnung nachgewiesen. Den totalen Wirkungsquerschnitt $\sigma(\mathrm{P} + \mathrm{P} \rightarrow \mathrm{D} + \pi^+)$ erhält man durch Integration über die entsprechende Linie in dem zur Richtung ϑ gehörigem π^+-Spektrum. Der totale Wirkungsquerschnitt ist von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-28}$ cm^2.

Der Protonenenergie von 340 MeV entspricht im inversen Prozeß $\pi^+ + \mathrm{D} \rightarrow \mathrm{P} + \mathrm{P}$ eine Mesonen-

[15] W. E. Cheston, Physic. Rev. **83**, 1118 [1951]. R. E. Marshak, Rev. mod. Physics **23**, 137 [1951].

[16] W. F. Cartwright, C. Richman, M. N. Whitehead u. H. A. Wilcox, Physic. Rev. **78**, 823 [1950]; **81**, 652 [1951].

[17] F. S. Crawford, K. M. Crowe u. M. L. Stevenson, Physic. Rev. **82**, 97 [1951].

energie von 22,7 MeV im Laborsystem. Die entsprechenden Messungen wurden von Clark, Roberts und Wilson, sowie von Durbin, Loar und Steinberger[18] ausgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Messungen mit den auf Grund von Gl. (1) für $s = 0$ und $s = 1$ aus den Berkeley-Messungen von σ (P + P → D + π^+) berechneten Werten führt nur für $s = 0$ zu einer Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. Diese Experimente werden wohl in der nächsten Zeit noch wesentlich verfeinert werden. Jedenfalls ist damit gezeigt, daß das π^+-Meson den Spin 0 hat, wenn man von der etwas gekünstelten Annahme absieht, daß der durch Beschuß von Aluminium (Clark u. a.) bzw. Beryllium (Durbin u. a.) mit Protonen erzeugte π^+-Mesonenstrom stark polarisiert ist. Aus Gründen der Ladungssymmetrie sollte dann auch das π^--Meson den Spin 0 haben.

2. Parität der π-Mesonen

Allgemeine Gesichtspunkte

Nach dem Vorstehenden ist es sehr wahrscheinlich, daß geladene und neutrale π-Mesonen den Spin 0 haben. Was kann man dann auf Grund des Pauli-Prinzips zusammen mit den Erhaltungssätzen von Parität und Drehimpuls aus den Einfangreaktionen der π^--Mesonen in Wasserstoff und Deuterium über die Parität dieser Teilchen und damit über die Form ihrer Wechselwirkung mit den Nukleonen schließen? Dazu müssen wir zunächst kurz das Verhalten von Spinoren bei Raumspiegelungen betrachten.

Für das Transformationsverhalten von Dirac-Spinoren bei räumlichen Spiegelungen ergibt sich eine größere Anzahl von Möglichkeiten als gewöhnlich beachtet wird. Jeder Lorentz-Transformation

$$x'_\mu = \sum_\nu a_{\mu\nu}\, x_\nu \text{ mit } \sum_\mu a_{\mu\nu}\, a_{\mu\lambda} = \delta_{\nu\lambda} \qquad (1)$$

($x_4 = i\, x_0$, x_0 reell) ist mindestens eine Spinortransformation Λ zugeordnet, für die zu fordern ist

$$\Lambda^{-1}\, \gamma^\mu\, \Lambda = \sum_\nu a_{\mu\nu}\, \gamma^\nu. \qquad (2)$$

Durch (2) ist Λ nur bis auf einen beliebigen Faktor festgelegt, den man aber wesentlich einschränken kann, wenn man die Spinorgruppe in möglichst enger Anlehnung an die Lorentz-Gruppe aufbaut. Beschränken wir uns dazu zunächst auf die eigentliche Lorentz-Gruppe und verlangen, daß zwischen den infinitesimalen Transformationen der Spinorgruppe dieselben Kommutatorbeziehungen gelten wie zwischen denen der Lorentz-Gruppe. Durch diese Isomorphie im kleinen sind die infinitesimalen Spinortransformationen eindeutig festgelegt, und man kann aus ihnen durch Integration die Transformationen Λ der vollen Spinorgruppe gewinnen. Dabei zeigt sich, daß zu jeder eigentlichen Lorentz-Transformation genau 2 Spinortransformationen gehören, die sich nur im Vorzeichen unterscheiden.

Die Hinzunahme der räumlichen Spiegelung S kann nun so erfolgen, daß neben

$$S^{-1}\, \gamma^k\, S = -\gamma^k\,, \quad S^{-1}\, \gamma^4\, S = \gamma^4 \qquad (3)$$

noch die in der Lorentz-Gruppe für Spiegelungen geltenden Eigenschaften gefordert werden, nämlich $S^2 = 1$, womit man die beiden Rauminversionen $S = \pm\, \gamma^4$ erhält. Bei dieser Festlegung hat man die Analogie zwischen Spinorgruppe und Lorentz-Gruppe möglichst eng gemacht. Andererseits kann man aber auch bei der Einbeziehung der Spiegelung alle gegebenen Freiheiten ausnutzen und z. B. neben $S^2 = +1$ noch die Transformationen mit $S^2 = -1$ zulassen[19], also $S = \pm\, i\, \gamma^4$. — Dies haben u. a. Yang und Tiomno[20] durchgeführt. Sie unterscheiden vier Feldtypen auf Grund ihres verschiedenartigen Verhaltens gegenüber Raumspiegelung, nämlich

A-Felder ($S = +\gamma^4$), B-Felder ($S = -\gamma^4$) sowie C-Felder ($S = i\,\gamma^4$) und D-Felder ($S = -i\,\gamma^4$).

Wegen der grundsätzlichen Zweideutigkeit der Spinortransformationen sind die Unterschiede zwischen A- und B-Feldern einerseits sowie C- und D-Feldern andererseits nur relativ. Bezeichnet man A-Felder mit Ψ_A, B-Felder mit Ψ_B usw., so folgt z. B. daß sich die Größen $\overline{\Psi}_A \Psi_B$ ($\overline{\Psi} = \Psi^+ \gamma^4$) und $\overline{\Psi}_C \Psi_D$ gegenüber Raumspiegelungen wie Pseudoskalare verhalten; nur bei der Kombination von Feldern des gleichen Typs bekommt man Skalare der Form $\overline{\Psi}\Psi$. Kombiniert man aber Ψ_A oder Ψ_B mit Ψ_C oder Ψ_D, z. B. $\overline{\Psi}_A \Psi_C$, so verhalten sich die entstehenden Ausdrücke wohl gegenüber der eigentlichen Lorentz-Gruppe wie Skalare, stellen aber bei Hinzunahme von Spiegelungen weder Skalare noch Pseudoskalare dar. Sie nehmen bei Inversion einen Faktor i bzw. $-i$ auf und können daher in keiner Weise spiegelungsinvariant an ein Bose-Feld gekoppelt werden. Hat man also nur zwei Spinorfelder (etwa Protonen und Neutronen in Wechselwirkung mit Bosonen), so kommen ausschließlich Kombinationen zwischen A- und B- oder C- und D-Feldern in Frage, und nur bei direkter Kopplung von mehr als zwei Spinorfeldern sind alle Kombinationen möglich.

Da wir uns hier im wesentlichen für die Wechselwirkung von π-Mesonen mit Neutronen und Protonen interessieren, kommt es nur auf die Parität von Ausdrücken der Form $\overline{\Psi}_N \Psi_P$, $\overline{\Psi}_N\, i\, \gamma^5 \Psi_P$,

[18] D. L. Clark, A. Roberts u. R. Wilson, Physic. Rev. **83**, 649 [1951]. R. P. Durbin, H. Loar u. J. Steinberger, Physic. Rev. **83**, 646 [1951].

[19] G. Racah, Nuovo Cimento **14**, 322 [1937].

[20] C. N. Yang u. J. Tiomno, Physic. Rev. **79**, 495 [1951].

$\overline{\Psi}_N i\gamma^5\gamma''\Psi_P$ usw. an, unabhängig davon, ob die Nukleonen durch A- und B- oder evtl. C- und D-Felder beschrieben werden. Demnach erscheint es hier zweckmäßig, nur von einer Parität der Nukleonen in dem Sinne zu sprechen, daß diese gerade oder ungerade ist, je nachdem ob Neutron und Proton durch gleiche oder verschiedene Felder (A und B bzw. C und D) beschrieben werden. Diese Nukleonenparität stimmt überein mit der Parität des Ausdruckes $\overline{\Psi}_N\Psi_P$. Beschränkt man sich auf geladene Mesonen in Wechselwirkung mit Nukleonen, so sieht man sofort, daß die verschiedenen spiegelungsinvarianten Kopplungen auch invariant sind gegenüber einer gleichzeitigen Änderung der Parität der geladenen Mesonen und der Parität der Nukleonen. Bei Paritätsbetrachtungen zur Einschränkung der Kopplungsmöglichkeit kommt es demnach wesentlich nur auf das Verhältnis dieser beiden Paritäten an, das wir als „relative Parität" bezeichnen wollen. Diese ist gerade bzw. ungerade, je nachdem, ob $\pi^{\pm}$-Mesonen und Nukleonen gleiche bzw. ungleiche Parität haben. Bei ungerader relativer Parität enthält das Wechselwirkungsglied einen Faktor γ^5, bei gerader nicht. Zur Vereinfachung soll nun im folgenden die bisher übliche Sprechweise beibehalten werden, und zwar in dem Sinne, daß wir von skalaren bzw. pseudoskalaren geladenen Mesonen sprechen, wenn die relative Parität gerade bzw. ungerade ist.

Geladene Mesonen

Betrachten wir jetzt den Einfang langsamer π^--Mesonen in Deuterium. Die Mesonen werden genau wie beim Einfang in Wasserstoff nach dem üblichen Bremsmechanismus abgestoppt, gelangen in die K-Schale des Deuteron-Meson-Systems und werden von hier aus eingefangen. Man sollte folgende Prozesse erwarten:

$$\pi^- + D \to N + N \qquad (N)$$
$$\pi^- + D \to N + N + \gamma \qquad (\gamma)$$
$$\pi^- + D \to N + N + \pi^0 \qquad (\pi^0)\,.$$

Nun haben Panofsky, Aamodt und Hadley [13] das γ-Spektrum beim π^--Einfang in D_2 gemessen, und zwar unter genau den gleichen experimentellen Bedingungen wie beim Einfang in H_2. Sie bekommen ein Maximum in der Nähe von 130 MeV, das dem Prozeß $\pi^- + D \to N + N + \gamma$ zuzuschreiben ist. Aus Phasenraumgründen und insbesondere wegen der gegenseitigen Wechselwirkung der beiden entstehenden Neutronen ist die Emission hochenergetischer Photonen stark begünstigt. Für γ-Quanten im mittleren Energiegebiet gemäß der Reaktion (π^0) sind innerhalb der Fehlergrenzen keine Andeutungen vorhanden. Die schnellen Neutronen von Prozeß (N) sind zwar direkt nachgewiesen; die Absorptionswahrscheinlichkeit wurde für diesen Übergang jedoch durch Vergleich der totalen γ-Intensitäten beim Einfang in H_2 und D_2 unter identischen Versuchsbedingungen bestimmt. Für das Verhältnis der Einfangswahrscheinlichkeiten der Prozesse (N) und (γ) ergibt sich

$$W\,(N)\,/\,W\,(\gamma) \approx 2\,.$$

Daraus kann man zunächst einige Schlüsse ziehen über die Art der Wechselwirkung des π^--Mesons mit den Nukleonen. Befindet sich das π^--Meson in der K-Schale des Meson-Deuteron-Systems, so ist der Gesamtdrehimpuls des Systems $J = 1$, da das Meson den Spin 0 hat und der Grundzustand des Deuterons ein $^3S_1$-Zustand ist mit einer geringen $^3D_1$-Beimischung. Ist das π^--Meson skalar (die relative Parität gerade) und damit die Parität des Anfangszustandes gerade, so sieht man sofort, daß der Einfang aus der K-Schale unter Emission zweier Neutronen exakt verboten ist. Dies folgt aus den Erhaltungssätzen von Parität und Drehimpuls und auf Grund des Pauli-Prinzips. Der einzige Zustand des Systems aus zwei Neutronen mit $J = 1$ ist ein $^3P_1$-Zustand, der aber ungerade Parität hat. Es ist unwahrscheinlich, daß der Einfang von einem höheren Bahnimpuls-Zustand erfolgt, denn für ein Meson mit $l \neq 0$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit in die K-Schale stets größer als die direkte Einfangwahrscheinlichkeit [21]. Da nun experimentell der Einfang unter Emission zweier Neutronen sogar der häufigste Prozeß ist, folgt aus obigem, daß das π^--Meson pseudoskalar sein muß (relative Parität ungerade); dann kann der Endzustand ein $^3P_1$-Zustand sein (s. Tab. 4). Der Wechselwirkungsanteil der Hamilton-Funktion hat damit für geladene π-Mesonen die allgemeine Form

$$H^w = g_1\,(\overline{\Psi}_N\, i\,\gamma^5\,\Psi_P\,\Phi^* + \overline{\Psi}_P\, i\,\gamma^5\,\Psi_N\,\Phi)$$
$$+ \frac{g_2}{m}\left(\overline{\Psi}_N\, i\,\gamma^5\,\gamma''\,\Psi_P\,\frac{\partial\Phi^*}{\partial x_\mu} + \overline{\Psi}_P\, i\,\gamma^5\,\gamma''\,\Psi_N\frac{\partial\Phi}{\partial x_\mu}\right),$$

wenn man sich auf feldtheoretisch einfache Ausdrücke beschränkt (die absolute Parität des π^--

[21] K. Brueckner, R. Serber u. K. Watson, Physic. Rev. **81**, 575 [1951].

Mesons ist so noch nicht festgelegt, es ist genau genommen ein pseudoskalares Teilchen, wenn die Nukleonenparität gerade ist und ein skalares, wenn sie ungerade ist).

Neutrale Mesonen

Für die beiden übrigen Absorptionsprozesse ergeben sich keine absoluten Auswahlregeln, aber die relative Häufigkeit der drei Übergänge wird durch das Pauli-Prinzip wesentlich beeinflußt. Zur Übersicht sind in Tab. 4 die Endzustände niedrigsten skalar sein muß, erfolgt die γ-Emission in beiden Fällen als elektrische Dipolstrahlung. Nimmt man nun an, daß das π^0-Meson pseudoskalar (skalar) ist, so kann es bei der Reaktion in H_2 im s-Zustand (p-Zustand) erzeugt werden, während bei der entsprechenden Deuteronenreaktion die beiden Neutronen in einem ^3P-Zustand (^1S-Zustand) übergehen und das π^0-Meson als p-Welle (p-Welle) emittiert wird.

Das bedeutet, bezogen auf den entsprechenden Prozeß in H_2, eine starke Reduktion des Über-

Parität des π^--Mesons (rel. Parität)	Anfangszustand Drehimp. Parit.	N + N	2 N + γ 2 N γ-Pol	2 N + π^0	
				π^0 skalar 2 N π^0	π^0 pseudoskalar 2 N π^0
+ (skalar)	$J = 1$ +	verb.	$^1S_0$ m. D.	$^3P_{0,\ 1,\ 2}$ p	$^1S_0$ p
— (pseudoskalar)	$J = 1$ —	$^3P_1$	$^1S_0$ e. D.	$^1S_0$ p	$^3P_{0,\ 1,\ 2}$ p

m. D. = magnetischer Dipol + = gerade Parität
e. D. = elektrischer Dipol — = ungerade Parität

Tab. 4. Absorption von π^--Mesonen in D_2.

Parität des π^--Mesons (rel. Parität)	Anfangszustand Drehimp. Parität	N + γ γ-Pol	N + π^0	
			π^0 skalar	π^0 pseudoskalar
+ (skalar)	$J = \frac{1}{2}$ +	m. D.	s	p
— (pseudoskalar)	$J = \frac{1}{2}$ —	e. D.	p	s

Tab. 5. Absorption von π^--Mesonen in H_2.
(Bezeichnungen wie in Tab. 4.)

Drehimpulses für die verschiedenen Prozesse in D_2 angegeben und in Tab. 5 steht dasselbe für die beiden entsprechenden Einfangsreaktionen in H_2 (vgl. R. E. Marshak[22]).

Interessant ist z. B. der Vergleich der beiden Verhältnisse der Einfangquerschnitte $\sigma(\pi^0)/\sigma(\gamma)$ in H_2 und D_2. Da wir wissen, daß das π^--Meson pseudo-

[22] R. E. Marshak, Rev. mod. Physics **23**, 137 [1951]

gangs $\pi^- + D \to 2N + \pi^0$ für pseudoskalare π^0-Mesonen, die gerade den experimentellen Verhältnissen entspricht. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß das π^0-Meson pseudoskalar ist, denn wegen der relativ schwachen Bindung des Deuterons ist das Verhältnis

$$\left(\frac{\sigma(\pi^0)}{\sigma(\gamma)}\right)_H \Big/ \left(\frac{\sigma(\pi^0)}{\sigma(\gamma)}\right)_D$$

in erster Näherung unabhängig von den Kopplungskonstanten des π^-- und des π^0-Mesons.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es auf Grund allgemeiner Auswahlregeln gelungen ist, die feldtheoretischen möglichen Kopplungsansätze für geladene π-Mesonen auf die angegebenen Ausdrücke zu beschränken. Weiter ist es wahrscheinlich, daß die neutralen π-Mesonen pseudoskalar und damit in derselben Form wie die geladenen Mesonen gekoppelt sind.

In Kap. I war festgestellt worden, daß sich geladene Mesonen mit Spin 1 in Wechselwirkung mit Nukleonen und Lichtquanten nicht durch eine renormalisierbare Theorie beschreiben lassen. Für die Frage, ob die experimentellen Erfahrungen über π-Mesonen durch eine renormalisierbare Theorie erfaßbar sind, ist daher das Ergebnis von wesentlicher Bedeutung, daß man den Spin 1 ziemlich eindeutig ausschließen kann. Bei pseudoskalaren Mesonen ist die pseudoskalare Kopplung im Dysonschen Sinne, die pseudovektorielle Kopplung wenigsten im Huschen Sinne renormalisierbar.

Im folgenden werden wir uns demnach im wesentlichen mit pseudoskalaren π-Mesonen befassen.

III. Feldtheoretische Berechnung und Diskussion spezieller Probleme

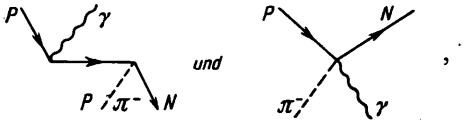
In Kap. II ist es zwar gelungen, die Kopplungsmöglichkeiten der π-Mesonen mit den Nukleonen sehr weitgehend einzuschränken, aber es ist noch keineswegs entschieden, ob man allein mit Theorien auskommt, die im Dysonschen Sinne renormalisierbar sind. Diesem Problem kann man versuchen dadurch näherzukommen, daß man für einfache Reaktionen der π-Mesonen mit den Nukleonen die beobachtbaren Größen feldtheoretisch berechnet und die ersten Näherungen der Störungstheorie mit den experimentellen Ergebnissen vergleicht. Bei Prozessen, an denen mehrere Nukleonen beteiligt sind, ist ein hinreichend überzeugender Vergleich von Theorie und Experiment schwierig, denn die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Nukleonen untereinander erfordert entweder eine bis zu hohen Näherungen durchgeführte Störungsrechnung oder aber eine phänomenologische Behandlung dieser Wechselwirkung, deren Berechtigung schwer zu übersehen ist. Zunächst werden deshalb Prozesse betrachtet, an denen nur ein einziges Nukleon teilnimmt.

Inwieweit erste Näherungen überhaupt physikalisch sinnvolle Aussagen liefern, hängt wesentlich von der Größenordnung der Kopplungskonstanten ab, und wir müssen zunächst versuchen, hierfür einige Anhaltspunkte zu bekommen.

Im folgenden ist stets in natürlichen Einheiten ($\hbar = c = 1$) gerechnet. Die Kopplungskonstanten sind in Heavysideschen Einheiten angegeben, d. h. die der Feinstrukturkonstanten entsprechende Größe ist $g^2/4\pi$. Es bedeutet M die Nukleonenmasse, m die Masse des π-Mesons, wobei von den Massenunterschieden zwischen Neutron und Proton einerseits, neutralem und geladenem Meson andererseits meist abgesehen ist. Bei Ableitungskopplung ist die Kopplungskonstante mittels Division durch die Mesonenmasse dimensionslos gemacht.

1. Größenordnung der Kopplungskonstanten aus dem Einfang von π^--Mesonen in H_2

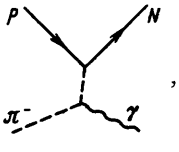
Berechnet man in der niedrigsten Näherung die Einfangwahrscheinlichkeiten W_γ und W_{π^0} für ein negatives π-Meson in der K-Schale des Meson-Wasserstoff-Atoms, die den beiden Reaktionen $\pi^- + P \to N + \gamma$ bzw. $\pi^- + P \to N + \pi^0$ entsprechen, so wird das Verhältnis W_{π^0}/W_γ unabhängig von der Kopplungskonstanten g des π^--Feldes, es ist aber proportional zu g_0^2/α, wenn g_0 die Kopplungskonstante der π^0-Mesonen ist. Für den γ-Prozeß haben die wesentlich beitragenden Graphen die Form



wobei der letztere dem zweiten Glied in der Hamilton-Funktion

$$H^{\mathrm{w}} = \frac{g}{m}\left\{\overline{\Psi}_{\mathrm{N}}\, i\,\gamma^5\,\gamma^\mu\,\Psi_{\mathrm{P}}\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} + i\,e\,A_\mu\right)\Phi^* + \text{konj. kompl.}\right\}$$

entspricht und nur bei Ableitungskopplung möglich ist. Beiträge von Graphen der Gestalt



wo das γ-Quant direkt mit dem π^--Meson wechselwirkt, verschwinden für ein gebundenes Meson im S-Zustand wegen der Transversalität des elektromagnetischen Feldes. Zur Berechnung der Einfangwahrscheinlichkeit kann man wegen der relativ schwachen Coulombschen Bindung des π^--Mesons (die Bindungsenergie in der K-Schale beträgt etwa 3 keV) den üblichen S-Matrix-Formalismus verwenden. Dann bekommt man unter Vernachlässigung von Gliedern der Ordnung m/M gegen 1

$$W_\gamma = 2\pi\,\alpha\,(g^2/4\pi)\,1/M^2\,N\,F(\gamma), \text{ wobei}$$

$$F(\gamma) = \begin{cases} 1 \text{ für ps-Kopplung} \\ (2M/m)^2 \text{ für pv-Kopplung} \end{cases}$$

entsprechend dem hier gültigen Äquivalenztheorem [23].

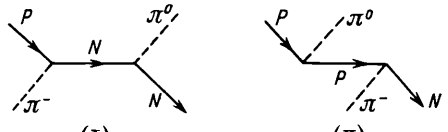
N ist die Mesonendichte am Ort des Protons, die man durch den Schrödingerschen Ausdruck

$$|\Phi(0)|^2 = 1/\pi\,\alpha^3\,m^3$$

gut approximieren kann. Für pseudoskalare Mesonen mit pseudoskalarer Kopplung bekommt man damit

$$W_\gamma = g^2/4\pi \cdot 5 \cdot 10^{13}\ \mathrm{sec}^{-1}.$$

Die irreduziblen Graphen zum π^0-Prozeß sind



(I) (II)

Bei Graph I wird das π^0-Meson von einem Neutron emittiert, bei Graph II von einem Proton. Enthält nun der Wechselwirkungsanteil der Hamilton-Funktion den isotopen Spin-Operator τ^3 $\{\tau^3 = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{smallmatrix}\right)\}$ entsprechend der sogenannten symmetrischen Kopplung, so hat die Kopplungskonstante g_0 verschiedenes Vorzeichen, je nachdem, ob sie die neutrale mesonische Ladung eines Neutrons oder eines Protons darstellt, also $g_{0N} = -g_{0P}$. In das Matrixelement geht dann die Differenz der den beiden Graphen entsprechenden Beiträge ein. Bei gewöhnlicher Kopplung ohne τ^3 (oft auch im übertragenen Sinne als neutrale Kopplung bezeichnet) ist dagegen $g_{0N} = g_{0P}$, und an Stelle der Differenz steht die Summe der Beiträge. Mit denselben Vernachlässigungen wie beim γ-Prozeß bekommt man hier

$$W_{\pi^0} = 4\pi\,(g^2/4\pi)\,(g_0^2/4\pi)\,1/M^2\,(p/m)\,N\,F(\pi^0).$$

$F(\pi^0)$ ist in der Tab. 6 für die verschiedenen Fälle angegeben und p ist der Impuls des entstehenden neutralen π-Mesons. Mit den beiden Übergangswahrscheinlichkeiten bekommt man für die Kopplungskonstante g_0 als Funktion das Verhältnisses W_{π^0}/W_γ

$$g_0^2/4\pi = 1/2\,\alpha/(p/m)\,F(\gamma)/F(\pi^0)\,(W_{\pi^0}/W_\gamma)_{\mathrm{exp}}.$$

Panofsky und Mitarbeiter [11] haben das Verhältnis der Einfangwahrscheinlichkeiten gemessen und erhielten

$$(W_{\pi^0}/W_\gamma)_{\mathrm{exp}} = 0{,}94 \pm 0{,}20.$$

Der Impuls des neutralen Mesons ist direkt durch die Dopplerbreite der π^0-Linie bei etwa 70 MeV γ-Energie gegeben, man bekommt $p/m_0 = 0{,}23 \pm 0{,}03$. In Tab. 6 sind die aus diesen Ergebnissen folgenden Werte für $g_0^2/4\pi$ größenordnungsmäßig angegeben.

In den Fällen gleichartiger Kopplung für π^-- und π^0-Mesonen ist stets die Kopplungskonstante

[23] R. E. Marshak u. A. S. Wightman, Physic. Rev. **76**, 114 [1949]. K. Aidzu, Y. Fujimoto, H. Fukuda, S. Hayakawa, K. Takayanagi, G. Takeda u. Y. Yamaguchi, Progr. theor. Physics. **5**, 931 [1950]. S. Ogawa u. E. Yamada, Progr. theor. Physics **5**, 977 [1950].

π^-	π^0	$F(\gamma)$	$F(\pi^0)_n$	$F(\pi^0)_s$	$(g_0^2/4\pi)_n$	$(g_0^2/4\pi)_s$
PS(ps)	PS(ps)	1	1		1 60	3
PS(pv)	PS(pv)	1 δ	1	$\delta \cdot [(m_0\,m)^2 - 2\beta^2 1/\lfloor \overline{\delta}]^2$	3	> 550
PS(ps)	PS(pv)	1	δ	1	3	1 60
PS(pv)	PS(ps)	1 δ	δ	1	550	3
PS(ps)	S(s)	1	$\beta^2\delta^2$	$\beta^2\delta$	$> 10^4$	60
PS(pv)	S(s)	1 δ	β^2	β^2	60	60

Tab. 6. Die Indizes n bzw. s beziehen sich auf „neutrale" (ohne τ^3) bzw. symmetrische (mit τ^3) Kopplung. $\delta = (m\,2M)^2$, $\beta = p\,m$. PS(pv) bedeutet z. B. pseudoskalare Mesonen mit Pseudovektor-Kopplung.

bei symmetrischer Kopplung um den Faktor $1/\delta = (2M/m)^2$ größer als bei normaler Kopplung. Das beruht auf der schon erwähnten Tatsache, daß in dem einen Falle die Differenz, in dem anderen die Summe der Graphen I und II auftritt. Die Werte für $g_0^2/4\pi$ in der Tabelle sind so bestimmt, daß die niedrigste störungstheoretische Näherung mit dem Experiment übereinstimmt. Berechnet man die nächsthöheren Näherungen [24] wenigstens für skalare und pseudoskalare Kopplungen, so zeigt sich, daß diese, gemessen in Einheiten der Kopplungskonstanten, etwa von derselben Grössenordnung sind wie die Beiträge der irreduziblen Grundgraphen. Hierin zeigt sich ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber der Quantenelektrodynamik. Dort ist derjenige Wert der Kopplungskonstanten (Ladung), der bei einem beliebigen Prozeß im nichtrelativistischen Grenzfall aus der niedrigsten störungstheoretischen Näherung gewonnen wird, mit der physikalischen Ladung streng identisch [25]. Der einzige Beitrag der höheren Näherungen besteht dann darin, daß die unbeobachtbare Ladung des nackten Teilchens ersetzt wird durch die physikalische Ladung. Ein entsprechender Satz gilt für die Bestimmung der Kopplungskonstante zwischen Mesonen und Nukleonen leider nicht. Demnach scheint das normale Störungsverfahren nur dann sinnvoll zu sein, wenn die wirklichen Kopplungskonstanten kleiner als 1 sind, so daß man hoffen kann, mit den ersten Näherungen das Verhalten der Teilchen qualitativ einigermaßen zu erfassen. Da zu erwarten ist, daß mit steigender Energie auch die relativen Beiträge der höheren Näherungen größer werden, wird eine solche Störungstheorie sicherlich nicht bis zu höchsten Energien möglich sein, aber vielleicht in dem Bereich, in dem Vielfachprozesse noch nicht wesentlich sind, also etwa bis 10^9 eV. Jedenfalls müssen wir zur Diskussion der Tabelle eine solche Arbeitshypothese einführen.

Zunächst sieht man nun, daß bei verschiedener Parität von geladenen und neutralen Mesonen die Kopplungskonstante g_0 sich stets als groß gegen 1 ergibt und somit unvernünftig erscheint. Ein solches Verhalten ist zu erwarten (vgl. Tab. 5), denn das π^0-Meson wird dann als p-Welle emittiert, was natürlich die Übergangswahrscheinlichkeit W_{π^0}/g_0^2 herabdrückt. Beschränkt man sich auf pseudoskalare Felder und Kopplungen, so wird für $g_{0N} = g_{0P}$ (gewöhnliche Kopplung) die Kopplungskonstante von der Größenordnung der Feinstrukturkonstanten α. Ein so kleiner Wert führt aber bei anderen Reaktionen, vor allem bei der Streuung von π-Mesonen an Nukleonen, sehr leicht zu Diskrepanzen, die dann auch nicht mehr durch höhere Näherungen ausgeglichen werden können.

Es sei hier bemerkt, daß die Kopplungskonstanten für geladene und neutrale Mesonen ungefähr gleich sein sollten, denn das experimentell gefundene Verhältnis 1:2 der Anzahlen von erzeugten neutralen und geladenen Mesonen bei Stößen hochenergetischer Nukleonen in der kosmischen Strahlung [12] deutet darauf hin, daß $\pi^{\pm}$-Mesonen und π^0-Mesonen etwa gleich stark mit den Nukleonen gekoppelt sind. Im Falle $g_{0N} = -g_{0P}$ (symmetrische Kopplung) liefert die niedrigste Näherung eine Kopplungskonstante von der Größenordnung 1, die auch bei der Streuung zu richtigen Wirkungsquerschnitten führt. Ob dieser Wert durch Hinzunahme höherer Näherungen etwas herabgedrückt werden kann, so daß das Störungsverfahren besser funktioniert, muß vorerst offen bleiben. Noch wesentlich undurchsichtiger sind die Verhältnisse bei pseudovektorieller Kopplung, da man dabei zur Berechnung der höheren Näherungen die H u sche Renormalisierung anwenden muß, für die noch keinerlei spezielle Rechnungen vorliegen.

2. Streuung von Mesonen an Nukleonen

Nunmehr soll derjenige Prozeß betrachtet werden, der das Analogon zum Compton-Effekt darstellt, nämlich die Streuung von Mesonen durch Nukleonen, unter Umständen mit Ladungsaustausch. Es sei ausdrücklich betont, daß der wesentliche Unterschied gegen die in der vorangehenden Ziffer betrachteten Einfangreaktionen darin besteht, daß die Wechselwirkung „im Fluge", ohne vorherigen Einfang in eine Bohrsche Bahn, erfolgt.

An Protonen kommen folgende Streureaktionen in Frage

$$\pi^- + \mathrm{P} \to \pi^0 + \mathrm{N} \qquad (1),$$
$$\pi^- + \mathrm{P} \to \pi^- + \mathrm{P} \qquad (2),$$
$$\pi^- + \mathrm{P} \to \pi^+ + \mathrm{P} \qquad (3),$$

wenn man diejenigen fortläßt, bei denen als primärer Stoßpartner ein kurzlebiges neutrales Meson

[24] J. Ashkin, A. Simon u. R. Marshak, Progr. theor. Physics **5**, 634 [1950].

[25] W. Thirring, Philos. Mag. **41**, 1193 [1950].

auftritt. Reaktion (1) stellt eine Streuung unter Ladungsaustausch dar. Die entsprechenden Reaktionen an Neutronen ergeben sich, wenn man überall P mit N und π^+ mit π^- vertauscht.

Das experimentelle Material ist bisher sehr unvollständig. Zwar liegen eine Reihe von Streumessungen an schweren Kernen in Nebelkammern [26] und Photoplatten [27, 30] vor. Aber bei Atomkernen sind die Verhältnisse ziemlich viel komplizierter (z. B. ist die reelle Absorption eines einfallenden Mesons mit Energie- und Impulssatz verträglich), andererseits ist auch die experimentelle Trennung von elastischen und unelastischen Streuprozessen schwierig. Das wichtigste experimentelle Material zur Prüfung der Anwendbarkeit der Mesonentheorie auf Streuexperimente liefern Versuche an Wasserstoff. Chedester u. a. [28] untersuchten die Schwächung eines Strahls von 100-MeV-π^--Mesonen in verschiedenem Material. Es wird also der gesamte Wirkungsquerschnitt, einschließlich Absorption, gemessen. Dabei wurde der Wasserstoff-Wirkungsquerschnitt aus der Differenz der Werte für CH_2 und C bestimmt. Für Wasserstoff ergibt sich

$$\sigma_{\text{tot}} = (1{,}35 \pm 0{,}11) \cdot 10^{-26}\ \text{cm}^2,$$

also etwa $^1/_5$ des „geometrischen" Wirkungsquerschnitts π/m^2, während man bereits für den nächstschwereren der untersuchten Kerne (Li) einen praktisch geometrischen Wirkungsquerschnitt ($\approx 24 \cdot 10^{-26}$ cm^2) erhält. Der Vergleich mit Messungen an Photoplatten zeigt sofort, daß dieser größere Wert weitgehend auf das Konto von Sternbildungen und unelastischen Streuungen zu schieben ist.

Läßt man unwahrscheinliche Prozesse höherer Ordnung beiseite, so trägt zu dem σ_{tot} für Wasserstoff neben den Reaktionen (1) und (2) noch die folgende Reaktion bei

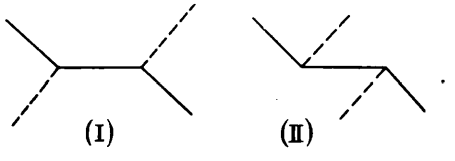
$$\pi^- + \text{P} \rightarrow \text{N} + \gamma.$$

Es läßt sich jedoch aus dem Wirkungsquerschnitt der inversen Reaktion (vgl. II, 3) abschätzen, daß dieser Prozeß mit einem Wirkungsquerschnitt von $\approx 10^{-28}$ cm^2 nur einen unwesentlichen Anteil darstellt.

Neuerdings ist in Chicago die Energieabhängigkeit des Streuquerschnitts gemessen worden. Für negative Mesonen [Reaktion (1) und (2)] steigt σ_{tot} von kleinen Werten bei etwa 50 MeV an, erreicht den „geometrischen" Wirkungsquerschnitt bei etwa 160 MeV und bleibt dann bis mindestens 220 MeV herauf praktisch konstant [28a, b]. Es muß offenbleiben, wie das Ergebnis von Bernardini u. a. [30] zu verstehen ist, wonach der Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung negativer π-Mesonen an schweren Kernen im Energiebereich von 30 bis 100 MeV nahezu konstant bleibt. Der Wirkungsquerschnitt für die Streuung positiver Mesonen an Protonen [28b] zeigt ein völlig anderes Verhalten wie derjenige für die Streuung negativer Mesonen; er steigt monoton an und erreicht bei 135 MeV den $2^1/_2$-fachen geometrischen Wirkungsquerschnitt.

Leider ist bisher über die Aufteilung von σ_{tot} auf die Reaktionen (1) und (2) wenig bekannt. Während Messungen der Streuung von π^+-Mesonen mit Ladungsaustausch an Be und D_2O [29] zu zeigen schienen, daß der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß etwa eine Größenordnung kleiner ist als derjenige für gewöhnliche Streuung (zu vergleichen mit obigem σ_{tot}), deuten Messungen der γ-Ausbeute bei der Streuung von π^--Mesonen an Wasserstoff [28c] darauf hin, daß der Beitrag der Reaktion (1) die gleiche Größenordnung besitzt wie derjenige der Reaktion (2). — Über die Winkelverteilung der gestreuten Mesonen ist bisher nichts bekannt.

Die Streuung von Mesonen an Nukleonen ist verschiedentlich berechnet worden [24, 31]. In der niedrigsten nichtverschwindenden Ordnung sind folgende Graphen auszuwerten



[26] M. Camac, D. Corson, R. Littauer, A. Shapiro, A. Silverman, R. Wilson u. T. Woodward, Physic. Rev. **82**, 335 [1951].

[27] P. H. Fowler, Philos. Mag. **41**, 169 [1950]. H. Bradner u. B. Rankin, Physic. Rev. **80**, 916 [1950]. G. Bernardini, E. T. Booth, L. Lederman u. J. Tinlot, Physic. Rev. **80**, 924 [1950]; **82**, 105 [1951].

[28] C. Chedester, P. Isaacs, A. Sachs u. J. Steinberger, Physic. Rev. **82**, 958 [1951].

[28a] D. E. Nagle, H. L. Anderson, E. Fermi, E. A. Long u. R. L. Martin, Bull. Amer. Physic. Soc. **27**, 28 [1952].

[28b] Report on Conference on Meson Physics at the University of Rochester, 11.—12. Jan. 1952.

[28c] A. Lundby, E. Fermi, H. L. Anderson, D. E. Nagle u. G. Yodh, Bull. Amer. Physic. Soc. **27**, 28 [1952].

[29] R. Wilson u. J. P. Perry, Physic. Rev. **84**, 163 [1951].

[30] G. Bernardini, E. T. Booth u. L. Lederman, Physic. Rev. **83**, 1075 [1951].

[31] E. Corinaldesi u. G. Field, Philos. Mag. **40**, 1159 [1949]; **41**, 364 [1950]. M. Peshkin, Physic. Rev. **81**, 425 [1951].

Zu Prozeß (2) trägt nur Graph I, zu Prozeß (3) nur Graph II bei, zu dem Ladungsaustauschprozeß (1) liefern beide Graphen Beiträge mit interferierenden Amplituden (vgl. die entsprechenden Überlegungen für den Einfang langsamer Mesonen in III, 1). Im Grenzfall verschwindender Relativgeschwindigkeit zwischen Meson und Nukleon,dem Thomsonschen Grenzfall der Compton-Streuung entsprechend, wird der Streuquerschnitt von der Art der Kopplung unabhängig, und zwar wenn man sich auf pseudoskalare Mesonen beschränkt, für

Graph I:

$$\sigma = \pi/M^2\,(g^2/4\pi)^2\,(1 + m/2M)^{-2}\,(1 + m/M)^{-2},$$

Graph II:

$$\sigma = \pi/M^2\,(g^2/4\pi)^2\,(1 - m/2M)^{-2}\,(1 + m/M)^{-2}.$$

Von Gliedern der Größenordnung m/M abgesehen entsprechen die Ausdrücke demjenigen für den Thomson-Querschnitt, wenn noch $g^2/4\pi$ durch α ersetzt wird.

Bei Reaktionen mit Ladungsaustausch ist g^2 zu ersetzen durch das Produkt der Kopplungskonstanten für geladene und neutrale Mesonen. Außerdem ist außer den beiden vorstehend angegebenen Größen noch ein Interferenzglied zu berücksichtigen.

Bezeichnet man π/m^2 wie üblich als „geometrischen" Querschnitt σ_{geom} des Nukleons, so ergibt sich für die in den Formeln für den Streuquerschnitt auftretende Fläche π/M^2 der Wert

$$\pi/M^2 = (270/1836)^2\,\sigma_{\text{geom}} \approx 1/50\,\sigma_{\text{geom}} \approx 10^{-27}\ \text{cm}^2.$$

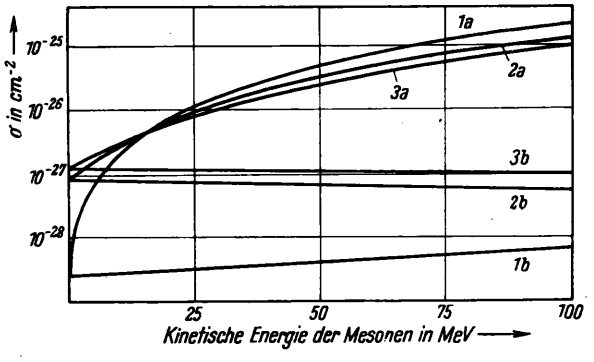


Abb. 3. Theoretische Wirkungsquerschnitte in Einheiten $g^2/4\pi \cdot g_0^2/4\pi$ (1) bzw. $(g^2/4\pi)^2$ (2), (3).

$\pi^- + P \to \pi^0 + N$	(1)
$\pi^- + P \to \pi^- + P$	(2)
$\pi^+ + P \to \pi^+ + P$	(3)
PS (pv)	(a)
PS (ps)	(b)

In Abb. 3 (entnommen aus [22]) ist die theoretische Energieabhängigkeit der niedrigsten Näherung des Streuquerschnitts für alle drei Reaktionen sowohl für pv-Kopplung (mit a bezeichnet) als auch für ps-Kopplung (mit b bezeichnet) dargestellt. Wegen der Interferenz der Beiträge von den Graphen I und II hängt der Wirkungsquerschnitt der Ladungsaustauschreaktion (1) genau wie bei dem Einfangprozeß (vgl. III, 1) sehr davon ab, ob das Vorzeichen der Kopplung des neutralen Mesons an Proton und Neutron gleich oder entgegengesetzt ist. Für symmetrische Kopplung (entgegengesetzte Vorzeichen) ist der Wirkungsquerschnitt in die Abbildung eingezeichnet, für gewöhnliche Kopplung (gleiches Vorzeichen) ist er nicht angegeben und verläuft sehr ähnlich dem für die Reaktionen (2) und (3).

Bei Pseudovektorkopplung zeigt sich in allen Fällen ein starkes Anwachsen des Wirkungsquerschnitts im Energiebereich von 0—100 MeV (um 2 bis 3 Zehnerpotenzen). Sollte der gemessene Wirkungsquerschnitt bei 100 MeV durch pseudovektorielle Kopplung wiedergegeben werden, so wäre eine Kopplungskonstante $g^2/4\pi$ der Größenordnung 0,1 erforderlich, bei pseudoskalarer Kopplung dagegen ein $g^2/4\pi$ von der Größenordnung 1. Bei pseudoskalarer Kopplung und entgegengesetztem Vorzeichen der Kopplung des neutralen Mesons an Proton und Neutron bleibt der Wirkungsquerschnitt für Streuung mit Ladungsaustausch etwa eine Zehnerpotenz kleiner (gleiche Größenordnung der Kopplungskonstanten für geladene und neutrale Mesonen vorausgesetzt) als derjenige für gewöhnliche Streuung. Es ist jedoch keineswegs unmöglich, daß dieses Verhältnis der Reaktionen (2) und (3) durch die höheren Näherungen wesentlich verändert wird; daraus, daß die niedrigste Näherung mit dem Experiment nicht übereinstimmt, sollte man daher wohl nicht auf das Versagen der Annahme symmetrischer Kopplung schließen. Die vollständige Lösung des Problems unter Berücksichtigung aller höheren Näherungen sollte auch den Einfluß etwaiger isobarer Zustände der Nukleonen mitenthalten. Neuerdings ist die Mesonenstreuung durch Brueckner [31a, 28b] nach nicht-störungstheoretischen Methoden behandelt worden, wobei die Existenz eines angeregten Nukleonenzustandes postuliert wurde. Die Rechnungen im einzelnen sind bisher nicht veröffentlicht worden; Brueckner glaubt ihnen ent-

[31a] K. A. Brueckner, Bull. Amer. Physic. Soc. **27**, 51 [1952].

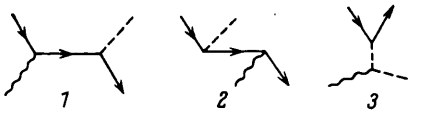
nehmen zu dürfen, daß ein angeregtes Niveau bei einigen hundert MeV den Streuquerschnitt für negative und positive π-Mesonen in dem bisher gemessenen Energiebereich richtig wiedergibt.

Eine verbindliche Berücksichtigung höherer Näherungen würde bei pseudovektorieller Kopplung eine Renormalisierung nach Hu erfordern: Rechnungen liegen nicht vor. Für pseudoskalare Kopplung ist die nächsthöhere Näherung von Ashkin, Simon und Marshak[24] unter Beachtung der Renormalisierungsvorschriften behandelt, wegen rechnerischer Schwierigkeiten jedoch nur für den extrem nichtrelativistischen Grenzfall wirklich durchgeführt worden. Das Ergebnis ist interessant, aber nicht sehr ermutigend, denn es treten auch im nichtrelativistischen Grenzfall Abweichungen auf, die die gleiche Größenordnung besitzen wie die in niedrigster Näherung berechneten Wirkungsquerschnitte. Es muß offenbleiben, inwieweit diese Zusatzglieder durch höhere Näherungen wieder kompensiert werden.

3. Mesonenerzeugung durch γ-Quanten

Durch Beschießung von Nukleonen mit γ-Quanten lassen sich Mesonen erzeugen. Die Erzeugung setzt oberhalb eines Schwellenwertes für die γ-Energie ein. Diese Schwellenenergie ist wegen der auf das Nukleon übertragenen kinetischen Energie etwas größer als die Mesonenruhenergie. Der inverse Prozeß wurde bereits mehrfach herangezogen, und zwar zur Bestimmung von Masse und Statistik des π^--Mesons, zur Abschätzung der Kopplungskonstanten und zur Aufgliederung von σ_{tot} bei Streuexperimenten.

In der niedrigsten störungstheoretischen Näherung sind für den Erzeugungsprozeß folgende Graphen maßgeblich:



Werden Protonen bestrahlt und dabei positive π-Mesonen erzeugt, so tragen Graph 1 und 3 zum Matrixelement bei und für den theoretischen Wirkungsquerschnitt dicht oberhalb der Schwelle errechnet sich [32] bei pseudoskalarer Kopplung

$$\sigma^+ \approx \pi/M^2\,(g^2/4\pi)\,\alpha\,(2\,\Delta E_\gamma/m)^{1/2}; \qquad \text{(a)}$$

ΔE_γ: Überschuß der γ-Energie über den Schwellenwert. Glieder der Größenordnung m/M sind dabei fortgelassen. Die Fläche π/M^2 hat einen Zahlenwert von etwa 10^{-27} cm^2. Bei der Erzeugung neutraler Mesonen sind die Graphen 1 und 2 wirksam und man erhält entsprechend

$$\sigma^0 \approx \pi/M^2\,(m/M)^2\,(g^2/4\pi)\,\alpha\,(2\,\Delta E_\gamma/m)^{1/2}. \qquad \text{(b)}$$

Da hier das Äquivalenzprinzip gültig ist, bekommt man die entsprechenden Ausdrücke für Pseudovektorkopplung durch Ersetzung von g_{PS} durch $g_{\text{PV}} \cdot 2M/m$. Es folgt bei Annahme gleicher Kopplungskonstanten für neutrale und geladene Mesonen

$$\sigma^0/\sigma^+ = (m/M)^2 \approx 1/50. \qquad \text{(c)}$$

Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit diesen theoretischen Resultaten sehr wenig überein [33]. Zwar ergibt sich für die Erzeugung von π^+ durch 320-MeV-Bremsstrahlung ein Wirkungsquerschnitt von etwa 10^{-28} cm^2 in qualitativer Übereinstimmung mit (a). Der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von π^0 hat aber in krassem Widerspruch zu (c) etwa dieselbe Größe. Als Funktion der

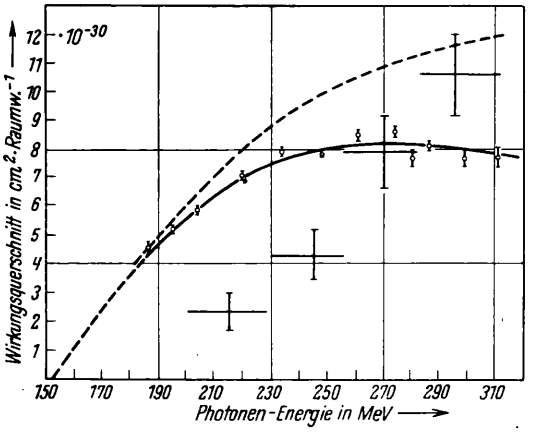


Abb. 4. Wirkungsquerschnitte für die Erzeugung geladener (nach Bishop, Steinberger, Cook) u. neutraler (nach Silverman u. Stearnes) Mesonen, gemessen im Laborsystem bei 90° gegen Richtung der einfallenden γ-Quanten [33].

Durchgezogene Kurve: geladene Mesonen.

gestrichelt: dasselbe, korrigiert wegen Absorption der Mesonen im Auffänger.

große Kreuze: neutrale Mesonen.

[32] G. Araki, Progr. theor. Physics **5**, 507 [1950]. K. Brueckner, Physic. Rev. **79**, 641 [1950].

[33] J. Steinberger u. A. S. Bishop, Physic. Rev. **78**, 494 [1950]. J. Steinberger, W. K. H. Panofsky u. J. Steller, Physic. Rev. **78**, 802 [1950]. A. S. Bishop, J. Steinberger u. L. J. Cook, Physic. Rev. **80**, 291 [1951]. J. Steller u. W. K. H. Panofsky, Physic. Rev. **81**, 649 [1951]. A. Silverman u. M. Stearnes, Physic. Rev. **83**, 853 [1951].

eingestrahlten Energie, gemessen durch Beobachtung der einzelnen Elementarprozesse mittels Koinzidenzapparaturen, Szintillationszählern und Paarspektrometern, wächst der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung neutraler Mesonen viel stärker mit der Energie als nach (b) erwartet werden sollte (siehe Abb. 4).

Die Wellenlänge des eingestrahlten γ-Quants ist gleich der Compton-Wellenlänge des Mesons. Das macht vielleicht Unterschiede gegenüber der niedrigsten Näherung der Störungsrechnung gerade in diesem Falle besonders verständlich, da die hier bereits wesentliche Struktur der Mesonenwolke nur ungenügend berücksichtigt wird. Auf verschiedene Weise ist versucht worden, durch Abweichung von dem Schema der üblichen Störungsrechnung eine qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen (Einbeziehung des anomalen magnetischen Moments des Nukleons [34], Bloch-Nordsieck-Näherung [35], strong coupling-theory [36]), ohne daß sich jedoch hieraus bisher bindende Schlüsse gewinnen lassen.

Die bei Bestrahlung schwerer Kerne, z. B. Kohlenstoff, beobachtete Verschiedenheit der Ausbeute an positiven und negativen Mesonen läßt sich zwanglos aus der Tatsache verstehen, daß neben Graph 3 zur Erzeugung von π^+ an Protonen Graph 1, zur Erzeugung von π^- an Neutronen aber Graph 2 beiträgt. In der niedrigsten Näherung errechnet sich

$$\sigma^-/\sigma^+ = (1 + m/M)^2 \approx 1{,}3$$

in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [37].

4. Mesonenerzeugung durch Nukleonenstoß

Mesonen können außer durch γ-Quanten auch durch Nukleonenstoß erzeugt werden. Dabei kommt die Wechselwirkung der beiden Nukleonen aber wesentlich ins Spiel. Die Reaktion $P+P \rightarrow P+N+\pi^+$ ist in Berkeley experimentell untersucht worden [16, 38]; bisher wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß ist für Protonen mit einer Energie von 345 MeV von der Größenordnung 10^{-28} cm^2.
2. Der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von neutralen Mesonen ist wesentlich kleiner, höchstens 10% von obigem Querschnitt.
3. Die Winkelverteilung der Mesonen gehorcht im Schwerpunktsystem ungefähr einem $\cos^2\vartheta$-Gesetz, isotrope Beimischungen sind kleiner als 20%.
4. Das Energiespektrum der Mesonen zeigt ein charakteristisches Maximum an der oberen Grenze (Abb. 2).

Soweit die wesentlichsten Resultate. Die Größenordnung (1) des Wirkungsquerschnitts deckt sich durchaus mit den theoretischen Erwartungen. Da dieser Prozeß das mesonische Analogon zur Bremsstrahlung ist, wird man für den Wirkungsquerschnitt folgende Größenordnung erwarten: $\sigma(2P \rightarrow P + N + \pi^+) \approx (g^2/4\pi)^3 \pi M^{-2}$. Bei Übergängen in den gebundenen Zustand sind natürlich noch von der Struktur des Zustandes herrührende Faktoren zu erwarten, welche eine Größenordnung ausmachen können. Betrachtet man den Prozeß im Schwerpunktsystem, so beträgt die gesamte kinetische Energie der beiden Protonen etwa 170 MeV. Partialwellen mit $l \lesssim 3$ können also noch durchaus zum Wirkungsquerschnitt beitragen. Dagegen haben die beiden Nukleonen im Endzustand sehr kleine kinetische Energien, so daß es genügt, S-Zustände zu betrachten. Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich für die Emission pseudoskalarer Mesonen in s- und p-Zuständen folgende Übergangsmöglichkeiten der Tab. 7.

Prozeß	Meson im s-Zustand	Meson im p-Zustand
$P + P \rightarrow D + \pi^+$ bzw. $P + P \rightarrow P + N + \pi^+$	$^3P_1 \rightarrow {}^3S_1$ $^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$	$^1S_0 \rightarrow {}^3S_1$ $^1D_2 \rightarrow {}^3S_1$
$P + P \rightarrow P + P + \pi^0$	$^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$	verboten

Tab. 7

Dabei ist die Möglichkeit der Emission des Mesons in d-Zustände nicht mehr berücksichtigt, denn das Teilchen ist sehr langsam ($E_s \lesssim 20$ MeV, also $l_{max} \approx p/m \sim 0{,}2$), so daß, wenn man von Interferenzgliedern im Wirkungsquerschnitt absieht, nur die

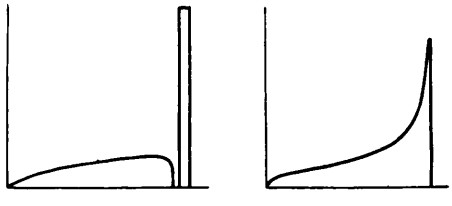
[34] M. F. Kaplon, Physic. Rev. **83**, 712 [1951].
[35] S. D. Drell, Physic. Rev. **83**, 555 [1951].
[36] K. A. Brueckner u. K. M. Case, Physic. Rev. **83**, 1141 [1951].
[37] J. M. Peterson, W. S. Gilbert u. R. S. White, Physic. Rev. **81**, 1003 [1951].

Erzeugung in einem s-Zustand wesentlich sein sollte.

Zunächst sieht man aus Tab. 7, daß die relativ geringe Ausbeute an π^0-Mesonen recht gut durch die Annahme zu erklären ist, daß die Wechselwirkung der zwei Protonen in P-Zuständen schwach ist (s. auch Ziffer 5). Auch die Experimente über die hochenergetische Nukleonenstreuung scheinen ja auf eine geringe Wechselwirkung in Zuständen ungerader Parität hinzudeuten.

Eine anisotrope Winkelverteilung, wie sie experimentell beobachtet wird, liefert direkt nur das von dem Übergang $^1D_2 \to {}^3S_1 (+ {}^3D_1) + p$ herrührende Glied im differentiellen Wirkungsquerschnitt. Bei bestimmten Phasenbeziehungen kann aber das Interferenzglied der Übergänge $^1D_2$ und $^1S_0$ in die entsprechenden Endzustände für die Winkelverteilung bestimmend werden und eine starke Anisotropie hervorrufen. Die Größe des Interferenzgliedes und damit die Stärke der Anisotropie hängt also noch ab von der speziellen Form des Potentials zwischen zwei Nukleonen.

Punkt (4) ist nun ohne weiteres zu verstehen und bedeutet einfach, daß der Übergang in den gebundenen Zustand des Deuterons den größten Anteil liefert. Dies kommt von der Tatsache, daß die Nukleonen im Mittel in einem gebundenen Zustand am dichtesten zusammenkommen. Ist der Endzustand der tiefste $^3S_1$-Zustand, dann sinkt wegen des diskreten Grundniveaus das Energiespektrum der Mesonen auf Null ab, bevor es zu dem vom Grundzustand herrührenden Maximum ansteigt (Abb. 5 a). Ist jedoch der Endzustand ein $^1S_0$-Zustand, dann gibt es keine diskreten Niveaus und das Energiespektrum steigt kontinuierlich an (Abb. 5 b) [39].



a Abb. 5. b

Da die scharfe Linie und eine Andeutung des Abfalls tatsächlich beobachtet wurden (s. Abb. 2), sieht man, daß der gebundene Zustand wirklich vorkommt. Auch wurden die Deuteronen direkt nachgewiesen [17].

Eine exakte Berechnung bringt gewisse Schwierigkeiten mit sich. Eine feldtheoretische Rechnung unter Verwendung der ersten störungstheoretischen Näherung wurde im Laufe der letzten zehn Jahre von mehreren Autoren durchgeführt [40], ist jedoch für unsere experimentellen Ergebnisse von geringem Wert, da sie der Bornschen Näherung entspricht, welche für Übergänge in gebundene Zustände nicht anwendbar ist. Auch läßt sich wegen schlechter Konvergenz der Störungstheorie die Situation kaum durch Berechnung höherer Näherungen verbessern. Rechnet man phänomenologisch [41] analog dem kontinuierlichen Röntgenspektrum, dann steht man vor der Frage, was man für das Potential zwischen den Nukleonen ansetzen soll. Ein statisches Potential ist bei den Geschwindigkeiten sicher nur eine schlechte Näherung und die die Retardierung berücksichtigende feldtheoretische Wechselwirkung gibt die Streuung hochenergetischer Nukleonen nicht richtig wieder. Es scheint daher, daß ein detaillierter quantitativer Vergleich mit dem Experiment, welches dazu übrigens auch noch nicht genau genug ist, heute noch nicht erreicht werden kann.

5. Absorption von π^+-Mesonen durch Deuteronen

Durch den Vergleich der beiden Reaktionen $P + P \rightleftarrows D + \pi^+$ ist es gelungen, den Spin der geladenen Mesonen zu bestimmen (s. II, 1). Was kann man nun noch weiter aus den Einzelheiten des Prozesses $\pi^+ + D \to P + P$, des Umkehrprozeßes der Mesonenerzeugung durch Nukleonenstoß, schließen? Zunächst bekommt man experimentell nach Durbin, Loar und Steinberger folgende Ergebnisse [42]:

1. Der totale Wirkungsquerschnitt steigt in dem Energiebereich von 25—53 MeV im Schwerpunktsystem um den Faktor 2,25 ± 0,32 an.

[38] M. N. Whitehead u. C. Richman, Physic. Rev. **83**, 855 [1951].

[39] E. Fermi, Elementary particles, New-Haven 1951.

[40] C. Morette, Physic. Rev. **76**, 1432 [1949], dort weitere Literaturhinweise.

[41] K. Brueckner, Physic. Rev. **82**, 598 [1951]. K. A. Brueckner u. K. M. Watson, Physic. Rev. **83**, 1 [1951]. J. C. Gunn, E. A. Power u. B. F. Touschek, Philos. Mag. **41**, 523 [1951].

[42] R. P. Durbin, H. Loar u. J. M. Steinberger, Physic. Rev. **84**, 581 [1951]. Herrn Dr. Steinberger möchten wir für die Zusendung dieser und der folgenden Note vor der Veröffentlichung herzlich danken.

Die einzelnen Werte sind in Tab. 8 zusammengestellt.

2. Die Winkelverteilung im Schwerpunktsystem läßt sich durch einen Ausdruck der Form $\alpha + \beta\cos^2\vartheta$ gut darstellen und ändert sich kaum in dem gemessenen Energiebereich (s. Tab. 8).

aber der gemessene Energiebereich ist wohl doch noch zu klein, um genauere Schlüsse zuzulassen. Auch ist es fraglich, inwieweit die phänomenologischen Rechnungen das wirkliche Verhalten des Wirkungsquerschnittes bei pseudovektorieller Kopplung richtig wiedergeben.

Die Winkelverteilung der Protonen im Schwer-

$E_{\text{Schwps.}}$	Winkelverteilung (cm²/Raumw.)	Totaler Wirkungsquerschnitt
21,5 MeV *	$10{,}7\ (\cos^2\vartheta + 0{,}07)\ 10^{-28}$	$(2{,}8 \pm 0{,}8)\ 10^{-27}$ cm²
25 MeV	$9{,}0\ (\cos^2\vartheta + 0{,}22)\ 10^{-28}$	$(3{,}1 \pm 0{,}3)\ 10^{-27}$ cm²
40 MeV	$18{,}0\ (\cos^2\vartheta + 0{,}2\ )\ 10^{-28}$	$(6{,}1 \pm 0{,}6)\ 10^{-27}$ cm²
53 MeV	$21{,}5\ (\cos^2\vartheta + 0{,}18)\ 10^{-28}$	$(7{,}0 \pm 0{,}7)\ 10^{-27}$ cm²

* Dieses Ergebnis ist gemäß Formel (1) (S. 219) aus dem in Berkeley gemessenen Wert für den inversen Prozeß entsprechender Energie berechnet.

Tab. 8.

Besonders interessant ist die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts. Spaltet man kinematische Faktoren und Normierungs-Faktoren ab, so ergibt sich für den Anstieg des mittleren Quadrates des Matrixelementes

$$\overline{|M|^2}_{53\text{ MeV}} / \overline{|M|^2}_{25\text{ MeV}} = 3{,}25 \pm 0{,}45.$$

Hierin ist allerdings noch die Energieabhängigkeit der von der Bindung herrührenden Effekte enthalten, und zwar geht in das Matrixelement im wesentlichen die Fourier-Amplitude der Wellenfunktion des Zwei-Protonen-Zustandes ein, die wenigstens mit k^{-2} aber wahrscheinlich eher etwa mit k^{-4} abfällt. Berücksichtigt man dies noch, so folgt, daß die eigentliche Meson-Nukleon-Wechselwirkung im Energieintervall von 25 bis 35 MeV um einen Faktor 2,1 bis 2,5 ansteigt, also ungefähr mit dem Quadrat des Mesonenimpulses. Eine so starke Zunahme der Wechselwirkung mit der Energie ist für pseudoskalare Kopplung unverständlich. Die phänomenologischen Betrachtungen von Chew, Goldberger, Steinberger und Yang[43] scheinen darauf hinzudeuten, daß auch die Pseudovektor-Kopplung einen so steilen Anstieg nicht beschreiben kann, so daß dieses Ergebnis gar nicht in den Rahmen der „weak coupling theories" paßte. Man könnte hier, wie übrigens auch schon bei der Erzeugung von Photomesonen, an eine Resonanz mit einem isobaren Nukleonenzustand denken,

[43] C. F. Chew, M. L. Goldberger, J. M. Steinberger u. C. N. Yang, Physic. Rev. **84**, 581 [1951].

punktsystem stimmt überein mit der Verteilung der π^+-Mesonen beim inversen Prozeß (Ziff. 4). Zum Verständnis gilt also auch entsprechend das dort Gesagte. Zu erwähnen ist noch die aus Tab. 8 ersichtliche Unabhängigkeit der Winkelverteilung von der Mesonenenergie im bisher gemessenen Bereich. Diese wäre nicht möglich bei gleicher Größenordnung der Triplett-Triplett- und Singulett-Triplett-Übergänge, da beide eine verschiedene Energieabhängigkeit haben sollten [43].

Für die Beurteilung feldtheoretischer und phänomenologischer Ansätze gilt im wesentlichen dasselbe, was am Schluß der vorangehenden Ziffer für die Umkehrreaktion gesagt wurde.

6. Statische Phänomene

Unter den statischen Phänomenen, welche durch die Mesonentheorie zu erklären sind, stehen die anomalen magnetischen Momente der Nukleonen und die Kernkräfte an erster Stelle. Bekanntlich hat das Proton nicht ein Bohrsches Kernmagneton als Moment, sondern man bekommt für die Nukleonen, gemessen in Kernmagnetonen, folgende magnetischen Momente: $\mu_P = 2{,}793$, $\mu_N = -1{,}928$. Qualitativ kann man diese Größen gut verstehen, da nach der Mesonentheorie ein Nukleon virtuelle geladene Mesonen aussenden kann. Dementsprechend werden sich während eines gewissen Bruchteils β der Zeit das Proton in π^+ + Neutron und das Neutron in π^- + Proton verwandelt haben. Aus Gründen

der Erhaltung von Parität und Drehimpuls kann sich das virtuelle pseudoskalare Meson nur in einem p-Zustand befinden und liefert demnach während der Zeit β einen Beitrag von M/m Kernmagnetonen zum magnetischen Moment. Für die Zeitmittelwerte der magnetischen Momente folgt somit näherungsweise $\mu_P \approx 1 + \beta\, M/m, \mu_N \approx -\beta\,(M/m+1)$, was mit $\beta \approx 1/3$ an obige Werte herankommt.

Diese Betrachtung ist sehr grob, aber doch recht anschaulich. Insbesondere ist die quantenmechanische Vektoraddition nicht berücksichtigt.

Führt man eine störungstheoretische Rechnung durch, dann wird das Moment des Neutrons im Vergleich zum anomalen Moment des Protons um einen Faktor 4 bis 8 zu groß, je nachdem wie man geladene und neutrale Mesonen mischt [44]. In der nächsthöheren störungstheoretischen Näherung [45] läßt sich (etwa für symmetrische Kopplung) das Verhältnis der anomalen magnetischen Momente für eine Kopplungskonstante $g^2/4\pi \approx 1{,}5$ richtig wiedergeben; die Absolutwerte der Momente werden bei dieser Wahl der Kopplungskonstanten allerdings um einen Faktor 2 zu klein. Bei einer Kopplungskonstanten der Größenordnung 1 darf ein besseres Übereinstimmen niedriger Näherungen nicht erwartet werden. Es überrascht nicht, daß sich in dieser Näherung durch Beimischung neutraler Mesonen die richtigen Werte der Nukleonenmomente formal erreichen lassen.

Eine Theorie der starken Kopplung existiert bisher nur in der Form, daß man das Nukleon als unendlich schwer annimmt, in welchem Falle die magnetischen Momente von Proton und Neutron natürlich gleich groß werden. Der richtige Wert liegt also zwischen den beiden Extremen der schwachen und der starken Kopplung. Es muß offenbleiben, ob die noch verbleibende Diskrepanz der numerischen Übereinstimmung an der schlechten Näherungsrechnung, an dem evtl. Mitspielen anderer Mesonen oder an einem grundsätzlichen Fehler des Modells liegt.

Die Kernkräfte bilden ein sehr komplexes Kapitel. Es sei daran erinnert, daß das Yukawa-Potential ein Produkt einer ersten Störungsnäherung ist, welches sich in höherer Näherung, namentlich bei pseudoskalarer Kopplung, wesentlich ändern kann, und daß bei großer Kopplungskonstanten Mehrkörperkräfte, nichtlineare Glieder in den Mesonengleichungen usw. eine ebenso große Rolle spielen können, wie die zum Yukawa-Potential führende direkte Wechselwirkung. Es ist daher die Lage so verwickelt, daß man bis jetzt kaum eine Brücke zwischen der phänomenologischen Kerntheorie und der Feldtheorie schlagen kann. Wie groß der Einfluß schwerer Mesonen auf die Kernkräfte ist, läßt sich zur Zeit nicht sagen, da die Eigenschaften dieser Mesonen noch nicht genau genug bekannt sind. Doch wird zufolge der kürzeren Reichweite dieser Kräfte der wesentliche Beitrag der Kernkräfte von den π-Mesonen kommen. Wenn man auch aus den Kernkräften nichts Positives aussagen kann, so stehen die Erfahrungstatsachen über die Kernkräfte doch wenigstens nicht im Widerspruch zu der Annahme, daß das π-Meson ein pseudoskalares Teilchen ist.

Allerdings tauchen zunächst einige Schwierigkeiten hinsichtlich der Spin-Bahn-Kopplung im Atomkern auf, die ja für π-Mesonen mit Spin 1 zwanglos folgte und zu einer dem Schalenmodell adäquaten Termaufspaltung führte [46]. Neuere Untersuchungen von Gaus und Oehme deuten aber darauf hin, daß Terme der Form $\vec{\sigma}\,\mathrm{grad}\,\Phi$, die bei pseudoskalaren Mesonen in der Wechselwirkung enthalten sind, evtl. zu einer entsprechenden Aufspaltung führen. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung

Wir haben in der vorliegenden Arbeit den Versuch gemacht, zu entscheiden, ob es auf Grund der bisher vorliegenden Experimente möglich ist, die π-Mesonen durch eine renormalisierbare Feldtheorie zu beschreiben, wenigstens im Bereich kleiner und mittlerer Energien. Zunächst ergibt sich auf Grund sehr allgemeiner Auswahlregeln, daß geladene (aus dem Vergleich der Reaktionen $\pi^- + \mathrm{D} \rightleftarrows \mathrm{P} + \mathrm{P}$) und neutrale (aus der Existenz des 2γ-Zerfalls) π-Mesonen den Spin Null haben, wenn man von sehr gekünstelten Annahmen absieht. Damit sind aus der Zahl der zunächst zur Wahl stehenden Feldtypen gerade diejenigen ausgewählt, die bei bestimmten Kopplungen überhaupt eine Renormalisierung für geladene und neutrale Mesonen in

[44] J. M. Luttinger, Helv. physica Acta **21**, 483 [1948]. J. Geheniau u. F. Villars, Helv. physica Acta **22**, 178 [1949]. K. M. Case, Physic. Rev. **76**, 1 [1949].

[45] K. Nakabayasi u. I. Sato, Progr. theor. Physics **6**, 253 [1951].

Wechselwirkung mit Nukleonen und Photonen ermöglichen. Weiter erweisen sich die geladenen π-Mesonen als pseudoskalar (aus der Existenz der Einfangreaktion $\pi^- + D \rightarrow 2N$), und es ist sehr wahrscheinlich, daß dasselbe auch für die neutralen Teilchen gilt (aus der geringen Ausbeute bei der Reaktion $\pi^- + D \rightarrow 2N + \pi^0$).

Nun sind pseudoskalare Mesonen mit pseudoskalarer Kopplung im Dysonschen Sinne renormalisierbar, d. h. die Anzahl der primitiv divergenten Graphen ist beschränkt, ähnlich wie in der Quantenelektrodynamik. Bei Pseudovektorkopplung ist aber nur eine Renormalisierung nach H u möglich, von der man noch keineswegs weiß, ob sie sich physikalisch einwandfrei durchführen läßt. Eine klare Entscheidung zwischen renormalisierbaren und nicht renormalisierbaren Theorien wäre also bei diesem Stand der Dinge nur möglich, wenn sich herausstellte, daß die Wechselwirkung der π-Mesonen mit den Nukleonen durch die pseudoskalare Kopplung beschrieben werden kann. Versucht man dies, so ergeben sich zunächst für neutrale (aus dem Vergleich der π^0- und der γ-Reaktion beim Einfang von π^--Mesonen in H_2) und geladene (aus dem Streuquerschnitt) Mesonen Argumente, die für die jeweilige Kopplungskonstante $g^2/4\pi$ einen Wert von der Größenordnung 1 nahelegen, der allerdings aus dem Vergleich der niedrigsten störungstheoretischen Näherung mit dem Experiment folgt. Bei einer so großen Kopplungskonstanten ist natürlich das Konvergenzverhalten des Störungsverfahrens sehr problematisch, und die Entwicklung ist wohl nur dann sinnvoll, wenn sich bei Hinzunahme höherer Näherungen ein etwas kleinerer Wert ergibt.

Es sei hier noch bemerkt, daß manche Experimente darauf hindeuten, daß für π^0-Mesonen die symmetrische ($g_{0N} = -g_{0P}$) der gewöhnlichen Kopplung ($g_{0N} = g_{0P}$) vorzuziehen ist. Im Rahmen der PS(ps)-Theorie schwierig zu verstehen ist die relativ hohe und mit der γ-Energie stark ansteigende Ausbeute an neutralen Photomesonen sowie der Anstieg der Meson-Nukleon-Wechselwirkung bei der Reaktion $\pi^+ + D \rightarrow 2P$ und bei der Streuung von π-Mesonen an Nukleonen. Erst Experimente bei etwas höheren Energien könnten hier wohl darüber Aufschluß geben, ob es sich um Resonanzeffekte mit einem isobaren Nukleonenzustand handelt oder ob der Anstieg anderweitig bedingt ist. Messungen über die Erzeugung von geladenen und neutralen π-Mesonen durch Nukleonenstoß deuten im Zusammenhang mit Paritätsüberlegungen darauf hin, daß bei der Wechselwirkung zwischen Nukleonen Nichtzentralkräfte eine wesentliche Rolle spielen; außerdem hofft man ja, daß gerade diese zu einer den magischen Zahlen entsprechenden Termaufspaltung führen.

Zusammenfassend kann man wohl sagen, daß die Beschreibung der π-Mesonen durch ein pseudoskalares Feld mit pseudoskalarer Kopplung sehr erschwert wird durch die relativ starke Wechselwirkung dieser Teilchen mit den Nukleonen, der das normale Störungsverfahren sehr schlecht angepaßt ist. Damit ist es aber auch sehr schwer zu entscheiden, ob das Renormalisierungsprogramm für die π-Mesonen wirklich durchführbar ist, denn dieses ist in seiner bisherigen Form eng an das Störungsverfahren geknüpft, und eine Renormalisierung a priori, d. h. eine Umnormierung der Konstanten in den exakten Ausgangsgleichungen, bevor man zur Störungsberechnung übergeht, ist noch keineswegs gelungen. Andererseits ist die Kopplung aber auch wieder nicht stark genug, um auf dieser Tatsache ein Näherungsverfahren aufbauen zu können, etwa in der Form einer sogenannten „strong coupling theory".

Die Lage ist demnach eher so zu betrachten, daß wir uns mit den π-Mesonen kleinerer Energien in einem Zwischengebiet befinden, dessen Beschreibung mit einer dem Gebiet kleiner Energien und Kopplungen entnommenen Theorie (also z. B. nach Art der Quantenelektrodynamik) nur noch in gröberen Zügen möglich ist. Andererseits gibt es außer mehr phänomenologischen Ansätzen [47] noch keine adäquate Beschreibung der hochenergetischen Mesonenprozesse, so daß man an das hier betrachtete Zwischengebiet von beiden Seiten herankommen könnte. Gerade bei sehr hohen Energien sind die Verhältnisse ziemlich undurchsichtig und wohl nur auf der Basis einer grundlegend neuen Denkweise zu erfassen. Ob durch einen solchen Schritt gleich das gesamte Problem der Elementarteilchen einer Lösung zugänglich wird, muß wohl dahingestellt bleiben.

Außerdem besteht, vor allem für das Zwischengebiet, noch die Möglichkeit, daß man auf der Grundlage des Hamilton-Formalismus eine neue Mathematik aufbaut, die das bisherige Störungs-

[46] H. Gaus, Z. Naturforschg. **7 a**, 44 [1952].
[47] W. Heisenberg, Z. Physik **113**, 61 [1939]; **126**, 569 [1949]. E. Fermi, Progr. theor. Physics **5**, 570 [1950].

verfahren ersetzt, wobei nicht vorauszusehen ist, was für eine Rolle der Renormalisierung in diesem Zusammenhange dann noch zukommt. Jedenfalls sollten aber die aus allgemeinen Invarianzprinzipien gewonnenen Ergebnisse ganz unabhängig von diesen Schwierigkeiten gelten.

Zur thermischen Emission der Sonnenkorona im Wellenlängenbereich zehn Zentimeter bis zehn Meter

Von ALFRED REULE

Aus dem Astronomischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 234–247 [1952]; eingegangen am 5. Oktober 1951)

Die thermische Emission der Sonne wird für verschiedene Koronamodelle unter Berücksichtigung von Brechung und Dichteschwankungen berechnet. Ähnlichkeitsgesetze für Koronamodelle werden angegeben und die Gebiete der hauptsächlichen Emission abgegrenzt.

Es wird ein Verfahren abgeleitet, um aus der meßbaren Intensitätsverteilung über die Sonnenscheibe den Temperaturverlauf in der Korona zu berechnen, wenn die Elektronendichte bekannt und kugelsymmetrisch ist. Die Meßergebnisse von Stanier sind mit der heute allgemein angenommenen Dichteverteilung oder einem Vielfachen davon nicht vereinbar.

Der Einfluß von Koronastrahlen wird untersucht und gezeigt, daß sie beachtliche Unregelmäßigkeiten in der Intensitätsverteilung hervorzurufen vermögen. Abweichungen von der Radialsymmetrie können bei der bisherigen Rechenweise falsche Deutungen der Ergebnisse nach sich ziehen.

1. Beobachtungsergebnisse

Die folgenden Betrachtungen gründen sich auf Messungen der Intensität des solaren Rauschens bei verschiedenen Wellenlängen (Zusammenstellungen bei [1, 2, 3] und in Abb. 4) und die bisher einzige, von Stanier[4] bei $\lambda = 60$ cm ausgeführte Messung der Intensitätsverteilung über die Sonnenscheibe (Abb. 5). Das Wesentliche an Staniers Ergebnis ist, daß die Intensität bei einem Abstand von 0,6 Sonnenradien vom Mittelpunkt der Sonnenscheibe abzufallen beginnt, am Rande der sichtbaren Scheibe bereits auf die Hälfte des Zentralwertes und bei 1,5 Sonnenradien unter die Nachweisgrenze sinkt*.

Für die Rechnungen wird zunächst die aus optischen Beobachtungen abgeleitete und nach Allen verbesserte Baumbachsche Dichteformel[1]

$$N(r) = 10^8 [1{,}55\,(r/R)^{-6} + 2{,}99\,(r/R)^{-16}]\ \mathrm{cm}^{-3} \quad (1{,}1)$$

benutzt, die mit der von van de Hulst für das Fleckenmaximum angegebenen Dichteverteilung nahe übereinstimmt. r ist dabei der Abstand vom Sonnenmittelpunkt, R der Sonnenradius, N die Elektronendichte. In Wirklichkeit besitzt die Sonnenkorona eine ausgeprägte Strahlenstruktur, deren allgemeiner Charakter und deren Abhängigkeit vom Positionswinkel im Laufe des Fleckenzyklus schwankt. Daher werden außer dem kugelsymmetrischen Modell auch ein Modell mit Koronastrahlen in Betracht gezogen und ein anderes, bei dem die Elektronendichte vom Positionswinkel abhängt.

Von der Elektronentemperatur T ist aus den Intensitätsverhältnissen der Emissionslinien be-

[1] H. Siedentopf, Ergebn. exakt. Naturwiss. **23**, 1 [1948].

[2] J. H. Piddington, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **203**, 417 [1950].

[3] J. L. Pawsey u. D. E. Yabsley, Austral. J. Sci. Res. (A) **2**, 198 [1949].

[4] H. M. Stanier, Nature [London] **165**, 354 [1950].

* Nach Abschluß dieser Arbeit wurde eine zweite Interferenzmessung von K. E. Machin (Nature [London] **167**, 889 [1951]) bei $\lambda = 3{,}68$ m veröffentlicht.

verfahren ersetzt, wobei nicht vorauszusehen ist, was für eine Rolle der Renormalisierung in diesem Zusammenhange dann noch zukommt. Jedenfalls sollten aber die aus allgemeinen Invarianzprinzipien gewonnenen Ergebnisse ganz unabhängig von diesen Schwierigkeiten gelten.

Zur thermischen Emission der Sonnenkorona im Wellenlängenbereich zehn Zentimeter bis zehn Meter

Von ALFRED REULE

Aus dem Astronomischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 234–247 [1952]; eingegangen am 5. Oktober 1951)

Die thermische Emission der Sonne wird für verschiedene Koronamodelle unter Berücksichtigung von Brechung und Dichteschwankungen berechnet. Ähnlichkeitsgesetze für Koronamodelle werden angegeben und die Gebiete der hauptsächlichen Emission abgegrenzt.

Es wird ein Verfahren abgeleitet, um aus der meßbaren Intensitätsverteilung über die Sonnenscheibe den Temperaturverlauf in der Korona zu berechnen, wenn die Elektronendichte bekannt und kugelsymmetrisch ist. Die Meßergebnisse von Stanier sind mit der heute allgemein angenommenen Dichteverteilung oder einem Vielfachen davon nicht vereinbar.

Der Einfluß von Koronastrahlen wird untersucht und gezeigt, daß sie beachtliche Unregelmäßigkeiten in der Intensitätsverteilung hervorzurufen vermögen. Abweichungen von der Radialsymmetrie können bei der bisherigen Rechenweise falsche Deutungen der Ergebnisse nach sich ziehen.

1. Beobachtungsergebnisse

Die folgenden Betrachtungen gründen sich auf Messungen der Intensität des solaren Rauschens bei verschiedenen Wellenlängen (Zusammenstellungen bei [1, 2, 3] und in Abb. 4) und die bisher einzige, von Stanier[4] bei $\lambda = 60$ cm ausgeführte Messung der Intensitätsverteilung über die Sonnenscheibe (Abb. 5). Das Wesentliche an Staniers Ergebnis ist, daß die Intensität bei einem Abstand von 0,6 Sonnenradien vom Mittelpunkt der Sonnenscheibe abzufallen beginnt, am Rande der sichtbaren Scheibe bereits auf die Hälfte des Zentralwertes und bei 1,5 Sonnenradien unter die Nachweisgrenze sinkt*.

Für die Rechnungen wird zunächst die aus optischen Beobachtungen abgeleitete und nach Allen verbesserte Baumbachsche Dichteformel[1]

$$N(r) = 10^8 [1{,}55\,(r/R)^{-6} + 2{,}99\,(r/R)^{-16}]\ \mathrm{cm}^{-3} \quad (1{,}1)$$

benutzt, die mit der von van de Hulst für das Fleckenmaximum angegebenen Dichteverteilung nahe übereinstimmt. r ist dabei der Abstand vom Sonnenmittelpunkt, R der Sonnenradius, N die Elektronendichte. In Wirklichkeit besitzt die Sonnenkorona eine ausgeprägte Strahlenstruktur, deren allgemeiner Charakter und deren Abhängigkeit vom Positionswinkel im Laufe des Fleckenzyklus schwankt. Daher werden außer dem kugelsymmetrischen Modell auch ein Modell mit Koronastrahlen in Betracht gezogen und ein anderes, bei dem die Elektronendichte vom Positionswinkel abhängt.

Von der Elektronentemperatur T ist aus den Intensitätsverhältnissen der Emissionslinien be-

[1] H. Siedentopf, Ergebn. exakt. Naturwiss. **23**, 1 [1948].
[2] J. H. Piddington, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **203**, 417 [1950].
[3] J. L. Pawsey u. D. E. Yabsley, Austral. J. Sci. Res. (A) **2**, 198 [1949].
[4] H. M. Stanier, Nature [London] **165**, 354 [1950].
* Nach Abschluß dieser Arbeit wurde eine zweite Interferenzmessung von K. E. Machin (Nature [London] **167**, 889 [1951]) bei $\lambda = 3{,}68$ m veröffentlicht.

kannt, daß sie in der Größenordnung 0,5 bis $1 \cdot 10^{6}$ °K liegt. Über eine etwaige Änderung von T mit r liegen keine zuverlässigen Unterlagen vor.

2. Emissionsgesetze

21. Absorptionskoeffizient. Bekanntlich kommt als Quelle der Meterwellenstrahlung nur die Sonnenkorona in Betracht. Für cm- und dm-Wellen dagegen kann auch noch die Chromosphäre einen merklichen Beitrag liefern, doch läßt sich dieser erst ermitteln, wenn man über die Struktur der Korona und des Übergangsgebietes zur Chromosphäre sichere Angaben hat. Eine Untersuchung von Piddington[2] über den Aufbau der Chromosphäre auf Grund von Radiobeobachtungen ist methodisch interessant, doch hängen seine numerischen Ergebnisse wesentlich von dem abgeschätzten Beitrag der Korona ab.

Zur Berechnung der Emission geht man gewöhnlich vom Absorptionskoeffizienten aus. Sein Wert ist auf zwei Wegen berechnet worden, die eine Gruppe von Autoren geht vom Einzelprozeß aus, berechnet also die Emission bei einer Elektron-Proton-Begegnung, und berücksichtigt die Wechselwirkung mit der übrigen Materie nachträglich durch eine Näherung, während die andere Gruppe, von der Lorentzschen Theorie ausgehend, die Wechselwirkung besser berücksichtigt, aber dann mit einer mittleren Stoßfrequenz rechnen muß. Die bei dem ersten Weg aufgetretenen Differenzen zwischen verschiedenen Näherungen wurden von Elwert[5] geklärt und im Anschluß daran die beiden Gleichungen (21,2) und (21,3) [s. Tab. 1] von Burkhardt, Elwert und Unsöld[6] abgeleitet. Demnach beträgt der Absorptionskoeffizient

$$\alpha = N_i N \frac{16 \pi^2 e_0^6 Z^2}{3 \sqrt{3}\, c\, (2 m_0 k T)^{3/2} \cdot \nu^2} \frac{1}{\mu} \bar{g}, \qquad (21,1)$$

wobei vorausgesetzt ist, daß folgende Bedingungen erfüllt sind:

a) $h\nu/kT \ll 1$ oder* $T^* \lambda^* \gg 1{,}44 \cdot 10^{-8}$ [Energie der betrachteten Quanten « Kinetische Energie der stoßenden Teilchen];

b) $\frac{2 \pi \nu Z e_0^2}{m_0 v^3} \approx \frac{2 \pi c Z e_0^2 \sqrt{m_0}}{\lambda (3 k T)^{3/2}} \ll 1$
oder $(1/Z)\, \lambda^* T^{*3/2} \gg 1{,}54 \cdot 10^{-9}$ [Energie der betreffenden Quanten « (Kinetische Energie der stoßenden Teilchen)^2/Bindungsenergie in der K-Schale];

c) $\frac{k T}{Z e_0^2 N_i^{1/3}} \gg 1$ oder $T^*/N_i^{*1/3} \gg 0{,}77 \cdot 10^{-6}$
[Mittl. Abstand » Stoßparameter für gleichseitige Hyperbel].

Für den Faktor g gelten dann die in Tab. 1 angegebenen Werte.

[5] G. Elwert, Z. Naturforschg. **3 a**, 477 [1948].
[6] G. Burkhardt, G. Elwert u. A. Unsöld, Z. Astrophysik **25**, 310 [1948].

* In den numerischen Formeln dieser Arbeit werden die Wellenlänge in m, die Temperatur in Megagrad und die Teilchendichte in Einheiten von 10^8 cm^{-3} angegeben und mit λ^*, T^* bzw. N^* bezeichnet.

	Stoßfrequenz < Radiofrequenz $\sqrt{k T N_i^{1/3}/m_0} < \pi \nu$ oder $\lambda^{*2} T^* N_i^{*1/3} < 1{,}3$	Stoßfrequenz > Radiofrequenz $\sqrt{k T N_i^{1/3}/m_0} > \pi \nu$ oder $\lambda^{*2} T^* N_i^{*1/3} > 1{,}3$
klass. Näherung gültig für $\frac{2 \pi e_0^2 \sqrt{m_0}}{h \sqrt{3 k T}} > 0{,}5$ oder $T^* < 0{,}42$	$\frac{\sqrt{3}}{\pi} \ln \frac{(2 k T)^{3/2}}{4{,}22 \pi \sqrt{m_0} Z e_0^2 \nu}$ (21,2)	$\frac{\sqrt{3}}{\pi} \ln \frac{k T}{1{,}44 Z e_0^2 N_i^{1/3}}$ (21,3)
quantentheoret. Näherung gültig für $\frac{2 \pi e_0^2 \sqrt{m_0}}{h \sqrt{3 k T}} < 0{,}5$ oder $T^* > 0.42$ (unrelativistisch) $kT \ll m_0 c^2, T^* \ll 6000$	$\frac{\sqrt{3}}{\pi} \ln \frac{4 k T}{\zeta h \nu}$ (21,4)	

Tab. 1.

In diesen Formeln bedeuten: c die Lichtgeschwindigkeit, e_0 die Elementarladung, m_0 die Elektronenmasse, h die Plancksche Konstante, k die Boltzmannsche Konstante, N_i die Ionendichte, μ den Brechungsindex, Z die Kernladungszahl, ν die Frequenz der Radiowellen, T die Elektronentemperatur, λ die Wellenlänge, v die thermische Geschwindigkeit der Elektronen, $\ln \zeta$ die Eulersche Konstante 0,577 ...

Für die Sonnenkorona kommt im wesentlichen Gl. (21,3) in Betracht, nur für Temperaturen über $5 \cdot 10^6$ Grad wäre gegebenenfalls eine andere Form zu verwenden, die in der Tabelle rechts unten nicht mit aufgenommen ist. Da sich jedoch abschätzen läßt, daß bei 10^6 Grad der Fehler von Gl. (21,3) erst 2% beträgt, wurde durchgehend mit dieser Gleichung gerechnet. Eine ähnliche Gleichung wurde auch von Denisse[7] angegeben.

Dagegen haben Smerd und Westfold[8] auf dem zweiten Wege eine Gleichung abgeleitet, die mit einer hier völlig bedeutungslosen Vernachlässigung die Form annimmt

$$\bar{g} = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \frac{3}{4} \ln \frac{4kT}{e_0^2 N_i^{1/3}}, \qquad (21,5)$$

was gegen (21,3) um etwa 15% abweicht, eine Differenz, die bei der heutigen Meßgenauigkeit noch kaum eine Rolle spielt.

22. Ausbreitung. In einem Medium, das absorbiert und emittiert, und außerdem einen von Eins verschiedenen, stetig oder sprunghaft veränderlichen Brechungsindex μ besitzt, gehorcht die Ausbreitung von Strahlung der Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{ds}\left(\frac{I}{\mu^2}\right) = \frac{\varepsilon}{\mu^2} - \alpha \frac{I}{\mu^2}. \qquad (22,1)$$

Hier bedeutet $\mathrm{d}s$ das Linienelement einer Ausbreitungslinie, I die Intensität der betrachteten Strahlung und ε den Emissionskoeffizienten.

Zur Berechnung der Strahlung muß man den Weg ihrer Ausbreitung kennen. Bei stetig veränderlichem Brechungsindex und gleichzeitiger Absorption (komplexer Brechungsindex) müssen eine Reihe von Bedingungen[9, 10] erfüllt sein, damit die übliche Rechenweise mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz und der optischen Tiefe zulässig ist. Diese Bedingungen sind in der Sonnenkorona alle erfüllt. Man ist daher berechtigt, mit dem Brechungsindex

$$\mu = \sqrt{1 - \frac{4\pi N e_0^2}{m_0 (2\pi\nu)^2}} \qquad (22,2)$$

in die Differentialgleichung der Ausbreitung in einem kugelsymmetrischen Gebilde

$$\mu r \sin\psi = \varrho \qquad (22,3)$$

einzugehen und durch Integration des Absorptionskoeffizienten über den so bestimmten Weg die optische Tiefe zu berechnen. Dabei ist ψ der Winkel der Ausbreitungslinie (die Bezeichnung „Strahl" bleibt den materiellen Koronastrahlen vorbehalten) gegen das Einfallslot (Radius) und ϱ der Abstand von der Mitte der Sonnenscheibe, bei dem die Ausbreitungslinie zur Erde hin austritt.

23. Strahlungstemperatur. Mit den in den Abschnitten 21 und 22 aufgestellten Gleichungen läßt sich die Emission an jeder Stelle der Sonnenscheibe berechnen. Zunächst ergibt die Integration von (22,1):

$$I = \int \frac{\varepsilon}{\mu^2} e^{-\int_s^\tau \alpha \,\mathrm{d}\sigma} \,\mathrm{d}s, \qquad (23,1)$$

wobei σ nur eine andere Bezeichnung für die Integrationsvariable s ist. Die Koordinate s (Bogenlänge längs der Ausbreitungslinie) ist dabei vom Umkehrpunkt bzw. dem Schnittpunkt mit der Obergrenze der Chromosphäre zur Erde hin positiv gezählt. Durch Anwendung des Kirchhoffschen Satzes und Übergang zu Temperaturen mit Hilfe des Rayleigh-Jeanssschen Gesetzes wird daraus unter Benutzung der Abkürzungen

$$\int_s^\tau \alpha \, d\sigma = \tau(s), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha \,\mathrm{d}\sigma = \tau_{\mathrm{ges}} \text{ (optische Tiefe)}, \qquad (23,2)$$

$$T_s(\varrho, \lambda) = \int_{\tau=0}^{\tau_{\mathrm{ges}}} T e^{-\tau} \,\mathrm{d}\tau. \qquad (23,3)$$

Im Falle konstanter Temperatur T läßt sich das Integral (23,3) geschlossen auswerten und man erhält

$$T_s = T(1 - e^{-\tau_{\mathrm{ges}}}). \qquad (23,4)$$

Im allgemeinen Falle muß der (für jedes ϱ und λ verschiedene) Zusammenhang zwischen τ und s

[7] J. F. Denisse, J. Physique Radium **11**, 164 [1950].

[8] K. C. Westfold, Philos. Mag. J. Sci. (7) **40**, 698 [1949]. S. F. Smerd u. K. C. Westfold, Philos. Mag. J. Sci. (7) **40**, 831 [1949].

[9] R. Gans, Handb. Experimentalphysik **19**, 343, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1928.

[10] G. Burkhardt u. A. Schlüter, Z. Astrophysik **26**, 295 [1949].

bzw. $\tau(s)$ bekannt sein, dann läßt sich (23,3) in der für die graphische Auswertung bequemeren Form schreiben

$$T_s(\varrho, \lambda) = \int_{e^{-\tau_{ges}}}^{1} T \, \mathrm{d}\,(e^{-\tau}). \qquad (23,5)$$

Wenn $T(r)$ und $N(r)$ bekannt sind oder eine geeignete Annahme darüber gemacht wird, läßt sich nach obiger Gleichung die Emission berechnen. Tatsächlich hat man aber für beide Funktionen nur Angaben, die um den Faktor 2 bis 3 unsicher sind. Es erhebt sich also die Frage, ob es möglich ist, aus der Beobachtung von $T_s(\varrho, \lambda)$ umgekehrt $N(r)$ und $T(r)$ zu bestimmen. Durch Einsetzen der Gln. (21,1) und (21,3), (22,2) und des aus (22,3) ableitbaren Linienelements in (23,3) läßt sich eine Integralgleichung aufstellen, die $N(r)$ und $T(r)$ als unbekannte Funktionen unter einem Doppelintegral und $T_s(\varrho, \lambda)$ als bekannte (beobachtbare) Funktion außerhalb desselben enthält. Prinzipiell müßte man durch Beobachtung von $T_s(\varrho, \lambda)$ und Lösung dieser Integralgleichung $N(r)$ und $T(r)$ bestimmen können. Es erscheint aber aussichtslos, eine geschlossene Lösung dieser Gleichung zu finden; außerdem sind rein thermische Anregung und Kugelsymmetrie die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Gleichung, und die Existenz von Lösungen derselben mit dem überdies noch nicht genau genug bekannten $T_s(\varrho, \lambda)$ ist daher keineswegs sicher. Man ist also darauf angewiesen, in Anlehnung an die aus optischen Beobachtungen bekannten Daten durch Probieren eine Lösung zu finden. Im folgenden soll versucht werden, einen möglichst vollständigen Überblick über die Emission bei verschiedenen Annahmen über Dichte und Temperatur zu gewinnen.

24. Bisherige Theorien. Berechnungen der solaren, insbesondere koronalen Emission im Radiogebiet wurden schon mehrfach veröffentlicht. Ohne Berücksichtigung der Brechung sind die Rechnungen von Unsöld[11], Waldmeier und Müller[12] ausgeführt sowie die daran anschließenden Verbesserungen bezüglich des Absorptionskoeffizienten von Burkhardt, Elwert und Unsöld[6] und von Waldmeier und Müller[13]. Nicolet[14] rechnet mit geraden Ausbreitungslinien, die er an der Stelle abschneidet, wo der Brechungsindex 0 wird. Der Vergleich mit Burkhardt und Schlüter[10] zeigt, daß diese Näherung schlechter ist, als die völlige Vernachlässigung der Brechung. Denisse[15] berücksichtigt die Brechung, verwendet aber eine Exponentialformel für die Dichte und einen andern Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten. Durch einige Vereinfachungen kommt er zu geschlossen integrierbaren Formeln.

Exakt berücksichtigt wurde die Brechung erstmals von Burkhardt und Schlüter[10]. Sie berechnen die Emission eines isothermen, nach der Formel (1,1) aufgebauten Koronamodells für die Wellenlängen 15, 10, und 5 m. Für kürzere Wellen halten sie die Brechung für vernachlässigbar. Schließlich hat auch Smerd[16] die Emission der Sonnenkorona mit dem Absorptionskoeffizienten Gl. (21,5) berechnet und die Brechung berücksichtigt.

Allen bisher genannten Rechnungen ist gemeinsam, daß sie entweder einen hellen Rand der Sonne in der Nähe des Randes der sichtbaren Sonnenscheibe ergeben, oder aber bei sehr niedrigen Koronatemperaturen eine über den Rand hinaus konstante Intensitätsverteilung.

Zur Deutung der von Stanier gemessenen Kurve bemerkt Waldmeier[17], sie ließe sich theoretisch ableiten, wenn man die Elektronendichte in der innersten Korona um den Faktor 2 erhöhe und annehme, daß die Temperatur von innen nach außen von 0,5 auf $0{,}1 \cdot 10^6$ Grad abfalle. Die von Waldmeier dazu veröffentlichte Kurve verläuft jedoch teilweise noch außerhalb der von Stanier gegebenen Fehlergrenzen. Auch ist die Abänderung des relativen Dichteverlaufs derart einschneidend, daß zunächst einmal festgestellt werden muß, ob keine anderen Möglichkeiten zur Erklärung der Meßergebnisse bestehen.

[11] A. Unsöld, Naturwiss. **34**, 194 [1947].
[12] M. Waldmeier, Astronom. Mitt. Zürich Nr. 154 [1948]. M. Waldmeier u. H. Müller, Astronom. Mitt. Zürich Nr. 155 [1948].
[13] M. Waldmeier u. H. Müller, Z. Astrophysik **27**, 58 [1950].
[14] M. Nicolet, Bruits solaires et cosmiques, Institut Royal Météorologique de Belgique, Mémoires 35 [1949].
[15] J. F. Denisse, The thermal emission of Radio Waves by the Sun. Naval Research Laboatory Translation Nr. 257 Washington D. C. 1949.
[16] S. F. Smerd, Austral. J. Sci. Res. (A) **3**, 34 [1950].
[17] M. Waldmeier, Naturwiss. **38**, 1 [1951].

3. Formeln für die praktische Rechnung

31. Absorptionskoeffizient. Nach Einsetzen der numerischen Werte der Naturkonstanten erhält man aus den Gln. (21,1) und (21,3)

$$\alpha\, ds = \frac{1{,}028\, Q\, N^{*2}(r)\, \lambda^{*2}}{T^{*3/2}} \left[1 + 0{,}168 \log T^* - 0{,}056 \log N^*(r)\right] \frac{ds}{R}. \quad (31{,}1)$$

Mit einem Fehler von weniger als 1% läßt sich die eckige Klammer in ein Produkt zerlegen, so daß sich mit den Abkürzungen

$$1{,}028\; N^{*2}(r)\left[1 - 0{,}056 \log N^*(r)\right] = P\left[N(r)\right],$$

$$\frac{\lambda^{*2}}{\mu(N,\lambda)} = L(N,\lambda), \quad (31{,}2)$$

$$\frac{1 + 0{,}168 \log T^*}{T^{*3/2}} = \Theta(T)$$

der Absorptionskoeffizient ergibt

$$\alpha\, ds = Q\,\Theta\, L\, P\, \frac{ds}{R}. \quad (31{,}3)$$

Bei konstanter Temperatur ist dann die optische Tiefe

$$\tau = Q\,\Theta \int L\, P\, \frac{ds}{R} = Q\,\Theta A. \quad (31{,}4)$$

Bestände die Korona ganz aus ionisiertem Wasserstoff, so wäre $N_i = N$. Da aber eine Beimengung von Helium berücksichtigt werden muß, wird $N_i NZ^2 = 9/7\; N^2$ (vgl.[1]). Die Elektronendichte geht also quadratisch in den Absorptionskoeffizienten ein. Wenn die Korona nun nicht homogen ist, so ist in die Gleichung für den Absorptionskoeffizienten der quadratische Mittelwert der Elektronendichte einzusetzen, während die Photometrie der Korona im Sichtbaren den linearen Mittelwert der Elektronendichte liefert. Die Tatsache, daß der quadratische Mittelwert einer nicht konstanten Größe immer größer ist, als das Quadrat des linearen Mittelwertes, wird ebenso wie der durch die chemische Zusammensetzung verursachte Zahlenfaktor durch die Schwankungsgröße Q berücksichtigt. Wenn beispielsweise in $^9/_{10}$ des Koronavolumens die Elektronendichte nur 0,526 des linearen Mittelwertes beträgt, während im restlichen Zehntel die zehnfache Dichte (also 5,26-facher linearer Mittelwert) herrscht, ist der quadratische Mittelwert dreimal größer als das Quadrat des linearen. Eine örtliche Schwankung der Dichte um den Faktor 10 scheint aber recht plausibel, wenn man Aufnahmen oder besser nach visuellen Beobachtungen der Korona angefertigte Zeichnungen ansieht. Für den Faktor Q werden daher Werte von 1 bis 5 in Betracht gezogen.

32. Ähnlichkeitsgesetze. Da sich die Integration der Gleichung für die Strahlungstemperatur nicht geschlossen ausführen läßt, ist es wünschenswert, Gesetze zu kennen, nach denen man die große Anzahl möglicher Kombinationen der Zustandsgrößen auf eine kleine Auswahl verschiedener Fälle zurückführen kann. Solche Gesetze lassen sich nur angeben, wenn man sich auf spezielle Änderungen der Zustandsgrößen beschränkt. Es wird angenommen, daß der relative Verlauf der Elektronendichte immer derselbe ist, und nur der Absolutwert verschiedene Beträge annehmen kann. Ferner wird die Temperatur durch die ganze Korona als konstant angesehen.

Das Verhältnis der ausgesandten Strahlung zur Strahlung eines schwarzen Körpers der Koronatemperatur T hängt dann nur ab von der optischen Tiefe $\tau = Q\,\Theta \int L\, P\, ds/R$, die aber ihrerseits den Verlauf der Ausbreitungslinie enthält. Letztere wird bestimmt durch den Brechungsindex, der nur vom Produkt $N(r)\,\lambda^2$ abhängt. Es sei nun für ein Wertesystem Q_1, T_1, λ_1, $N_1(r)$ die Berechnung der Ausbreitungslinien und der optischen Tiefe ausgeführt. Geht man jetzt zu andern Werten

$$Q_2 = q\,Q_1;\; T_2 = \vartheta\, T_1;\; \lambda_2 = l\,\lambda_1;\; N_2 = n\,N_1 \quad (32{,}1)$$

über, so ist in guter Näherung

$$\Theta(\vartheta T) = \Theta(\vartheta)\,\Theta(T),\;\; P(n\,N) = P(n)\,P(N)$$

und damit

$$\frac{d\tau_2}{d\tau_1} = q\,\Theta(\vartheta)\, l^2\, P(n)\, \frac{\mu_1}{\mu_2}\, \frac{ds_2}{ds_1}, \quad (32{,}2)$$

wobei die Funktionen $\Theta(\vartheta)$ und $P(n)$ analog zu den Gln. (31,2), definiert sind. Wenn nun $l^2 n = 1$ ist, ist der Brechungsindex an jeder Stelle und damit auch der Verlauf der Ausbreitungslinie derselbe und es ergibt sich

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = q\,\Theta(\vartheta)\, l^2\, P(n). \quad (32{,}3)$$

Daraus folgt insbesondere die Regel:

Die optische Tiefe in einer isothermen Korona mit n-facher Dichte erhält man durch Multiplikation der bei der einfachen Dichte für die $\sqrt{n}$-fache Wellenlänge geltenden Werte mit

$$n(1 - 0{,}056 \log n).$$

Wenn die Brechung vernachlässigbar, also

$$0{,}09\,\lambda^{*2}\, N^*(r) \ll 1 \quad (32{,}4)$$

ist, gilt Gl. (32,3) auch ohne die Voraussetzung $l^2 n = 1$.

33. Gerade Ausbreitungslinien. Unter der Voraussetzung (32,4) ist die Brechung vernachlässigbar. Bei den Wellen unter 20 cm sind die Ausbreitungslinien auf ihrer ganzen Länge und bei den längeren Wellen wenigstens in ihren äußeren Teilen gerade. Die Elektronendichte hängt wie eine Summe negativer Potenzen vom Abstand ab. Wenn außerdem die Temperatur konstant ist oder ebenfalls wie eine Potenz vom Abstand abhängt, und man die logarithmischen Glieder als Konstanten vor das die optische Tiefe darstellende Integral zieht, hat man nach Einführung von Polarkoordinaten schließlich[18] Integrale der Form

$$\frac{1}{\varrho^{b-1}} \int_{\varphi_g}^{\pi/2} \cos^{b-2}\varphi \, d\varphi \text{ zu berechnen.}$$

Wenn die untere Grenze 0 ist, lassen sie sich (l. c.) durch die Γ-Funktion darstellen. Bei anderer unterer Grenze existieren elementare Lösungen für ganzzahlige Exponenten, während man bei halbzahligen Exponenten auf elliptische Integrale geführt wird. Es ist jedoch bequemer, die Werte des Integrals für halbzahlige oder andere unganze Exponenten durch Interpolation zwischen die Werte für ganzzahlige Exponenten zu berechnen. Letztere sind von Petri[19] tabuliert worden. Für kleine

[18] A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären S.440 Springer, Berlin 1938.

[19] W. Petri, Vortrag auf der Jahrestagung der Astronom. Ges. 1950 in Heidelberg u. briefl. Mitteilung.

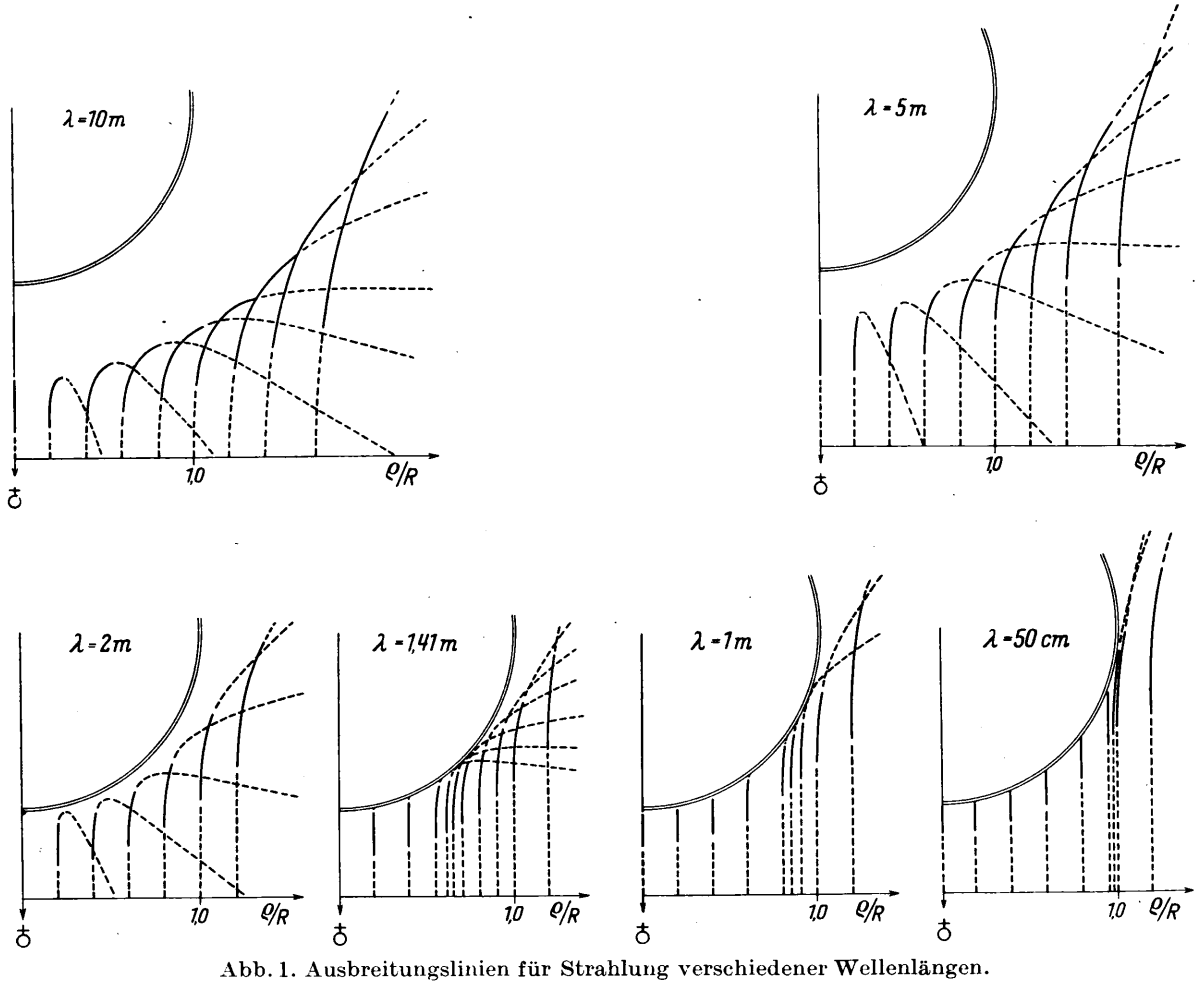


Abb. 1. Ausbreitungslinien für Strahlung verschiedener Wellenlängen.

Werte ϱ ($\varphi_g \to \pi/2$) wird diese Rechenweise zu ungenau, man kann sich dann durch eine Reihenentwicklung helfen. Schließlich läßt sich für $\varrho = 0$ die optische Tiefe wieder geschlossen berechnen und zwar diesmal auch unter Berücksichtigung des logarithmischen Gliedes. Dadurch läßt sich auch der Fehler abschätzen, der durch Konstantsetzen des logarithmischen Gliedes entsteht. Wenn man das für die innere Grenze genommene logarithmische Glied als Konstante vor das Integral zieht, beträgt der Fehler für den Zentralstrahl —1,2% und muß gegen den Sonnenrand hin abnehmen, weil die innersten Zonen der Korona mit immer stärkerem Gewicht in das Integral eingehen.

4. Emission unter der Annahme, daß die Ausbreitung den mit der Dichteformel (1,1) berechneten Linien folgt

41. Ausbreitungslinien. Durch Gl. (22,3) ist der Einfallswinkel einer beliebigen Ausbreitungslinie in einem beliebigen (überhaupt erreich-

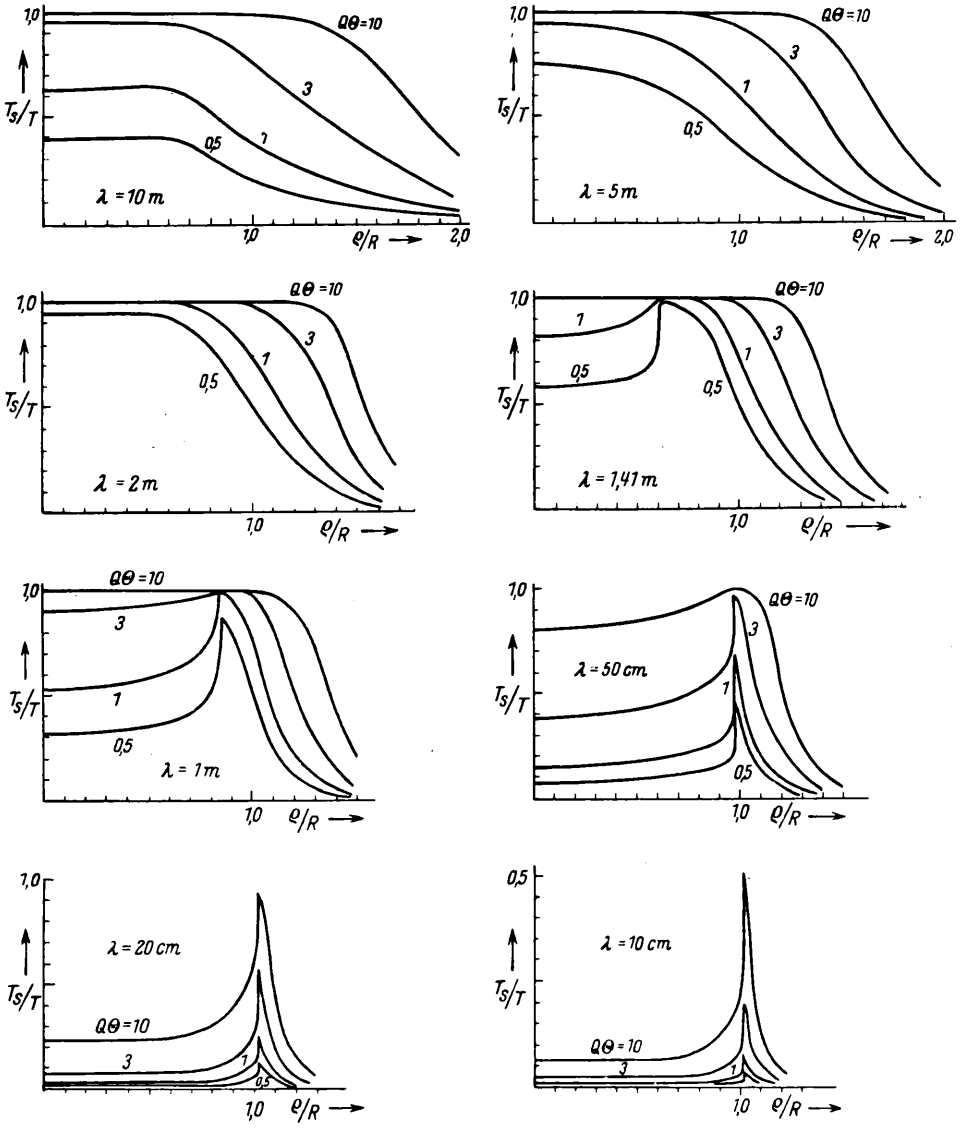


Abb. 2. Intensitätsverteilung für isotherme Koronamodelle.

baren) Abstand vom Sonnenmittelpunkt bestimmt. Indem nun für die Wellenlängen 10; 5; 2; 1,41; 1; 0,6; 0,5; 0,2; 0,1 m jeweils zunächst $1/\mu r$ und dann aus $\varrho/\mu r$ der Winkel ψ berechnet wurde, konnte jede Ausbreitungslinie Stück für Stück konstruiert werden. Abb. 1 zeigt die so gewonnenen Ausbreitungslinien.

Für Wellenlängen größer als 1,8 m erreichen die Ausbreitungslinien an keiner Stelle mehr die Chromosphäre. Bei Wellenlängen kleiner als 1,8 m wird zunächst in der Mitte der Sonnenscheibe die Chromosphäre erreicht, und der Durchmesser des Gebietes, aus dem Chromosphärenstrahlung austreten kann, nimmt mit abnehmender Wellenlänge rasch zu. Ausbreitungslinien, die die Chromosphäre berühren und also den größten möglichen Weg in der Korona zurücklegen, treten *vor* der Sonnenscheibe zur Erde hin aus. Bei 50 cm Wellenlänge ist der Unterschied gegenüber geradliniger Ausbreitung schon recht gering und bei 20 cm praktisch unmerklich.

42. Intensitätsverteilung für isotherme Korona. Die Berechnung der optischen Tiefe erfordert die Integration des Absorptionskoeffizienten über die Bogenlänge der Ausbreitungslinien. Dabei wurde für den gekrümmten Teil der Ausbreitungslinie die Simpsonsche Formel benutzt und nicht das Integral des Absorptionskoeffizienten selbst gebildet, sondern die in Gl. (31,4) definierte Größe A. Dazu wurde noch der Beitrag der geraden Teile der Ausbreitungslinie addiert und danach durch Multiplikation mit $Q\Theta$ die optische Tiefe erhalten. Aus Gl. (23,4) ergibt sich damit das Verhältnis der Strahlungstemperatur zur Elektronentemperatur. Dieses Verhältnis ist in Abb. 2 als Funktion von ϱ für verschiedene Wellenlängen und verschiedene Werte des Parameters $Q\Theta$ dargestellt. Abb. 3 gibt den Zusammenhang zwischen

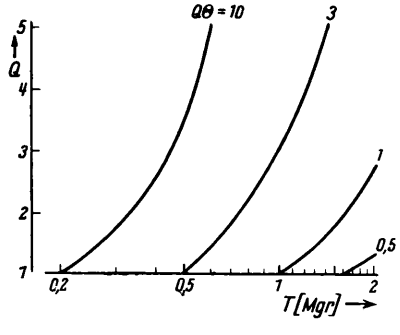


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Schwankungsgröße Q, Koronatemperatur T und dem Parameter $Q\Theta$.

Q, T und $Q\Theta$. Durch Multiplikation mit T erhält man aus den dargestellten Werten die Strahlungstemperatur der Korona. Dazu kommt noch die von der Chromosphäre herrührende Strahlung, die man aus der Strahlungstemperatur der Chromosphäre durch Multiplikation mit $\exp(-\tau)$ erhält. Da die optische Tiefe der Korona bei Wellenlängen über 50 cm größer als Eins ist, und die Strahlungstemperatur der Chromosphäre 10 000 Grad nicht übersteigen dürfte, kann die Chromosphärenstrahlung bei diesen Wellenlängen praktisch vernachlässigt werden.

Die berechneten Kurven haben bei Wellenlängen größer als 1,8 m ihr Maximum in der Mitte der Sonnenscheibe und fallen nach außen hin gleichmäßig ab, wobei der Abfall innerhalb oder erst außerhalb des Sonnenrandes einsetzen kann.

Bei Wellenlängen kleiner als 1,8 m tritt zunächst in der Mitte eine kleine Einsenkung auf in dem Gebiet, in dem die Ausbreitungslinien die Chromosphäre erreichen. Diese Einsenkung nimmt mit abnehmender Wellenlänge rasch an Umfang und Tiefe zu. Bei einer Wellenlänge von 1 m ist ihr Radius schon auf 0,846 Sonnenradien gewachsen, so daß die Sonne als Scheibe mit einem hellen Rand erscheinen muß. Durch Wahl eines sehr großen $Q\Theta$ läßt sich zwar die Einsenkung in der Mitte sehr verflachen, so daß eine über die ganze Scheibe nahezu konstante Intensität resultiert, aber die beobachtete Randverdunklung von 0,6 Sonnenradien ab kann damit nicht wiedergegeben werden. Bei den Wellenlängen über 1,8 m dagegen ist eine solche Randverdunkelung möglich, weil die scheinbar von den Randzonen der Sonne kommenden Ausbreitungslinien in Wirklichkeit infolge der Brechung nicht einmal die innerste Korona erreichen.

43. Äquivalent-Temperatur. Wenn die Verteilung der Emission über die Sonnenscheibe bekannt ist, läßt sich die resultierende Äquivalent-Temperatur leicht berechnen. Wegen der vorausgesetzten Kugelsymmetrie ist die Strahlungs-Temperatur nur von ϱ abhängig und die Größe des Flächenelementes der Sonnenscheibe beträgt $2\pi\varrho\,\mathrm{d}\varrho$. Da die Äquivalent-Temperatur definitionsgemäß auf die Größe der sichtbaren Sonnenscheibe bezogen wird ($\varrho = 0$ bis $\varrho = R$), ergibt sich

$$T_{\ddot{a}} = \frac{2\pi \int_0^{\infty} T_s(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho}{2\pi \int_0^{R} \varrho\,\mathrm{d}\varrho} = \int_0^{\infty} T_s\,\mathrm{d}\left(\frac{\varrho}{R}\right)^2$$

und bei konstanter Koronatemperatur T

$$T_{\ddot{a}}/T = \int_0^{\infty} (1 - e^{-\tau})\, \mathrm{d}\left(\frac{\varrho}{R}\right)^2 .$$

Es genügt also, $1 - \exp(-\tau)$ als Funktion von ϱ^2 aufzuzeichnen und die unter der Kurve liegende Fläche zu planimetrieren. Abb. 4 gibt den Verlauf

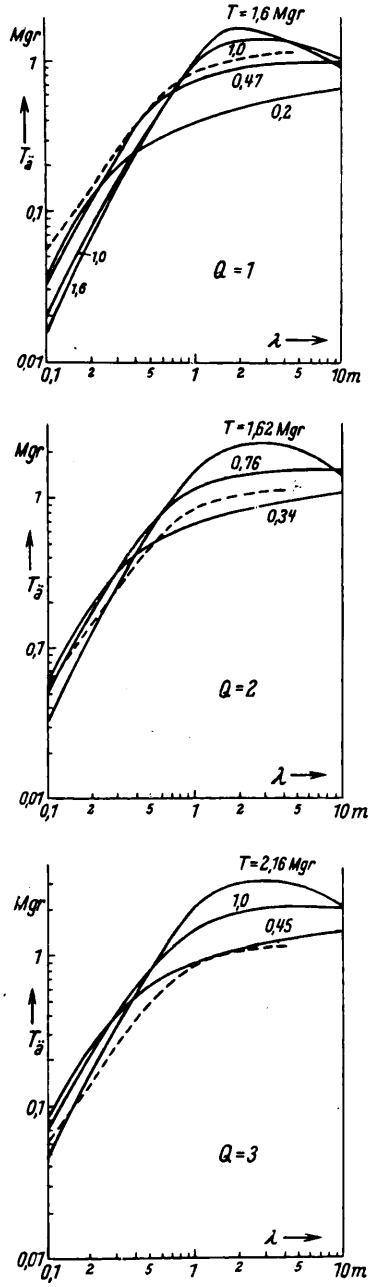


Abb. 4. Äquivalent-Temperatur für isotherme Koronamodelle. Gestrichelt: Ausgeglichene Beobachtungen.

der Äquivalent-Temperatur in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit verschiedenen Werten Q und T als Parameter. Der Verlauf der Kurven wird durch den wechselnden Einfluß von Absorption, Emission und Brechung erklärt, denn einerseits hat für eine gegebene Materiemenge und Wellenlänge die Emission bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum, andererseits existiert auch bei gegebener Temperatur eine Wellenlänge, bei der die Emission ein Maximum hat, denn der mit λ^2 wachsenden optischen Tiefe wirkt die Brechung entgegen, die die Ausbreitungslinien von den Gebieten mit größerer Materiedichte fernhält.

Durch Vergleich der berechneten und gemessenen Werte läßt sich eine Abschätzung der Koronatemperatur und der Schwankungsgröße gewinnen. Beste Übereinstimmung dürfte für etwa $Q = 1{,}8$ und $T = 0{,}6$ Mgr erzielt werden. Diese Angaben sind jedoch ziemlich unsicher, da sowohl die gemessenen Absolutwerte als auch die für die Rechnung benutzte kugelsymmetrische Verteilung der Elektronendichte nicht sehr zuverlässig sind.

Ein radialer Temperaturgradient müßte sich dadurch bemerkbar machen, daß die beobachteten Werte, die sich bei Wellenlängen zwischen 0,5 und 1,5 m der für die Temperatur der innersten Korona gültigen Kurve anschmiegen, bei längeren Wellen zu andern Temperaturen hin abweichen, weil die längeren Wellen aus weiter außen liegenden Gebieten stammen (vgl. Abschnitt 44). Da bei den längeren Wellen die Störstrahlung aber die ruhige Strahlung um ein Vielfaches übertrifft, ist auf diesem Wege bisher keine Bestimmung des radialen Temperaturverlaufs möglich.

Für Wellenlängen von 20 cm und weniger fällt auch der Beitrag der Chromosphäre immer mehr ins Gewicht, so daß dort die Meßwerte über den berechneten liegen müssen.

44. Zonen der hauptsächlichen Emission. Die Gebiete, die von den Ausbreitungslinien durchquert werden, tragen in sehr verschiedenem Ausmaße zur Emission bei. Um einen Eindruck zu bekommen, aus welchen Zonen der Korona die emittierte Strahlung hauptsächlich stammt, werden die Gebiete abgegrenzt, aus denen ein vorgegebener Bruchteil der Gesamtstrahlung emittiert wird. Für diesen Bruchteil wurde der Wert 80% gewählt, so daß die vor und hinter den gegebenen Grenzen liegenden Gebiete je noch 10% liefern. Diese 10% sind dabei auf die austretende Strahlung bezogen; auf dem von der Erde abge-

wandten Teil einer Ausbreitungslinie wird zwar wesentlich mehr Strahlung erzeugt, aber auf ihrem Weg durch die Korona soweit geschwächt, daß sie schließlich nur noch 10% der gesamten austretenden Intensität ausmacht.

In Abb. 1 sind die Ergebnisse der Rechnung für den Parameterwert $Q\Theta = 3$ dadurch wiedergegeben, daß die Ausbreitungslinien im Bereich, aus dem 80% der Gesamtstrahlung stammen, ausgezogen sind, während sie in den übrigen Bereichen gestrichelt sind.

Bei 50 cm dürfte der Beitrag der Chromosphäre bzw. ihres Übergangsgebietes zur Korona in die Größenordnung von 10% kommen, so daß man für kürzere Wellen keine Emissionszonen der Korona allein angeben kann.

45. Bestimmung des radialen Temperaturverlaufs aus der Beobachtung. Die Berechnung der Emission eines Koronamodells, in dem die Temperatur einen radialen Gradienten hat, erfolgt in analoger Weise wie in Abschnitt 42, nur daß die Multiplikation mit $Q\Theta$ jetzt nicht mehr nach der Integration erfolgen kann, sondern an jedem einzelnen in der Simpsonschen Formel auftretenden Summanden vorgenommen werden muß. Nach Berechnung der optischen Tiefe ergibt sich die Strahlungstemperatur durch Integration der Elektronentemperatur über $\exp(-\tau)$. Man kann so zu jedem angenommenen Temperaturverlauf die Emission berechnen und mit den Meßwerten vergleichen. Ein solcher Versuch ist in Abb. 5 mit eingetragen.

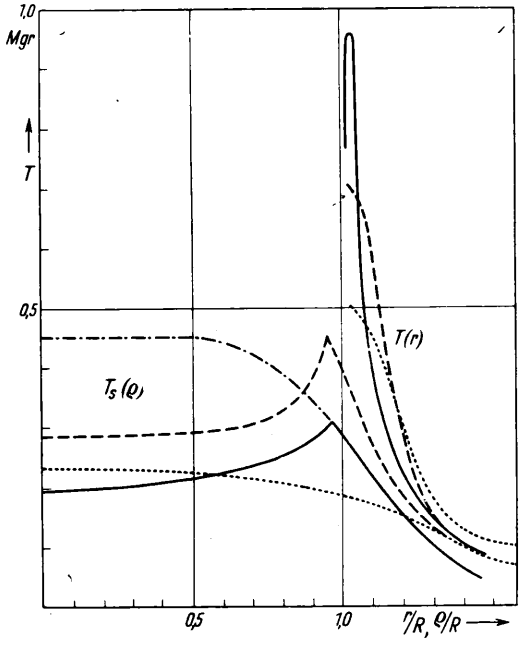


Abb. 5. Radiostrahlung der Korona bei verschiedenen Annahmen über den Temperaturverlauf. - - - - - Angenommene Temperatur und daraus mit der Dichteformel (1,1) und $Q = 1{,}8$ berechnete Emission. —— Nach Gl. (45,1) aus der Messung von Stanier berechnete Temperatur und daraus folgende Emission vor der Sonnenscheibe. — · — · — Staniers Messung vor der Sonnenscheibe. ····· Angenommene Temperatur und die für 2,78-fache Dichte daraus berechnete Emission.

Besser als ein solches Probieren ist es natürlich, wenn man den Temperaturverlauf aus den Beobachtungen systematisch berechnen kann. Das ist durch folgendes Näherungsverfahren möglich: Die Verhältnisse in den alleräußersten Schichten der Korona seien bekannt. Dann läßt sich für eine Ausbreitungslinie, die in die nächsttiefere Schicht eindringt, eine Gleichung aufstellen, die die Ausstrahlung durch drei Summanden darstellt. Der erste und dritte Summand rühren von der in den bekannten Schichten erzeugten Strahlung her, wobei die auf der erdfernen Seite erzeugte Strahlung in der erdnahen Schicht um einen bekannten Bruchteil geschwächt wird, aber außerdem in der Zwischenschicht eine unbekannte Schwächung erleidet. Dazu kommt als zweiter Summand die in der mittleren Schicht erzeugte und in der erdnahen Schicht um einen bekannten Bruchteil geschwächte Strahlung. Wenn nun die Elektronendichte für die ganze Korona gegeben ist, so ist auch in der mittleren Schicht nur die Elektronentemperatur T_x unbekannt. Die Summe aus diesen drei Beiträgen muß aber gleich der beobachteten Intensität (bzw. Strahlungstemperatur) sein. Damit entsteht eine Gleichung für die Temperatur in der mittleren Schicht. Wenn diese Temperatur durch Lösen der Gleichung berechnet ist, kann das Verfahren auf die nächstinnere Schicht angewandt werden usw. Eigentlich wäre dabei jede Schicht unendlich dünn anzusetzen und das Ganze in die Gestalt einer Differentialgleichung zu bringen, für praktische Zwecke genügt es jedoch, die Temperatur in jeder Schicht konstant anzusetzen und die ganze Korona aus 5 bis 10 Schichten aufzubauen.

Formelmäßig ist also

$$T_s(\varrho) = I_2 \cdot e^{-\alpha_x \Delta s} \cdot e^{-\tau(\Delta s/2)} + T_x\,(1 - e^{-\alpha_x \Delta s}) \cdot e^{-\tau(\Delta s/2)}) + I_1 \quad (45{,}1)$$

mit $\alpha_x = \Theta(T_x)\, QLP$,

$$I_1 = \int_{\Delta s/2}^{\infty} T\,\alpha\, e^{-\tau(s)}\,\mathrm{d}s = \int_{e^{-\tau(\Delta s/2)}}^{1} T\,\mathrm{d}\,(e^{-\tau}),$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{-\Delta s/2} T\,\alpha\, e^{-\tau^*(s)}\,\mathrm{d}s = \int_{e^{-\tau^*(\infty)}}^{1} T\,\mathrm{d}\,(e^{-\tau^*}),$$

$$\tau^*(s) = \int_{-s}^{-\Delta s/2} \alpha\,\mathrm{d}s = \tau\left(\frac{\Delta s}{2}\right) - \tau(s).$$

Die noch fehlenden Zustandgrößen in den äußersten Zonen der Korona brauchen nicht genau bekannt zu sein, weil der Beitrag der äußersten Zonen zur gesamten Ausstrahlung recht gering ist. Da außerdem in diesen Zonen die Brechung vernachlässigt werden kann, läßt sich leicht aus den äußersten Teilen der gemessenen Kurve die Temperatur der äußersten Korona abschätzen.

Das beschriebene Verfahren wurde auf die Messungen von Stanier angewandt, wobei für die Dichte Gl. (1,1) zugrunde gelegt wurde. Es ergaben sich jeweils zwei Lösungen der Gl. (45,1), von denen die mit der höheren Temperatur verworfen wurde, weil danach die Elektronentemperatur über 10 Mgr angestiegen wäre. Die andere Lösung ergibt zunächst recht plausible Werte, bricht aber bei $\varrho = 0{,}963$ ab, weil die Ausbreitungslinien die Chromosphäre erreichen. Für die näher am Zentrum der Sonnenscheibe austretenden Ausbreitungslinien ist die Emission durch die jetzt in der ganzen Korona bekannten Zustandsgrößen festgelegt, die Rechnung ergibt einen Intensitätsabfall nach der Mitte hin an Stelle eines weiteren Anstiegs. Messung und Rechnung stehen also in krassem Widerspruch.

Es läßt sich allgemein zeigen, daß in einer Korona, in der die Temperatur nach außen hin nicht abnimmt, auch die Emission von Radiowellen nach außen hin solange nicht abnehmen kann, bis eine Ausbreitungslinie erreicht ist, die an der Obergrenze der Chromosphäre umkehrt. Dieser Satz gilt auch bei Berücksichtigung der Emission der Chromosphäre. Solange die Ausbreitungslinien noch die Chromosphäre erreichen, ist eine Abnahme der Intensität zum Sonnenrande hin nur dann möglich, wenn die Elektronentemperatur sehr stark abnimmt.

Ob eine solche Abnahme der Intensität für einen vorgegebenen Verlauf der Elektronentemperatur eintritt, kann nur die Rechnung zeigen. Umgekehrt zeigt aber die in Abb. 5 wiedergegebene Kurve, daß eine Darstellung der Stanierschen Meßwerte durch einen radialen Temperaturgradienten bei Festhalten an der Dichteformel (1,1) nicht möglich ist. Im nächsten Abschnitt wird nun untersucht, welche Möglichkeiten zur Deutung der Meßergebnisse sonst noch bestehen.

5. Abänderung der Ausbreitungslinien

51. Wahrung der Kugelsymmetrie. Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, kann man bei einem isothermen Koronamodell erst dann mit Randverdunkelung (immer für Radiowellen) rechnen, wenn die Ausbreitungslinien nicht mehr die Chromosphäre erreichen. Um die Stanier-Kurve zu erklären, wird man also versuchen, die Ausbreitungslinien so abzuändern, daß die bei $\varrho/R = 0{,}6$ austretenden gerade noch die Chromosphäre berühren. Eine solche Abänderung kann bei Wahrung der Kugelsymmetrie nur durch Änderung der Dichte erfolgen, denn die Dichte ist die einzige Zustandsgröße, die in den Brechungsindex eingeht. Um das genannte Ziel zu erreichen, wäre es erforderlich, die Dichte auf den 5,7-fachen Wert zu erhöhen. Man darf aber hoffen, bei Hinzunahme eines Temperaturgradienten mit etwas geringerer Erhöhung auszukommen. Die Variation der Elektronendichte im Fleckenzyklus liefert keinen Anhaltspunkt für diese Erhöhung, denn nach van de Hulst ist der Maximalwert der Dichte gleich dem durch Gl. (1,1) gegebenen.

Auf Grund der in Abschnitt 32 abgeleiteten Gesetze läßt sich der Intensitätsverlauf für ein isothermes Koronamodell für zwei spezielle Werte der Dichteerhöhung sofort angeben: Wird die Dichte um den Faktor 2,78 erhöht, so gelten die für $\lambda = 1$ m berechneten Kurven für $\lambda = 60$ cm (Abb. 2) unter folgender Abänderung der Parameterwerte. Statt $Q\Theta = 10;\ 3;\ 1;\ 0{,}5$ ist zu lesen: $Q\Theta = 3{,}7;\ 1{,}1;\ 0{,}37;\ 0{,}185$. Die beiden letzten Werte des Parameters kommen praktisch nicht in Betracht, da sie Temperaturen über 3 Mgr entsprechen. Für die beiden ersten Parameterwerte zeigt die Intensitätsverteilung zwar nur noch ein flaches oder gar kein Minimum in der Mitte, aber auch nicht die geforderte Randverdunkelung.

Wird die Dichte um den Faktor 5,55 erhöht, so gelten die für $\lambda = 1{,}41$ m berechneten Kurven für $\lambda = 60$ cm mit den Parameterwerten $Q\Theta = 1{,}9;\ 0{,}56;\ 0{,}19;\ 0{,}095$. Es kommt nur noch der größte dieser Werte in Betracht und auch hier reicht die entsprechende Intensitätsverteilung sehr viel weiter nach außen als die gemessene.

Mit einem isothermen Koronamodell läßt sich die Messung von Stanier also auch bei Erhöhung der Dichte nicht darstellen, weil die optische Tiefe so groß wird, daß auch für Ausbreitungslinien, die oberhalb der Chromosphäre umkehren, noch die Emission des schwarzen Körpers erreicht wird. Für ein nichtisothermes Koronamodell mit erhöhter Dichte wurde in Anlehnung an Waldmeiers Angaben[17] der in Abb. 5 mit eingezeichnete Fall als Beispiel berechnet. Es wurde wieder die Dichte auf den 2,78-fachen Wert erhöht und außerdem der angegebene von 0,5 auf 0,1 Mgr absinkende Temperaturverlauf angenommen. Die resultierende Intensitätsverteilung zeigt aber keinerlei Ähnlichkeit mit der gemessenen. Sie fällt zwar von der Mitte der Sonnenscheibe nach außen hin monoton ab, aber sie erreicht auch in der Mitte nur noch 0,23 Mgr, weil sich die kühle Außenschicht als absorbierende Hülle darumlegt. Der Unterschied gegen Waldmeier erklärt sich aus der Tatsache, daß dieser nur die Elektronendichte in den innersten Zonen der Korona erhöht.

Durch Anwendung des in Abschnitt 45 beschriebenen Verfahrens ist es möglich, den Temperaturverlauf zu berechnen, sobald die Elektronendichte gegeben ist. Wenn die benutzte Elektronendichte und die zugrunde liegenden Vorstellungen vom Emissionsmechanismus richtig sind, muß das Verfahren zu einer Lösung führen. Es wurde gezeigt, daß mit der einfachen Dichte keine Lösung existiert, die ausgesandte Intensität nimmt vielmehr nach der Mitte der Sonnenscheibe hin wieder ab. Wird die Dichte um einen konstanten Faktor erhöht, so verschwindet diese Schwierigkeit, aber es tritt eine andere auf: die optische Dicke der äußeren Schichten der Korona nimmt zu, und entweder reicht das strahlende Gebiet weit über die gefundenen Grenzen hinaus, oder man muß die Temperatur der äußeren Schichten so niedrig, und damit ihre Absorption so hoch ansetzen, daß die in der Scheibenmitte beobachtete Strahlung in der inneren Korona überhaupt nicht erzeugt werden kann.

Dieser Sachverhalt spricht dafür, daß die Elektronendichte nur in der innersten Korona über dem Wert (1,1) liegt, was aber im Widerspruch zur bisherigen Deutung aller optischen Beobachtungen steht, denn der relative Verlauf der Dichte ist nach Baumbach auf 20% sicher und auch neuere Beobachtungen haben keine Abweichungen in der erforderlichen Größe ergeben.

Solange man an der Kugelsymmetrie festhält, besteht also eine unüberwindliche Diskrepanz zwischen den Theorien, die das Licht der Korona als an freien Elektronen gestreutes Sonnenlicht erklären und den Berechnungen der thermischen Emission von Radiowellen durch eine Atmosphäre, die diese freien Elektronen enthält. Beide Vorstellungen scheinen in ihren Grundzügen richtig zu sein, wie ja auch die Gesamtemission gut dargestellt wird, aber in den Einzelheiten läßt sich keine Übereinstimmung erzielen. Da es unbegründet erscheint, die eine oder andere Theorie aufzugeben, wird man die Ursache der Unstimmigkeiten in der Voraussetzung der Kugelsymmetrie suchen und von dieser abgehen. Notwendigerweise lassen sich dann aber weniger allgemeine Aussagen machen und es werden sowohl neue Messungen als auch daran anschließende numerische Rechnungen erforderlich. Daher werden in den beiden nächsten Abschnitten die Auswirkungen von Unsymmetrien nur an stark schematisierten Modellen untersucht.

52. Einfluß von Koronastrahlen. Die Sonnenkorona besitzt eine ausgeprägte Strahlen-

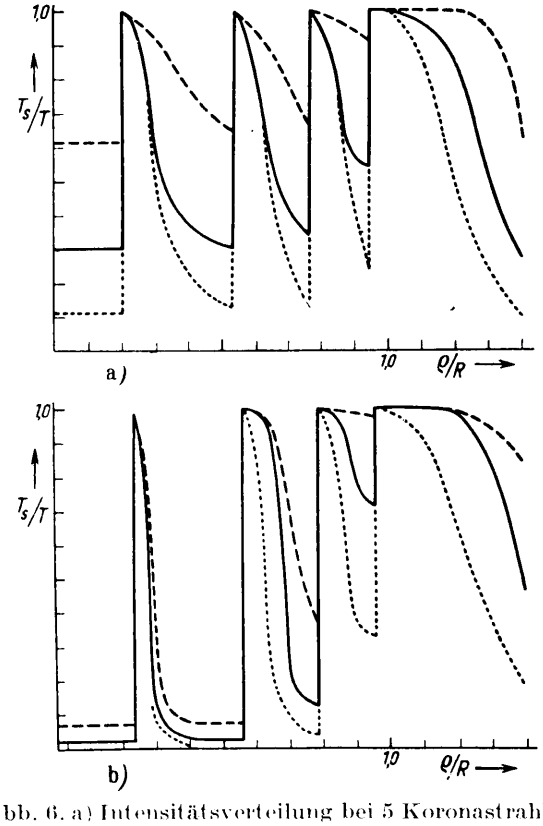


Abb. 6. a) Intensitätsverteilung bei 5 Koronastrahlen 10-facher Dichte. b) Intensitätsverteilung bei 5 Koronastrahlen 50-facher Dichte. - - - - - $T = 10^6$ Grad; —— $T = 0{,}5 \cdot 10^6$ Grad; – – $T = 0{,}2 \cdot 10^6$ Grad.

struktur, die bei visuellen Beobachtungen noch deutlicher hervortritt als bei photographischen Aufnahmen. Um einen ungefähren Eindruck zu bekommen, wie die Aussendung von Radiowellen durch die Strahlenstruktur beeinflußt wird, wurde ein Modell durchgerechnet, das längs eines Quadranten des Sonnenäquators 5 radiale Koronastrahlen in gleichen Abständen enthielt. Für das Verhältnis der Dichte im Strahl zur Dichte außerhalb desselben wurden die Werte 10 und 50 angenommen. Dabei wurden die Einzelwerte so angesetzt, daß der lineare Mittelwert (Volumen der Strahlen gleich $^1/_{10}$ des Gesamtvolumens) wieder die ursprüngliche Dichte ergab. Das Ergebnis der Rechnung zeigt Abb. 6a und 6b.

In der Mitte der Sonnenscheibe zeigt die ausgestrahlte Intensität starke Sprünge, je nachdem ob man in einen Strahl hineinsieht oder in einen Zwischenraum. Gegen den Rand hin nimmt die Höhe der Sprünge ab, weil dann mehrere Strahlen hintereinander von den Ausbreitungslinien durchquert werden. Aus demselben Grunde wächst die mittlere Intensität, die man durch gleichmäßiges Verteilen der Spitzen auf die benachbarten Lücken erhält, mit der Annäherung an den Sonnenrand. Außerhalb der sichtbaren Sonnenscheibe macht sich die Strahlenstruktur in der Intensitätsverteilung in radialer Richtung überhaupt nicht mehr bemerkbar.

Beim Vergleich des Modells mit der Wirklichkeit ist zu beachten, daß die Koronastrahlen nicht alle genau senkrecht auf der Sonnenoberfläche stehen und auch nicht genau parallel sind. Dadurch werden die Schwankungen in der Mitte der Scheibe in ähnlicher Weise ausgeglichen wie am Rand. Ferner sind die Koronastrahlen des Modells aus Gründen der einfacheren Rechnung und mit Rücksicht auf die Zeichengenauigkeit (Ausbreitungslinien) sehr grob angesetzt. Bei Annahme einer größeren Anzahl feinerer Strahlen werden die Breite und der Abstand der Intensitätsspitzen geringer und die Minima zwischen ihnen weniger tief. Meßbar ist stets nur ein Mittelwert, der sich bei gleichmäßiger Verteilung der Strahlen von den Kurven des Bildes 3 nicht allzusehr unterscheiden dürfte. Insbesondere zeigt auch das Strahlenmodell bei einer Wellenlänge von 60 cm einen hellen Ring, wenigstens solange man annimmt, daß die Verteilung der Koronastrahlen nicht vom Positionswinkel abhängt.

Durch geometrische Überlegungen läßt sich dabei zeigen, daß die bei der Rechnung angenommene Ausbreitung in einer Ebene, in der auch die Koronastrahlen liegen, keine Verfälschung der Ergebnisse bedingt gegenüber dem Fall, daß die Ausbreitungslinien in den Koronastrahlen auch senkrecht zur Zeichenebene abgelenkt werden.

53. Variation der Intensität mit dem Positionswinkel. Es ist schon lange bekannt, daß die Koronaform sich im Laufe des Sonnenfleckenzyklus ändert. Während die Maximumskorona ungefähr kreisförmig ist, hat die Minimumskorona eine abgeplattete Gestalt, wobei die Äquatorzone besonders gut ausgebildet ist. Es kann daher als ziemlich sicher angenommen werden, daß auch die Emission von Radiowellen wenigstens bei der Minimumskorona vom Positionswinkel abhängt. Ob man sich diese Variation der Radiostrahlung durch eine Häufung von Koronastrahlen oder durch eine gleichmäßige Variation der Elektronendichte mit dem Positionswinkel hervorgerufen denkt, ist für das Ergebnis gleichgültig. Im

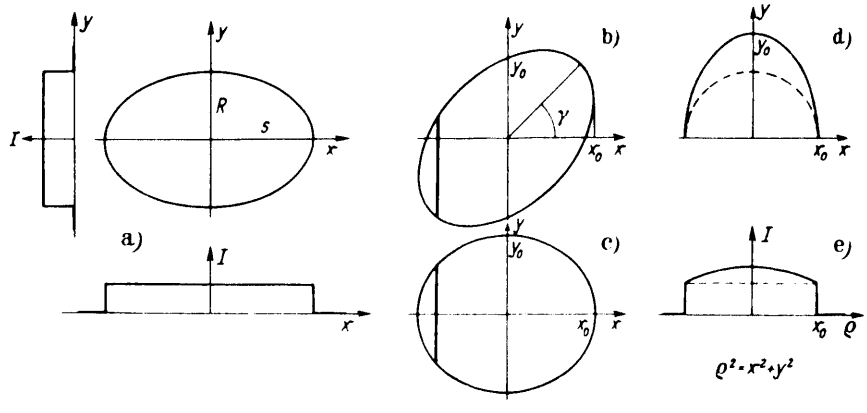


Abb. 7. Verfälschung des Intensitätsverlaufs durch Voraussetzung der Rotationssymmetrie.

folgenden soll gezeigt werden, daß eine Intensitätsverteilung, die innerhalb des Randes der sichtbaren Sonnenscheibe noch ansteigt, durch die unrichtige Voraussetzung der Kugelsymmetrie vorgetäuscht sein kann. Stanier konnte nämlich bei seinen Messungen die Sonne nur in einer Richtung auflösen, seine Antenne gestattet nur die x-Koordinate einer Strahlungsquelle festzustellen, über alle Quellen mit gleichem x wird integriert. Aus diesem (in Wahrheit auch erst durch Fourier-Synthese gewonnenen) Meßergebnis leitet er die radiale Intensitätsverteilung ab unter der Voraussetzung, daß sie vom Positionswinkel nicht abhängt.

Es wird nun angenommen, daß die ausgesandte Intensität ein Stufenprofil besitzt, d. h. daß sie über eine gewisse Strecke einen konstanten Wert hat und dann plötzlich auf Null abfällt. Der Bereich konstanter Intensität soll nicht Kreis-, sondern Ellipsenform haben (Abb. 7 a). Die kleine Achse der Ellipse sei R (Sonnenradius), die große Achse sei S. Hat die große Achse der Ellipse gegen die x-Richtung die Neigung γ (die x-Koordinate ist dem Himmelsäquator parallel), so entspricht die über y integrierte Intensitätsverteilung der einer Ellipse mit den Halbachsen x_0 und y_0 (Abb. 7 b und c). Wenn nun $y_0 > x_0$ ist, hat die allein meßbare Intensitätsverteilung über der x-Achse in der Mitte einen Überschuß gegenüber der Verteilung, die einem Kreis mit Radius x_0 entspricht. Da dieser Überschuß gegen den Rand hin abnimmt, wird man bei Voraussetzung der Unabhängigkeit vom Positionswinkel den Schluß ziehen, daß die ausgestrahlte Intensität vom Rande nach der Mitte der Scheibe hin ansteigt (Abb. 7 d und e). Auf diese Art wird also aus einer vom Positionswinkel abhängigen, sonst aber innerhalb der sichtbaren Sonnenscheibe konstanten Verteilung durch eine falsche Symmetrievoraussetzung eine vom Positionswinkel unabhängige, aber innerhalb der sichtbaren Scheibe nach der Mitte hin ansteigende Verteilung abgeleitet. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß dieser Effekt am Zustandekommen der von Stanier angegebenen Kurve beteiligt ist.

Die Voraussetzung $y_0 > x_0$ verlangt $\operatorname{tg}\gamma > \sqrt{S/R}$, so daß γ größer als 45 Grad sein muß. Die Neigung der Sonnenachse gegen die Nordrichtung schwankt im Laufe des Jahres zwischen $\pm 27^0$. Die Hauptintensität der Korona tritt in der Fleckenzone, in heliographischen Breiten von $\pm 30^0$ auf. Wenn man annimmt, daß z. B. am östlichen Sonnenrande die nördliche Zone und am westlichen Rande die südliche Zone besonders kräftig ist, lassen sich Neigungen der Ellipsenhauptachse bis zu 57^0 erklären. Setzt man weiter $S = 1{,}2\ R$, so tritt der behauptete Effekt für Neigungen größer als 48^0 ein. Er kann also tatsächlich vorkommen. Eine in dem erforderlichen Ausmaße schiefsymmetrische Form der Korona wird zwar nicht häufig, aber doch gelegentlich beobachtet (z. B. 1949 Febr. 14 im Lichte der roten Koronalinie 6374 Å[20]).

Es genügt also nicht, die Intensitätsverteilung über die Sonnenscheibe nur in einer Richtung aufzulösen und daraus den radialen Verlauf zu berechnen, sondern es wäre zum Vergleich mit der Theorie nötig, die tatsächliche Verteilung zu messen. Es wäre sehr zu wünschen, daß bei den nächsten Finsternissen gleichzeitig solche Messungen im Radiogebiet und im Sichtbaren ausgeführt würden, denn nur so kann man hoffen, die Zustandsgrößen in der Sonnenkorona eindeutig ermitteln oder eine grundsätzliche Unstimmigkeit der bisherigen Vorstellungen vom Emissionsmechanismus nachweisen zu können.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Siedentopf, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetiges förderndes Interesse an ihrem Fortgang. Herrn Dr. G. Elwert bin ich für wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. W. Petri für die Überlassung seiner noch unveröffentlichten Tabellen zu Dank verpflichtet.

[20] M. Waldmeier, Die Sonnenkorona **1**, 262, Birkhäuser, Basel 1951.

Wie kann die unitäre Feldtheorie Strahlungsemission, Selbstenergie und Lambshift erklären?

Von GÜNTHER LUDWIG

Aus dem Institut für theoretische Physik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **7 a**, 248–250 [1952]; eingegangen am 10. Januar 1952)

Es wird die Grundidee angegeben, nach der in der unitären Feldtheorie der Absorber die Effekte der Strahlungsemission eines Atoms und des Lambshiftes hervorruft. Obwohl ein Elektron allein in der Welt keine Selbstenergie besitzt, bewirkt der Absorber auch eine Selbstenergie des Elektrons. Es ist wahrscheinlich, daß bei exakter Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen auch diese Theorie zu Divergenzen führt.

In einer früheren Arbeit[1] habe ich gezeigt, daß es möglich ist, eine Quantenelektrodynamik aufzustellen, in der ein Elektron allein in der Welt keine Wechselwirkung mit sich selbst besitzt. Entsprechend kann dieses Elektron, z. B. gebunden an einen Atomkern, keine Strahlung emittieren, keine Selbstenergie besitzen und nicht den experimentell bestätigten Lambshift zeigen, d. h. die Abweichungen von den nach der Dirac-Gleichung berechneten Energietermen. Schon in der ersten Arbeit deutete ich darauf hin, daß die Ausstrahlung eines Atoms in einer solchen Feldtheorie hervorgerufen werden muß durch die Existenz vieler anderer Ladungen in der Welt, d. h. durch die Existenz eines Absorbers. Hier soll kurz gezeigt werden, daß das elektromagnetische Feld in der bisherigen Quantenelektrodynamik, so wie es als Lösung der *homogenen* Maxwellschen Gleichungen existiert, die Ursache für die Strahlungsemission, Selbstenergie und Lambshift darstellt. Dieses elektromagnetische „Vakuumfeld" der bisherigen Quantenelektrodynamik müßte also in der unitären Theorie ersetzt werden durch ein ihm wenigstens ähnliches Operatorfeld, das von den übrigen Atomen in der Welt, d. h. dem Absorber, erzeugt wird. Im zweiten Teil wird an einem möglichst einfachen Beispiel eines Absorbers, der nur aus einem einzigen Atom besteht, der Einfluß dieses Absorbers auf ein anderes Elektron untersucht. Es zeigt sich dabei, daß (vermutlich) die früher[1] aufgestellten Feldgleichungen in der bisherigen Form noch nicht zu einer divergenzfreien Theorie führen. Es ist aber ohne weiteres möglich, dies durch Abänderung der Greenschen Funktion der Maxwellschen Gleichungen zu erreichen.

In der bisherigen Quantenelektrodynamik (ohne Löchertheorie) ist das elektromagnetische Vakuumfeld gegeben durch das Vektorpotential

$$\mathfrak{A} = \frac{\sqrt{\hbar/2}}{(2\pi)^{3/2}} \int k^{-1/2} \left[\mathfrak{a}(\mathfrak{k})\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - kt)} + \mathfrak{a}^*(\mathfrak{k})\, e^{-i(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - kt)} \right] \mathrm{d}\mathfrak{k}. \quad (1)$$

Die Operatoren $\mathfrak{a}(\mathfrak{k})$ genügen den Vertauschungsrelationen

$$\left[\mathfrak{a}(\mathfrak{k}), \mathfrak{a}^*(\mathfrak{k}')\right] = \delta(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'). \quad (2)$$

Der Operator ψ des Dirac-Feldes genügt der Dirac-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\psi} = \left[\sum_{l=1}^{3} \alpha_l \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_l} - e A_l \right) + e\varphi + m\beta \right] \psi, \quad (3)$$

wobei wir für das Vektorpotential in erster Näherung das Vakuumfeld (1) einsetzen wollen. Das skalare Potential in (3) sei z. B. das klassisch gegebene Potential eines Atomkerns. Wir entwickeln den Spinor ψ nach den Diracschen Eigenfunktionen u_ν eines Elektrons in diesem Kernpotential:

$$\psi = \sum_\nu c_\nu e^{-i\omega_\nu t} u_\nu. \quad (4)$$

Die c_ν genügen als Operatoren bekanntlich dann den Vertauschungsrelationen

[1] G. Ludwig, Z. Naturforschg. **5 a**, 637 [1950].

$$[c_\nu, c_\mu^*]_+ = \delta_{\nu\mu}, \tag{5}$$

falls wir die Einwirkung des elektromagnetischen Feldes noch vernachlässigen. Sie sind außerdem in diesem Falle von der Zeit unabhängig. Mit Einfluß des elektromagnetischen Feldes folgt aus (3), wenn wir die c_ν jetzt von der Zeit abhängen lassen, das Gleichungssystem:

$$\dot{c}_\nu = \frac{ie}{\hbar} \sum_\mu \sum_{l=1}^{3} (\alpha_l A_l)_{\nu\mu} e^{i\omega_{\nu\mu} t} c_\mu . \tag{6}$$

Dieses Gleichungssystem erhält, nach der Zeit integriert, folgende Gestalt

$$c_\nu(t) = \frac{ie}{\hbar} \sum_\mu \int^t \sum_{l=1}^{3} (\alpha_l A_l(\tau))_{\nu\mu} e^{i\omega_{\nu\mu}\tau} c_\mu(\tau) d\tau. \tag{7}$$

Ersetzen wir in erster Näherung auf der rechten Seite die $c_\nu(\tau)$ durch die zeitunabhängigen Werte c_ν, so erhalten wir

$$c_\nu(t) = \frac{ie}{\hbar} \frac{\sqrt{\hbar/2}}{(2\pi)^{3/2}} \sum_\mu \int k^{-1/2} \Bigg[\sum_{l=1}^{3} (\alpha_l a_l(\mathfrak{k}) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}})_{\nu\mu} \cdot \frac{e^{i(\omega_{\nu\mu}-k)t} - 1}{i(\omega_{\nu\mu} - k)} c_\mu(0) \tag{8}$$

$$+ \sum_{l=1}^{3} (\alpha_l a_l^*(\mathfrak{k}) e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}})_{\nu\mu} \frac{e^{i(\omega_{\nu\mu}+k)t} - 1}{i(\omega_{\nu\mu} + k)} c_\mu(0) \Bigg] d\mathfrak{k}.$$

Betrachten wir jetzt den Zustand, in dem *keine* Lichtquanten vorhanden sind, und ein Elektron sich im n-ten angeregten Atomterm befindet, so erhalten wir als Erwartungswert des Operators $c_\nu^* c_\nu$ den Wert:

$$\frac{1}{3(2\pi)^3} \frac{e^2}{\hbar} \int k^{-1} \sum_{l=1}^{3} |(\alpha_l e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}})_{\nu n}|^2 \frac{|e^{i(\omega_{\nu n}+k)t} - 1|^2}{(\omega_{\nu n} + k)^2} d\mathfrak{k}. \tag{9}$$

Er gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, nach der Zeit t das Atom im ν-ten Term anzutreffen. Man erhält aus (9) bekanntlich leicht den Einsteinschen Koeffizienten der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit:

$$A_{\nu n} = \frac{1}{3\hbar\pi} \omega_{\nu n}^3 \sum_{l=1}^{3} |(p_l)_{\nu n}|^2 \tag{10}$$

mit $e(\alpha_l e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}})_{\nu n} = e(\alpha_l)_{\nu n} = e\, i\, \omega_{\nu n} (x_l)_{\nu n} = i\, \omega_{\nu n} (p_l)_{\nu n}$.

Um Selbstenergie und Lambshift zu berechnen, ist es notwendig, in (7) rekursiv auf der rechten Seite den Wert von $c_\mu(t)$ nach derselben Gleichung einzusetzen, so daß man jetzt die äquivalente Beziehung[2]

$$c_\nu(t) = -\frac{e^2}{\hbar^2} \int^t \sum_{\mu\varrho} (\alpha_l A_l(\tau))_{\nu\mu} e^{i\omega_{\nu\mu}\tau} \int^\tau (\alpha_m A_m(\tau'))_{\mu\varrho} e^{i\omega_{\mu\varrho}\tau'} c_\varrho(\tau') d\tau' d\tau \tag{11}$$

erhält. Wenn man hier jetzt auf der rechten Seite die $c_\varrho(\tau')$ durch zeitlich konstante Werte ersetzen würde, ergeben sich Glieder, die bei der Integration zu einem linearen zeitlichen Anwachsen führen würden. Wir wollen diese „säkularen" Glieder extra behandeln und lassen sie deshalb in der letzten Gl. (11) allein stehen, so daß wir auf folgende Gleichung geführt werden.

$$c_\nu(t) = -\frac{e^2}{\hbar^2} \int^t \int^\tau \sum_\mu \langle (\alpha_l A_l(\tau))_{\nu\mu} \cdot (\alpha_m A_m(\tau'))_{\mu\nu} \rangle e^{i\omega_{\nu\mu}(\tau-\tau')} c_\nu(\tau') d\tau' d\tau. \tag{12}$$

Hier bedeutet $\langle \ldots \rangle$ den Erwartungswert des quadratischen Ausdrucks des Vektorpotentials im Zustand „keine Lichtquanten".

(12) läßt sich durch den Ansatz

$$c_\nu(t) = e^{-i\lambda_\nu t} b_\nu \tag{13}$$

lösen. Wenn wir λ_ν als kleine Größe denken, erhalten wir für λ_ν aus (12) die Beziehung:

$$\lambda_\nu = -\frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{3(2\pi)^3} \sum_\mu \int k^{-1} |(\alpha_l e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}})_{\nu\mu}|^2 \frac{1}{\omega_{\nu\mu} - k} d\mathfrak{k}. \tag{14}$$

$\hbar\lambda_\nu$ stellt nach dem bekannten Ausdruck für die Energie des Dirac-Feldes die zusätzliche Energie dar, die durch die Anwesenheit des elektromagnetischen Vakuumfeldes hervorgerufen wird. Es ist genau der Ausdruck, den man sonst in zweiter Näherung mit Hilfe z. B. einer Schrödingerschen Störungsrechnung als Selbstenergie des Elektrons berechnet. Aus ihm kann man z. B. sehr schnell nach Bethe[3] zu einer Abschätzung für den Lambshift gelangen, wenn man z. B. der Einfachheit halber ihn für den nichtrelativistischen Fall benutzt (s. Bethe)[3].

Hiermit ist also gezeigt, daß für die experimentell bewiesene Tatsache, wie Strahlungsemission

[2] Über die doppelt auftretenden Indizes l, m ist von 1 bis 3 zu summieren.

[3] H. Bethe, Physic. Rev. **72**, 339 [1947].

und Lambshift, das elektromagnetische Vakuumfeld in der bisherigen Quantenelektrodynamik verantwortlich ist. Wie Herr Süßmann[4] in einer in Kürze folgenden Arbeit zeigen wird, gelingt es, an einem Absorbermodell nachzuweisen, daß das Operatorfeld dieses Absorbers, falls er in seiner Dichte gering, in seiner Absorption aber vollständig ist, genau dieselben Eigenschaften hat, auch hinsichtlich der Vertauschungsrelationen, wie das in (1) und (2) angegebene Vakuumfeld. Damit ist gezeigt, daß die unitäre Feldtheorie ebenfalls die geforderten Erfahrungen wiedergeben kann.

Es liegt nun nahe, zur Kontrolle, ob eventuell die unitäre Theorie eine endliche Selbstenergie zu liefern in der Lage ist, das oben geschilderte Verfahren zu wiederholen für den Fall, wenn der Absorber unvollständig, z. B. nur aus einem einzigen Atom besteht. Dann hätten wir statt des Feldes nach (1), das auf das betrachtete Elektron einwirkt, das Operatorfeld z. B. eines Wasserstoffatoms

$$A_\nu = \frac{1}{2}\int \frac{j_\nu (t+r)}{r}\,\mathrm{d}V + \frac{1}{2}\int \frac{j_\nu (t-r)}{r}\,\mathrm{d}V$$

einzusetzen, wobei $j_\nu = \bar{\psi}\gamma_\nu\psi$ der Stromoperator dieses Atoms ist. Die Durchrechnung zeigt aber auch dann eine Divergenz des (14) entsprechenden Resultates, weshalb die Rechnung hier nicht wiedergegeben werden soll. Es erscheint daher notwendig, von der am Ende der letzten Arbeit[1] angedeuteten Möglichkeit der Regularisierung der Greenschen Funktion der Maxwellschen Gleichungen durch Hilfsmassen Gebrauch zu machen.

[4] G. Süßmann, Z. Physik (erscheint demnächst).

Über die Dämpfung der elektromagnetischen Eigenschwingungen des Systems Erde – Luft – Ionosphäre

Von W. O. Schumann

Aus dem Elektrophysikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **7a**, 250–252 [1952]; eingegangen am 17. Januar 1952)

Es wird eine Näherungsformel für die Dämpfung der niedersten Eigenfrequenzen des Systems Erde — Luft — Ionosphäre abgeleitet, durch deren Messung die wirksame Höhe δ der Luftschicht und der wirksame Leitwert der Ionosphäre bestimmt werden kann.

In einer Arbeit[1] sind die Eigenfrequenzen dieses Systems diskutiert und ihre Größe berechnet für den Fall, daß deren Wellenlänge $\lambda = c/f$ groß ist gegen die Dicke der Luftschicht δ von etwa 100 km, also für den Frequenzbereich von $f = 0$ bis $f \ll 1000\ \mathrm{sec}^{-1}$. Es sind dies die Eigenfrequenzen von der Ordnung $n = 1$ bis etwa $n = 10$. In diesem Frequenzgebiet, bis zu $f \approx 10^5\ \mathrm{sec}^{-1}$, benimmt sich die Ionosphäre wie ein Leiter, dessen Dielektrizitätskonstante keine Rolle spielt, wenn man ihr einen Leitwert $\varkappa$ von 10^{-4} S/m zuschreibt, dem eine Resonanzfrequenz $\omega_0 = 10^7\ \mathrm{sec}^{-1}$ und eine Stoßfrequenz $\nu = 1/\tau = 6 \cdot 10^5\ \mathrm{sec}^{-1}$ entspricht, und wie er auch auf anderem Wege aus der Austinschen Formel abgeleitet worden ist[2]. Diese Leitfähigkeit entspricht etwa der von Süßwasser und ist wesentlich kleiner als die von „mittlerem" Erdboden. Der Hauptteil der Dämpfung ist danach durch die Ionosphäre verursacht und schwankt mit deren Beschaffenheit.

Die Dämpfung bestimmen wir nach der bekannten Näherungsmethode, indem die Feldgleichungen zunächst für unendlich gut leitende Wände gelöst werden und nachträglich der zeitliche energetische Dämpfungsfaktor als Quotient der im Mittel je sec in den Wänden absorbierten Wärme und der

[1] W. O. Schumann, Z. Naturforschg. **7a**, 149 [1952].

[2] s. H. Bremmer, Terrestrial Radio Waves. Elsevier, Amsterdam 1949, S. 226 oder Watson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **95**, 546 [1919]. O. Zinke, Frequenz. Bd. I, 1947, S. 16.

und Lambshift, das elektromagnetische Vakuumfeld in der bisherigen Quantenelektrodynamik verantwortlich ist. Wie Herr Süßmann[4] in einer in Kürze folgenden Arbeit zeigen wird, gelingt es, an einem Absorbermodell nachzuweisen, daß das Operatorfeld dieses Absorbers, falls er in seiner Dichte gering, in seiner Absorption aber vollständig ist, genau dieselben Eigenschaften hat, auch hinsichtlich der Vertauschungsrelationen, wie das in (1) und (2) angegebene Vakuumfeld. Damit ist gezeigt, daß die unitäre Feldtheorie ebenfalls die geforderten Erfahrungen wiedergeben kann.

Es liegt nun nahe, zur Kontrolle, ob eventuell die unitäre Theorie eine endliche Selbstenergie zu liefern in der Lage ist, das oben geschilderte Verfahren zu wiederholen für den Fall, wenn der Absorber unvollständig, z. B. nur aus einem einzigen Atom besteht. Dann hätten wir statt des Feldes nach (1), das auf das betrachtete Elektron einwirkt, das Operatorfeld z. B. eines Wasserstoffatoms

$$A_\nu = \frac{1}{2}\int \frac{j_\nu (t+r)}{r}\,\mathrm{d}V + \frac{1}{2}\int \frac{j_\nu (t-r)}{r}\,\mathrm{d}V$$

einzusetzen, wobei $j_\nu = \bar{\psi}\gamma_\nu\psi$ der Stromoperator dieses Atoms ist. Die Durchrechnung zeigt aber auch dann eine Divergenz des (14) entsprechenden Resultates, weshalb die Rechnung hier nicht wiedergegeben werden soll. Es erscheint daher notwendig, von der am Ende der letzten Arbeit[1] angedeuteten Möglichkeit der Regularisierung der Greenschen Funktion der Maxwellschen Gleichungen durch Hilfsmassen Gebrauch zu machen.

[4] G. Süßmann, Z. Physik (erscheint demnächst).

Über die Dämpfung der elektromagnetischen Eigenschwingungen des Systems Erde – Luft – Ionosphäre

Von W. O. SCHUMANN

Aus dem Elektrophysikalischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **7a**, 250–252 [1952]; eingegangen am 17. Januar 1952)

Es wird eine Näherungsformel für die Dämpfung der niedersten Eigenfrequenzen des Systems Erde — Luft — Ionosphäre abgeleitet, durch deren Messung die wirksame Höhe δ der Luftschicht und der wirksame Leitwert der Ionosphäre bestimmt werden kann.

In einer Arbeit[1] sind die Eigenfrequenzen dieses Systems diskutiert und ihre Größe berechnet für den Fall, daß deren Wellenlänge $\lambda = c/f$ groß ist gegen die Dicke der Luftschicht δ von etwa 100 km, also für den Frequenzbereich von $f = 0$ bis $f \ll 1000\ \mathrm{sec}^{-1}$. Es sind dies die Eigenfrequenzen von der Ordnung $n = 1$ bis etwa $n = 10$. In diesem Frequenzgebiet, bis zu $f \approx 10^5\ \mathrm{sec}^{-1}$, benimmt sich die Ionosphäre wie ein Leiter, dessen Dielektrizitätskonstante keine Rolle spielt, wenn man ihr einen Leitwert $\varkappa$ von 10^{-4} S/m zuschreibt, dem eine Resonanzfrequenz $\omega_0 = 10^7\ \mathrm{sec}^{-1}$ und eine Stoßfrequenz $r = 1/\tau = 6 \cdot 10^5\ \mathrm{sec}^{-1}$ entspricht, und wie er auch auf anderem Wege aus der Austinschen Formel abgeleitet worden ist[2]. Diese Leitfähigkeit entspricht etwa der von Süßwasser und ist wesentlich kleiner als die von „mittlerem" Erdboden. Der Hauptteil der Dämpfung ist danach durch die Ionosphäre verursacht und schwankt mit deren Beschaffenheit.

Die Dämpfung bestimmen wir nach der bekannten Näherungsmethode, indem die Feldgleichungen zunächst für unendlich gut leitende Wände gelöst werden und nachträglich der zeitliche energetische Dämpfungsfaktor als Quotient der im Mittel je sec in den Wänden absorbierten Wärme und der

[1] W. O. Schumann, Z. Naturforschg. **7a**, 149 [1952].

[2] s. H. Bremmer, Terrestrial Radio Waves. Elsevier, Amsterdam 1949, S. 226 oder Watson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **95**, 546 [1919]. O. Zinke, Frequenz. Bd. I, 1947, S. 16.

mittleren gesamten aufgespeicherten elektromagnetischen Energie bestimmt wird. Da bei unendlich gut leitenden Wänden die gesamte mittlere elektrische und die gesamte mittlere magnetische Energie gleich groß sind, ist die gesamte aufgespeicherte mittlere elektromagnetische Energie gleich der doppelten mittleren magnetischen Energie, die gleich der maximalen zeitlichen magnetischen Energie ist.

Da die Größe der Ströme in den Wandungen gleich ist der Größe der tangentialen magnetischen Feldstärken, ist der mittlere Wärmeverlust je m² Oberfläche [3]

$$\frac{1}{2} J J_k W = \frac{1}{2} H_t H_{t_k} W, \qquad W = \sqrt{\frac{\mu \omega}{2 \varkappa}}.$$

und der gesamte mittlere Verlust je sec

$$V_m = \frac{1}{2} W \int_F H_t H_{t_k} \, \mathrm{d}F \tag{1}$$

über alle Grenzflächen summiert. Die maximale magnetische Energie ist

$$W_{m_{max}} = \frac{1}{2} \mu \int_\nu H H_k \, \mathrm{d}V, \tag{2}$$

und der energetische Dämpfungsfaktor

$$\beta_E = \frac{V_m}{W_{m\,max}}.$$

Die Dämpfung der einzelnen Felder ist halb so groß.

Für die Felder in der Luft setzen wir wie in (1) den Typ ohne radiale Komponente von B an:

$$B_\varphi = i \frac{1}{(k\varrho)^{1/2}} \frac{\partial P_n}{\partial \theta} \left[A H^{(1)}_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho) + B H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho) \right],$$

$$E_\varrho = -c n (n+1) \frac{1}{(k\varrho)^{3/2}} P_n(\theta) \left[A H^{(1)}_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho) + B H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho) \right],$$

$$E_\theta = -c \frac{1}{(k\varrho)^{3/2}} \frac{\partial P_n(\theta)}{\partial \theta} \left[A F^{(1)}(k\varrho) + B F^{(2)}(k\varrho) \right]$$

$$F = \sqrt{x} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left(\sqrt{x} H_{n+\frac{1}{2}}(x) \right)$$

$$= x H_{n-\frac{1}{2}}(x) - n H_{n+\frac{1}{2}}(x), \qquad k = \frac{\omega}{c},$$

[3] Index k bedeutet den konjugiert komplexen Wert.

wobei $P_n(\theta)$ die zonale Kugelfunktion n-ter Ordnung und $H^{(1)}$, $H^{(2)}$ die Hankelschen Zylinderfunktionen bedeuten.

Für $\varrho = r$ und $\varrho = R$, $R = r + \delta$, muß $E_\theta = 0$ sein. Daraus folgt mit $kr = m$ und $kR = M$

$$\frac{A}{B} = -\frac{F^{(2)}(M)}{F^{(1)}(M)} = -\frac{F^{(2)}(m)}{F^{(1)}(m)}$$

$$\text{oder} \quad \frac{\Re\mathrm{e}\, F^{(1)}(M)}{\Im\mathrm{m}\, F^{(1)}(M)} = \frac{\Re\mathrm{e}\, F^{(1)}(m)}{\Im\mathrm{m}\, F^{(1)}(m)}$$

ausgeschrieben:

$$\frac{n N_{n+\frac{1}{2}} m(1+\varepsilon) - m(1+\varepsilon) N_{n-\frac{1}{2}} m(1+\varepsilon)}{n J_{n+\frac{1}{2}} m(1+\varepsilon) - m(1+\varepsilon) J_{n-\frac{1}{2}} m(1+\varepsilon)} = \frac{n N_{n+\frac{1}{2}}(m) - m N_{n-\frac{1}{2}}(m)}{n J_{n+\frac{1}{2}}(m) - m J_{n-\frac{1}{2}}(m)}, \quad \varepsilon = \frac{R-r}{r}.$$

Aus dieser Gleichung bestimmt sich m und daraus die Eigenfrequenz, und da $F^{(2)}$ und $F^{(1)}$ für reelles Argument zueinander konjugiert sind, folgt $|A/B| = 1$, und wenn $A/B = \alpha + i\beta$ gesetzt wird, $\alpha^2 + \beta^2 = 1$. Eine Näherungslösung für Frequenzen geringer Ordnung ist in (1) angegeben mit $M = \sqrt{n(n+1)}$.

Da $m = kr = \frac{2\pi r}{c} f = \frac{1}{7{,}5} f$ ist, und

$$M = kR = \frac{2\pi r}{c} f \left(1 + \frac{\delta}{r}\right) = \frac{1}{7{,}5} f \left(1 + \frac{\delta}{r}\right),$$

ist für $\delta = 100$ km, $M = \frac{1}{7{,}5} \cdot f \cdot 1{,}017$ und es ergeben sich die Eigenfrequenzen zu $\frac{7{,}5}{1{,}02} \sqrt{n(n+1)}$.

Für $n = 1$ ergibt sich die tiefste Eigenfrequenz zu

$$\frac{7{,}5}{1{,}02} \sqrt{2} \approx 10{,}6 \text{ Per/sec.}$$

Bildet man nun $B_\varphi B_{\varphi k}$, so erhält man

$$B_\varphi B_{\varphi k} = |A|^2 \left(\frac{\partial P_n(\theta)}{\partial \theta} \right)^2 C(k\varrho)$$

mit

$$C(k\varrho) = \frac{2}{k\varrho} \left[J^2_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho)(1+\alpha) + N^2_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho)(1-\alpha) + 2\beta J_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho) N_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho) \right].$$

Der mittlere Verlust an der Kugeloberfläche $\varrho = R$ wird dann

$$V_m = \frac{1}{2} W \int_0^\pi \frac{B_\varphi B_{\varphi k}}{\mu^2} 2\pi R^2 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{1}{2} \frac{W}{\mu^2} 2\pi R^2 \frac{2n(n+1)}{2n+1} C(kR) |A|^2,$$

und die maximale magnetische Energie wird

$$W_{m_{max}} = \int_V \frac{B_\varphi \, B_{\varphi k}}{2\mu} \, dV = \frac{1}{2\mu} |A|^2 \, 2\pi \cdot \frac{2n(n+1)}{2n+1} \int_r^R \varrho^2 \, C(k\varrho) \, d\varrho ,$$

schließlich wird der energetische Dämpfungsfaktor

$$\beta_E = \frac{V_m}{W_{m\,max}} = \frac{W}{\mu} \frac{R^2 \, C(kR)}{\int_r^R \varrho^2 \, C(k\varrho) \, d\varrho} .$$

Das hier auftretende Integral

$$\int_r^R \varrho^2 \, C(k\varrho) \, d\varrho = \frac{2}{k} \int_r^R \left[J^2_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho)\,(1+\alpha) + N^2_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho)\,(1-\alpha) + 2\beta J_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho)\, N_{n+\frac{1}{2}}(k\varrho) \right] \varrho \, d\varrho$$

wird durch bekannte Integralformeln gelöst.

Eine genauere Diskussion wird an anderer Stelle erfolgen. Kann man annehmen, daß $C(k\varrho)$ sich im Intervall von r bis R nur sehr wenig ändert, wie es bei den „langen" Eigenwellen der Fall ist, so erhält man als Näherung dieses einfachsten Falles

$$\beta_E \approx \frac{W}{\mu\delta} = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{\omega}{2\mu\varkappa}}, \quad \delta = R - r ,$$

was man auch unmittelbar aus den Gl. (1) und (2) ablesen kann.

Die Formel ähnelt in ihrem Aufbau der Dämpfung eines kreisförmigen Hohlzylinders in seiner Grundschwingung, dessen Kreisradius sehr groß gegen dessen Höhe h ist. Dort ergibt sich

$$\beta = 2 \frac{W}{\mu h} ,$$ [4]

also abgesehen vom Faktor 2 der gleiche Wert, da beim Zylinderhohlraum die obere und untere Grenzfläche zur Dämpfung gleich viel beitragen. Unser Hohlraum ist im Sinne der HFT ein „schlechter", da seine radiale Dimension δ viel zu klein ist im Vergleich zu seiner seitlichen Ausdehnung, um genügend geringe Dämpfungen zu ergeben. Zahlenmäßig ergibt sich mit $\delta = 100$ km und $\varkappa = 1$ S/m, wie es etwa Meerwasser entspricht und für $f \approx 10$ Per/sec, $\beta_E \approx 1/20$ sec^{-1}.

Mit $\varkappa = 10^{-4}$ S/m wird β 100-mal größer, $\beta = 5$ sec^{-1} und die Energie-Dämpfung je Periode wird $e^{-0,5}$.

Das Abklingen der Felstärke ist $e^{-0,25}$ je Periode, also auf $1/\sqrt[4]{e} \sim 0{,}8$.

Durch einen plötzlichen kurzen Stoß werden in unserem Hohlraum alle Eigenfrequenzen angeregt, z. B. durch eine kurzdauernde Blitzentladung. Durch Beobachtung des Abklingens der erregten Schwingungen ließe sich auf diese Weise eine Kenntnis der wirksamen Höhe und des wirksamen Leitwerts der Ionosphäre gewinnen. Derartige Versuche sind zur Zeit am Elektrophysikalischen Institut im Gang.

Bisher ist nur der Verlust in der äußeren Wand des Hohlraumes, der Ionosphäre berücksichtigt, da der Verlust der Erde als sehr klein dieser gegenüber angenommen wurde. Sollte das nicht der Fall sein, so ist es leicht, den totalen Verlust der beiden Wände zu berücksichtigen als

$$V_t = V_R + V_r .$$

[4] Z. B. W. O. Schumann, Elektrische Wellen, S. 170.

Messung der Anlagerungswahrscheinlichkeit von Elektronen an Sauerstoff mittels einer Laufzeitmethode

Von ALFRED DOEHRING *

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung

(Z. Naturforschg. 7a, 253–270 [1952]; eingegangen am 9. Oktober 1951)

Die Entwicklung einer Anordnung zur Untersuchung der Anlagerungswahrscheinlichkeit langsamer Elektronen an Molekeln wird beschrieben. Das Prinzip ist folgendes: In einen Gasraum mit homogenem elektrischen Zugfeld treten langsame Elektronen ein und lagern sich zum Teil an Gasmolekeln an. Die Anlagerungsorte sind statistisch verteilt. Die Laufzeit der Teilchen über eine bestimmte Driftstrecke im Zugfeld hängt vom Anlagerungsort ab. Gemessen wird die Häufigkeitsverteilung der Laufzeiten zwischen zwei zum Zugfeld senkrechten Ebenen. Als Steuerorgane dienen ebene Gitteranordnungen (Tore), die mit Rechteckspannungen moduliert werden. Das Meßergebnis liefert die Anlagerungswahrscheinlichkeit pro cm Driftweg und die Driftgeschwindigkeiten der beteiligten Trägerarten, insbesondere auch bei verwickelteren Vorgängen wie Anlagerung weiterer Molekeln an das primär gebildete Ion. Die Methode ist frei von prinzipiellen Fehlerquellen, die bei den bisher verwendeten Methoden nachzuweisen sind.

Die Methode wurde auf Sauerstoff angewendet. Die gefundenen Werte werden verglichen mit Ergebnissen von Healey und Kirkpatrick sowie von Bradbury. Sie stimmen für Elektronenenergien oberhalb von 2 eV mit den von Healey und Kirkpatrick gefundenen Werten überein, für Energien unterhalb von 1,5 eV mit denen von Bradbury. Bezüglich des Mechanismus des Anlagerungsvorganges wird gefunden, daß in der Regel unmittelbar bei der Anlagerung des Elektrons ein negatives Ion der Beweglichkeit von 2,68 $cm^2 \cdot at/V \cdot sec \pm 5\%$ gebildet wird. Dagegen vermutete Bradbury, daß durch Elektronenstoß zunächst ein Ion der Beweglichkeit von etwa 3,3 gebildet wird, das nach einem auf Normalbedingungen reduzierten mittleren Alter von etwa 10^{-4} sec in ein Ion der Beweglichkeit 2,65 übergeht. Ein solcher Prozeß ist nach den hier mitgeteilten Ergebnissen nicht ausgeschlossen, kann aber nur von untergeordneter Bedeutung sein.

1. Problemstellung

In der folgenden Arbeit soll der Prozeß der Anlagerung freier Elektronen an Molekeln infolge von Elektronenstößen untersucht werden. Die Klärung derartiger Elementarprozesse ist als Hilfsmittel zur Erforschung der Atomhülle wichtig, außerdem notwendig zum Verständnis verwickelterer Vorgänge in Gasentladungen. Der Bereich der kinetischen Elektronenenergie, innerhalb dessen Anlagerung stattfindet, reicht nach vorliegenden Erfahrungen von 0 bis zu einigen 10 eV, d. h. etwa bis zur Ionisationsenergie der Molekel. Für die Messung der Anlagerungswahrscheinlichkeit gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Wege, nämlich die Untersuchung einzelner Stoßprozesse und die Vielfachstoßmethoden.

Bei den Einzelstoß-Versuchen treffen Elektronen von genau definierter, einheitlicher Energie auf die zu untersuchenden Molekeln und lagern sich zum Teil an. Darauf werden Elektronen und neugebildete negative Ionen voneinander getrennt und einzeln gemessen. Der Stoßraum muß frei von elektrischen Feldern sein, damit die kinetische Energie der Elektronen überall den gleichen, bekannten Wert hat. Aus demselben Grunde soll die Gesamtstoßzahl des einzelnen Elektrons während des Meßvorganges so gering sein, daß sich seine kinetische Energie vom Beginn der Messung an bis zur Anlagerung nicht merklich durch Stoßverluste ändert. Die noch zulässige Stoßzahl ist in allen Fällen sehr viel kleiner als die im Durchschnitt zu einer

* Diss. Heidelberg 1951.

Anlagerung führende Stoßzahl. Das bedeutet, daß durch eine große Zahl von Elektronen nur relativ wenige nachweisbare Ionen gebildet werden. An die nachfolgende Trennung von Elektronen und Ionen sind deshalb hohe Anforderungen zu stellen, die bisher noch nicht ganz befriedigend erfüllt wurden. Gemessen wird bei diesen Methoden immer die Anlagerungswahrscheinlichkeit h pro Stoß in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner.

Bei den Vielfachstoßmethoden erleiden die Elektronen während der Beobachtungszeit so viele Stöße, daß die Zahl der insgesamt angelagerten Elektronen größenordnungsmäßig gleich der der freigebliebenen ist. Dabei ist es aber nicht mehr möglich, in einem von elektrischen Feldern freien Stoßraum zu arbeiten, man muß vielmehr die Stoßverluste der Elektronen ausgleichen, indem man sie beschleunigt. Es gibt dann einen stationären Zustand, in dem das Elektron aus dem elektrischen Feld gerade so viel Energie aufnimmt, wie es durch Stöße verliert. Dabei stellt sich eine konstante mittlere „Driftgeschwindigkeit" u_e in Richtung des Feldes ein, die klein ist gegenüber dem Betrage der mittleren Bahngeschwindigkeit $\bar{v}_e$. Die Bahngeschwindigkeit v_e selbst hat dann keinen einheitlichen, bekannten Wert mehr, sondern es stellt sich eine Geschwindigkeitsverteilung ähnlich der Maxwellschen ein. Gemessen wird hier an Stelle der Anlagerungswahrscheinlichkeit h pro Stoß immer die Anlagerungswahrscheinlichkeit α *pro cm Driftweg*. Der Zusammenhang zwischen beiden ist gegeben durch die Gleichung

$$\alpha = \bar{h} Z. \tag{1}$$

Z ist die Stoßzahl der Elektronen pro cm Driftweg, der Mittelungsstrich bezieht sich auf die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen. Durch eine Messung der Größe α ist also die Funktion $h(v_e)$ noch nicht vollständig zu bestimmen. Dies bedeutet aber nur dann einen Nachteil der Vielfachstoßmethode gegenüber der Einzelstoßmethode, wenn es um eine Klärung des Anlagerungsmechanismus selbst geht. Die Vielfachstoßmethode liefert dagegen das Ergebnis gerade in der Form, in der es für die praktische Anwendung bei Gasentladungsvorgängen verlangt wird, wo die Kenntnis der Größe α wichtiger ist, als die von h.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die theoretischen Grundlagen angegeben und die bisher vorliegenden Einzelverfahren kurz gestreift. Darauf wird über die Entwicklung einer neuen Vielfachstoßmethode und deren Anwendung auf Sauerstoff berichtet und die Ergebnisse mit denen der älteren Methoden verglichen.

I. Theoretische Grundlagen

2. Stoßzahl und mittlere Bahngeschwindigkeit der Elektronen

λ_e sei die mittlere freie Weglänge des Elektrons, v_e seine Bahngeschwindigkeit und u_e seine Driftgeschwindigkeit. Dann ist offenbar

$$Z = \frac{1}{u_e} \overline{\left(\frac{v_e}{\lambda_e}\right)}. \tag{2}$$

u_e ist direkt meßbar, ebenso λ_e in Abhängigkeit von v_e durch Wirkungsquerschnittmessungen. Nicht meßbar ist dagegen die Geschwindigkeitsverteilung $w(v_e)\,\mathrm{d}v_e$.

Die weiteren Überlegungen gelten für den Grenzfall ruhender Molekeln und kleiner elektrischer Feldstärke E, genauer, wenn die mittlere Bahngeschwindigkeit der Molekeln klein ist gegenüber der der Elektronen, und wenn der vom Elektron längs der Driftstrecke λ_e aus dem Feld aufgenommene Energiebetrag klein ist gegenüber seiner mittleren Bahnenergie, was hier praktisch immer zutrifft. Dann gilt[1]

$$u_e = \frac{2}{3} \frac{eE}{m} \overline{\left(\frac{\lambda_e^*}{v_e}\right)}. \tag{3}$$

e/m ist die spezifische Elektronenladung, $\lambda_e^* = \frac{\lambda_e}{1-\overline{\cos\vartheta}}$ die sog. „Transportweglänge", ϑ der Streuwinkel. Aus (2) und (3) folgt

$$Z = \frac{2}{3} \overline{\left(\frac{v_e}{\lambda_e}\right)} \overline{\left(\frac{\lambda_e^*}{v_e}\right)} \frac{eE}{m u_e^2} = \frac{2}{3} \zeta \frac{eE}{m u_e^2}$$

$$= 1{,}2 \cdot 10^{15} \zeta \frac{E}{u_e^2}\,[\mathrm{cm}^{-1}], \tag{4}$$

wenn E in V/cm und u_e in cm/sec eingesetzt wird. Die Zahl ζ ist von der Größenordnung 1, wenn die Weglängen und die Geschwindigkeitsverteilung nicht allzu komplizierte Funktionen von v_e sind. Eine genaue Bestimmung von ζ im Einzelfall wurde bisher nicht durchgeführt. In Ermangelung exakter Angaben wird als Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen üblicherweise angesetzt

$$w(v_e)\,\mathrm{d}v_e = \text{const.}\; v_e^2 e^{-(v_e/v_0)^4}\,\mathrm{d}v_e, \tag{5}$$

wo v_0 eine charakteristische mittlere Geschwindig-

[1] R. H. Healey u. J. W. Reed, The Behavior of Slow Electrons in Gases, Sydney 1941, S. 63.

keit ist. Die Funktion (5) wurde von verschiedenen Autoren[2] für den Fall rein elastischer Stoßverluste, konstanter freier Weglänge und isotropen Stoßmechanismus abgeleitet. Unter diesen Voraussetzungen wird $\zeta \approx 1{,}2$, und also aus (1) und (4)

$$\alpha \approx 1{,}4 \cdot 10^{15} \frac{E}{u_e^2} \bar{h}\,[\mathrm{cm}^{-1}]\,. \qquad (6)$$

In praktischen Fällen kann jedoch ζ auf Grund komplizierterer Verteilungsfunktionen sehr viel stärker von 1 abweichen, so daß der Zahlenfaktor in (6) nur einen ungefähren Anhalt gibt. Mit Hilfe von (6) kann die Anlagerungswahrscheinlichkeit h pro Stoß angenähert aus den Meßergebnissen der Vielfachstoßmethoden entnommen werden, wenn noch die Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e gemessen wird, was meistens mit der gleichen Apparatur durchgeführt werden kann.

Der Mittelwert der Elektronen-Bahngeschwindigkeit v_e, auf den sich ein gemessener Wert der Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro cm Driftweg bezieht, ergibt sich angenähert aus Gl. (3), wenn man dort den Mittelwert $\overline{(\lambda_e^*/v_e)}$ durch die Mittelwerte der Einzelgrößen ersetzt und eine Anisotropie des Stoßmechanismus unberücksichtigt läßt:

$$\bar{v}_e \approx \frac{2}{3\,u_e} \frac{e\,E}{m} \bar{\lambda}_e\,. \qquad (7)$$

Die mittlere freie Elektronenweglänge $\bar{\lambda}_e$ muß anderen Quellen entnommen werden.

3. Ähnlichkeitsgesetz

Eine direkte Umrechnung von Meßergebnissen auf andere äußere Bedingungen ermöglicht der folgende einfach einzusehende Satz: Ist der Gasdruck so niedrig, daß Stoßprozesse, an denen mehr als 2 Teilchen beteiligt sind, praktisch keine Rolle spielen, so hängt die Geschwindigkeitsverteilung nur ab vom Wert des Quotienten aus Feldstärke E und dem auf 20 °C reduzierten Druck p_0, der die Gasdichte mißt. Bei Änderung von p_0 unter Festhalten von E/p_0 bleiben daher die Geschwindigkeitswerte u_e und v_e unverändert, wogegen Stoßzahl Z und Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro cm Driftweg sich proportional zu p_0 ändern.

4. Diffusion

Der gerichteten Driftbewegung im elektrischen Feld ist grundsätzlich bei allen Teilchenarten eine ungerichtete Diffusionsbewegung überlagert. Für das Verhältnis beider ist der Quotient aus Diffusionskonstante D und Driftgeschwindigkeit u maßgebend. Dieser ist von der Dimension einer Strecke. Das geometrische Mittel aus der Strecke $2\,D/u$ und der nach der Laufzeit t zurückgelegten mittleren Driftstrecke $u\,t$ gibt die Schwankung $\sqrt{2\,D\,t}$ um den mittleren Aufenthaltsort. Die Diffusionskonstante D ist bei kleinen Teilchendichten proportional der mittleren Bahngeschwindigkeit v und der mittleren freien Weglänge λ. Verwendet man für die Driftgeschwindigkeit u allgemein die Gl. (3) unter Weglassung der auf Elektronen bezogenen Indizes, so ergibt sich

$$\frac{D}{u} = \zeta' \frac{m\,\overline{v^2}}{2\,e\,E}\,, \qquad (8)$$

wobei ζ' wieder eine Zahl ≈ 1 ist, die vom Stoßmechanismus und der Geschwindigkeitsverteilung abhängt. Für alle Fälle von Ionen im Eigengas (Index i) muß ζ' denselben Wert haben, weil überall derselbe Stoßmechanismus und bis zu sehr hohen Feldstärken Maxwell-Verteilung vorliegt. Messungen von Townsend und Mitarbeitern[3] an einigen Beispielen lieferten innerhalb von ± 2%

$$\frac{D_i}{u_i} = \frac{k\,T}{e\,E} \qquad (9)$$

unabhängig von Feldstärke und Druck. Bei $E = 1$ V/cm und $T = 300$ °K bedeutet das eine Strecke von $3 \cdot 10^{-2}$ cm, d. h. bei Driftstrecken von einigen cm spielt die Diffusion bei Ionen nur eine untergeordnete Rolle. Für Elektronen ist die Zahl ζ' nicht allgemein anzugeben, der Diffusionseinfluß daher nur abzuschätzen. Bei $E = 1$ V/cm und $p_0 = 1$ Torr ist bei Sauerstoff die Elektronenenergie etwa 0,5 eV (s. Diskussion), d. h. die Länge D_e/u_e bekommt dann einen Wert von etwa 0,6 cm.

5. Einlaufstrecke

Als Einlaufstrecke wird diejenige Driftstrecke bezeichnet, die eine Schar von Elektronen vom Ruhezustand aus durchlaufen muß, um praktisch die den äußeren Bedingungen entsprechende Gleichgewichts-Geschwindigkeitsverteilung anzunehmen. Die Elemente zu ihrer Berechnung befinden sich in einer Arbeit von Hertz[4]. Die Auswertung liefert das plausible, vom freien Fall im

[2] Z. B. P. M. Morse, W. P. Allis u. E. S. Lamar, Physic. Rev. **48**, 412 [1935].

[3] J. S. Townsend, Electricity in Gases, Oxford 1915.

[4] G. Hertz, Verh. dtsch. physik. Ges. **19**, 268 [1917].

reibenden Medium her bekannte Ergebnis, daß die Einlaufstrecke von der Größenordnung der Strecke ist, die das Teilchen im Vakuum durchlaufen müßte, damit der aus dem elektrischen Feld aufgenommene Energiebetrag gleich der mittleren Energie der Gleichgewichtsverteilung ist. Dies gilt nur, wenn die mittlere freie Weglänge klein gegenüber dieser Einlaufstrecke ist, was aber in den hier interessierenden Fällen immer zutrifft. Bei Sauerstoff entspricht einer mittleren Elektronenenergie von 1 eV ein E/p_0-Wert von etwa 2 V/cm · Torr (s. Diskussion), d. h. bei 1 Torr ist die Einlaufstrecke etwa 0,5 cm.

II. Überblick über die bisher vorliegenden experimentellen Methoden

6. Einzelstoßmethoden

Derartige Verfahren wurden u. a. von Mohler[5], Lozier[6], Hey und Leipunski[7] sowie Goldstein[8] entwickelt. Die Trennung von Elektronen und Ionen erfolgt bei den ersten drei genannten Verfahren durch Magnetfelder, beim vierten durch die vermehrten Stoßverluste der Ionen nach der Anlagerung. Bei keinem dieser Verfahren ist die Trennung ganz befriedigend erreicht. Die Ergebnisse sind mit denen der Vielfachstoßmethoden so schwer vergleichbar, daß auf eine nähere Diskussion verzichtet wird.

7. Die Diffusionsmethode von Bailey und McGee[9]

Bei dieser Vielfachstoßmethode wird zur Trennung von Elektronen und Ionen deren verschieden starke seitliche Ausbreitung längs einer gegebenen Driftstrecke durch Diffusion benutzt. Von einer Punktquelle aus laufen Elektronen in einem homogenen elektrischen Zugfeld durch drei hintereinander angeordnete Schlitzblenden auf einen Auffänger und bilden längs ihres Weges Ionen. Gemessen werden die von den letzten beiden Blenden durchgelassenen Stromanteile für zwei verschiedene Werte des Gasdruckes bei festgehaltenem Wert des Quotienten E/p_0. Hieraus kann die Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro cm Driftweg berechnet werden. Die Hauptschwierigkeit der Methode liegt darin, daß sich beträchtliche Fehler ergeben, wenn die der Rechnung zugrunde gelegte Blendengeometrie nicht sehr genau eingehalten wird.

Um mit der gleichen Apparatur die Elektronen-Driftgeschwindigkeit zu messen, wird die Versuchsröhre in ein Magnetfeld gebracht. Der Auffänger ist unterteilt, so daß die Ströme auf die einzelnen Teilplatten einzeln gemessen werden können. Die räumliche Verteilung des Diffusionsstromes, der von der vor dem Auffänger liegenden Schlitzblende ausgeht, kann so in Abhängigkeit von Richtung und Stärke der angewandten Felder untersucht werden. Aus dem Ergebnis kann die Elektronen-Driftgeschwindigkeit berechnet werden unter der Annahme einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung, in diesem Falle der Gl. (5), und geschwindigkeitsunabhängiger freier Weglänge. Da diese Voraussetzungen i. allg. nicht erfüllt sind, sind erhebliche Fehler zu erwarten. Der Vergleich der Ergebnisse mit denen der direkteren Methoden im Laufe der Diskussion wird das bestätigen.

8. Die direkte Methode von Bradbury[10]

Die Elektronen laufen hier wiederum von einer Photokathode aus durch ein homogenes Zugfeld zum Auffänger. In zwei zur Driftrichtung senkrechten Ebenen befindet sich je ein ebenes Gitter aus Paralleldrähten. Zwischen benachbarten Drähten liegt eine Wechselspannung, durch welche die Elektronen aus dem Driftstrom heraus an die Gitterdrähte gezogen werden, während die trägen Ionen unbeeinflußt bleiben und ungehindert passieren. Jedes dieser von Loeb[11] erstmals angegebenen „Elektronenfilter" ist aus dem Driftweg ausschwenkbar. Bei der Messung befindet sich jeweils nur eines der beiden Filter im Driftweg. Durch Messung des Auffängerstromes bei anliegender und bei abgeschalteter Wechselspannung wird das Verhältnis aus Elektronen und Ionen im Driftstrom in der betreffenden Ebene bestimmt. Der Vergleich der Ergebnisse in beiden Ebenen liefert

[5] F. L. Mohler, Physic. Rev. **26**, 614 [1925].
[6] W. W. Lozier, Physic. Rev. **46**, 268 [1934] und frühere.
[7] W. Hey u. A. Leipunski, Z. Physik **66**, 669 [1930].
[8] La. Goldstein, Ann. Physique **9**, 723 [1938].
[9] V. A. Bailey u. J. D. McGee, Philos. Mag. J. Sci. **6**, 1073 [1928].
[10] N. E. Bradbury, Physic. Rev. **44**, 883 [1933].
[11] A. M. Cravath, Physic. Rev. **33**, 605 [1929] erste Anwendung des Loeb-Filters.

direkt die Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro cm Driftweg.

Es ist für die Messung unerheblich, wenn die Elektronenfilter nicht alle Elektronen abfangen, wenn nur die Durchlässigkeit für beide Filter gleich ist. Bradbury geht aber nicht auf den Fehler ein, der auftritt, wenn die an die Filter gelegte Wechselspannung auch den Ionenstrom beeinflußt, so daß ein zusätzlicher Elektronenanteil in der betreffenden Ebene vorgetäuscht wird. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Anlagerungswahrscheinlichkeit dadurch immer zu klein erscheint. Bei hohem Gasdruck kann dieser Fehler sehr hohe Werte annehmen. Bei den Bradburyschen Versuchen wurde eine vollständige Durchlässigkeit der Filter für Ionen offenbar nicht erreicht, denn die veröffentlichten Werte für die Ströme durch die Filter zeigen noch eine Abhängigkeit von Amplitude und Frequenz der Wechselspannung.

Die Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e wird nach der neueren Methode von Bradbury[12] bestimmt, indem beide Filter eingeschwenkt und mit demselben Generator moduliert werden. Die Frequenz ist dabei niedriger als vorher, so daß der Teil der Elektronen, der ein Filter im Zeitpunkt des Nulldurchganges der Wechselspannung erreicht, hindurchlaufen kann. Bei stetigem Verändern der Frequenz oder der Zugfeldstärke findet man Einstellungen, bei denen ein Elektron an beiden Filtern diese Phasenlage vorfindet und damit zum Auffänger gelangt. Man beobachtet also über dem immer vorhandenen Ionenuntergrund scharfe Spitzen des Auffängerstromes, die von diesen Elektronen herrühren. Aus dem Ergebnis wird die Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e auf dem üblichen Wege gewonnen.

III. Prinzip der neuen Methode

9. Elektrodenanordnung

Abb. 1 zeigt die Elektrodenanordnung für das neue Verfahren. Im Driftweg der Teilchen von der Kathode K zum Auffänger A befinden sich zwei Paare von je zwei Gittern G 1/G 1′ und G 2/G 2′, die parallel zueinander in geringem gegenseitigen Abstand angeordnet sind. Jedes Gitter liegt an einer besonderen Spannungszuführung. Zwischen den Elektroden K und G 1′, G 1 und G 2, G 2′ und A liegt ein konstantes, homogenes Zugfeld. An den Zwischenstrecken von G 1′ bis G 1 und von G 2 bis G 2′ liegt im Ruhezustand ein entgegengesetzt gerichtetes Sperrfeld. Die Gitter G 1′ und G 2′ bekommen kurze rechteckige Spannungsimpulse, die den Durchgang durch die „Tore" kurzzeitig freigeben. Zur Messung gelangen nur solche Teilchen, deren Laufzeit für den Abstand der Tore gerade gleich der Zeitdifferenz zwischen den Öffnungsimpulsen von Eingangs- und Ausgangstor ist. Diese Laufzeit setzt sich zusammen aus den Zeiten, die das Elektron in freiem Zustande und als negatives Ion lebt, so daß man bei bekannten Driftgeschwindigkeiten auf die Driftwege in den verschiedenen Zuständen schließen kann. Die Verteilung der durch das Eingangstor in den Laufraum eingelassenen Elektronen über die möglichen Laufzeitwerte wird gemessen und daraus die Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro cm Driftweg berechnet, wie in den beiden folgenden Abschnitten näher ausgeführt wird*.

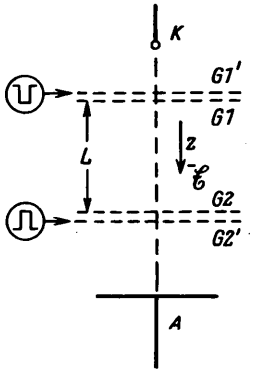


Abb. 1. Prinzipieller Aufbau der Entladungsröhre.

10. Der Fall einfacher Anlagerung

Zur Beschreibung des Prinzips werde zunächst die Dauer der Öffnungsimpulse als vernachlässigbar kurz gegenüber den Laufzeiten der zu messen-

[12] R. A. Nielsen u. N. E. Bradbury, Physic. Rev. **51**, 69 [1937].

* Eine ähnliche, aber einfachere Anordnung mit Sinusspannungen an Stelle der Rechteckimpulse wurde von Tyndall, Powell u. a.[13] benutzt, um lediglich Ionenbeweglichkeiten zu messen.

[13] A. M. Tyndall u. C. F. Powell, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **129**, 167 [1930] und spätere, zusammenfassend bei A. M. Tyndall, The Mobility of Positive Ions in Gases, Cambridge 1938.

den Teilchen angenommen, außerdem bleibe der Einfluß der Diffusion der Teilchen in Driftrichtung zunächst unberücksichtigt, so daß die Laufzeit eines Teilchens lediglich durch den Umwandlungsort bestimmt ist. Zum Zeitpunk $t = 0$ möge eine Schar von n Elektronen in den Laufraum eintreten. Von diesen erreicht die Zahl $n e^{-\lambda z}$ noch die Parallelebene im Abstand z vom Eingangstor als freie Elektronen, d. h. nach der Laufzeit z/u_e. In einer dünnen Schicht der Stärke dz bei z werden durch diese $n e^{-\lambda z} \alpha\, dz$ neue Ionen gebildet, die von hier ab gerechnet in der Zeit $(L - z)/u_i$ das Ausgangstor erreichen. L ist die Laufraumlänge zwischen den beiden Toren, u_i die Ionen-Driftgeschwindigkeit. Die Gesamtlaufzeit ist also

$$t = \frac{z}{u_e} + \frac{L-z}{u_i} \approx \frac{L-z}{u_i}; \quad 0 \leqq t \leqq L/u_i. \tag{10}$$

Dabei ist die Näherung sicher ausreichend, denn die Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e ist etwa um den Faktor 10^3 größer als die Ionen-Driftgeschwindigkeit u_i. Das Zeitintervall, innerhalb dessen die längs dz gebildeten Ionen das Ausgangstor erreichen, ist nach (10)

$$|dt| = \frac{dz}{u_i}, \tag{11},$$

so daß also

$$\nu(t)\, dt = n \alpha u_i e^{-\alpha (L - u_i t)}\, dt = \text{const.} \cdot e^{\alpha u_i t}\, dt \tag{12}$$

gleich der Zahl der Ionen ist, die im Zeitintervall dt zur Zeit t am Ausgangstor eintreffen. Verändert man die Zeitdifferenz zwischen Eingangs- und Ausgangsimpuls unter Konstanthaltung der Impulsdauer dt, so bekommt man zwischen dem Ionenstrom I_i zum Auffänger und der Zeitdifferenz t den Zusammenhang

$$I_i = \begin{cases} \text{const.} \cdot e^{\lambda u_i t} & \text{für } 0 < t < L/u_i \\ 0 & \text{für } t < 0 \text{ und } t > L/u_i. \end{cases} \tag{13}$$

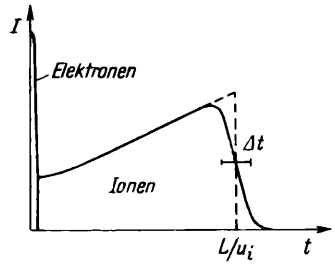


Abb. 2. Theoretische Abhängigkeit des Auffängerstromes I von der Laufzeit t bei einfacher Anlagerung. - - - ohne Berücksichtigung der Diffusion. — mit Berücksichtigung der Diffusion.

Die Messung des Auffängerstromes in Abhängigkeit von der eingestellten Laufzeit ergibt daher etwa die in Abb. 2 gestrichelt dargestellte Kurve. Bei der Laufzeit freier Elektronen, praktisch bei $t = 0$, setzt die Kurve mit einer scharfen Zacke ein, in welcher die nicht angelagerten Elektronen zusammengefaßt sind. Alle später eintreffenden Träger sind negative Ionen. Aus der Kurve sind einmal die beiden Driftgeschwindigkeiten u_e und u_i zu entnehmen, wobei allerdings wegen der unterschiedlichen Größenordnung u_e mit einer höheren Auflösung gemessen werden muß, weiter wird der Anlagerungskoeffizient α gewonnen als

$$\alpha = \frac{1}{u_i} \frac{\Delta \ln I_i}{\Delta t}. \tag{14}$$

Ein Vorzug gegenüber der Bradburyschen Methode liegt darin, daß das Ergebnis aus der Messung reiner Ionenströme folgt, d. h. daß die Trennung von Elektronen und Ionen wirklich vollständig ist.

11. Fälle mehrfacher Anlagerung

Mit der Untersuchung einfacher Anlagerungsprozesse sind aber im Gegensatz zu den älteren Methoden die Möglichkeiten des neuen Verfahrens noch nicht erschöpft, es werden vielmehr auch verwickeltere Prozesse wie Anlagerung weiterer Molekeln an das primär gebildete Ion unter Bildung sog. „cluster" der direkten Messung zugänglich gemacht. Dies zeigt folgende Überlegung:

Es bestehe eine Wahrscheinlichkeit $\alpha_1 dz_1$ dafür, daß sich das Elektron mit der Driftgeschwindigkeit u_e längs dz_1 bei z_1 in ein Ion X mit der Driftgeschwindigkeit u_1 umwandelt, ferner eine Wahrscheinlichkeit $\alpha_2 dz_2$ dafür, daß sich das Ion X längs dz_2 bei z_2 in ein Ion Y der Driftgeschwindigkeit u_2 umwandelt. Ein direkter Übergang des Elektrons in das Ion Y soll nicht stattfinden. Die Zahl der längs dz_1 bei z_1 gebildeten Ionen X, die sich längs dz_2 bei z_2 in Ionen Y umwandeln, ist dann

$$\nu_{1,2}(z_1, z_2)\, dz_1\, dz_2 = n \alpha_1 \lambda_2 e^{-(\lambda_1 - \lambda_2) z_1 - \lambda_2 z_2} dz_1\, dz_2. \tag{15}$$

Die Laufzeit dieser Teilchen für die Gesamtstrecke L ist unter Vernachlässigung der Elektronenlaufzeit

$$t(z_1, z_2) = \frac{L}{u_2} - \frac{z_1}{u_1} - z_2 \frac{u_1 - u_2}{u_1 u_2}. \tag{16}$$

Die Zahl der insgesamt im Zeitintervall von t bis $t + \mathrm{d}t$ bei L ankommenden Ionen Y erhält man, indem man mit Hilfe der Gl. (16) in (15) eine der beiden Variablen z_1 oder z_2 durch t ersetzt und über die andere integriert. Die Integrationsgrenzen ergeben sich aus den Forderungen, daß z_1 und z_2 im Intervall von 0 bis L liegen, und daß immer $z_2 > z_1$ ist. Die Ergebnisse lauten:

Fall a) $u_1 > u_2$

$$\nu_{1,2}(t)\,\mathrm{d}t = c\,\mathrm{d}t \begin{cases} (e^{\alpha_1(u_2 t - L)} - e^{(\alpha_1-\alpha_2)u_1 t - \alpha_1 L}) & \text{für } 0 < t < \dfrac{L}{u_1} \\ (e^{\alpha_1(u_2 t - L)} - e^{\frac{\alpha_2 u_1}{u_1-u_2}(u_2 t - L)}) & \text{für } \dfrac{L}{u_1} < t < \dfrac{L}{u_2} \end{cases}$$

Fall b) $u_1 < u_2$ (17)

$$\nu_{1,2}(t)\,\mathrm{d}t = c\,\mathrm{d}t \begin{cases} (e^{\alpha_1(u_2 t - L)} - e^{(\alpha_1-\alpha_2)u_1 t - \alpha_1 L}) & \text{für } 0 < t < \dfrac{L}{u_2} \\ (e^{\frac{\alpha_2 u_1}{u_2-u_1}(L-u_2 t)} - e^{(\alpha_1-\alpha_2)u_1 t - \alpha_1 L} & \text{für } \dfrac{L}{u_2} < t < \dfrac{L}{u_1} \end{cases}$$

$$\text{mit } c = \frac{n\,\alpha_1\,\alpha_2\,u_1\,u_2}{\alpha_2 u_1 - \alpha_1(u_1 - u_2)}.$$

Bei den Extremwerten der Gesamtlaufzeit treten hier keine Unstetigkeiten der Funktion $\nu_{1,2}(t)$ selbst auf, sondern nur noch bei deren 1. Ableitung. Dafür kommt eine weitere Unstetigkeit der 1. Ableitung an einer mittleren Stelle $t = L/u_1$ bzw. $t = L/u_2$ dazu.

Zu den durch die Funktion $\nu_{1,2}(t)$ dargestellten Teilchen, die im Laufraum die beiden möglichen Umwandlungen wirklich durchgemacht haben, kommt noch ein Anteil freier Elektronen, die wieder als Zacke bei $t \approx 0$ erscheinen, und ein Anteil von Teilchen, die nur die Umwandlung vom Elektron zum Ion X durchmachen und in dieser Form das Ausgangstor erreichen. Die Zahl der Elektronen, die sich bei z längs $\mathrm{d}z$ in Ionen X umwandeln und ohne weitere Umwandlung das Laufraumende erreichen, ist $n\,\alpha_1\,\mathrm{d}z\;e^{-(\alpha_1-\alpha_2)z - \alpha_2 L}$. Für die zugehörige Laufzeit gilt wieder $t = (L-z)/u_1$. Die Zahl der Ionen X, die im Zeitintervall t bis $t + \mathrm{d}t$ das Ausgangstor erreichen, ist daher

$$\nu_1(t)\,\mathrm{d}t = \begin{cases} n\,\alpha_1\,u_1\,\mathrm{d}t \cdot e^{(\alpha_1-\alpha_2)u_1 t - \alpha_1 L} \text{ für } 0 < t < \dfrac{L}{u_1} \\ 0 \qquad\qquad \text{für } t < 0 \text{ und } t > \dfrac{L}{u_1}. \end{cases} \tag{18}$$

Diese Funktion ist vom gleichen Typ wie die von Gl. (12), und geht für $\alpha_2 \to 0$ in diese über. Durch Summation von (17) und (18) erhält man die gesamte zwischen t und $t + \mathrm{d}t$ auf das Ausgangstor treffende Teilchenzahl. Abb. 3 zeigt je ein Beispiel für Fall a und Fall b.

Die Funktion, die den Gesamtstrom auf das Ausgangstor in Abhängigkeit von der Laufzeit darstellt, hat also bei zwei möglichen Umwandlungen eine Unstetigkeit im Integral, nämlich die Elektronenzacke bei $t \approx 0$, eine in der Funktion selbst bei $t = L/u_1$, und eine in der 1. Ableitung bei $t = L/u_2$. Bei Weiterverfolgung des Schemas liefert

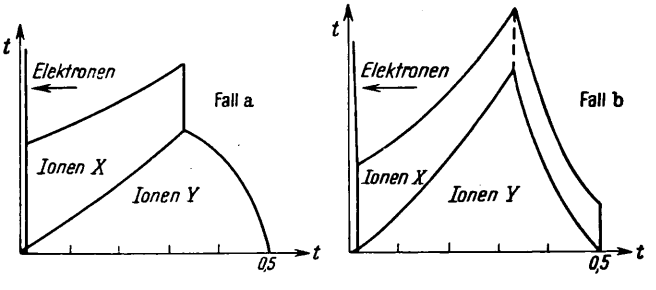


Abb. 3. Theoretische Abhängigkeit des Auffängerstromes I von der Laufzeit t bei zweifacher Anlagerung ohne Berücksichtigung der Diffusion. Konstanten in willkürlichen Einheiten: $L = 1$; $\alpha_1 = 1$; $\alpha_2 = 1{,}5$; Fall a: $u_1 = 3$; $u_2 = 2$. Fall b: $u_1 = 2$; $u_2 = 3$.

jede neu hinzukommende mögliche Umwandlung eine weitere Sprungstelle, die sich gegenüber der vorhergehenden auf eine jeweils um 1 höhere Ableitung bezieht, d. h. bei drei möglichen Umwandlungen kommt eine Unstetigkeit in der 2. Ableitung dazu. Aus der Stromkurve sind die Driftgeschwindigkeiten der verschiedenen Teilchenarten direkt abzulesen. Eine Exponentialanalyse liefert die einzelnen Umwandlungskoeffizienten $\alpha_1 \ldots\ldots$ Das Verfahren wird ersichtlich sehr bald unsicher mit wachsender Anzahl der möglichen Umwandlungen.

12. Einfluß der Längsdiffusion

Es ist noch zu untersuchen, wie die in den vorigen Abschnitten behandelten Idealkurven abzuwandeln sind, wenn man berücksichtigt, daß die Laufzeiten infolge von Längsdiffusion schwanken. Die Betrachtung werde nur für den Fall einfacher Anlagerung durchgeführt. Die Laufzeit freier Elektronen wird wieder vernachlässigt. Ionen, die im diffusionsfreien Fall genau zum Zeitpunkt $\bar{t}$ die Ebene $z = L$ passieren würden, haben dann zur Zeit t in Wirklichkeit etwa die Ortsverteilung

$$w_t(z)\,dz = \frac{dz}{\sqrt{4\pi D_i t}} \cdot e^{-\frac{(z-L+u_i\bar{t}-u_i t)^2}{4 D_i t}}. \qquad (19)$$

Ihre zeitliche Verteilung beim Durchlaufen der Ebene $z = L$ ist daher praktisch

$$w_L(t)\,dt = -\frac{\partial}{\partial t}\left(\int_{-\infty}^{L} w_t(z)\,dz\right)dt$$

$$= \frac{u_i(\bar{t}+t)}{2t\sqrt{4\pi D_i t}}\, e^{-\frac{u_i^2(\bar{t}-t)^2}{4 D_i t}}\, dt. \qquad (20)$$

Durch Faltung dieser Funktion mit der Idealfunktion (13), in der noch t durch $\bar{t}$ zu ersetzen ist, erhält man als Auffängerstrom

$$I_i = \text{const.} \cdot e^{\alpha u_i\left(1+\frac{\alpha D_i}{u_i}\right)t} \cdot \left[\sqrt{\frac{D_i}{4\pi u_i^2 t}}\left\{e^{-A^2} - e^{-B^2}\right\} + \frac{1}{2}\left(1+\frac{\alpha D_i}{u_i}\right)\left\{\Phi(A)+\Phi(B)\right\}\right]$$

mit $A = \sqrt{\frac{u_i^2 t}{4 D_i}}\left(1+\frac{2\alpha D_i}{u_i}\right)$; $B = \frac{L}{\sqrt{4 D_i t}} - A$, (21)

wobei Φ das Fehlerintegral bedeutet. Im ersten Exponentialfaktor steht ein gegenüber (13) scheinbar vergrößerter Anlagerungskoeffizient

$$\alpha' = \alpha\left(1+\frac{\alpha D_i}{u_i}\right) = \alpha\left(1+\frac{\alpha kT}{eE}\right) \qquad (22)$$

nach Gl. (9). Das dimensionslose Korrekturglied $\frac{\alpha kT}{eE} \approx \frac{\alpha' kT}{eE}$ lag bei allen Messungen unter 10%. Es ist der Quotient aus der Strecke $\frac{kT}{eE}$, die ein Elektron im Felde durchläuft, um den thermischen Energiebetrag kT aufzunehmen, und der mittleren zur Anlagerung notwendigen Driftstrecke $1/\alpha$. Es ist nach Ziff. 3 nur abhängig vom Quotienten E/p_0, nicht von den Einzelgrößen. Der Ausdruck in der eckigen Klammer von (21) bedeutet, daß aus den Unstetigkeiten der Idealkurve (13) weichere Übergänge werden. Die Breite der Verschmierung Δt ist gegeben durch die Schwankung der in (21) auftretenden Fehlerfunktionen, d. h. durch $A^2 = 1/2$. Sie ist sehr klein in der Nähe von $t = 0$ und interessiert daher an dieser Stelle nicht. Am anderen Ende der Kurve bei $t = L/u_i$ wird nach (9)

$$\frac{\Delta t}{t} \approx \sqrt{\frac{2 D_i}{u_i^2 t}} = \sqrt{\frac{2kT}{eEL}}. \qquad (23)$$

Die Stromkurve bekommt daher infolge von Längsdiffusion den in Abb. 2 ausgezogenen Verlauf. Die Größe (23) kann klein gemacht werden durch Wahl einer großen Laufraumlänge L und einer hohen Feldstärke E, d. h. bei gegebenem Wert von E/p_0 durch Wahl einer hohen Gasdichte. Hierin darf man jedoch nicht zu weit gehen, weil gleichzeitig die Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro cm Driftweg größer und damit die Laufzeit-Strom-Kurve steiler wird. Andere, weniger grundsätzliche Einflüsse, die die Kurve verschmieren, werden u. a. in der Diskussion behandelt.

IV. Beschreibung der Apparatur

13. Gesamtanordnung und Wirkungsweise

Das beschriebene Meßprinzip wurde zunächst mit einer vorläufigen Apparatur ausprobiert*. Dabei war

* A. Doehring, Diplomarbeit Heidelberg 1948.

die Entladungsröhre zusammengekittet und die Elektrodenanordnung auswechselbar. Als Füllgas diente ungereinigter Sauerstoff. Nach Ausprobieren der günstigsten Elektrodenanordnung wurde dann eine endgültige Apparatur gebaut, die eine ausheizbare Versuchsröhre, eine leistungsfähige Gasreinigungsanlage und eine verbesserte elektrische Anordnung hatte. Abb. 4 zeigt das Blockschema der endgültigen Apparatur. Unten ist die Versuchsröhre dargestellt, darüber das Steuergerät. Neben dem Steuergerät sind die an den Ausgängen der einzelnen Stufen auftretenden Spannungsverläufe dargestellt.

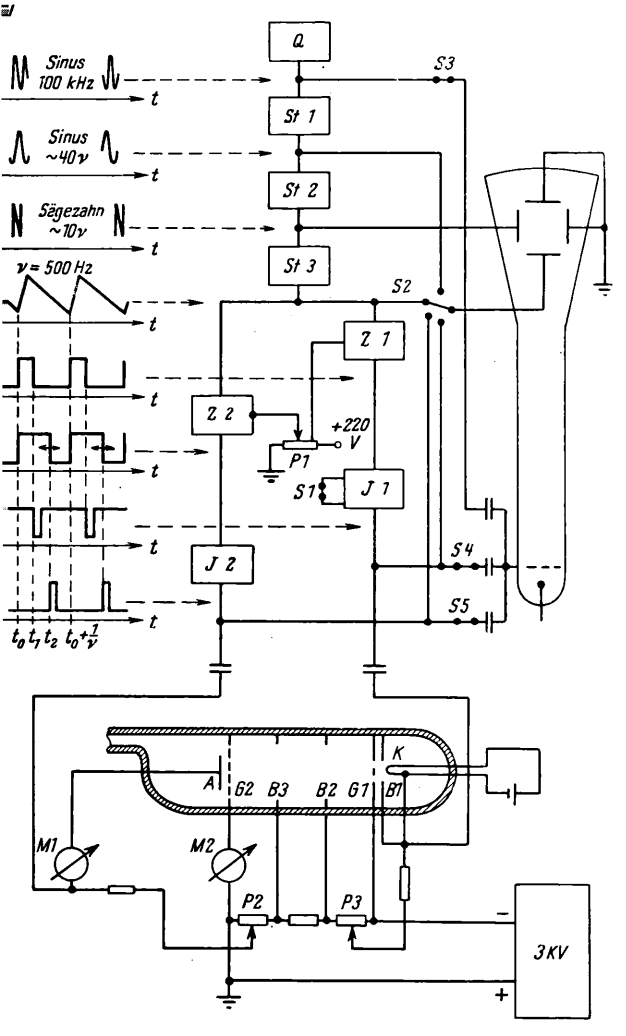


Abb. 4. Blockschema der Gesamtapparatur.

Ein Hochspannungsgerät erzeugte die Zugspannung im Laufraum zwischen den Gittern G 1 und G 2. Diese Gitter hatten feste Potentiale. Auf die Gitter G 1′ und G 2′ des ursprünglichen Schemas von Abb. 1 wurde verzichtet. An ihre Stelle traten Elektronenquelle und Auffänger, die direkt durch die Steuerimpulse moduliert wurden. Diese Anordnung wurde gewählt, um möglichst den gesamten zur Verfügung stehenden Kathodenstrom für die Messung auszunutzen.

Als Elektronenquelle wurde eine Glühkathode gewählt. Die Heizakkumulatoren waren isoliert aufgestellt und wurden ebenfalls durch die Steuerimpulse des Eingangstores mitmoduliert. Ebenso wurde gemeinsam mit dem Auffänger die gesamte Meßvorrichtung M 1 für den Auffängerstrom durch die Steuerimpulse des Ausgangstores moduliert. Die mittleren Spannungen der modulierten Elektroden wurden mittels der Potentiometer P 2 und P 3 so eingeregelt, daß ohne Modulation beide Tore gesperrt waren.

Der Strom auf das Gitter G 2 wurde durch eine weitere Vorrichtung M 2 gemessen. Die Summe der mittels M 1 und M 2 gemessenen Ströme war dann gleich dem Gesamtstrom durch den Laufraum. Durch das Eingangstor traten die Elektronen in Form kurzer Ladungsstöße mit der Frequenz ν in den Laufraum ein. Der Stromverlauf in der Nähe des Eingangstores hatte etwa die Form des für den Ausgang der Steuerstufe J 1 eingezeichneten Spannungsverlaufes. Der Teilchenstrom, der auf das Ausgangstor traf, hatte also infolge der im Laufraum stattfindenden Anlagerung etwa einen zeitlichen Verlauf, der in einer Periode der in Abb. 2 dargestellten Kurve entsprach und sich mit der Frequenz ν wiederholte. Die den Auffänger steuernden kurzen, rechteckigen Spannungsimpulse am Ausgang der Stufe J 2 wählten ein kurzes Zeitintervall aus, innerhalb dessen der Strom anstatt auf das Gitter G 2 auf den Auffänger und durch die Meßanordnung M 1 floß. Dabei war die Impulsdauer konstant bei Veränderung des Anfangszeitpunktes t_2 dieses Impulses. Gemessen wurden die Ladungen, die während der gleichen Zeit von einigen Minuten durch die beiden Anordnungen M 1 und M 2 flossen. Die Ergebnisse wurden ausgewertet, indem der Quotient des mittleren Stromes durch M 1 und des mittleren Gesamtstromes durch M 1 und M 2 als Funktion der Verzögerung $t_2 - t_1$ von Eingangs- und Ausgangsimpuls aufgetragen wurde. Damit wurde die Messung unabhängig von Schwankungen der Kathodenemission.

Das Steuergerät bestand aus einem Quarzgenerator Q der Frequenz 100 kHz, der drei in Serie geschaltete Frequenzteilerstufen St 1 bis St 3 synchronisierte. St 1 war ein Sinusspannungs-Generator (Messender), St 2 und St 3 waren Sägezahnspannungs-Generatoren. St 3 lief mit der Frequenz ν, die bei der Messung in der Größenordnung von 0,1 bis 1 kHz lag. Das Frequenzteilerverhältnis von je zwei Stufen war nach Wahl einstellbar. Die Gleichlaufkontrolle erfolgte mit Hilfe einer Braunschen Röhre, an deren Zeitplatten der Ausgang von St 2 lag, während die Meßplatten über den Schalter S 2 auf die Ausgänge von St 1 und St 3 geschaltet werden konnten. Außerdem konnte die Helligkeitssteuerung über den Schalter S 3 auf den Ausgang von Q geschaltet werden.

An die Stufe St 3 waren die Kanäle für die Steuerung der beiden Tore angeschlossen. Die beiden Impulskanäle bestanden aus je einer Multivibratorstufe Z 1 bzw. Z 2 zur Bestimmung der Impulszeitpunkte,

und aus je einer weiteren J 1 bzw. J 2 zur Erzeugung der Steuerimpulse selbst. Der Impulszeitpunkt konnte bei Z 2 mit Hilfe des Potentiometers P 1 verschoben werden, während er bei Z 1 festlag. Mit Hilfe des Schalters S 1 konnte die Stufe J 1 unter Vermeidung von Schaltstößen am Ausgang abgeschaltet werden.

Die im Blockschema eingezeichnete Stellung der Schalter entspricht dem normalen Betrieb. Dann lagen an den Plattenpaaren der Braunschen Röhre die Ausgänge der letzten beiden Frequenzteilerstufen St 2 und St 3. Der Elektronenstrahl tastete so in einer Periode $1/\nu$ ein rechteckiges Feld auf dem Leuchtschirm zeilenweise ab. Die Helligkeitssteuerung wurde gleichzeitig durch drei Vorgänge beeinflußt, nämlich durch die Ausgangsspannungen des

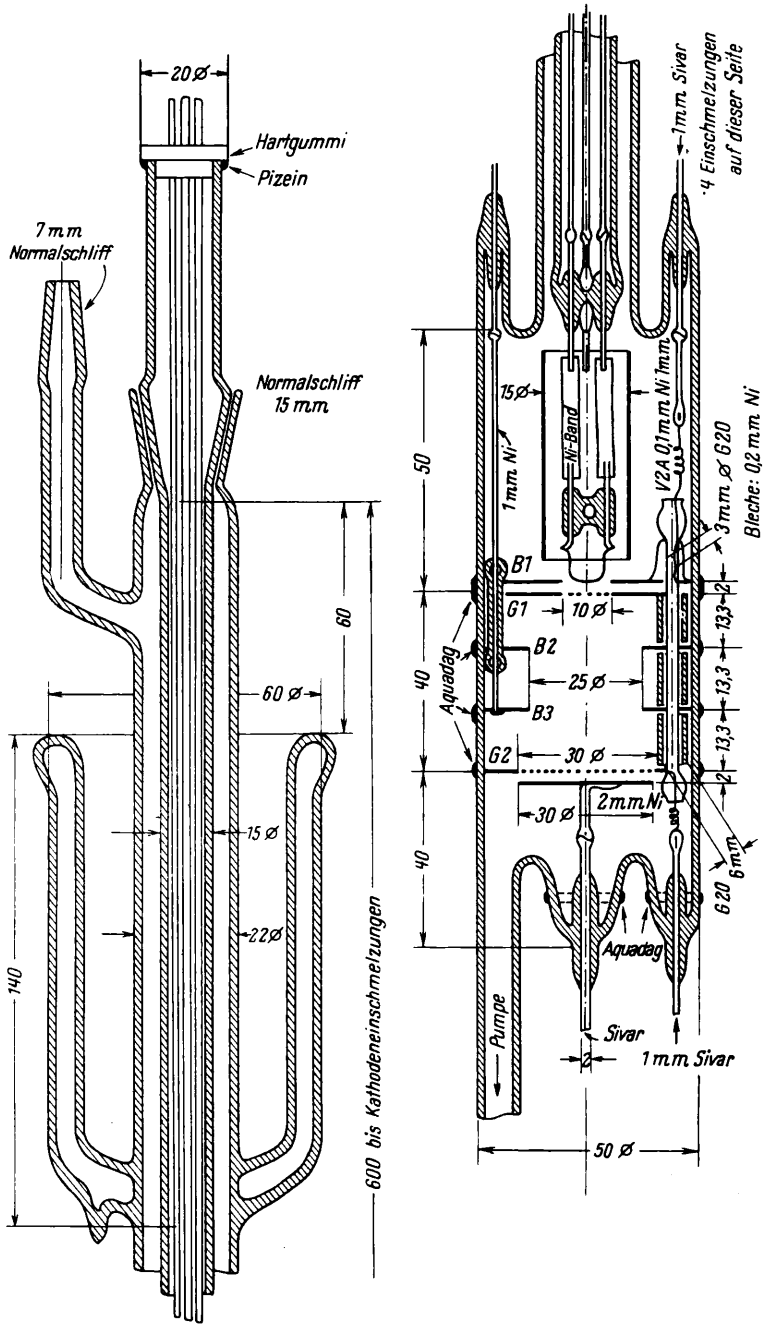


Abb. 5. Maßskizze der Entladungsröhre.

Quarzgenerators Q und der beiden Impulserzeuger J 1 und J 2. Der Quarzgenerator unterbrach den Elektronenstrahl periodisch im Abstand von 10 μsec und erzeugte so ein Zeitmarkenraster, innerhalb dessen die Lage der Steuerimpulse erkennbar und einstellbar war. Die Steuerimpulse konnten außerdem noch über den Schalter S 2 auf die Meßplatten der Braunschen Röhre geschaltet werden, um die Impulsformen genau einstellen zu können.

14. Die Entladungsröhre

Eine Maßskizze der Entladungsröhre zeigt Abb. 5. Das Wandmaterial war ein Rohr von 50 mm ⌀ aus Jenaer Geräteglas 20, die Elektrodendurchführungen waren aus „Sivar"-Einschmelzmetall der Deutschen Edelstahlwerke. Durch einen darüberzuschiebenden Widerstandsofen konnte die Röhre zur Entgasung unter Vakuum bis zu 500 °C ausgeheizt werden.

Ein Platinband von 1 mm Breite und 10 μ Stärke diente als Glühkathode. Zur Erhöhung der Emission hatte es eine Auflage aus der üblichen Erdalkalioxydmischung. Es wirkte nicht als formierte Kathode, weil eine metallische Oberflächenschicht sich im Sauerstoff nicht ausbilden konnte. Die Oxydauflage setzte aber die Austrittsarbeit doch soweit herab, daß bereits bei Temperaturen unter 1000 °C eine genügende Emission von 10^{-8} A vorhanden war. Die Kathode saß auswechselbar auf einem Schliff. Das Ansatzrohr führte durch einen an das Außenrohr angeblasenen Kühlbecher, der den Zweck hatte, Gasreste aus dem Dichtungsfett des Schliffes von den Elektroden fernzuhalten. Die Lebensdauer eines Platinbandes betrug durchschnittlich 30 Brennstunden.

Die zwischen Kathode und Auffänger liegenden fünf Elektroden waren Ringbleche aus 0,2 mm starkem Reinnickel, die voneinander isoliert durch Glasröhrchen gehalten zu einem Plattenpaket zusammengefaßt waren. In zwei dieser Ringblenden waren als Gitter 0,1 mm starke V2A-Drähte im gegenseitigen Abstand von 1 mm angeschweißt. Die erste Elektrodenplatte B 1 hatte eine zentrale Bohrung von 10 mm ⌀, in deren Ebene sich der Heizfaden befand. Sie war elektrisch mit der Kathode verbunden. Im Abstand von 2 mm davor befand sich das Gitter G 1, ebenfalls mit einer Öffnung von 10 mm. Davor lag der Laufraum mit 40 mm Länge. Er wurde an der anderen Seite begrenzt durch das Gitter G 2 mit 30 mm Öffnung. Dazwischen befanden sich noch zwei weitere Blenden B 2 und B 3 von je 25 mm Öffnung, an die passende Spannungen gelegt wurden, um das Feld in dem zylindrischen Laufraum möglichst homogen zu halten. Hinter dem Gitter G 2 befand sich wieder im Abstand von 2 mm das Auffängerblech, freitragend durch die Einschmelzung gehalten.

Zur Normalisierung der Spannungsverhältnisse auf der Außenwand war in jeder Elektrodenebene ein Ring aus kolloidalem Graphit um die Röhre gezogen, der mit der zugehörigen Elektrode leitend verbunden war. Ebensolche Ringe lagen als Schutzringe um die Glasdurchführungen von Auffänger und Gitter G 2. Zwischen diesen und den Durchführungen hatte die Außenwand noch einen Anstrich aus Trolitullack, der wasserabstoßend wirkte. Der Isolationswiderstand dieser Strecken wurde zu 10^{15} bis 10^{18} Ohm bestimmt.

15. Schaltung der Röhrenanschlüsse

Abb. 6 zeigt die Einrichtungen zur Erzeugung von Heizstrom und Zugspannung und zur Messung der Teilchenströme auf den Auffänger und das Gitter G 2.

Die Kathode wurde mit einem 6-V-Akkumulator geheizt. Die Zugspannung wurde durch ein Hochspannungsgerät von 3 kV erzeugt und über Glimmstabilisatoren und eine Widerstandskette den Elektroden zugeführt in der Weise, daß die Feldstärke innerhalb der Tore, d. h. zwischen den Elektroden K und G 1 und zwischen G 2 und A, bei Öffnung gleich der im Laufraum war, bei Sperrung entgegen-

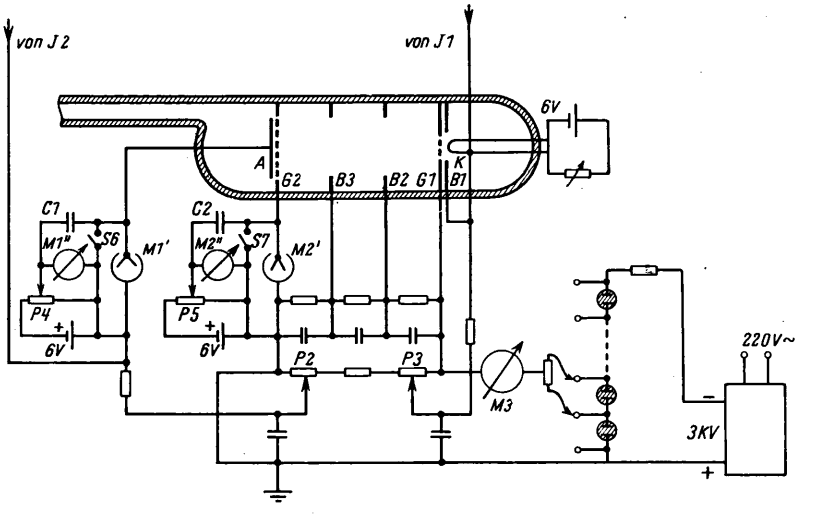


Abb. 6. Schaltung der Röhrenanschlüsse.

gesetzt gleich. Die Zuführungen der Elektroden, die im Betrieb auf konstanten Potentialen bleiben sollten, waren durch Kondensatoren abgeblockt. Die Feldstärke wurde mit einem Strommesser M 3 in der Widerstandskette kontrolliert.

Die Anordnungen zur Messung der auf den Auffänger und das Gitter G 2 fließenden Ströme waren im Prinzip gleich. Sie bestanden aus je einem Einfadenelektrometer M 1′ bzw. M 2′ mit einer Empfindlichkeit von etwa 10 mV/Skalenteil. Die Aufladungen wurden durch je eine Hilfsbatterie von 6 V mit Potentiometer P 4 bzw. P 5, Spannungsmesser M 1″ bzw. M 2″ und Influenzierungskondensator C 1 bzw. C 2 kompensiert. Zur Messung wurden zunächst bei abgeschaltetem Eingangsimpuls (s. Schalter S 1 im Blockschema) die Erdungsschalter S 6 und S 7 der Elektrometer geöffnet. Dann wurde der Eingangsimpuls eingeschaltet, darauf die beiden Elektrometer laufend beobachtet, und die mittleren Spannungen der beiden Elektroden mittels der Potentiometer P 4 und P 5 auf ± 50 mV konstant gehalten. Nachdem die Kompensationsspannungen genügend hohe Werte erreicht hatten, wurde der Eingangsimpuls abgeschaltet, die Elektrometer nochmals feinkompensiert und die dafür notwendigen Spannungen an den Instrumenten M 1″ und M 2″ abgelesen. Die Größenordnung des mittleren Auffängerstromes war 10^{-11} bis 10^{-14} A, die des mittleren Stromes auf das Gitter G 2: 10^{-9} bis 10^{-12} A. Der Influenzierungskondensator C 1 für das Elektrometer M 1′ hatte 80 pF Kapazität und Bernsteinisolation, für das Elektrometer M 2′ wurde entsprechend der etwa 100-mal größeren Stromstärke ein Siemens-Styroflex-Kondensator von 9000 pF verwendet.

16. Messung der Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e

Zur Bestimmung der Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e in der gleichen Entladungsröhre wurde die Apparatur abgeändert. Bei der höheren Impulsfrequenz hatten die Steuerimpulse jetzt Sinusform. Vom ursprünglichen Steuergerät wurde der Sinusspannungs-Generator St 1 verwendet, außerdem als Verstärker die Endstufe des Impulserzeugers J 1, in der der Anodenwiderstand durch einen abstimmbaren Schwingkreis ersetzt wurde. Die am Schwingkreis liegende Wechselspannung wurde über Koppelkondensatoren in gleicher Phase auf sämtliche Elektroden vom Gitter G 1 bis Gitter G 2 übertragen, während jetzt Kathode und Auffänger auf festen Potentialen lagen. Das Eingangstor wurde somit durch die positiven Spitzen der Kreisspannung geöffnet, das Ausgangstor durch die negativen, so daß ein Durchgang von Elektronen dann zu erwarten war, wenn ihre Laufzeit ein ungerades Vielfaches der halben Schwingungsdauer des Kreises war. Am Auffänger lag in diesem Falle die Elektrometeranordnung M 2 mit dem größeren der beiden Influenzierungskondensatoren. Der Teilchenstrom auf das Gitter G 2 wurde nicht gemessen. In dieser Schaltung waren Kathode und Auffänger durch besondere Kapazitäten mit der Erde verbunden, so daß sie über die natürlichen Kapazitäten zu den modulierten Elektroden nicht merklich mitbeeinflußt wurden. Die am Schwingkreis auftretende Wechselspannung lag außerdem an den Meßplatten der Braunschen Röhre, und wurde durch Abstimmen des Schwingkreises bei allen Frequenzen auf dem gleichen Amplitudenwert gehalten. Bei jedem Meßpunkt wurden die Frequenzwerte aufgesucht, bei denen die Elektronenlaufzeit gleich der halben Schwingungsdauer und dem Dreifachen davon war. Die entsprechenden Frequenzwerte lagen bei den verwendeten Drucken und Zugfeldstärken in der Größenordnung von 10^5 bis 10^8 Hz.

17. Gasherstellung und Reinigung

Der Sauerstoff wurde auf zwei unabhängige Arten gewonnen: Die eine Quelle war ein elektrolytischer Gasentwickler mit Spülanode nach Gaede[14] und $Ba(OH)_2$-Lösung als Elektrolyten, die zweite eine Stahlflasche mit industriellem Linde-Sauerstoff. Die erste Quelle lieferte kleine Mengen sehr reinen Gases, die zweite größere Mengen nicht so extrem reinen Gases zur Spülung der Entladungsröhre und für Kontrollmessungen. Aus beiden Quellen trat das Gas durch je zwei Trockentürme mit festem NaOH und mit P_2O_5. Die beiden Leitungen vereinigten sich dahinter und führten in eine erste Kühlfalle, in der das Gas mit flüssigem N_2 kondensiert und fraktionsweise wieder abdestilliert werden konnte. Die Entladungsröhre hatte eine weitere, direkt angeblasene Kühlfalle, so daß sich zwischen dieser und der Elektrodenanordnung kein gefetteter Schliff mehr befand. Zwischen diesen beiden Fallen zweigte die Leitung zur Hg-Diffusionspumpe ab. Vor der Messung wurde die Entladungsröhre während 12 Stdn. mit einem Sauerstoffstrom von etwa 100 cm³ pro Min. bei Atmosphärendruck aus der Stahlflasche gespült. Dann wurde die für die Messung bestimmte Füllung aus dem Entwickler eingelassen, die höchstens bis zu 5 Stdn. nach dem Einlaß benutzt wurde.

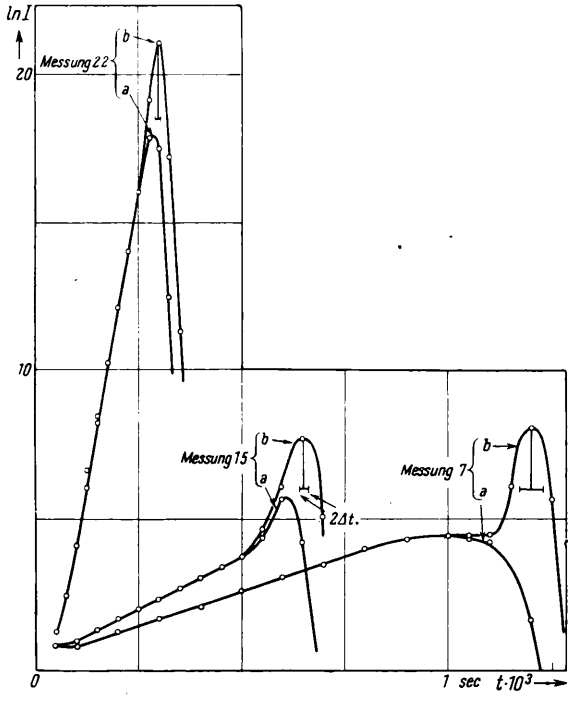
V. Messungen und Ergebnisse

18. Hauptmessungen

Abb. 7 zeigt drei typische Meßkurven in halblogarithmischer Darstellung. Abszisse ist die eingestellte Laufzeit, d. h. der Zeitabstand zwischen den Mitten von Eingangs- und Ausgangsimpuls, Ordinate der natürliche Logarithmus des Verhältnisses der Strommittelwerte auf den Auffänger und auf Ausgangsgitter und Auffänger zusammen. Die zugehörigen Werte der Impulsdauern, der Feldstärke und des Druckes sind angegeben. Bei jedem Wert von Feldstärke und Druck wurden zwei Meßreihen a und b für zwei verschiedene Impulsdauern am Eingangstor aufgenommen. Die Kurven b mit dem

[14] W. Gaede, Ann. Physik **41**, 289 [1913].

jeweils längeren Eingangsimpuls zeigen am Ende eine hohe Stromzacke. Diese ist zurückzuführen auf Ionen, die in Kathodennähe noch außerhalb des Laufraumes gebildet werden. Sie entstehen wahrscheinlich laufend aus der um die Kathode liegenden Elektronenwolke auch während der Sperrzeit des Eingangstores, und gelangen nur bei genügend langem Eingangsimpuls in den Laufraum. Der zur Zacke gehörige mittlere Laufzeit-



Messung Nr.		Impulsdauer μ sec		Feldstärke V/cm	red. Druck Torr
		Eingang	Ausgang		
7	a	20	70	50,9	30,5
	b	70	70		
15	a	10	50	100.0	31,0
	b	50	50		
22	a	10	30	212,0	30,7
	b	30	30		

Abb. 7. Nat. Logarithmus des Auffängerstromes in Abhängigkeit von der Laufzeit für drei Meßbeispiele.

wert liefert die Ionen-Driftgeschwindigkeit u_i, die Breite der Zacke die Laufzeitschwankung. Der theoretische Wert dieser Schwankung Δt für die Ionen der Zacke, soweit sie nach Ziff. 12 auf Längsdiffusion zurückzuführen ist, ist eingezeichnet. Bei niedrigen E/p_0-Werten beruht die Gesamtschwankung überwiegend auf Diffusion, bei höheren auf der endlichen Impulsdauer. Die Kurven a und b sind jeweils in einem Meßpunkt aneinander angeschlossen und zeigen dann durchweg für alle Laufzeiten, außer den größten, gute Übereinstimmung. Alle gemessenen Kurven zeigen den exponentiell ansteigenden Verlauf mit einem Maximum nahe dem Ende.

Die Ergebnisse aller Messungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt: Spalte 1 gibt die laufende Nummer der Messung an, Spalte 2 die Feldstärke E, Spalte 3 den auf 20°C reduzierten Druck p_0, Spalte 4 den Quotienten E/p_0, Spalte 5 den mittleren Laufzeitwert t_i für die Ionenzacke. Aus den Werten der Spalte 5 und der Laufraumlänge von 42 mm zwischen den beiden Tormitten ergibt sich die in Spalte 6 angegebene Ionen-Driftgeschwindigkeit u_i. Spalte 7 gibt das sog. „Alter" τ_i an für die Ionen, die die Zacke bilden. Es ist definiert als die Zeit t_i, multipliziert mit dem Quotienten aus wirklicher Gasdichte und Normaldichte. Spalte 8 enthält die Ionenbeweglichkeit

$$b_i = \frac{L\, p_0}{760\, E\, t_i} \left[\frac{\mathrm{cm^2 \cdot at}}{\mathrm{V \cdot sec}}\right]. \qquad (24)$$

Der Mittelwert aus allen b_i-Messungen beträgt 2,68 $\mathrm{cm^2 \cdot at/V \cdot sec}$, mit einem aus den Schwankungen folgenden mittleren Fehler von 4%. Ein merklicher Gang der Ionenbeweglichkeit mit Feldstärke oder Druck ist nicht vorhanden. Spalte 9 gibt die Steigungen der halblogarithmisch aufgetragenen Meßkurven mit der Bedeutung $\alpha' u_i$, Spalte 10 die unkorrigierte Anlagerungswahrscheinlichkeit α' pro cm Driftweg, Spalte 11 die nach Gl. (22) korrigierten Werte α. Die Werte aus Spalte 11 wurden noch durch die zugehörigen reduzierten Drucke p_0 dividiert, d. h. auf 1 Torr und 20°C bezogen, und in Spalte 12 eingetragen. Spalte 13 gibt die Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e, und zwar wurden hier nicht die nach der eigenen Methode gewonnenen Werte eingetragen, sondern die Ergebnisse von Bradbury, die für besser gehalten werden. Gegen absolute Laufzeitmessungen mit Steuerung durch Längsfelder mit sinusförmigem zeitlichen Verlauf bestehen nämlich Einwände, von denen das Bradburysche Verfahren frei ist, wie in der Diskussion näher erläutert werden wird. Spalte 14 enthält die nach

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	E [V/cm]	p_0 [Torr]	$\frac{E}{p_0}\left[\frac{\text{V}}{\text{cm}\cdot\text{Torr}}\right]$	$t_i \cdot 10^3$ [sec]	$v_i \cdot 10^{-3}$ [cm/sec]	$\tau_i \cdot 10^5$ [sec]	$b_i\left[\frac{\text{cm}^2\cdot\text{at}}{\text{V}\cdot\text{sec}}\right]$	$\frac{\Delta \ln I}{\Delta t} = \alpha' v_i \left[\frac{1}{\text{sec}}\right]$	$\frac{\Delta \ln I}{\Delta z} = \alpha' \left[\frac{1}{\text{cm}}\right]$	$\alpha\left[\frac{1}{\text{cm}}\right]$	$\frac{\alpha}{p_0}\left[\frac{1}{\text{cm}\cdot\text{Torr}}\right]$	$v_e \cdot 10^{-6}\left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right]$	$Z \cdot 10^{-3}\left[\frac{1}{\text{cm}}\right]$	$\bar{h} \cdot 10^5$
1	18,0	30,0	0,60	3,27	1,285	12.9	2,82	1 010	0,788	0,716	0.0239	1,4	12,7	5,65
2	33,3	30,0	1,11	1,79	2,34	7,1	2,78	1 200	0,513	0,495	0,0165	2.0	11,5	4,30
3	35,75	29,9	1,195	1,67	2,51	6,6	2,77	1 380	0,551	0,532	0,0178	2,2	10,3	5,17
4	39,6	30,0	1,32	1,48	2,84	5,8	2,83	1 540	0,543	0,525	0,0175	2,45	9,3	5,65
5	47,5	29,5	1,61	1,275	3,30	5,0	2,69	1 240	0,376	0,369	0.0125	2,7	9,1	4,05
6	47,5	29,5	1,61	1,28	3,28	5,0	2,68	1 350	0,411	0,402	0,0136	2,7	9,1	4,42
7	50,9	30,5	1,67	1,19	3,53	4,9	2,78	1 400	0,396	0,388	0,0127	2,7	9,7	4,00
8	52,4	31,4	1,67	1,27	3,30	5,3	2,61	1 540	0,466	0,455	0.0145	2,7	10,1	4,50
9	56,9	30,1	1,89	1,08	3,88	4,3	2,70	1 435	0,370	0,364	0,0121	2.8	10,2	3,57
10	66,0	30,3	2,18	0,965	4,35	3,9	2,63	1 280	0,294	0,290	0.0096	2,95	10,6	2,74
11	66,2	30,4	2,18	0,92	4,56	3,7	2,76	1 590	0,349	0,344	0.0113	2,95	10,6	3,24
12	72,3	30,0	2,41	0,90	4,66	3.5	2,54	1 400	0,300	0,297	0,0099	3,05	10,9	2,72
13	89,0	32.3	2,75	0,78	5,39	3,3	2,58	1 915	0,356	0,352	0,0109	3,2	12,2	2,88
14	95,3	32,0	2,98	0,71	5,91	3,0	2,61	1 775	0,300	0,298	0,0093	3,3	12,3	2,42
15	100,0	31,0	3,23	0,64	6,55	2,6	2,67	2 110	0,322	0,320	0,0103	3,5	11,5	2,78
16	99,2	30,1	3,30	0,585	7,18	2,3	2,86	1 960	0,273	0,271	0,0090	3,5	11,4	2,38
17	115,5	29,9	3,86	0,565	7,43	2,2	2,53	2 925	0,394	0,392	0,0131	3.85	10,9	3,60
18	129,0	30,6	4,21	0,495	8,48	2,0	2,64	4 470	0,528	0,523	0,0171	4,0	11.3	1,63
19	145,7	29,2	4,99	0,41	10,4	1,6	2,70	7 510	0,722	0,712	0.0244	4,55	9,9	7,2
20	166,3	29.2	5,70	0.355	11,8	1,4	2,73	13 800	1,170	1,150	0,0394	5,7	7,15	16,1
21	192,0	30,7	6,25	0,325	12,9	1,3	2,72	19 500	1,512	1,485	0,0484	5,4	9.2	16,2
22	212,0	30,7	6,25	0,325	12,9	1,2	2,72	22 900	1,690	1,658	0,0540	5,8	8,8	18,8
23	233,5	31,3	7,46	0,28	15,0	1,2	2,64	31 150	2,078	2,030	0,0649	6,2	8,55	23,8
24	251,7	31,4	8,01	0,25	16,8	1,0	2,76	42 500	2,525	2,465	0,0786	6,55	8,2	30,1
25	304,0	30,3	10,03	0,205	20,5	0,82	2,68	63 500	3,100	3,020	0,0995	7.85	6,9	43,8
26	53,6	15,3	3,51	0,565	7,43	1,1	2,78	1 031	0,039	0,038	0,0090	3,65	6,0	2,3
27	85,6	15,3	5,60	0,27	15,55	0,54	2,66	7 750	0,498	0,490	0,0320	4,95	4,9	10,0
28	35,0	22,0	1,59	1,39	3,02	4,0	2,50	1 070	0,354	0,346	0,0157	2,7	6,7	5,16
29	66,2	22,0	3,01	0,67	6,26	1,9	2,74	1 503	0,240	0,238	0,0108	3,35	8,15	2,92
30	151,9	22,0	6,90	0,32	13,1	0,92	2,50	17 600	1,342	1,312	0,0596	5,8	6,3	20,8
31	101,0	40,5	2,50	0,85	4,94	4,5	2,60	1 870	0,378	0,374	0,0092	3,1	14,7	2,54
32	191,0	40,5	4,71	0,435	9,65	2,3	2,70	7 930	0,822	0,813	0,0201	4,4	13,8	5,9
33	253,0	40,5	6,25	0,34	12,36	1,8	2,60	23 600	1,913	1,880	0,0465	5,4	12.2	15,4
34	116,0	50,4	2,30	0,94	4,46	6,1	2,56	2 535	0,567	0,560	0,0111	3,0	18,0	3,11
35	327,0	50,4	6,50	0,295	14,25	1,9	2,88	41 900	2,940	0,870	0,0570	5,5	14,9	19,3
36	468,0	50,4	9,10	0,225	18,7	1,5	2,70	85 800	4,590	4,480	0,0890	7,25	12,5	35,8

Tab. 1. Meßergebnisse.

Gl. (4) und (5) abgeschätzte Stoßzahl der Elektronen pro cm Driftweg, und Spalte 15 die daraus nach (1) berechnete mittlere Anlagerungswahrscheinlichkeit $\bar{h}$ pro Stoß.

In Abb. 8 ist die Anlagerungswahrscheinlichkeit α/p_0 pro cm Driftweg bei 1 Torr und 20°C als Funktion des Quotienten E/p_0 dargestellt. Eine weitere Abszissenskala gibt die mittlere Elektronenenergie an, die sich bei dem zugehörigen Wert von E/p_0 einstellt. Die eingezeichnete Energieskala wurde von Bradbury[10] übernommen. Ihre Berechnung auf Grund der Beziehung (7) beruht auf Messungen der mittleren freien Weglänge durch Townsend[3] und auf der Annahme einer Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen vom Typ der Gl. (5). Die Energieskala kann hier nur der ungefähren Orientierung dienen, da die Literaturwerte um bis zu 100% voneinander abweichen.

Die gestrichelt eingezeichneten Kurven stellen die Ergebnisse der beiden in Ziff. 7 und 8 beschrie-

benen älteren Vielfachstoßmethoden dar. Messungen nach der Diffusionsmethode wurden von Healey und Kirkpatrick[15] durchgeführt. Die Ergebnisse konnten hier direkt verwendet werden.

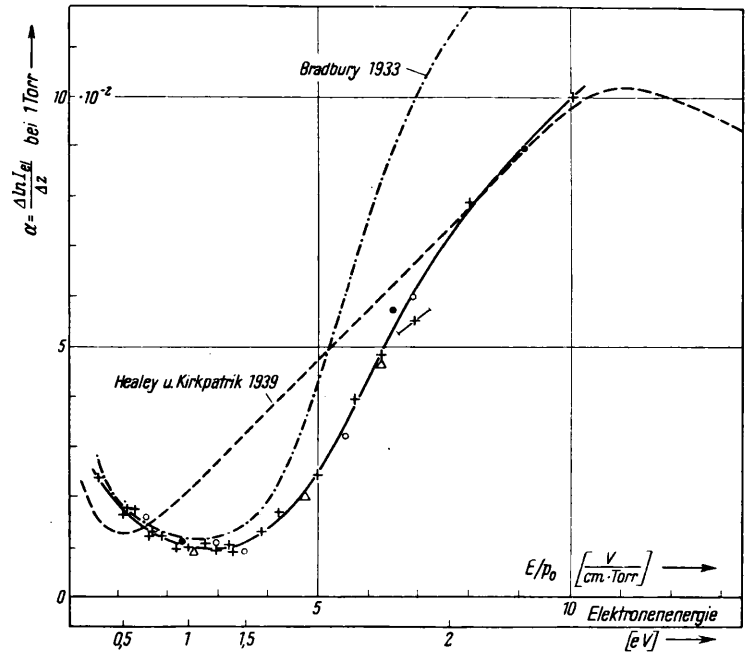


Abb. 8. Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro cm Driftweg in Abhängigkeit vom Quotienten aus Feldstärke E und reduziertem Druck p_0 für Sauerstoff. (Eigene Meßpunkte: o → $p_0 \approx 15$ Torr, + → $p_0 \approx 30$ Torr, △ → $p_0 \approx 40$ Torr, ▽ → $p_0 \approx 50$ Torr.)

Die Ergebnisse von Bradbury[10] mußten dagegen erst umgerechnet werden. Das Bradburysche Verfahren liefert zwar direkt die Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro cm Driftweg, veröffentlicht sind aber nur die umgerechneten Werte für die mittlere Anlagerungswahrscheinlichkeit $\bar{\alpha}$ pro Stoß. Bradbury gibt aber den Wert des Zahlenfaktors an, den er in der Umrechnungsgleichung (6) verwendet, sowie die für die Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e erhaltenen Werte, so daß auf Grund dieser Daten die zugehörigen Werte für die Größe α wieder berechnet und auf 1 Torr und 20° C reduziert in Abb. 8 verwendet werden konnten.

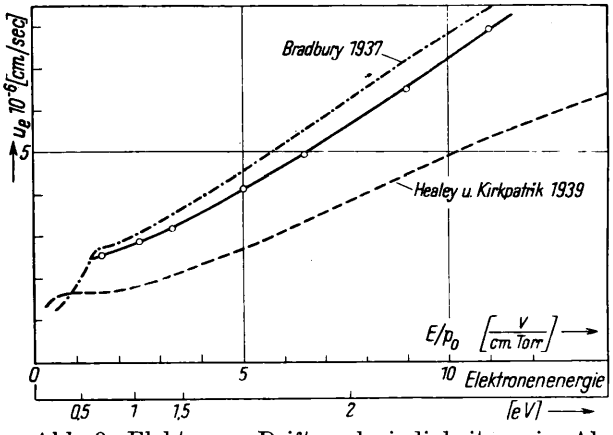


Abb. 9. Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e in Abhängigkeit vom Quotienten aus Feldstärke E und reduziertem Druck p_0 in Sauerstoff (o = eigene Meßpunkte).

Die nach Ziff. 17 bestimmten Werte für die Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e sind in Abhängigkeit von dem Quotienten E/p_0 in Abb. 9 dargestellt. Dort sind außerdem die Ergebnisse von Healey und Kirkpatrick sowie von Bradbury eingezeichnet, die nach den in Ziff. 7 und 8 besprochenen Sonderverfahren gewonnen wurden.

19. Kontrollmessungen

Um sicher zu sein, daß alle durch das Eingangstor in den Laufraum eintretenden Teilchen auch das Ausgangstor erreichten, wurde der auf die Blende B 3 (Abb. 4 und 3) treffende Teilchenstrom gemessen.

[15] Nicht veröffentlicht, referiert in [1] S. 94.

Die gewählte Geometrie garantierte, daß praktisch bei Stromlosigkeit dieser Blende alle Teilchen das Ausgangsgitter innerhalb seiner wirksamen Öffnung erreichten. Zur Messung wurde die Elektrometeranordnung M 1 in die Zuleitung der Blende B 3 geschaltet, während die Anordnung M 2 in der Zuleitung der Austrittsblende verblieb, und dazu noch mit dem Auffänger verbunden wurde. Es wurde festgestellt, daß bei allen vorkommenden Feldstärke- und Druckwerten ein Strom auf die Blende B 3 klein war gegenüber 1% des Gesamtstromes durch den Laufraum, daß also von dieser Seite her kein merklicher Fehler zu erwarten war.

Um zu kontrollieren, ob die Stellung der Kathode direkt im Eingangstor einen Einfluß auf die Form der Meßkurven hatte, wurde nach Abschluß der Messungen die Kathode in Richtung vom Eingangsgitter weg um 2 cm verschoben. Außerdem wurde in der Ebene der Blende B 1 ein weiteres Gitter von 10 mm Öffnung befestigt. Die Blende B 1 und das neue Gitter bekamen die gleiche Spannung wie Blende B 1 und Kathode bei der normalen Messung. Die Feldstärke zwischen der Kathode und dem neuen Gitter hatte immer denselben Wert wie im Laufraum, d. h. die Kathode wurde ebenfalls mitmoduliert. Hiermit war an der Eingangsseite das ursprüngliche Prinzipschema von Abb. 1 verwirklicht. Es zeigte sich, daß die Kurvenformen durch die Änderung nicht merklich beeinflußt wurden.

Die Wirksamkeit der Gasreinigung wurde durch verschiedene Kontrollmessungen geprüft. Dabei wurden folgende Erfahrungen gewonnen:

Zwischen dem aus dem Entwickler und aus der Stahlflasche entnommenen Gas bestand kein Unterschied hinsichtlich der Form der Meßkurven und aller aus diesen zu gewinnenden Größen, wenn sofort nach der Füllung gemessen wurde. Ebensowenig Einfluß hatte die fraktionierte Destillation des Gases.

Bei längerem Warten nach der Füllung veränderte sich die Gasqualität. Sie konnte am längsten konstant gehalten werden, wenn die Röhre vor der Füllung mindestens 12 Stdn. lang mit Flaschengas bei einem Strom von etwa 100 cm^3 pro min gespült wurde. Es war dann gleichgültig, ob die anschließende Füllung mit Entwicklergas oder mit Flaschengas vorgenommen wurde. Dann war jedenfalls noch nach weiteren 12 Stdn. keine Änderung der Gasqualität festzustellen, wogegen bei gut ausgeheizter, aber nicht gespülter Röhre bereits nach 6 Stdn. ein Absinken der Ionen-Driftgeschwindigkeit zu bemerken war.

Bei Kontrollmessungen mit der gleichen Elektrodenanordnung in einer zusammengekitteten Entladungsröhre stellte sich heraus, daß das Gas in einer solchen, gut gespülten Röhre sich immer noch besser hielt, als in der gut ausgeheizten, aber nicht gespülten Röhre mit Einschmelzungen. Für diese Sachlage scheinen die Gas- und Wasserbeladungen verantwortlich zu sein, die auf den Wänden der Zuleitungen sitzen blieben, wenn nicht gespült wurde, und die nicht mit ausgeheizt werden konnten.

Für eventuelle spätere Versuche ist daraus zu schließen, daß die Röhre spülbar sein sollte, wogegen auf Ausheizbarkeit verzichtet werden kann. Die Glühkathode kann dann durch eine Photokathode mit Quarzfenster ersetzt werden, was den Vorteil hat, daß die Temperatur im Laufraum besser definiert ist, und daß die in der Nähe der Kathode befindlichen Elektrodenteile nicht oxydieren.

VI. Diskussion

20. Abschätzung der Fehler

Ionenbeweglichkeit: Infolge des Durchgriffs bei den Sperrgittern wird die Driftstrecke scheinbar etwas vergrößert. Für den hier vorliegenden Fall, daß bei Sperrstellung die Feldstärke auf beiden Seiten des Gitters entgegengesetzt gleich ist, ergibt die Berechnung unter Verwendung von[16] hierfür einen Wert von einigen 10^{-3} cm, der also zu vernachlässigen ist, im Gegensatz etwa zu den Tyndallschen Messungen, wo dieser Fehler beträchtlich ist[17].

Die endliche Impulsdauer ergibt eine scheinbare Laufzeitschwankung, die zu der echten, durch Diffusion erzeugten hinzukommt, im Gegensatz zu dieser aber nicht vom Laufzeitmittelwert abhängt und daher auch keine scheinbare Veränderung der Anlagerungswahrscheinlichkeit zur Folge hat, sondern nur eine zusätzliche Abrundung der Unstetigkeiten der Meßkurven. Die Größe dieser zusätzlichen scheinbaren Laufzeitschwankung ist auf Grund der bei den Meßbeispielen angegebenen Impulsbreiten leicht anzugeben, und betrug bei allen Messungen etwa 5% der Ionenlaufzeit.

Eine geringe zusätzliche Laufzeitschwankung ist noch dadurch zu erwarten, daß die Zeitdifferenz zwischen Eingangs- und Ausgangsimpuls während der Meßzeit von einigen Minuten für einen Punkt einer Einzelkurve auf Grund von Spannungsschwankungen am Steuergerät um bis zu 10 μsec schwankte.

Fehlmessungen des Gasdruckes machen sich dadurch bemerkbar, daß die für die Ionenbeweglichkeit bei den einzelnen Kurven gemessenen Werte Schwankungen zeigen. Diese aus Spalte 8 der Tab. 1 ersichtlichen Schwankungen ergeben einen mittleren Fehler von 4%, so daß der Gesamtfehler der Ionenbeweglichkeitsmessung etwa 5% wird. Leider stellte sich nach Abschluß der Messungen heraus, daß die Druckmessung nicht

[16] H. Rothe u. W. Kleen, Grundlagen u. Kennlinien v. Elektronenröhren, 2. Aufl. Leipzig 1943, S. 72.

[17] A. M. Tyndall u. C. F. Powell, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **134**, 125 [1931].

so genau war, wie ursprünglich vorgesehen war. Daher liefert die Druckmessung den Hauptanteil für den Fehler.

Anlagerungswahrscheinlichkeit pro cm Driftweg: Die zur Bestimmung von α gebrauchten, direkt gemessenen Größen sind die Neigung $\mathrm{d}\ln I/\mathrm{d}t$ und die Ionen-Driftgeschwindigkeit u_i. Der Fehler in der Bestimmung der Neigung ist gering, so daß der Hauptanteil vom Fehler der Ionen-Driftgeschwindigkeit herrührt. Der Gesamtfehler von α wird also auf etwa 5% geschätzt. Er betrifft in Abb. 8 sowohl die Abszisse als auch die Ordinate in gleichem Sinne und in gleichem Maße. Die Schwankung ist also mit einer Neigung einzuzeichnen, wie es bei einem Punkt zur Erläuterung geschehen ist.

Elektronen-Driftgeschwindigkeit: Die Messung von u_e muß ungünstiger beurteilt werden, als die von u_i, worauf bereits in Ziff. 18 hingewiesen wurde. Hier werden die Einwände wirksam, die gegenüber der Verwendung von Sinusspannungen als Steuerimpulse bestehen. Erstens sind dadurch die Zeitpunkte der Öffnung nicht so scharf definiert, wie bei Rechteckimpulsen, zweitens hat das Feld innerhalb der Tore während der Öffnungszeiten keinen konstanten Wert, und drittens sind die Sperrfelder in den Zwischenzeiten notwendig so stark, daß sie durch die Gitter weit in den Laufraum hineingreifen. Daher ist zu erwarten, daß die Elektronen-Driftgeschwindigkeit nach dieser Methode zu klein gemessen wird. Eine genaue Abschätzung wäre nur durch eingehende Diskussion der Störfelder im Laufraum zu gewinnen, worauf verzichtet wird. Bei den Bradburyschen Versuchen wurde die Steuerung dagegen durch Querfelder erreicht, die die Laufzeit viel weniger beeinflussen.

21. Vergleich der Ergebnisse mit denen der älteren Vielfachstoßmethoden

Ionenbeweglichkeit und Anlagerungswahrscheinlichkeit pro cm Driftweg: Messungen der Beweglichkeit negativer Sauerstoffionen wurden nach verschiedenen Methoden von Bradbury[12, 18] durchgeführt. Bei Ionen eines auf Normaldichte bezogenen Alters von 10^{-2} sec wurde eine Beweglichkeit von 2,65 $\mathrm{cm^2 \cdot at/V \cdot sec}$ festgestellt. Das stimmt gut mit dem Wert von 2,68 $\mathrm{cm^2 \cdot at/V \cdot sec}$ überein, der mit dem eigenen Verfahren gefunden wurde. Außerdem stellte Bradbury bei Ionen niedrigeren Alters bis zu $2 \cdot 10^{-5}$ sec herab mit der Rutherfordschen Wechselstrommethode Beweglichkeiten bis zu 3,3 fest. Er vermutete daraufhin einen Prozeß mehrfacher Anlagerung, bei dem zunächst durch Elektronenstoß ein Ion der Beweglichkeit 3,3 gebildet wird, das dann durch Anlagerung einer oder mehrerer weiterer Molekeln in das Ion der Beweglichkeit 2,65 übergeht. Die eigenen Messungen sprechen demgegenüber dafür, daß die Anlagerung überwiegend als Einfachprozeß verläuft. Bei der Annahme, daß ausschließlich der Bradburysche Zweifach-Anlagerungsprozeß stattfindet, müßten die Kurven, die bei den niedrigsten Werten des Ionenalters τ_i und kurzem Eingangsimpuls (Kurven a) aufgenommen wurden, Strommaxima in der Nähe eines Laufzeitwertes haben, der der Beweglichkeit um 3,3 entspricht; die Maxima liegen aber gerade bei allen Kurven dieses Gebietes ($E/p_0 > 3$), die in Abb. 7 durch die Kurve 22 als Beispiel vertreten sind, einwandfrei bei dem kleineren Beweglichkeitswert von 2,7, und die Kurvengestalt entspricht der Gl. (21) und der Abb. 2, wie es beim Einfachprozeß zu verlangen ist. Das widerspricht nicht den Bradburyschen Feststellungen, weil die dort zum Nachweis der schnelleren Ionen verwendete Rutherfordsche Wechselstrommethode die Ionen mit der höchsten vorkommenden Beweglichkeit bevorzugt. Die a-Kurven für E/p_0-Werte unterhalb von etwa 3 haben in der Nähe der längsten Laufzeiten kompliziertere Gestalten, wie aus den Meßbeispielen 7 und 15 zu ersehen ist, diese werden aber gedeutet als Folge von Feldverzerrungen in der Nähe des Eingangsgitters, die entstehen können, wenn die Gitterdrähte in der Nähe der Kathode allmählich oxydiert werden und sich das Sollpotential nicht mehr einstellen kann.

Die Gesamtdarstellung der Ergebnisse in Abb. 8 zeigt, daß die Anlagerungswahrscheinlichkeit α pro cm Driftweg bei einem E/p_0-Wert von etwa 1 V/cm · Torr ein Minimum hat, in qualitativer Übereinstimmung mit den beiden diskutierten älteren Verfahren. Im einzelnen stimmen die eigenen Ergebnisse für niedrigere E/p_0-Werte besser mit denen von Bradbury überein, für höhere mit denen von Healey und Kirkpatrick.

Die Abhängigkeit der Anlagerungswahrscheinlichkeit von der Elektronenenergie läßt sich nach

[18] N. E. Bradbury, Physic. Rev. **40**, 508 [1932].

[19] F. Bloch u. N. E. Bradbury, Physic. Rev. **48**, 689 [1935].

Bloch und Bradbury[19] folgendermaßen verstehen: Die Anlagerung findet nur bei Relativgeschwindigkeiten von Elektron und Molekel statt, die der Elektronenenergie von etwa 0,1 eV entsprechen. Die Anlagerungsenergie für O_2 liegt nach Messungen von Loeb[20] unterhalb von 0,34 eV, und nach theoretischen Abschätzungen von Bloch und Bradbury[19] zwischen 0,07 und 0,19 eV. Für die Unterbringung der kinetischen Energie des Stoßes und der Anlagerungsenergie kommt nur die Anregung eines Schwingungsquants im Ion in Frage. Die Anregung mehrerer Schwingungsquanten ist nach Bloch und Bradbury theoretisch unwahrscheinlich, ebenso nach Jen[21] die direkte Ausstrahlung eines Lichtquants. Übergang in Translationsenergie des Ions ist aus Gründen der Impulserhaltung ausgeschlossen, Übergang in Rotationsenergie wegen der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses nur zum sehr geringen Teil möglich, d. h. unter Anregung höchstens eines Rotationsquants. Der Wiederanstieg der Anlagerungswahrscheinlichkeit bei mittleren Elektronenenergien oberhalb von etwa 1 eV kommt daher, daß dort die Energieverteilung der Elektronen beginnt, zu einem merklichen Teil über die Schwelle für die Anregung des ersten Elektronensprung-Niveaus herauszuragen, die nach spektroskopischen Daten bei 1,62 eV liegt. Wenn das Elektron diese Energieschwelle überschreitet, wird bei den folgenden Stößen mit großer Wahrscheinlichkeit ein solcher Übergang in der Molekel angeregt, so daß dann in der Verteilung wieder eine besonders große Zahl von Elektronen ganz geringer Energie vorhanden ist, die sich mit großer Wahrscheinlichkeit anlagern.

Elektronen-Driftgeschwindigkeit: Nach Abb. 9 liefert die Bradbury sche Methode für die Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e die größten Werte. Die mit der eigenen Methode gewonnenen liegen durchweg um etwa 10% niedriger und die mit der Diffusionsmethode gewonnenen um 40% darunter. Die Bradbury schen Werte werden als die besten angesehen. Die eigene Methode liefert etwas zu niedrige Werte, wofür der Grund in Ziff. 20 genannt wurde. Die Diffusionsmethode ist hier sehr unzuverlässig, wofür der Grund in Ziff. 7 angegeben wurde. Damit ist die Benutzung der Bradbury schen u_e-Werte zur Berechnung der mittleren Anlagerungswahrscheinlichkeit pro Stoß $\bar{h}$ nach Gl. (6) begründet. Wegen der Deutung des allgemeinen Verlaufes der Kurven in Abb. 9 vgl. Bradbury[12].

Herrn Prof. Dr. W. Bothe möchte ich an dieser Stelle danken für die stete Förderung der Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge.

Bei dieser Untersuchung wurden Apparate mitbenutzt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Bothe zur Verfügung stellte.

[20] L. B. Loeb, Physic. Rev. **48**, 684 [1935].

[21] C. K. Jen, Physic. Rev. **43**, 540 [1933].

Zur Frage der Sauerstoff- und Wasserdampf-Bilanz der Atmosphäre

Von Heinz Lettau

Geophysics Research Division, Air Force Cambridge Research Center, Cambridge, Mass., USA

(Z. Naturforschg. **7 a**, 270–273 [1952]; eingegangen am 13. November 1951)

Die meteorologischen Grundlagen der von Harteck und Jensen [1] erörterten Sauerstofferzeugung vermittels photochemischer Spaltung von Wasserdampf in der E-Schicht der Atmosphäre werden diskutiert. Die Möglichkeit, die effektive Wirksamkeit dieses Prozesses aus der vertikalen Wasserdampfdiffusion durch die untere Stratosphäre zu berechnen, muß bezweifelt werden. Harteck und Jensens numerische Schlußfolgerungen sind auf Feuchtigkeitsbedingungen in der unteren Stratosphäre gegründet, die im Widerspruch zu meteorologischen Beobachtungstatsachen stehen.

[1] P. Harteck u. J. H. D. Jensen, Z. Naturforschg. **3 a**, 591 [1948].

Bloch und Bradbury[19] folgendermaßen verstehen: Die Anlagerung findet nur bei Relativgeschwindigkeiten von Elektron und Molekel statt, die der Elektronenenergie von etwa 0,1 eV entsprechen. Die Anlagerungsenergie für O_2 liegt nach Messungen von Loeb[20] unterhalb von 0,34 eV, und nach theoretischen Abschätzungen von Bloch und Bradbury[19] zwischen 0,07 und 0,19 eV. Für die Unterbringung der kinetischen Energie des Stoßes und der Anlagerungsenergie kommt nur die Anregung eines Schwingungsquants im Ion in Frage. Die Anregung mehrerer Schwingungsquanten ist nach Bloch und Bradbury theoretisch unwahrscheinlich, ebenso nach Jen[21] die direkte Ausstrahlung eines Lichtquants. Übergang in Translationsenergie des Ions ist aus Gründen der Impulserhaltung ausgeschlossen, Übergang in Rotationsenergie wegen der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses nur zum sehr geringen Teil möglich, d. h. unter Anregung höchstens eines Rotationsquants. Der Wiederanstieg der Anlagerungswahrscheinlichkeit bei mittleren Elektronenenergien oberhalb von etwa 1 eV kommt daher, daß dort die Energieverteilung der Elektronen beginnt, zu einem merklichen Teil über die Schwelle für die Anregung des ersten Elektronensprung-Niveaus herauszuragen, die nach spektroskopischen Daten bei 1,62 eV liegt. Wenn das Elektron diese Energieschwelle überschreitet, wird bei den folgenden Stößen mit großer Wahrscheinlichkeit ein solcher Übergang in der Molekel angeregt, so daß dann in der Verteilung wieder eine besonders große Zahl von Elektronen ganz geringer Energie vorhanden ist, die sich mit großer Wahrscheinlichkeit anlagern.

Elektronen-Driftgeschwindigkeit: Nach Abb. 9 liefert die Bradbury sche Methode für die Elektronen-Driftgeschwindigkeit u_e die größten Werte. Die mit der eigenen Methode gewonnenen liegen durchweg um etwa 10% niedriger und die mit der Diffusionsmethode gewonnenen um 40% darunter. Die Bradbury schen Werte werden als die besten angesehen. Die eigene Methode liefert etwas zu niedrige Werte, wofür der Grund in Ziff. 20 genannt wurde. Die Diffusionsmethode ist hier sehr unzuverlässig, wofür der Grund in Ziff. 7 angegeben wurde. Damit ist die Benutzung der Bradbury schen u_e-Werte zur Berechnung der mittleren Anlagerungswahrscheinlichkeit pro Stoß $\bar{h}$ nach Gl. (6) begründet. Wegen der Deutung des allgemeinen Verlaufes der Kurven in Abb. 9 vgl. Bradbury[12].

Herrn Prof. Dr. W. Bothe möchte ich an dieser Stelle danken für die stete Förderung der Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge.

Bei dieser Untersuchung wurden Apparate mitbenutzt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Bothe zur Verfügung stellte.

[20] L. B. Loeb, Physic. Rev. **48**, 684 [1935].

[21] C. K. Jen, Physic. Rev. **43**, 540 [1933].

Zur Frage der Sauerstoff- und Wasserdampf-Bilanz der Atmosphäre

Von Heinz Lettau

Geophysics Research Division, Air Force Cambridge Research Center, Cambridge, Mass., USA

(Z. Naturforschg. **7 a**, 270–273 [1952]; eingegangen am 13. November 1951)

Die meteorologischen Grundlagen der von Harteck und Jensen [1] erörterten Sauerstofferzeugung vermittels photochemischer Spaltung von Wasserdampf in der E-Schicht der Atmosphäre werden diskutiert. Die Möglichkeit, die effektive Wirksamkeit dieses Prozesses aus der vertikalen Wasserdampfdiffusion durch die untere Stratosphäre zu berechnen, muß bezweifelt werden. Harteck und Jensens numerische Schlußfolgerungen sind auf Feuchtigkeitsbedingungen in der unteren Stratosphäre gegründet, die im Widerspruch zu meteorologischen Beobachtungstatsachen stehen.

[1] P. Harteck u. J. H. D. Jensen, Z. Naturforschg. **3 a**, 591 [1948].

Triftige Gründe sprechen dafür, daß der Sauerstoff der Erdatmosphäre nicht primär, d.h. zugleich mit der Erdfeste entstand, sondern im Laufe der Erdzeitalter erzeugt wurde. Von Wartenberg[2] hat betont, daß die Extinktion der solaren UV-Strahlung durch den atmosphärischen Ozon-Schirm einerseits die Vorbedingung für organisches Leben schafft, andererseits atmosphärischen Sauerstoff voraussetzt. Man kann also schwerlich die Entstehung des atmosphärischen Sauerstoffs durch organische Produktion erklären. Damit gewinnen anorganische O_2-erzeugende Prozesse primäre Bedeutung zur Beantwortung der ungelösten Frage: Wie kam Sauerstoff in die Atmosphäre?

Harteck und Jensen[1] untersuchten in diesem Zusammenhang die Rolle der photochemischen Spaltung von atmosphärischem Wasserdampf durch solares UV. Sie nehmen an, daß H_2O in der E-Schicht (in etwa 80 bis 100 km Höhe) photochemisch gespalten wird. Von den Spaltungsprodukten entweicht Wasserstoff in den Weltraum, während Sauerstoff in die Troposphäre zurückdiffundiert. Harteck und Jensen weisen darauf hin, daß auf Grund unserer lückenhaften Kenntnis der Exosphäre (Schichtenbezeichnungen der Atmosphäre wie bei Flohn und Penndorf[3]) die Menge der Spaltungsprodukte aus der nach außen entweichenden Wasserstoffmenge nur mit einer Unsicherheit von mehreren Zehnerpotenzen abgeschätzt werden kann; dagegen sei es möglich, die Wirksamkeit des Vorganges mit erstaunlicher Genauigkeit aus dem vertikalen Nachschub von Wasserdampf durch die kälteste Stelle der unteren Stratosphäre (d.h. in etwa 16 km Höhe) zu erhalten.

Da von Wartenberg[2] dem Harteck- und Jensen schen Modell auf Grund der Genauigkeitsansprüche eine Vorzugsstellung eingeräumt hat und möglicherweise andere Autoren seinem Vorgehen zu folgen bereit sind, erscheint eine meteorologische Diskussion dieses Modelles angebracht. Es sei vorweggenommen, daß leider die Unsicherheit der numerischen Schlußfolgerungen wie bisher nach Potenzen von 10 und nicht von 2 bemessen werden muß, und daß die Wirksamkeit des Modelles zu bezweifeln ist, sofern die gegenwärtigen Zustände der Erdatmosphäre zugrunde gelegt werden.

Mit den Bezeichnungen von Harteck und Jensen[1] (x = Höhe [cm]; ϱ = Luftdichte [Mole/cm³], D = molekularer Diffusionskoeffizient von Wasserdampf gegen Luft [cm²/sec], c = Molenbruch Wasserdampf/Luft, l = e-Wertshöhe einer Wasserdampfatmosphäre, [cm]) ist der effektive vertikale Wasserdampf-Diffusionsstrom J [Mole/cm² sec], wenn zusätzlich noch die vertikale Turbulenz mittels des turbulenten Diffusionskoeffizienten D_{turb} [cm²/sec], berücksichtigt wird:

$$J = \frac{\varrho D c}{l} - \varrho D \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} - \varrho D_{\text{turb}} \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}. \qquad (1)$$

Harteck und Jensen vernachlässigten die turbulente Leitung, d.h. sie betrachteten $D_{\text{turb}} = 0$. Von etwa 15 bis 30 km Höhe ist D_{turb} mit großer Wahrscheinlichkeit kleiner als unterhalb von 15 und oberhalb von 30 km. Die von Regener[4] gefundene leichte Tendenz zur Sauerstoff-Verarmung von 16 bis 28 km ergibt nach Lettau[5] einen Maximalwert des „Entmischungsfaktors" $Q = D/(D + D_{\text{turb}})$ von etwa 0,2. Das heißt, daß D_{turb} nicht weiter als bis zum 4-fachen von D absinkt. Die horizontale Zirkulation und die vertikale Temperaturschichtung in der Stratosphäre zwingen zu der Schlußfolgerung, daß mindestens oberhalb von 50 km D/D_{turb} wieder die troposphärische Größenordnung von 10^{-5} erreicht („obere Durchmischungsschicht", Flohn und Penndorf[3]). Die Integration von Gl. (1) über den Höhenbereich von 16 bis 80 km unter Vernachlässigung des dritten Gliedes muß daher bedenklich erscheinen. Außerdem ist die von Harteck und Jensen geforderte obere Randbedingung $c = 0$ für $x = 80$ km willkürlich. Auch bei Zulässigkeit der Annahme $D_{\text{turb}} \ll D$ würde c von c_0 in 16 km nicht monoton auf $c = 0$ in 80 km absinken müssen; vielmehr ist die Abnahme auf Null erst eine Folge der Spaltung des Wasserdampfes, die in 80 km einzusetzen beginnt und nicht beendet ist.

Die zweifelhafte Integration ist überhaupt nicht erforderlich und man entgeht allen Schwierigkeiten, die aus der Höhen- und Zeitveränderlichkeit von D_{turb} erwachsen, wenn man von vornherein in Gl. (1) annimmt, daß die turbulente Mischung zu $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x = 0$ oder $c = c_0$ für alle x zwischen 16 und 80 km führt. Dann wird aus Gl. (1)

$$J = \varrho D c_0/l = J_0. \qquad (2)$$

[2] D. von Wartenberg, Naturwiss. **37**, 400 [1950].
[3] H. Flohn u. R. Penndorf, Meteorol. Z. **59**, 1 [1942]; Bull. Amer. meteorol. Soc. **31**, 71, 126 [1950].
[4] E. Regener, Nature [London] **138**, 544 [1938].
[5] H. H. Lettau, Meteorol. Rundschau **1**, 5, 65 [1947]; Compendium of Meteorology, Amer. Meteorol. Soc. (wird 1952 erscheinen).

J_0 ist nur um den Faktor 1,6 kleiner als das J, welches Harteck und Jensen aus ihrer Integration ableiteten; unter Verwendung ihrer Zahlenwerte ($\varrho D = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ Mole/cm sec, $l = 2 \cdot 10^6$ cm und $c_0 = 6 \cdot 10^{-4}$) ergibt sich $J_0 = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ Mole/cm²Jahr. Da ϱ, D und l physikalisch festliegen, hängt J_0 entscheidend von c_0 ab. Inwieweit ein $c_0 = 6 \cdot 10^{-4}$ repräsentativ sein kann, wird weiter unten diskutiert werden.

Zunächst sei bemerkt, daß wir das Problem der atmosphärischen Wasserdampfbilanz vor uns haben. Lettau[5] hat das ähnliche Problem der atmosphärischen Heliumbilanz behandelt. Die drei Möglichkeiten, eine solche Bilanz zu erfassen, sind: I. Aus der litho-hydrosphärischen Produktion, d.h. Gaszufuhr am unteren Atmosphärenrand, II. aus dem vertikalen Transport durch die Atmosphäre, insbesondere durch turbulenzarme Schichten und III. aus dem Entweichen des Gases am oberen Atmosphärenrand. Für die Heliumbilanz ergaben die ersten beiden Verfahren in befriedigender Übereinstimmung die Größenordnung von 10 m³ He pro sec für die gesamte Erdoberfläche, während das dritte Verfahren zu unsicher ist.

Im Gegensatz zur irdischen Heliumbilanz besitzt die Wasserbilanz wesentlich kompliziertere Züge. Helium tritt mit annähernd konstanter Quellstärke am unteren Rand in die Atmosphäre ein und durchfließt sie ohne physikalisch-chemische Reaktion mittels des Diffusionsmechanismus, der aus der vertikalen Dichte- bzw. Druckanordnung folgt, so daß Gl. (2) erfüllt ist und tatsächlich die Bilanz ergibt (vgl.[5]). Die Wasserdampferzeugung am unteren Atmosphärenrand, d.h. die Verdunstung von Wasser- und Landflächen variiert örtlich und zeitlich sehr stark; sie beträgt im Mittel über die Erdoberfläche 60 g/cm² pro Jahr; das ist das $3 \cdot 10^6$-fache des obigen J_0. Der wesentlichste Unterschied im Vergleich zum Edelgas Helium ist, daß Wasserdampf auf Temperatur reagiert und in der Atmosphäre kondensieren kann; dem aufwärts gerichteten Diffusionsstrom wirkt ein abwärts gerichteter Niederschlagsstrom entgegen, so daß Gl. (1) nur einen Posten der Bilanz darstellt. Es ist aussichtslos, mittels Verfahren I eine Bilanz der Größenordnung J_0 aus einem mittleren Überschuß der Verdunstung im Vergleich zum Niederschlag am unteren Atmosphärenrand nachzuweisen; ebenso scheidet Verfahren III aus.

Somit bleibt uns nur Verfahren II. Um die Bilanz zu erhalten, müssen wir von J in Gl. (1) den abwärts gerichteten Niederschlagsstrom abziehen. Harteck und Jensens Hinweis auf die „Staubfreiheit" der Stratosphäre soll wohl die Möglichkeit einer Wasserdampfkondensation in den Schichten oberhalb von 16 km ausschließen. In augenfälligem Kontrast hierzu nehmen sie in 16 km eine mittlere Übersättigung des Wasserdampfes an, so daß die relative Feuchte 150% bezogen auf Wasser und nahezu 300% bezogen auf Eis ist. Diese Annahme liefert in 16 km Höhe das $c_0 = 6 \cdot 10^{-4}$, welches in Gl. (2) eingesetzt wurde. Für eine geringere relative Feuchte würde sich J_0 proportional reduzieren.

Das Fehlen von Kondensation, d.h. von Wolken, oberhalb von 15 km Höhe ist ein Postulat, welches seit der Entdeckung der „Perlmutterwolken" im Höhenbereich bis 30 km, vgl. Suering[6], als falsch erwiesen worden ist. Zwar sind diese Wolken verhältnismäßig seltene Erscheinungen, jedoch genügt ihre Existenz, um die Annahme des Fehlens von kondensationsbedingter Reduzierung des vertikalen Diffusionsstroms J oberhalb von 16 km zu erschüttern. Selbst wenn das J_0 von $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ Mole/cm² pro Jahr zuträfe, könnte es nicht voll zur photochemischen Reaktion in 80 km Höhe zur Verfügung stehen.

Schwerer wiegende Bedenken müssen gegen die Annahmen über die relative Feuchtigkeit in 16 km Höhe gerichtet werden. Neuere Sondierungen der unteren Stratosphäre mit Flugzeug und Ballon lassen nur vereinzeltes Auftreten von Eisübersättigung — zumeist in Tropopausennähe — und keine nennenswerte Wasserübersättigung erkennen (vgl.[7–9]). Übereinstimmend deuten die Sondierungen auf eine durchschnittliche Abnahme der relativen Feuchtigkeit mit der Höhe und die große Trockenheit hin, die 50 bis 80 Millibar oberhalb der Tropopause, d.h. in etwa 15 km Höhe, vorwiegt. Shellard[9] findet 3% relative Feuchtigkeit als Mittelwert aus 64 Aufstiegen in 75 Millibar oberhalb der Tropopause.

[6] R. Suering, Die Wolken, 2. Aufl. Leipzig 1941, S. 42.

[7] Barret, Herndon u. Carter, J. Meteorology **6**, 367 [1949].

[8] Dobson, Brewer u. Cwilong, Proc. Roy. Meteorol. Soc. London (A), **185**, 144 [1946].

[9] Shellard, Meteorol. Mag. **78**, 341 [1949].

Alle zur Zeit verfügbaren meteorologischen Erfahrungen sprechen somit dafür, daß der von Harteck und Jensen angenommene Feuchtigkeitswert in 16 km Höhe wahrscheinlich um mehr als den Faktor 10 zu groß ist. Auch wenn wir nur den Faktor 2 ansetzen, reduziert sich allein dadurch der Diffusionsstrom J_0 auf etwa $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mole/cm² pro Jahr und wird gleich der von Harteck und Jensen diskutierten Menge, die rekombiniert werden kann, so daß effektiv die Erzeugung von Sauerstoff gleich Null werden kann; zumindest muß man sagen, daß sie mit einem Unsicherheitsfaktor von mehreren Zehnerpotenzen behaftet ist.

Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß unter den gegenwärtigen atmosphärischen Bedingungen der Prozeß der photochemischen Zerlegung von Wasserdampf in der E-Schicht *nicht* erklären kann, wie der Sauerstoff in die Atmosphäre gekommen ist. Die Wirksamkeit des Prozesses in einer wesentlich wärmeren, feuchteren und stark turbulenten Uratmosphäre ist damit nicht bestritten, bedarf aber eingehender neuer Untersuchungen.

Zur Frage nach dem Impuls einer Schallwelle

Von ARNOLD SCHOCH

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 273–279 [1952]; eingegangen am 23. Oktober 1951)

Zur Klärung der in der Literatur zu findenden widerspruchsvollen Ansichten wird der Zusammenhang zwischen Strahlungsdruck und Impuls einer fortschreitenden Schallwelle untersucht, mit dem Ergebnis, daß ein Wellenpaket sehr wohl einen Impuls besitzt, während bei einer stationären periodischen Welle der Impuls im Zeitmittel Null ist.

Es ist bekannt, daß eine Schallwelle, die auf eine (absorbierende oder reflektierende) Wand trifft, auf diese im allgemeinen im Zeitmittel eine Kraft ausübt — den „Strahlungsdruck" — und zwar auch dann, wenn die Schallschwingungen periodisch verlaufen. Dieser Strahlungsdruck findet seine Erklärung erst durch Berücksichtigung des nicht-linearen Charakters der Grundgleichungen der Hydrodynamik. In der üblichen linearen Näherungstheorie für schwache Schallwellen tritt er nicht auf. Auf die Auffangfläche überträgt die Schallwelle also einen gewissen Impuls, und es ist schon gelegentlich die Frage diskutiert worden, ob im Falle einer fortschreitenden Welle und einer absorbierenden Auffangfläche diese Impulsübertragung so zu verstehen sei, daß jede Volumeinheit der Welle einen gewissen Impuls enthält, der mit Schallgeschwindigkeit von der Welle transportiert wird. Daß diese Vorstellung nicht selbstverständlich ist, erkennt man daran, daß auch durch einen statischen Spannungszustand Impuls übertragen wird, ohne daß damit eine von Null verschiedene Impulsdichte des übertragenden Mediums verknüpft ist.

Einer im Vakuum fortschreitenden elektromagnetischen Welle muß man bekanntlich in der Tat eine Impulsdichte zuschreiben, die mit Lichtgeschwindigkeit c transportiert wird und damit den elektromagnetischen Strahlungsdruck unmittelbar anschaulich macht. Und zwar ist die Impulsdichte gleich $\mathfrak{S}/c^2$, wenn $\mathfrak{S}$ der Vektor der Energiestromdichte ist. Bei einer fortschreitenden ebenen Welle mit der Energiedichte $\overline{E}$ (darübergesetzter Strich kennzeichnet den zeitlichen Mittelwert) ist $\overline{\mathfrak{S}} = \overline{E}c$, und die Dichte des Impulsstroms oder der Strahlungsdruck auf eine absorbierende Wand senkrecht zur Fortschreitrichtung daher

$$\overline{p} = \frac{\overline{\mathfrak{S}}}{c^2}\, c = \overline{E}\,.$$

Rayleigh[1] untersuchte 1905 die entsprechenden Verhältnisse bei Schallwellen und kam zu dem Ergebnis, daß bei ebenen Schallwellen der Strahlungsdruck ebenfalls der Energiedichte proportional ist, wobei der Proportionalitätsfaktor jedoch von der Zustandsgleichung des Mediums abhängt, und daß weiter eine fortschreitende Welle einen dem Strahlungsdruck entsprechenden Impulsin-

[1] Lord Rayleigh, Philos. Mag. J. Sci. **10**, 364 [1905] oder Scientific Papers **5**, 262, Cambridge Univ. Press 1912.

Alle zur Zeit verfügbaren meteorologischen Erfahrungen sprechen somit dafür, daß der von Harteck und Jensen angenommene Feuchtigkeitswert in 16 km Höhe wahrscheinlich um mehr als den Faktor 10 zu groß ist. Auch wenn wir nur den Faktor 2 ansetzen, reduziert sich allein dadurch der Diffusionsstrom J_0 auf etwa $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mole/cm² pro Jahr und wird gleich der von Harteck und Jensen diskutierten Menge, die rekombiniert werden kann, so daß effektiv die Erzeugung von Sauerstoff gleich Null werden kann; zumindest muß man sagen, daß sie mit einem Unsicherheitsfaktor von mehreren Zehnerpotenzen behaftet ist.

Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß unter den gegenwärtigen atmosphärischen Bedingungen der Prozeß der photochemischen Zerlegung von Wasserdampf in der E-Schicht *nicht* erklären kann, wie der Sauerstoff in die Atmosphäre gekommen ist. Die Wirksamkeit des Prozesses in einer wesentlich wärmeren, feuchteren und stark turbulenten Uratmosphäre ist damit nicht bestritten, bedarf aber eingehender neuer Untersuchungen.

Zur Frage nach dem Impuls einer Schallwelle

Von Arnold Schoch

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 273–279 [1952]; eingegangen am 23. Oktober 1951)

Zur Klärung der in der Literatur zu findenden widerspruchsvollen Ansichten wird der Zusammenhang zwischen Strahlungsdruck und Impuls einer fortschreitenden Schallwelle untersucht, mit dem Ergebnis, daß ein Wellenpaket sehr wohl einen Impuls besitzt, während bei einer stationären periodischen Welle der Impuls im Zeitmittel Null ist.

Es ist bekannt, daß eine Schallwelle, die auf eine (absorbierende oder reflektierende) Wand trifft, auf diese im allgemeinen im Zeitmittel eine Kraft ausübt — den „Strahlungsdruck" — und zwar auch dann, wenn die Schallschwingungen periodisch verlaufen. Dieser Strahlungsdruck findet seine Erklärung erst durch Berücksichtigung des nicht-linearen Charakters der Grundgleichungen der Hydrodynamik. In der üblichen linearen Näherungstheorie für schwache Schallwellen tritt er nicht auf. Auf die Auffangfläche überträgt die Schallwelle also einen gewissen Impuls, und es ist schon gelegentlich die Frage diskutiert worden, ob im Falle einer fortschreitenden Welle und einer absorbierenden Auffangfläche diese Impulsübertragung so zu verstehen sei, daß jede Volumeinheit der Welle einen gewissen Impuls enthält, der mit Schallgeschwindigkeit von der Welle transportiert wird. Daß diese Vorstellung nicht selbstverständlich ist, erkennt man daran, daß auch durch einen statischen Spannungszustand Impuls übertragen wird, ohne daß damit eine von Null verschiedene Impulsdichte des übertragenden Mediums verknüpft ist.

Einer im Vakuum fortschreitenden elektromagnetischen Welle muß man bekanntlich in der Tat eine Impulsdichte zuschreiben, die mit Lichtgeschwindigkeit c transportiert wird und damit den elektromagnetischen Strahlungsdruck unmittelbar anschaulich macht. Und zwar ist die Impulsdichte gleich $\mathfrak{S}/c^2$, wenn $\mathfrak{S}$ der Vektor der Energiestromdichte ist. Bei einer fortschreitenden ebenen Welle mit der Energiedichte $\overline{E}$ (darübergesetzter Strich kennzeichnet den zeitlichen Mittelwert) ist $\overline{\mathfrak{S}} = \overline{E}c$, und die Dichte des Impulsstroms oder der Strahlungsdruck auf eine absorbierende Wand senkrecht zur Fortschreitrichtung daher

$$\overline{p} = \frac{\overline{\mathfrak{S}}}{c^2}\, c = \overline{E}\,.$$

Rayleigh[1] untersuchte 1905 die entsprechenden Verhältnisse bei Schallwellen und kam zu dem Ergebnis, daß bei ebenen Schallwellen der Strahlungsdruck ebenfalls der Energiedichte proportional ist, wobei der Proportionalitätsfaktor jedoch von der Zustandsgleichung des Mediums abhängt, und daß weiter eine fortschreitende Welle einen dem Strahlungsdruck entsprechenden Impulsin-

[1] Lord Rayleigh, Philos. Mag. J. Sci. **10**, 364 [1905] oder Scientific Papers **5**, 262, Cambridge Univ. Press 1912.

halt besitzt. Eingehender ist die Theorie des Schallstrahlungsdrucks später von Langevin[2] und besonders von Brillouin[3] behandelt worden, doch was die Frage der Impulsdichte einer Schallwelle anlangt, kommt Brillouin — im Gegensatz zu Rayleigh — zu dem Schluß, daß diese Null sei, wenn in der Schallwelle im Mittel kein Materiestrom auftritt. Eine Reihe späterer Arbeiten[4–9], die sich mit Schallstrahlungsdruck befassen, bestätigen — soweit die Frage des Impulses erörtert wird — die Ansicht Brillouins.

So unanfechtbar das Argument erscheint, daß ohne mittleren Materiestrom auch keine mittlere Impulsdichte in einer Schallwelle möglich sei, so kann man doch ein ebenso unanfechtbares Argument dafür anführen, daß eine Schallwelle mindestens in gewissen Fällen Impuls enthalten muß. Man kann nämlich dasselbe Gedankenexperiment, durch welches man den Impuls elektromagnetischer Wellen elementar zu begründen pflegt, auch mit Schallwellen ausführen: Man denke sich, etwa in einem starrwandigen Rohr, durch die Bewegung eines Kolbens einen ebenen Wellenzug von begrenzter Länge erzeugt. Die Bewegung des Kolbens erfolge so, daß er am Ende der Bewegung in derselben Lage ist wie am Anfang; im Mittel finde also keine Verschiebung des Mediums statt. Während der Bewegung, d. h. während der Schallerzeugung, erfährt der Kolben als Strahlungsdruck eine im Mittel von Null verschiedene Reaktionskraft, und dementsprechend überträgt der Kolben auf das Medium einen von Null verschiedenen Gesamtimpuls, der notwendig in dem erzeugten Schallwellenzug enthalten sein muß, wenn vor und hinter dem Wellenzug das Medium in Ruhe ist.

Eine Aufklärung des Widerspruchs, der hier zu bestehen scheint, dürfte außer für das Problem an sich auch im Hinblick auf die gelegentlich benützte Konzeption der „Schallquanten" oder „Phononen" von Interesse sein, denen man einen Impuls zuzuschreiben pflegt. Im folgenden soll daher gezeigt werden, daß eine fortschreitende Schallwelle einen von Null verschiedenen Gesamtimpuls besitzen kann, auch wenn im Mittel kein Materiestrom auftritt, und daß damit Rayleighs Behauptung im wesentlichen zu Recht besteht. Wegen der Schwierigkeiten, die einer allgemeineren Behandlung im Wege stehen, wird die Betrachtung — wie in den oben zitierten Arbeiten — beschränkt auf das eindimensionale Problem ebener Schallwellen. Zur weiteren Präzisierung muß dabei an einige Punkte erinnert werden, die den Mechanismus des Strahlungsdrucks betreffen:

Wie Brillouin gezeigt hat, handelt es sich beim Schallstrahlungsdruck auch in flüssigen und gasförmigen Medien um einen anisotropen Spannungszustand, sobald man ihn auf Flächen bezieht, die groß im Vergleich zur Wellenlänge sind. Die Hauptachsen sind nach der Fortschreitrichtung der Welle orientiert. Der Normaldruck quer zur Fortschreitrichtung erweist sich stets als um die Energiedichte $\bar{E}$ kleiner als längs der Fortschreitrichtung. Wegen dieses Sachverhalts hängt die Strahlungskraft auf eine Auffängerfläche, die senkrecht zur Wellenrichtung steht, von der Art der *seitlichen* Begrenzung der Welle ab. Breitet sich die Welle in einem Rohr mit nachgiebiger Seitenwand aus, oder handelt es sich um ein Wellenbündel von endlichem Querschnitt, das sich in einem ausgedehnten Medium ausbreitet, dann muß sich durch eine Änderung der mittleren Dichte des Mediums in der Welle ein Gleichgewichtszustand so einstellen, daß der Querdruck in der Welle gleich dem Druck in der Umgebung wird. In diesem Gleichgewichtszustand ist also der Druck in Fortschreitrichtung stets um $\bar{E}$ größer als der Druck der Umgebung, d. h. der resultierende Strahlungsdruck auf eine absorbierende Auffangfläche ist gleich $\bar{E}$, unabhängig von der Zustandsgleichung des Mediums. Läuft dagegen die Welle in einem Rohr mit starrer Wand, so kann dieses jeden Querdruck aufnehmen. In diesem Fall, den Rayleigh seinen Überlegungen zugrunde gelegt hatte, ergibt sich als Strahlungsdruck $\bar{E}$ mal einem von der Zustandsgleichung

[2] P. Langevin, von P. Biquard, Rev. Acoustique **1**, 105, 315 [1932], veröffentlichte Vorlesung.
[3] L. Brillouin, Ann. Physique **4**, 528 [1925]; J. Physique Radium **6**, 337 [1925]. Siehe besonders auch die Darstellung in Brillouins Buch „Les Tenseurs en Mécanique et en Elasticité", Paris 1938, S. 278 ff.
[4] E. Fubini-Ghiron, Rev. Acoustique **6**, 118 [1937].
[5] A. D. Fokker, Arch. du Musée Teyler **9**, 15 [1937].
[6] G. Hertz u. H. Mende, Z. Physik **114**, 354 [1939].
[7] G. Richter, Z. Physik **115**, 97 [1940].
[8] F. Bopp, Ann. Physik **38**, 495 [1940].
[9] P. J. Westervelt, J. acoust. Soc. America **22**, 319 [1950].

abhängigen Faktor. Es ist dieser zweite Fall der ebenen Welle in einem starrwandigen Rohr, der im folgenden im Hinblick auf den Impuls näher untersucht wird. Der erste Fall läßt sich nicht streng als eindimensionales Problem behandeln und wird am Schluß nur qualitativ diskutiert.

1. Wellengleichung und Lösung für die eindimensionale fortschreitende Schallwelle

Zur Untersuchung der gestellten Frage ist es zweckmäßig, die Feldgrößen (Teilchenverschiebung ξ, Dichte ϱ, Druck p) als Funktion substantieller (Lagrangescher) Koordinaten darzustellen. Als solche dienen die Koordinaten der Teilchen des Mediums im Ruhe- (Gleichgewichts-) Zustand. Im Fall der eindimensionalen Bewegung in x-Richtung ist also der zeitliche Verlauf der Verschiebung des Teilchens mit der Ruhelage x durch eine Funktion $\xi(x, t)$ gegeben. Der tatsächliche Ort des Teilchens zur Zeit t ist demnach $x + \xi(x, t)$. Der Spannungszustand des Mediums sei ein isotroper Druck $p(x, t)$, der durch die Dichte $\varrho(x, t)$ völlig bestimmt sei mittels der Zustandsgleichung

$$p = p(\varrho). \tag{1}$$

D. h. wir setzen ein flüssiges oder gasförmiges Medium ohne innere Reibung und adiabatische Zustandsänderungen voraus. Aus der Erhaltung der Masse eines Volumelements bei der Deformation folgt für die Dichte die Beziehung

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{1 + \xi'}, \tag{2}$$

wo $\xi' = \partial\xi/\partial x$ und ϱ_0 die Dichte des Mediums im Ruhezustand ist. Mittels (2) kann man p auch als Funktion der Deformation ξ' betrachten.

Als Bewegungsgleichung für das Medium erhält man sofort

$$\varrho_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\xi'} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}. \tag{3}$$

Diese geht in die einfache lineare Wellengleichung über, wenn $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\xi' = \text{const.}$, d. h. (1) von der Form

$$p = p_0 - \lambda \xi' \tag{4}$$

mit konstantem „Elastizitätsmodul" λ ist (p_0 ist der Ruhedruck). Die lineare Wellengleichung erscheint also, wenn für (1) das „Hookesche Gesetz" (4) steht, und näherungsweise trifft dies immer für kleine Deformationen ξ' (schwache Schallwellen) zu.

Die lineare Wellengleichung besitzt Lösungen der Form $\xi = f(t \mp x/v_0)$ mit beliebiger Funktion $f(t)$. Durch diese Lösungen werden fortschreitende Wellen von permanenter Form dargestellt. Feste Werte von ξ, ξ' und $\partial\xi/\partial t = u$ pflanzen sich mit der Geschwindigkeit v_0 fort, wobei

$$v_0^2 = -\frac{1}{\varrho_0}\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\xi'}\right)_{\xi'=0} = \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varrho}\right)_{\varrho=\varrho_0} \tag{5}$$

ist, wenn die lineare Wellengleichung nur als Näherung für kleine ξ' gilt.

Auch die strenge Wellengleichung (3) besitzt, wie seit den Untersuchungen von Riemann und Earnshaw bekannt[10], fortschreitenden Wellen entsprechende Lösungen, bei denen feste Werte von ξ' und u sich mit einer charakteristischen Geschwindigkeit fortpflanzen, die aber von ξ' bzw. u abhängt, so daß die Wellenform bei der Ausbreitung nicht erhalten bleibt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist (in Lagrangeschen Koordinaten[11])

$$v(\xi') = \left(-\frac{1}{\varrho_0}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\xi'}\right)^{1/2}, \tag{6}$$

und zwischen u und ξ' besteht dabei die feste, nur von der Zustandsgleichung, nicht aber von der Wellenform abhängige Beziehung (Earnshaw[10])

$$u = \mp \int_0^{\xi'} v(\xi')\,\mathrm{d}\xi'. \tag{7}$$

Es gilt das obere oder untere Zeichen, je nachdem die Welle in positiver oder negativer Richtung fortschreitet.

Die Begründung für den behaupteten Sachverhalt und die Beziehungen (6) und (7), die man am leichtesten bei Rayleigh[10] findet, läßt sich kurz so geben: Zunächst zeigt man, daß es Lösungen von (3) gibt, für welche eine feste Beziehung der Form $u = F(\xi')$ zwischen u und ξ' besteht. Einsetzen in (3) ergibt dann als Bedingung für $F(\xi')$:

$$\left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\xi'}\right)^2 = -\frac{1}{\varrho_0}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\xi'},$$

$$u + (1 + \xi')\,v = u + \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varrho}\right)^{1/2}.$$

Die Darstellungen in der Literatur operieren meist mit dieser Geschwindigkeit.

[10] S. z. B. die Darstellung bei Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 84, 247 [1910] oder Scientific Papers 5, 573, Cambridge Univ. Press 1912.

[11] Für die Geschwindigkeit in Eulerschen Koordinaten, d. h. für die wahre Fortpflanzungsgeschwindigkeit eines Zustands im Raum, würde man erhalten

woraus (7) folgt, wenn die Integrationskonstante so bestimmt wird, daß das undeformierte Medium in Ruhe ist. Die Geschwindigkeit $v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t$, mit der ein fester Wert u von Substanzelement zu Substanzelement fortschreitet, folgt aus der Bedingung

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\xi'}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x\,\partial t} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial t\,\partial x}v = 0\,,$$

und diese führt auf (6).

Auf Grund des soeben geschilderten Sachverhalts kann man streng, wenn auch nur in impliziter Form, die fortschreitende Welle angeben, die entsteht, wenn das anfänglich ruhende Medium durch Verschiebung eines starren Kolbens bei $x = 0$ in Bewegung gesetzt wird. Ist der zeitliche Verlauf der Verschiebung des Kolbens durch eine Funktion $f(t)$ gegeben, dann gilt die Randbedingung

$$\xi(0, t) = f(t).$$

Besitzt nun ein Substanzelement bei x die Geschwindigkeit $u(x, t)$, so verließ dieser Geschwindigkeitswert den Kolben zur Zeit $t - x/v$, wobei v die zu u vermöge (6) und (7) gehörige substantielle Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist. Also ist

$$u(x,t) = f'\left(t - \frac{x}{v}\right), \tag{8}$$

wo f' die Ableitung nach dem Argument bedeutet. Da v eine Funktion von u ist, ist Gl. (7) eine implizite Darstellung der Lösung $u(x, t)$.

Die Nullwerte von u wandern nach (6) und (7) mit der Geschwindigkeit $v(0) = v_0$ schwacher Schallwellen. Ist also zu den Zeiten $t = 0$ und $t = T$ die Geschwindigkeit der Kolbenbewegung $f'(t) = 0$, dann wandern Front und rückwärtiges Ende des erzeugten Wellenzugs mit der gewöhnlichen Schallgeschwindigkeit v_0, und die Länge des Wellenzugs bleibt konstant gleich $v_0 T$. Da ferner in allen vorkommenden Fällen v mit wachsendem u zunimmt, tritt innerhalb der Welle jene charakteristische Verzerrung des räumlichen Verlaufs von u auf, welche mit der Zeit zu Unstetigkeiten (Verdichtungsstößen) führt. Mit dem Auftreten von Unstetigkeiten hört die angegebene Lösung jedoch auf, der Differentialgleichung (3) zu genügen.

[12] E. Fubini-Ghiron, Alta Frequenza **4**, 530 [1935].

[13] N. Andrejew, J. Physics USSR **2**, 305 [1940].

[14] Unter Einführung der örtlichen Schallgeschwindigkeit

$$c(\varrho) = (\mathrm{d}p/\mathrm{d}\varrho)^{1/2};\ c(0) = c_0 = v_0,$$

(bezogen auf Eulersche Koordinaten) kann man dafür auch schreiben:

$$\alpha = 1 + \frac{\varrho_0}{c_0}(\mathrm{d}c/\mathrm{d}\varrho)_{\varrho=\varrho_0}.$$

Es ist $\alpha = 0$ für das Hookesche Gesetz als Zustandsgleichung, $\alpha = (\varkappa + 1)/2$ für die adiabatische Zustandsgleichung idealer Gase ($\varkappa$ = Verhältnis der spezifischen Wärmen).

Gl. (8) läßt sich natürlich nicht allgemein nach u auflösen, doch reicht für die unten folgenden Überlegungen eine Lösung in zweiter Näherung aus, die sich schon bei mehreren Autoren[12, 13] findet und die sich leicht direkt aus (8) gewinnen läßt. Wir entwickeln dazu die rechte Seite von (8) nach Potenzen von u:

$$u(x,t) = f'\left(t - \frac{x}{v_0}\right) + \frac{x}{v_0^2}\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}u}\right)_{u=0} u\, f''\left(t - \frac{x}{v_0}\right) + \ldots \tag{9}$$

Für $\mathrm{d}v/\mathrm{d}u = \alpha$ erhält man mit Hilfe von (5), (6) und (7):

$$\alpha = \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}u}\right)_{u=0} = \frac{1}{2\varrho_0 v_0^2}\left(\frac{\mathrm{d}^2 p}{\mathrm{d}\xi'^2}\right)_{\xi'=0}.^{14} \tag{10}$$

Unter der Voraussetzung, daß das zweite und die folgenden Glieder auf der rechten Seite der Gl. (9) klein gegen das erste sind, d. h. unter der Voraussetzung hinreichend schwacher Schallwellen und nicht zu großer x, kann man rechts für u die erste Näherung $u = f'(t - x/v_0)$ einsetzen und erhält damit als Lösung in zweiter Näherung

$$u(x,t) = f'\left(t - \frac{x}{v_0}\right) + \frac{\alpha x}{2v_0^2}\frac{\partial}{\partial t}\left[f'\left(t - \frac{x}{v_0}\right)\right]^2, \tag{11}$$

und hieraus weiter durch Integration

$$\xi(x,t) = f\left(t - \frac{x}{v_0}\right) + \frac{\alpha x}{2v_0^2}\left[f'\left(t - \frac{x}{v_0}\right)\right]^2, \tag{12}$$

wobei als Anfangsbedingungen angenommen sind:

$$f(t) = f'(t) = 0 \text{ für } t = 0; \quad \left.\begin{matrix}\xi(x,0) \equiv 0 \\ u(x,0) \equiv 0\end{matrix}\right\} \text{ für } x > 0\,.$$

2. Strahlungsdruck und Impuls einer fortschreitenden Welle

Der Strahlungsdruck auf eine absorbierende Fläche ist gleich dem Zeitmittelwert des Überdrucks $p - p_0$, gebildet für eine **feste** substantielle Koordinate $x = a$. Denn man kann etwa eine unbegrenzte Fortsetzung des Mediums rechts von einer substantiellen Fläche $x = a$ als Absorber be-

trachten. Nun ist in zweiter Näherung [unter Verwendung von (10) und (12)]

$$p-p_0=\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\xi'}\right)_{\xi'=0}\xi'+\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2p}{\mathrm{d}\xi'^2}\right)_{\xi'=0}$$
$$=-\varrho_0 v_0^2(\xi'-\alpha\xi'^2)$$
$$=\varrho_0 v_0\left\{f'\left(t-\frac{x}{v_0}\right)+\frac{\alpha}{2v_0}\left[f'\left(t-\frac{x}{v_0}\right)\right]^2+\frac{\alpha x}{2v_0^2}\frac{\partial}{\partial t}\left[f'\left(t-\frac{x}{v_0}\right)\right]^2\right\}.$$

Wir wollen annehmen, daß der Kolben einen begrenzten Wellenzug der Dauer T erzeuge, und daß $f(t)=f'(t)=0$ sei für $t=0$ und $t=T$. Dann wird der Zeitmittelwert des Überdrucks während der Dauer des Schalles:

$$\overline{p-p_0}=\frac{1}{T}\int_{x/v_0}^{x/v_0+T}(p-p_0)\,\mathrm{d}t$$
$$=\frac{\alpha}{2}\varrho_0\frac{1}{T}\int_0^T[f'(t)]^2\,\mathrm{d}t. \qquad (13)$$

Dieses Ergebnis gilt übrigens auch, wenn $f(t)$ periodisch ist und T eine ganze Zahl von Perioden umfaßt.

Der Impuls G, den das Medium zu einer Zeit t zwischen $x=0$ und $x=a$ (je Flächeneinheit des Querschnitts) enthält, ist in derselben Näherung

$$G=\varrho_0\int_0^a u\,\mathrm{d}x$$
$$=\varrho_0 v_0\left[f(t)-f\left(t-\frac{a}{v_0}\right)\right]-\frac{\alpha}{2}\frac{\varrho_0 a}{v_0}\left[f'\left(t-\frac{a}{v_0}\right)\right]^2+\frac{\alpha}{2}\varrho_0\int_{t-a/v_0}^t[f'(\tau)]^2\,\mathrm{d}\tau. \qquad (14)$$

Wenn die Länge des Wellenzugs $v_0T<a$ ist, und wenn $T<t<a/v_0$, d. h. wenn der Wellenzug die Erregerfläche $x=0$ schon verlassen, die Absorberfläche $x=a$ aber noch nicht erreicht hat, dann ist $f(t)=f(t-a/v_0)=f'(t-a/v_0)=0$, und aus (14) wird einfach:

$$G=\frac{\alpha}{2}\varrho_0\int_0^T[f'(\tau)]^2\,\mathrm{d}\tau. \qquad (15)$$

Dies ist also der Impulsinhalt des Schallwellenzugs, und er ist nach (13) gleich $\overline{(p-p_0)}\,T$, wie es nach dem Impulssatz nicht anders zu erwarten ist.

Der Zeitmittelwert der Impulsdichte in jedem Substanzelement des Mediums ist hingegen Null, wie einfach daraus folgt, daß insgesamt keine Materie verschoben wird und nach Ablauf der Bewegung alle Teilchen in die Ausgangslage zurückgekehrt sind. Dies steht aber keineswegs im Widerspruch zu einem von Null verschiedenen Gesamtimpuls einer fortschreitenden Welle. Denn der zeitliche Mittelwert von u bei festem x wäre zwar gleich dem räumlichen Mittelwert von u bei festem t, wenn u — wie in der linearen Näherung — nur vom Argument $t-x/v_0$ abhinge; in höherer Näherung trifft dies aber nicht mehr zu. (Nur wenn $\alpha=0$ ist, hängt u streng nur von $t-x/v_0$ ab, und dann verschwinden auch Strahlungsdruck und Impuls).

Um die Verhältnisse mehr in den Einzelheiten zu übersehen, sei der Fall einer Kolbenschwingung gemäß

$$f(t)=A(1-\cos\omega t)\quad\text{für } 0<t<T$$
$$f(t)=0\quad\text{für } t<0 \text{ und } t>T$$

etwas näher untersucht. T sei gleich einer ganzen Zahl von Perioden $2\pi/\omega$. Der zugehörige Geschwindigkeitsverlauf ist nach (11) gegeben durch

$$u(x,t)=A\omega\left\{\sin\left[\omega\left(t-\frac{x}{v_0}\right)\right]+\frac{\alpha}{2}xA\left(\frac{\omega}{v_0}\right)^2\sin\left[2\omega\left(t-\frac{x}{v_0}\right)\right]\right\} \qquad (16)$$

(diese Näherung gilt unter der Voraussetzung $xA\left(\frac{\omega}{v_0}\right)^2\ll 1$) und in Abb. 1 für übertriebene Verhältnisse aufgezeichnet. Die Geschwindigkeit, und damit auch die Impulsdichte besteht demnach aus einem räumlich streng periodischen *großen* Anteil und einem zweiten *kleinen* Anteil, dessen Amplitude mit x wächst. Dieser zweite Anteil, der auch für die zunehmende Verformung der Welle verantwortlich ist, führt bei der Integration über eine ganze Anzahl von Wellenlängen zu einem von Null verschiedenen Impuls. Der Impulsinhalt einer Welle beruht somit auf der Änderung der Wellenform während des Fortschreitens; innerhalb jeder räumlichen Halbperiode der Welle wird dabei Materie nach vorn verschoben.

Zur weiteren Veranschaulichung berechnen wir noch den zwischen dem hinteren Ende $x_0=v_0(t-T)$ des Wellenzuges und einer beliebigen Abszisse $x>x_0$ enthaltenen Impuls als Funktion von x und erhalten mit (16):

$$G(x_0, x) = \varrho_0 \int_{x_0}^{x} u \, dx = \varrho_0 v_0 A \left\{ \cos\left[\frac{\omega}{v_0}(x - x_0)\right] - 1 + \frac{\alpha}{4} A \left(\frac{\omega}{v_0}\right)^2 \left(x \cos\left[\frac{2\omega}{v_0}(x - x_0)\right] - x_0 - \frac{v_0}{2\omega} \sin\left[\frac{2\omega}{v_0}(x - x_0)\right] \right) \right\}. \quad (17)$$

Nur die Rolle des unterstrichenen, in x nicht periodischen Anteils ist hier von Interesse; sein Beitrag ist für ein festes t im unteren Teil von Abb. 1 aufgezeichnet (gestrichelt ein um eine

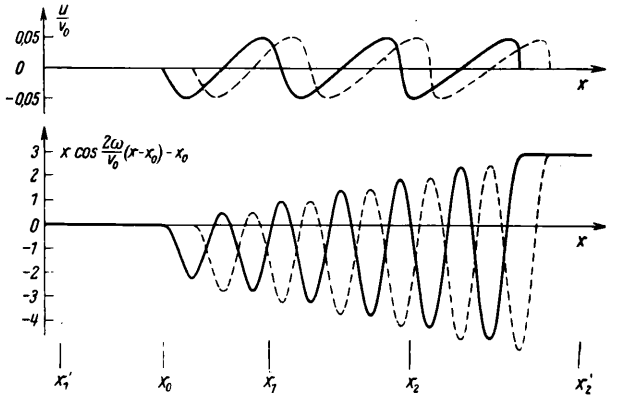


Abb. 1. Räumlicher Verlauf der Teilchengeschwindigkeit und des wesentlichen Beitrags zum Impuls (bezogen auf den Impuls pro Wellenlänge) in einer fortschreitenden Welle (für $\alpha = 1$).

Viertelperiode späterer Zustand). Der Impuls zwischen zwei *beliebigen* Abzissen x_1 und x_2 — soweit er von dem in (17) unterstrichenen Glied herrührt — läßt sich an der unteren Kurve unmittelbar als Differenz der Ordinaten beim rechten und linken Ende der Strecke ablesen. Man erkennt, daß Viertelperioden mit positivem und negativem Impulsbeitrag abwechseln, wobei der Absolutbetrag des Impulses mit x so wächst, daß die algebraische Summe aufeinanderfolgender Beiträge konstant ist. Der Impulsbeitrag einer Viertelwelle ist absolut größer als der Impulsbeitrag des gesamten nachfolgenden Wellenzugs; dadurch wird es möglich, daß ein von Null verschiedener Impuls des vollständigen Wellenzugs verträglich ist mit einem verschwindenden Zeitmittelwert des Impulses eines festen Mediumabschnitts.

Das betrachtete Beispiel zeigt, daß ein Unterschied besteht zwischen dem Fall eines begrenzten Wellenzugs, der sich ganz im Inneren des Mediums befindet, ohne an die Grenzen des Mediums heranzureichen, und dem Fall einer länger andauernden periodischen Welle, die das Medium zwischen Sender und Absorber vollständig ausfüllt. Dem ersten Fall entsprechen in Abb. 1 Mediumgrenzen bei x_1' und x_2', dem zweiten Fall solche bei x_1 und x_2. Der Gesamtimpuls der Welle ist im ersten Fall solange zeitlich konstant [und durch Formel (15) gegeben] als die Welle von den Mediumgrenzen losgelöst bleibt. Im zweiten Fall oszilliert er und ist im Zeitmittel Null[15]. In beiden Fällen aber wird der Impuls mit Schallgeschwindigkeit transportiert, wenn auch in abwechselnd positiven und negativen Portionen. Es ist also ohne Zweifel keineswegs so, daß der Strahlungsdruck mit dem Impuls einer Schallwelle nichts zu tun habe, wie manche der zitierten Autoren behauptet haben.

3. Strahlungsdruck und Energiedichte

Der Strahlungsdruck wird häufig durch die mittlere Energiedichte ausgedrückt. Man schreibt dann (13) in der Form

$$\overline{p - p_0} = \frac{\alpha}{2} \overline{E}. \quad (13a)$$

Dabei ist die mittlere Dichte der potentiellen Energie gleich der mittleren Dichte

$$\overline{E_{\text{kin.}}} = \frac{\varrho_0}{2} \overline{u^2}$$

der kinetischen Energie gesetzt, und natürlich nur Richtigkeit bis zu Gliedern zweiter Ordnung in u beansprucht. (In dieser Näherung verschwindet auch der Unterschied zwischen Lagrangescher und Eulerscher Energiedichte). Wie Andrejew[13] bemerkt hat, muß man aber mit der Annahme der

[15] Rayleigh scheint diesen Unterschied nicht beachtet zu haben. Die Herleitung seiner Gl. (26) in l.c.[1] für den Impuls, die unserer Gl. (15) entspricht, ist nur richtig, wenn an den Integrationsgrenzen das Medium in Ruhe ist. Andernfalls wird die bei Rayleighs Herleitung gemachte Voraussetzung hinfällig, daß die zwischen festen Eulerschen Koordinaten enthaltene Masse in einer fortschreitenden Welle konstant sei.

Gleichheit von mittlerer potentieller und kinetischer Energiedichte vorsichtig sein. Die potentielle Energie der *Masseneinheit* ist bis zu Gliedern zweiter Ordnung:

$$U = -\int_{1/\varrho_0}^{1/\varrho} p\, d\left(\frac{1}{\varrho}\right)$$
$$= -\frac{1}{\varrho_0}\int_0^{\xi'}\left[p_0 + \left(\frac{dp}{d\xi'}\right)_0 \xi' + \ldots\right] d\xi'$$
$$= -\frac{p_0}{\varrho_0}\xi' + \frac{1}{2}v_0^2\xi'^2 .$$

Bei einer fortschreitenden Welle kann man dies mittels (7) in u ausdrücken:

$$U = \frac{p_0}{\varrho_0 v_0}\left[u - \frac{\alpha}{2v}u^2\right] + \frac{1}{2}u^2 .$$

Die potentielle Energie je Volumeinheit wird darnach im Zeitmittel (über einen vollständigen Wellenzug oder über eine Periode)

$$\overline{E_{\text{pot.}}} = \varrho_0\overline{U} = \frac{1}{2}\varrho_0\overline{u^2}\left[1 - \alpha\frac{p_0}{\varrho_0 v_0^2}\right]$$
$$= \overline{E_{\text{kin.}}}\left[1 - \alpha\frac{p_0}{\varrho_0 v_0^2}\right], \qquad (18)$$

also keineswegs gleich $\overline{E_{\text{kin.}}}$, wenn $\alpha \neq 0$ und der Ruhedruck $p_0 \neq 0$. Man kann aber zeigen, daß Energiedichte und Energiestrom sich so in zwei Teile zerlegen lassen, daß jeder Teil für sich einer Kontinuitätsgleichung der Energieströmung genügt. Der erste Teil besteht im vorliegenden Fall aus der potentiellen Energiedichte $-p_0\xi' = (p_0/v_0)(u - \alpha u^2/2v_0)$ und der Energiestromdichte $p_0 u$, der zweite aus der Energiedichte $(\varrho_0/2)(v_0^2\xi'^2 + u^2) = \varrho_0 u^2$ und der Energiestromdichte $(p - p_0)u$. Es ist zweckmäßig — und im Einklang mit dem eingebürgerten Brauch — diese zweiten Teile als akustische Energiedichte und akustische Energiestromdichte zu definieren, obwohl sie nicht die volle Energie umfassen. Dies ist deswegen berechtigt, weil der erste Teil der Energiestromdichte, $p_0 u$, im Zeitmittel Null ist, wenn im Mittel kein Materiefluß vorhanden ist. Dem entspricht, daß der erste Teil der Energiedichte, $-p_0\xi'$, im räumlichen Mittel (über einen vollständigen Wellenzug oder eine ganze Zahl von Wellenlängen) verschwindet. [Dagegen nicht im Zeitmittel, siehe (18); hier liegt ein anderes Beispiel für die Verschiedenheit von zeitlichem und räumlichem Mittelwert vor.] — In (13a) ist also unter $\bar{E}$ die hier präzisierte *akustische* Energiedichte zu verstehen.

4. Der Fall der seitlich freien Welle

Der behandelte Fall einer durch ein starres Rohr geführten Welle ist insofern etwas akademisch, als er nicht den meist vorliegenden Versuchsbedingungen entspricht. Haben wir aber ein Wellenbündel von begrenztem Querschnitt, das sich in einem ausgedehnten Medium ausbreitet, dann treten auch Strömungen quer zur Fortpflanzungsrichtung auf, und das Problem läßt sich streng genommen nicht länger als eindimensionales behandeln (auch wenn man von Beugungserscheinungen absieht). Handelt es sich jedoch um periodische Schwingungen in stationärem Zustand, dann findet im Mittel keine Strömung durch die seitliche Begrenzung der Welle statt, und man kann die interessierenden Mittelwerte bis zur zweiten Näherung noch durch eindimensionale Idealisierung der Bewegung finden [3, 6, 7, 8]. Wie in der Einleitung schon auseinandergesetzt, weichen im stationären Zustand innerhalb des Wellenbündels die Ruhewerte p_1 und ϱ_1 von Druck und Dichte von denen des ungestörten Mediums in solcher Weise ab, daß der mittlere Querdruck

$$p_1 + \frac{\alpha}{2}\bar{E} - \bar{E} = p_0 ,$$

dem Ruhedruck des ungestörten Mediums, wird. Dementsprechend ergibt sich als Strahlungsdruck

$$\overline{p - p_0} = \bar{E},$$

und die Ruhedichte innerhalb der Welle ist geändert um

$$\varrho_1 - \varrho_0 = \frac{p_1 - p_0}{v_0^2} = \frac{\bar{E}}{v_0^2}\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right).$$

Auf einen Wellenzug von begrenzter Länge kann man diese Überlegungen nicht mehr anwenden, weil es sich dabei um keinen stationären Zustand handelt. Nimmt man aber einmal versuchsweise an, daß verhältnismäßig rasch auch in *diesem* Fall die Dichte ϱ_1 innerhalb der Welle sich einstelle, dann würde mit dem Wellenpaket ein Gebiet erhöhter Dichte mit Schallgeschwindigkeit durch das Medium transportiert. Dies würde dem Wellenpaket eine zusätzliche Impulsdichte $(\varrho_1 - \varrho_0)v_0$, insgesamt also [unter Berücksichtigung von (15)] im räumlichen Mittel die Impulsdichte $\alpha\,\bar{E}/2v_0 + (\varrho_1 - \varrho_0)v_0 = \bar{E}/v_0$ verleihen. Damit wäre ein häufig — wohl mehr in Analogie zu den Verhältnissen bei Lichtwellen — gemachter Ansatz plausibel gemacht, doch fehlt dieser Überlegung vorläufig noch die ausreichende Begründung. — Bei *stationärer* periodischer Welle ist der Impuls im Zeitmittel wieder Null, wie bei dem in Abschnitt 2 betrachteten Fall.

Zur Theorie der Vielfachstreuung geladener Teilchen

Von G. MOLIÈRE und F. SAUTER

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen,
und dem Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 280–282 [1952]; eingegangen am 4. März 1952)

Einige ergänzende und klarstellende Bemerkungen zu der gleichnamigen Untersuchung von F. Sauter und H. Wanke [1].

In einer kürzlich erschienenen Untersuchung [1] wurde das Problem der Vielfachstreuung geladener Teilchen beim Durchgang durch Materie dadurch behandelt, daß die für dieses Problem im allgemeinen benutzte Stoßgleichung

$$\cos\vartheta\,\partial I(x,\vartheta)/\partial x = N\int q(\chi)\{I(x,\vartheta') - I(x,\vartheta)\}\,d\Omega' \quad (1)$$

in die mit ihr mathematisch völlig äquivalente Differentialgleichung unendlich hoher Ordnung

$$\cos\vartheta\,\partial I(x,\vartheta)/\partial x = N\sum_{n=1}^{\infty} Q_n \Delta^n I(x,\vartheta) \quad (2)$$

umgeformt wurde. Dabei bedeutet $I(x,\vartheta)$ die Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Eindringtiefe x und vom Winkel ϑ gegen die Primärrichtung, N die Dichte der Streuzentren und $q(\chi)$ deren differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Streuung des stoßenden Teilchens um den Winkel χ. Für die Koeffizienten Q_n der n-fach wiederholten Laplace-Operatoren Δ auf der Einheitskugel ergaben sich bestimmte Integralausdrücke; im besonderen wurde für Q_1 die Formel

$$Q_1 = 4\pi\int_0^{\pi} q(\chi)\sin\chi\,d\chi\,\ln(1/\cos\chi/2) \quad (3)$$

gefunden. An diese rein mathematischen Ausführungen schlossen sich einige Bemerkungen physikalischer Art an. Da eine Diskussion zeigte, daß einerseits einige Formulierungen in dieser Arbeit zu Mißverständnissen Anlaß geben konnten, daß andrerseits eine bestimmte Schlußfolgerung auf physikalische Anwendungsmöglichkeiten nicht aufrechterhalten werden kann, erscheint es angezeigt, hier nochmals kurz auf den Problemkreis einzugehen und einige grundsätzliche Feststellungen im Anschluß an die in Frage stehende Untersuchung zu machen:

1. Für nicht zu große Ablenkwinkel wird die Stoßgleichung (1) durch die Besselfunktions-Entwicklung

$$I(x,\vartheta) = (I_0/2\pi)\int_0^{\infty} l\,dl\,J_0(l\vartheta) \cdot \exp\left[-2\pi Nx\int_0^{\infty} q(\chi)\{1-J_0(l\chi)\}\chi\,d\chi\right] \quad (4)$$

gelöst. Gilt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt speziell eine Formel der Gestalt

$$q(\chi) = C/[(2\sin\chi/2)^2 + \chi_a^2]^2, \quad (5)$$

in der C und χ_a zwei bestimmte, von der Energie des Primärteilchens und von den Eigenschaften des streuenden Atoms abhängige Größen darstellen, so führt die Auswertung von (4) nach Molière [2] auf den Reihenausdruck

$$I(x,\vartheta) = \frac{I_0}{\pi^2 Nx\,CB}\left\{e^{-\Theta^2} + \frac{f^{(1)}(\Theta)}{2B} + \frac{f^{(2)}(\Theta)}{2B^2} + \cdots\right\}$$

$$\text{mit } \Theta = \vartheta/\sqrt{\pi Nx\,CB}. \quad (6)$$

Dabei bedeuten die $f^{(\nu)}$ bestimmte, von Molière für $\nu = 1$ und 2 tabellierte Funktionen; und die Größe B ist durch die Beziehung

$$\exp B = \pi Nx\,CBe/\gamma^2\chi_a^2$$

$$\text{mit } \ln e = 1,\ \ln\gamma = 0{,}577 \quad (7)$$

[1] F. Sauter und H. Wanke, Z. Naturforschg. **7 a**, 33 [1952], im folgenden mit I zitiert.

[2] G. Molière, Z. Naturforschg. **3 a**, 78 [1948].

definiert. Wenn auch die Art der Abspaltung der Gauß-Funktion in (6), wie bei vielen asymptotischen Entwicklungen bekannter Funktionen, bis zu einem gewissen Maß willkürlich ist, so würde man, wie auch in (I) betont wurde, auch bei einer anderen Wahl der abzuspaltenden Gauß-Funktion nach dem Molièreschen Verfahren zum gleichen Kurvenverlauf der Streuintensität in Abhängigkeit von x und ϑ kommen, sofern man nur jeweils die vollständige Reihenentwicklung berücksichtigt und nicht etwa nach dem Gauß-Glied abbricht. Daher fanden auch Snyder und Scott[3] durch numerische Integration der Gl. (1) im Fall der q-Formel (5) bis auf unwesentliche Unterschiede den durch (6) gegebenen Intensitätsverlauf.

2. Wenn trotz dieser Feststellung in (I) ein neuer Weg zur Behandlung der Vielfachstreuung gesucht wurde, so geschah dies in dem Bestreben, eine Brücke von der Integrodifferentialgleichung (1) zur einfachen Diffusionsgleichung

$$\cos\vartheta\,\partial I(x,\vartheta)/\partial x = NQ\Delta I(x,\vartheta) \qquad (8)$$

zu schlagen, welche als Fokker-Plancksche Näherung der Stoßgleichung (1) die Grundlage sowohl der Untersuchungen von Fermi[4] und Scott[5] über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Krümmungen von Bahnspuren in Photoplatten, wie auch der Betrachtungen von Bethe, Rose und Smith[6] über die Rückdiffusion bildet. In der Tat würde die streng gültige Gl. (2) in diese Diffusionsgleichung übergehen, wenn das erste Glied mit Q_1 in der Reihe (2) eine dominierende Rolle spielen würde, in welchem Fall das Q der Diffusionsgleichung mit dem Q_1 nach (3) zu identifizieren wäre. Nun ist zwar der Koeffizient Q_1 im allgemeinen um mehr als eine Zehnerpotenz größer als die höheren Koeffizienten Q_n. Doch erweist sich dieser Unterschied nicht genügend groß, um das Weglassen der übrigen Glieder in der Reihe (2) zu rechtfertigen. Die Diffusionsgleichung (8) läßt sich daher nicht aus der Stoßgleichung als erste Näherung eines fortsetzbaren Entwicklungsverfahrens ableiten. Sie kann mithin nur so verstanden werden, daß man nach einer vereinfachten Grundgleichung sucht, welche unter gewissen Umständen die strenge Lösungsfunktion in guter Näherung beschreibt. Dabei bleibt zunächst die Frage nach dem Wert des Koeffizienten Q in (8) offen.

3. Um diese Frage zu klären, wurde in (I) versucht, durch angenäherte Integration der Differentialgleichung (2) zu einer Lösungsfunktion zu gelangen, aus der sich ein Mittelwert für das Quadrat des Streuwinkels berechnen läßt. Denn aus diesem Mittelwert kann man die gesuchte Größe Q nach der Beziehung

$$\overline{\vartheta^2} = 4NxQ \qquad (9)$$

bestimmen, wie man unmittelbar aus der die Diffusionsgleichung (8) lösenden Gauß-Funktion ersieht. Aus der für kleine Ablenkwinkel gültigen Lösungsfunktion der Gl. (2)

$$I(x,\vartheta) = (I_0/2\pi)\int_0^\infty l\,dl\,J_0(2\,l\sin\vartheta/2) \qquad (10)$$
$$\cdot\exp\left[-2\pi Nx\int q(\chi)\{1-P_{-\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{4}+l^2}}(\cos\chi)\}\sin\chi d\chi\right]$$

[vgl. (I, 31)], welche in ihrer Winkelabhängigkeit weitgehend mit der Lösungsfunktion (4) übereinstimmt, kann man streng den Wert

$$\overline{(2\sin\vartheta/2)^2} = 4\,Nx\,Q_1 \qquad (11)$$

gewinnen. Daher liegt die Vermutung nahe, an Stelle des Koeffizienten Q in die Diffusionsgleichung doch den Wert Q_1 einzusetzen. Nun ist aber dieser in (I) gezogene Schluß einschließlich seiner weiteren Konsequenzen insbesondere hinsichtlich der Auswertung von Plattenspuren insofern nicht haltbar, als sich bei dieser Berechnung der Einfluß der großen Streuwinkel besonders bemerkbar macht, welche in der Näherungsformel (10) nicht richtig erfaßt werden. Dem entspricht auch, daß sich die so gewonnenen $\overline{\vartheta^2}$-Werte als einige zehn Prozent zu hoch herausstellen. Andrerseits darf man aber auch nicht den Wert

$$\overline{\vartheta^2} = \pi Nx\,CB \quad \text{d. h. } Q = \pi CB/4 \qquad (12)$$

benutzen, der sich aus der Verwendung allein des Gauß-Anteils der Lösungsfunktion (6) ergeben würde. Vielmehr hätte man bei einer Q-Bestimmung zum Zweck der Auswertung von Bahnspuren die vollständige Lösungsfunktion $I(x,\vartheta)$ zu verwenden. Diese Kurve müßte man aber bei einem bestimmten ϑ_m-Wert abschneiden, entsprechend dem Umstand, daß man auch bei der Ausmessung der Bahnspuren Knicke um Winkel größer als ϑ_m ausschließt. Diesem modifizierten I-Verlauf hätte man schließlich eine Gauß-Funktion als Lösung von (8)

[3] H. Snyder u. W. T. Scott, Physic. Rev. **76**, 220 [1949].
[4] Vgl. B. Rossi u. K. Greisen, Rev. mod. Physics **13**, 240 [1941], im bes. S. 265 ff.
[5] W. T. Scott, Physic. Rev. **76**, 212 [1949].
[6] H. A. Bethe, M. E. Rose u. L. P. Smith, Proc. Amer. Philos. Soc. **78**, 573 [1938].

durch geeignete Wahl von Q so anzupassen, daß die jeweils gemessenen Mittelwerte über den Streuwinkel ($\overline{\vartheta^2}$ oder $\overline{|\vartheta|}$ oder $\overline{\sqrt{|\vartheta|}}$ oder dgl.) für die beiden Kurven übereinstimmen. — Diesen Erfordernissen entsprechen auch die praktisch angewandten Verfahren.

4. Der so bestimmte Wert von Q wird dann sicherlich mit der Schichtdicke x anwachsen, ähnlich wie dies auch wegen der x-Abhängigkeit von B beim Wert (12) der Fall ist. Bedingt wird diese zusätzliche x-Abhängigkeit durch die Tatsache, daß sich die Grenze zwischen Vielfach- und Einzelstreubereich mit zunehmendem x gegen größere Winkel hin verschiebt[7] und dadurch eine zusätzliche Veränderung der Streubreite der bestangepaßten Gauß-Kurve hervorruft. Diese Veränderung ist zwar in der Näherungslösung (10) implizit enthalten, tritt aber im Mittelwert (11) nicht in Erscheinung. Die Koeffizienten Q_n in der Reihe (2) sind naturgemäß von x unabhängig.

[7] Vgl. hierzu z.B. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **169**, 531 [1939].

Über die Natur der bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen primär entstehenden Radikale

Von Ludwig Holleck

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule in Bamberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 282–284 [1952]; eingegangen am 30. Dezember 1951)

Aus den ‚Grenzkurven', den deformierten polarographischen Stromspannungskurven, die bei ausreichendem Zusatz oberflächenaktiver Stoffe zu Lösungen aromatischer Nitroverbindungen resultieren, werden Schlußfolgerungen auf die Natur der intermediär bei kathodischer Reduktion entstehenden Primärprodukte mit Radikalcharakter gezogen. Diese werden als schwache Säuren befunden, die in einem Dissoziationsgleichgewicht mit dem betreffenden Säureanion stehen. Auf Grund der Vorstellung über die inhibierende Wirkung der oberflächenaktiven Stoffe auf die Folgereaktionen in alkalischen Lösungen wird aus dem Kurvenverlauf am Beispiel des p-Nitranilins der Wert der Dissoziationskonstante abgeleitet.

Wie vor kurzem in einem Vortrag[1] ausgeführt, lassen sich aus den Ergebnissen der Untersuchungen über die Beeinflussung der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen an Quecksilbertropfkathoden nicht nur Schlüsse auf die potentialbestimmenden Primärreaktionen ziehen[2], sondern darüber hinaus auch Aussagen über die Natur dieser instabilen Zwischenprodukte machen. Im folgenden seien die diesen Schlußfolgerungen zugrunde liegenden experimentellen Befunde und Vorstellungen in kurzen Zügen wiedergegeben.

Die Verlagerung des Halbstufenpotentials, die im Falle der eingehend untersuchten, über sechs Ladungsäquivalente laufenden Reduktion der Nitrogruppe des p-Nitranilins rund 60 mV/p_H-Einheit zu unedleren Werten im sauren Gebiet beträgt, ferner das Konstantwerden mit steigender OH-Ionenkonzentration sowie die Depression des Diffusionsstromes durch oberflächenaktive Stoffe bis auf 1/6 der Gesamtstufenhöhe — diese entspricht einer Reduktion bis zum p-Phenylendiamin —, ließen die das Kathodenpotential bestimmenden Vorgänge wie folgt formulieren[2]:

(I) $RNO_2 + H^+ + \ominus = RNO_2H$ im sauren Bereich,

(II) $RNO_2 + \ominus = RNO_2'$ im alkalischen Bereich.

Aus dem quasireversiblen Verhalten, hinsichtlich der p_H-Abhängigkeit des Reduktionspoten-

[1] Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Köln, September 1951, Vortragsreferat Angew. Chemie **63**, 486 [1951].

[2] L. Holleck u. H. J. Exner, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56**, 46 [1952].

durch geeignete Wahl von Q so anzupassen, daß die jeweils gemessenen Mittelwerte über den Streuwinkel ($\overline{\vartheta^2}$ oder $\overline{|\vartheta|}$ oder $\overline{\sqrt{|\vartheta|}}$ oder dgl.) für die beiden Kurven übereinstimmen. — Diesen Erfordernissen entsprechen auch die praktisch angewandten Verfahren.

4. Der so bestimmte Wert von Q wird dann sicherlich mit der Schichtdicke x anwachsen, ähnlich wie dies auch wegen der x-Abhängigkeit von B beim Wert (12) der Fall ist. Bedingt wird diese zusätzliche x-Abhängigkeit durch die Tatsache, daß sich die Grenze zwischen Vielfach- und Einzelstreubereich mit zunehmendem x gegen größere Winkel hin verschiebt[7] und dadurch eine zusätzliche Veränderung der Streubreite der bestangepaßten Gauß-Kurve hervorruft. Diese Veränderung ist zwar in der Näherungslösung (10) implizit enthalten, tritt aber im Mittelwert (11) nicht in Erscheinung. Die Koeffizienten Q_n in der Reihe (2) sind naturgemäß von x unabhängig.

[7] Vgl. hierzu z.B. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **169**, 531 [1939].

Über die Natur der bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen primär entstehenden Radikale

Von Ludwig Holleck

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule in Bamberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 282–284 [1952]; eingegangen am 30. Dezember 1951)

Aus den ‚Grenzkurven', den deformierten polarographischen Stromspannungskurven, die bei ausreichendem Zusatz oberflächenaktiver Stoffe zu Lösungen aromatischer Nitroverbindungen resultieren, werden Schlußfolgerungen auf die Natur der intermediär bei kathodischer Reduktion entstehenden Primärprodukte mit Radikalcharakter gezogen. Diese werden als schwache Säuren befunden, die in einem Dissoziationsgleichgewicht mit dem betreffenden Säureanion stehen. Auf Grund der Vorstellung über die inhibierende Wirkung der oberflächenaktiven Stoffe auf die Folgereaktionen in alkalischen Lösungen wird aus dem Kurvenverlauf am Beispiel des p-Nitranilins der Wert der Dissoziationskonstante abgeleitet.

Wie vor kurzem in einem Vortrag[1] ausgeführt, lassen sich aus den Ergebnissen der Untersuchungen über die Beeinflussung der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen an Quecksilbertropfkathoden nicht nur Schlüsse auf die potentialbestimmenden Primärreaktionen ziehen[2], sondern darüber hinaus auch Aussagen über die Natur dieser instabilen Zwischenprodukte machen. Im folgenden seien die diesen Schlußfolgerungen zugrunde liegenden experimentellen Befunde und Vorstellungen in kurzen Zügen wiedergegeben.

Die Verlagerung des Halbstufenpotentials, die im Falle der eingehend untersuchten, über sechs Ladungsäquivalente laufenden Reduktion der Nitrogruppe des p-Nitranilins rund 60 mV/p_H-Einheit zu unedleren Werten im sauren Gebiet beträgt, ferner das Konstantwerden mit steigender OH-Ionenkonzentration sowie die Depression des Diffusionsstromes durch oberflächenaktive Stoffe bis auf 1/6 der Gesamtstufenhöhe — diese entspricht einer Reduktion bis zum p-Phenylendiamin —, ließen die das Kathodenpotential bestimmenden Vorgänge wie folgt formulieren[2]:

(I) $RNO_2 + H^+ + \ominus = RNO_2H$ im sauren Bereich,

(II) $RNO_2 + \ominus = RNO_2'$ im alkalischen Bereich.

Aus dem quasireversiblen Verhalten, hinsichtlich der p_H-Abhängigkeit des Reduktionspoten-

[1] Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Köln, September 1951, Vortragsreferat Angew. Chemie **63**, 486 [1951].

[2] L. Holleck u. H. J. Exner, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56**, 46 [1952].

tials nach obigen Grenzformulierungen, darf nun angenommen werden, daß die Primärprodukte nach den Reaktionen I und II im Gleichgewicht stehen und daß die Übergangserscheinungen (in Potentialabhängigkeit und im Depressionseffekt), die im p_H-Bereich zwischen 7 und 10 besonders hervortreten, auf das Parallellaufen der beiden Reaktionen, bzw. die Gleichgewichtseinstellung nach

(III) $$RNO_2H = RNO_2' + H^{\cdot}$$

zu erklären sind.

Wie beim *p*-Nitranilin ließ sich auch bei weiteren aromatischen Nitroverbindungen [3] zeigen, daß oberflächenaktive Stoffe, wie z.B. Gelatine, Agar-Agar, Campher, Benzophenon, Tylose die Gestalt

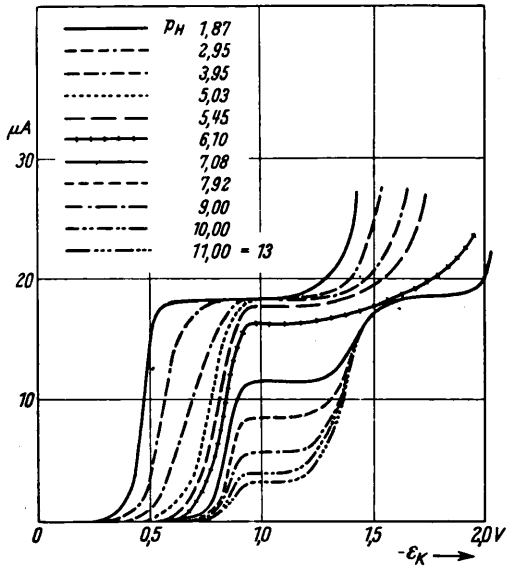


Abb. 1. Grenzkurven des *p*-Nitranilins (0,001-*m*.) bei 0,1% Tylosezusatz.

[3] L. Holleck u. H. J. Exner, Proceed. I. Internat. Polarographic Congress Prag, 1951, Bd. I, 97.

der Reduktionskurven z.Tl. beträchtlich, und zwar mit steigendem Gehalt an Zusatzstoff bis zu Grenzformen, deformieren. Für Methylcellulosen (Tylosen) wurde die beeinflussende Wirkung auch in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad aufgezeigt [4].

Der Abb. 1 sind Lage und Gestalt der Grenzkurven bei Methylcellulosezusatz (Tylose SL der Fa. Kalle) zu *p*-Nitranilinlösungen bei p_H-Werten zwischen 1,87 und 13 nach Messungen mit Exner zu entnehmen. Man ersieht daraus, daß sich bis p_H 6 keine stufenerniedrigende Wirkung der oberflächenaktiven Zusätze zeigt. In diesem Bereich geben diese Zusatzgehalte nur zu gewissen Verschiebungen der Stufen zu unedleren Werten und zu Verflachungen des Kurvenanstiegs — als Anzeichen irreversibler Begleitvorgänge — Anlaß. Bei höheren p_H-Werten wird mit konstantwerdendem Halbstufenpotential (0,84 V, bezogen auf die bei 20° C gesättigte Kalomelelektrode) diese Stufe, unter Ausbildung einer zweiten bei negativerem Potential, erniedrigt. Diese zweite Stufe, bis zur Höhe des Diffusionsstromes der unbeeinflußten Kurven, fällt mit der Desorption des oberflächenaktiven Stoffes zusammen.

Läßt sich dieser Depressionseffekt in den Stromspannungskurven in der Weise erklären, daß nur die Folgereaktionen der Reaktion II — also die Reaktionsfolge in ihrem Bruttoablauf $RNO_2' + 6\,H^{\cdot} + 5\ominus = RNH_2 + 2\,H_2O$ — durch die an der Kathodenoberfläche adsorbierten Partikeln inhibiert werden, dann ist die zweite Stufe ein Maß für den Anteil der Reaktion II an der Gesamtreaktion. 6/5 der zweiten Stufe kommen dann der Reaktion II zu und der Rest, d.i. die Höhe der ersten Stufe vermindert um 1/5 der zweiten, der Reaktion I.

[4] L. Holleck u. H. J. Exner, Z. Naturforschg., **6a**, 763 [1951].

p_H	$c_{H^{\cdot}}$	Stufenhöhe (unbezeichnete Einheiten) 1. St.	2. St.	%-Anteil d. Reaktion II	Verhältnis II/I	$\frac{II}{I} \cdot c_{H^{\cdot}}$
7,08	$8{,}22 \cdot 10^{-8}$	3,1	1,9	45,6	0,84	$70 \cdot 10^{-9}$
7,92	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	2,3	2,7	64,8	1,84	$22 \cdot 10^{-9}$
9,0	10^{-9}	1,5	3,5	84	5,25	$5{,}2 \cdot 10^{-9}$
10,0	10^{-10}	1,0	4,0	96	24,0	$2{,}4 \cdot 10^{-9}$
11,0	10^{-11}	0,85	4,15	99,6	220	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$

Tab.1. Auswertung der Diffusionsstromstärken der Grenzkurven des *p*-Nitranilins bei verschiedenen p_H-Werten.

In Tab. 1 sind die Kurven der Abb. 1 hierauf ausgewertet, und zwar zeigt die drittletzte Spalte den Prozentanteil der Reaktion II, die vorletzte Spalte das Verhältnis der Reaktionen II/I. Könnte man in beiden Fällen die Gleichgewichts-Konzentration der Primärprodukte nach I und II diesen Reaktionsanteilen proportional setzen, dann ergäbe sich aus dem Stufenverhältnis der Grenzkurven unmittelbar die Möglichkeit die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion III zu errechnen (letzte Spalte der Tab. 1). Für das RNO_2' wäre diese Proportionalität zweifellos gegeben, für das RNO_2H jedoch nicht, da diese Molekel im Gegensatz zum Ion auch bei Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe weiterreduziert wird, so daß das zwischen den beiden Primärprodukten bestehende Gleichgewicht durch das verschwindende RNO_2H gestört wird.

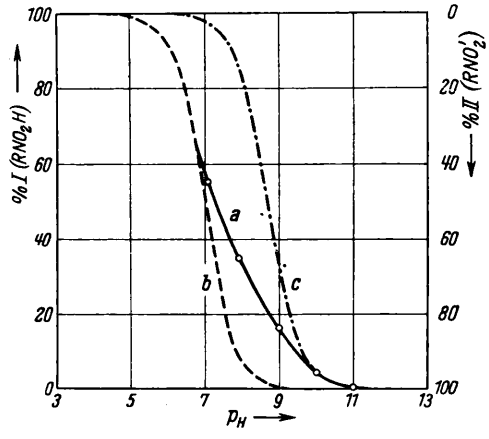


Abb. 2. Verhältnis der Reduktionsreaktionen II/I (Kurve a) beim *p*-Nitranilin und Gleichgewichtszusammensetzung gemäß einer Dissoziationskonstante $K_{III} = 10^{-7}$ (Kurve b) und $2 \cdot 10^{-9}$ (Kurve c).

[5] E. Müller, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, Springer, Berlin, 1940, S. 280.

Trägt man die aus den Grenzkurven ermittelten Anteile von Reaktion II (4. Spalte der Tab. 1) mit dem entsprechenden p_H-Wert auf, dann erhält man die Kurve a in Abb. 2.

Der Verlauf gemäß einer Gleichgewichtseinstellung nach III, also

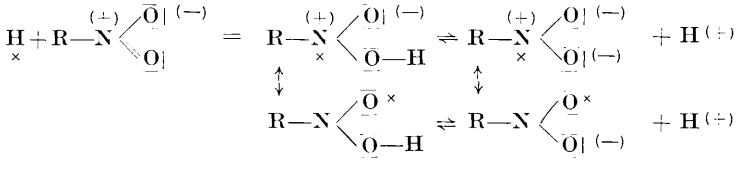
$$\frac{[RNO_2'][H^+]}{[RNO_2H]} = K_{III},$$

ist für Werte der Gleichgewichtskonstante 10^{-7} (Kurve b) und $2 \cdot 10^{-9}$ (Kurve c) ebenfalls eingezeichnet. Wie ersichtlich, grenzen diese beiden Kurven die experimentellen Daten ein.

Die Frage, welche der beiden Gleichgewichtskurven nun den wahren Wert der Dissoziationskonstante darstellen kann, ist nach der Vorstellung über den Sitz der Reaktionshemmung zugunsten der ersten zu beantworten. Der Anteil der Reaktion I wird durch die Nachbildung des weiterreduziert werdenden RNO_2H gegenüber der erst nach Desorption des oberflächenaktiven Stoffs einsetzenden Weiterreduktion des Ions vergrößert sein, so daß die 2. Stufe sich zu klein ergeben muß, was gegenüber der Kurve b zutrifft.

Es handelt sich bei dem primären instabilen Reduktionsprodukt danach um eine schwache Säure mit einer Dissoziationskonstante $K_{III} \sim 10^{-7}$. Es ist damit verständlich gemacht, daß ab p_H 10 die Reaktion praktisch nur mehr nach II — also unabhängig von der H^+-Konzentration — bei konstantem Halbstufenpotential verläuft, da hier das RNO_2H annähernd vollständig dissoziiert ist und sich eine Störung des Gleichgewichts praktisch nicht mehr auswirken kann. Die erste Stufe entspricht hierbei nur noch der Höhe des ein-elektronischen Vorgangs II.

Die Struktur des RNO_2H bzw. des Anions läßt sich in Analogie zu den Ammeniumionen [5] wie folgt formulieren:



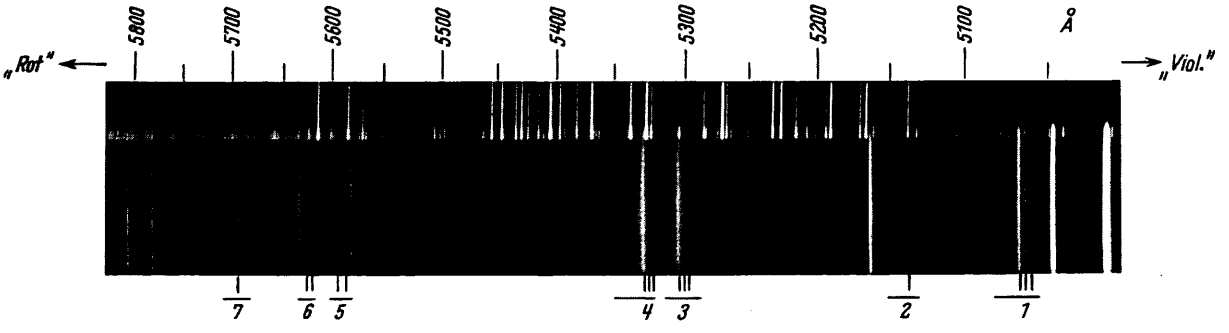


Abb. 1. Spektrum des C_2H_x („T-Spektrum"). Aufnahme mit einem Drei-Prismenspektrographen nach Zeiß-Försterling; Kamera $f = 85$ cm; Spaltbreite: 0,02 mm. Aufgenommen bei Phenylacetylen ($C_6H_5-C \equiv CH$) mit Fe-Vergleichsspektrum. Aufnahmebedingungen: He-Druck: 0,5 mm; Temperatur des Phenylacetylens: — 14°C; Stromstärke: 10 mA; Belichtungszeit: 3 h; Perutz-Peromnia-Platte; Ausmessung der Banden s. Tab. 2.

	Substanz		He	Ne	Ar	Bemerkungen
A	Benzol		+	—	—	zuerst beobachtet
	Toluol		+			viel schwächer als bei Benzol
	Benzo-nitril		+			
	Diphenyl		+		—	
	Diphenylmethan		+		—	
	Dibenzyl		+		—	
	Styrol		+		—	
	ω-Bromstyrol		+			
	Stilben		+			
B	Phenylacetylen		+	+	+	sehr stark
	Acetylen	$HC \equiv CH$	+	+	+	bisher stärkstes Spektrum
C	Äthylen	$H_2C = CH_2$	+			rel. schwach, H_2 stört
	Cyclohexen		+			sehr schwach, H_2 stört
	Cyclohexan		—			viel H_2
	n-Hexan	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	—			viel H_2
D	Naphthalin		+	—	—	stärker als bei Benzol sehr rein, sehr wenig H_2
	Anthracen		?			fraglich, ob überhaupt vorhanden
	Pyridin		+			
E	Chlorbenzol		+			sehr schwach
	Anilin		?			fraglich, ob überhaupt vorhanden
	Phenol		—			

Tab. 1

Über ein Spektrum im Sichtbaren beobachtet bei Acetylen, Äthylen und aromatischen Molekülen

(Träger C_2H_x; x = 1, 2 oder 3)

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 285–289 [1952]; eingegangen am 19. Dezember 1951)

Mit der Methode der Variation der Elektronengeschwindigkeiten[2] in der positiven Säule einer Glimmentladung wurde bei Benzol[3] und Naphthalin[4] ein gemeinsames Spektrum, „T-Spektrum", beobachtet. Im Verlauf weiterer Untersuchungen wurde dieses Spektrum auch noch bei einer Reihe anderer organischer Substanzen festgestellt. Befunde an Äthylen und Acetylen deuten darauf hin, daß dem Träger dieses Spektrums die Konfiguration C_2H_x zukommt, wobei x zunächst die Werte 0—4 annehmen könnte. Aus der Intensität des Spektrums bei verschiedenen Substanzen sowie aus anderen Gründen ist zu folgern, daß C_2(x=0) und C_2H_4(x=4) nicht in Frage kommen dürften. Es wird zunächst vermutet, daß das „T-Spektrum" einem Übergang von Acetylen oder einem der Radikale C_2H oder C_2H_3 zuzuordnen ist. Vielleicht können Versuche mit deuteriertem und methyliertem Acetylen und Äthylen weitere Aufschlüsse über den Träger des „T-Spektrums" geben.

Am Ende der Arbeit befindet sich ein Anhang mit den experimentellen Daten dieser Untersuchungsmethode.

Seit einer Reihe von Jahren wurden von einem der Verfasser und Mitarbeitern die Emissions-Spektren organischer Substanzen in einer zu diesem Zweck konstruierten Glimmentladungsröhre untersucht[1]. Dabei werden die organischen Moleküle in der positiven Säule durch Elektronenstoß angeregt.

Mit dieser Methode hat man zahlreiche neue Spektren beobachtet, die weder in Absorption, noch Fluoreszenz, noch Phosphoreszenz in Erscheinung treten. Um für die Deutung dieser Spektren Anhaltspunkte zu gewinnen, ist es wünschenswert, die Energien, bei denen diese Spektren auftreten, festzulegen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit[2] wurde nun eine Methode entwickelt, die Geschwindigkeit der anregenden Elektronen in einer Glimmentladung systematisch zu variieren. Es gibt zwei Möglichkeiten, eine solche Variation vorzunehmen:

1. Bei konstantem Edelgasdruck und konstanter Stromstärke wird schrittweise der Dampfdruck der Untersuchungssubstanz erhöht (Näheres s. Anhang Nr. 8).

2. Bei konstantem Dampfdruck der Untersuchungssubstanz und konstanter Stromstärke wird je eine Aufnahme mit Helium, Neon, Argon und Krypton (mit gleichem Druck) gemacht (s. Anhang Nr. 9).

Bei der zweiten Methode benutzt man die Tatsache, daß in einer Edelgasentladung die Geschwindigkeit der anregenden Elektronen charakterisiert wird durch die metastabilen ersten Anregungsniveaus der Edelgase: erste Anregung bei He 19,81 eV, bei Ne 16,6 eV, bei Ar 11,54 eV, bei Kr 9,9 eV.

Bei Anwendung der ersten Methode wurde bei Benzol[3] und Naphthalin[4] festgestellt, daß bei einem Mischungsverhältnis:

[1] H. Schüler, H. Gollnow u. A. Woeldike, Physik. Z. **41**, 381 [1940]; H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **42**, 390 [1941]; H. Schüler, Spectrochimica Acta **4**, 85 [1950].

[2] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **5a**, 657 [1950].

[3] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **6a**, 160 [1951].

[4] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **6a**, 270 [1951]

$$\frac{\text{Anzahl der Untersuchungsmoleküle}}{\text{Anzahl der Heliumatome}} = \frac{1}{20} \text{ bis } \frac{1}{40}$$

ein gemeinsames Spektrum im Sichtbaren auftritt (s. Abb. 1⁺, s. Anhang Nr. 4 und 5). Dieses Spektrum wurde von den Verfassern als „T-Spektrum" bezeichnet[3, 4], weil der Träger unbekannt war. Bei diesem Mischungsverhältnis tritt neben dem „T-Spektrum" auch noch stark das He-Spektrum in Erscheinung, woraus geschlossen werden muß, daß die Elektronengeschwindigkeiten noch relativ hoch sind, daß also für die Bildung des Trägers und seine Anregung eine hohe Energie erforderlich ist. Es wurde nun versucht, die dazu notwendige Energie näher zu bestimmen, indem das He durch Ne bzw. Ar (bei gleichem Druck) ersetzt wurde (zweite Methode). Sowohl beim Benzol wie auch beim Naphthalin konnte unter diesen Bedingungen kein „T-Spektrum" beobachtet werden: Das heißt also, daß die für das „T-Spektrum" notwendige Energie kleiner als 20 eV (erste Anregung des He) aber größer als 16,6 eV (erste Anregung des Ne) sein dürfte.

Auf der Suche nach weiteren Substanzen, bei denen das „T-Spektrum" auftritt, wurden die in Tab. 1⁺ aufgeführten Moleküle untersucht. Hierbei bedeutet „+" das Auftreten, „—" das Fehlen des „T-Spektrums", und freigelassene Felder, daß keine Untersuchungen vorliegen. Der A-Teil der Tab. 1 zeigt, daß unter den angegebenen Bedingungen (Mischungsverhältnis 1 : 20 bis 1 : 40) das „T-Spektrum" relativ häufig beobachtet wird bei Benutzung von He als Trägergas, während Versuche mit Ar, soweit sie durchgeführt wurden, ein negatives Resultat ergaben.

Anders liegen die Verhältnisse bei Phenylacetylen (C_6H_5–C≡CH), Teil B der Tab. 1, wo das „T-Spektrum" sehr intensiv auftritt und auch bei Ne und Ar noch beobachtet wird. Dieser Befund bedeutet, daß bei diesem Molekül wesentlich weniger Energie zum Erscheinen des Spektrums gebraucht wird als bei den anderen angeführten Benzolderivaten.

Da der Benzolring allen diesen Substanzen gemeinsam ist (und auch die erste Anregung des Phenylacetylens im gleichen Spektralbereich liegt wie die der Substanzen des Teils A der Tab. 1), so liegt es nahe, den Substituenten für das besondere Verhalten verantwortlich zu machen. Es wurde deshalb ein Versuch mit reinem Acetylen* durchgeführt. Hier ist die Intensität des „T-Spektrums" die größte, die bisher beobachtet wurde. Das Spektrum tritt sowohl bei He wie bei Ne und Ar auf. Bei diesen Versuchen dürfte von Interesse sein, daß bei hohem Acetylendampfdruck, wo die Elektronengeschwindigkeit lediglich vom C_2H_2 reguliert wird, die Intensität des „T-Spektrums" stark zurücktritt zugunsten eines Kontinuums, das dem Auge gelbgrün erscheint, und das sich bis in das langwellige UV erstreckt. Hinweise auf ein solches Kontinuum beim Acetylen sind den Verfassern bisher nicht bekannt.

Nach diesem Befund muß der Träger des „T-Spektrums" die Konfiguration C_2H_x haben. Da nun das Äthylen**, $H_2C=CH_2$ (Teil C der Tab. 1), auch das „T-Spektrum" aufweist[4], kann das x prinzipiell die Werte 0—4 annehmen. Der Wert 4 würde C_2H_4, also ein Äthylen-Molekül, bedeuten. Die erste Anregung des C_2H_4 ist aus der Absorption bekannt und liegt unterhalb 2100 Å[5], das „T-Spektrum" kann also nicht dieser ersten Anregung des Äthylens entsprechen. Der Triplett-Zustand des Äthylens ist kürzlich in Absorption von flüssigem Äthylen gemessen[6]; er liegt bei ~ 3400 Å, das „T-Spektrum" kann also auch nicht der Triplett-Singulett-Übergang sein.

Übergänge zwischen höher angeregten Molekülzuständen des Äthylens dürften ausgeschlossen sein, da das „T-Spektrum" beim C_2H_4 mit wesentlich schwächerer Intensität als beim Acetylen auftritt. Selbst wenn das Acetylen sich in der Entladung 100-proz. in Äthylen umsetzen würde, so müßte die Intensität des „T-Spektrums" beim Acetylen stets schwächer oder höchstens gleich der Intensität beim Äthylen sein.

Der Wert x = 0 würde zu einem C_2-Spektrum führen. Dann wäre aber nicht zu verstehen, warum man bei allen Versuchen, bei denen die C_2-Spektren unter stark variierten Anregungsbedingungen beobachtet wurden, nie ein Anzeichen vom „T-Spek-

⁺ Tab. 1 u. Abb. 1 s. Tafel S. 284a.

* Freundlicherweise hat uns Herr Prof. Reppe, Direktor des Forschungslaboratoriums der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, besonders reines Acetylen und Äthylen zur Verfügung gestellt.

** Beim Äthylen wird wie beim Acetylen bei hohem Substanzdampfdruck ein gelbgrün leuchtendes Kontinuum beobachtet, das bis in das nahe UV reicht.

[5] W. C. Price, Physic. Rev. **45**, 843 [1934]; Physic. Rev. **47**, 444 [1935]; R. B. Mooney u. E. B. Ludlam, Trans. Faraday Soc. **25**, 442 [1929]; G. Scheibe u. H. Grieneisen, Z. physik. Chem. Abt. B **25**, 52 [1934].

[6] C. Reid, J. chem. Physics **18**, 1299 [1950].

trum" gefunden hat. Unter unseren Anregungsbedingungen wurden bisher nur schwach die bekannten C_2-Spektren gesehen.

Wenn das x den Wert 2 hätte, so läge ein Spektrum von C_2H_2, also von Acetylen, vor. Die erste Anregung des Acetylens ist bekannt, sie liegt unterhalb 2400 Å[7] und erstreckt sich in der Absorption[8] von 41227 cm^{-1} bis 47694 cm^{-1}. Für eine Deutung des „T-Spektrums" als Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen besteht eine gewisse Möglichkeit. Nach Angaben von Price[7] existiert eine Rydbergserie von der Form

$$\nu_0^n = 91950 - R/(n - 0{,}95)^2,\ n = 3, 4, 5 \ldots$$

Für $n = 3$ ergibt sich ein Term mit $\nu = 65790$ cm^{-1}, der auch von Price beobachtet wurde. Zieht man die ν-Werte der gemessenen Banden des

lfd. Nr.	λ [Å]	Intensität	ν [cm^{-1}]		Diff. $\Delta\nu$ [cm^{-1}]
1	5061,1	(3)	19753		
	5064,6	(8)	19739		14
	5068,2	(10)	19725	a	14
2	5143	(4)	19438		
3	5294,1	(2)	18884		
	5299	(4)	18866		18
	5302,9	(8)	18852	b	14
4	5323,1	(3)	18781		
	5325,6	(6)	18772		9
	5329,4	(10)	18759	c	13
5	5587,8	(1)	17891		
	5591,3	(4)	17880	d	11
	5595,5	(1)	17866		14
	5597,8	(4)	17859		7
6	5623,8	(2)	17776	e	
7	5697,1	(7)	17548		

Differenzen $\Delta\nu$: a–c = 966 cm^{-1}
b–d = 972 cm^{-1}
c–e = 983 cm^{-1}

Tab. 2. Geschätzte Intensitäten der charakteristischen Kanten des „T-Spektrums".

„T-Spektrums" (s. Tab. 2) von dem Term 65790 cm^{-1} ab, so erhält man Werte zwischen 46037 cm^{-1} und 48242 cm^{-1}.

Die in der Absorption beobachteten Wellenzahlen liegen wie erwähnt[8] zwischen 41227 und 47694 cm^{-1}. Eine exakte Übereinstimmung dieser Werte mit den in der Absorption gemessenen besteht nicht. Die Werte, die man durch Subtraktion der Wellenzahlen der Gruppen 1 und 4 erhält, könnten wohl in die gemessenen der Absorption hineinpassen, für die anderen Gruppen des „T-Spektrums" läßt sich aber kein Analogon finden. Trotzdem soll diese Möglichkeit, das „T-Spektrum" als einen Übergang vom Term 65790 cm^{-1} nach dem tiefsten angeregten Zustand zu deuten, noch nicht völlig ausgeschlossen werden, weil in der Absorption in der Gegend von 46000 cm^{-1} auch (s. Tab. 2) Schwingungen von der Größenordnung 970 cm^{-1} auftreten, und weil ähnliche kleine Differenzen ($\Delta\nu$ zwischen 11 und 18 cm^{-1}) beobachtet werden.

Bei einer solchen Deutung des „T-Spektrums" als ein Acetylen-Spektrum müßte man dann aber wohl damit rechnen, daß die Minima der Potentialkurven gegeneinander verschoben sind; denn wenn die Minima der Potentialkurven des Acetylens untereinander liegen würden, dann sollte man bei einem Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen die Übereinstimmung der Werte bei den kleinsten Wellenzahlen, also in der Gegend von 41200 cm^{-1}, erwarten.

Auf jeden Fall dürfte dieser Befund von Interesse sein, weil bei den bisherigen Beobachtungen an Acetylen von einem solchen Spektrum nie berichtet worden ist.

Weiter könnte noch $x = 1$ und $x = 3$ möglich sein. In diesen Fällen würde es sich um das Spektrum des C_2H bzw. C_2H_3 handeln. Beides sind Radikale mit ungerader Elektronenzahl (ein unpaariges Elektron), deren Spektren unbekannt sind. Für ein C_2H-Radikal spricht das Auftreten der Differenzen, die auf eine nahe Verwandtschaft mit dem Acetylenmolekül hinweisen, während das Spektrum eines C_2H_3-Radikals eher Ähnlichkeit mit Befunden am Äthylen (C_2H_4) aufweisen sollte. Außerdem läßt die große Intensität des „T-Spektrums" beim Acetylen eher auf einen Zerfall in $C_2H + H$ schließen als auf eine Umsetzung in C_2H_3 durch Anlagerung eines H-Atoms, das ja erst vom Acetylen selbst geliefert werden müßte. Vielleicht

[7] J. Stark u. P. Lipp, Z. physik. Chem. **86**, 36 [1913]; H. Hese, A. Rose u. R. Gräfin zu Dohna, Z. Physik, **81**, 745 [1933]; G. Herzberg, Trans. Faraday Soc. **27**, 378 [1931]; G. Kistiakowsky, Physic. Rev. **37**, 276 [1931]; M. A. Jonesco, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**, 710 [1934]; W. C. Price, Physic. Rev. **45**, 843 [1934]; W. C. Price, Physic. Rev. **47**, 444 [1935].

[8] Sho-Chow Woo, Ta-Kong Liu, T. C. Chu u. Wu Chih, J. Chem. Physics **6**, 240 [1938].

können spätere Versuche mit deuteriertem oder methyliertem Acetylen und Äthylen noch weitere Aufschlüsse über den Träger des „T-Spektrums" geben.

Interessant ist nun (s. Teil C der Tab. 1), daß auch beim Cyclohexen, das ja nur eine Doppelbindung im Ring enthält, das „T-Spektrum", wenn auch sehr schwach, nachweisbar ist. Beim Cyclohexan und *n*-Hexan dagegen konnte es bisher nicht beobachtet werden. Allerdings ist bei den Substanzen der Gruppe C der Nachweis des „T-Spektrums" durch die sehr starke H_2-Bildung erschwert, denn in diesem Gebiet hat H_2 ein recht intensives Spektrum. Offensichtlich wird bei Molekülen, die nur Einfachbindungen enthalten, der Träger des „T-Spektrums" in viel geringerem Maße gebildet als bei Substanzen mit Doppelbindung, wenn er überhaupt gebildet wird.

Bei den Substanzen der Gruppe D muß bemerkt werden, daß bei Naphthalin das „T-Spektrum" recht stark in Erscheinung tritt, und daß in diesem Stadium das H_2-Spektrum auffällig schwach beobachtet wird (vgl. [4]). Beim Anthracen dagegen ist es selbst bei He-Anregung fraglich, ob das „T-Spektrum" überhaupt auftritt. Versuche mit Pyridin, wo ein Fremdatom im Ring eingebaut ist, zeigen das „T-Spektrum" bei relativ hohen Elektronengeschwindigkeiten, während bei weiterer Erhöhung des Pyridindampfdruckes (etwas kleinere Elektronengeschwindigkeiten) das rote Spektrum des CN das fragliche Gebiet überlagert.

Im Teil E der Tab. 1 sind drei Benzolderivate aufgeführt (Chlorbenzol, Anilin, Phenol), die sich in bezug auf das „T-Spektrum" von den Benzolderivaten der Gruppe A abweichend verhalten: Bei Chlorbenzol ist es auffällig schwach, bei Anilin ist sogar sein Nachweis fraglich und bei Phenol konnte es bisher überhaupt nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich ist hier die Wirkung des Substituenten auf den Benzolring dafür verantwortlich zu machen, daß der Träger des „T-Spektrums" so viel weniger gebildet wird.

Der Stickstoff bzw. der Sauerstoff des Substituenten scheint einen solchen Einfluß auf die Doppelbindungen im Ring zu haben, daß sich deren Verhalten bezüglich des „T-Spektrums" ändert gegenüber ihrem normalen Verhalten bei den Benzolderivaten der Gruppe A. Diese Wirkung des N-Atoms beim Anilin ist um so bemerkenswerter, als bei Pyridin das „T-Spektrum" ja auftritt, obwohl man annehmen sollte, daß die Wechselwirkung des N-Atoms *im* Ring die Doppelbindungen viel stärker beeinflussen würde.

Das Auftreten des „T-Spektrums" bei einigen der untersuchten organischen Substanzen deutet darauf hin, daß unter bestimmten Anregungsbedingungen die Möglichkeit besteht, den Träger des „T-Spektrums" aus diesen Molekülen abzuspalten. Aus den verschiedenen Intensitäten des Spektrums ist zu folgern, daß nicht allein das Vorhandensein von C- und H-Atomen im Molekül genügt. Die Befunde an Äthylen und Cyclohexen lassen zunächst vermuten, daß eine C = C-Doppelbindung als Voraussetzung für das Auftreten notwendig wäre. Aber der aromatische Ring mit seinen sechs π-Elektronen zeigt sich in dieser Beziehung nicht einheitlich, sondern das Auftreten des „T-Spektrums" ist ein neuer Parameter, der mit irgendwelchen Moleküleigenschaften gekoppelt sein muß, da bei den Benzolderivaten die Aufspaltung des Ringes in C_2H_x-Gruppen energetisch von gleicher Größenordnung sein dürfte. Auch bei den kondensierten Ringen ist die Variation der Intensität beträchtlich, wenn man das Verhalten von Naphthalin und Anthracen miteinander vergleicht [9].

Das „T-Spektrum" wird in einem Entladungsstadium beobachtet, wo das He-Spektrum noch dominiert, d. h. die dem Molekül zugeführte Energie wird hauptsächlich durch den metastabilen Zustand des He bei 20 eV gegeben sein. Diese Energie sollte ausreichen, um bei allen untersuchten Substanzen die notwendigen Trennungen im Molekül vorzunehmen. Wenn nun aber trotzdem so starke Variationen der Intensitäten des „T-Spektrums" auftreten, dann müssen noch andere Eigenschaften der Moleküle herangezogen werden, um ihr unterschiedliches Verhalten bei Anregung mit der gleichen Energie von 20 eV zu erklären.

Aus diesen Befunden geht wohl hervor, daß man bei Zuführung einer solchen Elektronenenergie kein hochionisiertes Untersuchungsmolekül erhält, sondern daß die Energie zur Trennung von Bindungen führt. Durch Fortsetzung und Erweiterung dieser Versuche besteht wohl die Möglichkeit, Einblick in diese energetischen Vorgänge im Molekül zu gewinnen.

[9] Über das Verhalten der heterocyclischen Fünferringe bezüglich des „T-Spektrums" wurden Untersuchungen von Herrn Prof. G. Milazzo (Istituto Superiore di Sanità, Rom) durchgeführt, die demnächst veröffentlicht werden.

Das „T-Spektrum" ist mit einem Drei-Prismenspektrographen nach Zeiß-Försterling, Kamera $f = 85$ cm aufgenommen und in Abb. 1 wiedergegeben. In Tab. 2 ist nach Messungen von Herrn Dipl. phys. A. Michel die Lage der charakteristischen Kanten wiedergegeben.

Anhang

Experimentelle Angaben

1. Die benutzte Entladungsröhre ist vor den Elektroden als Kühlfalle ausgebildet. Der Entladungsweg ist ungefähr 120 cm lang.

2. Der Teil der positiven Säule, dessen Leuchten aufgenommen wird, ist 38 cm lang und hat einen Querschnitt von ~ 2 cm^2, so daß der Wert der angegebenen Stromstärken durch zwei dividiert die Stromdichte ergibt.

3. Bei diesen Versuchen wurden meistens 7,5 mA benutzt. (Allgemein lassen sich bei dieser Versuchsanordnung Stromstärken zwischen 2 mA und 100 mA einstellen.)

4. Der benutzte Druck der Edelgase beträgt 0,2 bis 1,5 mm (normalerweise $\sim$ 0,6 mm).

5. Der Dampfdruck der Untersuchungssubstanz wurde bei diesen Versuchen bei einigen hundertstel mm — entsprechend einem Mischungsverhältnis (zum Edelgas) 1:20 bis 1:40 — durch ein Temperaturbad konstant gehalten.

6. Die Betriebsspannung an der Röhre variiert bei den Versuchen zwischen 1000 und 5000 Volt je nach den Versuchsbedingungen: Der Wahl des Edelgases und seines Druckes.

7. Die Anregung geschieht durch Wechselstrom (50 Hz, 220 V), der auf 6000 V transformiert wird.

8. Erste Methode der Variation der Anregungsbedingungen[2]: Auf Grund des Entladungsmechanismus in der positiven Säule werden bei He die Elektronengeschwindigkeiten durch die Werte 20 eV (erster Anregungszustand) und 25 eV (Ionisierung) charakterisiert. Bei allen organischen Substanzen liegen diese Grenzen der Geschwindigkeiten wesentlich tiefer, z. B. Benzol 4,72 eV (erste Anregung) und 9,19 eV (Ionisierung). Bei einer Versuchsreihe muß nun He-Druck und Stromstärke konstant gehalten werden. Durch schrittweise Erhöhung des Dampfdruckes der Untersuchungssubstanz wird die Geschwindigkeitsverteilung der anregenden Elektronen und damit die dem Molekül zugeführte Energie systematisch herabgesetzt. Bei kleinem Substanzdampfdruck leuchtet das Edelgas dominierend, ein Zeichen dafür, daß noch hohe Elektronengeschwindigkeiten vorhanden sind. Bei hohem Substanzdruck erhält man schließlich die Elektronengeschwindigkeitsverteilung, die der organischen Substanz selbst entspricht (Endzustand). In diesem Zustand wird das He nicht mehr angeregt, obwohl noch etwa ebenso viele He-Atome wie Substanzmoleküle in der Entladung vorhanden sind. Im Verlauf einer solchen Versuchsreihe wird der Substanzdampfdruck durch Temperaturbäder von einigen hundertstel mm bis auf etwa 1 mm erhöht.

9. Bei der zweiten Methode variiert man die Anregungsbedingungen dadurch, daß man nacheinander verschiedene Edelgase benutzt und damit die in der Entladung möglichen Höchstgeschwindigkeiten begrenzt (Daten s. Text). Man muß deshalb bei dieser Methode in dem Entladungsstadium mit kleinem Substanzdampfdruck bleiben, bei dem noch das Edelgas vorwiegend leuchtet. Bei hohem Substanzdruck (Endstadium) spielt die Wahl des Edelgases keine Rolle mehr, weil die Elektronengeschwindigkeiten nur noch durch die Untersuchungssubstanz gegeben sind.

NOTIZEN

Eine Bemerkung zur Geoid-Undulation

E. Milkutat *

(Z. Naturforschg. **7a**, 290 [1952]; eingeg. am 8. Januar 1952)

Zur Reduktion von Schweremessungen vergleicht man in der Geodäsie Meßwerte, die von dem Potential W des Geoids (W) (der durch die wirkliche Schwere bedingten „Erdoberfläche") herrühren, mit theoretischen Werten, die auf der begründeten Voraussetzung des von dem angenommenen Potential V bestimmten Niveausphäroids (V) beruhen. Dann ist $W = V + T$ das Potential der wirklichen Erdschwere und T die Restfunktion. Diese steht, wenn man Potentiale gleichen Arbeitswertes W_0 vergleicht, also für $W = W_0$ und $V = W_0$, mit der Geoidundulation ζ in der Beziehung

$$\zeta = + \frac{T_P}{\gamma_Q \cos\varepsilon} . \qquad (1)$$

ζ = QP ist der Abstand eines Punktes P auf (W) von einem Punkt Q auf (V) und ε ist der Winkel zwischen den beiden Flächennormalen in P und Q. ζ ist positiv, wenn P außerhalb von (V) liegt. $g_P = -$ grad W ist die wirkliche Schwere, $\gamma_Q = -$ grad V der theoretisch angenommene Vergleichswert. $T < 0$ bedeutet Hebung, $T > 0$ Senkung des Geoids. Dann ist $g_P - \gamma_P$ die nur von den Massenunregelmäßigkeiten herrührende wahre Schwerestörung, $g_P - \gamma_Q$ die von den Massenunregelmäßigkeiten *und* den Undulationen herrührende scheinbare Schwerestörung, und

$$g_P - \gamma_Q = g_P - \gamma_P + \zeta \frac{\partial \gamma_Q}{\partial n} ,$$

wo $n > 0$ die äußere Normale des Niveausphäroids (V) ist. Dabei ist in hinreichender Näherung $\cos\varepsilon = 1$ gesetzt. Dann besteht bis auf Glieder von höherer als erster Ordnung in ζ bekanntlich die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_P - \frac{T_P}{\gamma_Q}\frac{\partial \gamma_Q}{\partial n} + g_P - \gamma_Q = 0 . \qquad (2)$$

Nun ist in gleichbleibender Näherung

$$\partial/\partial n_P = \partial/\partial n_Q = \partial/\partial n .$$

Es kann daher abgekürzt geschrieben werden

$$T_P = T;\ \gamma_Q = \gamma;\ \frac{\partial T_P}{\partial n} = T';\ \frac{\partial \gamma_Q}{\partial n} = \gamma'$$

$$\text{und } \frac{g_P - \gamma_Q}{\gamma_Q} = \lambda$$

= relative scheinbare Schwerestörung. Dabei ist $\lambda = (g_P - \gamma_Q)/g_P$ bis auf Größen der Ordnung ζ^2. Dann wird aus (2) $\lambda = T\gamma'/\gamma^2 - T'/\gamma$. Man beachtet nun, daß $\lambda = \lambda[T, T', \gamma, \gamma', (n)]$ mit beliebigen zur Konkurrenz zugelassenen Funktionen T und γ und einer unabhängigen Veränderlichen n ist und daß die Variation des Integrals $H = \int \lambda dn$ verschwindet: $\delta H = 0$; $H =$ Extremum. Das ist der Fall, weil (2) die Form hat

$$\frac{g_P - \gamma_Q}{\gamma_Q} = -\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{T_P}{\gamma_Q}\right) \text{ bzw. } \lambda = \frac{g - \gamma}{\gamma} = -\zeta' , \qquad (3)$$

so daß der negative Gradient der Undulation in Normalenrichtung gleich der relativen scheinbaren Schwerestörung ist. Dann ist $\delta H \equiv 0$. Nun verschwindet aber in der Matrix

$$\begin{pmatrix} \lambda_{T'T'} & \lambda_{T'\gamma'} \\ \lambda_{\gamma'T'} & \lambda_{\gamma'\gamma'} \end{pmatrix}$$

jeder Koeffizient $\lambda_{uv} = \partial^2\lambda/\partial u \partial v$ einzeln. Eine quadratische Form mit dieser Koeffizientenmatrix kann deshalb nie negativ sein. Da dieses der Bedingung für ein Minimum entspricht, so heißt das schärfer: Das Integral längs der Normalen über die relative scheinbare Schwerestörung ist an jeder Stelle ein Minimum. Entsprechendes gilt gemäß (3) für die Hebungen und Senkungen des Geoids gegenüber dem Niveausphäroid.

* München 9, Pilgersheimerstr. 43.

Zur Theorie der inneren Feldemission

Von Joachim Homilius

Institut für theoretische Physik, Münster (Westf.)

(Z. Naturforschg. **7a**, 290–291 [1952]; eingeg. am 25. Januar 1952)

Nach Zener[1] können bei hohen elektrischen Feldern Elektronen von einem Energieband eines Kristalls in ein anderes übertreten, indem die dazwischenliegende Energielücke ΔE durch innere Feldemission überwunden wird. Für ein eindimensionales Kristallmodell errechnet er als Durchlaßwahrscheinlichkeit

$$D = e^{-\alpha},\ \alpha = \frac{(\Delta E)^2}{|eF|}\frac{ma}{4\hbar^2}$$

(a = Gitterkonstante, e = Elektronenladung, m = Elektronenmasse, $\mathfrak{F}$ = Feldstärke, $F = |\mathfrak{F}|$). Houston[2] hat eine Methode angegeben, welche die Berechnung von D auch für das dreidimensionale Gitter gestattet. Er behandelt den Einfluß des Gitterpotentials auf die verallgemeinerten zeitabhängigen Darwinschen Funktionen[3]

$$u(\mathfrak{r}, \mathfrak{k} + \mathfrak{f}t)\, e^{i(\mathfrak{k}+\mathfrak{f}t)\mathfrak{r}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int^t E(\mathfrak{k}+\mathfrak{f}t)dt} , \left(\mathfrak{f} \equiv \frac{e}{\hbar}\mathfrak{F}\right)$$

[1] Cl. Zener, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **145**, 523 [1934].

[2] W. V. Houston, Physic. Rev. **57**, 184 [1940].

[3] C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **154**, 61 [1936].

NOTIZEN

Eine Bemerkung zur Geoid-Undulation

E. Milkutat *

(Z. Naturforschg. **7a**, 290 [1952]; eingeg. am 8. Januar 1952)

Zur Reduktion von Schweremessungen vergleicht man in der Geodäsie Meßwerte, die von dem Potential W des Geoids (W) (der durch die wirkliche Schwere bedingten „Erdoberfläche") herrühren, mit theoretischen Werten, die auf der begründeten Voraussetzung des von dem angenommenen Potential V bestimmten Niveausphäroids (V) beruhen. Dann ist $W = V + T$ das Potential der wirklichen Erdschwere und T die Restfunktion. Diese steht, wenn man Potentiale gleichen Arbeitswertes W_0 vergleicht, also für $W = W_0$ und $V = W_0$, mit der Geoidundulation ζ in der Beziehung

$$\zeta = + \frac{T_P}{\gamma_Q \cos\varepsilon} . \qquad (1)$$

ζ = QP ist der Abstand eines Punktes P auf (W) von einem Punkt Q auf (V) und ε ist der Winkel zwischen den beiden Flächennormalen in P und Q. ζ ist positiv, wenn P außerhalb von (V) liegt. $g_P = -$ grad W ist die wirkliche Schwere, $\gamma_Q = -$ grad V der theoretisch angenommene Vergleichswert. $T < 0$ bedeutet Hebung, $T > 0$ Senkung des Geoids. Dann ist $g_P - \gamma_P$ die nur von den Massenunregelmäßigkeiten herrührende wahre Schwerestörung, $g_P - \gamma_Q$ die von den Massenunregelmäßigkeiten *und* den Undulationen herrührende scheinbare Schwerestörung, und

$$g_P - \gamma_Q = g_P - \gamma_P + \zeta \frac{\partial \gamma_Q}{\partial n} ,$$

wo $n > 0$ die äußere Normale des Niveausphäroids (V) ist. Dabei ist in hinreichender Näherung $\cos\varepsilon = 1$ gesetzt. Dann besteht bis auf Glieder von höherer als erster Ordnung in ζ bekanntlich die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_P - \frac{T_P}{\gamma_Q}\frac{\partial \gamma_Q}{\partial n} + g_P - \gamma_Q = 0 . \qquad (2)$$

Nun ist in gleichbleibender Näherung

$$\partial/\partial n_P = \partial/\partial n_Q = \partial/\partial n .$$

Es kann daher abgekürzt geschrieben werden

$$T_P = T;\ \gamma_Q = \gamma;\ \frac{\partial T_P}{\partial n} = T';\ \frac{\partial \gamma_Q}{\partial n} = \gamma'$$

$$\text{und } \frac{g_P - \gamma_Q}{\gamma_Q} = \lambda$$

= relative scheinbare Schwerestörung. Dabei ist $\lambda = (g_P - \gamma_Q)/g_P$ bis auf Größen der Ordnung ζ^2. Dann wird aus (2) $\lambda = T\gamma'/\gamma^2 - T'/\gamma$. Man beachtet nun, daß $\lambda = \lambda[T, T', \gamma, \gamma', (n)]$ mit beliebigen zur Konkurrenz zugelassenen Funktionen T und γ und einer unabhängigen Veränderlichen n ist und daß die Variation des Integrals $H = \int \lambda dn$ verschwindet: $\delta H = 0$; $H =$ Extremum. Das ist der Fall, weil (2) die Form hat

$$\frac{g_P - \gamma_Q}{\gamma_Q} = -\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{T_P}{\gamma_Q}\right) \text{ bzw. } \lambda = \frac{g - \gamma}{\gamma} = -\zeta' , \qquad (3)$$

so daß der negative Gradient der Undulation in Normalenrichtung gleich der relativen scheinbaren Schwerestörung ist. Dann ist $\delta H \equiv 0$. Nun verschwindet aber in der Matrix

$$\begin{pmatrix} \lambda_{T'T'} & \lambda_{T'\gamma'} \\ \lambda_{\gamma'T'} & \lambda_{\gamma'\gamma'} \end{pmatrix}$$

jeder Koeffizient $\lambda_{uv} = \partial^2\lambda/\partial u \partial v$ einzeln. Eine quadratische Form mit dieser Koeffizientenmatrix kann deshalb nie negativ sein. Da dieses der Bedingung für ein Minimum entspricht, so heißt das schärfer: Das Integral längs der Normalen über die relative scheinbare Schwerestörung ist an jeder Stelle ein Minimum. Entsprechendes gilt gemäß (3) für die Hebungen und Senkungen des Geoids gegenüber dem Niveausphäroid.

* München 9, Pilgersheimerstr. 43.

Zur Theorie der inneren Feldemission

Von Joachim Homilius

Institut für theoretische Physik, Münster (Westf.)

(Z. Naturforschg. **7a**, 290–291 [1952]; eingeg. am 25. Januar 1952)

Nach Zener[1] können bei hohen elektrischen Feldern Elektronen von einem Energieband eines Kristalls in ein anderes übertreten, indem die dazwischenliegende Energielücke ΔE durch innere Feldemission überwunden wird. Für ein eindimensionales Kristallmodell errechnet er als Durchlaßwahrscheinlichkeit

$$D = e^{-\alpha},\ \alpha = \frac{(\Delta E)^2}{|eF|}\frac{ma}{4\hbar^2}$$

(a = Gitterkonstante, e = Elektronenladung, m = Elektronenmasse, $\mathfrak{F}$ = Feldstärke, $F = |\mathfrak{F}|$). Houston[2] hat eine Methode angegeben, welche die Berechnung von D auch für das dreidimensionale Gitter gestattet. Er behandelt den Einfluß des Gitterpotentials auf die verallgemeinerten zeitabhängigen Darwinschen Funktionen[3]

$$u(\mathfrak{r}, \mathfrak{k} + \mathfrak{f}t)\, e^{i(\mathfrak{k}+\mathfrak{f}t)\mathfrak{r}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int^t E(\mathfrak{k}+\mathfrak{f}t)dt} , \left(\mathfrak{f} \equiv \frac{e}{\hbar}\mathfrak{F}\right)$$

[1] Cl. Zener, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **145**, 523 [1934].

[2] W. V. Houston, Physic. Rev. **57**, 184 [1940].

[3] C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **154**, 61 [1936].

eines Elektrons im homogenen elektrischen Feld $\mathfrak{F}$ durch einen Störungsansatz. Als einziges Anwendungsbeispiel teilt Houston eine Formel für das eindimensionale Gitter mit, welche sich von der Zenerschen um den Faktor $(2\pi)^2\,(1+e^{-\alpha})^{-2}$ unterscheidet. Führt man jedoch, unter Benutzung des Houstonschen Ansatzes, die Rechnung mittels der Sattelpunktsmethode durch, so erhält man statt dessen nur einen Faktor $\pi e^{2/3}/6 = 1{,}02$. Der 40-fach größere Houstonsche Faktor dürfte auf einer unzulässigen Verlegung des Integrationsweges beruhen.

Die Anwendung der Houstonschen Methode auf ein dreidimensionales Gitter zeigt, daß die Zenersche Formel im wesentlichen auch hierfür gültig ist. Wenn die Störung durch das Gitterpotential nicht zu groß ist, hat man lediglich in der Zenerschen Formel $F\cdot\cos\vartheta$ für F einzusetzen, wo ϑ der Winkel zwischen dem Feld und der Normalen der am stärksten durchlässigen Netzebene ist; a hat dann die Bedeutung des Netzebenenabstandes und ΔE ist die durch die Netzebene bedingte Energielücke. Diese Formel wurde bereits von Franz[4] mit Hilfe des Kronigschen eindimensionalen Gittermodells abgeleitet. Für das einfache kubische Gitter erhält man damit die folgende Richtungsabhängigkeit für die Durchschlagsfeldstärke

$$F_{[1,0,0]} : F_{[1,1,0]} : F_{[1,1,1]} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}.$$

Darin sind $F_{[1,0,0]}$, $F_{[1,1,0]}$, $F_{[1,1,1]}$ die Durchschlagsfeldstärken für den Fall, daß das Feld die Richtungen [1, 0, 0], [1, 1, 0], [1, 1, 1] hat. Für das kubisch-flächenzentrierte Gitter ergibt sich

$$F_{[1,0,0]} : F_{[1,1,0]} : F_{[1,1,1]} = \mathrm{Min}\left(\frac{\delta^2}{\sqrt{2}}, \sqrt{2}\right) : \mathrm{Min}\,(\delta^2, 1) : \mathrm{Min}\,(\delta^2\sqrt{6}, \sqrt{2/3}).$$

Hierbei ist δ das Verhältnis V_{200}/V_{111} der Fourier-Koeffizienten des Gitterpotentials. Das bedeutet eine Richtungsabhängigkeit von mindestens $\sqrt{3}:\sqrt{2}$, also gut 20%.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei den Alkalihalogeniden die innere Feldemission als Ursache für den elektrischen Durchschlag nicht in Betracht kommt, da nach v. Hippel und Davisson[5] die Feldstärke innerhalb der Meßgenauigkeit (5—10%) richtungsunabhängig ist und überdies die aus der Zenerschen Formel folgenden Feldstärken erheblich größer sind (vgl. W. Franz[4] S. 620 und W. Franz[6]) als die experimentellen. Bei Materialien mit geringeren Energielücken muß dagegen mit elektrischem Durchschlag infolge innerer Feldemission gerechnet werden. — Eine genauere Theorie, welche die gleichzeitige Durchlässigkeit mehrerer Netzebenen berücksichtigt, führt zu einer Verringerung des Richtungseffekts, die jedoch nicht sehr wesentlich ist. Eine ausführliche Darstellung der Rechnung ist in Vorbereitung.

[4] W. Franz, Z. Physik **113**, 607 [1939].
[5] A. v. Hippel u. J. W. Davisson, Physic. Rev. **57**, 156 [1940].
[6] W. Franz, Naturwiss. **39**, 18, [1952].

Quantenmechanik der kubisch raumzentrierten Strukturen der Übergangsmetalle

Von K. Ganzhorn

Institut für theor. und angew. Physik
der Techn. Hochsch. und Max-Planck-Institut
für Metallforschung
(Abt. Prof. U. Dehlinger) Stuttgart

(Z. Naturforschg. **7 a**, 291–292 [1952]; eingeg. am 22. Febr. 1952)

In der Gruppe der Übergangsmetalle tritt von der Spalte des Titans bis zu der des Eisens das kubisch raumzentrierte Gitter auf. Ein Vergleich der Schmelzwärmen und der Festigkeit dieser Elemente mit den Werten bei den raumzentrierten Alkali-Metallen weist deutlich darauf hin, daß für die Bindung der Übergangsmetalle das Vorhandensein der nicht aufgefüllten d-Elektronenschale von entscheidendem Einfluß sein muß. Der Beitrag, welchen die d-Elektronen zur Bindung im raumzentrierten Gitter leisten, wird ersichtlich, wenn es gelingt, über ihre Konfiguration im kubisch raumzentrierten Gitter eine Aussage zu machen. Dies ist mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen möglich.

Die kubisch-holoedrische Symmetriegruppe mit ihren 48 Elementen besitzt zweimal die fünf irreduziblen Darstellungen $\Gamma_1 \ldots \Gamma_5$ (bzw. $\Gamma_1' \ldots \Gamma_5'$) der Oktaedergruppe ($\Gamma_i'$ = Darstellungen der Inversionsgruppe). Nach diesen irreduziblen Darstellungen wird die $(2l+1)$-dimensionale Darstellung der Drehgruppe der Kugelflächenfunktionen zerlegt [1]. Dabei spalten die d-Funktionen bekanntlich in je eine Untergruppe zu drei und zwei Funktionen auf. Im kubisch raumzentrierten Gitter besitzt jedes Atom acht Nachbarn in der 1. Sphäre, also existieren im Gitter acht äquivalente Richtungen. Die Elektronenkonfiguration muß demnach mindestens teilweise der Symmetrie dieser acht Richtungen angepaßt sein. Zerlegt man die Darstellung $\Gamma_{(8)}^*$ dieser acht-dimensionalen Permutationsgruppe nach den irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe, so erhält man:

$$\Gamma_{(8)}^* = \Gamma_1 + \Gamma_2' + \Gamma_4' + \Gamma_5.$$

Zu diesen irreduziblen Darstellungen gehören bestimmte Sätze von Kugelflächenfunktionen als Basisfunktionen, aus denen man diejenigen Sätze auszuwählen hat, welche bei dem betrachteten Atom von den Elektronen der nicht abgeschlossenen Schalen besetzt sind. Beim Chrom (u. analog bei Mo und W) sind dies die folgenden Basisfunktionssätze: Zu Γ_1 gehört die s-Funktion ψ_{4s}, zu Γ_4' gehören die drei d-Funktionen ψ_{3d}^{yz}, ψ_{3d}^{zx}, ψ_{3d}^{xy}. Zu den übrigen Darstellungen gibt es unter den im Cr besetzten Eigenfunktionen keine Basisfunktionen. Durch die Tatsache, daß im raumzentrierten Gitter die 2. Sphäre nur einen um 16% größeren Abstand vom Zentralatom hat als die 1., wird nun die Annahme gerechtfertigt, daß auch die Symmetrie der 2. Sphäre der sechs übernächsten Nachbarn auf die Elektronenkonfiguration des Zen-

[1] H. Bethe, Ann. Physik **3**, 133 [1929].

eines Elektrons im homogenen elektrischen Feld $\mathfrak{F}$ durch einen Störungsansatz. Als einziges Anwendungsbeispiel teilt Houston eine Formel für das eindimensionale Gitter mit, welche sich von der Zenerschen um den Faktor $(2\pi)^2\,(1+e^{-\alpha})^{-2}$ unterscheidet. Führt man jedoch, unter Benutzung des Houstonschen Ansatzes, die Rechnung mittels der Sattelpunktsmethode durch, so erhält man statt dessen nur einen Faktor $\pi e^{2/3}/6 = 1{,}02$. Der 40-fach größere Houstonsche Faktor dürfte auf einer unzulässigen Verlegung des Integrationsweges beruhen.

Die Anwendung der Houstonschen Methode auf ein dreidimensionales Gitter zeigt, daß die Zenersche Formel im wesentlichen auch hierfür gültig ist. Wenn die Störung durch das Gitterpotential nicht zu groß ist, hat man lediglich in der Zenerschen Formel $F\cdot\cos\vartheta$ für F einzusetzen, wo ϑ der Winkel zwischen dem Feld und der Normalen der am stärksten durchlässigen Netzebene ist; a hat dann die Bedeutung des Netzebenenabstandes und ΔE ist die durch die Netzebene bedingte Energielücke. Diese Formel wurde bereits von Franz[4] mit Hilfe des Kronigschen eindimensionalen Gittermodells abgeleitet. Für das einfache kubische Gitter erhält man damit die folgende Richtungsabhängigkeit für die Durchschlagsfeldstärke

$$F_{[1,0,0]} : F_{[1,1,0]} : F_{[1,1,1]} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}.$$

Darin sind $F_{[1,0,0]}$, $F_{[1,1,0]}$, $F_{[1,1,1]}$ die Durchschlagsfeldstärken für den Fall, daß das Feld die Richtungen [1, 0, 0], [1, 1, 0], [1, 1, 1] hat. Für das kubisch-flächenzentrierte Gitter ergibt sich

$$F_{[1,0,0]} : F_{[1,1,0]} : F_{[1,1,1]}$$
$$= \mathrm{Min}\left(\frac{\delta^2}{\sqrt{2}}, \sqrt{2}\right) : \mathrm{Min}\,(\delta^2, 1) : \mathrm{Min}\,(\delta^2\sqrt{6}, \sqrt{2/3}).$$

Hierbei ist δ das Verhältnis V_{200}/V_{111} der Fourier-Koeffizienten des Gitterpotentials. Das bedeutet eine Richtungsabhängigkeit von mindestens $\sqrt{3}:\sqrt{2}$, also gut 20%.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei den Alkalihalogeniden die innere Feldemission als Ursache für den elektrischen Durchschlag nicht in Betracht kommt, da nach v. Hippel und Davisson[5] die Feldstärke innerhalb der Meßgenauigkeit (5—10%) richtungsunabhängig ist und überdies die aus der Zenerschen Formel folgenden Feldstärken erheblich größer sind (vgl. W. Franz[4] S. 620 und W. Franz[6]) als die experimentellen. Bei Materialien mit geringeren Energielücken muß dagegen mit elektrischem Durchschlag infolge innerer Feldemission gerechnet werden. — Eine genauere Theorie, welche die gleichzeitige Durchlässigkeit mehrerer Netzebenen berücksichtigt, führt zu einer Verringerung des Richtungseffekts, die jedoch nicht sehr wesentlich ist. Eine ausführliche Darstellung der Rechnung ist in Vorbereitung.

[4] W. Franz, Z. Physik **113**, 607 [1939].
[5] A. v. Hippel u. J. W. Davisson, Physic. Rev. **57**, 156 [1940].
[6] W. Franz, Naturwiss. **39**, 18, [1952].

Quantenmechanik der kubisch raumzentrierten Strukturen der Übergangsmetalle

Von K. Ganzhorn

Institut für theor. und angew. Physik
der Techn. Hochsch. und Max-Planck-Institut
für Metallforschung
(Abt. Prof. U. Dehlinger) Stuttgart

(Z. Naturforschg. **7 a**, 291–292 [1952]; eingeg. am 22. Febr. 1952)

In der Gruppe der Übergangsmetalle tritt von der Spalte des Titans bis zu der des Eisens das kubisch raumzentrierte Gitter auf. Ein Vergleich der Schmelzwärmen und der Festigkeit dieser Elemente mit den Werten bei den raumzentrierten Alkali-Metallen weist deutlich darauf hin, daß für die Bindung der Übergangsmetalle das Vorhandensein der nicht aufgefüllten d-Elektronenschale von entscheidendem Einfluß sein muß. Der Beitrag, welchen die d-Elektronen zur Bindung im raumzentrierten Gitter leisten, wird ersichtlich, wenn es gelingt, über ihre Konfiguration im kubisch raumzentrierten Gitter eine Aussage zu machen. Dies ist mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen möglich.

Die kubisch-holoedrische Symmetriegruppe mit ihren 48 Elementen besitzt zweimal die fünf irreduziblen Darstellungen $\Gamma_1 \ldots \Gamma_5$ (bzw. $\Gamma_1' \ldots \Gamma_5'$) der Oktaedergruppe ($\Gamma_i'$ = Darstellungen der Inversionsgruppe). Nach diesen irreduziblen Darstellungen wird die $(2l+1)$-dimensionale Darstellung der Drehgruppe der Kugelflächenfunktionen zerlegt[1]. Dabei spalten die d-Funktionen bekanntlich in je eine Untergruppe zu drei und zwei Funktionen auf. Im kubisch raumzentrierten Gitter besitzt jedes Atom acht Nachbarn in der 1. Sphäre, also existieren im Gitter acht äquivalente Richtungen. Die Elektronenkonfiguration muß demnach mindestens teilweise der Symmetrie dieser acht Richtungen angepaßt sein. Zerlegt man die Darstellung $\Gamma_{(8)}^*$ dieser acht-dimensionalen Permutationsgruppe nach den irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe, so erhält man:

$$\Gamma_{(8)}^* = \Gamma_1 + \Gamma_2' + \Gamma_4' + \Gamma_5.$$

Zu diesen irreduziblen Darstellungen gehören bestimmte Sätze von Kugelflächenfunktionen als Basisfunktionen, aus denen man diejenigen Sätze auszuwählen hat, welche bei dem betrachteten Atom von den Elektronen der nicht abgeschlossenen Schalen besetzt sind. Beim Chrom (u. analog bei Mo und W) sind dies die folgenden Basisfunktionssätze: Zu Γ_1 gehört die s-Funktion ψ_{4s}, zu Γ_4' gehören die drei d-Funktionen ψ_{3d}^{yz}, ψ_{3d}^{zx}, ψ_{3d}^{xy}. Zu den übrigen Darstellungen gibt es unter den im Cr besetzten Eigenfunktionen keine Basisfunktionen. Durch die Tatsache, daß im raumzentrierten Gitter die 2. Sphäre nur einen um 16% größeren Abstand vom Zentralatom hat als die 1., wird nun die Annahme gerechtfertigt, daß auch die Symmetrie der 2. Sphäre der sechs übernächsten Nachbarn auf die Elektronenkonfiguration des Zen-

[1] H. Bethe, Ann. Physik **3**, 133 [1929].

tralatoms bestimmend wirkt. Zerlegt man in analoger Weise die dazu gehörige Darstellung $\Gamma_{(6)}^*$ der Permutationsgruppe der sechs übernächsten Nachbarn nach den irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe, so findet man:

$$\Gamma_{(6)}^* = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4' .$$

Von den dazu gehörigen Basisfunktionssätzen sind im Cr (Mo, W) nur die zwei zu Γ_3 gehörigen d-Funktionen $\psi_{3d}^{x^2-y^2}$ und $\psi_{3d}^{z^2}$ besetzt. Die sechs Elektronen des Cr haben also folgende Konfiguration [2]: Das s-Elektron und drei d-Elektronen besitzen zusammen die „8-zählige" Symmetrie der nächsten Nachbarn, während die restlichen zwei d-Elektronen die „6-zählige" der übernächsten aufweisen.

Um nun diese Symmetrien auch in der Ortskorrelation der Elektronen zeigen zu können, bildet man aus den zu einer Darstellung gehörigen Eigenfunktionen, solche Linearkombinationen [3,4], die gerichtete Valenzfunktionen ergeben. Gruppentheoretisch leistet dies eine Ähnlichkeitstransformation der Darstellungsmatrizen, wobei die Transformationsmatrix gleichzeitig die Koeffizientenmatrix der aufzustellenden Linearkombinationen ist und die Eigenschaft hat, die Darstellung $\Gamma_{(8)}^*$ der Permutationsgruppe der 1. Sphäre auszureduzieren. Die Bildung dieser Linearkombination läuft auf eine Spaltenaddition in der Slater-Determinante der allgemeinsten ψ-Funktion des Zentralatoms hinaus, die sicher möglich ist, solange die kombinierten Eigenfunktionen wenigstens genähert entartet sind. Auf diese Weise erhält man die folgenden vier äquivalenten gerichteten Valenzfunktionen φ_i, (die sich nicht in der Dichteverteilung, sondern nur in der Orientierung ihrer Vorzugsrichtungen unterscheiden):

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}\left[\psi_{4s} + \psi_{3d}^{yz} + \psi_{3d}^{zx} + \psi_{3d}^{xy}\right]$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}\left[\psi_{4s} + \psi_{3d}^{yz} - \psi_{3d}^{zx} - \psi_{3d}^{xy}\right]$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{2}\left[\psi_{4s} - \psi_{3d}^{yz} + \psi_{3d}^{zx} - \psi_{3d}^{xy}\right]$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{2}\left[\psi_{4s} - \psi_{3d}^{yz} - \psi_{3d}^{zx} + \psi_{3d}^{xy}\right].$$

φ_1 bis φ_4 erstrecken sich je längs einer der vier Raumdiagonalen des Elementarwürfels und sind symmetrisch zum Zentralatom als Ursprung, jede hat also eine auf zwei diametral gegenüberliegende nächste Nachbaratome hin gerichtete Elektronendichteverteilung. Die Austauschenergie dieser Valenzfunktion mit der entsprechenden der Nachbaratome ergibt längs der Raumdiagonalen starke homöopolare Bindungen. Damit sind die Spins dieser vier Elektronen des Zentralatoms in Übereinstimmung mit anderen Überlegungen [5] entgegengesetzt zu denen seiner nächsten Nachbarn, d. h. antiferromagnetisch angeordnet. Für die beiden restlichen d-Funktionen ergeben sich ebenfalls zwei äquivalente Valenzfunktionen mit je vier Vorzugsrichtungen zu den sechs übernächsten Nachbarn, wobei zwei dieser Vorzugsrichtungen in beiden Valenzfunktionen gemeinsam sind:

$$\varphi_5 = \frac{1}{2}\left[\sqrt{3}\ \psi_{3d}^{z^2} + \psi_{3d}^{x^2-y^2}\right]$$

$$\varphi_6 = \frac{1}{2}\left[\sqrt{3}\ \psi_{3d}^{z^2} - \psi_{3d}^{x^2-y^2}\right].$$

Die Überlappung der vier Valenzfunktionen $\varphi_1 \ldots \varphi_4$ mit den entsprechenden der nächsten Nachbarn ist sehr viel stärker als die der beiden restlichen φ_5 und φ_6 mit den analogen Funktionen der übernächsten Nachbaratome. Die homöopolaren Bindungen der ersten vier Valenzfunktionen zwischen nächsten Nachbarn werden also den überwiegenden Anteil der Bildungswärme des Kristallgitters ergeben. Das bedeutet, daß stets dann die Einstellung des kubisch raumzentrierten Gitters energetisch begünstigt wird, wenn wenigstens ein s- und drei d-Elektronen mit nicht abgesättigtem Spin, also mindestens drei, höchstens sieben d-Elektronen vorhanden sind. Dies trifft für die Spalten des Titans bis zum Eisen zu. Die damit theoretisch gegebene Abgrenzung für das Auftreten des raumzentrierten Gitters bei Übergangsmetallen stimmt mit dem empirischen Material überein: Bei Ti tritt es zum erstenmal, bei Fe zum letztenmal auf. Daß auch andere Gittertypen sowie Ferromagnetismus vorkommen, rührt wohl daher, daß die restlichen zwei d-Funktionen andere Strukturen und Spinkombinationen ermöglichen.

[2] Daß die Übergangsmetalle sicher nur ein s-Elektron haben, folgt aus einer noch unveröffentlichten Arbeit über Sättigungsmagnetisierung von H. Statz.

[3] J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **198**, 1, 14 [1949].

[4] K. Ganzhorn, Naturwiss. **39**, 62 [1952].

[5] C. Zener, Physic. Rev. **81**, 441 [1951].

„Runaway-Solutions" und Quantenelektrodynamik

Von Helmut Steinwedel

Institut für theoret. Physik der Univ. Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 292–293 [1952]; eingeg. am 13. März 1952)

Bekanntlich führt die konsequente Berücksichtigung der Strahlungsrückwirkung in der klassischen Elektrodynamik zu folgender nichtrelativistischen [1] Bewegungsgleichung für die Bewegung eines Elektrons in einem vorgegebenen statischen „äußeren" Potential V:

$$m\ddot{\mathfrak{r}} - \frac{2e^2}{3c^3}\dddot{\mathfrak{r}} + \operatorname{grad} V = 0 . \qquad (1)$$

Diese Bewegungsgleichung liefert, wie ebenfalls bekannt, neben den „gedämpften" oder „physikalischen" Lösungstypen („physical solutions") jedoch auch die sogenannten „runaway-solutions", d. h. Lösungen, bei denen die Teilchenkoordinaten sowie deren zeitliche Ableitungen exponentiell mit der Zeit

[1] Der Übersichtlichkeit halber beschränken wir uns auf den nichtrelativistischen Grenzfall; die grundsätzlichen Gesichtspunkte werden dadurch nicht berührt.

tralatoms bestimmend wirkt. Zerlegt man in analoger Weise die dazu gehörige Darstellung $\Gamma_{(6)}^*$ der Permutationsgruppe der sechs übernächsten Nachbarn nach den irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe, so findet man:

$$\Gamma_{(6)}^* = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4' .$$

Von den dazu gehörigen Basisfunktionssätzen sind im Cr (Mo, W) nur die zwei zu Γ_3 gehörigen d-Funktionen $\psi_{3d}^{x^2-y^2}$ und $\psi_{3d}^{z^2}$ besetzt. Die sechs Elektronen des Cr haben also folgende Konfiguration [2]: Das s-Elektron und drei d-Elektronen besitzen zusammen die „8-zählige" Symmetrie der nächsten Nachbarn, während die restlichen zwei d-Elektronen die „6-zählige" der übernächsten aufweisen.

Um nun diese Symmetrien auch in der Ortskorrelation der Elektronen zeigen zu können, bildet man aus den zu einer Darstellung gehörigen Eigenfunktionen, solche Linearkombinationen [3,4], die gerichtete Valenzfunktionen ergeben. Gruppentheoretisch leistet dies eine Ähnlichkeitstransformation der Darstellungsmatrizen, wobei die Transformationsmatrix gleichzeitig die Koeffizientenmatrix der aufzustellenden Linearkombinationen ist und die Eigenschaft hat, die Darstellung $\Gamma_{(8)}^*$ der Permutationsgruppe der 1. Sphäre auszureduzieren. Die Bildung dieser Linearkombination läuft auf eine Spaltenaddition in der Slater-Determinante der allgemeinsten ψ-Funktion des Zentralatoms hinaus, die sicher möglich ist, solange die kombinierten Eigenfunktionen wenigstens genähert entartet sind. Auf diese Weise erhält man die folgenden vier äquivalenten gerichteten Valenzfunktionen φ_i, (die sich nicht in der Dichteverteilung, sondern nur in der Orientierung ihrer Vorzugsrichtungen unterscheiden):

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}\left[\psi_{4s} + \psi_{3d}^{yz} + \psi_{3d}^{zx} + \psi_{3d}^{xy}\right]$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}\left[\psi_{4s} + \psi_{3d}^{yz} - \psi_{3d}^{zx} - \psi_{3d}^{xy}\right]$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{2}\left[\psi_{4s} - \psi_{3d}^{yz} + \psi_{3d}^{zx} - \psi_{3d}^{xy}\right]$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{2}\left[\psi_{4s} - \psi_{3d}^{yz} - \psi_{3d}^{zx} + \psi_{3d}^{xy}\right].$$

φ_1 bis φ_4 erstrecken sich je längs einer der vier Raumdiagonalen des Elementarwürfels und sind symmetrisch zum Zentralatom als Ursprung, jede hat also eine auf zwei diametral gegenüberliegende nächste Nachbaratome hin gerichtete Elektronendichteverteilung. Die Austauschenergie dieser Valenzfunktion mit der entsprechenden der Nachbaratome ergibt längs der Raumdiagonalen starke homöopolare Bindungen. Damit sind die Spins dieser vier Elektronen des Zentralatoms in Übereinstimmung mit anderen Überlegungen [5] entgegengesetzt zu denen seiner nächsten Nachbarn, d. h. antiferromagnetisch angeordnet. Für die beiden restlichen d-Funktionen ergeben sich ebenfalls zwei äquivalente Valenzfunktionen mit je vier Vorzugsrichtungen zu den sechs übernächsten Nachbarn, wobei zwei dieser Vorzugsrichtungen in beiden Valenzfunktionen gemeinsam sind:

$$\varphi_5 = \frac{1}{2}\left[\sqrt{3}\ \psi_{3d}^{z^2} + \psi_{3d}^{x^2-y^2}\right]$$

$$\varphi_6 = \frac{1}{2}\left[\sqrt{3}\ \psi_{3d}^{z^2} - \psi_{3d}^{x^2-y^2}\right].$$

Die Überlappung der vier Valenzfunktionen $\varphi_1 \ldots \varphi_4$ mit den entsprechenden der nächsten Nachbarn ist sehr viel stärker als die der beiden restlichen φ_5 und φ_6 mit den analogen Funktionen der übernächsten Nachbaratome. Die homöopolaren Bindungen der ersten vier Valenzfunktionen zwischen nächsten Nachbarn werden also den überwiegenden Anteil der Bildungswärme des Kristallgitters ergeben. Das bedeutet, daß stets dann die Einstellung des kubisch raumzentrierten Gitters energetisch begünstigt wird, wenn wenigstens ein s- und drei d-Elektronen mit nicht abgesättigtem Spin, also mindestens drei, höchstens sieben d-Elektronen vorhanden sind. Dies trifft für die Spalten des Titans bis zum Eisen zu. Die damit theoretisch gegebene Abgrenzung für das Auftreten des raumzentrierten Gitters bei Übergangsmetallen stimmt mit dem empirischen Material überein: Bei Ti tritt es zum erstenmal, bei Fe zum letztenmal auf. Daß auch andere Gittertypen sowie Ferromagnetismus vorkommen, rührt wohl daher, daß die restlichen zwei d-Funktionen andere Strukturen und Spinkombinationen ermöglichen.

[2] Daß die Übergangsmetalle sicher nur ein s-Elektron haben, folgt aus einer noch unveröffentlichten Arbeit über Sättigungsmagnetisierung von H. Statz.

[3] J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **198**, 1, 14 [1949].

[4] K. Ganzhorn, Naturwiss. **39**, 62 [1952].

[5] C. Zener, Physic. Rev. **81**, 441 [1951].

„Runaway-Solutions" und Quantenelektrodynamik

Von Helmut Steinwedel

Institut für theoret. Physik der Univ. Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 292–293 [1952]; eingeg. am 13. März 1952)

Bekanntlich führt die konsequente Berücksichtigung der Strahlungsrückwirkung in der klassischen Elektrodynamik zu folgender nichtrelativistischen [1] Bewegungsgleichung für die Bewegung eines Elektrons in einem vorgegebenen statischen „äußeren" Potential V:

$$m\,\ddot{\mathfrak{r}} - \frac{2e^2}{3c^3}\,\dddot{\mathfrak{r}} + \operatorname{grad} V = 0 . \qquad (1)$$

Diese Bewegungsgleichung liefert, wie ebenfalls bekannt, neben den „gedämpften" oder „physikalischen" Lösungstypen („physical solutions") jedoch auch die sogenannten „runaway-solutions", d. h. Lösungen, bei denen die Teilchenkoordinaten sowie deren zeitliche Ableitungen exponentiell mit der Zeit

[1] Der Übersichtlichkeit halber beschränken wir uns auf den nichtrelativistischen Grenzfall; die grundsätzlichen Gesichtspunkte werden dadurch nicht berührt.

anwachsen[2]. Es erhebt sich daher die Frage, ob diese „runaway-solutions" nicht auch in der Quantenelektrodynamik auftreten können. Einerseits gibt es dafür zwar bis jetzt keine Anhaltspunkte; andererseits sollte indessen die Quantenelektrodynamik als Grenzfall die klassische Theorie und somit auch die „runaway-solutions" liefern. Bei diesem Problem ist jedoch vor allem zu berücksichtigen, daß sich die „runaway-solutions" nur aus der vollständigen Lösung der Gl. (1) ergeben, wohingegen, wie man sich leicht überzeugt, die der Diracschen Störungstheorie der Quantenelektrodynamik analoge kanonische Störungstheorie[3] der klassichen Mechanik nur die „physical solutions" liefert. Man kann dies in einfacher Weise am Beispiel des linearen harmonischen Oszillators demonstrieren, wenn man berücksichtigt, daß die kanonische Störungstheorie eine Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen des Störparameters, d. h. im vorliegenden Fall e bzw. e^2, liefert[4].

Mit $V = (m\omega^2/2)\,x^2$ erhält man aus (1):

$$m\ddot{x} - \frac{2c^2}{3c^3}\dddot{x} + m\omega^2 x = 0\,. \tag{2}$$

Mit dem Ansatz $x = x_0 e^{\alpha t}$ ergibt sich die charakteristische Gleichung

$$\alpha^3 - \frac{1}{\gamma}\alpha^2 = \frac{\omega^2}{\gamma} \quad \text{mit } \gamma = \frac{2e^2}{3mc^3}\,. \tag{3}$$

Unter den Voraussetzungen $\gamma\omega \ll 1$, $\gamma\alpha \ll 1$ liefert (3) in nullter Näherung die beiden Wurzeln

$$\alpha_1^{(0)} = +i\omega\,;\quad \alpha_2^{(0)} = -i\omega \tag{4}$$

sowie die Korrektur 1. Näherung

$$\alpha_{1,2}^{(1)} = -\frac{\gamma}{2}\omega^2\,, \tag{5}$$

so daß

$$\alpha_{1,2} = \pm i\omega - \frac{1}{3}\frac{e^2\omega^2}{mc^3} + 0\,(e^4) \tag{6}$$

ist, d. h. es ergibt sich eine gedämpfte Schwingung:

$$x \cong x_0\, e^{-\frac{1}{3}\frac{e^2\omega^2}{mc^3}t} \sin(\omega t + \delta)\,. \tag{7}$$

Zu „runaway-solutions" führt dagegen die dritte Wurzel von (3) mit $\alpha \gg \omega$:

$$\alpha_3 = \frac{3mc^3}{2e^2} + \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3} + 0\,(e^4) \tag{8}$$

und somit

$$x \cong x_0\, e^{\left(\frac{3mc^3}{2e^2} + \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3}\right)t}\,. \tag{9}$$

Während also die Lösung (7) nach steigenden Potenzen von e^2 entwickelt werden kann, und infolgedessen sich auch nach der kanonischen Störungstheorie ergeben würde, ist dies für die Lösung (9) nicht der Fall. Umgekehrt würde man also auf Grund der kanonischen Störungstheorie niemals die „runaway-solutions" (9) finden. Da die kanonische Störungstheorie das Analogon der Diracschen Störungstheorie darstellt (beide basieren mathematisch betrachtet auf der „Variation der Konstanten" und liefern als Folge eines Iterationsverfahrens die Lösung in Form einer Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen der Kopplungskonstanten), ist es somit wahrscheinlich, daß die „runaway-solutions" zwar auch in der Quantenelektrodynamik enthalten sind, daß sie jedoch ebenso wie in der klassischen Theorie nicht auftreten, wenn man nach steigenden Potenzen von e^2 entwickelt. Leider ist — im Gegensatz zur klassischen Theorie — bisher noch keine exakte Lösung für irgendein konkretes Problem der Quantenelektrodynamik bekannt, so daß ein direkter Nachweis der „runaway-solutions" in der Quantentheorie zur Zeit nicht möglich ist. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich die „runaway-solutions" in der klassischen Theorie auch mit Regularisierungs- bzw. äquivalenten Verfahren nicht beseitigen lassen[5].

Herrn A. Schoch, Heidelberg, sowie Herrn G. Lüders, Göttingen, danke ich herzlich für interessante und anregende Diskussionen über das behandelte Thema.

Anm. b. d. Korrektur: Inzwischen erschien eine Arbeit von v. d. Kampen (Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **26,** No 15 [1951]) über die Streuung von Licht an freien und gebundenen Elektronen. Bei elastischer Bindung des Elektrons (harmon. Oszillator) und Beschränkung auf reine Dipolstrahlung kann man die Normalschwingungen für das Gesamtsystem (Strahlungsfeld + Elektron) explizit angeben. Beim Grenzübergang zum punktförmigen Elektron wird dabei die „Frequenz" eines der (voneinander unabhängigen) Oszillatoren rein imaginär, d. h. die Hamilton-Funktion dieses „Oszillators" lautet $p^2 - \varkappa^2 q^2$. Der Einwand in der genannten Arbeit, daß man einen solchen „Oszillator" nicht quantisieren könne, erscheint jedoch nicht ganz stichhaltig, da man die dazugehörige Schrödinger-Gleichung zweifellos lösen kann, wobei sich natürlich ein kontinuierliches Eigenwertspektrum ergibt. Da dieser Term in der klassischen Theorie zu den runaway-solutions führt, steht damit wohl fest, daß diese auch in der Quantentheorie auftreten. Der genannten Arbeit entnahm ich ferner, daß die in der obigen Notiz mitgeteilten Überlegungen in ähnlicher Form bereits vor längerer Zeit von Bhabha (Physic. Rev. **70,** 759 [1946]) angestellt wurden.

[2] Vgl. dazu insbes. die zusammenfassende Arbeit von C. J. Eliezer, Rev. mod. Physics **19,** 147 [1947].

[3] Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Meth. d. math. Physik, Bd. II, 1937, Springer-Verlag, S. 110.

[4] Die Behandlung des Oszillators nach der kan. Störungstheorie bereitet keine Schwierigkeiten, soll jedoch im folgenden nicht explizit durchgeführt werden.

[5] Vgl. H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **7a,** 205 [1952].

Massenspektrometrische Bestimmung des Ionisierungspotentials von schwerem Ammoniak ND_3.

Von H. Neuert

Physikalisches Staatsinstitut Hamburg

(Z. Naturforschg. **7a,** 293–294 [1952]; eingeg. am 4. Januar 1952)

Das Ionisierungspotential von gewöhnlichem Ammoniak NH_3 ist von Mann, Hustrulid und Tate massenspektrometrisch zu $10{,}5 \pm 0{,}1$ V gemessen

anwachsen[2]. Es erhebt sich daher die Frage, ob diese „runaway-solutions" nicht auch in der Quantenelektrodynamik auftreten können. Einerseits gibt es dafür zwar bis jetzt keine Anhaltspunkte; andererseits sollte indessen die Quantenelektrodynamik als Grenzfall die klassische Theorie und somit auch die „runaway-solutions" liefern. Bei diesem Problem ist jedoch vor allem zu berücksichtigen, daß sich die „runaway-solutions" nur aus der vollständigen Lösung der Gl. (1) ergeben, wohingegen, wie man sich leicht überzeugt, die der Diracschen Störungstheorie der Quantenelektrodynamik analoge kanonische Störungstheorie[3] der klassichen Mechanik nur die „physical solutions" liefert. Man kann dies in einfacher Weise am Beispiel des linearen harmonischen Oszillators demonstrieren, wenn man berücksichtigt, daß die kanonische Störungstheorie eine Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen des Störparameters, d. h. im vorliegenden Fall e bzw. e^2, liefert[4].

Mit $V = (m\omega^2/2)\,x^2$ erhält man aus (1):

$$m\ddot{x} - \frac{2c^2}{3c^3}\dddot{x} + m\omega^2 x = 0\,. \tag{2}$$

Mit dem Ansatz $x = x_0 e^{\alpha t}$ ergibt sich die charakteristische Gleichung

$$\alpha^3 - \frac{1}{\gamma}\alpha^2 = \frac{\omega^2}{\gamma} \quad \text{mit } \gamma = \frac{2e^2}{3mc^3}\,. \tag{3}$$

Unter den Voraussetzungen $\gamma\omega \ll 1$, $\gamma\alpha \ll 1$ liefert (3) in nullter Näherung die beiden Wurzeln

$$\alpha_1^{(0)} = +i\omega\,;\quad \alpha_2^{(0)} = -i\omega \tag{4}$$

sowie die Korrektur 1. Näherung

$$\alpha_{1,2}^{(1)} = -\frac{\gamma}{2}\omega^2\,, \tag{5}$$

so daß

$$\alpha_{1,2} = \pm i\omega - \frac{1}{3}\frac{e^2\omega^2}{mc^3} + 0\,(e^4) \tag{6}$$

ist, d. h. es ergibt sich eine gedämpfte Schwingung:

$$x \cong x_0\, e^{-\frac{1}{3}\frac{e^2\omega^2}{mc^3}t} \sin(\omega t + \delta)\,. \tag{7}$$

Zu „runaway-solutions" führt dagegen die dritte Wurzel von (3) mit $\alpha \gg \omega$:

$$\alpha_3 = \frac{3mc^3}{2e^2} + \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3} + 0\,(e^4) \tag{8}$$

und somit

$$x \cong x_0\, e^{\left(\frac{3mc^3}{2e^2} + \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3}\right)t}\,. \tag{9}$$

Während also die Lösung (7) nach steigenden Potenzen von e^2 entwickelt werden kann, und infolgedessen sich auch nach der kanonischen Störungstheorie ergeben würde, ist dies für die Lösung (9) nicht der Fall. Umgekehrt würde man also auf Grund der kanonischen Störungstheorie niemals die „runaway-solutions" (9) finden. Da die kanonische Störungstheorie das Analogon der Diracschen Störungstheorie darstellt (beide basieren mathematisch betrachtet auf der „Variation der Konstanten" und liefern als Folge eines Iterationsverfahrens die Lösung in Form einer Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen der Kopplungskonstanten), ist es somit wahrscheinlich, daß die „runaway-solutions" zwar auch in der Quantenelektrodynamik enthalten sind, daß sie jedoch ebenso wie in der klassischen Theorie nicht auftreten, wenn man nach steigenden Potenzen von e^2 entwickelt. Leider ist — im Gegensatz zur klassischen Theorie — bisher noch keine exakte Lösung für irgendein konkretes Problem der Quantenelektrodynamik bekannt, so daß ein direkter Nachweis der „runaway-solutions" in der Quantentheorie zur Zeit nicht möglich ist. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich die „runaway-solutions" in der klassischen Theorie auch mit Regularisierungs- bzw. äquivalenten Verfahren nicht beseitigen lassen[5].

Herrn A. Schoch, Heidelberg, sowie Herrn G. Lüders, Göttingen, danke ich herzlich für interessante und anregende Diskussionen über das behandelte Thema.

Anm. b. d. Korrektur: Inzwischen erschien eine Arbeit von v. d. Kampen (Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **26,** No 15 [1951]) über die Streuung von Licht an freien und gebundenen Elektronen. Bei elastischer Bindung des Elektrons (harmon. Oszillator) und Beschränkung auf reine Dipolstrahlung kann man die Normalschwingungen für das Gesamtsystem (Strahlungsfeld + Elektron) explizit angeben. Beim Grenzübergang zum punktförmigen Elektron wird dabei die „Frequenz" eines der (voneinander unabhängigen) Oszillatoren rein imaginär, d. h. die Hamilton-Funktion dieses „Oszillators" lautet $p^2 - \varkappa^2 q^2$. Der Einwand in der genannten Arbeit, daß man einen solchen „Oszillator" nicht quantisieren könne, erscheint jedoch nicht ganz stichhaltig, da man die dazugehörige Schrödinger-Gleichung zweifellos lösen kann, wobei sich natürlich ein kontinuierliches Eigenwertspektrum ergibt. Da dieser Term in der klassischen Theorie zu den runaway-solutions führt, steht damit wohl fest, daß diese auch in der Quantentheorie auftreten. Der genannten Arbeit entnahm ich ferner, daß die in der obigen Notiz mitgeteilten Überlegungen in ähnlicher Form bereits vor längerer Zeit von Bhabha (Physic. Rev. **70,** 759 [1946]) angestellt wurden.

[2] Vgl. dazu insbes. die zusammenfassende Arbeit von C. J. Eliezer, Rev. mod. Physics **19,** 147 [1947].

[3] Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Meth. d. math. Physik, Bd. II, 1937, Springer-Verlag, S. 110.

[4] Die Behandlung des Oszillators nach der kan. Störungstheorie bereitet keine Schwierigkeiten, soll jedoch im folgenden nicht explizit durchgeführt werden.

[5] Vgl. H. Steinwedel, Z. Naturforschg. **7a,** 205 [1952].

Massenspektrometrische Bestimmung des Ionisierungspotentials von schwerem Ammoniak ND_3.

Von H. Neuert

Physikalisches Staatsinstitut Hamburg

(Z. Naturforschg. **7a,** 293–294 [1952]; eingeg. am 4. Januar 1952)

Das Ionisierungspotential von gewöhnlichem Ammoniak NH_3 ist von Mann, Hustrulid und Tate massenspektrometrisch zu $10{,}5 \pm 0{,}1$ V gemessen

worden[1]. Mit einem Massenspektrometer der Atlas-werke, Bremen, wurde nun versucht, im Anschluß daran das Ionisierungspotential von schwerem Ammoniak ND_3 recht genau zu bestimmen. Man findet das Ionisierungspotential eines Gases mit dem Massenspektrometer im allgemeinen aus dem Anstieg des Ionenstroms mit wachsender Energie der ionisierenden Elektronen. Es genügt dabei, diesen Anstieg von einem für das Gas charakteristischen untersten Wert der Elektronenenergie an über einen Energiebereich von wenigen Volt genau auszumessen. Das im Ionisierungskästchen der Ionenquelle auftretende Gas bestand zu etwa 50% aus ND_3, im übrigen aus den weniger schweren Molekülen des Ammoniaks, vorwiegend ND_2H. In dem vorliegende Falle war es daher ohne weiteres möglich, neben der Ionisierungsenergie von ND_3 (an der Masse 20) auch diejenige von ND_2H (an der Masse 19) zu bestimmen. Die Messung an der Masse 18 (NDH_2) konnte aber infolge der gleichzeitig auftretenden Dissoziation von ND_3 zu $ND_2^+ + D$ und von ND_2H zu $ND_2^+ + H$, bei der ebenfalls die Masse 18 entsteht, nicht mit der gewünschten Genauigkeit vorgenommen werden.

Der Kurvenverlauf des Anstiegs des Ionenstroms ist ebenso wie die Frage nach der günstigsten Methode, hieraus die Ionisierungsenergie zu bestimmen, häufig diskutiert worden[2]. Es war hier nun nicht nötig, absolute Ionisierungspotentialmessungen vorzunehmen, vielmehr war es zweckmäßiger, die Werte für die Massen 20 und 19 mit den Werten zu vergleichen, die für reines NH_3 (Masse 17) gemessen wurden. Es wurden daher bei den verschiedenen Meßreihen an Messungen bei den Massen 20 und 19 immer wieder Messungen an der Masse 17 des reinen NH_3 unter Einhaltung derselben Versuchsbedingungen (Gasdruck im Massenspektrometer, Heizung des Glühfadens, übrige Betriebsdaten des Massenspektrometers) angeschlossen.

Da es sich bei allen 3 Massen um praktisch die gleichen Moleküle handelte, konnte jede der bekannten Methoden zur Bestimmung der Ionisierungspotentiale aus massenspektrometrischen Messungen Anwendung finden (vgl. hierzu [3]). Hier wurde die Methode der Extrapolation des geradlinigen Teils der Ionisierungskurve bis zum Schnitt mit der Abszisse angewandt[4]. Abb. 1 zeigt eine charakteristische Kurve von ND_3 mit willkürlichem Ordinaten- und nichtkorrigiertem Abszissenmaßstab. Bei Messungen wie im vorliegenden Fall kann man erwarten, daß man innerhalb einer Meßreihe die gleichen Kurvenformen bekommt, unabhängig von der Molekülsorte und von der absoluten Lage des Ionisierungspotentials. Für die Güte einer Messung und für die Richtigkeit der Lage der Geraden kann man daher die Größe der Fläche ansehen, die von der gemessenen Kurve, der Abszisse und der extrapolierten Geraden gebildet wird. Da der Gasdruck im Massenspektrometer während einer Meßreihe sich ein wenig änderte, waren auch die gemessenen Ionenintensitäten nicht ganz die gleichen. Statt der genannten Flächen vergleicht man daher besser das Verhältnis derselben zur Fläche des Dreieckes aus der Abszisse, der extrapolierten Geraden und der Ordinate für eine bestimmte Elektronenenergie, z. B. hier bei 14 V (vgl. Abb. 1). Die genannten Flächen wurden für jede Meßreihe ausgezählt. Es zeigte sich, daß diese, bzw. die Flächenverhältnisse selten mehr als 10—15% von einem Mittelwerte abweichen. Vermutlich waren bei Messungen, die einen von diesem Mittelwerte stark abweichenden Flächenwert ergaben, die Versuchsbedingungen nicht genügend konstant geblieben.

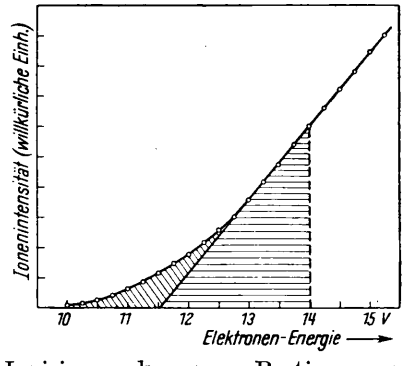


Abb. 1. Ionisierungskurve zur Bestimmung des Ionisierungspotentials bei ND_3 (nicht korrigiert).

Die Messungen zeigten, daß die Ionisierungsenergien beim Ammoniak mit steigendem D-Gehalt etwas zunehmen. Als Mittelwerte sämtlicher Messungen sind hier als Schnittpunkte der Geraden mit den Abszissen die folgenden kritischen Potentiale (nicht korrigiert) gefunden worden: NH_3 : 11,30 $\pm$ 0,02$_2$ V; ND_2H : 11,47 $\pm$ 0,02$_3$ V; ND_3 : 11,52 $\pm$ 0,02$_7$ V. Die Reproduzierbarkeit der Messungen geht daraus hervor, daß im Mittel bei jeder Meßreihe immer die gleiche Differenz der IP-Werte $ND_3 - NH_3 = 0{,}22 \pm 0{,}05$ V, bzw. $ND_2H - NH_3 = 0{,}17 \pm 0{,}04$ V gefunden worden ist. Legt man für das Ionisierungspotential von NH_3 den oben genannten Wert von 10,5 V zugrunde, dann folgt daraus für das Ionisierungspotential von ND_3 ein Wert von 10,72 V und für ND_2H ein Wert von 10,67 V mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,04 V relativ zu dem Werte für NH_3. Derartige Relativmessungen lassen sich offenbar recht genau durchführen, während die Genauigkeit von Absolutmessungen mit dem Massenspektrometer noch durchaus problematisch zu sein scheint. Die absolute Genauigkeit der obigen Werte hängt praktisch nur von der Genauigkeit ab, mit der das Ionisierungspotential von NH_3 gemessen worden ist.

Für die Überlassung von schwerem Ammoniak möchte ich Herrn Dr. Faltings vom Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg hiermit vielmals danken.

[1] M.M. Mann, A. Hustrulid u. J.T. Tate, Physic. Rev. **58**, 340 [1940].
[2] R. E. Honig, J. chem. Physics **16**, 105 [1948]; J. J. Mitchell u. F. F. Coleman, J. chem. Physics **17**, 44 [1949].
[3] T.P. Lossing, A.W. Tickman u. W. A. Bryce, J. chem. Physics **19**, 1254 [1951].
[4] M. B. Koffel u. R. A. Lad, J. chem. Physics **16**, 420 [1948]; R.W. Vought, Physic. Rev. **71**, 93[1947].

^{75}Germanium, ein neues Kern-Isomer von T = 42 sec Halbwertszeit

Von A. Flammersfeld

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 7a, 295 [1952]; eingeg. am 6. März 1952)

Bei Bestrahlung von Germanium mit Neutronen tritt außer den bisher bekannten noch eine weitere Aktivität von $T = 42 \pm 2$ sec Halbwertszeit in großer Intensität auf, die offenbar wegen der mit ^{77}Ge* ($T = 59$ sec) sehr ähnlichen Halbwertszeit und ihrer weichen Strahlung bisher der Beobachtung entgangen ist.

Verwendung fanden Präparate von Germaniummetall und Oxyd, die in Schichtdicken von 2 bis 10 mg/cm² benutzt wurden[1]. Die Bestrahlungs- und Meßanordnungen waren dieselben wie bereits früher beschrieben[2].

Die Erzeugung der neuen Aktivität ist sowohl durch verlangsamte Be+D-Neutronen wie durch unverlangsamte Be+D- und Li+D-Neutronen möglich. Verlangsamung der Be+D-Neutronen ergibt eine Verstärkung um etwa den Faktor 6, so daß Bildung durch (n, γ)-Prozeß sichergestellt ist. Der Wirkungsquerschnitt thermischer Neutronen für diesen Prozeß läßt sich aus dem Vergleich der Sättigungsaktivitäten der 42-sec-Periode mit der des gleichzeitig gebildeten ^{75}Ge ($T = 1{,}37$ h) abschätzen. Unter Benutzung des von Seren und Mitarbeitern[3] für den letzteren angegebenen Wirkungsquerschnittes ergibt sich für den vorliegenden Fall $\sigma = 0{,}06 \cdot 10^{-24}$ cm², bezogen auf natürliches Isotopengemisch.

Li+D-Neutronen liefern gegenüber gleichfalls unverlangsamten Be+D-Neutronen derartig größere Aktivitäten, daß weiterhin Bildung durch (n, 2n)-Prozeß vorliegen muß.

Bei der großen Intensität der 42-sec-Komponente erscheint es nicht möglich, sie einer Verunreinigung zuzuschreiben. Außerdem zeigten zwei Sorten allerreinsten Germaniums verschiedener Herkunft keinerlei Unterschiede. In Frage käme allenfalls eine geringe Silberverunreinigung, die aber ausgeschlossen werden kann, da Silber eine deutlich verschiedene Halbwertszeit und ganz andere Strahlenhärte liefert. Somit muß die neue Aktivität einem Germaniumisotop, und zwar den Massen 75, 73 oder 71, zugeordnet werden. Um zwischen diesen zu entscheiden, wurde versucht, die neue Aktivität durch (n, p)-Prozeß aus Arsen darzustellen. Wegen der kurzen Halbwertszeit erschienen chemischen Abtrennungen nicht durchführbar, es wurden daher ähnlich dünne Schichten aus As_2O_3 mit Neutronen bestrahlt und auf dieselbe Weise wie das Ge direkt gemessen. Bei kurzer Bestrahlung mit Li+D-Neutronen ergab sich stark eine 42-sec-Komponente, die auf Grund ihrer charakteristischen Absorbierbarkeit eindeutig als die gesuchte erkannt wurde. Ebenfalls sehr deutlich, wenn auch um etwa den Faktor 4 schwächer, zeigte sich diese mit Be+D-Neutronen, während thermische Neutronen sie nicht erzeugen. Somit kann weder eine durch (n, 2n)- noch durch (n, γ)-Prozeß erzeugte As-Aktivität vorliegen. Da gleichzeitig eine 1,37-h-Aktivität (^{75}Ge) auftrat, deren Bildung aus ^{75}As(n, p) erstmals von Seaborg und Mitarbeitern gefunden wurde[4], muß angenommen werden, daß hier ebenfalls der Prozeß ^{75}As(n, p) vorliegt, wodurch die 42-sec-Komponente der Massenzahl 75 zugeordnet wird. Die Tatsache, daß ein (n, p)-Prozeß auch ohne chemische Abtrennung bereits bemerkbar ist, findet sich bei diesen Kernladungszahlen bereits häufiger, z. B. ist auch der Prozeß ^{70}Ge(n, p) ^{70}Ga recht intensiv und führt zu einer deutlichen 19,8-min-Komponente im neutronenbestrahlten Germanium.

Die Strahlung des 42-sec-Körpers besteht aus weichen Elektronen und γ-Strahlung. Absorptionskurven in Aluminium zeigten, daß erstere wahrscheinlich Umwandlungselektronen sind, die Reichweite ergab sich zu $R \approx 21$ mg/cm² Al, entsprechend einer Energie von 0,14 MeV. Diese geringe Strahlenhärte gestattet auch die neue Aktivität mit Sicherheit vom ^{77}Ge* ($T = 59$ sec, $E_\beta = 2{,}8$ MeV)[5] zu unterscheiden, dessen Auftreten besonders bei thermischen Neutronen bestätigt werden konnte, aber mit geringerer Intensität und hauptsächlich bei größeren Absorberdicken bemerkbar wird.

Ein Vergleich der Energie der Elektronen mit den für β-Zerfall von 42 sec Halbwertszeit üblichen Energien zeigt, daß bei der neuen Aktivität kein β-Zerfall vorliegen kann, vielmehr ist diese als Isomeren-Übergang zu deuten. Die γ-Strahlung hat nach groben Absorptionsversuchen eine zur Energie der Umwandlungselektronen passende Energie, so daß sie wahrscheinlich den nicht umgewandelten Anteil darstellt.

Die 42-sec-Aktivität stellt also ^{75}Ge*, ein Isomer zum ^{75}Ge ($T = 1{,}37$ h) dar. Das Verhältnis der Zahl der Übergänge mit Aussendung eines Umwandlungselektrons zu der mit Aussendung eines γ-Quants ist $\alpha \approx 2$, und eine Eintragung in das Goldhaber-Sunyar-Diagramm[6] zeigt, daß es sich vermutlich um ein Isomer der Klasse E3 ($\Delta I = 3$ mit Paritätswechsel) handelt.

[1] Für die Überlassung besonders reiner Ge-Proben bin ich Herrn Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, und der Fa. Siemens & Halske (durch Vermittlung von Herrn Dipl. Chem. G. Rosenberger, Karlsruhe) sehr zu Dank verpflichtet.

[2] A. Flammersfeld, Z. Naturforschg. **5a**, 687 [1950].

[3] L. Seren, H. N. Friedlander u. S. H. Turkel, Physic. Rev. **72**, 888 [1947].

[4] G. T. Seaborg, J. J. Livingood und G. Friedlander, Physic. Rev. **59**, 320 [1941].

[5] J. R. Arnold u. N. Sugarman, J. Chem. Physics **15**, 703 [1947].

[6] M. Goldhaber u. W. Sunyar, Physic. Rev. **83**, 906 [1951].

Zwei Fälle von Isomerie bei Palladium

Von A. Flammersfeld

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 296–297 [1952]; eingeg. am 10. Januar 1952)

Zwei neue Isomere des Palladiums werden beschrieben:

1. ^{107}, ^{109} Pd*. Halbwertszeit: $T = 4{,}8 \pm 0{,}1$ min Strahlung: Umwandlungselektronen der Energie $E_e = 0{,}160$ MeV und γ-Strahlen. Faktor der Inneren Umwandlung $\alpha = N_e / N_\gamma \approx 0{,}6$; erzeugt durch: Ag (n, p), Pd (n, 2 n), Pd (n, γ), ($\sigma_{th} = 0{,}018 \cdot 10^{-24}$ cm^2).
2. (^{105}) Pd*. $T = 23 \pm 2$ sec Umwandlungselektronen $E_e = 0{,}200$ MeV und γ-Strahlung. $\alpha \approx 0{,}4$. Erzeugt durch Pd (n, 2 n) und Pd (n, n).

Beim Pd sind bisher drei durch Neutronen erhältliche Aktivitäten bekannt: ^{103} Pd, ^{109} Pd und ^{111} Pd mit den Halbwertszeiten $T = 17$ d, 14,1 h und 26 min, die jeweils nach den Prozessen ^{102} Pd (n, γ)[1], ^{108} Pd (n, γ)[2] ^{110} Pd (n, 2 n)[3] und ^{110} Pd (n, γ)[2] erzeugt worden sind. In der folgenden Untersuchung wurde festgestellt, daß bei Bestrahlung mit Neutronen außerdem noch zwei weitere Aktivitäten des Palladiums mit den Halbwertszeiten $T = 4{,}8$ min und $T = 23$ sec auftreten, die wegen ihrer weichen Strahlung offenbar bisher der Beobachtung entgangen sind. Zur Untersuchung gelangte „physikalisch reines Palladium" der Fa. Heraeus, Hanau, als Metall-Folie von 13 mg cm^2. Die Bestrahlungs- und Meßanordnungen waren dieselben wie bereits früher beschrieben[4].

1.) $T = 4{,}8 \pm 0{,}1$ min

Diese Aktivität entsteht durch schnelle Li + D-Neutronen, unverlangsamte Be + D-Neutronen, und durch thermische Neutronen. Am geringsten ist die Intensität bei unverlangsamten Be + D-Neutronen; im Einklang mit den üblichen Beobachtungen muß angenommen werden, daß hier ein Neutroneneinfangprozeß mit den unvermeidbaren energieärmeren Komponenten des Neutronenspektrums vorliegt. Bei entsprechenden Bestrahlungen mit Paraffin ergibt sich eine Verstärkung um den Faktor 9, so daß Entstehung durch (n, γ)-Prozeß sichergestellt ist. Der Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen beträgt etwa $^1/_3$ des für die Erzeugung von ^{111} Pd maßgebenden; nimmt man für diesen den von Seren und Mitarbeiter[5] gemessenen Wert, so ergibt sich für den hier vorliegenden Prozeß $\sigma = 0{,}018 \cdot 10^{-24}$ cm^2. Mit schnellen Li + D-Neutronen entsteht die neue Aktivität etwa 4,7-mal so intensiv wie mit schnellen Be + D-Neutronen; während ein nur durch (n, γ)-Prozeß zu bildendes Isotop mit den ersteren stets wesentlich niedrigere, z. B. bei ^{111} Pd um den Faktor 5,8 geringere, Aktivität liefert als mit den letzteren Neutronen. Diese Unterschiede zeigen, daß die 4,8-min-Aktivität stark durch (n, 2 n)-Prozeß gebildet wird, und damit ergeben sich als mögliche Massenzahlen für die Zuordnung die Massen 105, 107 und 109. Um zwischen diesen weiter zu entscheiden, wurden noch Versuche unternommen, die genannte Aktivität durch (n, p)-Prozeß aus Silber zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Silbernitrat einige Minuten lang mit Li + D-Neutronen bestrahlt, das Palladium mit α-Nitroso-β-naphthol gefällt und in einem Glimmerfenster-Zählrohr gemessen[6]. Außer der 14-h-Aktivität des ^{109} Pd, deren Entstehung nach ^{109} Ag (n, p) bereits von Feather und Dunworth[7] angegeben worden ist, trat noch stark die gesuchte 4,8-min-Komponente auf. Absorptionsversuche zeigten die Identität mit der aus Pd (n, γ) bzw. Pd (n, 2 n) erhaltenen Aktivität, so daß für diese nur die Massenzahlen 107 oder 109 möglich sind.

Die ausgesandte Strahlung besteht aus γ-Strahlen und weichen Elektronen, wie Versuche im Magnetfeld zeigten. Zur Bestimmung der Energie der Elektronen dienten Absorptionsversuche in Aluminium, die eine sehr weiche Strahlung mit einer maximalen Reichweite von $R \approx 27$ mg cm^2 Al, entsprechend einer Energie $E = 0{,}160$ MeV[8], ergaben. Die Reichweite läßt sich wegen der übrigen Aktivitäten nur mäßig genau angeben, doch zeigen die Absorptionsversuche unabhängig von der Art der Erzeugung durch schnelle oder langsame Neutronen zusätzlich zu den oben besprochenen chemischen Abtrennungen mit Sicherheit, daß die 4,8-min-Komponente nicht das aus einer eventuellen Rhodium-Verunreinigung entstandene ^{104} Rh ($T = 4{,}34$ min) sein kann. Dieses Rh-Isotop zeigt wegen des sogleich nachgebildeten ^{104} Rh ($T = 41{,}8$ sec) mit harter β-Strahlung eine viel geringere Absorbierbarkeit[9], was es gestattet, die beiden Aktivitäten ohne weiteres voneinander zu unterscheiden. Für die Versuche mit schnellen Li + D-Neutronen ergibt sich daraus weiterhin, daß eine vergleichbare Bildung von ^{104} Rh aus ^{104} Pd (n, p) nicht auftritt im Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, daß (n, p)-Prozesse meist seltener sind als (n, 2 n)-Prozesse, doch könnte immerhin die Genauigkeit der Reichweitenmessung durch einen geringen Beitrag beeinträchtigt sein.

Für die Zuordnung ergibt sich aus der Betrachtung der Energie und der Lebensdauer, daß kein β-Zerfall vorliegen kann; auch die Gestalt der Absorptionskurve läßt vermuten, daß es sich bei der ausgesandten Strahlung um Umwandlungselektronen eines Isomeren-Überganges handelt. Eine genaue Betrachtung

[1] A. R. Brosi 1946 zitiert nach K. Way, Nuclear Data, National Bureau of Standards, Circular 499 [1950].

[2] E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segrè, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **149**, 522 [1935].

[3] J. D. Kraus u. J. M. Cork, Physic. Rev. **51**, 383 [1937].

[4] A. Flammersfeld, Z. Naturforschg. **5a**, 687 [1950].

[5] L. Seren, H. N. Friedlander u. S. H. Turkel, Physic. Rev. **72**, 888 [1947].

[6] Herrn Dr. W. Herr möchte ich auch hier für die Vornahme der chemischen Trennungen herzlich danken.

[7] N. Feather u. J. V. Dunworth, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **168**, 566 [1938].

[8] A. Flammersfeld, Z. Naturforschg. **2a**, 370 [1947].

[9] A. Flammersfeld u. O. Bruna, Z. Naturforschg. **2a**, 241 [1947].

der bekannten ^{107}Pd- und ^{109}Pd-Aktivitäten ($T = 7 \cdot 10^6$ Jahre, $E_\beta = 0{,}035$ MeV [10] bzw. $T = 14{,}1$ h, $E_\beta = 0{,}95$ MeV) zeigt, daß diese nicht Muttersubstanzen der 4,8-min-Aktivität sein können, sondern daß letztere einem angeregten Zustand zugeordnet werden muß. Genetische Beziehungen konnten aus Intensitätsgründen nicht untersucht werden.

Die geschilderten Tatsachen sind daher hinreichend, die Zuordnung der neuen Pd-Aktivität von $T = 4{,}8 \pm 0{,}1$ min Halbwertszeit zu ^{107}, ^{109}Pd* vorzunehmen.

2. $T = 23 \pm 2$ sec

Diese Aktivität entsteht bei Bestrahlung mit schnellen Li + D-Neutronen und mit schnellen Be + D-Neutronen; thermische Neutronen scheinen sie nicht zu erzeugen. Bei kurzen Bestrahlungen des Pd mit Li + D-Neutronen erscheint die 23-sec-Komponente als die weitaus aktivste, die Sättigungsaktivität ist etwa gleich der der 4,8-min-Komponente, so daß auch hier Entstehung durch (n, 2n)-Prozeß angenommen werden muß.

Im Magnetfeld wurde festgestellt, daß die Strahlung aus weichen Elektronen und γ-Strahlen besteht, die Absorptionskurve der Elektronen läßt wieder auf Umwandlungselektronen schließen mit einer maximalen Reichweite von $R \approx 40$ mg/cm^2 Al, entsprechend einer Energie von $E \approx 0{,}200$ MeV. Für die Genauigkeit der Reichweitebestimmung gilt Entsprechendes wie oben beim 4,8-min-Körper. Die Absorptionsversuche zeigen aber ebenso wie die Messungen der Halbwertszeit, daß keinerlei Verwechselung mit ^{104}Rh ($T = 41{,}8$ sec) vorliegen kann. Während z. B. die vorliegende Pd-Aktivität durch 100 μ Al auf weniger als 9% geschwächt wird, zeigt ^{104}Rh nur eine Verminderung auf 84%. Chemische Abtrennungen konnten wegen der kurzen Halbwertszeit nicht ausgeführt werden. Die beobachtete Aktivität aber auf eine Verunreinigung zurückzuführen, erscheint wegen ihrer großen Intensität und der Reinheit des verwendeten Palladiums nicht möglich. Nach Angaben der Herstellerfirma betrug die Reinheit 99,995% mit den Hauptverunreinigungen Mg und Ca. Lediglich bei den Versuchen mit langsamen Neutronen hat eine geringe Rh-Verunreinigung gestört, die vermutlich $\approx 10^{-3}$% betrug und wegen des großen Wirkungsquerschnittes für langsame Neutronen gerade noch merklich war. Wenn überhaupt Bildung durch thermische Neutronen stattfindet, so ist diese jedenfalls sehr schwach; da andererseits mit unverlangsamten Be + D-Neutronen eine beträchtliche Ausbeute erhalten wird, liegt es nahe, in diesem Falle Erzeugung durch (n, n)-Prozeß anzunehmen.

Es bestand noch die Möglichkeit, Bildung durch (n, p)-Prozeß zu vermuten, wenngleich die beobachtete Ausbeute für $Z = 46$ und Be + D-Neutronen viel zu groß ist. Dann müßte der 23-sec-Körper ein Isomer zu einem Rh-Isotop sein, das schnell nachgebildet werden müßte. Da sogar mit Li + D-Neutronen keine vergleichbaren ^{104}Rh-Aktivitäten auftraten, ^{106}Rh wegen seiner kurzen Halbwertszeit und großen Energie (30 sec, 3,6 MeV) aber auch sofort aufgefallen wäre, käme nur ^{105}Rh ($T = 1{,}5$ d) in Frage. Zu diesem Zwecke lang bestrahlte Pd-Präparate zeigten keinerlei derartige Aktivität, so daß Bildung durch (n, p)-Prozeß ausgeschlossen werden kann.

Aus der Halbwertszeit und der Energie der ausgesandten Strahlung muß wieder geschlossen werden, daß ein Isomer vorliegt. Die geschilderten Erzeugungsbedingungen lassen als wahrscheinlichste Deutung die Zuordnung zur Massenzahl 105 zu, wenn die gerade Massenzahl 104 nach Mattauch[11] außer Betracht bleiben kann.

Somit muß die neue Pd-Aktivität von $T = 23 \pm 2$ sec Halbwertszeit als (^{105})Pd* bezeichnet werden.

3. Klassifikation der Isomere

Beide Isomere senden außer Umwandlungselektronen auch nicht umgewandelte γ-Strahlen aus. Für die Einordnung in das Lebensdauer-Energie-Diagramm ist noch der Koeffizient der Inneren Umwandlung α nötig. Zu seiner Bestimmung, die aus Intensitätsgründen nur angenähert möglich war, wurden je ein dünnes und ein dickes Pd-Präparat mit Li + D-Neutronen bestrahlt. Das dicke Präparat (4 g Pd-Metall) wurde im γ-Zählrohr gemessen, während das dünne Präparat in gleicher Geometrie im 100 μ-Al-Zähler untersucht wurde. Aus der im letzteren meßbaren 26-min-Aktivität wurde aus den bekannten Intensitätsverhältnissen auf die außerdem vorhandenen e^--Intensitäten von 23 sec und 4,8-min-Körper umgerechnet und durch Multiplikation mit dem Massenverhältnis auf die Zahl der im 4 g-Präparat vorhandenen Umwandlungselektronen dieser Aktivitäten geschlossen. Unter Berücksichtigung der γ-Ansprechwahrscheinlichkeiten der betr. Energien ($\approx 0{,}15$%) ergibt sich so für den 23-sec-Körper $\alpha \approx 0{,}4$ und für den 4,8-min-Körper $\alpha \approx 0{,}6$. Damit werden die γ-Lebensdauern ($\tau_\gamma = T_{1/2}\,(1 + \alpha)/\ln 2$) 46,5 sec bzw. $6{,}66 \cdot 10^2$ sec und eine Eintragung in das Goldhaber-Sunyar-Diagramm[12] zeigt, daß es sich bei beiden wahrscheinlich um Isomere der Klasse E 3 ($\Delta I = 3$ mit Paritätswechsel) handelt.

[10] G. W. Parker, G. E. Creek, G. M. Hebert u. P. M. Lantz 1949, zitiert nach K. Way, Nuclear Data, l. c.[1].

[11] J. Mattauch, Z. Physik **117**, 246 [1941].

[12] M. Goldhaber u. W. Sunyar, Physic. Rev. **83**, 906 [1951].

Ein Vergleich der Massenspektren einfach und doppelt geladener Ionen von Kohlenwasserstoffen

Von Arnim Henglein

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 297–299 [1952]; eingeg. am 1. April 1952)

Die massenspektrometrische Untersuchung von doppelt geladenen Ionen der Kohlenwasserstoffe wird dadurch erschwert, daß häufig solche Ionen zu Massen abgelenkt werden, die bereits durch einfach geladene Bruchstücke besetzt sind. Wie an einigen Beispielen

der bekannten ^{107}Pd- und ^{109}Pd-Aktivitäten ($T = 7 \cdot 10^6$ Jahre, $E_\beta = 0{,}035$ MeV [10] bzw. $T = 14{,}1$ h, $E_\beta = 0{,}95$ MeV) zeigt, daß diese nicht Muttersubstanzen der 4,8-min-Aktivität sein können, sondern daß letztere einem angeregten Zustand zugeordnet werden muß. Genetische Beziehungen konnten aus Intensitätsgründen nicht untersucht werden.

Die geschilderten Tatsachen sind daher hinreichend, die Zuordnung der neuen Pd-Aktivität von $T = 4{,}8 \pm 0{,}1$ min Halbwertszeit zu ^{107}, ^{109}Pd* vorzunehmen.

2. $T = 23 \pm 2$ sec

Diese Aktivität entsteht bei Bestrahlung mit schnellen Li + D-Neutronen und mit schnellen Be + D-Neutronen; thermische Neutronen scheinen sie nicht zu erzeugen. Bei kurzen Bestrahlungen des Pd mit Li + D-Neutronen erscheint die 23-sec-Komponente als die weitaus aktivste, die Sättigungsaktivität ist etwa gleich der der 4,8-min-Komponente, so daß auch hier Entstehung durch (n, 2n)-Prozeß angenommen werden muß.

Im Magnetfeld wurde festgestellt, daß die Strahlung aus weichen Elektronen und γ-Strahlen besteht, die Absorptionskurve der Elektronen läßt wieder auf Umwandlungselektronen schließen mit einer maximalen Reichweite von $R \approx 40$ mg/cm^2 Al, entsprechend einer Energie von $E \approx 0{,}200$ MeV. Für die Genauigkeit der Reichweitebestimmung gilt Entsprechendes wie oben beim 4,8-min-Körper. Die Absorptionsversuche zeigen aber ebenso wie die Messungen der Halbwertszeit, daß keinerlei Verwechselung mit ^{104}Rh ($T = 41{,}8$ sec) vorliegen kann. Während z. B. die vorliegende Pd-Aktivität durch 100 μ Al auf weniger als 9% geschwächt wird, zeigt ^{104}Rh nur eine Verminderung auf 84%. Chemische Abtrennungen konnten wegen der kurzen Halbwertszeit nicht ausgeführt werden. Die beobachtete Aktivität aber auf eine Verunreinigung zurückzuführen, erscheint wegen ihrer großen Intensität und der Reinheit des verwendeten Palladiums nicht möglich. Nach Angaben der Herstellerfirma betrug die Reinheit 99,995% mit den Hauptverunreinigungen Mg und Ca. Lediglich bei den Versuchen mit langsamen Neutronen hat eine geringe Rh-Verunreinigung gestört, die vermutlich $\approx 10^{-3}$% betrug und wegen des großen Wirkungsquerschnittes für langsame Neutronen gerade noch merklich war. Wenn überhaupt Bildung durch thermische Neutronen stattfindet, so ist diese jedenfalls sehr schwach; da andererseits mit unverlangsamten Be + D-Neutronen eine beträchtliche Ausbeute erhalten wird, liegt es nahe, in diesem Falle Erzeugung durch (n, n)-Prozeß anzunehmen.

Es bestand noch die Möglichkeit, Bildung durch (n, p)-Prozeß zu vermuten, wenngleich die beobachtete Ausbeute für $Z = 46$ und Be + D-Neutronen viel zu groß ist. Dann müßte der 23-sec-Körper ein Isomer zu einem Rh-Isotop sein, das schnell nachgebildet werden müßte. Da sogar mit Li + D-Neutronen keine vergleichbaren ^{104}Rh-Aktivitäten auftraten, ^{106}Rh wegen seiner kurzen Halbwertszeit und großen Energie (30 sec, 3,6 MeV) aber auch sofort aufgefallen wäre, käme nur ^{105}Rh ($T = 1{,}5$ d) in Frage. Zu diesem Zwecke lang bestrahlte Pd-Präparate zeigten keinerlei derartige Aktivität, so daß Bildung durch (n, p)-Prozeß ausgeschlossen werden kann.

Aus der Halbwertszeit und der Energie der ausgesandten Strahlung muß wieder geschlossen werden, daß ein Isomer vorliegt. Die geschilderten Erzeugungsbedingungen lassen als wahrscheinlichste Deutung die Zuordnung zur Massenzahl 105 zu, wenn die gerade Massenzahl 104 nach Mattauch[11] außer Betracht bleiben kann.

Somit muß die neue Pd-Aktivität von $T = 23 \pm 2$ sec Halbwertszeit als (^{105})Pd* bezeichnet werden.

3. Klassifikation der Isomere

Beide Isomere senden außer Umwandlungselektronen auch nicht umgewandelte γ-Strahlen aus. Für die Einordnung in das Lebensdauer-Energie-Diagramm ist noch der Koeffizient der Inneren Umwandlung α nötig. Zu seiner Bestimmung, die aus Intensitätsgründen nur angenähert möglich war, wurden je ein dünnes und ein dickes Pd-Präparat mit Li + D-Neutronen bestrahlt. Das dicke Präparat (4 g Pd-Metall) wurde im γ-Zählrohr gemessen, während das dünne Präparat in gleicher Geometrie im 100 μ-Al-Zähler untersucht wurde. Aus der im letzteren meßbaren 26-min-Aktivität wurde aus den bekannten Intensitätsverhältnissen auf die außerdem vorhandenen e^--Intensitäten von 23 sec und 4,8-min-Körper umgerechnet und durch Multiplikation mit dem Massenverhältnis auf die Zahl der im 4 g-Präparat vorhandenen Umwandlungselektronen dieser Aktivitäten geschlossen. Unter Berücksichtigung der γ-Ansprechwahrscheinlichkeiten der betr. Energien ($\approx 0{,}15$%) ergibt sich so für den 23-sec-Körper $\alpha \approx 0{,}4$ und für den 4,8-min-Körper $\alpha \approx 0{,}6$. Damit werden die γ-Lebensdauern ($\tau_\gamma = T_{1/2}\,(1 + \alpha)/\ln 2$) 46,5 sec bzw. $6{,}66 \cdot 10^2$ sec und eine Eintragung in das Goldhaber-Sunyar-Diagramm[12] zeigt, daß es sich bei beiden wahrscheinlich um Isomere der Klasse E 3 ($\Delta I = 3$ mit Paritätswechsel) handelt.

[10] G. W. Parker, G. E. Creek, G. M. Hebert u. P. M. Lantz 1949, zitiert nach K. Way, Nuclear Data, l. c.[1].

[11] J. Mattauch, Z. Physik **117**, 246 [1941].

[12] M. Goldhaber u. W. Sunyar, Physic. Rev. **83**, 906 [1951].

Ein Vergleich der Massenspektren einfach und doppelt geladener Ionen von Kohlenwasserstoffen

Von Arnim Henglein

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 297–299 [1952]; eingeg. am 1. April 1952)

Die massenspektrometrische Untersuchung von doppelt geladenen Ionen der Kohlenwasserstoffe wird dadurch erschwert, daß häufig solche Ionen zu Massen abgelenkt werden, die bereits durch einfach geladene Bruchstücke besetzt sind. Wie an einigen Beispielen

vor kurzem gezeigt worden ist[1,2], läßt sich das Spektrum der zweifach geladenen Ionen untersuchen, indem man diese in einem Parabelspektrographen zum Zerfall bringt und ihre Bruchstücke analysiert. Diese gelangen im allgemeinen zu unbesetzten Stellen der Photoplatte, wodurch Überlagerungen ausgeschlossen sind. Die Massenspektren der einfach geladenen Ionen sind von zahlreichen Verbindungen genau bekannt[3] und aus ihnen lassen sich Regeln über die Ionisation und Dissoziation von Kohlenwasserstoffen ableiten[4,5]. Mit einem Parabelspektrographen wurden die Untersuchungen über die Spektren doppelt geladener Ionen von Kohlenwasserstoffen bis zu Substanzen der C_5-Serie fortgesetzt; sie werden im folgenden mit den bekannten Spektren der einfach geladenen Ionen verglichen. Es sind folgende Regelmäßigkeiten bemerkenswert:

1. Bildung von Molekülionen

Einfache Ionisierung führt bei einem gesättigten Kohlenwasserstoff zu Schwächung einer Bindung, etwa nach:

$$H : R : H \xrightarrow{e} [H : R \cdot H]^+ + 2e.$$

Wie die Massenspektren zeigen, sind solche Ionen stabil. Zweifache Ionisation führt zur Schwächung zweier Bindungen, etwa nach:

$$H : R : H \xrightarrow{e} [H \cdot R \cdot H]^{++} + 3e.$$

Ionen dieser Art konnten nicht entdeckt werden, was darauf hinweist, daß sie entweder nicht stabil sind oder Übergänge zu stabilen Niveaus innerhalb des Frank-Condon-Gebietes nicht häufig erfolgen.

Bei den ungesättigten Verbindungen steigt die Intensität der einfach geladenen Molekülionen gegenüber den Dissoziationsprodukten meist an; bei den doppelt geladenen Ionen treten teilweise auch Molekülionen auf. Dies ist der Entfernung von π-Elektronen zuzuschreiben, wobei irgend eine Bindung nicht besonders geschwächt wird[6].

2. Brechen von C-H-Bindungen

In den Massenspektren der einfach und doppelt geladenen Ionen der Kohlenwasserstoffe sind von den Ionen gleicher C-Atomzahl diejenigen häufiger vertreten, die eine gerade Anzahl von Elektronen besitzen. Dies macht sich bemerkbar durch einen charakteristischen Intensitätswechsel zwischen Ionen benachbarter Massenzahl, und es sind bei den einfach geladenen Ionen die ungeraden Massen häufiger besetzt als die benachbarten geraden[7]; entsprechend werden die doppelt geladenen Ionen mit gerader Anzahl von Wasserstoffatomen bevorzugt gebildet[2,8]. Beispiele für dieses Alternieren der Intensität zeigen Abb. 1 und 2.

Im allgemeinen wird eine Bindung in einem angeregten Molekülion um so häufiger brechen, je geringer die betreffende Trennungsenergie ist. Für die Abspaltung von H, 2 H oder H_2 im Grundzustand aus einem angeregten Ion sind die Energien

$$-D_m(C—H) + U_1, \quad -2D_m(C—H) + U_2,$$
$$\text{bzw. } -2D_m(C—H) - D(H—H) + U_2$$

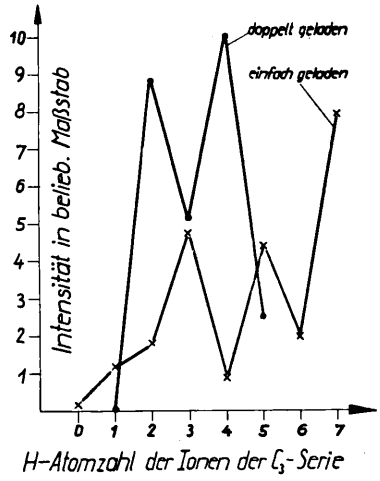


Abb. 1. Abhängigkeit der Intensität der Ionen der C_3-Serie aus Propan. Für die Kurven wurden verschiedene beliebige Maßstäbe gewählt.

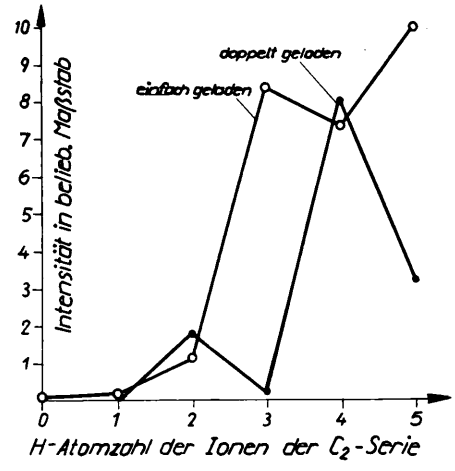


Abb. 2. Abhängigkeit der Intensität der Ionen der C_2-Serie aus *n*-Butan.

[1] A. Henglein, Z. Naturforschg. **7a**, 165 [1952].
[2] A. Henglein, Z. Naturforschg. **7a**, 208 [1952].
[3] Catalog of Mass Spectra Data, Nat. Bur. of Standards, Washington 1948.
[4] O. L. Roberts u. E. J. Johnsen, Anal. Chem. **20**, 690, 1225 [1948].
[5] M. Magat u. R. Viallard, J. Chim. physique **48**, 385 [1951].
[6] Vgl. M. Magat u. R. Viallard[5], S. 388.
[7] J. Delfosse u. W. Bleakney, Physic Rev. **56**, 256 [1939].
[8] F. L. Mohler, E. G. Bloom, E. J. Wells, J. H. Lengel u. C. E. Wise, Physic. Rev. **75**, 1332 [1949].

aufzuwenden, wobei D_m (C—H) die atomare Bildungswärme der C—H-Bindung, D (H—H) die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs, und U_1 und U_2 unbekannte Umordnungsenergien der neu entstehenden Ionen sind. Es ist D_m (C—H) $\approx -D$ (H—H), so daß der zweite Prozeß seltener eintreten wird als die beiden anderen. Besitzen die Ionen mit gerader Elektronenzahl eine besonders große Stabilität, so erfordert ihre Bildung durch Abdissoziieren von Wasserstoff in Paaren von H_2 die geringste Energie, wenn das Mutterion bereits eine gerade Anzahl von Elektronen besitzt. Denn dann ist $U_2 < U_1$. Bei Bildung der einfach geladenen Ionen muß jedoch ein H-Atom besonders leicht abgespalten werden, d. h. ein Prozeß mit $U_2 > U_1$ stattfinden, damit Ionen gerader Elektronenzahl entstehen können.

Diese Regelmäßigkeiten treten in allen Massenspektren der Kohlenwasserstoffe auf, die bisher untersucht wurden. Die wasserstoffärmsten Ionen des Typs C_n und C_nH fügen sich in diesen Intensitätswechsel nicht ein[2]; Abweichungen treten ferner bei den einfach geladenen Ionen der C_1- und C_2-Serie auf. Dies mag darauf beruhen, daß hier die Voraussetzung einer bevorzugten Wasserstoffabspaltung in Paaren von H_2 nicht erfüllt ist[9]. Bei den doppelt geladenen Ionen konnten keine Ausnahmen von der erwähnten Regel beobachtet werden.

Herrn Prof. Mattauch und Herrn Doz. Dr. Hintenberger danke ich für das freundliche Interesse an diesen Untersuchungen.

[9] Vgl. J. Delfosse u. W. Bleakney[7], S. 260.

Der osmotische Druck im Schwerefeld

Von Hans Lang

Forschungslaboratorium der Zellstofffabrik Waldhof

(Z. Naturforschg. **7a**, 299–300 [1952]; eingeg. am 29. Febr. 1952)

Das osmotische Gleichgewicht in verschiedenen Höhen ist mit dem Sedimentationsgleichgewicht eng gekoppelt. Der osmotische Druck hängt von der Höhe ab. Er ist durch diese Abhängigkeit auf die Zustandsgrößen bezogen, die im Sedimentationsgleichgewicht in der betrachteten Höhe vorliegen.

Wenn sich auf beiden Seiten der Membran eines Osmometers Gleichgewicht hinsichtlich des Lösungsmittels eingestellt hat, herrscht auf der Lösungsseite ein Überdruck, der sich dort durch den höheren Flüssigkeitsstand anzeigt (Abb. 1). Wenn K die Höhe des Lösungsmeniskus, H die Höhe des Lösungsmittelmeniskus, h die Höhe der Membran, ϱ^0 die Dichte des Lösungsmittels, ϱ die Dichte der Lösung, g die Schwerebeschleunigung und π den osmotischen Druck bedeuten, dann ist

$$\begin{aligned}\pi &= g\varrho\,(K-h) - g\varrho^0\,(H-h)\\ &= g\varrho\,(K-H) + g\,(\varrho-\varrho^0)\,(H-h)\,. \qquad (1)\end{aligned}$$

Wenn man wie in Abb. 1 das Osmometer mit einer vertikal aufgespannten Membran versieht, kann man für verschiedene Stellen h der Membran nach Gl. (1) verschiedene osmotische Drucke ausrechnen. Dem scheint entgegenzustehen, daß zu je einem Wert des Druckes, der Temperatur und Konzentration nur ein Wert des osmotischen Druckes gehört. Man findet die Lösung des Widerspruchs, wenn man den osmotischen Druck im Schwerefeld untersucht. Hier sollen nur die thermodynamischen Zusammenhänge aufgezeigt werden. Weitere Einzelheiten, Versuche und Folgerungen bezüglich der Meßtechnik sind an anderer Stelle veröffentlicht[1]:

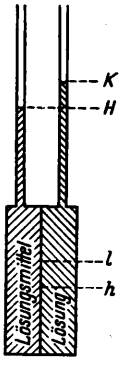


Abb. 1. Osmometer mit senkrecht aufgespannter Membran, schematisch.

Gleichgewicht im Schwerefeld

Im Schwerefeld wird als Phase eine unendlich dünne Schicht konstanten Schwerepotentials Φ betrachtet. Φ tritt als Zustandsgröße auf. Es ist

$$\Phi = gh\,. \qquad (2)$$

Die Temperatur soll nicht als Veränderliche auftreten. Im Schwerefeld herrscht zwischen den unendlich dünnen Phasen in der Höhe h und in der Höhe l Gleichgewicht bezüglich der Komponente i, wenn gilt[2]

$$\mu_i^h + M_i\,\Phi^h = \mu_i^l + M_i\,\Phi^l \qquad (3)$$

(μ_i das chemische Potential der Komponente i, M_i Molekulargewicht der Komponente i).

μ_i ist abgesehen von der Temperatur von Druck und Zusammensetzung der Phase abhängig. Φ ist allein durch die Lage der Phase im Schwerefeld bestimmt. Unter P ist der Druck zu verstehen, der unmittelbar auf die unendlich dünne Schicht einwirkt, also bei einer Flüssigkeit die Summe des äußeren und hydrostatischen Druckes.

Wir betrachten im folgenden nur die Lösungsmittelkomponente eines Zweistoffsystems; der Index i bleibt weg. Der hochgestellte Zeiger ^{0} bezeichnet das reine Lösungsmittel.

Wenn eine Lösungsmittelphase in der Höhe h unter dem Druck P_h^0 im Schweregleichgewicht mit einer Lösungsmittelphase in der Höhe l unter dem Druck P_l^0 steht, gilt nach Gl. (3)

[1] H. Lang, Kolloid-Z. (im Druck).

[2] Vgl. E. A. Guggenheim, Thermodynamics, Amsterdam 1949, S. 355.

aufzuwenden, wobei D_m (C—H) die atomare Bildungswärme der C—H-Bindung, D (H—H) die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs, und U_1 und U_2 unbekannte Umordnungsenergien der neu entstehenden Ionen sind. Es ist D_m (C—H) $\approx -D$ (H—H), so daß der zweite Prozeß seltener eintreten wird als die beiden anderen. Besitzen die Ionen mit gerader Elektronenzahl eine besonders große Stabilität, so erfordert ihre Bildung durch Abdissoziieren von Wasserstoff in Paaren von H_2 die geringste Energie, wenn das Mutterion bereits eine gerade Anzahl von Elektronen besitzt. Denn dann ist $U_2 < U_1$. Bei Bildung der einfach geladenen Ionen muß jedoch ein H-Atom besonders leicht abgespalten werden, d. h. ein Prozeß mit $U_2 > U_1$ stattfinden, damit Ionen gerader Elektronenzahl entstehen können.

Diese Regelmäßigkeiten treten in allen Massenspektren der Kohlenwasserstoffe auf, die bisher untersucht wurden. Die wasserstoffärmsten Ionen des Typs C_n und C_nH fügen sich in diesen Intensitätswechsel nicht ein[2]; Abweichungen treten ferner bei den einfach geladenen Ionen der C_1- und C_2-Serie auf. Dies mag darauf beruhen, daß hier die Voraussetzung einer bevorzugten Wasserstoffabspaltung in Paaren von H_2 nicht erfüllt ist[9]. Bei den doppelt geladenen Ionen konnten keine Ausnahmen von der erwähnten Regel beobachtet werden.

Herrn Prof. Mattauch und Herrn Doz. Dr. Hintenberger danke ich für das freundliche Interesse an diesen Untersuchungen.

[9] Vgl. J. Delfosse u. W. Bleakney[7], S. 260.

Der osmotische Druck im Schwerefeld

Von Hans Lang

Forschungslaboratorium der Zellstofffabrik Waldhof

(Z. Naturforschg. **7a**, 299–300 [1952]; eingeg.am 29. Febr. 1952)

Das osmotische Gleichgewicht in verschiedenen Höhen ist mit dem Sedimentationsgleichgewicht eng gekoppelt. Der osmotische Druck hängt von der Höhe ab. Er ist durch diese Abhängigkeit auf die Zustandsgrößen bezogen, die im Sedimentationsgleichgewicht in der betrachteten Höhe vorliegen.

Wenn sich auf beiden Seiten der Membran eines Osmometers Gleichgewicht hinsichtlich des Lösungsmittels eingestellt hat, herrscht auf der Lösungsseite ein Überdruck, der sich dort durch den höheren Flüssigkeitsstand anzeigt (Abb. 1). Wenn K die Höhe des Lösungsmeniskus, H die Höhe des Lösungsmittelmeniskus, h die Höhe der Membran, ϱ^0 die Dichte des Lösungsmittels, ϱ die Dichte der Lösung, g die Schwerebeschleunigung und π den osmotischen Druck bedeuten, dann ist

$$\begin{aligned}\pi &= g\varrho\,(K-h) - g\varrho^0\,(H-h)\\ &= g\varrho\,(K-H) + g\,(\varrho-\varrho^0)\,(H-h)\,. \qquad (1)\end{aligned}$$

Wenn man wie in Abb. 1 das Osmometer mit einer vertikal aufgespannten Membran versieht, kann man für verschiedene Stellen h der Membran nach Gl. (1) verschiedene osmotische Drucke ausrechnen. Dem scheint entgegenzustehen, daß zu je einem Wert des Druckes, der Temperatur und Konzentration nur ein Wert des osmotischen Druckes gehört. Man findet die Lösung des Widerspruchs, wenn man den osmotischen Druck im Schwerefeld untersucht. Hier sollen nur die thermodynamischen Zusammenhänge aufgezeigt werden. Weitere Einzelheiten, Versuche und Folgerungen bezüglich der Meßtechnik sind an anderer Stelle veröffentlicht[1]:

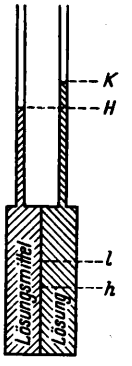


Abb. 1. Osmometer mit senkrecht aufgespannter Membran, schematisch.

Gleichgewicht im Schwerefeld

Im Schwerefeld wird als Phase eine unendlich dünne Schicht konstanten Schwerepotentials Φ betrachtet. Φ tritt als Zustandsgröße auf. Es ist

$$\Phi = gh\,. \qquad (2)$$

Die Temperatur soll nicht als Veränderliche auftreten. Im Schwerefeld herrscht zwischen den unendlich dünnen Phasen in der Höhe h und in der Höhe l Gleichgewicht bezüglich der Komponente i, wenn gilt[2]

$$\mu_i^h + M_i\,\Phi^h = \mu_i^l + M_i\,\Phi^l \qquad (3)$$

(μ_i das chemische Potential der Komponente i, M_i Molekulargewicht der Komponente i).

μ_i ist abgesehen von der Temperatur von Druck und Zusammensetzung der Phase abhängig. Φ ist allein durch die Lage der Phase im Schwerefeld bestimmt. Unter P ist der Druck zu verstehen, der unmittelbar auf die unendlich dünne Schicht einwirkt, also bei einer Flüssigkeit die Summe des äußeren und hydrostatischen Druckes.

Wir betrachten im folgenden nur die Lösungsmittelkomponente eines Zweistoffsystems; der Index i bleibt weg. Der hochgestellte Zeiger ^{0} bezeichnet das reine Lösungsmittel.

Wenn eine Lösungsmittelphase in der Höhe h unter dem Druck P_h^0 im Schweregleichgewicht mit einer Lösungsmittelphase in der Höhe l unter dem Druck P_l^0 steht, gilt nach Gl. (3)

[1] H. Lang, Kolloid-Z. (im Druck).

[2] Vgl. E. A. Guggenheim, Thermodynamics, Amsterdam 1949, S. 355.

$$\mu^0 (P_h^0) + M \Phi_h = \mu^0 (P_l^0) + M \Phi_l . \quad (4)$$

Für eine Lösungssäule gilt unter den gleichen Umständen

$$\mu (x_h, P_h) + M \Phi_h = \mu (x_l, P_l) + M \Phi_l \quad (5)$$

(x Molenbruch des Lösungsmittels in der Lösung).

Wir eliminieren aus Gl. (5) mit Hilfe von Gl. (4) das Schwerepotential. Die Bedingung des Sedimentationsgleichgewichtes lautet dann

$$\mu (x_h, P_h) - \mu (x_l, P_l) = \mu^0 (P_h^0) - \mu^0 (P_l^0). \quad (6)$$

Osmotisches Gleichgewicht

Für eine Lösungsmittel- und eine Lösungsphase in der Höhe h gilt im osmotischen Gleichgewicht [3]

$$\mu^0 (P_h^0) + M \Phi_h = \mu (x_h, P_h) + M \Phi_h . \quad (7)$$

Für die Höhe l finden wir

$$\mu^0 (P_l^0) + M \Phi_l = \mu (x_l, P_l) + M \Phi_l . \quad (8)$$

Wir subtrahieren beide Gleichungen voneinander und finden die Sedimentationsbedingung Gl. (6) wieder.

$$\mu^0 (P_h^0) - \mu^0 (P_l^0) = \mu (x_h, P_h) - \mu (x_l, P_l) .$$

Die Zustandsvariablen des osmotischen Gleichgewichtes in der Höhe h (P_h, P_h^0, x_h) sind also mit denen in der Höhe l (P_l, P_l^0, x_l) durch die Sedimentationsgleichgewichtsbedingung verknüpft.

In der Höhe h soll osmotisches Gleichgewicht herrschen. Wir schreiben Gl. (7) für diese Höhe auf und subtrahieren auf beiden Seiten $\mu^0 (P_h)$

$$\mu^0 (P_h^0) - \mu^0 (P_h) = \mu (x_h, P_h) - \mu^0 (P_h).$$

Wir drücken diese Beziehung mit Hilfe der partiellen Differentialquotienten aus

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} \equiv X , \quad \frac{\partial \mu^0}{\partial P} = V^0 .$$

(V^0 Molvolumen des Lösungsmittels vom Druck abhängig).

Dann erhält man

$$\int_{P_h}^{P_h^0} V^0 \mathrm{d}P = \left(\int_0^{x_h} X \mathrm{d}x\right)_{P = P_h} . \quad (9)$$

Daraus ergibt sich die übliche Definition des osmotischen Druckes

$$\pi (x_h, P_h) \equiv P_h - P_h^0 = \frac{1}{V^0 (\bar{P}_h)} \left(\int_{x_h}^{0} X \, \mathrm{d}x\right)_{P_h} \quad (10)$$

mit

$$P_h^0 < \bar{P}_h < P_h .$$

Der hydrostatische Überdruck in der Höhe h ist nach dieser Definition der osmotische Druck. In der Höhe l kann nach dem Gesagten nur osmotisches Gleichgewicht herrschen, wenn zwischen h und l Sedimentationsgleichgewicht besteht. Wenn dies der Fall ist, finden wir für die Höhe l auf gleiche Weise wie oben

$$\pi (x_l, P_l) \equiv P_l - P_l^0 = \frac{1}{V^0 (\bar{P}_l)} \left(\int_{x_l}^{0} X \, \mathrm{d}x\right)_{P_l} \quad (12)$$

[3] Vgl. E. A. Guggenheim [2], S. 193.

mit

$$P_l^0 < \bar{P}_l < P_l .$$

Dann ist der Unterschied der beiden hydrostatischen Druckdifferenzen gleich dem Unterschied der osmotischen Drucke. Wenn man die Dichten näherungsweise konstant setzt, ergibt sich so

$$P_h - P_h^0 - (P_l - P_l^0) = \pi (x_h, P_h) - \pi (x_l, P_l),$$
$$\pi (x_h, P_h) - \pi (x_l, P_l) \approx g (\varrho - \varrho^0) (h - l) .$$

Wir fassen zusammen: Der osmotische Druck hängt von der Höhe ab. Er ist durch diese Abhängigkeit stets auf die Zustandsgrößen der Lösung (Konzentration und Druck) bezogen, die im Sedimentationsgleichgewicht in der betrachteten Höhe vorliegen.

Die Absorption von Ultraschall in verdünnten Lösungen von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff

Von Wilhelm Maier und Arthur Mez

Physikalisches Institut der Universität Freiburg/Br.

(Z. Naturforschg. **7a**, 300–301 [1952]; eingeg. am 10. März 1952)

Wir haben den Absorptionskoeffizienten α für Ultraschall von 12,3 MHz an Lösungen von Phenol in CCl_4 bei kleinen Phenolkonzentrationen nach der bekannten optischen Methode [1] gemessen. Die relative Genauigkeit der α-Werte ist besser als $\pm 2\%$; die Absolutgenauigkeit ist bekanntlich schwer abzuschätzen und für das vorliegende Problem auch von geringerer Bedeutung. Der von uns für reinen Tetrachlorkohlenstoff gefundene Wert von $\alpha/\nu^2 = 527 \cdot 10^{-17}$

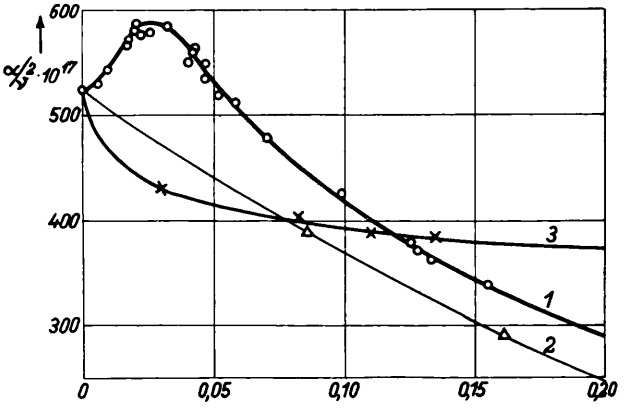


Abb. 1. Die Ultraschallabsorptionsgröße α/ν^2 in einigen verdünnten Lösungen in CCl_4. Kurve 1: Phenol in CCl_4. Kurve 2: Äthylalkohol in CCl_4, nach Sette [1]. Kurve 3: CS_2 in CCl_4. Abszisse: Molenbruch des gelösten Stoffes.

[1] D. Sette, Nuovo Cimento **7**, 55 [1950]. Vgl. auch L. Bergmann, Der Ultraschall, Verlag S. Hirzel, Stuttgart 1949.

$$\mu^0(P_h^0) + M\,\Phi_h = \mu^0(P_l^0) + M\,\Phi_l . \quad (4)$$

Für eine Lösungssäule gilt unter den gleichen Umständen

$$\mu(x_h, P_h) + M\,\Phi_h = \mu(x_l, P_l) + M\,\Phi_l \quad (5)$$

(x Molenbruch des Lösungsmittels in der Lösung).

Wir eliminieren aus Gl. (5) mit Hilfe von Gl. (4) das Schwerepotential. Die Bedingung des Sedimentationsgleichgewichtes lautet dann

$$\mu(x_h, P_h) - \mu(x_l, P_l) = \mu^0(P_h^0) - \mu^0(P_l^0). \quad (6)$$

Osmotisches Gleichgewicht

Für eine Lösungsmittel- und eine Lösungsphase in der Höhe h gilt im osmotischen Gleichgewicht [3]

$$\mu^0(P_h^0) + M\,\Phi_h = \mu(x_h, P_h) + M\,\Phi_h . \quad (7)$$

Für die Höhe l finden wir

$$\mu^0(P_l^0) + M\,\Phi_l = \mu(x_l, P_l) + M\,\Phi_l . \quad (8)$$

Wir subtrahieren beide Gleichungen voneinander und finden die Sedimentationsbedingung Gl. (6) wieder.

$$\mu^0(P_h^0) - \mu^0(P_l^0) = \mu(x_h, P_h) - \mu(x_l, P_l) .$$

Die Zustandsvariablen des osmotischen Gleichgewichtes in der Höhe h (P_h, P_h^0, x_h) sind also mit denen in der Höhe l (P_l, P_l^0, x_l) durch die Sedimentationsgleichgewichtsbedingung verknüpft.

In der Höhe h soll osmotisches Gleichgewicht herrschen. Wir schreiben Gl. (7) für diese Höhe auf und subtrahieren auf beiden Seiten $\mu^0(P_h)$

$$\mu^0(P_h^0) - \mu^0(P_h) = \mu(x_h, P_h) - \mu^0(P_h).$$

Wir drücken diese Beziehung mit Hilfe der partiellen Differentialquotienten aus

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} \equiv X , \quad \frac{\partial \mu^0}{\partial P} = V^0 .$$

(V^0 Molvolumen des Lösungsmittels vom Druck abhängig).

Dann erhält man

$$\int_{P_h}^{P_h^0} V^0 \mathrm{d}P = \left(\int_0^{x_h} X \mathrm{d}x\right)_{P=P_h} . \quad (9)$$

Daraus ergibt sich die übliche Definition des osmotischen Druckes

$$\pi(x_h, P_h) \equiv P_h - P_h^0 = \frac{1}{V^0(\bar{P}_h)} \left(\int_{x_h}^{0} X \,\mathrm{d}x\right)_{P_h} \quad (10)$$

mit

$$P_h^0 < \bar{P}_h < P_h .$$

Der hydrostatische Überdruck in der Höhe h ist nach dieser Definition der osmotische Druck. In der Höhe l kann nach dem Gesagten nur osmotisches Gleichgewicht herrschen, wenn zwischen h und l Sedimentationsgleichgewicht besteht. Wenn dies der Fall ist, finden wir für die Höhe l auf gleiche Weise wie oben

$$\pi(x_l, P_l) \equiv P_l - P_l^0 = \frac{1}{V^0(\bar{P}_l)} \left(\int_{x_l}^{0} X \,\mathrm{d}x\right)_{P_l} \quad (12)$$

[3] Vgl. E. A. Guggenheim [2], S. 193.

mit

$$P_l^0 < \bar{P}_l < P_l .$$

Dann ist der Unterschied der beiden hydrostatischen Druckdifferenzen gleich dem Unterschied der osmotischen Drucke. Wenn man die Dichten näherungsweise konstant setzt, ergibt sich so

$$P_h - P_h^0 - (P_l - P_l^0) = \pi(x_h, P_h) - \pi(x_l, P_l),$$
$$\pi(x_h, P_h) - \pi(x_l, P_l) \approx g\,(\varrho - \varrho^0)\,(h - l) .$$

Wir fassen zusammen: Der osmotische Druck hängt von der Höhe ab. Er ist durch diese Abhängigkeit stets auf die Zustandsgrößen der Lösung (Konzentration und Druck) bezogen, die im Sedimentationsgleichgewicht in der betrachteten Höhe vorliegen.

Die Absorption von Ultraschall in verdünnten Lösungen von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff

Von Wilhelm Maier und Arthur Mez

Physikalisches Institut der Universität Freiburg/Br.

(Z. Naturforschg. **7a**, 300–301 [1952]; eingeg. am 10. März 1952)

Wir haben den Absorptionskoeffizienten α für Ultraschall von 12,3 MHz an Lösungen von Phenol in CCl_4 bei kleinen Phenolkonzentrationen nach der bekannten optischen Methode [1] gemessen. Die relative Genauigkeit der α-Werte ist besser als $\pm 2\%$; die Absolutgenauigkeit ist bekanntlich schwer abzuschätzen und für das vorliegende Problem auch von geringerer Bedeutung. Der von uns für reinen Tetrachlorkohlenstoff gefundene Wert von $\alpha/\nu^2 = 527 \cdot 10^{-17}$

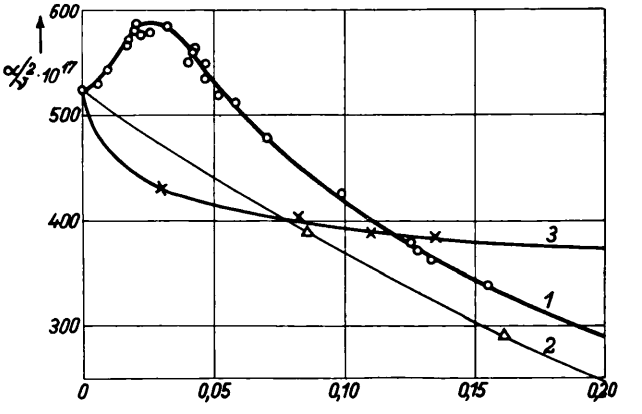


Abb. 1. Die Ultraschallabsorptionsgröße α/ν^2 in einigen verdünnten Lösungen in CCl_4. Kurve 1: Phenol in CCl_4. Kurve 2: Äthylalkohol in CCl_4, nach Sette [4]. Kurve 3: CS_2 in CCl_4. Abszisse: Molenbruch des gelösten Stoffes.

[1] D. Sette, Nuovo Cimento **7**, 55 [1950]. Vgl. auch L. Bergmann, Der Ultraschall, Verlag S. Hirzel, Stuttgart 1949.

cm^{-1} sec^2 ist aber jedenfalls in guter Übereinstimmung mit den besten Literaturwerten $(533 \cdot 10^{-17})$[2]. Kurve 1 in Abb. 1 zeigt die bei einer Temperatur von $25^0 \pm 2^0$ C gemessenen α/ν^2-Werte als Funktion des Phenolmolenbruchs. Der durch die innere Reibung verursachte Anteil in α/ν^2 beträgt etwa $20 \cdot 10^{-17}$ cm^{-1} sec^2; seine Änderungen sind (nach eigenen Messungen) in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich kleiner als 5%, liegen also innerhalb des Fehlerbereichs unserer α/ν^2-Werte.

Wie man aus Abb. 1 ersieht, nimmt die Ultraschallabsorption, ausgehend von dem Wert des reinen CCl_4, mit wachsender Phenolkonzentration zunächst merklich zu, durchläuft ein Maximum bei etwa 3 Molprozent und sinkt dann stark ab. Ein solches Maximum ist an Lösungen dieser Art, bei denen das Lösungsmittel eine nichtassoziierende, stark absorbierende Substanz ist, bisher noch nicht beobachtet worden[3]. Insbesondere ist hier die Arbeit von Sette[4] zum Vergleich heranzuziehen, der die Ultraschallabsorption an Lösungen von Alkoholen in CCl_4 gemessen hat und der zu dem Schluß kam, daß im Bereich kleiner Konzentrationen das Beimischen einer stark assoziierenden Substanz, wie sie ein Alkohol darstellt, im großen und ganzen dieselbe Wirkung hat wie das Zumischen einer nichtassoziierenden Substanz: Der Absorptionskoeffizient wird durch die beigefügte gelöste Komponente verkleinert und sinkt mit wachsender Konzentration der letzteren zunächst monoton ab, wie dies etwa Kurve 2 in Abb. 1 für das System Äthylalkohol-CCl_4 zeigt. Ein derartiges Verhalten erschien auch durchaus plausibel, da es in verhältnismäßig einfacher Weise erklärt werden kann. Man geht dabei von der einigermaßen gesicherten Vorstellung aus, daß die Ultraschallabsorption in Flüssigkeiten wie CCl_4, Benzol, CS_2 u. ä. durch die Relaxation des Energieaustauschs zwischen den Freiheitsgraden bestimmter molekularer Eigenschwingungen und den translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden verursacht ist und nimmt an, daß die Relaxationszeiten dieses Energieaustauschs durch das Beimischen kleiner Mengen fremder Moleküle wesentlich herabgesetzt werden — ein Effekt, der ja von den Gasen her gut bekannt ist. Wendet man dann weiterhin die für Gase aufgestellte Theorie der Absorption durch Schwingungsrelaxation auf den flüssigen Zustand an, so folgt aus dieser Verkleinerung der Relaxationszeiten automatisch eine Verkleinerung der bei niederen Frequenzen gemessenen Absorptionsgröße α/ν^2, womit ein Verlauf von der Art der Kurve 2 in Abb. 1 erklärt wäre[5].

Unsere Ergebnisse über das System Phenol-CCl_4 zeigen nun, daß dieser Mechanismus doch nicht so allgemeingültig bzw. allein vorherrschend ist, wie es nach den bisherigen Untersuchungen den Anschein hatte. Es ist insbesondere offenbar notwendig, gerade den Verlauf bei kleinen Konzentrationen genauer zu untersuchen. Es ist z. B. durchaus möglich, daß bei dem System Äthylalkohol-CCl_4 ein ähnliches Maximum wie beim Phenol vorhanden ist, das Sette nur deswegen entgangen ist, weil seine kleinste Konzentration bei etwa 10 Mol-% lag (s. Abb. 1). Wir hoffen, demnächst über entsprechende Messungen berichten zu können.

Als Gegenbeispiel zu dem System Phenol-CCl_4 haben wir noch verdünnte Lösungen von CS_2 in CCl_4 untersucht (bei 12,0 MHz und 25° C). Kurve 3 in Abb. 1 zeigt die Ergebnisse: α/ν^2 sinkt mit wachsender CS_2-Konzentration zunächst monoton ab und steigt dann nach Durchlaufen eines flachen Minimums steil zu dem hohen Absorptionswert des CS_2 an (Abb. 1 enthält nur den absinkenden Teil dieser Kurve). Dieser Verlauf entspricht also qualitativ durchaus den oben geschilderten Vorstellungen über die Absorption in Mischungen von zwei nichtassoziierenden Flüssigkeiten. Die einzigen bisher vorliegenden Messungen an dem System CS_2-CCl_4[6] zeigen das anfängliche Absinken des Absorptionskoeffizienten nicht, da sie den Bereich genügend kleiner Konzentrationen nicht erfaßt haben.

Wir vermuten, daß der entscheidende Unterschied zwischen dem System Phenol-CCl_4 und dem System CS_2-CCl_4, auf den das Vorhandensein bzw. Fehlen des Maximums bei kleinen Konzentrationen zurückzuführen ist, in der nur beim Phenol auftretenden Assoziation durch Wasserstoffbrücken zu suchen ist. Entsprechende Messungen an geeigneten Vergleichssystemen sind im Gange.

Die exakte Deutung des Absorptionsmaximums und seine quantitative Auswertung bereiten gewisse Schwierigkeiten, die nicht zuletzt darin begründet sind, daß es an der geeigneten Theorie der Ultraschallabsorption in flüssigen Systemen fehlt. Man kann versuchen, die stark vereinfachenden Modellvorstellungen, wie sie etwa Bauer[7] entwickelt hat, in geeignet erweiterter Form auf den vorliegenden Fall anzuwenden. Für eine quantitative Diskussion reichen aber die bisher zur Verfügung stehenden Daten nicht aus. Wir sind daher damit beschäftigt, die Temperaturabhängigkeit zu messen und nach einer eventuell vorhandenen Frequenzabhängigkeit zu suchen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt, dessen Leiter, Herrn Prof. Dr. W. Gentner, wir für die Überlassung von Institutsmitteln und die stete Förderung der Arbeit sehr zu Dank verpflichtet sind.

[2] J. R. Pellam u. J. K. Galt, J. Chem. Physics **14**, 608 [1946].
[3] D. Sette, Suppl. al Nuovo Cimento **6**, 1 [1949].
[4] D. Sette, Nature [London] **166**, 114 [1950].
[5] H. O. Kneser, Ergebn. exakt. Naturwiss. **22**, 121 [1949]. J. M. M. Pinkerton, Proc. physic. Soc. Ser. B **62**, 129 [1949].
[6] J. Claeys, J. Errera u. H. Sack, Trans. Faraday Soc. **33**, 136 [1937].
[7] E. Bauer, Proc. physic. Soc. Ser. A **62**, 141 [1949].

ZUSAMMENFASSUNG AUS BAND 7b

Über die Verteilung der radioaktiven Rückstoßatome in verschiedenen Rhenium-Salzen, und über die Gewinnung eines Radio-Rhenium-Präparates von höchster spezifischer Aktivität*

Von Wilfried Herr

Es wird die Isolierung eines Radio-Rhenium-Präparates von sehr großer spezifischer Aktivität nach einem Szilard-Chalmers-Verfahren beschrieben. Radio-Rhenium ist zufolge seines hohen Wirkungsquerschnittes für langsame Neutronen und seiner Halbwertszeit von 18.9 h bzw. 3.8 d ein ausgezeichneter Indikator. Aus einer 4-wertigen Rhenium-Verbindung werden die energiereichen Rückstoßatome in die 7. Wertigkeitsstufe oxydiert. In Lösung bestrahltes Rhenium-IV-Salz erlaubt, das Radio-Rhenium zu 100% als $KReO_4$ zu gewinnen. Die Ausbeute beim bestrahlten Kristall beträgt dagegen nur 40%. Die Verteilung der Rückstoßatome in der 3., 4. und 7. Oxydationsstufe wird aufgezeigt. Das Verfahren wird zur Bestimmung sehr kleiner Neutronenintensitäten vorgeschlagen.

* Vgl. diese Z. **7b**, 55 [1952].

BERICHTIGUNG

Zu W. Heywang, Zur wirksamen Feldstärke im kubischen Gitter, Bd. **6a**, 219 [1951].

In der kürzlich veröffentlichten Arbeit unterlief leider ein Fehler, Gl. (6) S. 220 muß richtig lauten

$$\alpha = \alpha_{Tl} + \alpha_{Ha} + 3\alpha_O + \alpha_O \frac{[q\alpha_{Tl} - p(\alpha_O - \alpha_{Ha})]^2}{\frac{2}{3}\varepsilon\varepsilon_0(\varepsilon\varepsilon_0 + p\alpha_O) - \alpha_O(q^2\alpha_{Tl} - p^2\alpha_{Ha} + \frac{p^2}{3}\alpha_O)}.$$

Die weiteren Gleichungen werden hierdurch nicht beeinflußt.

BESPRECHUNGEN

The High Pressure Mercury Vapour Discharge. Von W. Elenbaas. North-Holland Publishing Company Amsterdam 1951. 173 S. mit 79 Abb.; Preis hfl. 14.50.

In den letzten Jahren hat das Interesse an der Quecksilberhochdruckentladung wieder erheblich zugenommen, so daß das Buch von Elenbaas einem regen Bedürfnis entsprechen dürfte. Der Verf. selbst hat mit seinen Arbeiten wesentlich zur Kenntnis der Quecksilberhochdruckentladung beigetragen und gibt uns so die Gewähr für eine kompetente Darstellung. In dem Buche sind eine große Zahl eigener Gedanken des Verf. enthalten, die bisher nicht veröffentlicht worden sind.

Von geschichtlichen Bemerkungen ausgehend werden die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der Quecksilberhochdruckentladung genannt und in anschaulicher Weise erklärt. Es schließen sich die verschiedenen Methoden der Temperaturbestimmung an, wobei beispielsweise auch Zahlenwerte für den Unterschied zwischen Elektronen- und Gastemperatur angegeben werden. Selbst die Konvektion kann weitgehend quantitativ behandelt werden. Die Wirkungen der Beimischung von Edelgasen und der Erhöhung der Wandtemperatur werden besprochen. Schließlich werden die für das linienhafte und kontinuierliche Spektrum geltenden Beziehungen erörtert.

Die Probleme werden von theoretischer Seite aus geschen, wobei, was als besonderer Vorzug dieses Buches zu werten ist, die eigentliche Orientierung aber immer am Experiment erfolgt. Entsprechend dem eigenen Arbeitsgebiet des Verf. wird bevorzugt die wandstabilisierte Entladung dargestellt, während die elektrodenstabilisierte nur kurz erwähnt wird.

Das verdienstvolle Buch bringt alle Voraussetzungen mit, das Standardwerk für die Quecksilberhochdruckentladung zu werden.

Fritz Rößler, Weil a. Rh.

Grundzüge der Tensorrechnung in analytischer Darstellung. Von Adalbert Duschek und August Hochrainer. In drei Teilen. Springer-Verlag. Wien, I. Teil: Tensoralgebra. 2. Aufl. 1948. VI, 129 S. mit 26 Abb.; Preis DM 9.—. II. Teil: Tensoranalysis. 1950. VI, 338 S. mit 64 Abb.; Preis DM 24.80.

Die Verfasser streben eine zeitgemäße Darstellung der Tensorrechnung an, die die geläufige Vektorrechnung mit umfaßt, aber vom Gesichtspunkt des Tensorbegriffs aus geordnet aufbaut, und die sich an einen breiteren Kreis aller derer wenden soll, welche als Physiker und Techniker taugliche und zugängliche Hilfsmittel aus der Mathematik täglich brauchen. Das Werk ist aus gemeinsamen Industriearbeiten der beiden Verfasser hervorgegangen, deren erster — Mathematiker und nach 1945 Rektor der Techn. Hochschule in Wien — einige Jahre von seinem akademischen Amt ausgeschlossen war, während der zweite Elektrotech-

niker ist. Dementsprechend hat Duschek besonders die allgemeinen und auf Differentialgeometrie ausgerichteten Kapitel bearbeitet; sie führen von der Tensoralgebra aus dem Bereich der Analytischen Geometrie, über Raumkurven und Flächen bis zu Vektoren und Tensoren in allgemeinen Räumen, absoluter Differentiation und Parallelverschiebung. Für den Eindringenden wird z. B. die Darstellung eindrucksvoll sein, wie das Vektorprodukt vom Tensorbegriff her analysiert und von früher viel umredeten Schwierigkeiten befreit wird; wir heben diesen Abschnitt hervor, der uns didaktisch sehr gelungen scheint. Hochrainer hat die Abschnitte über Vektorfelder geschrieben; es ist uns an seiner Darstellung aufgefallen, daß dort einiges recht deutlich ausgesprochen ist, worüber fast alle Bücher sonst allzu kurz hinweggleiten, so daß sich bei den Studenten unklare Vorstellungen und Schwierigkeiten einstellten. Beide Bände enthalten vielen Übungsstoff mit vollen Lösungen. Ein dritter Band soll folgen, dessen Planung auf elektromagnetische Strömungs- und Schwingungsfelder, hydrodynamische Felder, Elastizität, Akustik und schließlich auf Raum-Zeit-Felder gerichtet ist.

Egon Ullrich, Gießen.

Randwertprobleme und andere Anwendungsgebiete der höheren Analysis für Physiker, Mathematiker und Ingenieure. Von F. Schwank. Verlag B. G. Teubner, Leipzig, 1951. 406 S. mit 147 Abb. Preis geb. DM 22.80.

Das Buch vermittelt den Zugang zu Gebieten der modernen Mathematik, die sich neuerdings als ganz besonders bedeutungsvoll für physikalische und technische Untersuchungen herausgestellt haben. An Hand von Saiten- und Stabschwingungen führt das I. Kapitel übersichtlich, auf einfache Fälle gestützt, an die verschiedenartigen Methoden heran, die — nach einer Einführung in die komplexe Funktionentheorie als Hilfsmittel in Kap. II — in dem Kern des Werkes ausgebaut werden. Das geschieht in vier Kapiteln: III. Partielle Differentialgleichungen (Potential-, Wärmeleitungs- und Wellengleichung, dazu als Abschluß Biharmonische Funktionen und Plattenschwingungen). IV. Integralgleichungen, wobei die Gesichtspunkte der Fredholmschen und der Schmidtschen Theorie betont werden. V. Variationsrechnung bis zum Ritzschen Verfahren. VI. Differenzengleichungen im Hinblick auf vornehmlich statische Probleme. Die allgemeinen Ausführungen halten sich in bezug auf ihre Genauigkeit in dem bei solchen Büchern üblichen Rahmen; sie werden durch eindrucksvolle praktische Beispiele und durch Ausblicke ergänzt, die die Anwendung der am einfachen Fall dargestellten Methode bei schwierigeren technischen Problemen skizzieren. Verf. will die Grundzüge der Höheren Mathematik als bekannt voraussetzen; gleichwohl wird einiges in einem Anhang rekapituliert, was vielleicht manchem Leser Schwierigkeit machen könnte. Die Abgrenzung ist dabei nicht immer befriedigend ausgefallen und sollte bei einer Neuauflage überholt werden. Auch im Text scheint uns die Auswahl öfters zufällig, die Darstellung beiläufig. Wir verkennen aber nicht, daß sie anregend ist. Viele Literaturhinweise führen zu technischen Forschungsarbeiten, oft mit Skizze von Inhalt und Methodik, die auf den im Buch am einfachen Fall entwickelten Verfahren weiterbauen. Das ist zweifellos recht wertvoll für Praktiker und Mathematiker. Anderseits darf nicht übersehen werden, daß die Literaturverweise ältere Werke etwas wahllos und unkritisch aufführen — während neuere Standardwerke unerwähnt geblieben sind; wertende Reihung wäre ratsam.

Egon Ullrich, Gießen.

An Introduction to the Calculus of Variations. Von Charles Fox. Oxford University Press, London, 1950. 269 S.; Preis sh 21.—.

Die Variationsrechnung gehört, wegen ihrer Rolle für die Ideenbildung der modernen Physik, zweifellos zu den für die Heranbildung unserer Studenten wichtigen Gebieten der Mathematik. Gleichwohl kommt sie nur relativ selten im Lehrplan zur Geltung — in England wie bei uns. Der Verfasser hat, angesichts dieser Feststellung ein Lehrbuch geschrieben, das für die Studierenden des dritten Jahres zugänglich sein soll und „nicht mehr voraussetzt als partielle Differentiation und Kenntnis von Differentialgleichungen". Auf der Grundlage der ersten zwei Kapitel, die die erste und zweite Variation eines Integrals im einfachsten Falle behandeln, soll dem Leser die Freiheit gegeben werden, in den folgenden Kapiteln seinen Neigungen nachzugehen; für Physiker seien hier die Abschnitte über das Prinzip der kleinsten Wirkung, zur Relativitätstheorie, und zu Approximationsverfahren nach Rayleigh und Ritz mit Anwendungen in der Elastizitätslehre hervorgehoben. Andererseits finden sich auch Abschnitte nach der rein mathematischen Seite, über das Isoperimetrische Problem, Veränderliche Endpunkte und über Starke Variation.

Egon Ullrich, Gießen.

Crystal Structures. Von Ralph W. G. Wyckoff. Interscience Publishers, Inc., New York, 1951. Vol. II. 253 S. Text, 256 S. Tabellen, 74 Abb.; Preis $ 10.00.
First Supplement to Vol. I. 72 S. Text, 64 S. Tabellen; Preis $ 4.00.

Das Werk „Crystal Structures" von R. W. G. Wyckoff hat sich die Aufgabe gestellt, eine dauernd vollständige Sammlung der Typenbeschreibungen und Substanztabellen aller Kristallstrukturen (außer der metallischen) darzubieten. Er bedient sich zu diesem Zweck des Loseblattsystems, das in der naturwissenschaftlichen Literatur noch wenig Eingang gefunden hat, das aber für andere Zwecke (z. B. juristische Gesetzessammlungen) zu einer nicht mehr wegzudenkenden neuen Buchtechnik geworden ist. — Es liegen neu vor das Supplement 1 zu Band 1 und der Band 2. Welch glücklichen Griff Autor und Verlag mit der Übernahme dieses Systems getan haben, wird deutlich, wenn man die Blätter des ersten Supplements eingeheftet hat und dann das Werk, das nun überall „up to date" ist, wieder durchblättert. Wie unzweckmäßig das in der Besprechung zum

1. Band[1] bemängelte Verfahren war, verschiedene Typenbeschreibungen auf ein und dasselbe Blatt zu drucken, zeigt sich jetzt aber auch: Beispielsweise muß das Supplement von Chap. 3, Seite 27 auf Seite 43 eingereiht werden.

Der neue Band 2 enthält anorganische Kristallstrukturen mit Komplexen $R_x(MX_4)_y$, $R_x(MX_m)_y$, Kristallstrukturen von Hydraten und Ammoniaten und organische Kristallstrukturen aliphatischer Verbindungen. Dem dritten noch nicht vorliegenden Band sind vorbehalten organische Strukturen aromatischer und anderer cyclischer Verbindungen. Für die Gestaltung des vorliegenden 2. Bandes gilt das für den ersten Band Gesagte. Da die Vorzüge des Werkes, das in seiner Vollständigkeit einzig dasteht, für sich sprechen, werde auf drei noch unerfüllte Leserwünsche nochmals hingewiesen:

1. Eine Mitführung der Strukturberichtszitate bzw. Structure-Reports-Zitate wäre sehr vorteilhaft. Dieser Wunsch ist heute um so wesentlicher, als die neuen „Structure Reports"[2] auf Substanztabellen, wie sie die „Strukturberichte" in ihrem Abschnitt „Typenbeschreibungen" brachten, verzichtet haben. Dadurch wird das Werk von Wyckoff praktisch zu einer notwendigen Ergänzung der Structure Reports, andererseits zeigt sich bei der Arbeit aber immer wieder, daß die Strukturberichte eine nicht zu missende Ergänzung des Wyckoffschen Werkes bilden.

2. Die Trennung in die Teile Text - Tabellen - Illustrationen erscheint unvorteilhaft und wird durch den Zweck des Werkes nicht erfordert. Zweckmäßiger erschiene eine Anordnung, wonach Typenbeschreibungstext, Illustration und Substanztabelle eines Typs je auf getrennten Blättern hintereinander geheftet würden. Diese Umordnung könnte der Benützer vornehmen, wenn durchgängig an dem Prinzip festgehalten worden wäre, verschiedene Typenbeschreibungen nicht auf ein und demselben Blatt anzuordnen.

3. Die Behandlung der metallischen Kristallstrukturen erscheint unvorteilhaft: Diese Strukturen werden nur soweit angeführt, als sie einen salzartigen Isotypen besitzen. Als Begründung dafür wird angegeben, daß eine Beschreibung von Legierungsphasen mittels stöchiometrischer Formeln nicht möglich sei. Man hat aber eine außerordentlich große Zahl typisch metallischer Kristallstrukturen kennen gelernt, die eine bestimmte einfach proportionierte Zusammensetzung sehr genau einhalten, wie z. B. die Phasen vom $CuAl_2$ (C16)-, FeSi (B20)-, CoSn (B35)-, Ni_3Sn (DO_{19})-Typ usw., die alle in dem Werk fehlen. Dafür sind aber andere, ebenso metallische Phasen wie z. B. $AuIn_2$ (C1), NiAs (B8), CuZn (B2), Fe_3C (DO_{11}) usw. vorhanden. — Eine Ergänzung des Werks in bezug auf die Metallchemie erscheint also sehr wünschenswert!

Zusammenfassend darf man sagen, daß ein bewundernswürdiges Werk amerikanischen Unternehmungsgeistes vorliegt. Ebenso wie der erste Band ist auch dieser zweite Band ein vorteilhaftes Hilfsmittel für denjenigen, der mit kristallchemischen Problemen zu tun hat. Es wäre unklug, auf die von Wyckoff geleistete umfangreiche Vorarbeit zu verzichten.

K. Schubert, Stuttgart.

[1] Vgl. die Besprechung des I. Bandes: Z. Naturforschg. 4a, 397 [1949].

[2] Vgl. die Besprechung des II. Bandes: Naturwiss., im Druck.

Metallurgical Thermochemistry. By O. Kubaschewski and E. L. Evans. Butterworth-Springer LTD, London 1951. 368 S.; Preis sh 35.—.

In der jungen Wissenschaft der Metallchemie spielen zur Zeit drei Untersuchungsmethoden eine besonders wichtige Rolle. Die allgemeine Konstitutionsforschung klärt den Phasenaufbau der Legierungen auf, die Röntgenographie liefert den Feinbau der einzelnen Phasen und die Energiemessung erforscht die energetischen Effekte bei der Bildung der Phasen. Während es für die beiden ersten Methoden bereits eine größere Anzahl guter Lehr- und Sammelwerke gab, fehlte lange Zeit sowohl ein Methodenlehrbuch als auch ein Sammelwerk der Experimentaldaten für die dritte Methode. Es wurde daher das im Jahre 1943 erschienene Buch „Thermochemie der Legierungen" von F. Weibke und O. Kubaschewski, das beiden Aufgaben gerecht zu werden versuchte, von allen Interessenten aufs lebhafteste begrüßt. Die Bedeutung dieses Werkes wurde u. a. durch einen photomechanischen Nachdruck in Amerika unterstrichen. Das vorliegende neue Buch von O. Kubaschewski und E. L. Evans, das sich in einigen Teilen an obiges Werk anlehnt, verfolgt nicht ausschließlich die Zwecke der „reinen Metallchemie", sondern will außerdem den Metallurgen bei der Bewältigung ihrer praktischen Probleme behilflich sein. Aus diesem Grunde enthält das Buch z. B. ein einleitendes Kapitel über die theoretischen Grundlagen der Thermochemie und ein Schlußkapitel über die thermochemische Behandlung metallurgischer Probleme. Die drei Kernkapitel des Buches sind für den forschenden Metallchemiker von großem Interesse. Das erste bespricht die Experimentalmethoden und erwägt deren Vor- und Nachteile, das zweite befaßt sich mit der Abschätzung thermochemischer Daten aus dem vorhandenen Erfahrungsmaterial, und der dritte gibt einen eingehenden Überblick über die bereits vorhandenen Messungen. In diesem Kapitel war der Autor bemüht, die jeweils besten Werte der thermochemischen Daten zu erfassen. Das Literaturverzeichnis umfaßt 322 Zitate beim Tabellen-Kapitel und 350 Zitate bei den übrigen Kapiteln. — Während sich kleine Unebenheiten in Text und Abbildungen in späteren Auflagen leicht beseitigen lassen, wird sich das Buch den reinen und angewandten Metallchemikern und Metallurgen als sehr nützlich erweisen. K. Schubert, Stuttgart.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck H. Laupp jr Tübingen

ZUSAMMENFASSUNG AUS BAND 7b

Über die Verteilung der radioaktiven Rückstoßatome in verschiedenen Rhenium-Salzen, und über die Gewinnung eines Radio-Rhenium-Präparates von höchster spezifischer Aktivität*

Von Wilfried Herr

Es wird die Isolierung eines Radio-Rhenium-Präparates von sehr großer spezifischer Aktivität nach einem Szilard-Chalmers-Verfahren beschrieben. Radio-Rhenium ist zufolge seines hohen Wirkungsquerschnittes für langsame Neutronen und seiner Halbwertszeit von 18.9 h bzw. 3.8 d ein ausgezeichneter Indikator. Aus einer 4-wertigen Rhenium-Verbindung werden die energiereichen Rückstoßatome in die 7. Wertigkeitsstufe oxydiert. In Lösung bestrahltes Rhenium-IV-Salz erlaubt, das Radio-Rhenium zu 100% als $KReO_4$ zu gewinnen. Die Ausbeute beim bestrahlten Kristall beträgt dagegen nur 40%. Die Verteilung der Rückstoßatome in der 3., 4. und 7. Oxydationsstufe wird aufgezeigt. Das Verfahren wird zur Bestimmung sehr kleiner Neutronenintensitäten vorgeschlagen.

* Vgl. diese Z. **7b**, 55 [1952].

BERICHTIGUNG

Zu W. Heywang, Zur wirksamen Feldstärke im kubischen Gitter, Bd. **6a**, 219 [1951].

In der kürzlich veröffentlichten Arbeit unterlief leider ein Fehler, Gl. (6) S. 220 muß richtig lauten

$$\alpha = \alpha_{Ti} + \alpha_{Ba} + 3\alpha_O + \alpha_O \frac{[q\alpha_{Ti} + p(\alpha_O - \alpha_{Ba})]^2}{\frac{2}{3} v\varepsilon_o (v\varepsilon_o + p\alpha_O) - \alpha_O (q^2 \alpha_{Ti} + p^2 \alpha_{Ba} + \frac{p^2}{3}\alpha_O)}.$$

Die weiteren Gleichungen werden hierdurch nicht beeinflußt.

BESPRECHUNGEN

The High Pressure Mercury Vapour Discharge. Von W. Elenbaas. North-Holland Publishing Company Amsterdam 1951. 173 S. mit 79 Abb.; Preis hfl. 14.50.

In den letzten Jahren hat das Interesse an der Quecksilberhochdruckentladung wieder erheblich zugenommen, so daß das Buch von Elenbaas einem regen Bedürfnis entsprechen dürfte. Der Verf. selbst hat mit seinen Arbeiten wesentlich zur Kenntnis der Quecksilberhochdruckentladung beigetragen und gibt uns so die Gewähr für eine kompetente Darstellung. In dem Buche sind eine große Zahl eigener Gedanken des Verf. enthalten, die bisher nicht veröffentlicht worden sind.

Von geschichtlichen Bemerkungen ausgehend werden die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der Quecksilberhochdruckentladung genannt und in anschaulicher Weise erklärt. Es schließen sich die verschiedenen Methoden der Temperaturbestimmung an, wobei beispielsweise auch Zahlenwerte für den Unterschied zwischen Elektronen- und Gastemperatur angegeben werden. Selbst die Konvektion kann weitgehend quantitativ behandelt werden. Die Wirkungen der Beimischung von Edelgasen und der Erhöhung der Wandtemperatur werden besprochen. Schließlich werden die für das linienhafte und kontinuierliche Spektrum geltenden Beziehungen erörtert.

Die Probleme werden von theoretischer Seite aus gesehen, wobei, was als besonderer Vorzug dieses Buches zu werten ist, die eigentliche Orientierung aber immer am Experiment erfolgt. Entsprechend dem eigenen Arbeitsgebiet des Verf. wird bevorzugt die wandstabilisierte Entladung dargestellt, während die elektrodenstabilisierte nur kurz erwähnt wird.

Das verdienstvolle Buch bringt alle Voraussetzungen mit, das Standardwerk für die Quecksilberhochdruckentladung zu werden.

Fritz Rößler, Weil a. Rh.

Grundzüge der Tensorrechnung in analytischer Darstellung. Von Adalbert Duschek und August Hochrainer. In drei Teilen. Springer-Verlag, Wien, I. Teil: Tensoralgebra. 2. Aufl. 1948. VI, 129 S. mit 26 Abb.; Preis DM 9.—. II. Teil: Tensoranalysis. 1950. VI, 338 S. mit 64 Abb.; Preis DM 24.80.

Die Verfasser streben eine zeitgemäße Darstellung der Tensorrechnung an, die die geläufige Vektorrechnung mit umfaßt, aber vom Gesichtspunkt des Tensorbegriffs aus geordnet aufbaut, und die sich an einen breiteren Kreis aller derer wenden soll, welche als Physiker und Techniker taugliche und zugängliche Hilfsmittel aus der Mathematik täglich brauchen. Das Werk ist aus gemeinsamen Industriearbeiten der beiden Verfasser hervorgegangen, deren erster — Mathematiker und nach 1945 Rektor der Techn. Hochschule in Wien — einige Jahre von seinem akademischen Amt ausgeschlossen war, während der zweite Elektrotech-

Die Berechnung freier Schwingungen nach der Maxwellschen Theorie

Von EBERHARD KLEIN und ERNST JENCKEL

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 305–313 [1952]; eingegangen am 12. November 1951)

Es werden die Differentialgleichungen für die *freie* Schwingung verschiedener Maxwellscher Körper abgeleitet; die Lösungen dieser Differentialgleichungen sowie das logarithmische Dekrement werden angegeben. Die Berechnung freier Schwingungen mit Hilfe eines komplexen E-Moduls wird diskutiert.

Die theoretische Behandlung der Rückprallelastizität wird auf die freie Schwingung Maxwellscher Körper zurückgeführt.

Bei der Untersuchung des Verhaltens hochmolekularer Stoffe bei mechanischer Beanspruchung kommen vor allem drei experimentelle Methoden zur Anwendung.

1. Der Entspannungsversuch, bei dem nach einmaliger, momentan erzeugter Verformung die Spannungsrelaxation mit der Zeit gemessen wird.

2. Der Verformungsversuch, bei dem man die Zunahme der Verformung mit der Zeit bei konstanter, momentan erzeugter Spannung bestimmt.

3. Der periodische Versuch. Man gibt bei *erzwungenen* Schwingungen eine der Größen, Spannung oder Verformung, vor und bestimmt die andere als Funktion der Zeit. Ferner kann man die Dämpfung einer einmal angeregten *freien* Schwingung verfolgen.

Unter den verschiedenen Ansätzen zur mathematischen Behandlung dieser Experimente bewährten sich vor allen Dingen diejenigen, die die Maxwellsche Vorstellung plastisch-elastischer Körper verwenden.

So sind Entspannung, Verformung und die erzwungenen Schwingungen mit Hilfe der Maxwellschen Theorie durchgerechnet[1–8], wobei der Maxwellsche Ansatz durch Annahme mehrerer, in einigen Spezialfällen auch unendlich vieler untereinander funktionell zusammenhängender Mechanismen weitgehend verbessert wurde.

Hierbei ist unter Mechanismus ein plastisch-elastischer Zusammenhalt verstanden, der der einfachen Maxwellschen Beziehung gehorcht.

Im folgenden werden die Schwingungsgleichungen verschiedener Maxwellscher Körper für *freie* Schwingung abgeleitet; es wird ferner gezeigt, wie man die Behandlung der Rückprallelastizität auf diese Schwingungen zurückführen kann.

I. Ableitung einiger Grundgleichungen aus der Maxwellschen Theorie

Entsprechend der Maxwellschen Vorstellung kann man im einfachsten Falle (ein Mechanismus) einen plastisch-elastischen Körper durch ein Federmodell nach Abb. 1 wiedergeben.

Bei Deformation in x-Richtung durch eine zeitlich sich ändernde Kraft k findet man zu jeder Zeit t eine Gesamtauslenkung x, die sich additiv aus der Auslenkung x_F der Feder F und der Verschiebung x_K des Kolbens K zusammensetzt:

$$x = x_F + x_K .$$

Charakterisiert man die elastische Eigenschaft des Systems durch einen E-Modul E, die plastische

[1] W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 1 [1938].
[2] E. Jenckel u. J. Fühles, J. makromolekulare Chem. **1**, 203 [1943].
[3] E. Jenckel u. G. Keller, Das plastisch-elastische Verhalten hochmolekularer Stoffe (noch unveröffentlicht).
[4] G. Tammann u. E. Jenckel, Z. anorg. allg. Chem. **191**, 122 [1930].
[5] E. Jenckel u. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. A **182**, 361 [1938].
[5] F. H. Müller, Kolloid-Z. (Disk.-Tagung, Marburg 1950).
[7] E. Jenckel, Kautschuk **1943**, März-Heft.
[8] W. Holzmüller u. E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A **186**, 359 [1940].

Eigenschaft durch eine Relaxationszeit τ, so lautet die Maxwellsche Gleichung für die zeitliche Änderung der Spannung s:

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = E\,\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} - \frac{s}{\tau}, \qquad \text{(I)}$$

wobei $\gamma_0 = x/l_0$ die Verformung bedeutet. Es erscheint für die weitere Betrachtung von Vorteil, hieraus eine Gleichung für die Kraft $k = qs$ abzuleiten (q = Querschnitt).

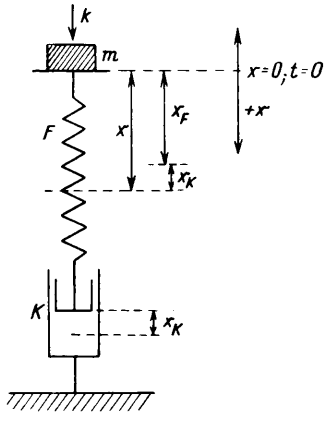


Abb. 1.

Es folgt also:

$$\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t} = qE\,\frac{1}{l_0}\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} - \frac{k}{\tau}, \qquad \text{(II)}$$

hierin ist $qE/l_0 = D$ die Direktionskraft der Feder.

Im betrachteten Modell ist nun zu jedem beliebigen Zeitpunkt die Kraft k ausdrückbar durch die Federkraft, die auf den Kolben wirkt oder die gleich große Gegenkraft k_K, die im Kolben durch Reibung erzeugt wird. Es folgt somit nach dem Hookeschen Gesetz:

$$k = D\,x_F = k_K\,.$$

Mit der bereits abgeleiteten Beziehung $x = x_F + x_K$ wird somit aus (Gl. II):

$$D\,\frac{\mathrm{d}x_F}{\mathrm{d}t} = D\,\frac{\mathrm{d}x_F}{\mathrm{d}t} + D\,\frac{\mathrm{d}x_K}{\mathrm{d}t} - D\,\frac{x_F}{\tau},$$

oder $$\dot{x}_K = \frac{x_F}{\tau}\,;$$

die Geschwindigkeit im Kolben ist proportional der Auslenkung in der Feder, eine anschauliche Form der Maxwellschen Gleichung. Nennt man die von außen auf das System einwirkende Kraft $+\,k$, so kann man also die allgemeine Kraftgleichung formulieren.

$$k = -Dx_F = -D\tau\,\dot{x}_K\,. \qquad \text{(III)}$$

Sind in einem Material mehrere Maxwellsche Mechanismen gleichzeitig wirksam, so kann man die mechanischen Eigenschaften eines beliebigen Mechanismus i durch die Gleichungen charakterisieren:

$$x_{R_i} + x_{J_i} = x\,,$$

$$x_J = \frac{1}{\tau_i}\int_0^t x_{R_i}\mathrm{d}t\,,$$

wenn man mit x_{R_i} die reversible, mit x_{J_i} die irreversible und mit x die Gesamtdeformation des Mechanismus i bezeichnet.

Ferner muß also gelten:

$$x_{R_i} + \frac{1}{\tau_i}\int_0^t x_{R_i}\,\mathrm{d}t = x_{R_{i+1}} \qquad \text{(IV)}$$

$$+\,\frac{1}{\tau_{i+1}}\int_0^t x_{R_{i+1}}\,\mathrm{d}t = \ldots\ldots \text{usw.}$$

II. Ableitung der Schwingungsgleichungen für verschiedene Maxwellsche Modelle

1. Ein plastisch-elastischer Mechanismus (Modell nach Abb. 1)

Man kann zu jedem beliebigen Zeitmoment die Kräfteverhältnisse durch die Differentialgleichung wiedergeben:

$$m\ddot{x} = -D\,x_F\,,$$

die mit Hilfe der abgeleiteten Beziehungen

$$\begin{aligned} x &= x_F + x_K \\ \text{oder auch}\quad \dot{x} &= \dot{x}_F + \dot{x}_K\,, \\ \ddot{x} &= \ddot{x}_F + \ddot{x}_K \end{aligned}$$

$$\text{und}\quad \dot{x}_K = \frac{x_F}{\tau}\,,$$

$$\ddot{x}_K = \frac{\dot{x}_F}{\tau}\,,$$

in der Form geschrieben werden kann

$$m\ddot{x}_F + m\,\frac{\dot{x}_F}{\tau} + Dx_F = 0\,. \qquad (1)$$

Die Lösung dieser Diff.-Gl. für eine gedämpfte Schwingung $x_F = \varphi(t)$ liefert nach

$$x = x_F + x_K = x_F + \frac{1}{\tau}\int_0^t x_F\,\mathrm{d}t$$

den gesuchten Ausdruck $x = f(t)$. Man kann jedoch eine Diff.-Gleichung in x angeben, deren Lösung sofort $x = f(t)$ liefert.

Führt man Gl. (1) über in eine Gleichung in x_K, so folgt:

$$m\tau\,\dddot{x}_K + m\ddot{x}_K + D\tau\dot{x}_K = 0\,;$$

man addiert hierzu die differenzierte Gl. (1) und erhält eine Gleichung in x:

$$+\left|\begin{array}{l} m\dddot{x}_K+\frac{m}{\tau}\ddot{x}_K+D\dot{x}_K=0 \\ m\dddot{x}_F+\frac{m}{\tau}\ddot{x}_F+D\dot{x}_F=0 \end{array}\right.$$

$$m\dddot{x}+\frac{m}{\tau}\ddot{x}+D\dot{x}=0.$$

Mit Hilfe der Anfangsbedingungen

$$\begin{array}{llll} t=0;\ x=0, & x_F=0, & x_K=0; \\ \dot{x}=\dot{x}_0, & \dot{x}_F=\dot{x}_0, & \dot{x}_K=0; \\ \ddot{x}=0, & \ddot{x}_F=-\frac{\dot{x}_0}{\tau}, & \ddot{x}_K=\frac{\dot{x}_0}{\tau} \end{array}$$

[s. a. Gl. (III)]

läßt sich diese Gleichung durch Integration reduzieren zu

$$m\ddot{x}+\frac{m}{\tau}\dot{x}+Dx=+\frac{m}{\tau}\dot{x}_0. \qquad (1\,a)$$

Das Störungsglied $m\dot{x}_0/\tau$ resultiert aus der Integration

$$\frac{m}{\tau}\int_{t=0}^{t}\ddot{x}\,dt=\frac{m}{\tau}\int_{\dot{x}=\dot{x}_0}^{\dot{x}}\frac{d\dot{x}}{dt}\,dt=\frac{m}{\tau}\dot{x}-\frac{m}{\tau}\dot{x}_0.$$

Die Relaxationszeit τ ist stark temperaturabhängig und strebt für tiefe Temperaturen gegen $+\infty$, für hohe Temperaturen gegen Null. Für $\tau\to+\infty$ geht Gl. (1 a) über in: $m\ddot{x}+Dx=0$, eine ungedämpfte Schwingung.

Für den Fall $\tau\to 0$ formt man um in:

$$\tau m\ddot{x}+m\dot{x}+\tau D\dot{x}=m\dot{x}_0,$$

und erhält $\dot{x}=\dot{x}_0$; die Bewegung geht mit konstanter Geschwindigkeit $\dot{x}_0$ in positiver Richtung weiter.

2. Zwei plastisch-elastische Mechanismen (Modell nach Abb. 2)

Die Kräfteverhältnisse zu jedem beliebigen Zeitmoment werden durch die Diff.-Gl. wiedergegeben:

$$m\ddot{x}=-D_1x_{F_1}-D_2x_{F_2}.$$

Mit Hilfe der Beziehung $\dot{x}_{K_1}=\frac{x_{F_1}}{\tau_1}$ kann man umformen in:

$$m\ddot{x}_{F_1}+\frac{m}{\tau_1}\dot{x}_{F_1}+D_1x_{F_1}+D_2x_{F_2}=0; \qquad (2\,a)$$

oder wenn man durch τ_2 dividiert und hierzu die differenzierte Form der Gl. (2 a) addiert

$$+\left|\begin{array}{l} \frac{m}{\tau_2}\ddot{x}_{F_1}+\frac{m}{\tau_1\tau_2}\dot{x}_{F_1}+\frac{D_1}{\tau_2}x_{F_1}+\frac{D_2}{\tau_2}x_{F_2}=0. \\ m\dddot{x}_{F_1}+\frac{m}{\tau_1}\ddot{x}_{F_1}+D_1\dot{x}_{F_1}+\quad D_2\dot{x}_{F_2}=0. \end{array}\right.$$

$$m\dddot{x}_{F_1}+\left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\ddot{x}_{F_1}+\left(\frac{m}{\tau_1\tau_2}+D_1\right)\dot{x}_{F_1}+\frac{D_1}{\tau_2}x_{F_1}+D_2\dot{x}_{F_2}+\frac{D_2}{\tau_2}x_{F_2}=0.$$

Es gilt nun allgemein:

$$\dot{x}=\dot{x}_{F_1}+\frac{x_{F_1}}{\tau_1}=\dot{x}_{F_2}+\frac{x_{F_2}}{\tau_2}\ [\text{vgl. Gl. (IV)}]. \qquad (2\,b)$$

Hiermit erhält man eine Gleichung in x_{F_1} von der Form:

$$m\dddot{x}_{F_1}+\left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\ddot{x}_{F_1}+\left(\frac{m}{\tau_1\tau_2}+D_1+D_2\right)\dot{x}_{F_1}+\left(\frac{D_1}{\tau_2}+\frac{D_2}{\tau_1}\right)x_{F_1}=0. \qquad (2\,c)$$

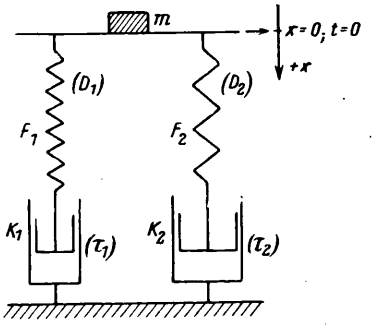


Abb. 2.

Die Lösung dieser Diff.-Gl. liefert $x_{F_1}=\varphi_1(t)$ und somit auch

$$x=x_{F_1}+x_{K_1}=x_{F_1}+\frac{1}{\tau_1}\int_0^t\varphi_1(t)\,dt=f(t).$$

Führt man Gl. (2 c) in eine Gleichung in x_{K_1} über, so erhält man:

$$m\tau_1\dddot{x}_{K_1}+\tau_1\left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\ddot{x}_{K_1}+\tau_1\left(\frac{m}{\tau_1\tau_2}+D_1+D_2\right)\ddot{x}_{K_1}+\tau_1\left(\frac{D_1}{\tau_2}+\frac{D_2}{\tau_1}\right)\dot{x}_{K_1}=0.$$

Mit Hilfe der Anfangsbedingungen:

$$\begin{array}{llll} t=0; & x=0, & x_{F_1}=0, & x_{K_1}=0; \\ & \dot{x}=\dot{x}_0, & \dot{x}_{F_1}=\dot{x}_0, & \dot{x}_{K_1}=0; \\ & \ddot{x}=0, & \ddot{x}_F=-\frac{\dot{x}_0}{\tau_1}, & \ddot{x}_{K_1}=\frac{\dot{x}_0}{\tau_1}; \end{array}$$

$$\dddot{x} = -\dot{x}_0 \frac{D_1+D_2}{m},$$

$$\dddot{x}_{F_1} = \dot{x}_0\left[\frac{1}{\tau_1^2} - \frac{D_1+D_2}{m}\right]; \quad \dddot{x}_{K_1} = -\frac{\dot{x}_0}{\tau_1^2}$$

kann man diese Gleichung durch Integration reduzieren:

$$m\ddot{x}_{K_1} + \left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\ddot{x}_{K_1} + \left(\frac{m}{\tau_1\tau_2} + D_1 + D_2\right)\dot{x}_{K_1} + \left(\frac{D_1}{\tau_2}+\frac{D_2}{\tau_1}\right)x_{K_1} = \frac{m\dot{x}_0}{\tau_1\tau_2}. \qquad (2\,d)$$

Anmerkung: Die Bestimmung der Anfangsbedingungen erfolgt mit Hilfe der Beziehungen

a) $m\ddot{x} = -D_1 x_{F_1} - D_2 x_{F_2}$,

b) $x = x_{F_1} + x_{K_1} = x_{F_2} + x_{K_2}$,

bzw. $\dot{x} = \dot{x}_{F_1} + \dot{x}_{K_1} = \dot{x}_{F_2} + \dot{x}_{K_2}$,

c) $\dot{x}_{K_1} = \frac{x_{F_1}}{\tau_1}$; $\dot{x}_{K_2} = \frac{x_{F_2}}{\tau_2}$.

Für $t = 0$ sind die Bedingungen

$$x = 0,\ x_{F_1} = 0,\ x_{K_1} = 0,$$
$$x_{F_2} = 0,\ x_{K_2} = 0,$$
$$\dot{x} = \dot{x}_0$$

gegeben, und es folgt also mit a) $\dot{x}_{K_1} = 0$, also mit b) $\dot{x}_{F_1} = \dot{x}_0$, hieraus wiederum mit c) $\ddot{x}_{K_1} = \dot{x}_{F_1}/\tau_1 = \dot{x}_0/\tau_1$.

Aus a) $\ddot{x} = 0$, somit nach b) $\ddot{x}_{F_1} = -\dot{x}_0/\tau_1$ und aus c) $\dddot{x}_{K_1} = -\dot{x}_0/\tau_1^2$; ferner aus a) $m\ddot{x} = -D_1\dot{x}_0 - D_2\dot{x}_0$, also $\dddot{x} = -\frac{D_1+D_2}{m}\dot{x}_0$,

nach b) $\dddot{x}_{F_1} = \frac{\dot{x}_0}{\tau_1^2} - \dot{x}_0\frac{D_1+D_2}{m}$; usw.

Das Störungsglied resultiert aus den folgenden Integrationen:

$$m\int_0^t \dddot{x}_{K_1}\,dt = m\int_{\dddot{x}=-\dot{x}_0/\tau_1^2}^{\dddot{x}_{K_1}} \frac{d\,\ddot{x}_{K_1}}{dt}\,dt = m\ddot{x} + m\frac{\dot{x}_0}{\tau_1^2}, \text{ und}$$

$$\left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\int_0^t \dddot{x}_{K_1}\,dt = \left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\int_{\ddot{x}_{K_1}=\dot{x}_0/\tau_1}^{\ddot{x}_{K_1}} \frac{d\,\ddot{x}_{K_1}}{dt}\,dt$$

$$= \left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\ddot{x}_{K_1} - \left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\frac{\dot{x}_0}{\tau_1}.$$

Die Summe der Konstanten beträgt somit:

$$m\frac{\dot{x}_0}{\tau_1^2} - \frac{m}{\tau_1^2}\dot{x}_0 - \frac{m}{\tau_1\tau_2}\dot{x}_0 = -\frac{m}{\tau_1\tau_2}\dot{x}_0.$$

Dieser Ausdruck erscheint auf der rechten Seite der Diff.-Gl. (2a) mit positivem Vorzeichen.

Die Summe der Gl. (2c) und (2d) liefert eine Diff.-Gl. in x:

$$m\dddot{x} + \left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\ddot{x} + \left(\frac{m}{\tau_1\tau_2} + D_1 + D_2\right)\dot{x} + \left(\frac{D_1}{\tau_2}+\frac{D_2}{\tau_1}\right)x = \frac{m}{\tau_1\tau_2}\dot{x}_0. \qquad (3)$$

Für den Fall $\tau_1 \to +\infty$, $\tau_2 \to +\infty$ erhält man: $m\dddot{x} + (D_1+D_2)\dot{x} = 0$, oder unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen integriert: $m\ddot{x} + (D_1+D_2)x = 0$. Man erhält also die Gleichung einer ungedämpften Schwingung, wie das Modell nach Abb. 2 es für diesen Fall verlangt.

Für $\tau_1 \to 0$, $\tau_2 \to 0$ findet man nach vorheriger Multiplikation von (Gl. 3) mit $\tau_1\tau_2$ und anschließender Durchführung des Grenzüberganges:

$$m\dot{x} = m\dot{x}_0,$$
$$\dot{x} = \dot{x}_0;$$

die Bewegung geht mit konstanter Geschwindigkeit in positiver x-Richtung weiter.

3. Ein plastisch-elastischer und ein rein elastischer Mechanismus (Modell nach Abb. 3)

Das Doppelmodell nach Abb. 2 mit den beiden Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 geht für den Fall $\tau_2 \to +\infty$ in das Modell nach Abb. 3 über. Führt man in Gl. (3) den Grenzübergang $\tau_2 \to +\infty$ aus, so erhält man sofort die hier gültige Schwingungsgleichung

$$m\dddot{x} + \frac{m}{\tau}\ddot{x} + (D_1+D_2)\dot{x} + \frac{D_2}{\tau}x = 0. \qquad (4)$$

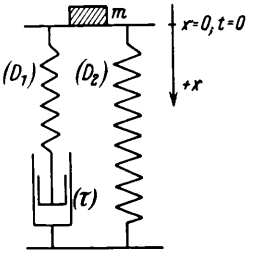


Abb. 3.

Läßt man in Gl. (4) τ nach $+\infty$ streben, so erhält man:

$$m\ddot{x} + (D_1 + D_2)\,\dot{x} = 0.$$

Unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen folgt durch Integration die Gleichung einer ungedämpften Schwingung:

$$m\ddot{x} + (D_1 + D_2)\,x = 0,$$

was der modellmäßigen Vorstellung entspricht.

Führt man den Grenzübergang $\tau \to 0$ durch, so folgt: $m\ddot{x} + D_2 x = 0$, entsprechen der Vorstellung, daß bei reibungsloser Bewegung des Kolbens die Masse auf Kosten der zweiten Feder eine ungedämpfte Schwingung ausführen muß.

4. Zwei plastisch-elastische Mechanismen, ein rein elastischer Mechanismus (Modell nach Abb. 4)

Die Ableitung der Schwingungsgleichung erfolgt analog den bisherigen Ableitungen.

Es gilt der Kraftansatz:

$$m\ddot{x} = -D_1 x_{F_1} - D_2 x_{F_2} - D_3 x.$$

Hieraus folgt

$$m\ddot{x}_{F_1} + \frac{m}{\tau_1}\dot{x}_{F_1} + D_1 x_{F_1} + D_3 x_{F_1} + \frac{D_3}{\tau_1}\int_0^t x_{F_1}\,dt + D_2\,x_{F_2} = 0$$

und durch Differentiation und Division durch τ_2 findet man:

$$\frac{m}{\tau_2}\dddot{x}_{F_1} + \frac{m}{\tau_1\tau_2}\ddot{x}_{F_1} + \frac{D_1}{\tau_2}\dot{x}_{F_1} + \frac{D_3}{\tau_2}\dot{x}_{F_1} + \frac{D_3}{\tau_1\tau_2}x_{F_1} + \frac{D_2}{\tau_2}\dot{x}_{F_2} = 0,$$

hierzu addiert man:

$$m\ddot{x}_{F_1} + \frac{m}{\tau_1}\ddot{x}_{F_2} + (D_1 + D_3)\,\ddot{x}_{F_1} + \frac{D_3}{\tau_1}\dot{x}_{F_1} + D_2\ddot{x}_{F_2} = 0. \qquad (5)$$

und erhält

$$m\ddot{x}_{F_1} + \left(\frac{m}{\tau_1} + \frac{m}{\tau_2}\right)\ddot{x}_{F_1} + \left(\frac{m}{\tau_1\tau_2} + D_1 + D_2 + D_3\right)\ddot{x}_{F_1} + \left(\frac{D_1 + D_3}{\tau_2} + \frac{D_3 + D_2}{\tau_1}\right)\dot{x}_{F_1} + \frac{D_3}{\tau_1\tau_2}x_{F_1} = 0.$$

Bei der Addition tritt der Ausdruck $D_2\left(\ddot{x}_{F_2} + \frac{\dot{x}_{F_2}}{\tau_2}\right)$ auf, der nach

$$\ddot{x} = \ddot{x}_{F_1} + \frac{\dot{x}_{F_1}}{\tau_1} = \ddot{x}_{F_2} + \frac{\dot{x}_{F_2}}{\tau_2}$$

gleichgesetzt werden kann $D_2\ddot{x}_{F_1} + D_2\dot{x}_{F_1}/\tau_1$. Mit $x_{F_1} = \tau_1\dot{x}_{K_1}$ folgt aus Gl. (5) eine Gleichung in x_{K_1}, die durch Integration zu reduzieren ist.

Mit den allgemein gültigen Bedingungen

$$m\ddot{x} = -D_1 x_{F_1} - D_2 x_{F_2} - D_3 x,$$

$$x = x_{F_1} + \int_0^t \frac{x_{F_1}}{\tau_1}\,dt = x_{F_2} + \int_0^t \frac{x_{F_2}}{\tau_2}\,dt,$$

$$\dot{x} = \dot{x}_{F_1} + \frac{x_{F_1}}{\tau_1} = \dot{x}_{F_2} + \frac{x_{F_2}}{\tau_2},$$

usw. und den gegebenen Anfangsbedingungen $t = 0$; $x = 0$; $\dot{x} = \dot{x}_0$, sind nur folgende weitere Anfangsbedingungen verträglich:

$t = 0$;	$x = 0$,	$x_{F_1} = 0$,	$x_{K_1} = 0$,
	$\dot{x} = \dot{x}_0$,	$\dot{x}_{F_1} = \dot{x}_0$,	$\dot{x}_{K_1} = 0$,
	$\ddot{x} = 0$,	$\ddot{x}_{F_1} = -\dot{x}_0/\tau_1$,	$\ddot{x}_{K_1} = \dot{x}_0/\tau_1$,
	$\dddot{x} = -\frac{D_1+D_2+D_3}{m}\dot{x}_0$,	$\dddot{x}_{F_1} = \dot{x}_0\left(\frac{1}{\tau_1^2} - \frac{D_1+D_2+D_3}{m}\right)$,	$\dddot{x}_{K_1} = \left(-\frac{\dot{x}_0}{\tau_1^2}\right)$,

$$\ddddot{x} = \left(\frac{D_1}{m\tau_1} + \frac{D_2}{m\tau_2}\right)\dot{x}_0;\quad \ddddot{x}_{F_1} = -\dot{x}_0\left(\frac{1}{\tau_1^3} - \frac{D_1+D_2+D_3}{\tau_1 m} + \frac{D_1}{m\tau_1} + \frac{D_2}{m\tau_2}\right);\quad \ddddot{x}_{K_1} = \dot{x}_0\left(\frac{1}{\tau_1^3} - \frac{D_1+D_2+D_3}{\tau_1 m}\right).$$

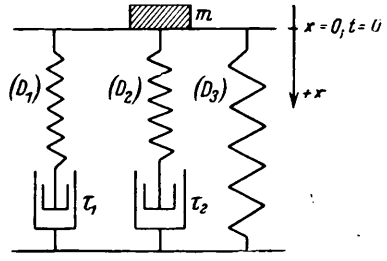


Abb. 4.

Die bei der Integration auftretenden Konstanten ergeben zusammen Null:

$$-m\dddot{x}_{K_1}\underset{t=0}{} -\left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\ddot{x}_{K_2}\underset{t=0}{} -\left(\frac{m}{\tau_1\tau_2}+D_1+D_2+D_3\right)\dot{x}_{K_1}\underset{t=0}{}=0,$$

so daß für x folgende Gleichung resultiert:

$$m\dddot{x}+\left(\frac{m}{\tau_1}+\frac{m}{\tau_2}\right)\ddot{x}+\left(\frac{m}{\tau_1\tau_2}+D_1+D_2+D_3\right)\dot{x} +\left(\frac{D_1+D_3}{\tau_2}+\frac{D_2+D_3}{\tau_1}\right)\dot{x}+\frac{D_3}{\tau_1\tau_2}x=0. \quad (5\,b)$$

5. Ableitung der Schwingungsgleichung aus einem elektrischen Modell

Man kann die verwandten mechanischen Modelle durch elektrische ersetzen[9].

In der Ersatzschaltung wird die elastische Wirkung einer Feder durch eine Kapazität, die plastische Eigenschaft des Kolbens durch einen Ohmschen Widerstand dargestellt. Der Hintereinanderschaltung von Feder und Kolben entspricht eine Parallelschaltung von Kapazität und Widerstand. Die Masse m wird durch die Selbstinduktion L ersetzt. So erhält man für das mechanische Modell nach Abb. 3 das elektrische nach Abb. 5.

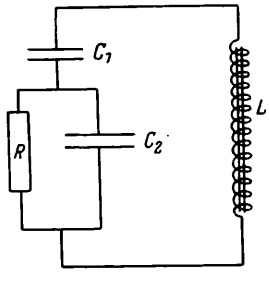


Abb. 5.

[9] Philipoff, „Handbuch der Kolloidwissenschaft", Leipzig 1942.

Im Gesamtschwingkreis fließt nach einem einmaligen Spannungsstoß der Strom I, durch den Widerstand R der Strom I_R und durch den parallelgeschalteten Kondensator der Strom I_{C_2}, wobei I, I_R und I_{C_2} Funktionen der Zeit sind mit der Zusatzbedingung $I_R + I_{C_2} = I$.

Bezeichnet man die Spannungen über den Kondensatoren mit U_{C_1} bzw. U_{C_2} und die Spannung an der Spule mit U, so gilt:

$$U_{C_1} + U_{C_2} = U$$

oder

$$\frac{1}{C_1}\int_0^t I\,dt + \frac{1}{C_2}\int_0^t I_{C_2}\,dt = -L\frac{dI}{dt},$$

und auch

$$\frac{1}{C_1}\int_0^t I\,dt + RI_R = -L\frac{dI}{dt},$$

da die Spannungen über dem Kondensator C_2 und dem Widerstand R gleich sind. Die beiden Gleichungen liefern differenziert:

$$L\ddot{I} + \frac{1}{C_1}I + \frac{1}{C_2}I_{C_2} = 0, \quad (4\,d)$$

$$L\ddot{I} + \frac{1}{C_1}I + R\dot{I}_R = 0. \quad (4\,e)$$

Man differenziert Gl. (4d) abermals, multipliziert mit RC_2 und addiert zu Gl. (4e):

$$RC_2L\dddot{I} + \frac{RC_2}{C_1}\dot{I} + R\dot{I}_{C_2} = 0,$$

$$L\ddot{I} + \frac{1}{C_1}I + R\dot{I}_R = 0.$$

$$RC_2L\dddot{I} + L\ddot{I} + \left(\frac{RC_2}{C_1}+R\right)\dot{I} + \frac{1}{C_1}I = 0,$$

oder

$$\dddot{I} + \frac{1}{RC_2}\ddot{I} + \frac{1}{L}\left(\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_2}\right)\dot{I} + \frac{I}{C_1C_2RL} = 0. \quad (4\,f)$$

Für $R \to +\infty$ findet man wieder eine ungedämpfte Schwingung entsprechend $\tau \to +\infty$ in Gl. (4), ebenso folgt für $R \to 0$, entspr. $\tau \to 0$, eine ungedämpfte Schwingung auf Kosten der Kapazität C_1. Die Diff.-Gl. (4f) ist der gleiche Typ wie Gl. (4).

III. Lösung der aufgestellten Differentialgleichungen

1. Modell nach Abb. 1, Gl. (1a)

$$\ddot{x} + \frac{1}{\tau}\dot{x} + \frac{D}{m}x = \frac{\dot{x}_0}{\tau}.$$

Die Summe von homogenem und partikulärem Integral liefert:

$$x = Ce^{-t/2\tau}\cdot\sin(\omega t+\varphi) + \frac{m\dot{x}_0}{D\tau}, \quad (6)$$

wobei das partikuläre Integral durch Ansatz in der Form des Störgliedes sofort zu gewinnen ist.

Mit Hilfe der Anfangsbedingungen $t = 0, x = 0, \dot{x} = \dot{x}_0$ bestimmen sich die Konstanten zu:

$$C = -\frac{m x_0}{D\tau \cdot \sin\varphi}; \quad \varphi = \operatorname{arc\,ctg} \frac{m - 2D\tau^2}{2\tau\omega m}.$$

Für die Kreisfrequenz ergibt sich $\omega = \sqrt{\frac{D}{m} - \frac{1}{4\tau^2}}$ mit der Schwingungsbedingung $D/m > 1/4\tau^2$.

2. Modell nach Abb. 2, Gl. (3)

Zu lösen ist die Differentialgleichung

$$\dddot{x} + \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)\ddot{x} + \left(\frac{1}{\tau_1\tau_2} + \frac{D_1 + D_2}{m}\right)\dot{x} + \frac{1}{m}\left(\frac{D_1}{\tau_2} + \frac{D_2}{\tau_1}\right)x = \frac{\dot{x}_0}{\tau_1\tau_2}, \qquad (3)$$

oder mit den Abkürzungen

$$\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right) = \nu; \quad \left(\frac{1}{\tau_1\tau_2} + \frac{D_1 + D_2}{m}\right) = \xi;$$
$$\frac{1}{m}\left(\frac{D_1}{\tau_2} + \frac{D_2}{\tau_1}\right) = \varrho, \quad \dddot{x} + \nu\ddot{x} + \xi\dot{x} + \varrho x = \frac{\dot{x}_0}{\tau_1\tau_2}.$$

Der Lösungsansatz $x = e^{\lambda t}$ liefert für den homogenen Teil der Gleichung: $\lambda^3 + \nu\lambda^2 + \xi\lambda + \varrho = 0$, oder mit $\lambda = y - \frac{\nu}{3}$, $y^3 + 3py + 2q = 0$, wobei

$$p = \left(\frac{\xi}{3} - \frac{\nu^2}{9}\right); \quad q = \left(\frac{\nu^3}{27} - \frac{\xi\nu}{6} + \frac{\varrho}{2}\right).$$

Nach Cardano lauten die Lösungen hierzu:

$$y_1 = u + v,$$
$$y_{2,3} = -\frac{u+v}{2} \pm \frac{i}{2}\sqrt{3}\,(u - v),$$
$$\text{wobei } u, v = \sqrt[3]{-q \pm \sqrt[2]{q^2 + p^3}}.$$

Bedingung für das Auftreten einer Schwingung ist: $q^2 + p^3 > 0$. Es ist also

$$\lambda_1 = u + v - \frac{\nu}{3},$$
$$\lambda_{2,3} = \frac{u+v}{2} \pm i\frac{\sqrt{3}}{2}(u - v) - \frac{\nu}{3},$$

oder mit $\frac{\sqrt{3}}{2}(u - v) = \omega$ (Kreisfrequenz)

und $$-\frac{u+v}{2} - \frac{\nu}{3} = \alpha, \quad \lambda_{2,3} = \alpha \pm i\omega.$$

Somit folgt für $x_{\text{hom.}}$:

$$x_{\text{hom.}} = C_1 e^{\lambda_1 t} + e^{\alpha t}(C_2 \sin\omega t + C_3 \cos\omega t). \qquad (7\,a)$$

Die partikuläre Lösung folgt aus einem Lösungsansatz in der Form des Störgliedes: $x_p = C\frac{\dot{x}_0}{\tau_1\tau_2}$, womit $x_p = \frac{m\dot{x}_0}{D_1\tau_1 + D_2\tau_2} = S$ wird.

Die Gesamtlösung für Gl. (3) ergibt sich aus der Summe von homogenem und partikulärem Integral zu:

$$x = x_{\text{hom.}} + x_{\text{part.}},$$
$$x = C_1 e^{\lambda_1 t} + e^{\alpha t}(C_2 \sin\omega t + C_3 \cos\omega t) + \frac{m\dot{x}_0}{D_1\tau_1 + D_2\tau_2}. \qquad (7)$$

Mit Hilfe der Anfangsbedingungen $t = 0, x = 0, \dot{x} = \dot{x}_0; \ddot{x} = 0$ bestimmen sich die Konstanten zu

$$C_1 = -\frac{2\alpha\dot{x}_0 - S(\lambda_1^2 - 2\alpha\lambda_1)}{\lambda_1^2 + \omega^2 + \alpha^2 - 2\alpha\lambda_1} - S;$$
$$C_3 = -C_1 - S;$$
$$C_2 = \frac{\dot{x}_0(\lambda_1^2 + \omega^2 - \alpha^2) + S(\lambda_1\omega^2 + \alpha\lambda_1^2 - \alpha^2\lambda_1)}{\omega(\lambda_1^2 + \omega^2 + \alpha^2 - 2\alpha\lambda_1)}.$$

3. Modell nach Abb. 3, Gl. (4)

Gl. (4) ist von dritter Ordnung und homogen, so daß die Lösung analog der Lösung des homogenen Teiles von Gl. (3) gefunden wird. Es gilt dann:

$$\frac{1}{\tau} = \nu'; \quad \frac{D_1 + D_2}{m} = \xi'; \quad \frac{D_2}{\tau m} = \varrho' \text{ und für } x:$$
$$x = C_1' e^{\lambda_1 t} + e^{\alpha' t}(C_2' \sin\omega' t + C_3' \cos\omega' t). \qquad (8)$$

Die Konstanten sind aus denen in Gl. (7) durch den Grenzübergang $\tau_2 \to +\infty$ zu gewinnen, wobei dann S gegen Null geht.

Es folgt:

$$C_1' = -\frac{2\alpha'\dot{x}_0}{\lambda_1'^2 + \omega'^2 + \alpha'^2 - 2\alpha'\lambda_1'}; \quad C_3' = -C_1';$$
$$C_2' = \frac{\dot{x}_0(\lambda_1'^2 + \omega'^2 + \alpha'^2)}{\omega'(\lambda_1'^2 + \omega'^2 + \alpha'^2 - 2\alpha'\lambda_1')}.$$

4. Näherungen für das Modell nach Abb. 3, Gl. (8)

Es werden die Größen

$$\lambda_1 = u + v - \frac{\nu}{3},$$
$$\alpha = -\frac{u+v}{2} - \frac{\nu}{3},$$
$$\omega = \frac{\sqrt{3}}{2}(u - v),$$

für große τ-Werte (ν klein) also tiefe Temperatur und für kleine τ-Werte (ν groß, hohe Temp.) untersucht.

Im Ausdruck $q^2 + p^3$ stehen nur Glieder mit 2. und höherer Potenz von ν. Somit gilt für kleine ν $q^2 + p^3 \approx \xi^3/3^3$ und da im allgemeinen $D_1 \gg D_2$, so folgt $q \approx -\xi\nu/6$. Hiermit wird nun

$$u, v = \sqrt{\frac{\xi}{3}} \sqrt[3]{1 \pm \frac{\nu}{2\sqrt{\xi/3}}},$$

und da sicherlich $\frac{\nu}{2\sqrt{\xi/3}}$ klein gegen 1, unter Vernachlässigung der 2. und höheren Potenzen von ν

$$\lambda_1 = -2\nu/3;\ \omega = \sqrt{\xi};\ \alpha = -\nu/6.$$

Da ferner α und λ_1 klein, ω groß, folgt für die Konstanten

$$C_1 = -C_3 \approx 0;\ C_2 \approx \frac{\dot{x}_0}{\omega},$$

womit schließlich aus Gl. (7) wird:

$$x = \frac{\dot{x}_0}{\omega} e^{-t/6\tau} \cdot \sin \omega t. \qquad (8\,a)$$

Für große ν werden im Ausdruck $q^2 + p^3$ nur die 4. Potenzen von ν berücksichtigt:

$$q^2 + p^3 \approx \nu^4 \frac{D_2}{m \cdot 3^3}.$$

Hiermit wird

$$u, v = -\frac{\nu}{3} \sqrt[3]{1 \pm \frac{27}{\nu} \sqrt{\frac{D_2}{m \cdot 3^3}}},$$

also

$$\lambda_1 \approx -\nu,$$

$$\omega \approx \sqrt{\frac{D_2}{m}},$$

$$\alpha \approx -\frac{D_2}{\nu m}.$$

Für kleines α folgt wieder $C_1 = -C_3 \approx 0$; $C_2 = \dot{x}_0/\omega$, womit Gl. (7) schließlich die Form annimmt

$$x = \frac{\dot{x}_0}{\omega} e^{-D_2 \tau t/m} \cdot \sin \omega t. \qquad (8\,b)$$

5. Modell nach Abb. 4, Gl. (5b)

Die Lösung von Gl. (5b) soll im einzelnen nicht angegeben werden, da prinzipiell keine Schwierigkeiten zur Lösung bestehen. Diff.-Gl. ist 4. Ordnung und homogen, so daß der Lösungsansatz $x = e^{\lambda t}$ zum Ziele führt. Man erhält also eine Gleichung 4. Grades in λ.

IV. Das logarithmische Dekrement

Die für die Dämpfung charakteristische Größe, das logarithmische Dekrement Λ, läßt sich für die Modelle nach Abb. 1 bis 3 angeben, wenn man jeweils den Einschwingvorgang vernachlässigt. Im Falle Gl. (6) legt man für die Schwingung die neue Nullage $x = m\dot{x}_0/D\tau$ zugrunde, womit dann folgt:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{4 D\tau^2}{m} - 1}}. \qquad (9\,a)$$

In Gl. (7) bezieht man auf die Nullage

$$x = \frac{m\dot{x}_0}{D_1\tau_1 + D_2\tau_2}$$

und vernachlässigt das Einschwingen auf diese Nullage entsprechend $C_1 e^{\lambda_1 t}$. Dann gilt:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{3u + 3v + 2\nu}{u - v}. \qquad (9\,b)$$

Entsprechend wird in Gl. (8) das Glied $C_1' e^{\lambda_1' t}$ vernachlässigt, so daß analog oben gilt:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{3u' + 3v' + 2\nu'}{u' - v'}. \qquad (9\,c)$$

V. Der komplexe Elastizitätsmodul für freie Schwingungen

Der komplexe E-Modul E' ist so definiert, daß man die im Laufe der Schwingung zu einem bestimmten Zeitmoment auftretende Spannung durch die formal dem Hookeschen Gesetz analoge Beziehung $s = E'\gamma$ angeben kann.

Aus E' läßt sich nach $D' = \frac{qE'}{l_0}$ die komplexe Direktionskraft D' ableiten, mit deren Hilfe dann die Schwingung durch die Diff.-Gl. $\ddot{x}m = -D'x$ beschrieben ist. Die Lösung dieser Gleichung, die wieder nur formal dem Ansatz für eine ungedämpfte Schwingung entspricht, läßt sich dann in komplexer Form angeben durch:

$$x = Ce^{i(\omega' t + \varphi)}, \qquad (10)$$

wobei $\omega' = \sqrt{D'/m}$. Da es sich stets um gedämpfte Schwingungen handelt, muß ω' auch komplexer Natur sein, etwa der Form $i\delta + \omega$, womit dann gilt:

$$x = Ce^{-\delta t + i(\omega t + \varphi)}.$$

Hierbei ist δ der Dämpfungsfaktor.

Für die Anfangsbedingungen $t = 0$, $x = 0$, $\dot{x} = \dot{x}_0$ bestimmen sich φ und C wie folgt:

$$\varphi = \pi/2;\ C = \dot{x}_0/\omega'.$$

Es läßt sich nun andererseits Gl. (6) (für das Modell nach Abb. 1) in der komplexen Form schreiben:

$$x = \frac{\dot{x}_0}{\omega'} e^{-\frac{t}{2\tau} + i(\omega t + \varphi)}, \qquad (11)$$

wenn man die Nullage $m\dot{x}_0/D\tau$ zugrunde legt; hierbei ist $\omega = \sqrt{\frac{D}{m} - \frac{1}{4\tau^2}}$. Zur Bestimmung $D' = f(D)$, also der Beziehung zwischen komplexer und statischer Direktionskraft[10], vergleicht man Gl. (11) mit Gl. (10) und setzt also definitionsgemäß:

$$i\left(\omega' t + \frac{\pi}{2}\right) = -\frac{1}{2\tau} + i\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

oder

$$i\omega = -\frac{1}{2\tau} + i\omega$$

oder

$$D' = m\omega^2 - \frac{m}{4\tau^2} + i\frac{m\omega}{\tau}. \qquad (12)$$

Mit $\omega = \sqrt{\frac{D}{m} - \frac{1}{4\tau^2}}$ kann man umformen in

$$D' = D - \frac{m}{2\tau^2} + \frac{i\omega m}{\tau}, \qquad (12a)$$

womit der Realteil („Dynamische Direktionskraft") die einfache Form $D - m/2\tau^2$ annimmt.

Ferner läßt sich D' als Funktion von Direktionskraft D, Frequenz ω und Relaxationszeit τ bestimmen.

Aus $\omega = \sqrt{\frac{D}{m} - \frac{1}{4\tau^2}}$ folgt $m = \frac{D}{\omega^2 + \frac{1}{4\tau^2}}$,

womit nach Gl. (12) folgt:

$$D' = D\left(\frac{4\tau^2\omega^2 - 1}{4\tau^2\omega^2 + 1} + i\frac{4\tau\omega}{4\tau^2\omega^2 + 1}\right). \qquad (12b)$$

Hieraus folgt E' nach $E' = \frac{l_0 D'}{q}$.

Es gelingt also auf diese Weise, auch die *freie* Schwingung eines Maxwellschen Körpers mit Hilfe eines komplexen E-Moduls zu beschreiben. Man ist jedoch zur Berechnung der Funktion $E' = f(E; \tau; \omega)$ auf die Gleichungen angewiesen, die in Abschnitt I—V angegeben sind, so daß man eine Auswertung von Meßergebnissen zur Bestimmung der Materialkonstanten E und τ zweckmäßig auf diese Gleichungen zurückführt.

[10] Vgl. E. Jenckel u. M. Coenen, „Torsion plast.-elast. Stoffe" (noch unveröffentlicht).

[11] Vgl. L. Mullins, Trans. Jnstn. Rubber Ind. **22**, 235 [1947].

VI. Theoretische Behandlung der Rückprallelastizität [11, 12]

Der theoretischen Behandlung der Rückprallelastizität liegt folgende Vorstellung zugrunde:

Auf den Probekörper P aus dem zu untersuchenden Material trifft zur Zeit $t = 0$ der Probekörper K (Masse m) mit der Geschwindigkeit $\dot{x}_0$ (Abb. 6). K soll ein nicht deformierbarer Körper sein, was immer dann erfüllt ist, wenn $E_K \gg E_p$ ist, wobei E_K und E_p die Elastizitätsmoduli von K bzw. P sind.

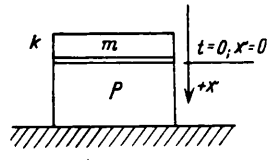


Abb. 6.

Vom Moment des Auftreffens an kann man K mit P zunächst fest verbunden denken; K wird dann auf Kosten der elastischen Eigenschaften von P eine Schwingung ausführen, die zunächst durch $x = f(t)$ wiedergegeben sei. Aus der Bedingung $m\ddot{x} = -mg$ (g = Erdbeschleunigung) folgt die Zeit $t = t_a$, nach der sich K wieder von P löst; die Geschwindigkeit von K in diesem Zeitpunkt beträgt

$$\dot{x}_{(t=t_a)} = f'(x)_{(t=t_a)}.$$

Aus den Gesetzen des senkrechten Wurfes aufwärts folgt dann für die Rücksprunghöhe h_r:

$$h_r = \frac{\dot{x}^2_{(t=t_a)}}{2g}.$$

Als Funktionen $x = f(t)$ verwendet man die Lösungen der in Abschnitt I—V behandelten Schwingungsgleichungen Maxwellscher Körper, aus denen dann die Größen $\dot{x}_{(t=t_a)}$ abzuleiten sind[13].

[12] P. Stöcklin, Kautschuk **18**, 151 [1942]; Kautschuk **19**, 3 [1943].

[13] Über experimentelle Ergebnisse und eine Berechnung in der angedeuteten Weise vgl. E. Jenckel u. E. Klein, Z. Naturforschg., im Druck.

Quantentheorie des N_2-Moleküls

II. Behandlung des N_2-Moleküls als Zehnelektronenproblem

Von HERMANN-JOSEF KOPINECK

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 314–324 [1952]; eingegangen am 7. Dezember 1951)

Das Stickstoffmolekül N_2 wird im Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ als Zehnelektronenproblem unter Verwendung der Slaterschen Theorie der lokalisierten Valenzen berechnet. Eine Kontrollrechnung wird mit sogenannten „äquivalenten" Funktionen durchgeführt.

Es ergeben sich als Dissoziationsenergie

$D\ (N_2) = 9{,}261$ eV, bzw. mit äquiv. Funktion $= 9{,}099$ eV,

$[D_{\text{exp.}}\ (N_2) = 9{,}764$ eV]

und als Kernabstand:

$R_0\,(N_2) = 1{,}108$ Å bzw. $= 1{,}109$ Å

$[R_{0\,\text{exp.}}\ (N_2) = 1{,}095$ Å].

In beiden Fällen wird eine Mischung von 2s- und $2p_\sigma$-Funktionen zugelassen und das Quadrat des Mischungsparameters λ nach dem Ritzschen Verfahren zu rund 0,18 bestimmt.

Ebenso wird der Wert von Z^* durch das Ritzsche Verfahren festgelegt. Der relativ hohe Wert ($Z^* \approx 5$) erweist sich durch die Benutzung der Slaterschen knotenlosen 2s-Funktion bedingt.

Im ersten Teil dieser Arbeit[1] wurde eine Einführung in das Problem der quantenmechanischen Behandlung des N_2 gegeben und eine Berechnung beschrieben, bei der nur die sechs 2p-Valenzelektronen Berücksichtigung fanden. Die Vernachlässigung der 2s-Elektronen war in I unter dem Gesichtspunkt der relativen Einfachheit der numerischen Rechnungen vorgenommen worden. Bei einer detaillierten Deutung des Zustandekommens der auch für jenes grobe Molekül recht befriedigend angenäherten Bindungsenergie von 7,55 eV zeigte sich, daß dieses Modell unvollständig sein mußte, wenn man nicht alle bisherigen Anschauungen, die sich immer als gerechtfertigt erwiesen hatten, umstoßen wollte (z. B. ergab sich in I, daß die σ-Elektronenwechselwirkungsenergie vernachlässigbar klein wird). Ein zweiter Fragenkomplex, nämlich der nach etwa vorhandenen q-Valenzen, also Mischungen aus 2s- und $2p_0$-Funktionen, verlangt ebenfalls die Mitberücksichtigung der 2s-Elektronen. Daß ferner die 1s-Elektronen explizit unberücksichtigt bleiben und nur den Kernen zugezählt werden sollen, findet seine Begründung einmal darin, daß — nach Hartree[2] — das Maximum der 1s-Funktion sehr nahe beim Kern liegt, und zum zweiten darin, daß Zt. noch keine Wechselwirkungsintegrale numerisch bekannt sind, die 1s- und 2s- bzw. 2p-Funktionen mit verschiedenem Z^* enthalten. Dieses letzte Argument muß auch dafür angeführt werden, daß als 2s-Funktion die Slatersche knotenlose 2s-Funktion benutzt wird und nicht die wasserstoffähnliche 2s-Funktion.

§ 1. Anwendung der Slaterschen Theorie der lokalisierten Valenzen auf das N_2-Molekül als Zehnelektronenproblem ($2s^2$- $2p^3$-; $2s^2$-, $2p^3$-Elektronen)

Ein Einbeziehen der im Atom gepaarten 2s-Elektronen in die Störungsrechnung kompliziert die in I § 4 skizzierte Rechnung des N_2-Sechs-

[1] H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. **7 a**, 22 [1952] im folgenden mit I bezeichnet.

[2] R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **193**, 239 [1948].

elektronenproblems nur wenig, während die numerische Auswertung erheblich langwieriger wird.

Analog zu I benennen wir die Elektronen nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{llll} g_5 & \cdots\cdots & \cdots\cdots & {}_6h \\ e_3 & \cdots\cdots & \cdots\cdots & {}_4f \\ c_1 & \cdots\cdots & \cdots\cdots & {}_2d \\ u_7 \cdots\cdots {}_8v & & x_9 \cdots\cdots & {}_{10}y\,. \end{array}$$

Die doppelt besetzten Elektronenplätze, die also durch identische Ortsfunktionen beschrieben werden, treten als $\psi_u(7) \cdot \psi_v(8)$ und $\psi_x(9) \cdot \psi_y(10)$ in den Produktansatz der Molekülortsfunktion ein. Für sie gilt daher dasselbe, was wir in I für die erst symmetrisch gemachten Faktoren $(1+T_{cd})\,\psi_c(1)\,\psi_d(2)$ usw. erwähnt haben. Da nämlich z. B. $T_{uv}P\psi$ dieselbe Funktion liefert, wie es $P\psi$ ist, — das gleiche gilt für $T_{uv}\,T_{xy}P\psi$ usw. — müssen wir wieder über alle $P\varphi\,\delta_p$ summieren, die die Ortsfunktion nicht ändern. Der Zusatzfaktor zur Spinfunktion heißt also:

$$(1-T_{uv})\cdot(1-T_{xy})\,P'\varphi\,\delta_{P'}\,. \qquad (1)$$

Gemäß obigem Schema lautet die neue Spininvariante:

$$\varphi = [cd][ef][gh]\cdot[uv][xy]. \qquad (2)$$

Die Gesamteigenfunktion des Moleküls ist nach diesen Erläuterungen:

$$\psi = \sum_{P'}(1-T_{cd})\,(1-T_{ef})\,(1-T_{gh}) \cdot (1-T_{uv})\,(1-T_{xy})\,P'\varphi\,\delta_{p'} \cdot (1+T_{cd})\,(1+T_{ef})\,(1+T_{gh})\,P'\psi, \qquad (3)$$

worin die Ortseigenfunktion ψ folgende Zusammensetzung hat:

$$\psi = \psi_c(1)\,\psi_d(2)\,\psi_e(3)\,\psi_f(4)\,\psi_g(5)\,\psi_h(6) \cdot \psi_u(7)\,\psi_v(8)\,\psi_x(9)\,\psi_y(10) \qquad (4)$$

bzw. mit speziellen Elektronenfunktionen:

$$\psi = a_\sigma(1)\,b_\sigma(2)\cdot a_\pi(3)\,b_\pi(4)\cdot a_{\pi'}(5)\,b_{\pi'}(6) \cdot a_s(7)\,a_s(8)\cdot b_s(9)\,b_s(10)\,. \qquad (5a)$$

Aus der Schrödinger-Gleichung des Moleküls:

$$[H-E]\psi = 0, \qquad (6)$$

in der H der Hamilton-Operator für alle zehn Elektronen ist, erhalten wir analog zu der Rechnung in I § 4 durch die Störungsrechnung die Säkulargleichung:

$$\sum_{P'}(1-T_{cd})\,(1-T_{ef})\,(1-T_{gh})\,(1-T_{uv})\,(1-T_{xy}) \cdot P'\varphi\,\delta_{p'}\int\psi^*\,[H-E]\,(1+T_{cd})\,(1+T_{ef}) \cdot (1+T_{gh})\,P'\psi\,d\tau = 0\,. \qquad (7)$$

In der ebenfalls in I erwähnten Näherung beschränken wir uns bei dem Permutationsoperator P' auf die Identität und einfache Transpositionen, und zwar enthält:

P' ; 1; T_{cc} T_{cf} T_{cg} T_{ch} / T_{de} T_{df} T_{dg} T_{dh} } symbolisch mit „T_{CE}“ bezeichnet

T_{eg} T_{eh} T_{fg} T_{fh} symbolisch mit „T_{EG}“ bezeichnet

T_{ux} symbolisch mit „T_{UX}“ bezeichnet

T_{uc} T_{ud} T_{ue} T_{uf} T_{ug} T_{uh} / T_{xc} T_{xd} T_{xe} T_{xf} T_{xg} T_{xh} } symbolisch mit „T_{UC}“ bezeichnet

bei $(\psi\,|\,H\,|\,P'\psi)$ und $(\psi\,|\,E\,|\,P'\psi)$.

Dabei haben wir auf das Ergebnis zurückgegriffen, das wir in I § 5 und § 7 mitgeteilt haben, wonach es beim Sechselektronenproblem eine bessere Näherung ist, die Transpositionen auch in den Integralen mit E zu berücksichtigen. Beim Zehnelektronenproblem gibt es 240 Dreifach- bzw. 1890 Vierfachpermutationen [s. I Gl. (24)]. Da es praktisch unmöglich ist, diese Integrale alle auszuwerten und numerisch zu behandeln, haben wir die in I explizit nachgewiesene Berechtigung dieser Näherung hier übernommen (s. auch § 3).

Unter Beachtung der Wirkung des vor P' stehenden Operators auf φ für die einzelnen Untergruppen von P', nämlich:

$$(1-T_{uv})\,(1-T_{xy})\,(1-T_{cd})\,(1-T_{ef})\,(1-T_{gh})\;1\varphi = 2^5\varphi$$
$$(1-T_{uv})\,(1-T_{xy})\,(1-T_{cd})\,(1-T_{ef})\,(1-T_{gh})\;T\varphi = 2^4\varphi$$

folgt aus (7) die Energiegleichung: $E = \dfrac{E_0}{1 + \Sigma \gamma_i (\psi | T \psi)}$ [s. Gl. (20) von I] (9)

mit E_0: $E_0 = \bar{u} + (\mathfrak{CD}) + (\mathfrak{EF}) + (\mathfrak{GH}) - \frac{1}{2}(,,\mathfrak{CE}'') - \frac{1}{2}(,,\mathfrak{EG}'') - \frac{1}{2}(,,\mathfrak{UX}'') - \frac{1}{2}(,,\mathfrak{UC}'')$ (10)

Darin haben $\bar{u}$, $(\mathfrak{CD})$ usw. wieder die in I angezeigte Bedeutung. Bei der Ausrechnung dieser Integrale ist zu beachten, daß für die 2s- bzw. 2p-Funktionen gilt:

$$H\psi_{2s}(Z^*) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\psi_{2s}(Z^*) - \frac{Ze^2}{r}\psi_{2s}(Z^*) = \left(-\frac{1}{2}Z^{*2}\frac{e^2}{a_0} - (Z-Z^*)\frac{e^2}{r} - \frac{e^2 a_0}{r^2}\right)\psi_{2s}(Z^*),$$

$$H\psi_{2p}(Z^*) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\psi_{2p}(Z^*) - \frac{Ze^2}{r}\psi_{2p}(Z^*) = \left(-\frac{1}{8}Z^{*2}\frac{e^2}{a_0} - (Z-Z^*)\frac{e^2}{r}\right)\psi_{2p}(Z^*) \quad [\text{s. I Gl. (18)}]. \quad (11)$$

Wir wollen den Ansatz zur Molekülortsfunktion dahingehend erweitern, daß wir im N_2 die Existenz von q-Valenzen zulassen. Wie bereits in I Gl. (5) angegeben, erhalten wir durch eine orthogonale Transformation aus den 4 Funktionen ψ_s, ψ_σ, ψ_π, $\psi_{\pi'}$ die vier neuen Funktionen[3]

$$\psi_{q+} = \lambda\psi_s + \sqrt{1-\lambda^2}\,\psi_\sigma,$$
$$\psi_{q-} = \sqrt{1-\lambda^2}\,\psi_s - \lambda\psi_\sigma, \quad \text{mit } -1 \leq \lambda \leq +1, \quad (12)$$
$$\psi_\pi,\ \psi_{\pi'}.$$

[3] Im Gegensatz zu I Gl. (5), wo die Funktionen für ein Atomsystem gelten, haben wir hier in Gl. (12) die in zweiatomigen Molekülen übliche Bezeichnung σ, π, π' verwendet.

Wenn wir daher ψ_σ und ψ_s der Molekülortsfunktion (5 a) durch ψ_{q+} und ψ_{q-} ersetzen, erhalten wir die neue allgemeinere Ortsfunktion:

$$\psi = a_{q+}(1)\, b_{q+}(2) \cdot a_\pi(3)\, b_\pi(4) \cdot a_{\pi'}(5)\, b_{\pi'}(6) \cdot a_{q-}(7)\, a_{q-}(8) \cdot b_{q-}(9)\, b_{q-}(10). \quad (5\,b)$$

Formal ändert sich an unserem Ergebnis Gl. (9) bzw. (10) nichts, nur sind die Symbole $\bar{u}$, $(\mathfrak{CD})$, usw. jetzt mit der Funktion (5 b) zu bilden. Gl. (5 a) ist offenbar nur ein Spezialfall von (5 b), nämlich der mit $\lambda = 0$.

Die Integrale $\bar{u}$, $(\mathfrak{CD})$ usw. bestehen, entsprechend den Ausdrücken in I Gl. (17) beim Sechselektronenproblem, aus einer Linearkombination

$$D_{ss} = \left(a_s(1)\left|\frac{e^2 a_0}{r_{b1}^2}\right| b_s(1)\right) = \frac{1}{72}\alpha^3[3A_2(\alpha) + A_0(\alpha)]\cdot Z^{*2}\frac{e^2}{a_0};$$

$$D_{\sigma s} = \left(a_\sigma(1)\left|\frac{e^2 a_0}{r_{b1}^2}\right| b_s(1)\right) = \frac{1}{6\sqrt{3}}\alpha^3 A_1(\alpha)\cdot Z^{*2}\frac{e^2}{a_0};$$

Es ist: $\alpha = \dfrac{Z^*}{2}\dfrac{R}{a_0}$ und: $A(\alpha) = \displaystyle\int_1^\infty e^{-\alpha x} x^m\, dx$

$\alpha =$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$D_{ss} = Z^{*2}\dfrac{e^2}{a_0}$	$0{,}81751^{-1}$	$0{,}74377^{-1}$	$0{,}63908^{-1}$	$0{,}52443^{-1}$	$0{,}41489^{-1}$	$0{,}31875^{-1}$
$D_{\sigma s} = Z^{*2}\dfrac{e^2}{a_0}$	$0{,}70796^{-1}$	$0{,}80513^{-1}$	$0{,}78134^{-1}$	$0{,}69111^{-1}$	$0{,}57488^{-1}$	$0{,}45764^{-1}$
4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$0{,}23912^{-1}$ $0{,}35248^{-1}$	$0{,}17589^{-1}$ $0{,}26456^{-1}$	$0{,}12727^{-1}$ $0{,}19450^{-1}$	$0{,}90817^{-2}$ $0{,}14059^{-1}$	$0{,}64034^{-2}$ $0{,}10018^{-1}$	$0{,}44686^{-2}$ $0{,}70524^{-2}$	$0{,}30903^{-2}$ $0{,}49136^{-2}$

Tab. 1. Integrationsergebnisse und Werte der Integrale D_{ss} und $D_{\sigma s}$.

von Wechselwirkungsintegralen, die zunächst z. Tl. mit q-Valenzfunktionen gebildet sind. Diese können aber leicht — unter Einsetzen der Gl. (12) — in die mit ψ_s und ψ_σ gebildeten und früher [4a, 4b] tabellierten Integrale überführt werden.

Da diese Integrale $\bar{u}$ usw. einmal gegen I Gl. (17) nichts prinzipiell Neues sind und zum zweiten ihre Darstellung sehr viel Platz beanspruchen würde, sollen sie hier nicht explizit mitgeteilt werden.

Durch die Benutzung der Slaterschen knotenlosen 2 s-Funktion ergeben sich zwei neue Integraltypen: erstens das in I Gl. (4) bereits eingeführte Einzentrenintegral $N^{\alpha\beta}$ und zweitens das analoge Zweizentrenintegral:

$$D_{\alpha\beta} = \left(a_\alpha(1) \left| \frac{e^2 a_0}{r_b^2} \right| b_\beta(1)\right). \qquad (13)$$

In ell. Koordinaten läßt sich (13) in speziellen Fällen leicht integrieren. Die Integrationsergebnisse und Werte von D_{ss} und $D_{\sigma s}$ gibt Tab. 1 wieder.

§ 2. Einführung „äquivalenter" Valenzfunktionen

In der Beschreibung des räumlichen Aufbaus der Kohlenstoffverbindungen, die sich durch hohe Symmetrieeigenschaften auszeichnen, wird man dazu geführt, die Eigenfunktionen der Kohlenstoffvalenzelektronen durch Linearkombinationen der Funktionen ψ_s, ψ_σ, ψ_π, $\psi_{\pi'}$ auszudrücken, indem von diesen neuen Eigenfunktionen dieselben Symmetrieeigenschaften verlangt werden, die man dem betrachteten System zuschreibt. Diese neu aufgebauten Eigenfunktionen sind dann einander „äquivalent" in dem Sinne, daß jede Eigenfunktion in die andere bei Spiegelung an der zugehörigen Symmetrieebene übergeht.

Diese Art der Beschreibung war lange ein Vorzug der Slater-Paulingschen Theorie, eben weil diese Theorie die Möglichkeit zu gerichteten Valenzfunktionen bietet; Lennard-Jones und seine Mitarbeiter haben jedoch die „molecular orbital theory" in letzter Zeit so durchgestaltet und erweitert [5], daß sie ebenfalls die Beschreibung von „directed orbitals" gestattet, wenn das betrachtete System Symmetrieeigenschaften aufweist. Die dabei erhaltenen neuen Molekül-Eigenfunktionen der Elektronen werden dort „equivalent orbitals" genannt, wobei rein begrifflich „equivalent" im Sinne des obigen „äquivalent" gebraucht ist.

Es herrschte bisher die Ansicht, daß in einer Dreifachbindung, wie sie im N_2 vorliegt, eine der Bindungen eine reine σ-Bindung und die anderen reine π-Bindungen seien. (Analoges gilt für die Doppelbindungen.) Es soll hier im Rahmen der Slaterschen Theorie untersucht werden, wie sich die Beschreibung des N_2 abändert, wenn wir an Stelle der Valenzfunktionen ψ_σ, ψ_π, $\psi_{\pi'}$ drei einander im obigen Sinne äquivalente Funktionen annehmen, die also so aufgebaut sein sollen, daß jede dieser Funktionen bei einer Drehung in einer Ebene senkrecht zur Kernverbindungsachse um 120^0 bzw. 240^0 in die nächste bzw. übernächste Funktion übergeht.

Eine Mischung von ψ_s und ψ_σ — entsprechend dem oben in Gl. (12) Ausgesagten — soll noch mit einbezogen werden. Wir gewinnen das neue Funktionssystem auf folgende Weise:

Wenn wir zunächst die Systeme [6]:

$$(a_s, a_\sigma, a_\pi, a_{\pi'}) \text{ und } (b_s, b_\sigma, b_\pi, b_{\pi'}) \qquad (14)$$

so transformieren, daß an ihre Stelle die Systeme:

$$(a_s; a_\sigma; \cos\alpha\, a_\pi - \sin\alpha\, a_{\pi'};\ \sin\alpha\, a_\pi + \cos\alpha a_{\pi'})$$

und $(b_s; b_\sigma; \cos\gamma b_\pi - \sin\gamma\, b_{\pi'};$

$$\sin\gamma b_\pi + \cos\gamma b_{\pi'}) \qquad (14\,a)$$

treten, und dann in einer weiteren Transformation eine Drehung in der XZ-Ebene um den Winkel β für das „a"-System und um den Winkel ϑ für das „b"-System, sowie eine Mischung von ψ_s und ψ_σ mit den Winkeln ε bzw. η gestatten, so erhalten wir zwei neue Funktionssysteme mit noch beliebig wählbarer räumlicher Lage zueinander.

Aus der Minimumsbedingung für die Energie des betrachteten Systems bei Variation der Winkel α, β, γ, ϑ, ε und η folgt, wie man beweisen kann, daß $\alpha = \gamma$; $\beta = \vartheta$ und $\varepsilon = \eta$ sein muß.

Aus Symmetriegründen wählen wir $\alpha = \gamma = 45^0$; dann lautet unser neues System:

[4a] H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950].
[4b] H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. **6a**, 177 [1951].
[5 a, b] J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **198**, 1, 14 [1949].
[c] J. Lennard-Jones u. G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202**, 155 [1950].
[d] J. Lennard-Jones u. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202**, 166 [1950].
[e] J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202**, 323 [1950].
[f] G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202**, 336 [1950].
[g] G. G. Hall u. J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **205**, 357 [1951].
[h] G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **205**, 541 [1951].
[6] Wegen der Bezeichnung: a_s, b_s usw. s. [4a].

$$
\begin{aligned}
\psi_{q_1}(i) &= \frac{1}{2}\sqrt{2}\cos\beta\,\psi_\pi(i) - \frac{1}{2}\sqrt{2}\,\psi_{\pi'}(i) + \frac{1}{2}\sqrt{2}\sin\beta\cos\varepsilon\,\psi_\sigma(i) + \frac{1}{2}\sqrt{2}\sin\beta\sin\varepsilon\,\psi_s(i),\\
\psi_{q_2}(i) &= \frac{1}{2}\sqrt{2}\cos\beta\,\psi_\pi(i) + \frac{1}{2}\sqrt{2}\,\psi_{\pi'}(i) + \frac{1}{2}\sqrt{2}\sin\beta\cos\varepsilon\,\psi_\sigma(i) + \frac{1}{2}\sqrt{2}\sin\beta\sin\varepsilon\,\psi_s(i), \qquad (15)\\
\psi_{q_3}(i) &= -\sin\beta\,\psi_\pi(i) + \cos\beta\cos\varepsilon\,\psi_\sigma(i) + \cos\beta\sin\varepsilon\,\psi_s(i),\\
\psi_{q_4}(i) &= -\sin\varepsilon\,\psi_\sigma(i) + \cos\varepsilon\,\psi_s(i),
\end{aligned}
$$

worin die $\psi_\nu(i)$ durch $a_\nu(i)$ bzw. $b_\nu(i)$ zu ersetzen sind.

Mit diesem Funktionssystem gehen wir nun in unser N_2-Problem ein. Unsere neue Molekülortsfunktion lautet an Stelle von Gl. (5 b):

$$
\begin{aligned}
\psi = a_{q_1}(1)\,b_{q_1}(2)\cdot a_{q_2}(3)\,b_{q_2}(4)\cdot a_{q_3}(5)\,b_{q_3}(6)\\
\cdot a_{q_4}(7)\,a_{q_4}(8)\cdot b_{q_4}(9)\,b_{q_4}(10) \qquad (5\,c)
\end{aligned}
$$

ihre symbolhafte Darstellung lassen wir in der alten Form:

$$
\begin{aligned}
\psi = \psi_c(1)\,\psi_d(2)\,\psi_e(3)\,\psi_f(4)\,\psi_g(5)\,\psi_h(6)\\
\cdot\psi_u(7)\,\psi_v(8)\,\psi_x(9)\,\psi_y(10). \qquad (4)
\end{aligned}
$$

Bezüglich der Störungsrechnung gilt das oben Gesagte; ebenso behält die Energiegleichung (9) mit E_0 nach Gl. (10) ihre formale Gültigkeit bei. Zu beachten ist nur, daß durch die transformierten Funktionen auch die einzelnen Größen $\bar{u}$, $(\mathfrak{CD})$ usw. ihr Aussehen ändern. Die darin auftretenden Integrale C, A, S usw. mit q_1, q_2, q_3 und q_4 als Indizes lassen sich mit Hilfe der Definitionsgleichungen (15) auf die tabellierten Integrale[4a, 4b] zurückführen.

Wäre das verwendete Funktionensystem, also

$$a_{q_1} \ldots\ldots b_{q_4}$$

das die Schrödinger-Gleichung lösende orthogonale Funktionssystem, d. h. u. a. wären alle $S_{\alpha\beta}$ identisch Null, so wäre die totale Energie gegenüber der orthogonalen Transformation, der wir das Funktionssystem unterworfen haben, invariant.

Für $R = \infty$, wo alle $S_{\alpha\beta} \equiv 0$ sind, zeigt sich, daß das Minimum von E bei $\cos\varepsilon = 1$ invariant gegenüber Variationen von β ist, da dann resultiert:

$$
\begin{aligned}
&E\,(R=\infty;\cos\varepsilon=1)\\
&= -\frac{5}{4}Z^{*2}\frac{e^2}{a_0} - 4N^{ss} + 2C^{ss} + 12C^{xs}\\
&\quad - 3A^{sx} + 6C^{xy} - 3A^{xy} - 10\,(Z-Z^*)\,G^{xx}. \qquad (16)
\end{aligned}
$$

Dieses Ergebnis läßt sich physikalisch leicht einsehen, da die Energie der beiden Atome [Gl. (16) gibt die doppelte Energie des Valenzzustandes eines N-Atomes wieder, die sich von der Energie des $^4S + {}^4S$-Zustandes, s. I Gl. (25), um drei A^{xy} unterscheidet] von der speziell gewählten Lage des Funktionssystems im Raum unabhängig sein muß. Wir haben das Funktionssystem (15) so gewählt, daß die ψ_{q_1}, ψ_{q_2}, ψ_{q_3} „äquivalente" Funktionen im obigen Sinne darstellen, daß also bei Drehung um 120^0 die drei Funktionen sich zyklisch vertauschen, und zwar um einmal die numerische Rechnung nicht zu langwierig zu gestalten, zweitens aber auch aus dem Grunde, daß, wenn außer dem ursprünglich gewählten System ein anderes noch ausgezeichnet ist, dies dann aus Symmetriegründen das System äquivalenter Valenzfunktionen sein muß. Die damit erhaltene Bedingung für β lautet:

$$\cos\beta = \frac{1}{\sqrt{3}};\quad \sin\beta = \sqrt{\frac{2}{3}}\,. \qquad (17)$$

Wenn wir mit diesem Funktionssystem die Energiegleichung (9) auswerten, so können wir als weitere Prüfung für die Güte des Slaterschen Näherungsverfahrens und auch für die Güte der approximierenden Funktionen den Grad der Übereinstimmung der Energiewerte, einmal für $\cos\beta = 0$ und zum anderen für die Werte von Gl. (17) ansehen.

Aus Gl. (10) folgt wegen (17) und der damit verknüpften Symmetrie der Bindungen als Gleichung für E_0:

$$
\begin{aligned}
E_0 = \bar{u} + 3\,(\mathfrak{CD}) - 3\,(\mathfrak{CF}) - 3\,(\mathfrak{CX}) - \frac{1}{2}(\mathfrak{UX})\\
- 3\,(\mathfrak{CE}) - 3\,(\mathfrak{UC}). \qquad (18)
\end{aligned}
$$

Den darin noch verfügbaren Parameter ε (es entspricht: $\lambda = \sin\varepsilon$) werden wir durch Variationsrechnung festlegen.

Ergebnisse und Diskussion

§ 3. Ergebnisse der ausgewerteten Energiegleichungen

Es erscheint uns notwendig, die gemachten Voraussetzungen noch einmal zu beleuchten:

Wie wir oben schon anführten, ist es praktisch unmöglich, beim Zehnelektronenproblem alle Drei- und Vierfachpermutationen explizit zu berechnen und auf ihre Größe hin zu untersuchen. Das Ergebnis von I, also vom Sechselektronenproblem, werden wir auf das Zehnelektronenproblem extrapolieren und daher auch hier annehmen, daß es eine bessere Näherung ist, in $(\psi|H|P'\psi)$ und in $(\psi|E|P'\psi)$ von P' neben der Identität alle Transpositionsoperatoren zu benutzen, als dies nur in $(\psi|H|P'\psi)$ zu tun und in $(\psi|E|P'\psi)$ nur $P'=1$ zuzulassen. Die Berechtigung dazu erblicken wir in folgendem: Nur unter der Annahme der Gültigkeit dieser Extrapolation erhalten wir eine Potentialkurve, die mit der experimentellen Kurve qualitativ übereinstimmt. Alle Kurven, die wir ohne diese Annahme errechnen, führen zu Widersprüchen mit der experimentellen Erfahrung (z. B. viel zu großes Energieminimum bei viel zu kleinen R-Werten usw.).

Ein entsprechender Sachverhalt lag ja bereits in I vor; dort war es nun so, daß wir zuerst explizit numerisch festgelegt haben, welche Näherung die korrekte ist, und dann gesehen haben, daß bei der Benutzung der abzulehnenden Näherung auch eine sehr schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wird.

Im vorliegenden Fall des Zehnelektronenproblems können wir einmal die beim Sechselektronenproblem gewonnene Erfahrung übernehmen, und dann zum zweiten feststellen, daß ebenso wie in I auch hier die „abgelehnte Näherung" zu keiner Übereinstimmung mit dem Experiment führt. Ein zweiter Punkt, über den wir noch zu diskutieren haben, ist die Wahl der Werte von Z und Z^* (s. I § 6 und § 7).

Wir können dabei nun zwei Standpunkte einnehmen:

1. Z^* ist generell $= Z$ zu setzen. Die Begründung dafür ist, daß Z^*, die Konstante in der Wellenfunktion des Elektrons, durch das Z der Schrödinger-Gleichung des Elektrons bestimmt wird. Unter dieser Annahme kann $Z = Z^*$ nur auf Grund empirischer Daten bestimmt werden, denn das Ritzsche Verfahren führt hier natürlich zu einem unmöglichen Ergebnis. Damit allerdings müssen wir einen Weg beschreiten, der in der Quantentheorie keine Berechtigung hat, weil die quantentheoretische Behandlung eines Problems, d. h. die Durchrechnung eines Modells, keinen Platz mehr für frei wählbare Parameter hat.

2. Diese prinzipiellen Schwierigkeiten vermeiden wir, wenn wir — wie bereits in I durchgeführt — Z dem jeweiligen Modellmolekül entsprechend wählen, also $= 3$ (s. I) bzw. hier $= 5$, und Z^* als noch offenen Parameter durch das Ritzsche Verfahren festlegen. In I erhielten wir für die getrennten Atome — also für den Zustand $^4S + {}^4S$ — bei $Z = 3$: $Z^*_{2p} = 2{,}344$! Dieser Wert liegt nahe an dem Slaterschen Wert für Bor: $Z^*_{2s,\,2p} = 2{,}6$[7]. Führen wir die Rechnung unter Einschluß der 2s-Elektronen durch, so erhalten wir bei $Z = 5$: $Z^*_{2s,\,2p} = 5{,}026$ (während der Slatersche Wert $Z^*_{2s,\,2p}\,(N) = 3{,}9$ ist). Diese Diskrepanz gilt es nun noch zu klären!

Zunächst muß nochmals betont werden, daß bei dieser letzten Rechnung — wie bei allen folgenden dieser Arbeit — die Slatersche knotenlose 2s-Funktion benutzt wird. (Die Begründung dafür ist, daß z. Zt. für diese Funktion die Zweizentrenintegrale berechnet und tabelliert sind.)

Führen wir für die 2s- und 2p-Elektronen verschiedene Kernladungszahlen ein und berechnen deren Werte nach dem Ritzschen Verfahren, so erhalten wir: (für getrennte Atome)

$$Z^*_{2p} \approx 4;\quad Z^*_{2s} \approx 10;$$

Dabei ist zu beachten, daß C^{xs} und A^{xs} folgendes Aussehen haben (vgl. I Tab. 1):

$$C^{xs}(Z^*_p, Z^*_s) = \left\{\frac{Z^*_p}{4} - \frac{1}{4}\frac{Z^{*5}_p Z^{*3}_s}{(Z^*_p + Z^*_s)^4}\left[\frac{1}{Z^{*3}_s} + \frac{3}{(Z^*_p + Z^*_s)Z^{*2}_s} + \frac{5}{(Z^*_p + Z^*_s)^2 Z^*_s} + \frac{5}{(Z^*_p + Z^*_s)^3}\right]\right\}\frac{e^2}{a_0}$$

$$A^{xs}(Z^*_p, Z^*_s) = \frac{185}{9}\frac{Z^{*5}_p Z^{*5}_s}{(Z^*_p + Z^*_s)^9}\frac{e^2}{a_0}. \qquad (20)$$

[7] J. C. Slater, Physic. Rev. **36**, 57 [1930].

Während $Z^*_p \approx 4$ bei einem $Z = 5$ ein vernünftig erscheinender Wert ist, ist $Z^*_s \approx 10$ viel zu groß, um noch physikalisch sinnvoll gedeutet werden zu können. Dieser hohe Wert und damit auch der Wert $Z^*_{2s,\,2p} = 5{,}026$ werden eine Folge des vernachlässigten Knotens der 2s-Funktion sein, wodurch diese Funktion „zu dicht an den Kern gezogen wird". Es erscheint hiernach also besser zu sein, die 2s- und 2p-Elektronen durch denselben Wert von Z^* als durch zwei verschiedene Werte zu beschreiben.

Benutzen wir als 2s-Funktion an Stelle der Slaterschen die wasserstoffähnliche 2s-Funktion

$$\psi_{2s'} = N_{2s'}\,(\beta - r)\,e^{-\delta r}, \tag{21 a}$$

wobei $N_{2s'}$ und β durch die Forderungen:

$$(\psi_{2s}\,|\,\psi_{2s'}) = 1;\ (\psi_{1s'}\,|\,\psi_{2s'}) = 0 \tag{21 b}$$

festgelegt werden zu

$$N_{2s'} = \sqrt{\frac{\delta^3}{\pi}\cdot\frac{1}{\beta^2 - \frac{3\beta}{\delta} + \frac{3}{\delta^2}}} \tag{21 c}$$

und

$$\beta = \frac{3}{\delta_{1s} + \delta}, \tag{21 d}$$

worin: $\delta_{1s} = Z^*_{1s}/a_0$ und $\delta = Z^*_{2s}/2a_0$ sind, so erhalten wir für den Zustand $^4S + {}^4S$ — wenn wir wiederum $Z^*_s = Z^*_p$ voraussetzen — durch das Ritzsche Verfahren: (mit $Z = 5$)

$$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 3{,}85 = Z^*. \tag{22}$$

Nennen wir $\beta \cdot \delta = x$, so lauten die Formeln für die Einzentrenintegrale $C^{s's}$, $C^{s's'}$ und $A^{xs'}$ [vgl. I Tab. 1, und hier Gl. (20)]:

$$\begin{aligned}
C^{s's} &= \frac{1}{(x^2 - 3x + 3)^2}\left[\frac{5}{16}x^4 - \frac{25}{16}x^3 + \frac{27}{8}x^2 - \frac{231}{64}x + \frac{837}{512}\right]\cdot Z^*\frac{e^2}{a_0},\\
C^{xs'} &= \frac{1}{(x^2 - 3x + 3)}\left[\frac{7}{32}x^2 - \frac{77}{128}x + \frac{279}{512}\right]\cdot Z^*\frac{e^2}{a_0},\\
A^{xs'} &= \frac{1}{x^2 - 3x + 3}\left[\frac{7}{192}x^2 - \frac{49}{384}x + \frac{185}{1536}\right]\cdot Z^*\frac{e^2}{a_0}.
\end{aligned} \tag{23}$$

Damit haben wir aber wieder den Anschluß an das Slatersche System (hier $Z^* = 3{,}9$) gewonnen.

Wenn wir im folgenden doch mit der knotenlosen 2s-Funktion weiterrechnen, so geschieht das nur, weil die entsprechenden Zweizentrenintegrale für die H-ähnliche 2s-Funktion z. Zt. noch fehlen.

Wir werden unten sehen, daß wir trotz dieser ungenauen 2s-Funktion ein relativ gutes Ergebnis erhalten.

In Abb. 1 haben wir die diskutierten 2s-Funktionen dargestellt. Die gestrichelte Kurve gibt die Hartreesche S.C.F.-2s-Funktion[2] des N-Atoms wieder. Die beiden anderen Kurven sind die Slatersche knotenlose 2s-Funktion mit Z^* ($^4S + {}^4S$) = 5,026 und die wasserstoffähnliche und zur 1s-Funktion orthogonale 2s-Funktion [s. Gl. (21 a)], mit Z^* ($^4S + {}^4S$) = 3,85. Wir haben, wie es üblich ist, die radialen Anteile der Wellenfunktion:

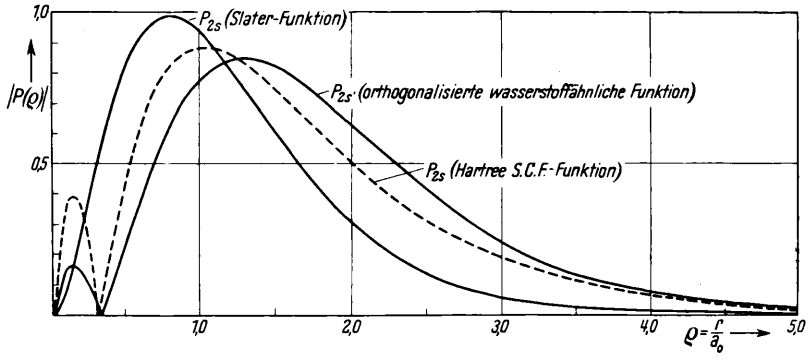


Abb. 1. Die radialen 2s-Funktionen des Stickstoffs [$P = \varrho\,R\,(\varrho)$]. a) = knotenlose Slatersche 2s-Funktion mit Z^* ($^4S + {}^4S$) = 5,026. b) = orthogonalisierte 2s-Funktion (s. Gl. 21 a) mit Z^* ($^4S + {}^4S$) = 3,85. c) = Hartreesche 2s-Funktion. (Des besseren Vergleichs wegen sind die Beträge von P aufgezeichnet.)

$P = \varrho\, R(\varrho)$ mit $\varrho = r/a_0$ dargestellt. Zum besseren Vergleich der knotenlosen Funktion mit denen mit Knoten haben wir den Betrag von P jeweils aufgezeichnet. ($P_{2s'}$ und die Hartreesche Funktion nehmen für ϱ-Werte, die größer sind als das ϱ der Nullstellen, negative Werte an.)

Der Vergleich der beiden analytischen Funktionen mit der Hartreeschen Funktion zeigt uns, wie wir oben schon sagten, daß durch den vernachlässigten Knoten das Maximum der 2s-Funktion stärker an den Kern herangezogen wird. Dafür fällt diese Funktion für große ϱ-Werte stärker ab als die Hartreesche Funktion.

Im Gegensatz dazu ist das 2. Maximum der 2s'-Funktion weiter nach „außen" gerückt. Jedoch nähern sich die 2s'-Funktion und die Hartreesche Funktion für größere ϱ-Werte sehr gut einander. Außerdem liegen die Knoten der beiden Funktionen fast bei demselben ϱ-Wert. Wenn wir unter den gemachten Voraussetzungen Gl. (9) auswerten, E_0 einmal nach Gl. (10) — q_+, q_-, π, π'-System — und zum anderen E_0 nach Gl. (18) — äquivalentes System —, so erhalten wir zwei Potentialkurven, die den Forderungen genügen, die wir an sie stellen, nämlich qualitativ mit den bisherigen Anschauungen übereinzustimmen (eben aus diesem Grund sahen wir ja die Rechnung in I noch als unbefriedigend an). Beide Kurven unterscheiden sich nur sehr wenig voneinander, wie wir aus Abb. 2

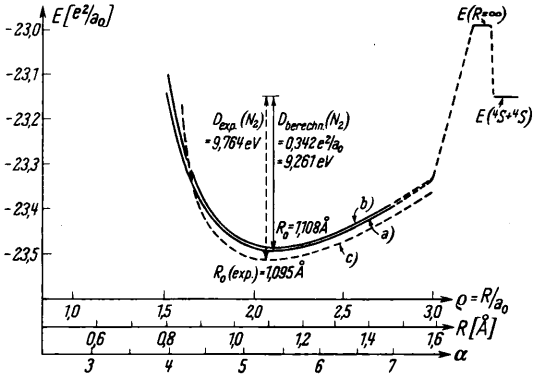


Abb. 2. Potentialkurven des N_2-Zehnelektronenproblems. Kurve a: Berechnet mit (s, σ, π, π')-Funktionen; $Z = 5$; Z^* nach dem Ritzschen Verfahren festgelegt. Kurve b: Berechnet mit äquivalenten Funktionen; Z und Z^* s. Kurve a. Kurve c: Experimentelle Kurve.

ersehen können [Kurve a und b; Kurve c stellt zum Vergleich die experimentelle Kurve dar]. Das heißt aber, daß die Energie nahezu invariant gegenüber Transformationen des nur fast orthogonalen Funktionensystems ist. Abb. 3 a und 3 b stellen die durch Variationsrechnung gefundenen Werte von $\lambda = \sin \varepsilon$ bzw. Z^* dar.

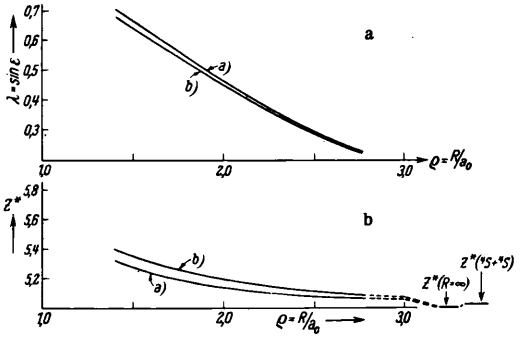


Abb. 3a. $\lambda = f(\varrho)$; Kurve a und b gehören zu den ebenso bezeichneten Kurven von Abb. 2.

Abb. 3b. $Z^* = f(\varrho)$; Durch das Ritzsche Verfahren bestimmte Z^*-Werte. Kurve a und b gehören zu den ebenso bezeichneten Kurven von Abb. 2.

§ 4. Vergleich mit experimentellen Werten und Diskussion des Ergebnisses

Abb. 2 gibt also die Potentialkurven des Zehnelektronenmodells wieder (Kurve a und b), die für die beiden Funktionensysteme errechnet wurden. Kurve c ist die experimentell gewonnene Kurve (s. hierzu Bemerkung in I), wobei natürlich des Vergleichs wegen der Absolutwert $E_{\text{exp.}}$ ($R = \infty$) dem von $E_{^1S + {}^1S}$ in den ersten beiden Kurven gleichgesetzt ist. Daraus ersehen wir, daß die berechneten Kurven die experimentelle Kurve gut approximieren. Die hier interessierenden Werte sind:

der Kernabstand $R_{\text{exp.}}(N_2) = 1{,}095$ Å),
die Dissoziationsenergie
$D_{\text{exp.}}(N_2) = 9{,}764$ eV $= 225{,}1$ kcal/Mol.

Die von uns errechneten Werte lauten:

bei (q_+, q_-, π, π')-Funktionen:

$R(N_2) = 1{,}108$ Å; $D(N_2) = 9{,}261$ eV
$= 213{,}5$ kcal/Mol.

bzw. bei äquivalenten Funktionen:

$R(N_2) = 1{,}109$ Å; $D(N_2) = 9{,}099$ eV
$= 209{,}7$ kcal/Mol.,

d. h. unsere Werte geben den Kernabstand mit einer Abweichung von rund 1%, die Dissoziationsenergie mit einer Abweichung von rund 6% bzw.

7% wieder; außerdem zeigt die Abb. 2, daß die errechneten Kurven im ganzen Bereich die experimentelle Kurve gut approximieren, insbesondere sind die Krümmungen der berechneten wie der experimentellen Kurve im Minimum einander nahezu gleich.

Den Unterschied des Valenzzustandes für $R = \infty$ und des Zustandes $E_{^1S + {}^1S}$ diskutierten wir schon in I. Hier liegt der Valenzzustand 0,1585 e^2/a_0 über $E_{^1S + {}^1S}$. (Es ist Z^* ($^4S + {}^4S$) = 5,026; Z^* (V) = 5,008.)

Abb. 3 a zeigt die Kurve der λ-Werte, nach dem Ritzschen Verfahren bestimmt. Auch hier sind beide Kurven einander nahezu gleich. λ^2 gibt uns den Prozentsatz der Zumischung von 2s-Funktionen zu den $2p_\sigma$-Funktionen an. Die bisherige Anschauung war die, daß solche Mischungen (q-Valenzen) zwar beim Kohlenstoff vorliegen und außerdem bei einigen Molekülen, die Be, B, N und O enthalten, s. z. B. [8]. Ihr Vorhandensein beim N_2 ist zwar von Pauling in Erwägung gezogen, aber weiter nicht diskutiert worden. Daher wird das Ergebnis unserer Rechnung von Interesse sein, wonach im Minimumsabstand rund „18% s-Funktionen und 82% $2p_\sigma$-Funktionen" zu einer neuen q_+-Funktion gemischt sind, die die Valenzfunktion bildet, während umgekehrt an die Stelle der $2s^2$-Funktionen Funktionen mit je 82% s-Charakter und je 18% p_σ-Charakter treten. Die ersteren sind noch stärker als die p_σ-Funktionen in Richtung auf das andere Atom hin konzentriert, während die im Atom gepaarten Elektronen nach dieser Mischung nach außen hin gedrängt worden sind.

Eine Deutung experimenteller Untersuchungen der Elektronenstruktur von Molekülen durch Kernquadrupolmessungen usw. von Townes und Daily [9] zeigt, daß die normale covalente σ-Bindung bei Stickstoffverbindungen mindestens 15% s-Charakter hat.

Eine qualitative Behandlung des N_2 nach der „equivalent orbital theory" durch Lennard-Jones u. a. [10] führt ebenfalls zu der Aussage, daß im N_2 eine Mischung von s- und p_σ-Funktionen vorliegt.

Mulliken hat eine Untersuchung des N_2 mit Hilfe des Verhaltens von Überlappintegralen durchgeführt und dabei erhalten, daß im N_2 eine σ-Valenzfunktion vorliegt, die 22% s- und 78% p_σ-Charakter hat [11]. Es ist recht befriedigend zu sehen, daß diese Werte sich alle recht gut in das von uns gewonnene Bild einfügen.

Den Verlauf der nach dem Ritz-Verfahren bestimmten Z^*-Werte als Funktion vom Kernabstand zeigt Abb. 3 b; aus dem stetigen Zunehmen von Z^* bei Abnahme von R (s. Entsprechendes auch in I) lernen wir, daß die Molekülbildung außer mit einer Umordnung von $2p_\sigma$- und 2s-Funktionen noch mit einer Konzentration der Elektronen verbunden ist. (Anwachsen von Z^* bedeutet ja, daß das Maximum von ψ^2 näher an den Kern heranrückt.) Analoges finden wir z. B. beim H_2 [12].

Wir haben oben und in I als Wert der Dissoziationsenergie 9,764 eV angegeben. Neben diesem von Gaydon u. a. befürworteten Wert steht der von Pauling [13]

$$D\,(N_2) = 170{,}2 \text{ kcal/Mol } (= 7{,}38 \text{ eV}).$$

Aus der Fülle der Arbeiten, die diese beiden Werte kritisch vergleichen und für und wider den ersten oder zweiten Wert argumentieren, seien einige neuere erwähnt [14]. Glockler [15] stellt zu diesen beiden Werten in einer neueren Arbeit

$$D\,(N_2) = 11{,}8 \text{ eV}$$

zur Diskussion.

Es erscheint uns, daß unser Ergebnis ein Hinweis dahingehend ist, daß der Gaydonsche Wert die richtige Dissoziationsenergie darstellt.

Aus unseren Rechnungen vermögen wir die Beiträge abzulesen, die die einzelnen Wechselwirkungsintegrale zur Dissoziationsenergie geben. In beiden Fällen, bei Verwendung der „normalen" wie auch der „äquivalenten" Funktionen, ist das Cou-

[8] J. Duchnese, Trans. Faraday Soc. **46**, 187 [1950].
[9] C. H. Townes u. B. F. Daily, J. chem. Physics **17**, 782 [1949].
[10] Für die briefliche Mitteilung dieses Ergebnisses vor der Veröffentlichung bin ich Sir John Lennard-Jones zu herzlichem Dank verpflichtet. — s. [5g].
[11] R. S. Mulliken, J. chem. Physics **19**, 900 [1951].
[12] J. O. Hirschfelder u. J. W. Linnett, J. chem. Physics **18**, 130 [1950].
[13] L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, 1940, S. 76.
[14] G. Glockler, J. chem. Physics **16**, 608 [1948]; J. G. Valentin, J. chem. Physics **14**, 568 [1946]; G. Herzberg u. L. Herzberg, Nature [London] **161**, 283 [1948]; H. D. Hagstrum, J. chem. Physics **16**, 848 [1948]; L. H. Long, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **198**, 62 [1949]; K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2140 [1948].
[15] G. Glockler, J. chem. Physics **18**, 1518 [1950].

„normale" Funktionen		„äquivalente" Funktionen	
σ-Bindung:	+ 89,52%	eine der drei äquivalenten Bindungen:	+ 61,12%
π-Bindung:	+ 31,41%	drei Bindungen:	+183,36%
$\sigma + 2 \cdot \pi$-Bindung:	+152,34%	Wechselwirkung der drei Bindungen untereinander:	— 34,26%
Wechselwirkung der σ, π, π'-Bindungen untereinander:	+ 1,24%	Wechselwirkung der im Atom gepaarten Elektronen untereinander:	— 4,46%
Wechselwirkung der im Atom gepaarten Elektronen untereinander:	— 4,78%	Wechselwirkung der im Atom gepaarten Elektronen mit den Bindungselektronen:	— 41,64%
Wechselwirkung der im Atom gepaarten Elektronen mit den σ, π, π'-Elektronen:	— 48,80%		

Tab. 2. Anteile der Wechselwirkungen zur Bindungsenergie in Prozenten von D (N_2).

lomb-Integral von abstoßender Wirkung. Die prozentualen Anteile der einzelnen Wechselwirkungen zur Dissoziationsenergie, wenn die Coulomb-Abstoßung eliminiert wird, zeigt Tab. 2.

Daraus sehen wir: In der Beschreibung durch σ, π, π'-Funktionen trägt die σ-Bindung den größten Anteil zur Bindungsenergie bei, während jede π-Bindung 30% der σ-Bindungsenergie zur gesamten Energie liefert. (Dies steht in Übereinstimmung mit einer Abschätzung von Pauling, der als grobe Regel angibt, daß jede π-Bindung rund 30—40% der σ-Bindung an Energie liefert.)

Die Wechselwirkung dieser drei Bindungen ist anziehender Natur, jedoch klein gegen die anderen Beträge. Demgegenüber steht in der Beschreibung durch äquivalente Funktionen, daß jede der drei Bindungen rund 70% der obigen σ-Bindung an Energie liefert, d. h. die Summe der Energie dieser drei äquivalenten Bindungen ist größer als die Summe der Energien der σ- und π-Bindungen. Interessant ist, daß die Wechselwirkung der drei äquivalenten Bindungen untereinander abstoßenden Charakter hat, und zwar ist die „Stärke" dieser Abstoßung in der Größenordnung der „Stärke" der Anziehung einer π-Bindung. Die Wechselwirkung der beiden gepaarten Elektronenpaare miteinander ergibt in beiden Fällen geringe Abstoßungen, die, wie es zu erwarten ist, einander nahezu gleich sind. Auffallend groß ist die — auch in beiden Fällen nahezu gleiche — Wechselwirkungsenergie der im Atom gepaarten Elektronen mit den Valenzelektronen, die bei den σ, π, π'-Funktionen 48,8%, bei den äquivalenten Funktionen 41,6% beträgt.

Durch den großen Wert dieser Abstoßung in beiden Fällen ist erklärlich, warum die einzelnen Bindungen so „stark" sein müssen, da sie ja den abstoßenden Effekt dieser Wechselwirkungen mit überwinden müssen.

Wir sind der Meinung, daß ein Berechnen des N_2 mit wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen praktisch nur diese Zahlen abändern wird, da der relativ große „bindende" Charakter der Valenzfunktionen sowie der entsprechend große „abstoßende" Charakter der doppelt besetzten Funktionen wohl auf den vernachlässigten Knoten der 2s-Funktion zurückzuführen ist. Das hier aufgezeigte Bild von den Bindungsverhältnissen im N_2 entspricht qualitativ dem, was nach bisherigen Anschauungen zu erwarten war, nämlich: es läßt sich der Begriff einer „Bindung" durch Zahlen umreißen, die ein Maß für die Energie sind, die die Wechselwirkung der Elektronen dieser Bindung zur Dissoziationsenergie beisteuern. Ebenso bestätigt sich die abstoßende Wirkung von gepaarten Elektronenpaaren aufeinander.

Die unabhängig voneinander durchgeführten Rechnungen mit den beiden Funktionssystemen stellen einmal eine Prüfung der Fehlerfreiheit der durchgeführten sehr mühsamen und umfangreichen numerischen Arbeit dar. Weiter aber zeigen sie, wie wir oben bereits betonten, daß das Ergebnis nahezu invariant gegenüber dem verwendeten Funktionssystem ist, damit aber auch, daß das System der Wasserstoff-Funktionen bzw. der Slater-Funktionen durchaus in der Lage ist, eine gute Beschreibung selbst komplizierter Moleküle zu erlauben. Letztlich aber ergeben die Rechnungen auch, daß das Slatersche Näherungsverfahren eine gute Darstellung der Bindungsverhältnisse und Klärung der damit zusammenhängenden Fragen gestattet. Da nach den Rechnungen beim N_2-

Sechselektronenproblem, wo sich die höheren Permutationen als vernachlässigbar klein erwiesen, die Extrapolation dieses Ergebnisses auf das Zehnelektronenproblem nahegelegt wurde, können wir die folgende Feststellung treffen:

Wenn wir voraussetzen, daß das N_2 keinen extremen Sonderfall der Molekülbindung darstellt, und für diese Sonderstellung gibt es keinerlei Argumente, so ist es bei Verwendung der Slaterschen Theorie eine erlaubte, sinnvolle Näherung, sich bei den Permutationen P auf Transpositionsoperatoren in den Integralen mit dem Hamilton-Operator wie auch in denen mit E zu beschränken. Über einen Vergleich dieser Ergebnisse mit dem Verhalten der entsprechenden Orthogonalitätsintegrale (Überlappintegrale $S_{\alpha\beta}$) wird in einer anderen Arbeit zu berichten sein.

Zusammenfassung: Im Anschluß an eine in I mitgeteilte Berechnung des N_2 als Sechselektronenproblem, die infolge der Vernachlässigung der im Atom gepaarten 2s-Elektronen noch größere Mängel aufwies, wird hier das N_2 als Zehnelektronenproblem behandelt. Gleichzeitig wird untersucht, ob das N_2 bereits aus 2s- und $2p_\sigma$-Funktionen gemischte q-Valenzfunktionen besitzt.

Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Die in I errechneten Werte der Dissoziationsenergie und Kernabstand werden verbessert zu:

Zehnelektronenproblem:

$D(N_2) = 9{,}261$ eV, $R_0(N_2) = 1{,}108$ Å
bzw. $= 9{,}099$ eV, bzw. $= 1{,}109$ Å

[Experiment:
$D(N_2) = 9{,}764$ eV, $R_0(N_2) = 1{,}095$ Å
Nach I (Sechselektronenproblem):
$D(N_2) = 7{,}55$ eV, $R_0(N_2) = 1{,}196$ Å.]

Dabei stellen die zweiten Zahlen die Werte dar, die sich dann ergeben, wenn an Stelle des s, σ, π, π'-Funktionssystems ein System äquivalenter Valenzfunktionen benutzt wird.

Durch das Ritzsche Verfahren wird der Parameter λ^2, der die Mischung von 2s- und $2p_\sigma$-Funktionen zu q-Funktionen festlegt, zu rund 0,18 bestimmt; d. h. daß die neuen Valenzfunktionen 18% s-Charakter und 82% $2p_\sigma$-Charakter und umgekehrt die Funktionen der äußeren Elektronenpaare 82% s-Charakter und 18% p_σ-Charakter besitzen.

Es zeigt sich, daß die Wechselwirkungen der äußeren Elektronenpaare miteinander und mit den Valenzelektronen von nicht zu vernachlässigender Größe sind. Die zugehörigen Zahlen (ebenso die der anderen Wechselwirkungen) werden in der Tab. 2 angezeigt.

Wie in I zeigt sich auch hier, daß es eine gute Näherung ist, von dem Permutationsoperatur P' neben der Identität 1 alle einfachen Transpositionsoperatoren in den Integralen $(\psi|H|P'\psi)$ und $(\psi|E|P'\psi)$ zu benutzen.

Der Wert der effektiven Kernladungszahl Z^* wird durch das Ritzsche Verfahren festgelegt, gleichzeitig wird gezeigt, daß der hohe Wert (≈ 5) durch die knotenlose 2s-Funktion bedingt ist, die wegen des Fehlens entsprechender Zweizentrenintegrale mit wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen benutzt werden mußte.

Herrn Prof. Dr. K. Wirtz und Herrn Prof. Dr. W. Heisenberg danke ich herzlichst für wertvolle Diskussionen und Ratschläge.

Die mühseligen numerischen Rechnungen wurden von Frl. Schelper von der Rechengruppe der astrophysik. Abt. des M. P. I. für Physik mit größter Sorgfalt durchgeführt, wofür Ihr mein besonderer Dank gebührt.

Weitere Bestimmungen der vertikalen Ozonverteilung bei Mondfinsternissen

Von HANS-KARL PAETZOLD

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft in Weißenau

(Z. Naturforschg. **7a**, 325–328 [1952]; eingegangen am 20. Dezember 1951)

Es werden vier weitere Bestimmungen der vertikalen Ozonverteilung bei Mondfinsternissen mitgeteilt. Aus ihnen folgt wiederum das „Ozongefälle" von höheren zu niedrigeren Breiten im Frühjahr und eine erhebliche Variation des Mengenverhältnisses Ozon/Luft auch in größeren Höhen oberhalb von 20 km. Die aus den vorliegenden acht Ozonbestimmungen bei Mondfinsternissen folgenden Mittelwerte für den Ozonwert und für die Höhe des Ozonmaximums zeigen gegenüber den auf anderem Wege (Ballonaufstiege usw.) erhaltenen Werten nur geringe Unterschiede, so daß die Methode keine merklichen systematischen Fehler aufweist.

In zwei früheren Arbeiten[1,2] ist an einigen praktischen Beispielen gezeigt worden, daß aus dem Helligkeitsverlauf auf dem verfinsterten Mond, in der Nähe der geometrischen Kernschattengrenze, auf die auf der Erde herrschende Ozonverteilung geschlossen werden kann. Dabei wird die geographische Breite, auf die sich die so erhaltene Ozonverteilung bezieht, durch den Positionswinkel bestimmt, unter dem auf dem verfinsterten Mond der Helligkeitsverlauf gemessen wird. Inzwischen sind dem Verf. noch einige weitere derartige Messungen bei Mondfinsternissen in einer Zusammenstellung von Link[3] zugänglich geworden, bei denen eine Auswertung in bezug auf das Ozon lohnend erschien.

In Abb. 1 sind die aus diesen Messungen folgenden mittleren Ozonmassen O* (γ') eingetragen, die das Lichtbündel im Mittel durchläuft, wenn es einen Punkt auf dem Mond im Schattenraum beleuchtet, der in der Entfernung γ' von der Schattengrenze liegt. Dabei wurde für den Bereich $\gamma \geq 10'$ eine kleine, von der Refraktion der Atmosphäre herrührende Korrektur angebracht. Diese bewirkt bei Lichtstrahlen, die die Atmosphäre unterhalb von etwa 10 km Höhe passieren, eine geringfügige Erhöhung der durchlaufenen Ozonmasse. Dieser Effekt wird eliminiert, wenn die aus den Messungen folgenden mittleren Ozonmassen O*(γ') bei $\gamma' = 15'$ um 5%, bei $\gamma = 10'$ um 2% erniedrigt werden.

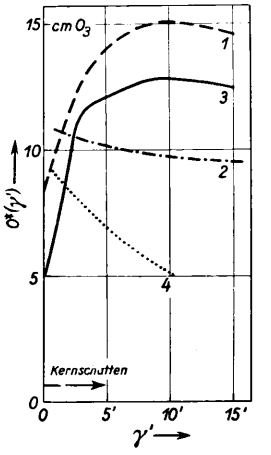


Abb. 1. Mittlere Ozonmassen O*(γ') bei Mondfinsternissen. 1: 14. September 1932 (60° S); 2: 14. September 1932 (0°); 3: 20. Februar 1943 (50° N); 4: 15. August 1943 (20° S).

Ferner liegen bei den Kurven 2 und 4 für $\gamma = 0'$ keine Meßwerte vor. Dadurch bleibt der Verlauf der Ozonverteilung ε (h) oberhalb von 28 km Höhe unbestimmt. Für diesen Höhenbereich wurde deshalb eine Ozonverteilung angenommen, wie sie bei Ballonaufstiegen und bei den früheren Ozonbe-

[1] H.-K. Paetzold, Z. Naturforschg. **5a**, 661 [1950].
[2] H.-K. Paetzold, Z. Naturforschg. **6a**, 639 [1951].
[3] F. Link, Ann. Astrophysique **9**, 227 [1946].

stimmungen bei Mondfinsternissen im Mittel gefunden wird. Da die Ozonkonzentration oberhalb von 28 km Höhe allgemein stark absinkt, haben die maximal möglichen Abweichungen von der angenommenen Verteilung keinen merklichen Einfluß auf die Form der Verteilungskurve unterhalb von 26 km Höhe, wie eine entsprechende Abschätzung zeigt.

Man erkennt in Abb. 1 den sehr unterschiedlichen Verlauf der mittleren Ozonmasse O* (γ') für die einzelnen Finsternisse, der intensitätsmäßig maximal etwa dem Faktor vier entspricht. Qualitativ ergibt sich sofort, daß den Kurven 4 und 2 Ozonverteilungen mit einem mehr oder minder spitzen Maximum und einem niedrigen totalen Ozonbetrag (Ozonwert) entsprechen werden, während die Kurven 1 und 3 auf ein breiteres Maximum und einen höheren Ozonwert hindeuten. Dem entsprechend ergeben sich auch die nach der vom Verf. entwickelten Methode[2] abgeleiteten Ozonverteilungen in Abb. 2. Bemerkenswert ist hier besonders die Verteilung 3, die ein doppeltes Maximum bei 24 und 16 km Höhe sicher erkennen läßt, wie es mittels des Umkehreffektes und bei Ballonaufstiegen schon früher vereinzelt festgestellt wurde.

Gleichgewicht. In höheren Breiten kann dagegen im Frühjahr auch unterhalb von 17 km Höhe ver- Bildung des Ozons nach dem photometrischen

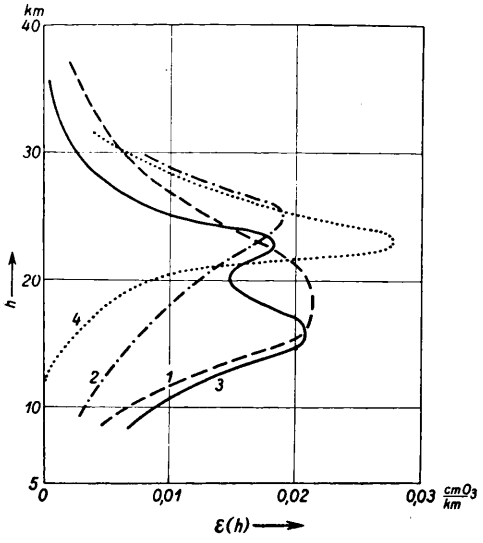


Abb. 2. Vertikale Ozonverteilung nach den mittleren Ozonmassen O* (γ') in Abb. 1. Numerierung wie in Abb. 1. Man beachte das doppelte Maximum bei Verteilung 3 und den unterschiedlichen Verlauf der Kurven 1 und 2, die bei derselben Finsternis gewonnen wurden.

Nr. in 2 und 3	Datum der Finsternis	Geograph. Breite	Sonnenhöhe	Ozonwert in cm	Höhe des Ozonmaximums in km
1	14. September 1932	60° S	26°	0,36	18
2	14. September 1932	±0°	86°	0,25	25
3	20. Februar 1943	50° N	30°	0,33	16 und 24
4	15. August 1943	20° S	55°	0,20	23

Tab. 1. Ozonbestimmung durch Mondfinsternisse.

In Tab. 1 sind die Angaben für das Datum der Finsternis, den Ozonwert, die Höhe des Ozonmaximums und die geographische Breite, auf die sich die Messungen beziehen, zusammengestellt. Nach ihr und der Abb. 1 zeigen die Ozonverteilungen für die verschiedenen Breiten typische Unterschiede. In äquatorialen Gegenden wird ein niedriger Ozonwert beobachtet, mit einem einfachen Maximum in ca. 23 km Höhe, wobei unterhalb von etwa 17 km Höhe nur noch wenig Ozon zu finden ist. Diese Form der Verteilungskurve entspricht etwa der hältnismäßig viel Ozon angetroffen werden, wodurch der Ozonwert von 0,2 cm auf 0,3 cm und darüber ansteigt. Dieses in tieferen Höhen befindliche Ozon wird mit großer Wahrscheinlichkeit im Frühjahr aus polaren Breiten nach niedrigeren Breiten befördert, wie auf der Nordhalbkugel eigene Ballonaufstiege und die gute Korrelation zwischen dem Einbruch polarer Kaltluft und dem Auftreten hoher Ozonwerte[4] an einem Beobachtungsort im

[4] Moser, Ber. dtsch. Wetterdienst US-Zone, Nr. II 28 [1949].

Frühjahr zeigen. Dabei kann sich das herangeführte tiefere Ozon als deutlich diskret abgesetzte Schicht unter die obere in etwa 23 km Höhe befindliche schieben, so daß eine mehrgipflige Verteilungskurve entsteht, wie es bei Kurve 3 in Abb. 2 der Fall ist.

Instruktiv ist ferner der Vergleich der Verteilungskurven 1 und 2 in Abb. 2, die bei derselben Finsternis, aber unter verschiedenen Positionswinkeln gewonnen wurden und sich auf 0^0 und 60^0 S (Frühjahr) beziehen. Die beiden Verteilungen zeigen anschaulich das Ozongefälle von höheren zu niedrigeren Breiten unterhalb von etwa 20 km im Frühjahr. An diesem Beispiel sind die Vorteile der Methode ersichtlich, durch die die geschilderten geographischen Unterschiede der vertikalen Ozonverteilung wohl zum erstenmal auch für die südliche Halbkugel der Erde aufgezeigt werden konnten.

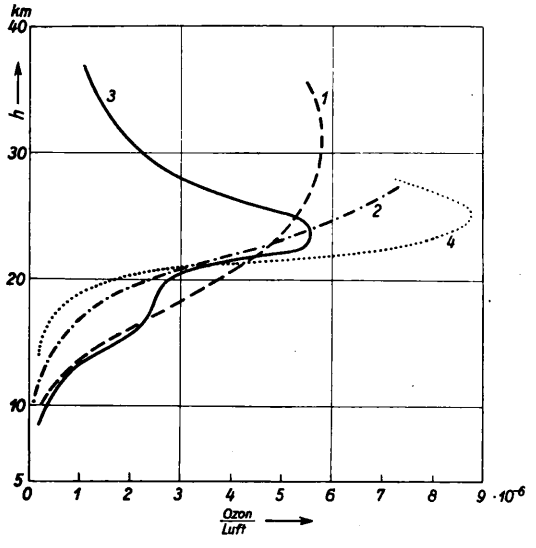


Abb. 3. Das Mengenverhältnis Ozon/Luft. Numerierung wie in Abb. 1. Man beachte den stark unterschiedlichen Verlauf der Kurven 1 und 3 oberhalb von 24 km Höhe.

Das für die Beurteilung des Luftaustausches wichtige Mengenverhältnis Ozon/Luft ist für die vier Verteilungen in Abb. 3 gegeben. Hier fallen vor allem die großen Unterschiede bei den Kurven 1 und 2 oberhalb von 25 km auf. Während Kurve 3 in diesem Höhenbereich einen Verlauf zeigt, wie er entsprechend den heutigen Kenntnissen nach dem photometrischen Gleichgewicht etwa zu erwarten ist, erweist sich bei Kurve 2 zwischen 24 und 36 km Höhe das Verhältnis Ozon/Luft im wesentlichen konstant, was auf eine praktisch vollständige Durchmischung hindeutet. Jedenfalls muß aus Abb. 3 wie schon bei den früher bei Mondfinsternissen abgeleiteten Ozonverteilungen geschlossen werden[2], daß die Durchmischung auch in diesen Höhen erheblich variieren und recht bedeutend sein kann.

Von den nun vorliegenden insgesamt acht Ozonbestimmungen bei Mondfinsternissen beziehen sich vier auf äquatoriale und vier auf höhere Breiten (Frühjahr).

Breite	Ozonwert in cm (Mondfinsternissen)	Ozonwert in cm (Erdmessung)
0^0	0,23	0,20
50^0–60^0 (Frühjahr) N. od. S.	0,33	0,30

Tab. 2. Mittelwert des totalen Ozonbetrages.

In Tab. 2 sind die daraus folgenden Mittelwerte des totalen Ozonbetrages (Ozonwert) und zum Vergleich die langjährigen Durchschnittswerte[5] desselben nach Messungen von der Erdoberfläche aus gegeben. Danach scheint der sich bei Mondfinsternissen ergebende Ozonwert vor allem nach den äquatorialen Werten etwas zu hoch liegen. Diese Diskrepanz ist vielleicht ein weiterer Hinweis auf die in etwa 100 km Höhe liegende schwachabsorbierende Schicht, die sich in Extinktionsmessungen hochgelegener Stationen und in dem Helligkeitsverlauf auf dem verfinsterten Mond im blauen Spektralgebiet andeutet[1,6]. Die obigen Unter-

[5] F. W. P. Goetz, Ergebnisse der kosmischen Physik Bd. 3, S. 317.

[6] Link schließt in seiner Zusammenstellung[3] ebenfalls auf diese Schicht, aber in nicht ganz stichhaltiger Weise, da er die maßgeblich eingehende jeweilige Form der Ozonverteilung nicht berücksichtigen kann. Ferner scheinen die manchmal zu beobachtenden abnormalen hohen Werte der Vergrößerung des Kernschattendurchmessers auf eine zusätzliche Absorption ähnlicher Größe hinzuweisen. In diesem Zusammenhang ist auch Goetz[7] zu erwähnen, der die langjährigen Messungen der Sonnenstrahlung auf dem Mt. Wilson und in Montezuma für eine wasserdampffreie Atmosphäre extrapoliert hat. Es folgt daraus eine dekadische Zenitextinktion, die um ca. 0,006 über der Rayleigh-Extinktion liegt und vielleicht auf eine Absorption durch trockene staubförmige Materie in größeren Höhen schließen läßt.

[7] F. W. P. Goetz, Meteorol. Z. **1940**, 416.

schiede des Ozonwertes würden durch eine zusätzliche dekadische Absorption von etwa 0,1 (dekadische Zenitextinktion etwa 0,01) zum Verschwinden gebracht werden. Dabei wird aber die Form der Ozonverteilungskurve nicht merklich beeinflußt, da die Absorption der zusätzlichen Schicht, wie die Messungen im Blauen bei Mondfinsternissen zeigen, in dem Schattenbereich $0 \leq \gamma' \leq 7'$ praktisch konstant ist.

Die Werte für die Höhe des Ozonmaximums sind für Mondfinsternisse und Ballonaufstiege in Tab. 3 zusammengestellt. Dabei ist zu bedenken, daß im Frühjahr bei den höheren Breiten das obere Maximum bei 23 km Höhe wegen dem zugeführten tieferen Ozon häufig nicht rein erfaßt werden kann,

	Mondfinsternisse		Ballonaufstiege	
	0—20° N. od. S.	50—60° N. od. S. Frühjahr	45° N Sommer (4 Aufstiege)	45° N Frühjahr (6 Aufstiege)
Höhe des Ozonmaximums	22,0	20,0	23,0	21,0

Tab. 3. Mittelwert der Höhe des Ozonmaximums.

(vgl. Kurve 1 in Abb. 1) so daß sich die Maximumshöhe auf die gesamte resultierende Verteilungskurve bezieht. Deshalb wurde auch bei einem ausgeprägten doppelten Maximum das Mittel aus beiden Höhen genommen.

Nach Tab. 3 ist die Höhe des Ozonmaximums am Äquator in guter Übereinstimmung mit dem bei Ballonaufstiegen im Sommer bei ca. 45°N erhaltenen Wert von 23 km. Diese Höhe entspricht der photochemischen Gleichgewichtskurve, die nach eigenen Rechnungen auch bei verschiedenen Annahmen der Sauerstoffabsorption, des Temperaturverlaufes usw. immer ein Maximum bei 22 bis 23 km Höhe aufweist. Im Frühjahr dagegen wird in höheren Breiten das Ozonmaximum durch das zusätzliche tiefere Ozon im Mittel um etwa 2 km, in Übereinstimmung mit den Ballonaufstiegen, nach unten verschoben. Vielleicht kommt aber nach Tab. 3 die Höhe des Ozonmaximums bei Mondfinsternissen absolut um etwa 1 bis 2 km zu niedrig heraus.

Diese Diskussion der vorliegenden Ozonbestimmungen bei Mondfinsternissen zeigt demnach, daß bei der Methode mit keinen wesentlichen systematischen Fehlern zu rechnen ist. Ihre Ergebnisse können daher als genügend gesichert gelten, um für das Ozonproblem herangezogen zu werden.

Die Durchtrittsüberspannung an Redoxelektroden bei mehreren aufeinanderfolgenden potentialbestimmenden Schritten

Von KLAUS J. VETTER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **7a**, 328–333 [1952]; eingegangen am 19. Januar 1952)

Es wird die Durchschnittsüberspannung für Redoxelektroden abgeleitet, die sich über mehrere aufeinanderfolgende verschiedene Elektronenübergänge einstellen. Als Ansatz wird hierfür der an einfachen Systemen verwendete Mechanismus nach Butler und Volmer verwendet. Hierbei treten mehrere Austauschstromdichten und „Durchtrittsfaktoren" auf, deren Größe aus größeren anodischen und kathodischen Überspannungen ermittelt werden kann. Es ergeben sich verschiedene Kriterien für Elektroden mit „mehrfachem" potentialbestimmendem Schritt.

Der Wert des Durchtrittswiderstands am Gleichgewichtspotential wird abgeleitet. In diesen geht die Summe aller reziproken Austauschstromdichten ein. Aus der Potential-Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichten können in gleicher Weise wie beim einfachen System die potentialbestimmenden Teilschritte bestimmt und damit der Einstellungsmechanismus ermittelt werden.

schiede des Ozonwertes würden durch eine zusätzliche dekadische Absorption von etwa 0,1 (dekadische Zenitextinktion etwa 0,01) zum Verschwinden gebracht werden. Dabei wird aber die Form der Ozonverteilungskurve nicht merklich beeinflußt, da die Absorption der zusätzlichen Schicht, wie die Messungen im Blauen bei Mondfinsternissen zeigen, in dem Schattenbereich $0 \leq \gamma' \leq 7'$ praktisch konstant ist.

Die Werte für die Höhe des Ozonmaximums sind für Mondfinsternisse und Ballonaufstiege in Tab. 3 zusammengestellt. Dabei ist zu bedenken, daß im Frühjahr bei den höheren Breiten das obere Maximum bei 23 km Höhe wegen dem zugeführten tieferen Ozon häufig nicht rein erfaßt werden kann,

	Mondfinsternisse		Ballonaufstiege	
	0—20° N. od. S.	50—60° N. od. S. Frühjahr	45° N Sommer (4 Aufstiege)	45° N Frühjahr (6 Aufstiege)
Höhe des Ozonmaximums	22,0	20,0	23,0	21,0

Tab. 3. Mittelwert der Höhe des Ozonmaximums.

(vgl. Kurve 1 in Abb. 1) so daß sich die Maximumshöhe auf die gesamte resultierende Verteilungskurve bezieht. Deshalb wurde auch bei einem ausgeprägten doppelten Maximum das Mittel aus beiden Höhen genommen.

Nach Tab. 3 ist die Höhe des Ozonmaximums am Äquator in guter Übereinstimmung mit dem bei Ballonaufstiegen im Sommer bei ca. 45°N erhaltenen Wert von 23 km. Diese Höhe entspricht der photochemischen Gleichgewichtskurve, die nach eigenen Rechnungen auch bei verschiedenen Annahmen der Sauerstoffabsorption, des Temperaturverlaufes usw. immer ein Maximum bei 22 bis 23 km Höhe aufweist. Im Frühjahr dagegen wird in höheren Breiten das Ozonmaximum durch das zusätzliche tiefere Ozon im Mittel um etwa 2 km, in Übereinstimmung mit den Ballonaufstiegen, nach unten verschoben. Vielleicht kommt aber nach Tab. 3 die Höhe des Ozonmaximums bei Mondfinsternissen absolut um etwa 1 bis 2 km zu niedrig heraus.

Diese Diskussion der vorliegenden Ozonbestimmungen bei Mondfinsternissen zeigt demnach, daß bei der Methode mit keinen wesentlichen systematischen Fehlern zu rechnen ist. Ihre Ergebnisse können daher als genügend gesichert gelten, um für das Ozonproblem herangezogen zu werden.

Die Durchtrittsüberspannung an Redoxelektroden bei mehreren aufeinanderfolgenden potentialbestimmenden Schritten

Von KLAUS J. VETTER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **7a**, 328–333 [1952]; eingegangen am 19. Januar 1952)

Es wird die Durchschnittsüberspannung für Redoxelektroden abgeleitet, die sich über mehrere aufeinanderfolgende verschiedene Elektronenübergänge einstellen. Als Ansatz wird hierfür der an einfachen Systemen verwendete Mechanismus nach Butler und Volmer verwendet. Hierbei treten mehrere Austauschstromdichten und „Durchtrittsfaktoren" auf, deren Größe aus größeren anodischen und kathodischen Überspannungen ermittelt werden kann. Es ergeben sich verschiedene Kriterien für Elektroden mit „mehrfachem" potentialbestimmendem Schritt.

Der Wert des Durchtrittswiderstands am Gleichgewichtspotential wird abgeleitet. In diesen geht die Summe aller reziproken Austauschstromdichten ein. Aus der Potential-Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichten können in gleicher Weise wie beim einfachen System die potentialbestimmenden Teilschritte bestimmt und damit der Einstellungsmechanismus ermittelt werden.

In einer Reihe vorangehender Arbeiten[1–8] über die Durchtrittsüberspannung von Redoxelektroden ist als potentialbestimmender Schritt nur *eine* Reaktion $S_o + e^- \rightleftharpoons S_r$ angenommen worden, die in den einzelnen behandelten Redoxsystemen ermittelt werden konnte und die zur Deutung der Überspannung ausreichte. Auch Gerischer[9] hat bei seinen Bestimmungen der Austauschstromdichte nur eine einzige derartige Größe vorausgesetzt. Ebenso ist in fast allen Arbeiten über die Wasserstoffüberspannung sehr zahlreicher Autoren nur der eine potentialbestimmende Schritt $H^+ + e^- \rightleftharpoons H$ diskutiert worden. Bei elektrochemischen Bruttoreaktionen mit einem Übergang von nur *einem* Elektron ist bei der bisherigen Betrachtungsweise auch kaum eine Komplikation zu erwarten.

Anders liegen die Dinge, wenn man Bruttoreaktionen mit einem Übergang von mehreren Elektronen, wie z. B. $Mn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ oder $HNO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$ oder $MnO_4' + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ oder auch $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ betrachtet. Hier müssen beide (oder alle) Elektronen nicht durch den gleichen Stoff S_o aufgenommen oder vom gleichen Stoff S_r an das Elektrodenmetall abgegeben werden. Es kann prinzipiell auch so sein, daß die verschiedenen Elektronen der Bruttoreaktion über verschiedene aufeinander folgende potentialbestimmende Schritte vom Metall aufgenommen bzw. abgegeben werden. Es ist dann in diesem Fall keine Dissoziations- oder Disproportionierungsfolgereaktion nötig wie bisher. Das Mn^{4+}-Ion könnte also z. B. prinzipiell auch unter Aufnahme eines Metallelektrons in ein Mn^{3+}-Ion und dieses unter erneuter Aufnahme eines Elektrons aus dem Metall in ein Mn^{2+}-Ion übergehen. In diesem Fall hätte man *zwei* potentialbestimmende Schritte $Mn^{4+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{3+}$ und $Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$, oder einen „zweifachen potentialbestimmenden Schritt". Tatsächlich hat jedoch dieses spezielle System nur den „einfachen" Schritt $Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ mit einer Disproportionierungsfolgereaktion, wie sich aus eigenen Polarisationsmessungen[10,11] ergab. Einen solchen zweifachen potentialbestimmenden Schritt hat bereits im speziellen Bockris[11] an der Wasserstoffelektrode angegeben.

Im folgenden soll nun die Durchtrittsüberspannung, der Durchtrittswiderstand und die Ermittlung der Austauschstromdichten und deren Konzentrationsabhängigkeit bei einer Redoxelektrode mit einem mehrfachen potentialbestimmenden Schritt theoretisch behandelt werden.

I. Durchtrittsüberspannung bei einem zweifachen potentialbestimmenden Schritt

a) Allgemein

Zur Vereinfachung sehr zahlreicher Bedingungen sei wieder ein großer Fremdelektrolytüberschuß vorausgesetzt. Hierdurch bleibt bei Variation der Konzentration der Stoffe aus der Bruttoreaktion der Aktivitätskoeffizient praktisch konstant, so daß die Aktivität proportional der Konzentration wird. Aus diesem Grunde soll im folgenden der Aktivitätskoeffizient mit in die Konstanten genommen werden, so daß mit Konzentrationen c gerechnet werden kann. Das Potential ζ der diffusen Doppelschicht wird durch den Fremdelektrolytüberschuß stark herabgedrückt und praktisch von den Konzentrationen c und weitgehend vom Potential ε unabhängig. Der Fremdelektrolytüberschuß drückt die Überführungszahl der Ionen aus der Bruttoreaktion sehr weit herab, so daß die Ab- und Heranführung der Stoffe zur Elektrode praktisch allein durch eine voneinander unabhängige Diffusion geschieht. Ein Flüssigkeitspotential als Folge des Konzentrationsgradienten wird praktisch unterdrückt.

Als elektrochemische Bruttoreaktion für den Umsatz von 1 Faraday (1 F) soll wiederum die Gleichung

$$m_1 S_1 + m_2 S_2 + \ldots + m_p S_p + e^- \rightleftharpoons (-m_{p+1})\, S_{p+1} + \ldots (-m_q)\, S_q \quad (1)$$

[1] K. J. Vetter, Z. physik. Chem. **194**, 199 [1950], (HNO_3/HNO_2).
[2] K. J. Vetter, Z. physik. Chem. **194**, 284 [1950] (i_0, allgemein).
[3] K. J. Vetter u. G. Manecke, Z. physik. Chem. **195**, 270 [1950] (Mn^{3+}/Mn^{2+}).
[4] K. J. Vetter u. G. Manecke, **195**, 337 [1950] (Mn^{4+}/Mn^{3+}).
[5] K. J. Vetter, Z. physik. Chem. **196**, 360 [1950] (Ce^{4+}/Ce^{3+}).
[6] K. J. Vetter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 121 [1951] (allgemein).
[7] H. Gerischer u. K. J. Vetter, Z. physik. Chem. **197**, 92 [1951].
[8] K. J. Vetter, Z. physik. Chem. **199**, 22, 285 [1952] (J_2/J').
[9] H. Gerischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. a) **54**, 362 [1950]; b) **54**, 366 [1950]; c) **55**, 98 [1951].
[10] J. O'M. Bockris, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 105 [1951], Gl. (1).
[11] Es sei definitionsgemäß: m_1 bis $m_p > 0$ und m_{p+1} bis $m_q < 0$ (also $-m_{p+1}$ bis $-m_q$ positiv).

mit dem Gleichgewichtspotential nach der Nernstschen Gleichung von

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{F} \sum m_i \cdot \ln c_i \qquad (2)$$

verwendet werden[11]. Die potentialbestimmenden Schritte (zweifach) seien mit

$$S_o + e^- \rightleftharpoons S_m, \qquad (3a)$$

$$S_m + e^- \rightleftharpoons S_r \qquad (3b)$$

definiert[12]. Hierbei können die Stoffe S_o und S_r mit einem der Stoffe S_i [Gl. (1)] identisch sein.

Für die Überspannung soll für jeden der beiden potentialbestimmenden Schritte Gl. (3a) und (3b) der bekannte Ansatz für die Durchtrittsüberspannung[2] gemacht werden, der auf Butler[13], Erdey-Gruz und Volmer[14] und Frumkin[15] zurückgeht. Es ist also im stationären Fall

$$i = k_{r,m}\, c_m \cdot \exp\left(\frac{\alpha_o F}{RT}\varepsilon\right) - k_o\, c_o \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_o)F}{RT}\varepsilon\right) \qquad (4a)$$

$$i = k_r\, c_r \cdot \exp\left(\frac{\alpha_r F}{RT}\varepsilon\right) - k_{o,m}\, c_m \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_r)F}{RT}\varepsilon\right) \qquad (4b)$$

(c_o, c_m, c_r = Konz. von S_o, S_m, S_r; ε = Potential; i = Polarisationsstromdichte, anod. $i > 0$, kath. $i < 0$;
k_o, k_m, k_r = Geschwindigkeitskonstanten [Amp · cm/Mol][16].

α_o und α_r sind hierin die „Durchtrittsfaktoren" der Reaktionen (3a) bzw. (3b). Sie können trotz des gleichen Elektrolyten und Elektrodenmetalls verschieden sein. Am Gleichgewichtspotential ε_0 ist $i = 0$ und somit die Austauschstromdichten $i_{0,o}$ und $i_{0,r}$ der beiden potentialbestimmenden Schritte Gl. (3a, b)

$$i_{0,o} = k_{r,m}\, c_m \cdot \exp\left(\frac{\alpha_o F}{RT}\varepsilon_0\right) = k_o\, c_o \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_o)F}{RT}\varepsilon_0\right), \qquad (5a)$$

$$i_{0,r} = k_r\, c_r \cdot \exp\left(\frac{\alpha_r F}{RT}\varepsilon_0\right) = k_{o,m}\, c_m \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_r)F}{RT}\varepsilon_0\right). \qquad (5b)$$

Nach Elimination von c_m aus Gl. (4a, b) und Einsetzen der Ausdrücke für $i_{0,o}$ und $i_{0,r}$ Gl. (5a, b) ergibt sich unter Berücksichtigung der Definition der Überspannung $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ für die Stromdichte als Funktion von η

$$i = \frac{\exp\left(\frac{\alpha_o + \alpha_r}{RT}F\eta\right) - \exp\left(-\frac{2-(\alpha_o+\alpha_r)}{RT}F\eta\right)}{\frac{1}{i_{0,r}}\cdot\exp\left(\frac{\alpha_o F}{RT}\eta\right) + \frac{1}{i_{0,o}}\cdot\exp\left(-\frac{(1-\alpha_r)F}{RT}\eta\right)}. \qquad (6)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gl. (6) ist, daß die Konzentration c_m so klein bleibt, daß eine Abdiffusion von S_m zu vernachlässigen ist.

b) Stromdichte-Potentialkurve bei großen Überspannungen

Für große positive wie negative Überspannungen vereinfacht sich Gl. (6), wie es auch beim einfachen potentialbestimmenden Schritt beobachtet wird, sehr wesentlich. Bei genügend großer anodischer Überspannung $\eta > 0$ (also auch $i > 0$) geht Gl. (6) in Gl. (7a)

$$i = i_{0,r} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_r F}{RT}\eta\right) = k_r\, c_r \cdot \exp\left(\frac{\alpha_r F}{RT}\varepsilon\right) \qquad (7a)$$

über. Für genügend große kathodische Überspannungen ($\eta < 0$; $i < 0$) wird

$$i = -\, i_{0,o} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_o)F}{RT}\eta\right) = -\, k_o\, c_o \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_o)F}{RT}\varepsilon\right). \qquad (7b)$$

In beiden Fällen ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Potentials ε (Überspannung η) vom log i, so wie es bei Polarisationsmessungen vielfach beobachtet wird. Hierbei hängt die anodische Überspannung nur vom potentialbestimmenden Teilschritt auf der reduzierten Seite (Index r) und die kathodische von dem auf der oxydierten Seite (Index o) ab.

[12] Der Index o soll sich auf den „oxydierten" und Index r auf den „reduzierten" Stoff beziehen. m bezieht sich auf den dazwischen liegenden Stoff im „mittleren" Oxydations- bzw. Reduktionszustand.

[13] J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc. **19**, 734 [1924]; **28**, 379 [1932].

[14] T. Erdey-Gruz, u. M. Volmer, Z. physik. Chem. Abt. A **150**, 203 [1930].

[15] A. Frumkin, Z. physik. Chem. Abt. A **164**, 121 [1933].

[16] In k_o, k_m und k_r soll schon der Einfluß der Konzentrationsverschiebung in der diffusen Doppelschicht $c' = c \cdot \exp(zF\zeta/RT)$ mit z = Ionenladung unter der Voraussetzung enthalten sein, daß sich ζ im betrachteten Potentialbereich wegen seiner Kleinheit infolge des Fremdelektrolytüberschusses nur wenig ändert.

Aus der Neigung von $\eta = f(\log i)$ ergibt sich in bekannter Weise der „Durchtrittsfaktor" α. Aus der anodischen Überspannung folgt hierbei α_r und aus der kathodischen α_o. Da im allgemeinen $\alpha_o \neq \alpha_r$ sein wird, so hat man bei einer Abweichung der anodisch und kathodisch erhaltenen α-Werte ein *Kriterium* für das Auftreten eines *mehrfachen (zweifach) potentialbestimmenden Schrittes.*

Aber dies ist nicht das einzige Kriterium. Die Verlängerung des linearen Verlaufs der logarithmischen Stromspannungskurve bis auf das Gleichgewichtspotential ε_0 ($\eta = 0$) ergibt die Austauschstromdichte $i_{0,r}$ bzw. $i_{0,o}$, je nachdem ob es sich um die anodische bzw. kathodische Polarisation handelt. Eine Abweichung der anodisch und kathodisch ermittelten Austauschstromdichten ist somit ebenfalls ein weiteres *Kriterium* für einen *mehrfachen (zweifachen) potentialbestimmenden Schritt.*

Es besteht somit die Möglichkeit, aus den großen Überspannungen [nach Gl. (7a, b)] die für die gesamte Polarisation nach Gl. (6) maßgebenden vier Größen α_o, α_r, $i_{0,o}$ und $i_{0,r}$ zu bestimmen, womit nach Gl. (6) auch eine Berechnung für kleine Überspannungen möglich sein muß.

c) Ein potentialbestimmender Schritt ist praktisch ungehemmt

Für den Fall, daß die eine Austauschstromdichte um mehrere Größenordnungen größer als die andere ist, wird experimentell ein Erreichen eines durch Gl. (7a) oder (7b) darzustellenden Stromspannungsverlaufs nicht mehr möglich sein. Es soll hier der Grenzfall behandelt werden, der eintritt, wenn eine der beiden Austauschstromdichten unendlich groß wird, d. h. also, daß ein potentialbestimmender Schritt ungehemmt ist. Für diesen Fall muß sich also bei allen Polarisationspotentialen ε das Konzentrationsverhältnis c_o/c_m bzw. c_m/c_r einstellen, bei dem ε gleich dem Gleichgewichtspotential ε_0' für diesen Einzelvorgang ist.

Im Falle, daß der Vorgang o, Gl. (3a) ungehemmt ist, also $i_{0,o} = \infty$ ist, ergibt sich aus Gl. (6) für die gesamte Stromdichte-Potentialkurve

$$i = i_{0,r} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_r F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{(2-\alpha_r)F}{RT}\eta\right)\right] \quad \text{bei } i_{0,o} = \infty. \quad (8a)$$

Ist dagegen der Vorgang r, Gl. (3b), vollständig ungehemmt, also $i_{0,r} = \infty$, so ist entsprechend

$$i = i_{0,o} \cdot \left[\exp\left(\frac{(1+\alpha_o)F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_o)F}{RT}\eta\right)\right] \quad \text{bei } i_{0,r} = \infty. \quad (8b)$$

Die lineare Abhängigkeit des Potentials ε oder der Überspannung η vom log i ist sowohl für große anodische wie auch für große kathodische η-Werte erfüllt. Die lineare Verlängerung dieser Geraden bis auf das Gleichgewichtspotential ε_0 ($\eta = 0$) führt hier jedoch auf den gleichen Stromdichtewert, der Austauschstromdichte des gehemmten Vorganges. Hierin unterscheidet sich das Verhalten der Überspannung also nicht von dem bei einem einfachen potentialbestimmenden Schnitt. Jedoch besteht ein Unterschied in der Größe der „effektiven" Durchtrittsfaktoren. Die aus den Neigungen der Geraden zu berechnenden Faktoren addieren sich im vorliegenden zweifachen Schritt zu 2, während ihre Summe beim einfachen Schritt nur 1 ist. Also auch bei völliger Enthemmung der Schritte bis auf einen erhält man aus der Summe der Neigungen bei großen Überspannungen die Vielfachheit des Schrittes. Auffallend ist hierbei, daß Neigungen mit einem effektiven Faktor größer als eins im vorliegenden Fall herauskommen.

2. Stationärer Durchtrittswiderstand R_D

Der stationäre Durchtrittswiderstand R_D oder auch der Widerstand der Durchtrittsüberspannung am Gleichgewichtspotential ε_0 ist[6]

$$R_D = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial i}\right)_{i=0} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i=0} \quad (9)$$

bei Konstanz aller Konzentrationen bis auf c_m. Für einen einfachen Schritt ist $R_D = RT/F \cdot i_0$ (i_0 = Austauschstromdichte[2, 9a]). Für den zweifachen Schritt ergibt sich ein entsprechender Ausdruck durch Differentiation von Gl. (6) nach η (bzw. ε). Bei nachträglichem Einsetzen von $\eta = 0$, also $\varepsilon = \varepsilon_0$ und $i = 0$, wird zunächst

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} = \frac{\left(\frac{1}{i_{0,r}} + \frac{1}{i_{0,o}}\right) \cdot \frac{2F}{RT} - 0}{\left(\frac{1}{i_{0,r}} + \frac{1}{i_{0,o}}\right)^2}$$

und schließlich

$$R_D = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i=0} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial i}\right)_{i=0} = \frac{RT}{2F} \cdot \left(\frac{1}{i_{0,o}} + \frac{1}{i_{0,r}}\right). \quad (10)$$

Ist hier wieder ein Schritt völlig ungehemmt, so folgt ein Ausdruck, der sich von dem mit einfachem Schritt um den Faktor 2 unterscheidet. Dieser Faktor hängt mit dem von Bockris[10] im Zusammenhang mit der Wasserstoffüberspannung definierten stöchiometrischen Faktor $\mu = 2F\, i_0\, R_D/RT$ zusammen, der somit für einen einfachen Schritt $\mu = 2$ und für einen zweifachen Schritt $\mu = 1$ ist, wenn der eine Teilschritt ungehemmt ist.

3. Durchtrittswiderstand bei mehrfach potentialbestimmenden Schritten

Es sei jetzt noch kurz eine Erweiterung der Gl. (10) auf Elektroden mit mehr als zweifachem Schritte durchgeführt. Liegt der folgende n-fache potentialbestimmende Schritt

$$\begin{array}{lll} S_0 + e^- \rightleftharpoons S_1 & & i_{0,1} \\ S_1 + e^- \rightleftharpoons S_2 & & i_{0,2} \\ \cdots\cdots\cdots & & \cdots \\ S_{n-1} + e^- \rightleftharpoons S_n & & i_{0,n} \end{array} \qquad (11)$$

vor, so ist der Durchtrittswiderstand R_D, wie der noch folgende Induktionsbeweis zeigen wird

$$R_D = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i=0} = \frac{RT}{nF} \sum_1^n \nu \frac{1}{i_{0,\nu}}. \qquad (12)$$

Zum Beweis soll Gl. (12) als richtig vorausgesetzt und der Ausdruck für R_D hergeleitet werden, wenn an die Reaktion Gl. (11) noch der (n + 1)-te Schritt

$$S_n + e^- \rightleftharpoons S_r\ (= S_{n+1}) \qquad (13)$$

angehängt wird. Da die Diffusionsüberspannung voraussetzungsgemäß null sein soll, müssen die Konzentrationen c_o und c_r unabhängig von i sein. Die Zwischenkonzentrationen c_1 bis c_{n-1} bzw. c_n müssen dagegen von i abhängen, wenn die Austauschstromdichten $i_{0,r}$ nicht alle untereinander gleich sind. Wird somit Reaktion Gl. (13) an Reaktion Gl. (11) angehängt, so wird jetzt c_n mit i variabel, dagegen $c_{n+1} = c_r$ bleibt konstant. Für die Größe von $R_{D,n+1} = (\partial\eta/\partial i)_{n+1}$ kann unter Berücksichtigung der Stromabhängigkeit von c_n entweder aus Reaktion Gl. (11) oder aus Reaktion Gl. (13) eine Beziehung abgeleitet werden. Aus beiden Gleichungen ist dann c_n zu eliminieren.

Der gesamte Polarisationswiderstand R_p am Gleichgewichtspotential setzt sich additiv aus den Anteilen R_D des Durchtritts- und R_k der Konzentrationsüberspannung zusammen, also $R_p = R_D + R_k$. R_D wird durch den vorausgesetzten Ausdruck Gl. (12) gegeben. R_k ist auf Grund der Nernstschen-Gleichung (S_o und S_r Anfangs- und Endstoff des gesamten mehrfachen Schrittes in allgemeiner Betrachtung)

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_o}{c_r} \qquad (14)$$

$$R_k = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial i}\right)_{i=0} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i=0} = \frac{RT}{nF}\left(\frac{1}{c_o}\frac{\partial c_o}{\partial i} - \frac{1}{c_r}\frac{\partial c_r}{\partial i}\right). \qquad (15)$$

Auf die Reaktion Gl. (11) angewandt, ergibt sich für

$$R_p = R_D + R_k = \frac{RT}{nF}\sum_1^n \frac{1}{i_{0,\nu}} - \frac{RT}{nF}\frac{1}{c_n}\frac{\partial c_n}{\partial i} = R_{D,n+1}, \qquad (16a)$$

und unter Anwendung auf die Reaktion Gl. (13)

$$R_D + R_k = \frac{RT}{F}\frac{1}{i_{0,n+1}} + \frac{RT}{F}\frac{1}{c_n}\frac{\partial c_n}{\partial i} = R_{D,n+1}. \qquad (16b)$$

Aus Gl. (16a, b) folgt für $R_{D,n+1}$ nach Elimination von $\partial c_n/\partial i$

$$R_{D,n+1} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i=1} = \frac{RT}{(n+1)F}\sum_1^{n+1}\frac{1}{i_{0,\nu}} \qquad (17)$$

die Gl. (12) für $n + 1$. Da Gl. (12) auch für $n = 1$ (und sogar auch für $n = 2$) anderweitig hergeleitet wurde, ist somit vom theoretisch-mathematischen Standpunkt aus ihre Richtigkeit bewiesen.

4. Potentialabhängigkeit der Austauschstromdichten bei Variation einer Konzentration

a) Einzelaustauschstromdichten $i_{0,o}$ und $i_{0,r}$

Wenn in einem Redoxsystem die Konzentration c_i eines Stoffes S_i geändert wird, so ändert sich hierbei das Gleichgewichtspotential ε_0 und die Austauschstromdichte i_0. Es kann daher i_0 in Beziehung zu ε_0 bei Variation dieser Konzentration c_i und Konstanthalten aller anderen $c_{\nu \neq i}$ gesetzt werden. Hierbei hat sich bei Elektroden mit einfachem potentialbestimmenden Schritt eine einfache lineare Beziehung zwischen $\ln i_0$ und ε_0 ergeben[3, 6]. Es war dort also $\partial \ln i_0/\partial \varepsilon_0$ konstant.

Eine sehr ähnliche einfache Beziehung folgt auch hier. Nach Logarithmieren von Gl. (5) und Differentiation nach dem Gleichgewichtspotential ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \ln i_{0,o}}{\partial \varepsilon_0}\right)_{c_\nu \pm i} = \left(\frac{\partial \ln c_o}{\partial \varepsilon_0}\right)_{c_\nu \pm i} - \frac{(1-\alpha_o)F}{RT}, \quad (18b)$$

$$\left(\frac{\partial \ln i_{0,r}}{\partial \varepsilon_0}\right)_{c_\nu \pm i} = \left(\frac{\partial \ln c_r}{\partial \varepsilon_0}\right)_{c_\nu \pm i} + \frac{\alpha_r F}{RT}. \quad (18b)$$

Der Stoff S_o bzw. S_r steht nun nach dem Massenwirkungsgesetz entsprechend den stöchiometrischen Faktoren $z_{\nu,o}$ bzw. $z_{\nu,r}$ mit den Stoffen S_ν der elektrochemischen Bruttoreaktion im Gleichgewicht[17], so daß gilt

$$c_o = K_o \cdot \Pi\, c_\nu^{z_{\nu,o}} \quad \text{bzw.} \quad c_r = K_r \cdot \Pi\, c_\nu^{z_{\nu,r}}. \quad (19a, b)$$

Es ist somit nach Gl. (19) und der Nernstschen Gleichung (2)

$$\left(\frac{\partial \ln c_o}{\partial \varepsilon_0}\right)_{c_\nu \pm i} = \frac{\partial \ln c_o}{\partial \ln c_i}\frac{\partial \ln c_i}{\partial \varepsilon_0} = \frac{z_{i,o}}{m_i}\frac{F}{RT} \quad (20a)$$

und entsprechend

$$\left(\frac{\partial \ln c_r}{\partial \varepsilon_0}\right)_{c_\nu \pm i} = \frac{\partial \ln c_r}{\partial \ln c_i}\frac{\partial \ln c_i}{\partial \varepsilon_0} = \frac{z_{i,r}}{m_i}\frac{F}{RT}. \quad (20b)$$

Außerdem besteht zwischen den beiden Differentialquotienten der Gl. (20a, b) bei einem zweifachen Schritt die Beziehung

$$\frac{\partial \ln c_o}{\partial \varepsilon_0} - \frac{\partial \ln c_r}{\partial \varepsilon_0} = 2\frac{F}{RT}, \quad (21)$$

da $\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c_o}{c_r}$ ist. Es ergibt sich somit für die Potential-Konzentrationsabhängigkeit der beiden Austauschstromdichten $i_{0,o}$ und $i_{0,r}$ aus Gl. (18a, b), (20a, b) und (21)

$$\left(\frac{\partial \ln i_{0,o}}{\partial \varepsilon_0}\right)_{c_\nu \pm i} = \frac{F}{RT}\left(\alpha_o + \frac{z_{i,o}}{m_i} - 1\right) = \frac{F}{RT}\left(\alpha_o + \frac{z_{i,r}}{m_i} + 1\right), \quad (22a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln i_{0,r}}{\partial \varepsilon_0}\right)_{c_\nu \pm i} = \frac{F}{RT}\left(\alpha_r + \frac{z_{i,r}}{m_i}\right) = \frac{F}{RT}\left(\alpha_r + \frac{z_{i,o}}{m_i} - 2\right). \quad (22b)$$

Da die Differentialquotienten unabhängig vom Gleichgewichtspotential ε_0 sind, so muß auch hier eine lineare Abhängigkeit zwischen $\ln i_0$ und ε_0 bestehen, aus deren Neigungswert Gl. (22) auf die Größe von $z_{i,o}$ bzw. $z_{i,r}$ geschlossen werden kann, da m_i aus der Bruttoreaktionsgleichung und α_o bzw. α_r aus der Stromdichte-Potentialkurve bekannt sind. Bei Kenntnis von $z_{i,o}$ bzw. $z_{i,r}$, d. h. bei Kenntnis der Stöchiometrie zwischen den Stoffen S_i und S_o bzw. S_r werden mit der gleichen Sicherheit, wie in der chemischen Reaktionskinetik, die Stoffe S_o und S_r und damit die potentialbestimmenden Schritte zu ermitteln sein.

b) „Scheinbare" Austauschstromdichte i_0^*

Aus dem Durchtrittswiderstand R_D am Gleichgewichtspotential ist zunächst nach $i_0^* = RT/2FR_D$ [vgl. Gl. (10)] nur eine „scheinbare" Austauschstromdichte i_0^* zu ermitteln, die nach

$$\frac{1}{i_0^*} = \frac{1}{i_{0,o}} + \frac{1}{i_{0,r}} \quad (23)$$

mit $i_{0,o}$ und $i_{0,r}$ in Beziehung steht. Es interessiert daher auch noch die Potential-Konzentrationsabhängigkeit dieser Größe i_0^*, da diese direkt der Messung zugänglich ist. Sie ergibt sich aus Gl.(22) und (23) unter Anwendung der Regeln der Differentation zu

$$\left(\frac{\partial \ln i_0^*}{\partial \varepsilon_0}\right)_{c_\nu \pm i} = \frac{F}{RT}\left[\frac{z_{i,o}}{m_i} - \frac{2-\alpha_r+(1-\alpha_o)\cdot \exp\left(\frac{\alpha_r-\alpha_o-1}{RT}F(\varepsilon_0-\varepsilon_0')\right)}{1+\exp\left(\frac{\alpha_r-\alpha_o-1}{RT}F(\varepsilon_0-\varepsilon_0')\right)}\right]. \quad (24)$$

Hierin ist ε_0' das Gleichgewichtspotential, bei dem $i_{0,o} = i_{0,r}$ ist. Für größere positive bzw. negative $(\varepsilon_0 - \varepsilon_0')$-Werte geht Gl. (24) wie zu fordern, in die Gl. (22a) bzw. (22b) über.

Aus den angegebenen Kriterien ist es also nicht nur möglich, die Existenz eines zwei- oder mehrfachen potentialbestimmenden Schrittes an einer Elektrode zu erkennen, sondern es lassen sich auch in der gleichen Einfachheit wie beim einfachen Schritt die potentialbestimmenden Mechanismen ermitteln und damit der Einstellungsmechanismus bestimmen.

[17] Hierbei können auch einige $z_{\nu,o}$ bzw. $z_{\nu,r} = 0$ sein.

Für wertvolle Diskussionen möchte ich Herrn Professor K. F. Bonhoeffer vielmals danken.

Magnetische Messungen an Eisenamalgam zur Frage: Ferromagnetismus und Korngröße

Von ARMIN MAYER und ECKHART VOGT

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **7 a**, 334–340 [1952]; eingegangen am 9. Februar 1952)

Die schon früher an Eisenamalgamen beobachtete hohe Koerzitivkraft entsteht im Verlaufe eines durch Temperaturerhöhung zu beschleunigenden Alterungsvorganges, bei dem ein Maximum von 950 Oe erreicht wird; längeres Altern setzt die Koerzitivkraft wieder herab. Frisch hergestelltes Amalgam zeigt niedrige Koerzitivkraft (nur etwa 20 Oe); es besitzt ferner bei Raumtemperatur anomal niedrige Sättigungsmagnetisierung, die beim Abkühlen auf die Temperatur flüssiger Luft annähernd zum normalen Wert kompakten Eisens ansteigt; die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsmoments ist reversibel. Diese auffälligen Befunde deuten auf einen so hohen Dispersionsgrad des im Hg frisch suspendierten Fe hin, daß die Korngröße (vermutlich ~ 30 Å) noch nicht zur Ausbildung einer so stabilen spontanen Magnetisierung ausreicht, wie sie im kompakten Eisen vorliegt. Der Übergang von Ferromagnetismus zu Paramagnetismus, kennzeichnend für das Gebiet der Curie-Temperatur, ist bei so kleinen Teilchen zu niedrigen Temperaturen verschoben.

Quecksilber und Eisen haben eine verschwindende gegenseitige Löslichkeit. Durch elektrolytische Abscheidung an einer Hg-Kathode oder durch Umsetzung von Na-Amalgam mit wäßriger Ferrosulfat-Lösung läßt sich jedoch leicht Eisen in feinster Verteilung in flüssiges Quecksilber einführen. Das entstehende Amalgam ist eine kolloidale Lösung, die mehr oder weniger sol- oder gelartige Eigenschaften besitzt.

Schon 1896 fand Nagaoka[1], daß die Eisenamalgame höchst eigenartiges ferromagnetisches Verhalten aufweisen; insbesondere zeigten sie sehr hohe Koerzitivkräfte (H_c) bis zu 350 Oe. Auch reines Eisen besitzt, wie wohl zuerst Honda 1937[2] entdeckte, eine Koerzitivkraft von so hohem Betrag, wenn es als sehr feinkörniges Pulver vorliegt. Etwa zur gleichen Zeit ließen sich die Amerikaner Dean und Davis[3] mehrere Verfahren zur Herstellung solcher Dauermagnetpulver schützen, darunter auch die Gewinnung aus dem Eisenamalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers. Pawlek[4] hat diese Ergebnisse nachgeprüft und auf die Amalgame von Nickel, Kobalt und Mangan ausgedehnt; auch er erreichte maximal ein H_c von etwa 350 Oe am Fe-Pulver.

Die theoretische Deutung der hohen Koerzitivkraft ferromagnetischer Pulver ist vor allem Néel[5] zu verdanken; er hat auch zusammen mit Weil[6] die industrielle Erzeugung von Pulvermagneten aus reinem Eisen in die Wege geleitet. Néels Theorie liegt etwa folgender Gedankengang zugrunde. Die Ummagnetisierung der Weißschen Bezirke erfolgt in der Regel am leichtesten durch Verschiebung von Wänden zwischen Bezirken verschiedener Richtung der spontanen Magnetisierung innerhalb eines zusammenhängenden Kristallgitters. Innere Spannungen und Fremdkörpereinschlüsse setzen den Wandverschiebungen Widerstände entgegen, die bestimmend sind für die Größe der Koerzitivkraft. Die Wanddicke ergibt sich aus theoretischen Überlegungen für spannungsfreies Eisen ungefähr zu 300 Å. In Körnern, die einen kleineren Durchmesser haben als 300 Å, kann sich also gar keine Wand ausbilden. Bei der Ummagnetisierung eines so kleinen

[1] H. Nagaoka, Wiedemanns Ann. Physik **59**, 66 [1896].
[2] K. Honda, Japan Nickel Rev. **5**, 517 [1937].
[3] R. S. Dean u. C. W. Davis, U.S. Patent 2 239 144.
[4] F. Pawlek, Metall **1950**, 58.
[5] L. Néel, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**, 1488, 1550 [1947].
[6] L. Néel u. L. Weil, Ann. de l'Univers. Grenoble **22**, 71 [1946].

Korns müssen alle Spins gemeinsam gedreht werden unter Überwindung der Kristallenergie. Unter Annahme kugelförmiger Körner und ungeordneter Kristallorientierung errechnet Néel für Eisenpulver mit einem Durchmesser unter 320 Å ein H_c von 160 Oe, ein Wert, der offenbar noch nicht ausreicht, die von Honda und von Weil erzielten Koerzitivkräfte zu deuten. Das gelingt jedoch Néel, indem er die willkürliche Annahme der Kugelgestalt verläßt und eine statistische Berechnung für Rotationsellipsoide von verschiedenem Achsenverhältnis durchführt. Bei länglichen Kristallkörnern ist nämlich nicht die kristallographische Anisotropie der Magnetisierbarkeit, sondern der Entmagnetisierungsfaktor bestimmend für die Koerzitivkraft. Die Theorie führt für Fe auf einen Wert von 1400 Oe im Einklang mit der Erfahrung.

Die magnetischen Messungen über die hier berichtet werden soll[7], hatten zum Ziel, am Eisenamalgam und an dem aus ihm gewonnenen feinkörnigen Eisen den geschilderten Besonderheiten und ihren Ursachen nachzugehen. Wir haben dabei folgendes festgestellt:

1. Bei der Ummagnetisierung des flüssigen oder breiigen Amalgams spielt eine wesentliche Rolle die Drehung der spontan magnetisierten Kolloidteilchen im flüssigen Hg. Um diesen „*Dreheffekt*", der viel zu kleine Koerzitivkräfte vortäuscht, auszuschalten, wurden die Messungen der Koerzitivkraft an eingefrorenen Amalgamproben, und zwar in flüssiger Luft vorgenommen.

[7] Die Anregung zu magnetischen Messungen an dem aus dem Amalgam hergestellten Eisenpulver verdanken wir Herrn Geheimrat Schenck, der uns auch freundlicherweise die Einrichtungen des staatl. Forschungsinstituts für Metallchemie für die präparativen und analytischen Arbeiten zur Verfügung stellte.

2. Die *Koerzitivkraft* des frisch hergestellten Eisenamalgams ist gering (ca. 20 Oe); hohe Werte (maximal 950 Oe) entstehen erst durch einen *Alterungsvorgang*, dessen Geschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt.

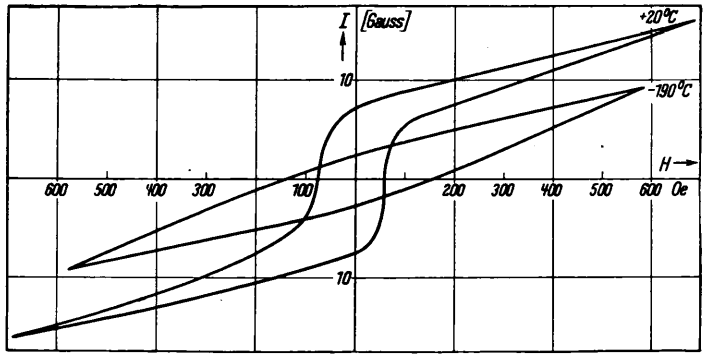
3. Mit den niedrigen Anfangswerten der Koerzitivkraft sind *anomal niedrige Werte der Sättigungsmagnetisierung* verbunden. Sie weisen darauf hin, daß in dem frisch hergestellten Amalgam sich das Eisen bei Raumtemperatur nur zum Teil im ferromagnetischen Zustand befindet, und daß die Curie-Temperatur des hoch dispersen Eisens bedeutend erniedrigt ist.

4. Eine röntgenographische *Korngrößen*bestimmung an einem aus dem Amalgam gewonnenen Eisenpulver der Koerzitivkraft 650 Oe ergab als Mittelwert 285 Å. Für ein ungealtertes Amalgam kann man aus den magnetischen Messungen auf einen mittleren Korndurchmesser von etwa 30 Å schließen.

1. Der Dreheffekt

Zur Herstellung der Amalgampulver wurde Na-Amalgam in eine angesäuerte $FeSO_4$-Lösung eingetragen. Der von Na-Resten durch Waschen befreite Amalgambrei läßt sich durch Absaugen überschüssigen Quecksilbers auf einer Glasfritte (G 1) anreichern. Zur Messung gelangten Präparate mit etwa 1 bis 2 Gew.-% Fe; das entspricht einer räumlichen Dichte des Eisens ϱ_{Fe} von etwa 0,2 g/cm³. Die Konzentration wurde gewichtsanalytisch durch Abdampfen des Hg ermittelt. Da das feinkörnige Fe-Pulver durch Luftzutritt unter Aufglühen oxydiert wird, muß es zur Wägung durch Kornvergrößerung inaktiviert werden, was durch Tempern in Vakuum bei 400° C leicht zu erreichen war.

Der Dreheffekt sei gezeigt am Beispiel einer gealterten Amalgamprobe. Abb. 1 enthält ballistisch aufgenommene Magnetisierungsschleifen bei Zim-



Ab. 1. Dreheffekt an gealtertem Amalgam (Alterungstemp. 250° C).

mertemperatur und bei der Temperatur flüssiger Luft. In dem dünnflüssigen Amalgam finden offenbar in dem Feldstärkenbereich unter 100 Oe mechanische Drehungen der Eisenkörner statt, die durch das Einfrieren verhindert werden. Im eingefrorenen Zustand wird durch das bei der Messung verwandte Feld von etwa 600 Oe die Sättigung nicht annähernd erreicht; die Koerzitivkraft des Materials ist weit größer als die bei 150 Oe liegende Feldstärke des Nulldurchgangs der Magnetisierung.

Daß der Unterschied der beiden Schleifen tatsächlich auf dem Dreheffekt beruht, läßt sich leicht zeigen: Hält man auf dem absteigenden Ast der zur eingefrorenen Probe gehörenden Schleife die Feldstärke bei — 100 Oe fest und verfolgt die Änderung der Magnetisierung beim allmählichen Erwärmen, so beobachtet man eine Abnahme und darauf folgende Vorzeichenumkehr der Magnetisierung erst bei Erreichen des Quecksilber-Schmelzpunktes.

Im folgenden Abschnitt beziehen sich zur Ausschaltung des Dreheffektes alle Angaben der Koerzitivkraft auf — 190° C. Um sie zu messen, wurden die Proben in flüssiger Luft zwischen den Polen eines Du-Bois-Magneten gesättigt. Die Meßanordnung bestand aus einer senkrecht stehenden Feldspule, die den unteren verengten Teil eines Dewar-Gefäßes umschließt. In der flüssigen Luft steht ein unten geschlossenes Glasrohr, auf das die Sekundärspule gewickelt ist. Die Koerzitivkraft ergibt sich dann aus dem Verschwinden der durch Herausziehen der Probe erzeugten ballistischen Ausschläge bei zunehmendem Gegenfeld.

2. Änderung der Koerzitivkraft während der Alterung

Überraschenderweise betrug die Koerzitivkraft der frisch hergestellten Amalgame nur etwa 20 Oe, während unsere erste Messung an einem etwa 3 Jahre alten Präparat, bei dem das Eisen fast vollständig als schwarzes Pulver aus dem Quecksilber hochgestiegen war, $H_c = 650$ Oe ergeben hatte. Es zeigte sich bald, daß die Koerzitivkraft nach der Herstellung langsam anwächst (nach 11 Wochen auf fast 80 Oe) und daß dieser Alterungsvorgang sich durch Temperaturerhöhung beschleunigen läßt.

Es wurden nun mehrere Proben eines frischen Amalgams an der Pumpe in Glasröhrchen eingeschmolzen; die Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen getempert und laufend auf ihre Koerzitivkraft bei — 190° untersucht. Die Ergebnisse von 4 Alterungsversuchen zwischen 100° und 180° C zeigt Abb. 2. Die Alterung führt zu wesentlich höheren Koerzitivkräften, als Nagaoka an seinen Amalgamen und Pawlek nach Abdampfen des Hg fand. Offenbar beträgt der nur bei Alterung unter 170° erreichbare Höchstwert 950 Oe. Dieser Höchstwert ist jedoch nicht stabil; H_c sinkt bei weiterer Alterung um so schneller wieder ab, je höher die Temperungstemperatur ist. Aus den Kurven wird ohne weiteres verständlich, daß Pawlek durch das Abdampfen des Hg bei 200° bis 220° zu einem Zustand mit $H_c = 350$ Oe gelangte. Wurde die bei 180° C auf 950 Oe gebrachte Probe sodann bei 178° weiter getempert, so ergab sich eine abfallende Kurve, die recht genau mit der Abfallkurve der sogleich bei 178° getemperten Probe in Abb. 2 zusammenfiel.

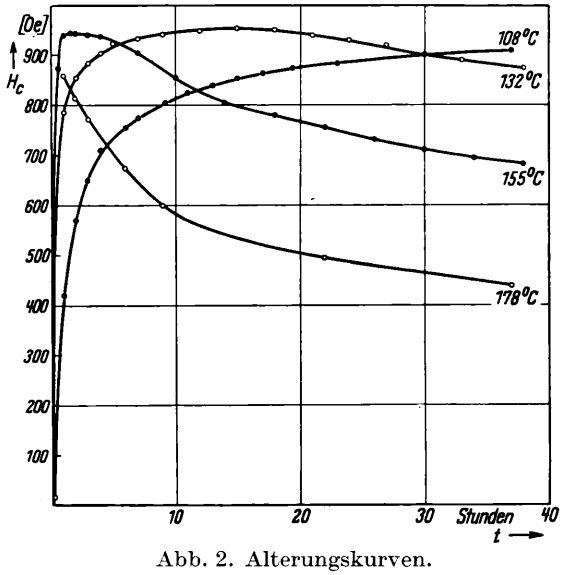


Abb. 2. Alterungskurven.

Versucht man nun, diese auffälligen Alterungserscheinungen zu deuten, so wird man den Abfall der Koerzitivkraft wohl ohne weiteres mit einer Kornvergrößerung in Zusammenhang bringen dürfen. Sie kann freilich nicht durchweg zu erheblicher Überschreitung der kritischen Korngröße führen, oberhalb deren das normale niedrige H_c des kompakten Materials auftritt.

Schwerer verständlich erscheint der anfängliche Anstieg von H_c. Keinesfalls kann der schnelle Anstieg von dem niedrigen Anfangswert auf einer Zerteilung anfänglich großer Kristallite beruhen. So wird man auf die Frage geführt, wie sich Kolloidteilchen magnetisch verhalten, die viel kleiner sind

als die Teilchen mit der hohen Koerzitivkraft, — ob es nicht eine zweite kritische Korngröße gibt, unterhalb deren H_c wieder zu sehr kleinen Werten absinkt. Ein solches Absinken, ja ein Verschwinden der Koerzitivkraft ist nun durchaus zu erwarten, nämlich dann, wenn es sich um so kleine Teilchen handelt, daß gar keine spontane Magnetisierung sich ausbilden kann, die Teilchen also keinen Ferro-, sondern Paramagnetismus zeigen. Ist das die Ursache der kleinen Koerzitivkraft des frischen Amalgams, so muß dieser Zustand des im Hg suspendierten Fe sich auch in einer anomal kleinen Sättigungsmagnetisierung zu erkennen geben.

Bevor wir die hierzu angestellten Messungen schildern, sei noch auf das Kolloid-Verhalten hingewiesen, das während der Alterung ebenfalls Veränderungen erfährt, die zunächst seltsam erscheinen: Das frische Amalgam hat eine breiige, gelartige Konsistenz; mit Fortschreiten der Alterung wird es dünnflüssiger. — Da in beiden Zuständen das Fe beim Absaugen durch ein Glasfilter von etwa 10^4 Å Porenweite fast restlos zurückgehalten wird, da andererseits die hohe Koerzitivkraft des gealterten Amalgams nach Néel auf Teilchendurchmesser kleiner als 300 Å hinweist, wird man zwischen „Primär-" und „Sekundärteilchen" unterscheiden müssen. Die Primärteilchen sind dann Kristallkörner, deren Kleinheit das magnetische Verhalten bestimmt. Sie lagern sich zu sekundären Aggregaten zusammen, die durch das Filter zurückgehalten werden. Im frischen Zustand bildet die Sekundärstruktur vermutlich ein gel-artiges schwammiges Gerüst, das viel Hg einschließt. Mit zunehmender Alterung zerfällt anscheinend das Gerüst immer mehr in getrennte Einzelteilchen, so daß das Amalgam in zunehmendem Maße Sol-Charakter annimmt. Das Fortschreiten dieses Prozesses führt infolge des großen Dichteunterschiedes weiterhin zu der schon oben erwähnten makroskopischen Scheidung des nur noch wenig Hg enthaltenden Eisenpulvers vom flüssigen Quecksilber. Durch Erwärmung läßt sich der Trennvorgang stark beschleunigen. So konnte von einem zunächst kalt abgesaugten Amalgam-Brei nach Erhitzen auf 250° C nochmals $^3/_4$ des Gewichts an reinem Hg abgesaugt werden und so die Eisenkonzentration von 1,5% auf 6% erhöht werden.

Erwähnt sei hier, daß Rabinowitsch und Zywotinski[8] aus der Aufsteiggeschwindigkeit des Eisens in dünnflüssigen Amalgamen mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes Teilchengrößen bestimmt haben, die in der Größenordnung 10^4 Å liegen, im Einklang mit unseren Beobachtungen und Überlegungen.

Die Alterung besteht demnach vermutlich in zwei wohl zu unterscheidenden Vorgängen: Eine Änderung der Sekundärstruktur führt zu einer dichteren Packung der Primärteilchen und damit zur fortschreitenden Trennung des Quecksilbers vom Eisen; sie äußert sich im Kolloid-Verhalten. Die magnetische Alterung dagegen läßt sich auf eine echte Kornvergrößerung der kristallinen Primärteilchen zurückführen, die vermutlich auf einem Zusammenwachsen der kleinsten Kriställchen zu größeren Körnern beruht.

3. Anomales Verhalten der Sättigungsmagnetisierung zu Beginn der Alterung

Wegen der außerordentlich hohen Koerzitivkräfte erfordert die magnetische Sättigung der gealterten Amalgame sehr hohe Magnetfelder. In der für die ballistischen Messungen gewickelten Feldspule konnten kurzzeitig 5 kOe hergestellt werden. Die Darstellung der Einmündung der Magnetisierung in die Sättigung als Potenzreihe von H^{-1}:

$$I = I_\sigma (1 - aH^{-1} - bH^{-2} \ldots) \qquad (1)$$

ermöglichte eine befriedigende graphische Extrapolation unter Beschränkung auf die beiden ersten Glieder der Reihe. Abb. 3 zeigt das an 3 Meßreihen der gleichen Probe bei verschiedenen Temperaturen.

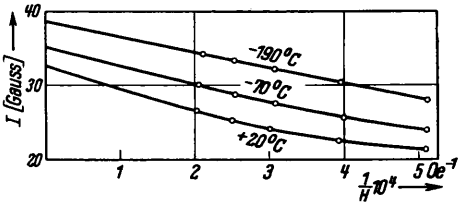


Abb. 3. Magnetisierung als Funktion der reziproken Feldstärke.

Zur weiteren Stützung der auf diese Weise ballistisch ermittelten Sättigungswerte wurde noch ein zweites von Bitter und Kaufmann[9] angegebenes Meßverfahren verwandt: die vielfach für die Messung dia- und paramagnetischer Suszeptibilitäten benutzte Zylinder-Wägungsmethode. Die in Glasrohre eingeschmolzenen Amalgamproben waren so

[8] M. Rabinowitsch u. P. B. Zywotinski, Kolloid-Z. **52**, 31 [1930].

[9] F. Bitter u. A. R. Kaufmann, Physic. Rev. **56**, 1044 [1939].

lang, daß das Feld des Elektromagneten an ihrem oberen Ende keine Rolle spielte. Ist K die mit der Waage gemessene Kraft, H das homogene Feld zwischen den Polschuhen, in dem sich das untere Ende der Probe befindet, und q der Probenquerschnitt, so ist die Magnetisierung am unteren Ende: $I = q^{-1}\,\partial K/\partial H$. Sie ergibt sich aus der Neigung der Kurven $K = f(H)$. Diese Kurven verliefen bei kurz gealterten Proben im Feldbereich von 6 bis 8 kOe sehr genau geradlinig und lieferten dann die Sättigungsmagnetisierung ohne Extrapolation.

Vergleichsmessungen mit den beiden Verfahren führten an 2 Proben mit verschiedener Eisenkonzentration zu Wertepaaren, die sich um 2 und um 6% unterschieden. Leider konnte die Wägungsmethode gerade nicht bei den Proben sehr hoher Koerzitivkraft angewandt werden, da in dünnflüssigem Amalgam die Eisenteilchen durch das hohe Magnetfeld zwischen den Polschuhen in den unteren Rohrteil gezogen werden und sich dort anreichern. Auch hätte die Anwendung des Verfahrens bei tiefen Temperaturen zu beträchtlichen Schwierigkeiten geführt. So mußte für die weitere Untersuchung doch auf die Extrapolation aus den ballistischen Messungen zurückgegriffen werden. Doch sind gerade die am stärksten vom normalen Verhalten abweichenden Werte der Sättigungsmagnetisierung besonders zuverlässig, da die geringe Koerzitivkraft dieser Proben die Sicherheit der Extrapolation vermehrt.

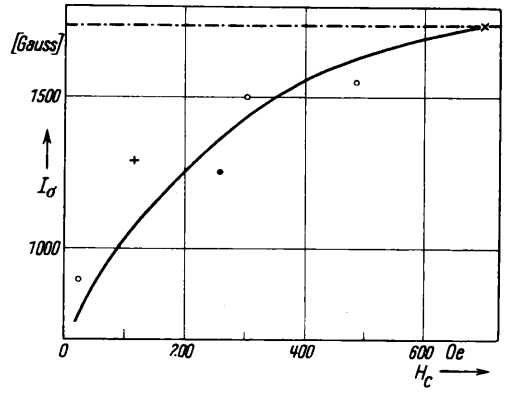


Abb. 4. Sättigungsmagnetisierung (~ 20° C) bei fortschreitender Alterung.

Die Messungen bestätigten nämlich tatsächlich die Vermutung, zu der wir bei dem Versuch, die Koerzitivkraft am Beginn der Alterung zu deuten, gelangten. Die Sättigungsmagnetisierung des frischen Amalgams beträgt bei Zimmertemperatur nur 55% des Wertes, der dem Zustand kompakten Eisens entspricht; sie nähert sich jedoch bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft diesem Wert stark an, der bei kompaktem Eisen in diesem Temperaturintervall sich kaum ändert. Bezieht man das Sättigungsmoment auf 1 g-Atom Fe, so ergeben sich die in Tab. 1 angegebenen Zahlen.

H_c (Oe)	ϱ_{Fe} (g cm^{-3})	I_σ (Gauß)		
		-193^0	-78^0	$+20^0$
22	0,210	1500		900
115	0,356	1680		1290
257	0,195	1610	1430	1250
303	0,210	1630		1500
485	0,210	1720		1550

Tab. 1.

Sie wurden ermittelt an 3 Proben verschiedener Fe-Konzentration (in der Tabelle ist die „Eisendichte" ϱ_{Fe} angegeben). Eine der Proben wurde im frischen Zustand und nach zweimaliger Temperung bei 108° gemessen. Als Maß für das Fortschreiten der Alterung kann die Koerzitivkraft dienen: Abb. 4 zeigt das bei Zimmertemperatur gemessene I_σ in Abhängigkeit von H_c; der von der durchgelegten Kurve am stärksten abweichende Meßpunkt gehört zu einer erheblich größeren Konzentration als die übrigen. Wie stark das im Hg suspendierte Eisen in seinem magnetischen Verhalten von dem kompakten Metall abweicht, wird in Abb. 5 besonders deutlich, in der zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsmoments von kompakten Eisen bis zur Curie-Temperatur eingezeichnet ist. Durch die bei Zimmertemperatur und in flüssiger Luft gewonnenen Meßpunkte (eine Probe wurde auch in festem CO_2 gemessen) lassen sich zwanglos Kurven legen, die beim absoluten Nullpunkt den normalen Eisenwert erreichen.

Abb. 5 zeigt, daß offenbar mit der Verkleinerung des Sättigungsmoments eine bedeutende Erniedrigung der Curie-Temperatur verbunden ist. Sie läßt sich nicht messen, da durch Erwärmung der Proben die zum normalen Verhalten führende Alterung zu stark beschleunigt wird*. — In dem Temperaturgebiet unterhalb der Curie-Temperatur läßt sich die „wahre" Magnetisierung der Weiß'schen Bezirke durch äußere Felder über die „spontane"

Magnetisierung (bei $H = 0$) hinaus steigern[10]. Da bei unseren Sättigungsmessungen erhebliche Feldstärken angewandt wurden, ist es wahrscheinlich, daß die zu $H = 0$ gehörige spontane Magnetisierung des suspendierten Eisens im Anfang der Alterung noch niedriger ist, als unsere Messungen von I_σ ergaben.

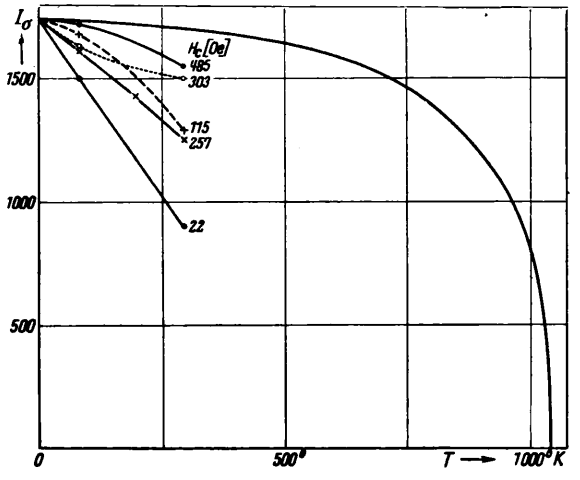


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung bei verschiedenen Alterungszuständen.

4. Die Frage der Korngröße

Da die Bestimmung der Korngröße in den Amalgamen aus der Linienbreite von Röntgen- oder Elektroneninterferenzen außerordentlich durch den hohen Quecksilbergehalt erschwert wird, wurde einstweilen nur eine röntgenographische Korngrößenbestimmung an dem oben erwähnten Pulver vorgenommen[11], das sich bei 3-jähriger Lagerung aus dem Amalgam abgetrennt hatte. Aus der Halbwertsbreite von 4 verschiedenen Interferenzen ergaben sich Kristallitdurchmesser zwischen 250 und 310 Å (Mittelwert 285 Å). Die röntgenographisch bestimmte Korngröße liegt ein wenig unter der kritischen Korngröße, unterhalb deren nach Néels Theorie die hohe Koerzitivkraft zu erwarten ist. In der Tat hatte das Pulver eine Koerzitivkraft von 650 Oe.

Für die zweite kritische Korngröße, unterhalb deren der Ferromagnetismus verschwindet und einer paramagnetischen Polarisierbarkeit Platz macht, liegen zwei Bestimmungen vor. König[12] gelang es, durch Aufdampfen auf eine mit flüssiger Luft gekühlte Kollodiumhaut dünne Schichten aus nichtferromagnetischem Eisen herzustellen. Als Kriterium für den Ferromagnetismus benutzte er die Drehung polarisierten Lichtes, das die Schicht durchsetzt. Erst bei langsamer Erwärmung trat infolge von Sammelkristallisation die den Ferromagnetismus anzeigende Dehnung auf. Der kleinste Korndurchmesser, bei dem eine meßbare Drehung festzustellen war, wurde mit Hilfe von Elektroneninterferenzen zu etwa 12 Å bestimmt. (Dem Einwand von Heck[13], daß die von König gefundenen Interferenzen zum Teil dem nicht ferromagnetischen γ-Fe zugeschrieben werden können, und daher der Schluß auf die kritische Korngröße des α-Fe nicht bindend sei, wird in einer Erwiderung von König[14] begegnet.)

Die andere Untersuchung von Haul und Schoon[15] betraf Aerosole des ferromagnetischen Eisenoxyds γ-Fe_2O_3. Sie wurden durch thermische Zersetzung von Eisencarbonyl in Sauerstoff hergestellt, wobei durch Wahl der Zersetzungstemperatur die Korngröße variiert werden konnte. Bei Zersetzungstemperaturen unter 600° C ergaben sich aus der Breite von Elektroneninterferenzen mittlere Korndurchmesser unter 30 Å; diese Pulver waren paramagnetisch. Höhere Zersetzungstemperaturen führten zu ferromagnetischen Pulvern mit mittleren Korndurchmessern von 40 bis 70 Å. Als Meßverfahren diente die Wägungsmethode bei zwei Feldstärken, wobei der Ferromagnetismus nur qualitativ festgestellt, nicht aber näher untersucht wurde.

Aus beiden Untersuchungen ergab sich, daß zur Entstehung der spontanen Magnetisierung Kristallite erforderlich sind, die in einer Dimension sich über etwa 5 Gitterkonstanten erstrecken, die also größenordnungsmäßig 100 Elementarzellen enthalten. Überträgt man dies Ergebnis auf unsere Be-

Anm. b. d. Korrektur: J. Fitzwilliam, A. Kaufmann u. C. Squire (J. chem. Physics. **9**, 678 [1941]) fanden an der Eisenverunreinigung einer Zirkon-Probe, die gelösten Wasserstoff enthielt, eine ähnliche anomale Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung mit einem Curie-Punkt von 585°K (a. a. O. Fig. 3).

[10] Vgl. W. Gerlach, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 151 [1939].

[11] Die Untersuchungen führte der eine von uns im Kristallographischen Institut der Universität Marburg unter freundlicher Anleitung von Herrn Dozent Dr. Renninger durch.

[12] H. König, Naturwiss. **33**, 71 [1946]; Optik **3**, 201 [1948].

[13] C. Heck, Z. Metallkunde **42**, 10 [1951].

[14] H. König, Z. Metallkunde **43**, 26 [1952].

[15] R. Paul u. Th. Schoon, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**. 663 [1939].

funde, so ist zu vermuten, daß im ungealterten Eisenamalgam ein erheblicher Teil der Eisenkörner in diesem Größenbereich liegt.

Folgende Überlegung gestattet, auch aus unseren magnetischen Messungen auf die Teilchengröße zu schließen:

Elmore[16] fand, daß das paramagnetische Verhalten wäßriger Sole von γ-Fe_2O_3 und Fe_3O_4 sich mit Hilfe der Langevinschen Theorie darstellen läßt, wenn man in der Variabeln $x = \mu H/kT$ der Langevin-Funktion $L(x)$ für μ das magnetische Moment spontan magnetisierter Kolloidteilchen einsetzt ($\mu = VI_S$), deren Volumen V und deren spontane Magnetisierung I_S ist. Er schließt so aus seinen magnetischen Messungen auf Verteilungsfunktionen der Teilchendurchmesser, deren Maximum für Fe_2O_3 bei 210 Å, für Fe_3O_4 bei 170 Å liegt.

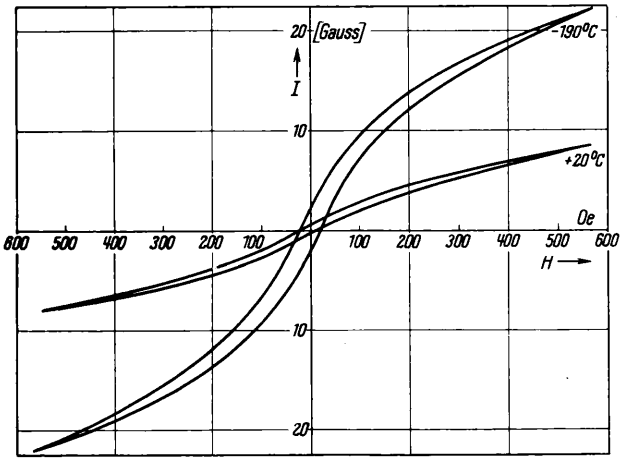


Abb. 6. Magnetisierungskurven des ungealterten Amalgams.

Auch die Magnetisierungskurve unseres frisch hergestellten Amalgams ähnelt, wie Abb. 6 zeigt, der Langevin-Funktion, wenn man von der geringfügigen Breite der Schleife absieht, geringfügig im Vergleich mit der zur Sättigung erforderlichen Feldstärke. Im Sättigungsgebiet kann die Langevin-Funktion durch $L(x) = 1 - 1/x$ angenähert werden, oder

$$I = I_\sigma \left(1 - \frac{kT}{VI_S}\frac{1}{H}\right).$$

Setzt man nun für kT/VI_S den gemessenen Koeffizienten a der Entwicklung (1) und für I_S den Wert für kompaktes Eisen, so errechnet man ein mittleres Teilchenvolumen $V = kT/aI_S = 30 \cdot 10^{-21}$ cm³, das als Würfel vorgestellt auf eine Kantenlänge von 30 Å führt. Die errechnete Teilchengröße kommt schon nahe an die von König und von Haul und Schoon gefundene untere Grenzgröße ferromagnetischer Teilchen heran: es ist verständlich, daß im Verhalten so hoch disperser Kolloide sich ein Übergang vom Ferro- zum Paramagnetismus andeutet.

Der dargelegten Überlegung scheint folgendes Bedenken entgegenzustehen. Die Anwendung der Langevinschen Theorie setzt Drehbarkeit der spontan magnetisierten Teilchen, also ein flüssiges Medium voraus. Nun zeigt aber Abb. 6, daß für das frische Amalgam kleiner Koerzitivkraft die Magnetisierungskurve beim Einfrieren sich in ihrer Form nicht ändert: Gerade hier bleibt der oben beschriebene „Dreheffekt" aus: das Einfrieren des Amalgams erschwert die Magnetisierung nicht, sondern die Temperaturerniedrigung erleichtert sie und führt, wie wir sahen, zu erheblich höherem Sättigungswert als bei Zimmertemperatur.

Dieses merkwürdige Verhalten läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß unterhalb einer gewissen Korngröße nicht eine Drehung der Teilchen erforderlich ist, um die Richtungseinstellung nach Langevin zu bewirken, sondern daß thermische Schwankungen zum Ummagnetisieren der Körner führen. Néel[17] hat diese Vorstellung entwickelt; er berechnet für ellipsoidförmige Körner die mittlere Verweilzeit des Magnetisierungsvektors in einer der beiden Vorzugsrichtungen, bis eine thermisch ausgelöste Ummagnetisierung des Korns erfolgt. Diese Verweilzeit nimmt außerordentlich steil mit dem Kornvolumen ab. Für Eisen ergibt sich, daß für Korndurchmesser unter 130 Å die Zeitkonstante unter 10^{-1} sec sinkt und sich daher keine stabile Remanenz mehr erhalten kann.

Auch von dieser Überlegung her gelangt man in ein Übergangsgebiet zwischen Ferro- und Paramagnetismus, das in dem anomalen Verhalten der Sättigungsmagnetisierung bei den hochdispersen Eisenamalgamen besonders deutlich in Erscheinung tritt.

[16] W. C. Elmore, Physic. Rev. **54**, 1092 [1938].

[17] L. Néel, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228**, 664 [1949].

Eine Ionenquelle

Von DETLEF KAMKE

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. **7a**, 341–344 [1952]; eingegangen am 2. November 1951).

Es wird eine Ionenquelle für Gasionen beschrieben, mit welcher 700 μA Wasserstoff-Ionenstrom von 20 keV Energie bei einem Leistungsaufwand von 90 Watt erzielt wurden.

Ionenquellen für kernphysikalische Hochspannungsanlagen sind in großer Zahl entwickelt worden[1]. Die älteste der bisher bekannt gewordenen, das Kanalstrahlrohr, wird auch heute noch häufig verwendet. Es hat vor anderen Ionenquellen den Vorteil des einfachen Aufbaues und außerdem verlassen die Ionen die Quelle als schmales, fokussiertes Bündel, wodurch Verluste in Nachbeschleunigungsanlagen auf ein Minimum beschränkt bleiben. Der wesentliche Nachteil der Kanalstrahl-Ionenquelle ist die große Energieinhomogenität der Ionen, wodurch die Anwendungsmöglichkeiten dieser Quelle stark eingeschränkt werden.

Da die günstige Strahlbildung im Kanalstrahlrohr auf den Fokussierungseigenschaften des statischen elektrischen Feldes in der Entladung beruht[2], liegt es nahe, innerhalb einer solchen Feldanordnung mit Hilfe von Glühelektronen die Ionen zunächst an einem definierten Ort zu erzeugen (möglichst im oberen Anodenraum, da dort die elektrische Feldstärke klein ist) und dann den Gasdruck soweit herabzusetzen, daß Ionenumladung vermieden wird und damit die Energieinhomogenität der Ionen auf die ihnen vom Erzeugungsmechanismus her anhaftende beschränkt bleibt[3]. Im folgenden wird über eine auf Grund dieser Überlegungen hergestellte Ionenquelle berichtet.

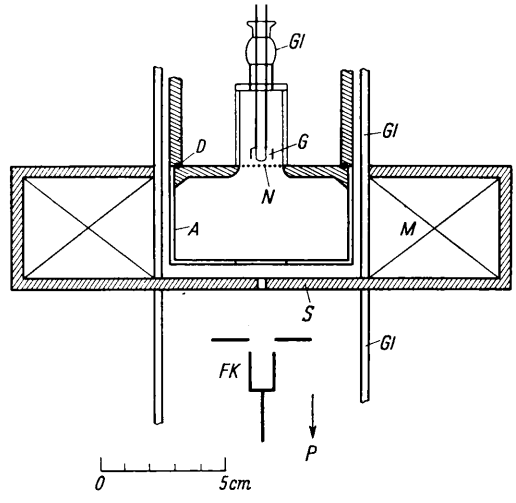


Abb. 1. Schematische Darstellung der Ionenquelle. G Glühkathode (Spiralkathode, W 0,2 mm ø) mit Wehnelt-Zylinder; A Anode (V2A; 70 mm ø, 35 mm lang) mit Blende 20 mm ø; S Sonde[4] mit Kanal 3 mm ø, 4 mm lang; M Spule für Magnetfeld (500 Windungen, Cu-Draht 2 mm ø); FK Auffänger mit Vorsatzblende; N Netz; Gl Glasrohre; D Gummidichtung; P Pumpe. — Schraffur: Material ist Eisen. Alles übrige Material ist unmagnetisch.

1. *Beschreibung der Ionenquelle.* In einer vorhandenen Kanalstrahlquelle[2] wurde die Anode durch ein neues System ersetzt, so daß die in Abb. 1 schematisch dargestellte Anordnung entstand. Abb. 2 enthält das elektrische Schaltschema mit den im Dauerbetrieb benutzten elektrischen Daten. In Abb. 2 ist außerdem die für die Wirkungsweise der

[1] Vgl. die zusammenfassende Darstellung von M. Hoyaux u. I. Dujardin in Nucleonics **4** [1949].

[2] D. Kamke, Z. Physik **128**, 212 [1950].

[3] Die Ionenquelle erhält damit ähnliche Eigenschaften wie die sog. Hochfrequenz-Ionenquellen. — Auch Ewald und Henglein (Z. Naturforschg. **6a**, 463 [1951]) berichten von der erfolgreichen Verwendung des Kanalstrahlfeldes bei einer Ionenquelle, jedoch werden bei ihnen die Ionen außerhalb dieses Feldes erzeugt und lediglich nachbeschleunigt. — Die von B. Ziegler[5] angegebene Ionenquelle hat mit der hier beschriebenen das longitudinale Feld gemeinsam und unterscheidet sich von ihr dadurch, daß die Umkehrfläche der Elektronen bei Ziegler durch eine zusätzliche Elektrode erzeugt wird, auch treten die Ionen aus dem Kanal mit einer Energie von nur einigen 100 eV aus.

Ionenquelle wichtige Potentialfläche + 20 000 — 300 V eingezeichnet (mutmaßlicher statischer Verlauf). Von der Glühkathode G ausgehende Elektronen werden auf ein Netz N (Maschenweite 2 mm, Mo-Drahtstärke 0,12 mm) hin beschleunigt, das die Anode nach oben abschließt. Elektronen, die durch das Netz hindurchlaufen, werden im oberen Anodenraum gebremst und kehren schließlich an der Potentialfläche 20 000 — 300 V wieder um, pendeln

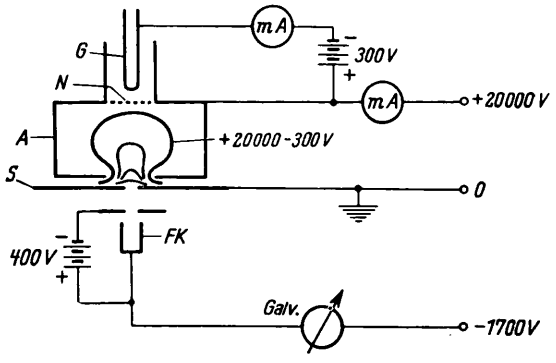


Abb. 2. Schaltschema der Ionenquelle mit eingezeichneten Potentialflächen im Anodenraum. Die angegebenen elektrischen Daten wurden im Dauerbetrieb eingehalten. Bezeichnungen wie bei Abb. 1. (Das Galv. wurde in der Zeichnung versehentlich an die falsche Stelle eingetragen. Es muß zwischen FK und der Abzweigung vom + Pol der Batterie liegen.)

also um das Anodennetz hin und her. Das in Abb. 2 angedeutete Potentialfeld beschleunigt die zwischen dem Netz und der Umkehrfläche gebildeten Ionen zum Extraktionskanal (3 mm ø, 4 mm lang) in der Sonde[4] S hin; hierbei werden die Ionen zu einem schmalen Bündel zusammengefaßt. Ein Magnetfeld (Spule M) hält die Elektronen im oberen Teil der Anode zusammen (vgl. Abschnitt 2). Wesentlich für die Ionenerzeugung ist die Einführung des Anodennetzes und der Anodenblende: ohne das Netz springt die Umkehrfläche meist direkt an die Glühkathode heran, wodurch die Emission der Kathode unterdrückt wird; ohne die Anodenblende rückt die Umkehrfläche zu nahe an das Netz, wodurch der Aufwand an Elektronenstrom sehr stark erhöht wird. Die gewählte Anodenlänge (35 mm) ergab sich als günstiger gegenüber längeren Anordnungen (70 und 100 mm), die ebenfalls untersucht worden waren.

[4] „Sonde" soll hier die in der Kanalstrahlentladung mit „Kathode" bezeichnete Elektrode genannt werden.

2. *Messungen und Betriebsdaten.* Zunächst wurde die Totalausbeute etwa 20 mm hinter dem Kanal mit einem Faraday-Käfig gemessen (Abb. 1); die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Man erkennt, daß ein geringes Magnetfeld von etwa 100 Ampère-Windungen pro cm eine Ausbeuteerhöhung etwa um den Faktor 2,5 ergibt. Bei höheren Magnetfeldstärken (100 Aw/cm) neigt die Entladung zu Instabilitäten, bei denen die Elektronenstoßspannung

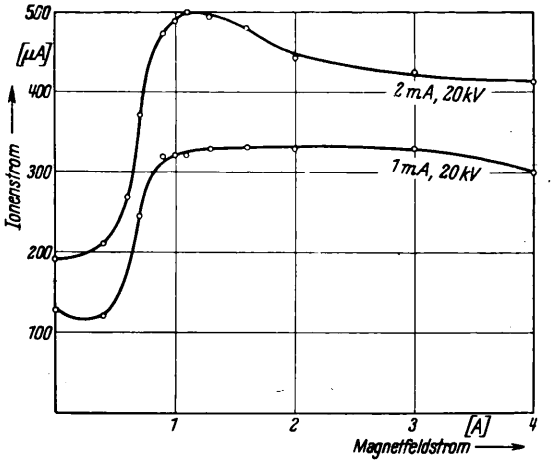


Abb. 3. Totaler Ionenstrom für Wasserstoff in Abhängigkeit vom Magnetfeldstrom. Parameter: Sondenstrom und Sondenspannung.

zusammenbricht. Dies weist auf die Entstehung einer Art Bogenentladung im oberen Teil der Anode hin.

Um die durch das Magnetfeld offenbar bewirkte Konzentrierung des Entladungsgebietes und die damit verbundene Ionenbündelkonzentration zu überblicken, wurde die radiale Stromverteilung an der Sondenoberfläche mit einer schon früher benutzten Anordnung[2] gemessen; Abb. 4 zeigt das Ergebnis für den Betriebszustand 2 mA Sondenstrom und 20 kV Sondenspannung. Man sieht die Vermutung bestätigt, daß die Ionen zu sehr schmalen Bündeln zusammengezogen werden. Abb. 4 zeigt zudem, daß man beim Feld 0 sehr leicht unsymmetrische Verteilungskurven erhält, was auf nicht genügender Zentrierung des Glühkathodensystems beruht. Bei von Null verschiedenem Feld sind dagegen die Verteilungskurven stets praktisch symmetrisch. Aus diesem Befund und daraus, daß zur Ausbeutesteigerung nur ein geringes Magnetfeld erforderlich ist, ist zu schließen, daß das Magnetfeld nur im oberen Teil der Anode wirksam ist.

Die Entladung wurde im allgemeinen mit 20 kV Sondenspannung betrieben. Dieser Betriebszustand

zeichnet sich durch besonders gute Konstanz aus. Ausbeutekurven wurden aber auch für 10 und 30 kV Sondenspannung gemessen; diese Kurven unterschieden sich von den bei 20 kV gemessenen praktisch nicht.

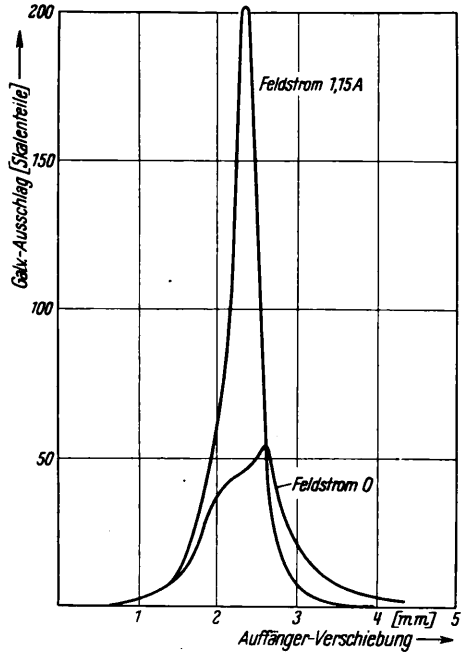


Abb. 4. Radiale Stromverteilung auf der Sondenoberfläche beim Betriebszustand 2 mA Sondenstrom, 20 kV Sondenspannung. Auffängerfläche 0,13 × 0,125 mm².

An Betriebsdaten der Ionenquelle ist folgendes anzugeben: Beim Betrieb mit Wasserstoff beträgt der Gasverbrauch 25—30 cm³/h (Druckanstieg im Vorvakuum, ungerechnet auf 760 Torr) bei einem Druck im Entladungsraum von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr und im Meßraum von einigen 10^{-4} Torr (MacLeod). Ohne die Entladung besonders lange auf hohe Ausbeute zu züchten, wurden nach einer Einbrennzeit von 2 Stdn. (die Entladung ist nach 1½ Stdn. schon recht gut sauber) gemessen:

700 μA Wasserstoff-Ionenstrom bei 3 mA Sondenstrom, 20 kV Sondenspannung und 1,15 A Magnetfeld-Spulenstrom.

In diesem Betriebszustand setzt sich der Leistungsbedarf der Ionenquelle folgendermaßen zusammen:

Sonde (3 mA, 20 kV)	60 Watt
Elektronenstrom (13 mA, 300 V)	4 Watt
Kathodenheizung (3,2 A, 7,5 V)	24 Watt
Magnetfeld (1,15 A, 0,75 V)	1 Watt

Insgesamt ist der Leistungsaufwand also etwa 90 Watt.

3. *Ökonomie der Ionenquelle.* Die physikalische Ökonomie von Ionenquellen ist bestimmt durch den

Wirkungsgrad bezüglich Elektronen = Ionenstrom/Elektronenstrom

und den

Wirkungsgrad bezüglich Molekülen = Ionenstrom/Molekülenstrom[5].

Bei der Berechnung des *Elektronenwirkungsgrades* muß berücksichtigt werden, daß der gemessene Sondenstrom von 3 mA die an der Sondenoberfläche ausgelösten Elektronen (Faktor γ pro Ion)[6] und den Auffängerstrom enthält. Nimmt man für schnelle Ionen $\gamma = 3$ an[7], so ist der auf die Sonde fallende Ionenstrom im oben angegebenen Betriebszustand für Wasserstoff 0,575 mA, also der totale von den Elektronen erzeugte Ionenstrom $0{,}575 + 0{,}7 = 1{,}275$ mA. Man sieht, daß 55% der erzeugten Ionen der Quelle entnommen werden können! Der Elektronenwirkungsgrad für die Glühkathode ist mit den eben angegebenen Zahlen etwa 10%. Mit den in der Literatur[7] angegebenen Werten der differentialen Ionisierung s erhält man aus der Beziehung $I_{\text{Ionen}} = I_{\text{Elektronen}} \cdot spl$ (p = Gasdruck; hier $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) den mittleren von einem Elektron zurückgelegten Weg l zu etwa 10 cm. Rechnet man, daß die Umkehrfläche der Elektronen etwa 1 cm unter dem Anodennetz liegt, so kommt man auf 10 Hin- und Hergänge pro Elektron, was eine für die Führungsfeldstärke von nur 100 Aw/cm gute Zahl ist.

Für die Berechnung des *Molekülwirkungsgrades* entnimmt man nach Jaeckel[8] die pro Stunde durch einen kurzen Kanal der Länge l mm, des Durchmessers d mm bei einer Temperatur von T^0K strömende Gasmasse m eines Gases des Molekulargewichtes M

$$m = \frac{1{,}65 \cdot 10^3 d^2}{\frac{3}{4}\frac{l}{d} + 1} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot P \left[\frac{\text{mg}}{\text{h}}\right],$$

[5] H. Heil, Z. Physik **120**, 222 [1943]. B. Ziegler, Diplomarbeit Karlsruhe 1950. J. Kistemaker, H. L. Douwes Dekker, Physica **16**, 209 [1950].

[6] Diese ausgelösten Elektronen tragen zur Gesamtionisation praktisch nichts bei, da der Gasdruck zu gering, der Weg zu kurz ist. — Die γ-Elektronen müssen nur bei Hochspannungsentladungen berücksichtigt werden.

[7] A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. I, Springer, Berlin 1932.

[8] R. Jaeckel, Kleinste Drucke, Springer, Heidelberg 1950.

wobei P der Druck in Torr auf der Ionenquellenseite ist (der Druck am Ausgang des Kanals wird dagegen vernachlässigt). In unserem Fall ($l = 4$ mm, $d = 3$ mm, $T = 300°$K, $M = 2$, $P = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr) ergeben sich

$$m = 3\,[\mathrm{mg/h}] \text{ oder } 1 \cdot 10^{21} \text{ Moleküle/h},$$

dagegen transportiert der Ionenstrom von 700 μA

$$3600 \cdot 4{,}37 \cdot 10^{17} \text{ Teilchen/h}$$

(gerechnet wird mit einwertigen Ionen). Somit ist der Molekülwirkungsgrad etwa 1,8%.

Man sieht, daß die Ionenquelle die für Pendelquellen charakteristischen Werte von Elektronen- und Molekülwirkungsgrad aufweist, darüber hinaus aber den Vorteil hat, daß die Ionen als scharf fokussiertes Bündel die Quelle verlassen.

4. *Schluß.* Abschließend ist noch etwas über die Energiehomogenität der Ionen zu sagen. Vom Erzeugungsmechanismus her haftet den Ionen eine Energieunschärfe von etwa 300 V an, die sich durch Verminderung der Elektronenstoßspannung noch herabsetzen läßt. Die tatsächlich vorhandene Inhomogenität konnte noch nicht gemessen werden, ebenso nicht der Atomionenanteil, der für die Durchführung von Kernprozessen möglichst hoch sein soll. Diese Messungen werden an einer technisch verbesserten Konstruktion nachgeholt werden.

Herrn Prof. Walcher danke ich für anregende Diskussionen und die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Über die Einsatzspannung von Zählrohren*

Von Karl Heinz Lauterjung

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Köln

(Z. Naturforschg. **7 a**, 344–351 [1952]; eingegangen am 31. Dezember 1951)

Für den Auslösebereich des Geiger-Müller-Zählrohres wird eine Formel abgeleitet, die den funktionellen Zusammenhang zwischen Einsatzspannung V_E, Mantelradius r_a, Drahtradius r_i, Gesamtfülldruck p und (bei selbstlöschenden Zählrohren) prozentualem Dampfgehalt % enthält:

$$\frac{V_E \ln (r_a/r_i)}{p r_i (a - d\,\%)} = \frac{b}{V_E \ln (r_a/r_i)}.$$

a, b, d sind für das Gas bzw. Gas-Dampf-Gemisch charakteristische Konstanten. Sie werden für einige gebräuchliche Gase und Dämpfe aus experimentellen Werten berechnet und zur Aufstellung von Nomogrammen benutzt. An einem Beispiel wird der Vorzug der hier abgeleiteten Formel gegenüber zwei anderen bisher in der Literatur gebräuchlichen gezeigt.

Bei der Verwendung von Zählrohren ist es manchmal wünschenswert, den funktionellen Zusammenhang zwischen Mantelradius, Drahtradius, Fülldruck und Einsatzspannung zu kennen. Im folgenden ist dieser Zusammenhang für fremdgelöschte und für selbstlöschende Zählrohre untersucht worden. Die theoretische Betrachtung schließt an die Überlegungen von Wilkinson[1] an.

1. Fremdgelöschte Zählrohre

Wenn die Ionisierungszahl α die Zahl der neugebildeten Elektronen je cm Weglänge in Feldrichtung angibt, die von einem Elektron durch Stoß erzeugt werden, dann ist der von n Elektronen auf der Strecke dr in Feldrichtung hervorgerufene Zuwachs dn gegeben durch

$$dn = n \alpha dr. \tag{1}$$

Gl. (1) ist das Bildungsgesetz der Elektronenlawine. In dem hier verwendeten Druckbereich wird nun mit Wilkinson[1] ein linearer Zusammenhang zwischen α und E angenommen:

$$\alpha = KE. \tag{2}$$

* Vorgetragen auf der Tagung des Verbandes der Deutschen Physikalischen Gesellschaften in Karlsruhe am 23. September 1951.

[1] D. H. Wilkinson, Physic. Rev. **74**, 1417 [1948].

wobei P der Druck in Torr auf der Ionenquellenseite ist (der Druck am Ausgang des Kanals wird dagegen vernachlässigt). In unserem Fall ($l = 4$ mm, $d = 3$ mm, $T = 300°$K, $M = 2$, $P = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr) ergeben sich

$$m = 3\,[\mathrm{mg/h}] \text{ oder } 1 \cdot 10^{21} \text{ Moleküle/h},$$

dagegen transportiert der Ionenstrom von 700 μA

$$3600 \cdot 4{,}37 \cdot 10^{17} \text{ Teilchen/h}$$

(gerechnet wird mit einwertigen Ionen). Somit ist der Molekülwirkungsgrad etwa 1,8%.

Man sieht, daß die Ionenquelle die für Pendelquellen charakteristischen Werte von Elektronen- und Molekülwirkungsgrad aufweist, darüber hinaus aber den Vorteil hat, daß die Ionen als scharf fokussiertes Bündel die Quelle verlassen.

4. *Schluß.* Abschließend ist noch etwas über die Energiehomogenität der Ionen zu sagen. Vom Erzeugungsmechanismus her haftet den Ionen eine Energieunschärfe von etwa 300 V an, die sich durch Verminderung der Elektronenstoßspannung noch herabsetzen läßt. Die tatsächlich vorhandene Inhomogenität konnte noch nicht gemessen werden, ebenso nicht der Atomionenanteil, der für die Durchführung von Kernprozessen möglichst hoch sein soll. Diese Messungen werden an einer technisch verbesserten Konstruktion nachgeholt werden.

Herrn Prof. Walcher danke ich für anregende Diskussionen und die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Über die Einsatzspannung von Zählrohren*

Von Karl Heinz Lauterjung

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Köln

(Z. Naturforschg. **7 a**, 344–351 [1952]; eingegangen am 31. Dezember 1951)

Für den Auslösebereich des Geiger-Müller-Zählrohres wird eine Formel abgeleitet, die den funktionellen Zusammenhang zwischen Einsatzspannung V_E, Mantelradius r_a, Drahtradius r_i, Gesamtfülldruck p und (bei selbstlöschenden Zählrohren) prozentualem Dampfgehalt % enthält:

$$\frac{V_E \ln (r_a/r_i)}{p r_i (a + d\,\%)} = \frac{b}{V_E \ln (r_a/r_i)}.$$

a, b, d sind für das Gas bzw. Gas-Dampf-Gemisch charakteristische Konstanten. Sie werden für einige gebräuchliche Gase und Dämpfe aus experimentellen Werten berechnet und zur Aufstellung von Nomogrammen benutzt. An einem Beispiel wird der Vorzug der hier abgeleiteten Formel gegenüber zwei anderen bisher in der Literatur gebräuchlichen gezeigt.

Bei der Verwendung von Zählrohren ist es manchmal wünschenswert, den funktionellen Zusammenhang zwischen Mantelradius, Drahtradius, Fülldruck und Einsatzspannung zu kennen. Im folgenden ist dieser Zusammenhang für fremdgelöschte und für selbstlöschende Zählrohre untersucht worden. Die theoretische Betrachtung schließt an die Überlegungen von Wilkinson[1] an.

1. Fremdgelöschte Zählrohre

Wenn die Ionisierungszahl α die Zahl der neugebildeten Elektronen je cm Weglänge in Feldrichtung angibt, die von einem Elektron durch Stoß erzeugt werden, dann ist der von n Elektronen auf der Strecke dr in Feldrichtung hervorgerufene Zuwachs dn gegeben durch

$$dn = n \alpha dr. \tag{1}$$

Gl. (1) ist das Bildungsgesetz der Elektronenlawine. In dem hier verwendeten Druckbereich wird nun mit Wilkinson[1] ein linearer Zusammenhang zwischen α und E angenommen:

$$\alpha = KE. \tag{2}$$

* Vorgetragen auf der Tagung des Verbandes der Deutschen Physikalischen Gesellschaften in Karlsruhe am 23. September 1951.

[1] D. H. Wilkinson, Physic. Rev. **74**, 1417 [1948].

Dabei ist

$$E = \frac{V}{r \ln (r_a/r_i)}$$

die Feldstärke im Zylinderkondensator des Zählrohres. Die Gesamtzahl der Elektronen einer Lawine auf der Strecke r bis r_i wird dann

$$n = n_0 \cdot \exp\left(K \frac{V}{\ln (r_a/r_i)} \int_{r_i}^{r} \frac{1}{r} \mathrm{d}r\right). \tag{3}$$

Ist r_{min} die Entfernung, bei der erstmalig die Lawinenbildung einsetzt, und V_E die Einsatzspannung für den Auslösebereich, so enthält diese erste Lawine

$$n_1 = \exp\left(K \frac{V_E}{\ln (r_a/r_i)} \int_{r_i}^{r_{min}} \frac{1}{r} \mathrm{d}r\right)$$

$$= \left(\frac{r_{min}}{r_i}\right)^{K \frac{V_E}{\ln (r_a/r_i)}} \tag{4}$$

Elektronen. Nun gilt im Zählrohr

$$\frac{V_E}{V_\pi} = \frac{r_{min}}{r_i}, \tag{5}$$

wo V_π die Einsatzspannung für den Proportionalbereich ist. Damit und mit der Abkürzung

$$b = \frac{\log n_1}{K} \tag{6}$$

erhält man aus Gl. (4)

$$\log \frac{V_E}{V_\pi} = b \frac{1}{V_E/\ln (r_a/r_i)}. \tag{7}$$

Aus der im Zählrohr geltenden Beziehung

$$\frac{V_\pi}{r_i \ln (r_a/r_i)} = \frac{V_I}{\lambda_e^p} \tag{8}$$

und wegen

$$\lambda_e^p = \sqrt{32} \cdot \frac{760}{p} \cdot \lambda_g^{760} \tag{9}$$

(V_I = Ionisierungsspannung des Füllgases, λ_e^p = freie Elektronenweglänge im Gas beim Fülldruck p [Torr], λ_g^{760} = freie Weglänge beim Druck 760 Torr) folgt mit der Abkürzung

$$a = \frac{V_I}{\sqrt{32} \cdot \lambda_g^{760} \cdot 760}: \tag{10}$$

$$V_\pi = a p r_i \ln (r_a/r_i). \tag{11}$$

Mit Gl. (11) wird schließlich Gl. (7):

$$\log \frac{V_E/\ln (r_a/r_i)}{a p r_i} = b \frac{1}{V_E/\ln (r_a/r_i)}. \tag{12}$$

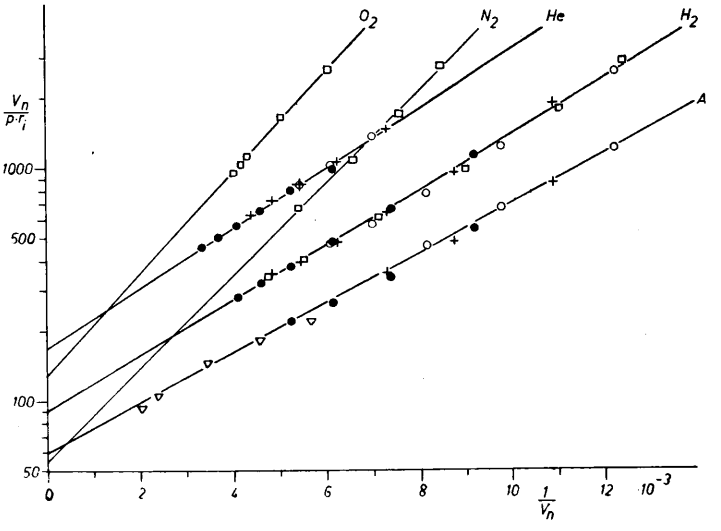


Abb. 1. Gl. (14) auf verschiedene Füllgase angewendet.

	r_a cm	r_i cm	Literatur
•	0,5	0,0125	Haines[2]
+	0,5	0,00625	Haines[2]
○	0,5	0,00375	Haines[2]
□	0,5	0,005	Werner[3]
▽	2,5	0,01	Trost[4]

Gl. (12) liefert den gewünschten funktionellen Zusammenhang zwischen Mantelradius, Drahtradius, Fülldruck und Einsatzspannung.

Die experimentelle Bestätigung der Gl. (12) geschah durch die den Arbeiten verschiedener Autoren [2, 3, 4] entnommenen Werte für r_a, r_i, p und V_E. Wird als neue Variable die „normierte" Einsatzspannung

$$V_n = V_E/\ln(r_a/r_i) \tag{13}$$

eingeführt und werden experimentell bestimmte Werte $\log \frac{V_n}{p r_i}$ gegen $1/V_n$ aufgetragen, dann sollten die Meßpunkte auf Geraden von der Form

$$\log \frac{V_n}{p r_i} = b \frac{1}{V_n} + \log a \tag{14}$$

liegen. Wie Abb. 1 zeigt, ist das der Fall. In Tab. 1 sind die aus diesen Geraden bestimmten Werte der Konstanten a (Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse) und b (Steigung der Geraden) zusammengestellt.

2. Selbstlöschende Zählrohre

Die selbstlöschenden Zählrohre sind durch die Beimischung eines geeigneten Fülldampfes zum Füllgas charakterisiert. Art und Partialdruck des Fülldampfes beeinflussen die Einsatzspannung.

Bei Füllung mit einem Gas und einem Dampf ersetzen wir in den obigen Formeln für ein Gas ap versuchsweise durch

$$a p_G + c p_D = p(a + d \cdot \%), \tag{15}$$

wo

$$p = p_G + p_D,\ d = \frac{c - a}{100} \text{ und } \% = \frac{100 \cdot p_D}{p}.$$

Statt Gl. (12) und (14) erhält man dann

$$\log \frac{V_E/\ln(r_a/r_i)}{p(a + d\%) r_i} = b \frac{1}{V_E/\ln(r_a/r_i)} \tag{16}$$

und

$$\log \frac{V_n}{p r_i} = b \frac{1}{V_n} + \log(a + d\%). \tag{17}$$

Zur experimentellen Bestätigung der Gl. (16) und zur Bestimmung der in ihr enthaltenen Konstanten a, b, d wurde für ein Argon-Methylal-Gemisch die Einsatzspannung V_E in Abhängigkeit vom Gesamtfülldruck p für die prozentualen Dampfanteile $\% = 2{,}5$, 12, 48 bei den Drahtradien $r_i = 0{,}05$; 0,075; 0,1; 0,15 mm und den Mantelradien $r_a = 6$; 11; 18 mm gemessen*. Als Kathodenmaterial wurde Messingrohr von 1 mm Wandstärke benutzt. Sämtliche Messungen wurden von den Herren cand. phys. M. Krüger und K. Steiger in dankenswerter Weise durchgeführt.

[2] C. L. Haines, Rev. Sci. Instruments **7**, 411 [1936].
[3] S. Werner, Z. Physik **92**, 705 [1934].
[4] A. Trost, Z. Physik **105**, 399 [1937].
[5] K. H. Lauterjung, Z. Naturforschg. **6a**, 333 [1951].
* Die Messungen wurden von den Herren cand.

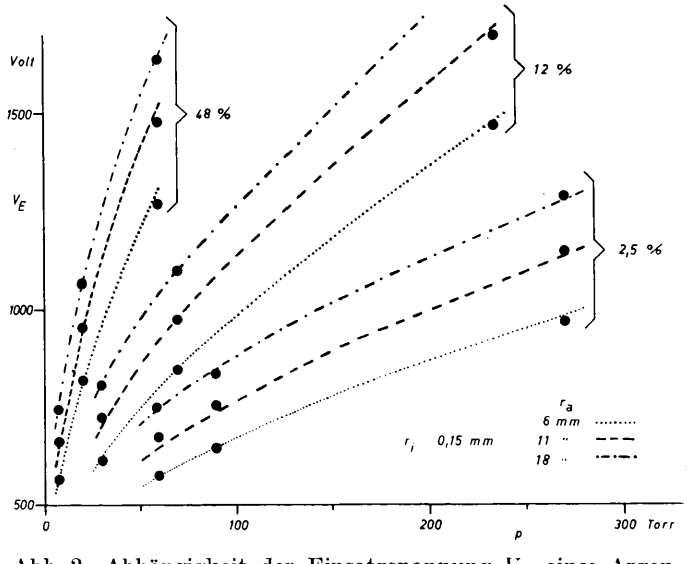


Abb. 2. Abhängigkeit der Einsatzspannung V_E eines Argon-Methylal-Zählrohrs vom Gesamtfülldruck p für den Drahtradius $r_i = 0{,}15$ mm. Parameter: prozentualer Dampfgehalt % und Mantelradius r_a.

Gas	p Torr	r_a cm	r_i 10^{-3} cm	a Volt · Torr^{-1} · cm^{-1}	b Volt^2 · Torr^{-1} · cm^{-1}	Literatur
H_2	5,5—124	0,5	3,75—12,5	90	118,5	(2), (3)
He	13,1— 58,2	0,5	3,75—12,5	170	128	(2)
N_2	8,5— 55	0,5	5,0	55	199	(3)
O_2	12,5— 52	0,5	5,0	130	217	(3)
A	15,8—528	0,5 2,5	3,75—12,5	60	107	(2), (4)

Tab. 1. Fremdgelöschte Zählrohre.

liche Zählrohre, deren effektive Länge 27 cm betrug, wurden gemeinsam gefüllt und standen während der Messungen untereinander in Verbindung. Das verwendete Argon enthielt laut Werksanalyse 98% Argon und 2% Stickstoff (O_2-Gehalt geringer als 0,1%). Das Methylal wurde zum Entzug von etwa vorhandenem Wasser mit geglühtem Kupfersulfat versetzt. V_E wurde mit einem geeichten Plateaugraphen[5] bestimmt.

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Einsatzspannung V_E vom Gesamtfülldruck p (mit dem prozentualen Dampfgehalt % und dem Mantelradius r_a als Parameter) für den Drahtradius $r_i = 0{,}15$ mm aufgetragen. Insgesamt lagen 36 solcher Kurven vor. Die drei Kurvenscharen der Abb. 2 lassen sich in einer einzigen zusammenfassen (Abb. 3), wenn statt V_E die normierte Einsatzspannung V_n der Gl. (13) benutzt wird.

In Abb. 4 ist für sämtliche Meßpunkte gemäß Gl. (17) $\log \frac{V_n}{p\, r_i}$ gegen $1/V_n$ aufgetragen. Das liefert für die drei Prozentgehalte Geraden *gleicher* Steigung. Demnach ist in dem hier untersuchten Bereich des prozentualen Dampfgehalts b eine *charakteristische* Konstante für das Argon-Methylal-Gemisch. Ihr Wert wird zu

$$b = 152\,\text{Volt}^2 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$$

bestimmt. Der Numerus des Ordinatenwertes für $1/V_n = 0$ ist gemäß Gl. (17) $a + d\%$. Trägt man ihn für die drei Prozentgehalte gegen % auf (Abb. 5), so erhält man eine Gerade, aus der die Kon-

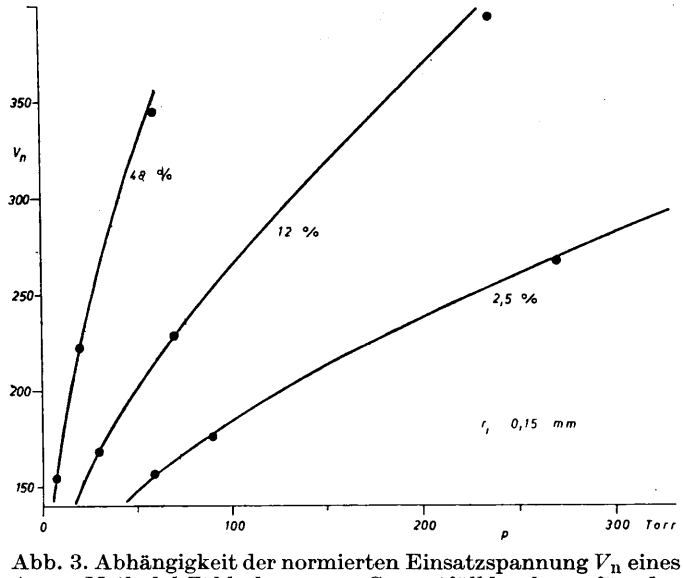


Abb. 3. Abhängigkeit der normierten Einsatzspannung V_n eines Argon-Methylal-Zählrohrs vom Gesamtfülldruck p für den Drahtradius $r_i = 0{,}15$ mm. Parameter: prozentualer Dampfgehalt %.

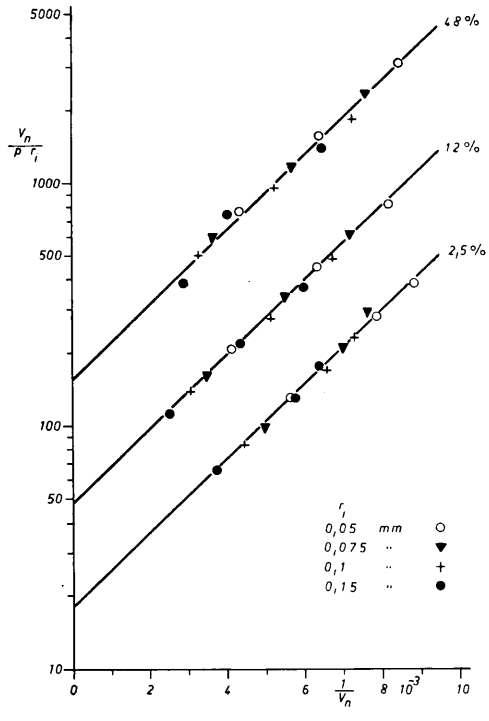


Abb. 4. $\log \frac{V_n}{p r_i} = f\left(\frac{1}{V_n}\right)$
für ein Argon-Methylal-Zählrohr.

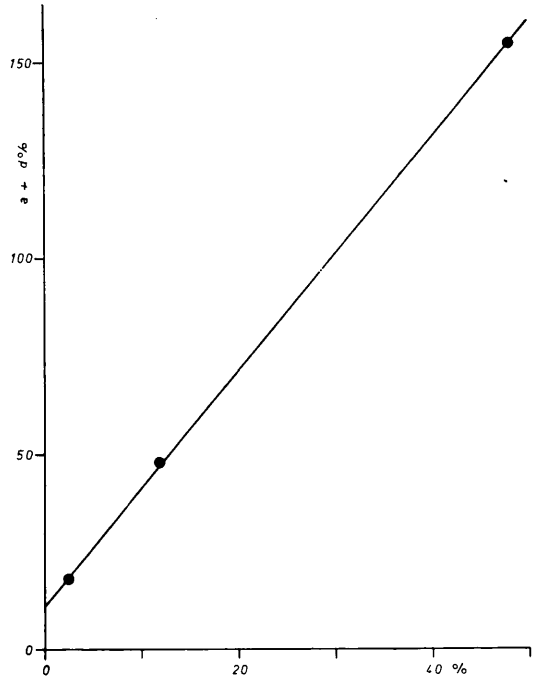


Abb. 5. Gerade zur Bestimmung der Konstanten a und d der Gl. (17) für ein Argon-Methylal-Zählrohr.

stanten a (Schnittpunkt mit der Ordinatenachse) und d (Steigung der Geraden) bestimmt werden zu

$$a = 11 \text{ Volt} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$$
$$d = 3{,}0 \text{ Volt} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}.$$

Die ursprünglich vorliegenden 36 Kurven für die Einsatzspannung als Funktion des Fülldrucks lassen sich nun durch die Gl. (16) in einer einzigen zusammenfassen, wenn mit den oben bestimmten Konstanten a und d V_n gegen $p\, r_i\, (a + d\%)$ aufgetragen wird. Wie Abb. 6 zeigt, liegen sämtliche Meßpunkte innerhalb der Meßgenauigkeit auf *einer* Kurve. Damit dürfte der eingangs gemachte Ansatz für die Füllung mit einem Gas und einem Dampf berechtigt sein.

Außer an Argon-Methylal-Zählrohren wurden die Messungen noch an Zählrohren mit Argon-Äthylalkohol- und Argon-Aceton-Füllungen durchgeführt. In Tab. 2 sind die aus den experimentellen Daten gewonnenen Werte der Konstanten a, b, c, d zusammen mit den Gültigkeitsbereichen der Variablen r_a, r_i, p, % aufgeführt.

Vergleich der Formeln für die Einsatzspannung

Die oben abgeleitete Formel für die Einsatzspannung werde hinsichtlich ihres Anwendungsbereichs mit den beiden bisher in der Literatur gebräuchlichen verglichen. Von Werner[6] wurde eine Formel angegeben:

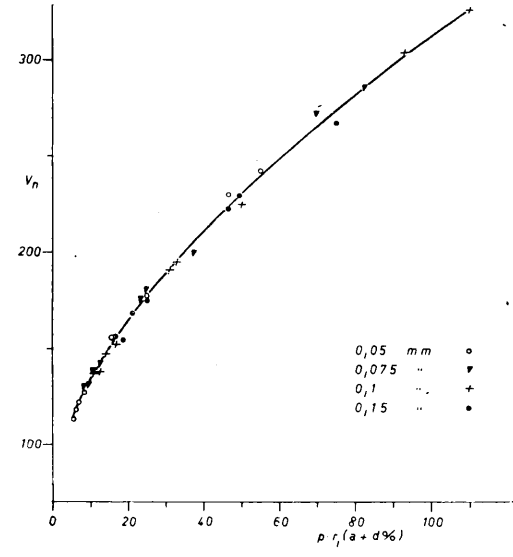


Abb. 6. Die normierte Einsatzspannung V_n eines Argon-Methylal-Zählrohrs, aufgetragen gegen das Produkt $p r_i \cdot (a + d\%)$. r_i in mm.

[6] S. Werner, Z. Physik **90**, 384 [1934].

Gas	Dampf	p Torr	%	r_a 10^{-1} cm	r_i 10^{-3} cm	a Volt · Torr^{-1} · cm^{-1}	b Volt^2 · Torr^{-1} · cm^{-1}	c Volt · Torr^{-1} · cm^{-1}	d Volt · Torr^{-1} · cm^{-1}
A	Methylal	7,5	2,5	6	5	11	152	311	3,00
		—	—	—	—				
		270	48	18	15				
A	Äthylalkohol	8	3	6	5	16,5	164	232,5	2,16
		—	—	—	—				
		310	48	18	15				
A	Aceton	10	5	6	5	25	147	413	3,88
		—	—	—	—				
		157	48	18	15				

Tab. 2. Selbstgelöschte Zählrohre.

$$V_E = \frac{U \cdot \ln r_a/r_i}{\ln\left(1 + \frac{k\,n}{p\,r_i}\right)}\,, \qquad (18)$$

mit k der freien Elektronenweglänge beim Druck 1 Torr, U dem Spannungsabfall (vom Draht aus gerechnet) im Abstand von n freien Elektronenweglängen. Die Wernersche Formel gilt für fremdgelöschte Zählrohre. Für niedrige Drucke und niedrigen prozentualen Dampfgehalt gilt sie auch bei selbstlöschenden Zählrohren.

Von Trost[4] wurde eine andere Formel angegeben:

$$V_E = (p\,r_i + k\,n)\,\varepsilon_{min} \ln (r_a/r_i)\,. \qquad (19)$$

mit k der freien Elektronenweglänge beim Druck 1 Torr, ε_{min} der Minimalfeldstärke im Abstand von n freien Elektronenweglängen vom Draht beim Druck 1 Torr. Die Trostsche Formel liefert einen linearen Zusammenhang zwischen Einsatzspannung und Fülldruck. Bei dem bekannten Kurvenverlauf

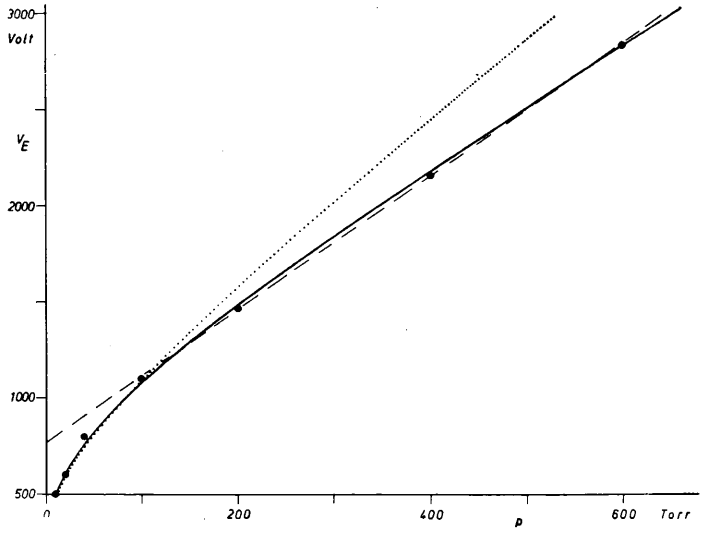


Abb. 7. Vergleich der Formeln für die Einsatzspannung.

• Meßpunkte nach Trost[4],
..... Kurve nach Gl. (18) Werner,
- - - - - Kurve nach Gl. (19) Trost,
—— Kurve nach Gl. (16).

gilt sie demnach im Bereich höherer Drucke und größerer prozentualer Dampfgehalte.

Im folgenden werden die beiden Formeln (18) und (19) mit der oben abgeleiteten (16) verglichen, indem Meßwerte von Trost[4] zugrunde gelegt werden. Sie sind an einem Zählrohr von $r_a = 25$ mm, $r_i = 0{,}1$ mm mit einer Füllung von 5% Äthylalkohol und 95% Argon im Bereich von 10 Torr bis 600 Torr bzw. $V_E = 500$ Volt bis 2833 Volt gewonnen. In Abb. 7 sind die Trostschen Meßwerte eingetragen. Die Werte der Konstanten in Gl. (18) wurden mit Hilfe der Meßpunkte für $p = 20$ bzw. 100 Torr bestimmt zu

$$U = 350\,\text{Volt}$$
$$kn = 48\,\text{mm} \cdot \text{Torr}.$$

Mit diesen Werten ist in Abb. 7 (gepunktete Kurve) die Wernersche Formel eingetragen. Die Konstanten der Gl. (19) wurden aus der Trostschen Arbeit (4) berechnet zu

$$\varepsilon_{\min} = 62{,}6\,\text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$$
$$kn = 22{,}3\,\text{mm Torr}.$$

Mit diesen Werten ist in Abb. 7 (gestrichelte Kurve) die Trostsche Formel eingetragen. Die Konstanten der Gl. (16) wurden aus den Trostschen Meßwerten bestimmt zu

$$r_i\,(a + d\%) = 0{,}513\,\text{Volt} \cdot \text{Torr}^{-1}$$
$$b = 114{,}5\,\text{Volt}^2 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}.$$

Mit diesen Werten ist in Abb. 7 (ausgezogene Kurve) die Formel Gl. (16) eingetragen.

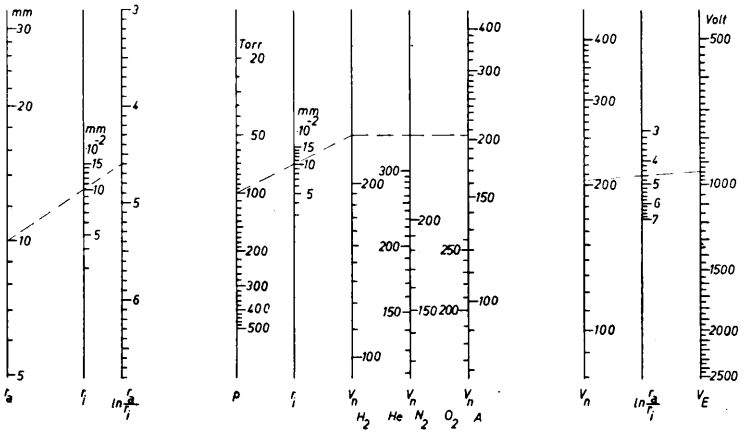


Abb. 8. Nomogramm für die Einsatzspannung fremdgelöschter Zählrohre mit Füllungen von H_2, He, N_2, O_2, A.

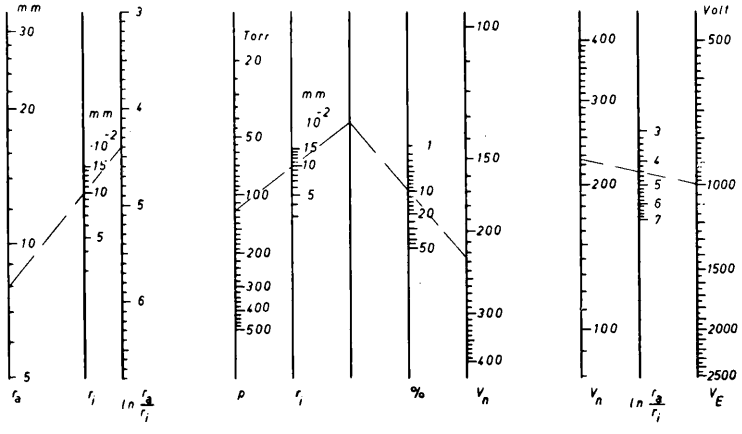


Abb. 9. Nomogramm für die Einsatzspannung selbstlöschender Zählrohre mit Argon-Methylal-Füllung.

Während die Wernersche Formel (18) nur im Bereich niedriger Drucke ($p < 100$ Torr) und die Trostsche Formel (19) nur im Bereich hoher Drucke ($p \geq 100$ Torr) gilt, gibt die Formel (16) die Einsatzspannung als Funktion des Druckes im gesamten untersuchten Bereich richtig an. Ein weiterer Vorzug der Gl. (16) liegt darin, daß ihre Konstanten a, b, d für den gesamten untersuchten Bereich des prozentualen Dampfanteils Gültigkeit haben; während sich die Größen U und kn der Gl. (18) und ε_{min}, kn der Gl. (19) mit dem prozentualen Dampfanteil ändern.

Nomogramme zur Einsatzspannung

Im Hinblick auf die praktische Anwendung der oben abgeleiteten Formeln für die Einsatzspannung Gl. (12) bzw. Gl. (16) ist der funktionelle Zusammenhang zwischen Einsatzspannung, Mantelradius, Drahtradius, Gesamtfülldruck, prozentualem Dampfgehalt (bei selbstlöschenden Zählrohren) in Form von Nomogrammen dargestellt.

1. *Fremdgelöschte Zählrohre.* Das Nomogramm für fremdgelöschte Zählrohre mit Füllungen von H_2, He, N_2, O_2, A (Abb. 8) besteht aus drei Teilnomogrammen. Soll z. B. bei vorliegendem r_a, r_i, p die Einsatzspannung V_E bestimmt werden, dann wird aus dem linken Teilnomogramm ln (r_a/r_i), aus dem mittleren V_n abgelesen und mit diesen beiden Werten in das rechte Teilnomogramm gegangen.

2. *Selbstlöschende Zählrohre.* Entsprechend ist das Nomogramm für selbstlöschende Zählrohre aufgebaut; nur daß hier noch die %-Achse für den Dampf hinzukommt. In Abb. 9 ist das Nomogramm für Argon-Methylal-Zählrohre gezeichnet.

Wie ersichtlich sind das linke und das rechte Teilnomogramm unabhängig von Füllgas bzw. Fülldampf. Im mittleren Teilnomogramm sind nur die %- und die V_n-Achse charakteristisch für das Gas-Dampf-Gemisch. Infolgedessen lassen sich die entsprechenden Nomogramme für die anderen Gemische leicht aufstellen, indem mit den Konstanten der Tab. 2 die %- und die V_n-Achse im mittleren Teilnomogramm neu berechnet werden.

Zur Frage der Röntgendosimetrie mit Festkörpern

Von I. Broser, H. Oeser und R. Warminsky

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, und dem Strahleninstitut der Freien Universität, Berlin

(Z. Naturforschg. **7 a**, 351–360 [1952]; eingegangen am 31. Dezember 1951)

Eine Reihe von Festkörpern wird bezüglich ihrer Eignung zur Dosimetrie von Röntgenstrahlen untersucht. Lumineszenz und Leitfähigkeit sind im allg. — im Gegensatz zur Schwärzung der Photoplatte — der absorbierten Strahlungsenergie proportional und können bei gleicher Strahlenzusammensetzung als Maß für die Strahlenintensität gelten. Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption (und damit von Lumineszenz und Leitfähigkeit) jedoch hängt stark von der effektiven Ordnungszahl ab. Besonders die anorganischen Stoffe unterscheiden sich in der Wellenlängenabhängigkeit erheblich von dem Verhalten einer Luftionisationskammer. Unter den organischen Leuchtstoffen lassen sich Substanzen auswählen, deren effektive Ordnungszahl der Luft sehr nahe kommt und deren Lumineszenz daher einen ähnlichen Verlauf wie der Strom einer Luftkammer aufweist.

Während also anorganische Substanzen ihrer hohen Lichtausbeute oder hohen Photoempfindlichkeit wegen gut zum qualitativen Nachweis von Röntgenstrahlen brauchbar erscheinen, sind organische Leuchtstoffe mit einer luftäquivalenten Ordnungszahl (in Verbindung mit empfindlichen Sekundärelektronen-Vervielfachern) durchaus für genaue Dosisbestimmungen geeignet und in vieler Beziehung einer Luftkammer überlegen. Durch Wahl von Leuchtstoffen bestimmter effektiver Ordnungszahl kann ferner die ionisierende Wirkung der Röntgenstrahlung in jeder beliebigen Substanz (beispielsweise Knochen, Fett) bestimmt werden.

Gewisse Festkörper, deren Absorptionsvermögen so hoch ist, daß sie die gesamte Strahlung absorbieren, eignen sich gut zur Messung der Gesamtintensität von Röntgenstrahlen.

Während die Wernersche Formel (18) nur im Bereich niedriger Drucke ($p < 100$ Torr) und die Trostsche Formel (19) nur im Bereich hoher Drucke ($p \geq 100$ Torr) gilt, gibt die Formel (16) die Einsatzspannung als Funktion des Druckes im gesamten untersuchten Bereich richtig an. Ein weiterer Vorzug der Gl. (16) liegt darin, daß ihre Konstanten a, b, d für den gesamten untersuchten Bereich des prozentualen Dampfanteils Gültigkeit haben; während sich die Größen U und kn der Gl. (18) und ε_{min}, kn der Gl. (19) mit dem prozentualen Dampfanteil ändern.

Nomogramme zur Einsatzspannung

Im Hinblick auf die praktische Anwendung der oben abgeleiteten Formeln für die Einsatzspannung Gl. (12) bzw. Gl. (16) ist der funktionelle Zusammenhang zwischen Einsatzspannung, Mantelradius, Drahtradius, Gesamtfülldruck, prozentualem Dampfgehalt (bei selbstlöschenden Zählrohren) in Form von Nomogrammen dargestellt.

1. *Fremdgelöschte Zählrohre.* Das Nomogramm für fremdgelöschte Zählrohre mit Füllungen von H_2, He, N_2, O_2, A (Abb. 8) besteht aus drei Teilnomogrammen. Soll z. B. bei vorliegendem r_a, r_i, p die Einsatzspannung V_E bestimmt werden, dann wird aus dem linken Teilnomogramm ln (r_a/r_i), aus dem mittleren V_n abgelesen und mit diesen beiden Werten in das rechte Teilnomogramm gegangen.

2. *Selbstlöschende Zählrohre.* Entsprechend ist das Nomogramm für selbstlöschende Zählrohre aufgebaut; nur daß hier noch die %-Achse für den Dampf hinzukommt. In Abb. 9 ist das Nomogramm für Argon-Methylal-Zählrohre gezeichnet.

Wie ersichtlich sind das linke und das rechte Teilnomogramm unabhängig von Füllgas bzw. Fülldampf. Im mittleren Teilnomogramm sind nur die %- und die V_n-Achse charakteristisch für das Gas-Dampf-Gemisch. Infolgedessen lassen sich die entsprechenden Nomogramme für die anderen Gemische leicht aufstellen, indem mit den Konstanten der Tab. 2 die %- und die V_n-Achse im mittleren Teilnomogramm neu berechnet werden.

Zur Frage der Röntgendosimetrie mit Festkörpern

Von I. Broser, H. Oeser und R. Warminsky

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, und dem Strahleninstitut der Freien Universität, Berlin

(Z. Naturforschg. **7 a**, 351–360 [1952]; eingegangen am 31. Dezember 1951)

Eine Reihe von Festkörpern wird bezüglich ihrer Eignung zur Dosimetrie von Röntgenstrahlen untersucht. Lumineszenz und Leitfähigkeit sind im allg. — im Gegensatz zur Schwärzung der Photoplatte — der absorbierten Strahlungsenergie proportional und können bei gleicher Strahlenzusammensetzung als Maß für die Strahlenintensität gelten. Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption (und damit von Lumineszenz und Leitfähigkeit) jedoch hängt stark von der effektiven Ordnungszahl ab. Besonders die anorganischen Stoffe unterscheiden sich in der Wellenlängenabhängigkeit erheblich von dem Verhalten einer Luftionisationskammer. Unter den organischen Leuchtstoffen lassen sich Substanzen auswählen, deren effektive Ordnungszahl der Luft sehr nahe kommt und deren Lumineszenz daher einen ähnlichen Verlauf wie der Strom einer Luftkammer aufweist.

Während also anorganische Substanzen ihrer hohen Lichtausbeute oder hohen Photoempfindlichkeit wegen gut zum qualitativen Nachweis von Röntgenstrahlen brauchbar erscheinen, sind organische Leuchtstoffe mit einer luftäquivalenten Ordnungszahl (in Verbindung mit empfindlichen Sekundärelektronen-Vervielfachern) durchaus für genaue Dosisbestimmungen geeignet und in vieler Beziehung einer Luftkammer überlegen. Durch Wahl von Leuchtstoffen bestimmter effektiver Ordnungszahl kann ferner die ionisierende Wirkung der Röntgenstrahlung in jeder beliebigen Substanz (beispielsweise Knochen, Fett) bestimmt werden.

Gewisse Festkörper, deren Absorptionsvermögen so hoch ist, daß sie die gesamte Strahlung absorbieren, eignen sich gut zur Messung der Gesamtintensität von Röntgenstrahlen.

Jede Dosismessung von Röntgenstrahlen beruht auf einer Wirkung dieser Strahlen in irgendeinem Medium. Es sind als solche Wirkungen bekannt: Die Ionisation der Luft, die Schwärzung der photographischen Platte, die Verfärbung von Farbstoffen (z. B. Bariumplatincyanür), die Änderung des elektrischen Widerstandes gewisser kristalliner Substanzen (wie Se, CdS) und die Lumineszenz von Leuchtstoffen[1]. Zur Grundlage der Standard-Meßmethode und zur Definition der Dosiseinheit „r" ist die Ionisation der Luft ausgewählt worden. Luft ist als Meßsubstanz überall in gleicher Zusammensetzung leicht verfügbar, und die Messung des Ionisationsstromes läßt sich gut reproduzieren. Vor allem aber besitzt Luft eine ähnliche effektive Ordnungszahl wie Wasser. Dies ist im Hinblick auf die Medizin wichtig, da dann angenommen werden kann, daß die Ionisation in Luft in ähnlicher Weise von der Strahlenhärte abhängt wie die Ionisation in Wasser und damit in den hauptsächlichen Bestandteilen der Gewebe.

Es ist jedoch nur beschränkt möglich, auf Grund von Messungen der Luftionisation die Wirkung von Röntgenstrahlen in Festkörpern oder Flüssigkeiten zu beurteilen. Die Verhältnisse der Strahlenabsorption in Luft sind auf andere Stoffe nur dann übertragbar, wenn die Absorption in diesen Stoffen mit der in Luft bei jeder Strahlenhärte übereinstimmt. Viele Stoffe, darunter bestimmte menschliche und tierische Gewebe, wie Knorpel und Knochen, zeigen aber bezüglich der Strahlenabsorption erhebliche Abweichungen gegenüber Luft und Wasser. Ferner können selbst bei gleichen Absorptionskoeffizienten von Festkörper (bzw. Flüssigkeit) und Luft Unterschiede in der Wellenlängenabhängigkeit auftreten, wenn größere Schichtdicken zu durchstrahlen sind, da zur Dosismessung immer nur ein kleiner Bruchteil der auffallenden Strahlung dient. Ein weiteres Problem bei der Dosisbestimmung mit Ionisationskammern bildet die notwendige Begrenzung des Meßraumes durch feste Wände, insbesondere wenn kleine Kammervolumina benötigt werden oder bei Verwendung weicher Strahlen.

In neuerer Zeit hat der Nachweis von Röntgenstrahlen mit Hilfe von Festkörpern ein steigendes Interesse gefunden, und es erscheint wünschenswert, die Eignung solcher Methoden für die Dosimetrie näher zu untersuchen. In Betracht kommen Beobachtungen über den Einfluß von Röntgenstrahlen auf das elektrische Leitvermögen gewisser kristalliner Verbindungen[2] (wie CdS-Kristalle) und ferner Messungen der Lumineszenz von Leuchtstoffen mit Hilfe von Sekundärelektronen-Vervielfachern[3]. Der Vorteil gegenüber der Ionisationsmessung in Luft liegt bei der Widerstandsänderung von Kristallen vorwiegend in der Einfachheit, bei der Bestimmung der Lumineszenzintensität u. a. in der wesentlich höheren Empfindlichkeit der betreffenden Meßanordnung.

In unseren Untersuchungen wurde — neben der Frage nach Konstanz, Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit — vor allem zu klären versucht, wie weit die Wellenlängenabhängigkeit von Leitvermögen oder Lumineszenz der verwendeten Festkörper diese als Dosimeter für Röntgenstrahlen geeignet erscheinen lassen. Wir haben eine Reihe von Stoffen untersucht, die als Nachweismittel für Röntgenstrahlen in Betracht kommen. Die Meßergebnisse wurden mit denen einer gebräuchlichen Ionisationskammer verglichen. Außerdem gelang es uns, mit Hilfe eines Festkörpers die Gesamtintensität einer Röntgenstrahlung zu messen, was für Absorptionsmessungen wichtig ist und bisher nur schwierig — hauptsächlich unter Ausnutzung kalorimetrischer Effekte — möglich war.

Messungen

Die von uns untersuchten Festkörper wurden einer variablen Röntgenstrahlung ausgesetzt. Sie wurde erzeugt in einem für medizinisch-therapeutische Zwecke bestimmten Röntgenapparat (C. H. F. Müller, Typ RT 200, 50—200 kV Röhren-Gleichspannung, 2—20 mA Stromstärke). Das heterogene Strahlengemisch

[1] H. Holthusen u. R. Braun, „Grundlagen und Praxis der Röntgenstrahlendosierung", Thieme, Leipzig 1933. R. Glocker, „Röntgen- und Radiumphysik für Mediziner", Thieme, Stuttgart 1949. F. Wachsmann, in H. Meyer u. K. Matthes, „Die Strahlentherapie", Thieme, Stuttgart 1949. R. Jaeger, Z. angew. Physik **3**, 191 [1951]. R. W. Pohl, Naturwiss. **38**, 147 [1951]. W. Minder, Radiol. clin. [Basel] **20**, 286 [1951].

[2] R. Frerichs, Naturwiss. **33**, 281 [1946]. R. Warminsky, Diss. Techn. Universität Berlin 1948. I. Faßbender u. O. Hachenberg, Ann. Physik **6**, 229 [1949]. I. Broser, H. Oeser u. R. Warminsky, Z. Naturforschg. **5a**, 214 [1950]. R. Frerichs, J. applied Physics **21**, 312 [1950].

[3] R. H. Herz, Fortsch. Gebiete Röntgenstrahlen **54**, 6 [1936]. R. H. Morgan, Amer. J. Roent. Rad. Ther. **47**, 777 [1942]. Marshall, Collman u. Hunter, Rev. Sci. Instruments **18**, 501 [1947]. I. Broser, H. Kallmann u. U. Martius, Z. Naturforschg. **4a**, 204 [1949].

wurde so gefiltert, daß jeweils ein möglichst hoher Homogenitätsgrad vorhanden war (Normalstrahlung nach Wachsmann, Homogenitätsgrad um 0,75)[4]. In Abb. 1 sind die Filterwerte in mm Cu für die verschiedenen Strahlenqualitäten eingetragen. Zur Bestimmung der Intensitäts- und Wellenlängenabhängigkeit der Festkörpereigenschaften (Schwärzung der photographischen Platte, Leitvermögen und Lumineszenz) diente der Vergleich mit dem Strom einer Luftionisationskammer (Fingerhutkammer einschließlich des Universal-Dosimeters von Siemens & Reiniger).

Vergleich zwischen photochemischem Effekt, Lumineszenz und Leitvermögen von Festkörpern gleicher Absorptionseigenschaften

Es wurden die drei wichtigsten Methoden des Nachweises von Röntgenstrahlen mit Festkörpern — die Schwärzung einer photographischen Platte, die Widerstandsänderung eines Kristalles und die Lumineszenz eines Leuchtstoffes — miteinander verglichen. Dabei wurden Stoffe ähnlicher Absorptionseigenschaften (effektive Ordnungszahl) verwendet, um zu prüfen, ob die verschiedenartigen Meßmethoden die gleiche Wellenlängenabhängigkeit zeigen. Voraussetzung für einen derartigen Vergleich ist, daß zwischen dem beobachteten Effekt und der Röntgenintensität bei gleicher Strahlenzusammensetzung ein linearer Zusammenhang besteht.

Bei der Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Schwärzung einer photographischen Platte wurde dem Umstand, daß die Schwärzung nicht immer der auffallenden Röntgenintensität proportional ist, dadurch Rechnung getragen, daß bei jeder Strahlenspannung stets eine ungefähr gleich starke Schwärzung (und zwar immer im linearen Bereich der Graduationskurve) erzeugt und die jeweils dazu erforderliche Röntgendosis mit der Fingerhutkammer gemessen wurde. Das Verhältnis von Schwärzung zu Ionisationsstrom (in Prozenten des maximalen Wertes) als Funktion der Röhrenspannung ist in Abb. 1 dargestellt. Außer dem Nachteil der nicht-linearen Intensitätsabhängigkeit läßt diese hauptsächlich durch das Silberbromid bedingte Wellenlängenabhängigkeit die Photoplatte nicht als Dosimeter geeignet erscheinen. Hinzu kommt, daß dieses Dosimetrieverfahren eine schlechte Reproduzierbarkeit besitzt, und daß die Schwärzung einer Photoplatte nur die Dosis als das zeitliche Integral, nicht aber die häufig gesuchte Dosisleistung wiedergibt.

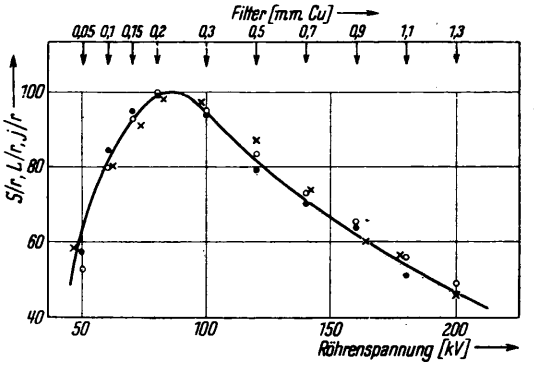


Abb. 1. Vergleich der Wellenlängenabhängigkeiten der drei Festkörpereigenschaften: Photochemischer Effekt, Widerstandsänderung und Lumineszenz mit dem Ionisationsstrom einer Luftkammer [• • • Schwärzung (S) einer Photoplatte; o o o Leitvermögen (j) von CdS; × × × Lumineszenz (L) von CdS]; in willkürlichen Einheiten.

Eine zweite Messung wurde an einem Stoff mit ähnlichem Absorptionsvermögen durchgeführt; es wurde die Widerstandsänderung eines CdS-Kristalles als Funktion der Strahlenspannung bestimmt. Der Kristall war etwa 0,5 cm² groß und 25 mg/cm² dick. Die Elektroden waren einseitig aufgedampft und ließen einen Spalt von etwa 1 mm frei. Die Intensitätsabhängigkeit des benutzten Kristalles bei konstanter Strahlenzusammensetzung war linear. Die Meßpunkte, das Verhältnis von Leitfähigkeit zu Dosimeterstrom, sind ebenfalls in Abb. 1 eingetragen. Wie schon in einer früheren Arbeit[2] mitgeteilt wurde, ist auch hier die Wellenlängenabhängigkeit naturgemäß eine andere als die der Ionisationskammer. Der Kurvenverlauf für die CdS-Leitfähigkeit und für die Schwärzung der Photoplatte weist bei Belichtung mit verschiedenartigen Röntgenstrahlenqualitäten eine weitgehende Übereinstimmung auf. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die effektiven Ordnungszahlen von CdS (= 46,5) und von AgBr (= 43,5) beinahe gleich sind, und daß damit beide Stoffe eine sehr ähnliche Wellenlängenabhängigkeit besitzen. Man darf hieraus schließen, daß die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Bromsilberschwärzung und den CdS-Kristall der absorbierten Energie proportional ist.

Diese Proportionalität zwischen Meßwert und absorbierter Strahlung wird durch eine dritte Art der Messung, nämlich der Bestimmung der Lumines-

[4] F. Wachsmann, Strahlenther. **83**, 41 [1950], siehe ferner unter [1].

zenz eines gut leuchtenden CdS-Kristalles noch stärker verdeutlicht. Zur Messung diente ein etwa ebenfalls 0,5 cm² großer und 25 mg/cm² dicker CdS-Kristall, dessen Lichtausbeute bei gleicher Strahlenzusammensetzung unabhängig von der anregenden Strahlenenergie war. Die Lumineszenz wurde mit Hilfe eines rotempfindlichen Sekundärelektronen-Vervielfachers ausgemessen. Da die Röntgenstrahlen einen direkten Einfluß auf die Photokathode des Vervielfachers ausübten, wurde gemäß der in Abb. 2 angegebenen Meßanordnung dafür

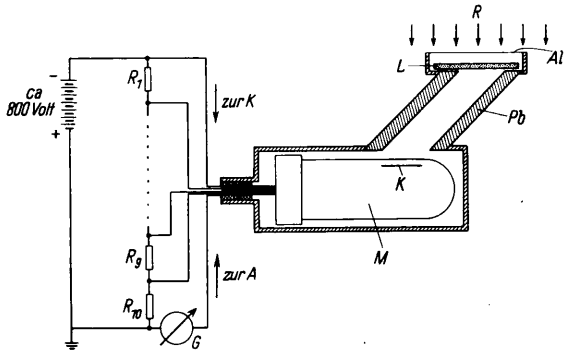


Abb. 2. Schematische Darstellung der Anordnung zur Lumineszenzmessung bei Anregung mit Röntgenstrahlen. R = Röntgenstrahlung; L = Leuchtstoff; Al = Al-Folie; Pb = Bleirohr; K = Photokathode; M = Multiplier; A = Anode; G = Galvanometer.

gesorgt, daß die Röntgenstrahlen nur den Kristall, nicht aber den Vervielfacher trafen, während das ausgesandte Lumineszenzlicht ohne größere Verluste zur Photokathode gelangen konnte. Eine Kontrollmessung zeigte, daß die etwa noch durch Streuung auf den Vervielfacher gelangende Röntgenstrahlung so schwach war, daß die Messung der Lumineszenz nicht verfälscht wurde. Die Meßpunkte (Verhältnis von Lumineszenzintensität zu Dosimeterstrom in Prozenten des Maximalwertes) stimmen praktisch mit denen aus der Widerstandsänderung des CdS-Kristalles und denen aus der Schwärzung der Photoplatte ermittelten überein (Abb. 1).

Es darf hieraus gefolgert werden: Besteht zwischen einer durch Röntgenstrahlen beeinflußbaren Eigenschaft eines Festkörpers — sei es Schwärzung, Leitvermögen oder Lumineszenz — bei gleicher Strahlenzusammensetzung Proportionalität zwischen auffallender Strahlenintensität und Meßwert des Festkörpers, so wird bei Änderung der Strahlenhärte der Verlauf der Meßpunkte im allgemeinen bestimmt sein durch die Absorptionseigenschaften des betreffenden Körpers[1]. Es ist dann gleichgültig, ob sich die im Festkörper absorbierte Energie als Schwärzung, Widerstandsänderung oder Lumineszenz äußert, stets werden die Wellenlängenabhängigkeiten dieser Eigenschaften bei dem gleichen Stoff dieselben sein. Aus diesem Grunde ist es zur Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit irgendeiner der Festkörpereigenschaften nur notwendig, den Verlauf einer dieser Eigenschaften zu kennen. Wir haben die Methode der Lumineszenzmessung herausgegriffen, weil auf diese Weise eine ganze Reihe von Stoffen verschiedener mittlerer Ordnungszahl schnell und einfach ausgemessen werden konnte.

Wellenlängenabhängigkeit der Lumineszenz verschiedener anorganischer und organischer Leuchtstoffe

Der erste Teil der Lumineszenzuntersuchungen, die stets in der durch Abb. 2 dargestellten Anordnung erfolgten, wurde an einer Reihe der bekanntesten anorganischen Leuchtstoffe durchgeführt. Von den Stoffen ZnS-Cu, ZnO, $CaWO_4$ waren feinkristalline Schichten von ca. 20 mg/cm² Dicke durch Sedimentation hergestellt worden, während KBr-Tl und ein weißer Saphir (Al_2O_3) als größere einheitliche Kristalle von 2 bis 3 mm Schichtdicke vorlagen. Bei gleicher Strahlenzusammensetzung zeigten alle untersuchten Stoffe eine von der Intensität unabhängige Lichtausbeute. In Abb. 3

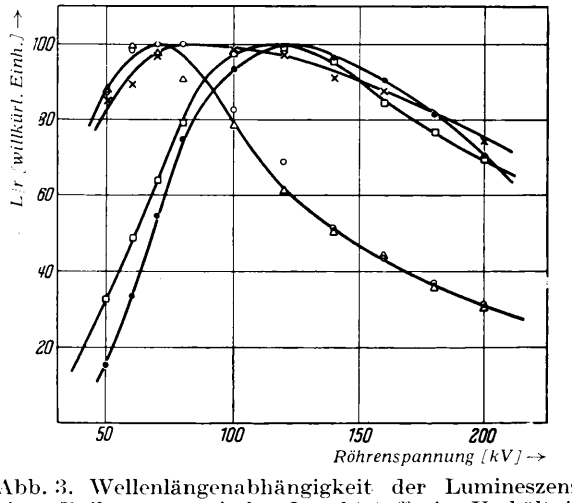


Abb. 3. Wellenlängenabhängigkeit der Lumineszenz einer Reihe *anorganischer* Leuchtstoffe im Verhältnis zum Strom einer Ionisationskammer (o o o ZnO; • • • KBr-Tl; □ □ □ Al_2O_3; △ △ △ ZnS-Cu; × × × $CaWO_4$).

ist die Abhängigkeit von der Strahlenhärte dargestellt; als Ordinate wurde wiederum das Verhältnis Lumineszenzintensität zu Dosimeterstrom aufgetragen. Man sieht, daß die verschiedenen anorganischen Substanzen eine verschiedenartige Wellenlängenabhängigkeit besitzen. Interessant ist, daß ZnS-Cu und ZnO, deren Absorptionsvermögen vor allen Dingen durch die Zn-Atome bestimmt sein dürfte, praktisch den gleichen Lumineszenzverlauf besitzen. Erstaunlicherweise weist $CaWO_4$ eine besonders geringe Abweichung vom Verhalten einer Luftionisationskammer auf. Man muß aber bedenken, daß bei Verwendung von rein monochromatischen Strahlungen ganz allgemein noch stärkere Abweichungen zu erwarten sind, so daß diese mit Normalstrahlung durchgeführten Messungen uns also nur ein qualitatives Bild geben. Ferner ist zu beachten, daß die Wellenlängenabhängigkeit der aufgetragenen Meßwerte etwas von der Schichtdicke abhängen kann, wenn schon ein merklicher Anteil der Strahlung in dem Festkörper absorbiert wird.

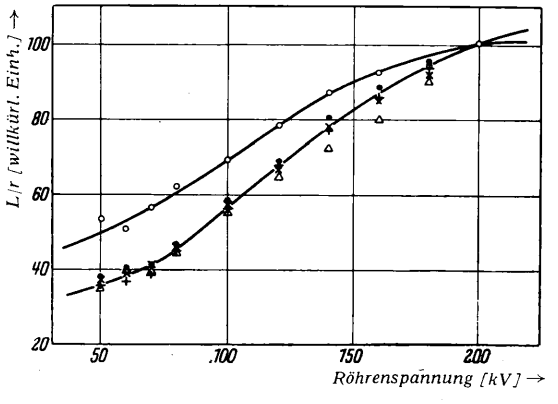


Abb. 4. Wellenlängenabhängigkeit der Lumineszenz einer Reihe *organischer* Leuchtstoffe mit gleicher effektiver Ordnungszahl im Verhältnis zum Strom einer Ionisationskammer (o o o Diamant; • • • Diphenyl; × × × Stilben; △ △ △ Naphthalin dick; + + + Naphthalin dünn).

Wir haben die Schichtdicken deshalb so gewählt, daß dieser Einfluß nicht allzugroß ist. Abb. 3 zeigt, daß die untersuchten anorganischen Leuchtstoffe wegen ihrer großen Abweichung vom Verhalten der Ionisationskammer wohl kaum für genaue Dosismessungen in Betracht kommen. Die hohe Absorption bedingt aber eine große Empfindlichkeit, so daß sie für mehr qualitative Messungen, insbesondere von schwächeren Strahlenintensitäten sehr geeignet sein werden, und zwar als Leuchtstoff oder auch teilweise als Photowiderstand.

Der zweite Teil der Lumineszenzuntersuchungen wurde an einer Reihe bekannter organischer Substanzen durchgeführt. Wiederum wurde zunächst Proportionalität zwischen Intensität und Lumineszenz bei gleicher Strahlenzusammensetzung nachgewiesen. Abb. 4 gibt die Wellenlängenabhängigkeit einiger Kohlenwasserstoffe und eines Diamanten wieder. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei anorganischen Substanzen nimmt das Verhältnis von Lumineszenz zu Dosimeterstrom von harter zu weicher Strahlung hier stetig ab[5]. Wichtig ist ferner, daß diese organischen Substanzen einen nur geringen Teil der auffallenden Strahlen absorbieren, so daß praktisch keine Schichtdickenabhängigkeit mehr besteht. Man erkennt dies gut aus dem Vergleich zweier Naphthalinblöcke, deren Schichtdicken sich etwa um einen Faktor 5 unterscheiden, während der Kurvenverlauf im Rahmen der Meßgenauigkeit der gleiche ist.

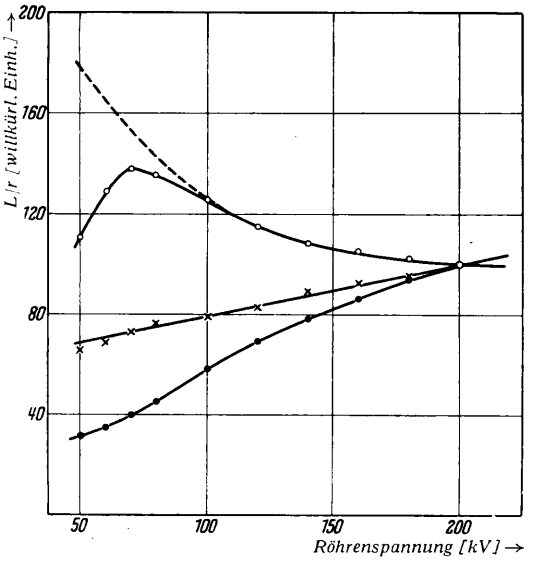


Abb. 5. Wellenlängenabhängigkeit der Lumineszenz einer Reihe organischer Leuchtstoffe mit verschiedener effektiver Ordnungszahl im Verhältnis zum Strom einer Ionisationskammer (o o o Sulfosalicylsäure; × × × Salicylsäure; • • • Diphenyl).

Auch die bekannten organischen Substanzen unterscheiden sich also noch beträchtlich in der Wellenlängenabhängigkeit vom Verhalten einer Ionisationskammer. Dies ist aber verständlich,

[5] Zu den gleichen Ergebnissen mit Anthracen kam R. Glocker; nach einem Vortrag auf der Tagung der Deutschen Röntgenologischen Gesellschaft, Baden-Baden, Sept. 1951.

wenn man bedenkt, daß die effektive Ordnungszahl aller untersuchten Substanzen fast genau 6,0 beträgt, während der entsprechende Wert für Luft 7,7 ist.

Um den Einfluß der Ordnungszahl auf die Wellenlängenabhängigkeit deutlich zu machen, haben wir noch zwei bisher als Leuchtstoff wenig bekannte organische Substanzen mit verschiedenen effektiven Atomnummern untersucht. Abb. 5 zeigt die Wellenlängenabhängigkeit von Diphenyl ($O_{\text{eff}} = 5{,}95$), Salicylsäure ($O_{\text{eff}} = 6{,}95$) und von Sulfosalicylsäure ($O_{\text{eff}} = 11{,}3$) im Vergleich mit einer Ionisationskammer. Man erkennt gut, daß mit wachsender effektiver Ordnungszahl eine systematische Veränderung der Wellenlängenabhängigkeit eintritt, und zwar derart, daß das Verhältnis der Lumineszenz bei 200 zu der bei 50 kV immer kleiner wird. (Das Auftreten eines Maximums bei Sulfosalicylsäure scheint auf eine zu große Schichtdicke der verwendeten Substanz zurückzuführen zu sein; der Kurvenverlauf bei dünnen Schichten dürfte etwa der gestrichelten Linie entsprechen.) Man sieht leicht ein, daß eine feste Substanz mit einer Ordnungszahl ähnlich wie Luft praktisch auch die gleiche Wellenlängenabhängigkeit wie eine Luftkammer zeigen wird. Leider stand uns bisher eine derartige Substanz mit ausreichender Lumineszenz nicht zur Verfügung. Es sollte aber möglich sein, einen lumineszierenden organischen Stoff mit luftäquivalenter Atomnummer und damit luftäquivalenten Absorptionseigenschaften zu finden.

Messung der Gesamtstrahlung

Soll mit einem Festkörper die Dosis oder Dosisleistung bestimmt werden, so darf nur ein Bruchteil der auffallenden Strahlung in dem zur Messung dienenden Stoff absorbiert werden. Wird dagegen praktisch die gesamte Strahlung absorbiert, so hat man, wenn die absorbierte Energie als Widerstandsänderung oder Lumineszenz nachweisbar ist, ein einfaches Mittel zur Messung der Gesamtintensität in der Hand. Prinzipiell geeignet ist jeder Stoff, dessen Lumineszenz oder Widerstandsänderung der absorbierten Röntgenintensität proportional ist und der die gesamte Strahlung absorbiert. Da für harte Strahlung aber relative große Schichtdicken erforderlich sind, auch wenn es sich um Stoffe mit hohem Atomgewicht handelt, kommen Substanzen in feinkristalliner Form nicht in Frage. Für Leitfähigkeitsmessungen sind sie von vornherein untauglich, bei Lumineszenzmessungen würden durch Streuung und Absorption des ausgesandten Lichtes zu große Fehler entstehen. Es kommen also nur Stoffe in Betracht, von denen Kristalle oder durchsichtige Schichten in größerer Schichtdicke herstellbar sind.

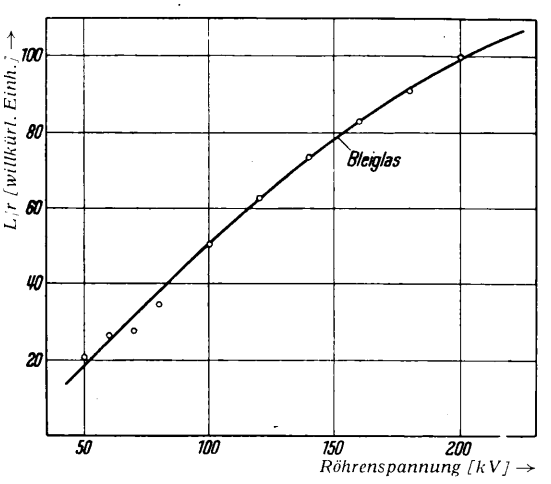


Abb. 6. Wellenlängenabhängigkeit der Lumineszenz von Bleiglas (2 cm stark) im Verhältnis zum Strom einer Ionisationskammer.

Für Lumineszenzmessungen zur Bestimmung der Gesamtintensität erscheint beispielsweise $CaWO_4$ in Form größerer einheitlicher Kristalle (Sheillit) — jetzt auch synthetisch herstellbar — geeignet. Derartige Kristalle standen uns nicht zur Verfügung. Wir haben deshalb Bleiglas gewählt, das ein sehr hohes Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlung besitzt und von dem beliebige Schichtdicken durchsichtig herstellbar sind. Unsere Messungen ergaben, daß das Lumineszenzvermögen zwar nicht so gut ist wie das der üblichen Leuchtstoffe, doch immer noch ausreichend, um auch schwächere Röntgenstrahlenintensitäten auszumessen. Abb. 6 zeigt die mit einer 2 cm starken Bleiglasscheibe ermittelten, der Gesamtintensität proportionalen Lumineszenzwerte (wieder im Verhältnis zum Ionisationsstrom) bei den verschiedenen Strahlenspannungen. Irgendwelche Absorptionsmaxima, beispielsweise des Bleies, sind nicht zu erkennen, weil stets die gesamte Strahlung absorbiert wurde.

Ähnlich wie durch Lumineszenzmessungen könnte die Gesamtintensität auch durch Messung der Widerstandsänderung von Festkörpern durchgeführt werden, sofern photoempfindliche Kristalle in ausreichender Größe herstellbar sind und der

Leitungsmechanismus keine Abweichungen von der Proportionalität zwischen Photostrom und absorbierter Energie mit sich bringt.

Absorptionsmessungen

Aus allen Messungen geht immer wieder hervor, daß die Absorptionseigenschaften für den Verlauf der Kurven maßgebend sind, wenn nur Intensitätsproportionalität bei gleicher Strahlenzusammensetzung vorhanden ist. Um nochmals genau zu prüfen, daß die an den organischen Substanzen ermittelte Wellenlängenabhängigkeit wirklich den Absorptionsverlauf darstellt, wurde noch eine direkte Absorptionsmessung durchgeführt. Wir wählten hierzu das schon hinsichtlich der Lumineszenz untersuchte Naphthalin in großer Schichtdicke (Abb. 4) aus.

Mit einem Dosimeter wurde zunächst die durch diesen Stoff hervorgerufene relative Dosisschwächung bestimmt. Das Naphthalin, das in einer Schichtdicke von etwa ½ cm vorlag, wurde in den Strahlengang der Röntgenstrahlung dicht über der Fingerhutkammer angebracht und der Dosimeterstrom mit und ohne Substanz ausgemessen. In der Abb. 7 ist die relative Dosisschwächung $(r - r_1)/r$ (r ungeschwächte, r_1 geschwächte Dosis) des Naphthalins in Abhängigkeit von der Röhrenspannung angegeben, wobei die Meßwerte alle auf den gleichen Wert bei hoher kV-Zahl normiert sind. Da das Dosimeter nur einen von der Wellenlänge abhängigen Bruchteil der Gesamtstrahlung mißt, gestattet der Verlauf der mit dem Dosimeter gemessenen Dosisschwächung $(r - r_1)/r$ noch keinen Vergleich mit den gemessenen Werten der relativen Lumineszenz L/r. Zur Bestimmung der wahren Absorption A muß man die Intensität I der gesamten Strahlung kennen. Der den Lumineszenzmessungen äquivalente Wert ist:

$$\frac{A}{r} = \frac{I - I_1}{r} = \left(1 - \frac{I_1}{I}\right)\frac{I}{r} = \frac{r - r_1}{r}\,\frac{I}{r}\,.$$

(I_1 = Intensität nach Durchgang der Strahlung durch die Meßsubstanz)

wenn man bedenkt, daß

$$\frac{I_1}{I} = \frac{r_1}{r}$$

ist. Hierbei ist $(r - r_1)/r$ die oben (Abb. 7) gemessene Dosisschwächung und I/r das Verhältnis zwischen Gesamtintensität und Dosis bei einem bestimmten Wellenlängengemisch. Unter der Voraussetzung, daß die Lumineszenz des Bleiglases stets der absorbierten Energie proportional war, ist I/r gleichzeitig das Verhältnis von Lumineszenz des Bleiglases zu Dosimeterstrom und kann der Abb. 6 entnommen werden.

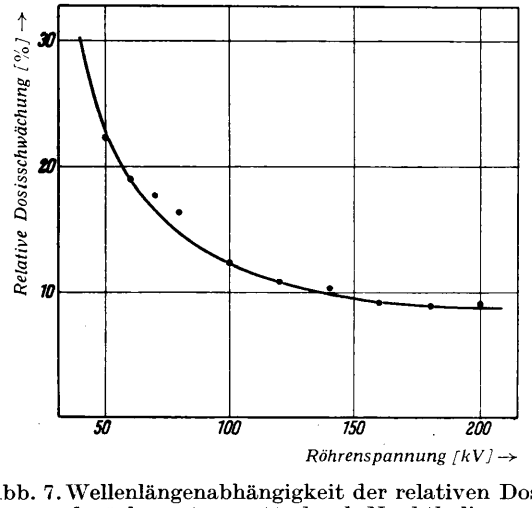


Abb. 7. Wellenlängenabhängigkeit der relativen Dosisschwächung $(r - r_1)/r$ durch Naphthalin.

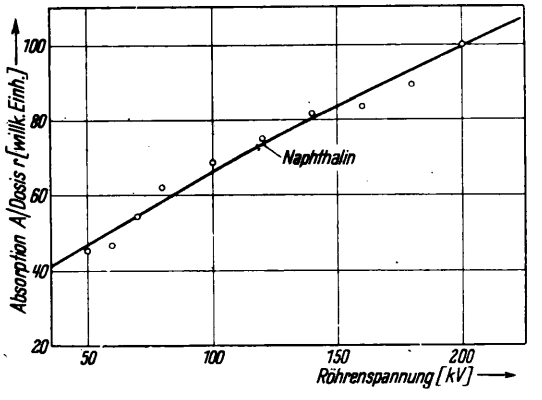


Abb. 8. Wellenlängenabhängigkeit der Absorption von Naphthalin im Verhältnis zum Ionisationsstrom einer Luftkammer.

Für Naphthalin haben wir den Absorptionsverlauf A/r nach der obigen Gleichung aus den Meßpunkten der Abb. 6 und 7 errechnet und in willkürlichen Einheiten in Abb. 8 dargestellt. Man erkennt, daß die Wellenlängenabhängigkeit von A/r innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem Verlauf von L/r von Naphthalin übereinstimmt, so daß auch direkt gezeigt ist, daß die Lumineszenz dieses Leuchtstoffes der absorbierten Röntgenintensität proportional ist. Diese Proportionalität darf man hiernach wohl bei allen untersuchten organischen Leuchtstoffen voraussetzen.

Diskussion

Auf Grund der vorliegenden Meßergebnisse lassen sich einige Aussagen darüber machen, inwieweit Festkörper für die Dosimetrie von Röntgenstrahlen brauchbar erscheinen. Eine wesentliche Rolle bei der Beurteilung dieser Frage spielt die Wellenlängenabhängigkeit. Wie zu erwarten war, zeigen alle untersuchten Stoffe, die sich in der effektiven Ordnungszahl von Luft unterscheiden, merkliche Abweichungen vom Verhalten einer Ionisationskammer. Diese Abweichungen sind naturgemäß um so stärker, je größer der Unterschied in der Ordnungszahl ist. Es bietet sich hier sogar eine Möglichkeit, die mittlere Atomnummer aus der Form der Wellenlängenabhängigkeit zu bestimmen. Allerdings ist dabei zu bedenken, daß der Begriff der effektiven Ordnungszahl nur dann sinnvoll ist, wenn die benutzten Leuchtstoffsubstanzen keine Absorptionskante in dem betreffenden Spektralgebiet aufweisen. Dies trifft jedoch nur teilweise zu, wie an dem Verhalten der untersuchten anorganischen Substanzen zu erkennen ist. Das Auftreten von Maxima in der Wellenlängenabhängigkeit ist zum Teil durch die Wahl zu großer Schichtdicken, zum Teil aber auch durch das Vorhandensein von Absorptionskanten zu erklären. In dem von uns untersuchten Bereich der Röntgenstrahlen sollte der Begriff der effektiven Ordnungszahl also nur für die leichteren Elemente verwendet werden.

Benutzt man als Leuchtstoff eine Substanz mit der gleichen effektiven Ordnungszahl wie Luft, so stellt er in Verbindung mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher ein sehr geeignetes Mittel zur Dosimetrie von Röntgenstrahlen dar. Neben ihrer um Größenordnungen höheren Empfindlichkeit, der sehr viel geringeren Trägheit und der beliebig wählbaren Form und Größe besitzt diese Anordnung auch in bezug auf die Wellenlängenabhängigkeit wesentliche Vorteile gegenüber einer Luftkammer. Hierbei spielt vor allem die Tatsache eine Rolle, daß bei der Festkörpermethode alle störenden Wände fortfallen. Dadurch fehlen die Abweichungen, die bei weicher Strahlung infolge zu hoher Absorption des Wandmaterials und bei sehr harter Strahlung infolge des gestörten Gleichgewichts zwischen den erzeugten Sekundärelektronen innerhalb und außerhalb des Dosimeters auftreten. Die Kombination eines Leuchtstoffes von der mittleren Ordnungszahl der Luft mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher läßt sich damit — im Gegensatz zu den gebräuchlichen Dosimetern — praktisch im gesamten Gebiet der Röntgen- und γ-Strahlen zur Dosimetrie verwenden. Eine Einschränkung tritt lediglich bei sehr weichen Strahlen auf, wo bei organischen Leuchtstoffen eine leichte Abnahme der Lichtausbeute mit zunehmender Wellenlänge zu erwarten ist. Dies folgt aus der Tatsache, daß die Lichtausbeute der organischen Substanzen für schnelle Elektronen im allgemeinen sehr viel größer ist als für die stark ionisierenden α-Teilchen[6], und besonders aus Messungen der Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen[7]. Da aber über die Ursachen dieser Inkonstanz der Lichtausbeute fester organischer Substanzen nur wenig bekannt ist und die Abweichungen zudem bei den verschiedenen Stoffen unterschiedlich stark sind, besteht durchaus die Möglichkeit, daß durch geeignete Maßnahmen (sehr große Reinheit, sauberer Kristallaufbau usw.) auch diese kleinen Fehler in der Wellenlängenabhängigkeit des Leuchtstoffdosimeters verhindert werden können.

Von großem Vorteil ist ferner die Möglichkeit, mit Hilfe von Leuchtstoffen jeden beliebigen Stoff mit irgendeiner effektiven Ordnungszahl nachbilden zu können. Für die Medizin erscheint dies bedeutsam, da hier bei der Bestrahlung der verschiedenen Gewebsarten teilweise erhebliche Unterschiede in der Ionisierung auftreten. Auf diese Unterschiede hat vor allem Wachsmann[1] hingewiesen und für einige Gewebearten den Verlauf der Ionisation als Funktion der Strahlenqualität angegeben[1]. Seine Kurven für Fett ($O_{\text{eff}} \approx 6$) und Hirn ($O_{\text{eff}} \approx 11$) decken sich gut mit unseren Messungen an Naphthalin ($O_{\text{eff}} \approx 6$) und Sulfosalicylsäure ($O_{\text{eff}} \approx 11$). Diese Leuchtstoffe stellen also ein gutes Phantom für die entsprechenden Gewebe dar. Auf diese Weise kann die Ionisationswirkung in den verschiedensten Substanzen bei Bestrahlung mit beliebigen Strahlenqualitäten in einfacher Weise ausgemessen und in Vergleich mit den r-Werten des Luftmaterials gesetzt werden.

Neben der Intensitätsabhängigkeit und der Wellenlängenabhängigkeit interessiert auch die Frage nach der Empfindlichkeit der Leuchtstoffe. Für die

[6] I. Broser, H. Kallmann u. U. Martius, loc. cit.[3].

[7] W. K. Jentschke, P. S. Eby, C. J. Taylor, M. E. Remly u. P. G. Kruger, Physic. Rev. **83**, 170 [1951].

meisten der untersuchten Substanzen sind die physikalischen Lichtausbeuten für weiche Röntgen- bzw. γ-Strahlen in einer früheren Arbeit[6] angegeben. Für praktische Zwecke spielt aber außer dieser physikalischen Lichtausbeute noch eine Reihe weiterer Eigenschaften eine Rolle. Besonders empfindlich sind Stoffe, die neben der guten Lichtausbeute ein großes Absorptionsvermögen für die auffallende Strahlung sowie ein geringes Streu- und Absorptionsvermögen für die ausgesandte Lumineszenz besitzen, also vorteilhaft in Form größerer durchsichtiger Kristalle vorliegen. Um die Empfindlichkeit der Leuchtstoffe voll auszunützen, muß ferner die Wellenlänge der Lumineszenzstrahlung möglichst mit dem Maximum der Empfindlichkeit der Photokathode des Sekundärelektronen-Vervielfachers übereinstimmen. Außerdem muß dafür gesorgt sein, daß ein möglichst großer Teil des Lumineszenzlichtes auf die Photokathode gelangt.

Wenn alle Bedingungen günstig gewählt werden, so lassen sich mit geeigneten Leuchtstoffen und guten Sekundärelektronen-Vervielfachern Strahlenintensitäten bis zu etwa 10^{-7} r/sec nachweisen, wobei je nach der Härte der Strahlung verschiedenartige Leuchtstoffe zu verwenden sind. Die untere Grenze der Empfindlichkeit ist im wesentlichen nur durch das Eigenrauschen des Vervielfachers bzw. die statistischen Schwankungen der die Lumineszenz erregenden Strahlung gegeben. So sind Leuchtstoffe auf jeden Fall dann der Ionisationskammer überlegen, wenn sehr schwache Strahlungsintensitäten auszumessen sind, oder wenn kleine Meßvolumina notwendig sind. Ferner ist ein Vorteil, daß mit dieser Methode auch hohe Röntgenstrahlenintensitäten praktisch unbegrenzt nachweisbar sind, da bei einem Teil der Leuchtstoffe noch keine Sättigung der Lumineszenz beobachtet wurde und eine zu starke Beleuchtung der Photokathode des Vervielfachers durch Lichtfilter leicht verhindert werden kann.

Für die Beurteilung der Brauchbarkeit von Festkörpern als Dosismesser ist ferner die Frage der Konstanz und Reproduzierbarkeit sehr entscheidend. Handelt es sich um die Ausnutzung der Lumineszenz, so muß man einerseits den Leuchtstoff und andererseits den Sekundärelektronen-Vervielfacher hinsichtlich der Konstanzeigenschaften betrachten. Bei den besonders interessierenden organischen Leuchtstoffen liegen die Verhältnisse sehr günstig, da es sich hier um ein Reinstoffleuchten handelt und diese Substanzen bei hoher Reinheit immer die gleiche Lichtausbeute besitzen. Eine Änderung der Leuchtstoffeigenschaften mit der Zeit ist nicht zu erwarten; ein in glasklarer Form hergestellter reiner organischer Leuchtstoff sollte also, wenn man ihn vor Sublimation und chemischen Einflüssen schützt, bei gleicher Röntgenbestrahlung stets die gleiche Lumineszenz aufweisen. Bei anorganischen Leuchtstoffen ist gute Reproduzierbarkeit etwas schwieriger zu erreichen, da die Lumineszenz auf einer in äußerst geringen Mengen vorhandenen Fremdsubstanz (Aktivatoren) beruht und stark von Zahl und Art dieser Störstellen abhängt. Trotzdem ist auch hier eine auf längere Zeit konstante Lichtausbeute möglich.

Die Frage nach der Konstanz und der Reproduzierbarkeit des Vervielfachers ist rein technischer Natur und gehört an sich nicht in den von uns zu behandelnden Fragenkomplex. Vermutlich lassen sich Multiplier herstellen, die bezüglich der zeitlichen Konstanz den Anforderungen genügen. Mit den in Serienproduktion hergestellten Multipliern vom Typ 931 A haben wir bereits gute Erfahrungen gemacht.

Wird nicht die Lumineszenz, sondern die Widerstandsänderung eines Festkörpers zum Nachweis von Röntgenstrahlen ausgenutzt, so treten durch den Leitungsmechanismus zusätzliche Probleme hinsichtlich der Konstanz auf, die aber auch gelöst werden können. Wir haben beispielsweise an CdS-Kristallen über Monate hinaus völlige Konstanz nachgewiesen.

Auf einen Eichstandard wird man vorerst kaum verzichten können. Da man aber bei der Verwendung kleiner Ionisationskammern auch stets auf einen solchen angewiesen war, dürfte hierin kein wesentliches Hindernis für die Verwendung von Festkörpern als Dosismesser liegen.

Zusammenfassend läßt sich über die Brauchbarkeit von Festkörpern in der Dosimetrie sagen: Die der Absorption proportionale Wellenlängenabhängigkeit der Festkörpereigenschaften dürfte besonders im Hinblick auf die Medizin von Bedeutung werden. Mit Hilfe von organischen Substanzen können die Ionisierungsvorgänge im Gewebe besser reproduziert werden als mit einer Luftkammer. Es müßte möglich sein, durch entsprechende Zusammensetzung des Leuchtstoffs jede beliebige Gewebsart als Leuchtstoffphantom nachzubilden. Damit lassen sich viele Schwierigkeiten überwinden, die sich aus der verschiedenartigen Zusammensetzung des Körpergewebes ergeben. Beispielsweise dürfte das Pro-

blem der Gewebebelastung durch unerwünschte Streustrahlung oder das der Dosierung bei Bestrahlung von Knochengeweben lösbar sein. Die Methode der Messung von Gesamtintensitäten, beispielsweise mit Bleiglas, verspricht für den Physiker manchen Vorteil. Auf einfache Weise könnten dadurch Absorptions- und Streuvorgänge an Röntgenstrahlen ausgemessen werden. Ferner ergeben sich Vorzüge gegenüber den Luft-Ionisationskammern durch eine höhere Empfindlichkeit bei nach oben praktisch unbegrenztem Meßbereich, ein beliebig geformtes Meßvolumen ohne begrenzende Wände (wodurch beispielsweise die Einführung in Körperhöhlen leichter möglich wird) und bei organischen Substanzen durch eine sehr geringe Trägheit. Bezüglich Konstanz und Reproduzierbarkeit wird dagegen wohl die Luftkammer — wenigstens zur Zeit noch — überlegen sein. Von den verschiedenen Festkörpermethoden scheint gegenwärtig die Ausnutzung der Lumineszenz in der Dosimetrie den meisten Erfolg zu versprechen. Da die Messung von Widerstandsänderungen den geringsten apparativen Aufwand erfordert, sollte eine Weiterentwicklung in dieser Richtung besonders gefördert werden.

Über die Absorptionsspektren der Chinone

Von Hermann Hartmann und Ernst Lorenz

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **7a**, 360–369 [1952]; eingegangen am 9. Oktober 1951)

Die Spektren der Dioxanlösungen von 30 Chinonen und 2 Anthronen werden mitgeteilt. Bei der Diskussion ergibt sich für die Klasse der Acenchinone eine „Teilsystemregel". Diese Regel war vorher an Hand molekularphysikalischer Überlegungen erwartet worden.

Nachdem Förster[1] zuerst das Problem der Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe systematisch mit den Methoden der quantenmechanischen Valenztheorie behandelt hatte, sind bei der Deutung der Spektren dieser Verbindungen große Fortschritte erzielt worden. Insbesondere das Spektrum des Grundkörpers Benzol ist heute schon so gut untersucht, wie sonst nur die Spektren wesentlich einfacherer Verbindungen.

Das nächstschwierigere Problem, nämlich das der ungesättigten Systeme mit einer Carbonylgruppe hat der eine von uns kürzlich untersucht[2] und dabei hat sich gezeigt, daß man das Auftreten, die Lage und die geringe Intensität der diesen Verbindungen eigenen langwelligen Carbonylbande verstehen kann, wenn man von folgender Vorstellung ausgeht:

Die tiefliegenden Terme der π-Elektronensysteme aromatischer Kohlenwasserstoffe gehören im wesentlichen zu Elektronenkonfigurationen, bei denen je ein Elektron eine p_z-Eigenfunktion der Kohlenstoffatome besetzt. Dieser Typ von Elektronenkonfigurationen, den wir im folgenden mit dem Symbol I bezeichnen, tritt bei ungesättigten

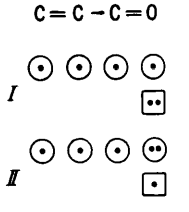


Abb. 1

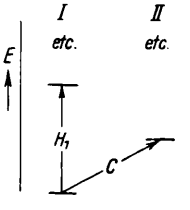


Abb. 2

Abb. 1. Elektronenkonfigurationen von ungesättigter Carbonylverbindungen.

Abb. 2. Termschema zu Abb. 1.

[1] Th. Förster, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 287 [1938].

[2] H. Hartmann, Z. physik. Chem. **195**, 58 [1950].

Anm. b. d. Korrektur (zu Fußnote 2): Inzwischen hat auch F. J. Taboury (J. Chim. physique **47**, 740 [1950]) dieselbe Anschauung vertreten und neues experimentelles Material beigebracht.

blem der Gewebebelastung durch unerwünschte Streustrahlung oder das der Dosierung bei Bestrahlung von Knochengeweben lösbar sein. Die Methode der Messung von Gesamtintensitäten, beispielsweise mit Bleiglas, verspricht für den Physiker manchen Vorteil. Auf einfache Weise könnten dadurch Absorptions- und Streuvorgänge an Röntgenstrahlen ausgemessen werden. Ferner ergeben sich Vorzüge gegenüber den Luft-Ionisationskammern durch eine höhere Empfindlichkeit bei nach oben praktisch unbegrenztem Meßbereich, ein beliebig geformtes Meßvolumen ohne begrenzende Wände (wodurch beispielsweise die Einführung in Körperhöhlen leichter möglich wird) und bei organischen Substanzen durch eine sehr geringe Trägheit. Bezüglich Konstanz und Reproduzierbarkeit wird dagegen wohl die Luftkammer — wenigstens zur Zeit noch — überlegen sein. Von den verschiedenen Festkörpermethoden scheint gegenwärtig die Ausnutzung der Lumineszenz in der Dosimetrie den meisten Erfolg zu versprechen. Da die Messung von Widerstandsänderungen den geringsten apparativen Aufwand erfordert, sollte eine Weiterentwicklung in dieser Richtung besonders gefördert werden.

Über die Absorptionsspektren der Chinone

Von Hermann Hartmann und Ernst Lorenz

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **7a**, 360–369 [1952]; eingegangen am 9. Oktober 1951)

Die Spektren der Dioxanlösungen von 30 Chinonen und 2 Anthronen werden mitgeteilt. Bei der Diskussion ergibt sich für die Klasse der Acenchinone eine „Teilsystemregel". Diese Regel war vorher an Hand molekularphysikalischer Überlegungen erwartet worden.

Nachdem Förster[1] zuerst das Problem der Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe systematisch mit den Methoden der quantenmechanischen Valenztheorie behandelt hatte, sind bei der Deutung der Spektren dieser Verbindungen große Fortschritte erzielt worden. Insbesondere das Spektrum des Grundkörpers Benzol ist heute schon so gut untersucht, wie sonst nur die Spektren wesentlich einfacherer Verbindungen.

Das nächstschwierigere Problem, nämlich das der ungesättigten Systeme mit einer Carbonylgruppe hat der eine von uns kürzlich untersucht[2] und dabei hat sich gezeigt, daß man das Auftreten, die Lage und die geringe Intensität der diesen Verbindungen eigenen langwelligen Carbonylbande verstehen kann, wenn man von folgender Vorstellung ausgeht:

Die tiefliegenden Terme der π-Elektronensysteme aromatischer Kohlenwasserstoffe gehören im wesentlichen zu Elektronenkonfigurationen, bei denen je ein Elektron eine p_z-Eigenfunktion der Kohlenstoffatome besetzt. Dieser Typ von Elektronenkonfigurationen, den wir im folgenden mit dem Symbol I bezeichnen, tritt bei ungesättigten

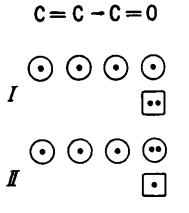


Abb. 1

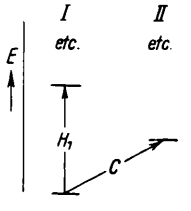


Abb. 2

Abb. 1. Elektronenkonfigurationen von ungesättigter Carbonylverbindungen.
Abb. 2. Termschema zu Abb. 1.

[1] Th. Förster, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 287 [1938].
[2] H. Hartmann, Z. physik. Chem. **195**, 58 [1950].

Anm. b. d. Korrektur (zu Fußnote 2): Inzwischen hat auch F. J. Taboury (J. Chim. physique **47**, 740 [1950]) dieselbe Anschauung vertreten und neues experimentelles Material beigebracht.

Carbonylverbindungen ebenfalls auf, und insbesondere gehört zu ihm jeweils der Grundzustand der Moleküle. Daneben sind aber bei diesen Verbindungen auch Elektronenkonfigurationen von einem Typ II möglich, der aus I dadurch hervorgeht, daß eines der beiden Elektronen, die in I eine mit ihrer Symmetrieachse in der Molekülebene liegende p-Funktion besetzten, in die p_z-Funktion des Sauerstoffatoms überführt wird, so wie das in Abb. 1 für die Konfiguration C = C — C = O angedeutet ist. Wie in der angegebenen Stelle gezeigt worden ist, liegt der tiefste Term zur Konfiguration II im allgemeinen tiefer als der erste angeregte Term zur Konfiguration I (Abb. 2) und deshalb tritt neben der ersten „normalen" Bande H_1 die bei noch längeren Wellen liegende Carbonylbande C auf.

Die geringe Intensität der Carbonylbande ist darauf zurückzuführen, daß die Terme zu II zu einer anderen Darstellung der Symmetriegruppe des π-Elektronen tragenden Molekülteils gehören, als die zu I, und daß deshalb ein Übergangsverbot besteht, das nur bei gleichzeitigen Schwingungsübergängen durchbrochen werden kann.

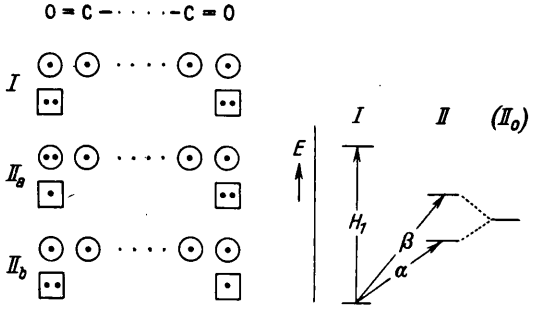


Abb. 3 Abb. 4

Abb. 3. Elektronenkonfigurationen bei ungesättigten Verbindungen mit zwei Carbonylgruppen.

Abb. 4. Termschema zu Abb. 3.

An der angegebenen Stelle haben wir auch schon darauf hingewiesen, daß bei ungesättigten Verbindungen mit zwei Carbonylgruppen, so, wie wir es in Abb. 3 dargestellt haben, jeweils zwei Elektronenkonfigurationen vom Typ II, unterschieden durch IIa und IIb, existieren, die in der Regel in nullter Näherung miteinander entartet sind, so daß die Terme zu II jeweils paarweise auftreten sollten. In Abb. 4 haben wir schematisch den unteren Teil des Termsystems dargestellt. Neben der ersten Hauptbande H_1 sollten bei konjugierten Dicarbonylverbindungen also zwei langwellige schwache Banden auftreten, die den Übergängen von α und β entsprechen.

Tatsächlich sind bei der einfachsten Verbindung der betrachteten Art, dem Diacetyl, zwei schwache langwellige Banden vorhanden[3], aber auch bei *p*-Benzochinon sind seit langer Zeit zwei schwache langwellige Banden vor der ersten „starken" Bande bekannt. Als stark bezeichnen wir dabei Banden, wenn sie etwa die Intensität der langwelligsten Kohlenwasserstoffbanden haben. Wir vertreten deshalb die Meinung, daß die Banden des Benzochinons den Übergängen der Abb. 4 so zuzuordnen sind, wie es in Abb. 5 angegeben ist.

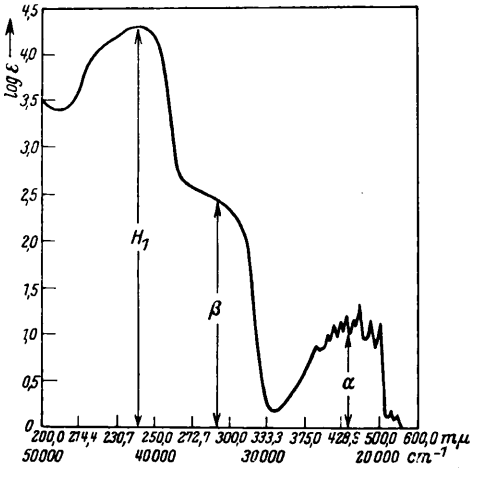
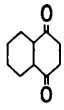
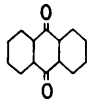
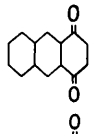
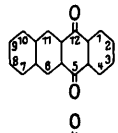
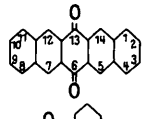
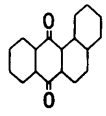
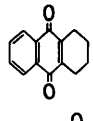
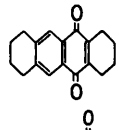
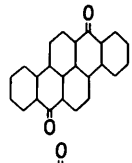
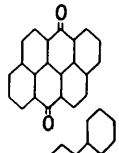
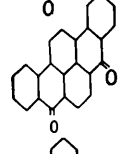
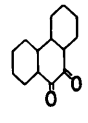
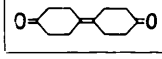


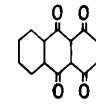
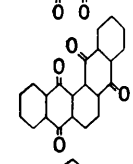
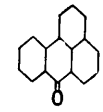
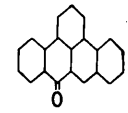
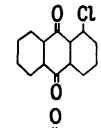
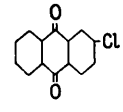
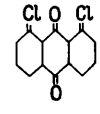
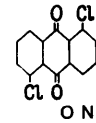
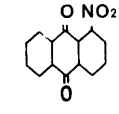
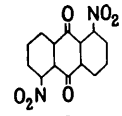
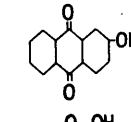
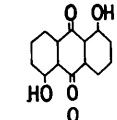
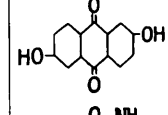
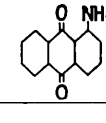
Abb. 5. Zuordnung der Banden des *p*-Benzochinons bei 238, 286 und 455 mμ zu den Übergängen H_1, β und α. (Spektrum nach F. W. Kingstedt, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **176**, 1550 [1923].)

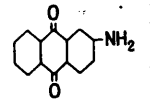
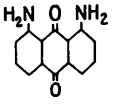
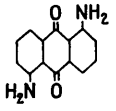
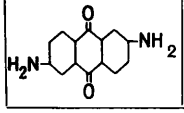
Um diese unsere Auffassung von der Bedeutung der Chinonbanden zu prüfen, benötigten wir ein umfangreiches und homogenes Material von Absorptionsspektren chinoider Verbindungen. Wir haben deshalb (s. experimenteller Teil) die in Tab. 1 zusammengestellten 32 Chinone und Chinonderivate und zwei verwandte Verbindungen vom Benzanthrontyp untersucht. Sie wurden zum Teil selbst hergestellt, alle besonders sorgfältig gereinigt und ihre Absorptionsspektren in Lösung ermittelt. In Anbetracht der meistens sehr geringen Löslichkeit konnten wir in der Regel nur bis $\log \varepsilon = 1{,}5$ bis 2 herunter messen.

Wir diskutieren nun die einzelnen Gruppen von Verbindungen.

[3] Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Schüler.

Chem. Formel	Bezeichnung der Verbindung und Lagen der Banden in mμ	Kurven-nummer
	Benzol-1.4-chinon (*p*-Benzochinon) 238; 286; 455	1
	Naphthalin-1.4-chinon (Naphthochinon) 249; 327; ~ 420	2
	Anthracen-9.10-chinon (Anthrachinon) 251; ~ 265; ~ 275; 323; ~ 400	3
	Anthracen-1.4-chinon (1.4-Anthrachinon) 260; 285; 294; 343; 359; 405; ~ 500	4
	Tetracen-5.12-chinon 247; 282; 292; ~ 310; ~ 395; ~ 480	5
	Pentacen-6.13-chinon 300; 403	6
	Tetraphen-7.12-chinon (1.2-Benzo-anthracen-9.10-chinon) 247; 283; ~ 336; ~ 370; 392	7
	1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-9.10-chinon 247; 267; 327; ~ 400	8
	1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-tetracen-5.12-chinon 256; 263; ~ 280; 339; ~ 420	9
	3.4; 8.9-Dibenz-pyren-5.10-chinon ~ 285; 332; ~ 408; 432; 461	10
	Anthanthren-6.12-chinon (Anthanthron) 275; 339; 354; 446; 474	11
	3.4; 9.10-Dibenz-pyren-5.8-chinon 250; 274; 301; 389; 468; 490	12
	Phenanthren-9.10-chinon 260; 313; 395; ~ 490	13
	Biphenyl-4.4-chinon (Biphenochinon) (224); 252; 263; 391; ~ 500	14

Chem. Formel	Bezeichnung der Verbindung und Lagen der Banden in mμ	Kurven-nummer
	Anthracen-1.4; 9.10-dichinon (1.4; 9.10-Anthradichinon) 247; 342; ~ 470	15
	Pentaphen-5.14; 8.13-dichinon (1.2-Phthalylanthracen-9.10-chinon) 271; 400	16
	Benzanthron 250; 282; 303; 387	17
	2.3-Benzo-benzanthron 285; 303; 324; 391	18
	1-Chlor-anthrachinon 250; 334; ~ 400	19
	2-Chlor-anthrachinon 256; 275; 324; ~ 400	20
	1.8-Dichlor-anthrachinon 256; 340; ~ 400	21
	1.5-Dichlor-anthrachinon 256; 341; ~ 400	22
	1-Nitro-anthrachinon 254; 322; ~ 400	23
	1.5-Dinitro-anthrachinon 258; 322; ~ 400	24
	2-Oxy-anthrachinon 266; 282; 330	25
	1.5-Dioxy-anthrachinon 255; ~ 282; 422; 360	26
	2.6-Dioxy-anthrachinon 269; 296; 341	27
	1-Amino-anthrachinon 245; ~ 270; 305; 468	28

Chem. Formel	Bezeichnung der Verbindung und Lagen der Banden in mμ	Kurvennummer
	2-Amino-anthrachinon 248; 281; 295; ~ 325; 422	29
	1.8-Diamino-anthrachinon 250; ~ 280; ~ 320; 435; 458; 490; ~ 580	30
	1.5-Diamino-anthrachinon 275; 482	31
	2.6-Diamino-anthrachinon 281; 333; 384	32

Tab. 1. Die untersuchten Chinone und die Lagen ihrer Banden. (Bei den Formeln wurden nur, wenn eine Verbindung aromatische und durchhydrierte Ringe gleichzeitig enthält, die Doppelbindungen eingezeichnet.)

1. Acenchinone und verwandte Verbindungen

Bei der Betrachtung der Spektren der Acenchinone, Abb. 6 und 7, Kurve 1—6, und der Hydroacenchinone, Abb. 8, Kurve 8 und 9, stellt man fest, daß deren langweiliger Teil eine auffallende Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Teil des *p*-Benzochinonspektrums besitzt. Am langwelligen Teil liegt jeweils eine „Schulter", die der β-Bande des *p*-Benzochinons entspricht, und auf diese folgt eine gut ausgebildete Bande, deren Intensität etwa der der H_1-Bande des *p*-Benzochinons entspricht. Sowohl die Schulter als die Hauptbande sind in log ε bei den höheren Acenchinonen um etwa 0,5 niedriger als bei *p*-Benzochinon. Wir glauben, aus der Gleichartigkeit der Spektren den Schluß ziehen zu können, daß die Schulter jeweils dem Übergang β und die Hauptbande dem Übergang H_1 entspricht.

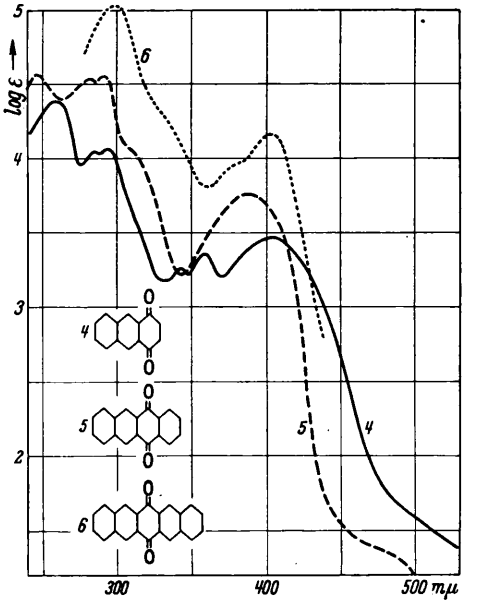


Abb. 7.

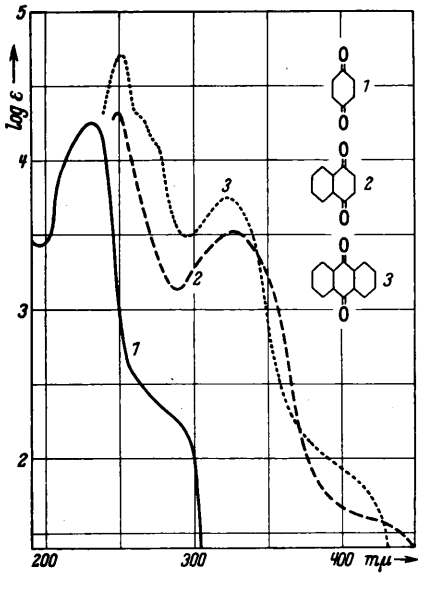


Abb. 6.

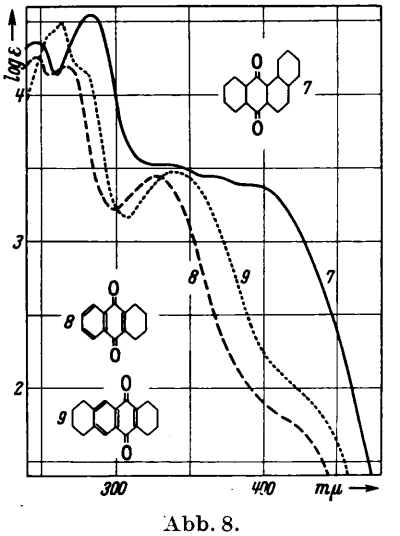
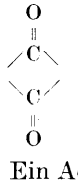


Abb. 8.

Eine sehr bemerkenswerte Tatsache stellen wir fest, wenn wir uns nun den Hauptbanden H_1 zuwenden. Wir haben in Abb. 9 die Lagen und Höhen der Maxima der Hauptbanden dargestellt. Dabei ist auf den ersten Blick eine Gruppenbildung zu erkennen. Wir hatten gerade *diese* Gruppenbildung erwartet und zwar auf Grund folgender Gedankengänge:

Nach unserer Auffassung vom Ursprung der schwachen Banden stellt die jeweilige Hauptbande die längstwellige „normale" Bande dar. Sie entsteht durch Übergang zwischen den beiden niedrigsten Termen zur Elektronenkonfiguration I, die der Elektronenkonfiguration eines entsprechenden Dimethidkohlenwasserstoffes durchaus analog ist. Für diese niedrigsten Terme sind aber, wie Förster gezeigt hat, in erster Linie die nichtangeregten kanonischen Strukturen verantwortlich. Bei irgendeinem Acenchinon sind die CO-Doppelbindungen bei jeder nichtangeregten Struktur „lokalisiert". Wenn man die Störungsrechnung zur Ermittlung der Termlagen mit den nichtangeregten Strukturen allein durchführt, sieht man sofort, daß das zur Folge hat, daß die Gruppierung



wie ein Isolator wirkt. Ein Acenchinon sollte also, soweit die Näherung der nichtangeregten Strukturen brauchbar ist, so absorbieren, als ob die durch die CO-Gruppen getrennten Systeme absorbieren würden. Daraus folgt aber, daß die Lage der längstwelligen normalen Bande durch das größte der Teilsysteme bestimmt sein muß und daß insbesondere Chinone dieser Gruppe, die in dem maximalen Teilsystem übereinstimmen, ihre H_1-Bande an derselben Stelle im Spektrum haben sollten. Danach sollte *p*-Benzochinon (maximales Teilsystem: Äthylengruppierung) eine Gruppe für sich bilden, Naphthochinon, Anthracen-9.10-chinon, 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-9.10-chinon und 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-tetracen-5.12-chinon (maximales Teilsystem: Benzolgruppierung) sollten eine zweite Gruppe bilden und schließlich sind in einer dritten noch langwelligeren Gruppe Tetracenchinon, Pentacenchinon und 1.4-Anthrachinon (maximales Teilsystem: Naphthalingruppierung) zu erwarten. Das ist aber genau die Gruppenbildung, die wir beobachten.

Außer den genannten Stoffen sollte auch Tetraphenchinon in die dritte Gruppe zu liegen kommen. Das ist tatsächlich der Fall, wenn auch bei diesem Stoff das Bandenmaximum weniger klar zu erkennen ist. Besonders interessant ist auch die nichtchinoide Verbindung Benzanthron. Auch bei diesem Molekül ist die Carbonylbindung natürlich bei allen nichtangeregten Strukturen lokalisiert. Das „Teilsystem" ist in diesem Fall

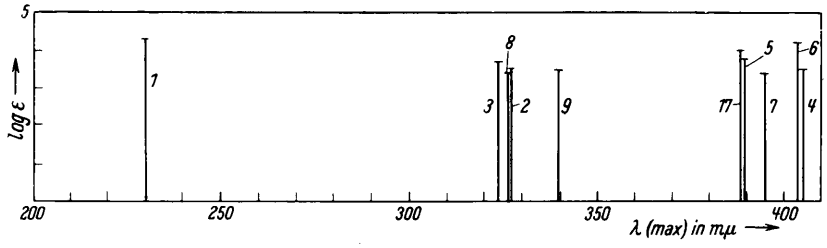


Abb. 9. Lagen und Höhen der Maxima der Hauptbanden der Kurven Nr. 1–9 und 17.

1-Phenyl-naphthalin. Da zwischen den beiden Ringsystemen des 1-Phenyl-naphthalins bei allen nichtangeregten Strukturen nie eine Doppelbindung besteht, sollte dieser Stoff ähnlich wie Naphthalin absorbieren und das Benzanthron sollte also in die dritte Gruppe gehören. Dies ist auch der Fall.

Benzanthron sollte außerdem als Monocarbonylverbindung, wie Aceton und seine Derivate, nur eine Carbonylbande aufweisen. Tatsächlich fehlt an dem Anstieg der starken Benzanthronbande die schulterförmige β-Bande.

Die absoluten Lagen der H_1-Banden entsprechen Termdifferenzen, die durchschnittlich um 25% kleiner sind als die der ersten Anregungsenergien der maximalen Teilsysteme. Die Banden sind gegen die längstwelligen Banden der freien Teilsysteme jeweils etwas nach längeren Wellen verschoben. Das ist verständlich, wenn man be-

denkt, daß auch bei Kohlenwasserstoffen die alleinige Berücksichtigung nichtangeregter Strukturen zwar die Verhältnisse qualitativ richtig darzustellen gestattet, zur quantitativen Verbesserung aber die geringe Mitbeteiligung angeregter Strukturen besonders bei der Berechnung des ersten angeregten Terms als Korrektur berücksichtigt werden muß. Auch bei den Acenchinonen spielen also angeregte Strukturen in geringem Maß eine Rolle, wenn auch die Erscheinungen im großen vorwiegend durch die nichtangeregten Strukturen allein bestimmt werden.

2. Höher kondensierte Chinone

Bei den höher kondensierten Chinonen Abb. 10, Kurve 10 bis 12, sind die Löslichkeiten so gering, daß wir nur etwa bis $\log \varepsilon = 2{,}8$ messen konnten. Die β-Bande ist erst unterhalb dieser Intensität zu erwarten, wir sehen also bei den Spektren nur die starken Banden. Vergleicht man etwa das Spektrum des Anthanthrenchinons (Kurve 11) mit dem des Grundkohlenwasserstoffs Anthanthren (Abb. 11, Kurve 11 a), das wir nach Clar[4] wiedergegeben haben, so bemerkt man eine große Ähnlichkeit. Das Chinonspektrum ist gegenüber dem Kohlenwasserstoffspektrum lediglich etwas nach längeren Wellen verschoben. Von einer Ähnlichkeit des Chinonspektrums mit dem Spektrum des „Teilsystems" Naphthylnaphthalin, dessen längstwellige Bande nicht sehr von der des Naphthalins in ihrer Lage verschieden sein dürfte, kann man kaum sprechen. Ebenso liegen die Verhältnisse bei den beiden Dibenzpyrenchinonen. In der Gruppe der höher kondensierten Chinone liegen also ganz andere Verhältnisse vor als in der Gruppe der Acenchinone.

Daß von einer Isolatorwirkung der CO-Gruppen bei diesen Chinonen kaum etwas zu merken ist, kann man qualitativ verstehen, wenn man die in Tab. 2 zusammengestellten Zahlen betrachtet. Wir haben dort für typische Acenchinone und für von uns untersuchte höher kondensierte Chinone die Zahlen der nichtangeregten Strukturen (mit lokalisierten CO-Doppelbindungen) und die Zahlen der Strukturen angegeben, bei denen die beiden O-Atome durch einen Bindungsstrich verbunden, die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen aber lokalisiert sind. Die letzteren Strukturen stellen zwar nur einen bestimmten

[4] E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 604 [1940].

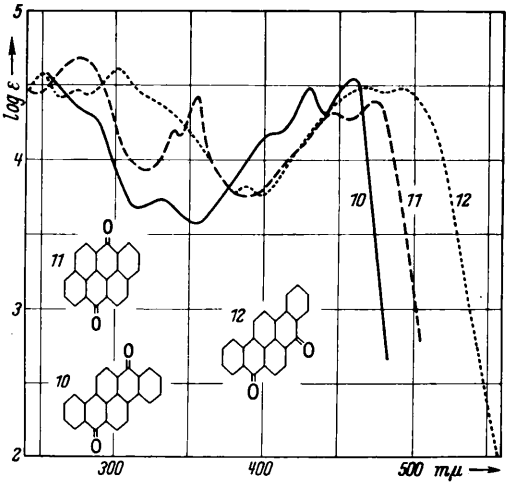


Abb. 10.

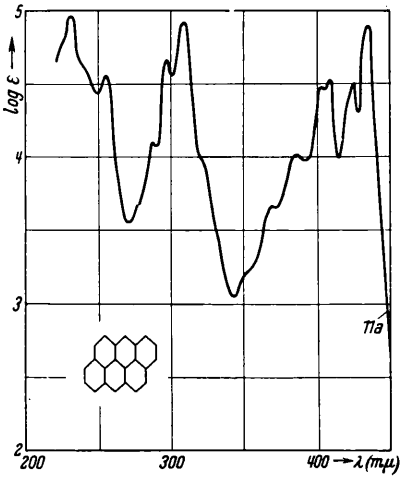


Abb. 11.

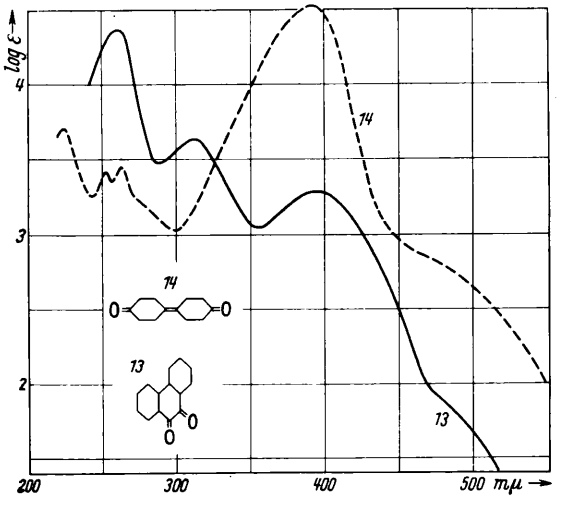


Abb. 12.

	Z_{CO}	Z_{OO}
Naphthochinon	2	3
Anthrachinon	4	4
Tetracenchinon	6	5
Pentacenchinon	9	6
Anthanthrenchinon	9	14
Dibenzpyrenchinon	12	14

Tab. 2. Z_{CO}: Zahl der nichtangeregten Strukturen; Z_{OO}: Zahl der O-O-Strukturen.

Typ angeregter Strukturen dar, man sieht aber immerhin aus der Tab. 2, daß bei den Acenchinonen, einfach durch die Geometrie der Atomanordnung bedingt, die Zahl der nichtangeregten Strukturen zu der der O-O-Strukturen sich günstiger verhält als bei den untersuchten höher kondensierten Chinonen. Deshalb werden bei den letzteren die angeregten Strukturen im allgemeinen von vorneherein auch stärker an den Zuständen beteiligt sein, als bei den Acenchinonen. Es verliert daher die bei den Acenchinonen infolge der Vorherrschaft der nichtangeregten Strukturen gültige Teilsystemregel hier ihre Gültigkeit.

Ein weiteres, natürlich nur sehr qualitativ zu wertendes Argument dafür, daß zumindest am Grundzustand der Acenchinone die in CO lokalisierten Strukturen stärker vertreten sind als an den Grundzuständen der höher kondensierten Chinone, ergibt sich aus der Beobachtung, daß in der Reihe der Acenchinone die Redoxpotentiale sehr schnell abnehmen, während die untersuchten höher kondensierten Chinone alle leicht verküpbar sind. Der chinoide Zustand ist bei den Acenverbindungen gegenüber dem benzoiden sehr bevorzugt im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den höher kondensierten Verbindungen.

Daß die höher kondensierten Chinone nicht der Teilsystemregel folgen, gibt auch Veranlassung zu der interessanten Schlußfolgerung, daß die Bevorzugung der nichtangeregten Strukturen bei den Acenchinonen nicht etwa auf ein in seiner Größe von dem C-C-Austauschintegral stark abweichendes Austauschintegral zwischen C und O zurückzuführen ist[5].

3. Phenanthrenchinon, Biphenochinon und Dichinone

Obwohl Phenanthrenchinon (Abb. 12, Kurve 13) als Orthochinon sicher nicht ohne weiteres mit den bisher behandelten Chinonen in eine Reihe gestellt werden kann, zeigt sein Spektrum doch die charakteristische Schulter. Das Spektrum des Biphenochinons (Abb. 12, Kurve 14) ist dem des *p*-Benzochinons durchaus analog. Auf eine langwellige Schulter folgt eine gut ausgeprägte Hauptbande. Sowohl die Schulter als auch die Hauptbande sind gegenüber dem Benzochinon nach langen Wellen verschoben. Die Ergebnisse von Störungsrechnungen, die wir für Biphenochinon und Benzochinon ausgeführt haben, werden wir an anderer Stelle veröffentlichen. Auf eine Diskussion der mitgeteilten Dichinonspektren (Abb. 13, Kurve 15 und 16) sowie von Berzanthron und 2.3-Benzo-benzanthron (Abb. 14) verzichten wir an dieser Stelle.

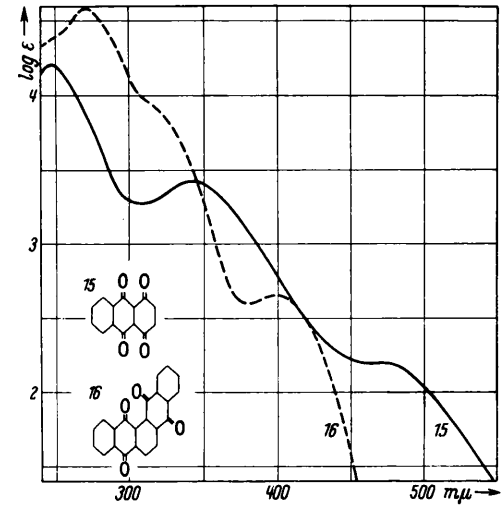


Abb. 13.

4. Substituierte Anthrachinone

Wir haben Nitro-, Chlor-, Oxy- und Aminoanthrachinone untersucht und gefunden, daß die Chlor- und Nitroanthrachinone (Abb. 15 und 16) einerseits und die Oxy- (Abb. 17) und Aminoanthrachinone (Abb. 18 und 19) andererseits zwei Gruppen bilden, von denen die erste verhältnismäßig übersichtlich ist, während die Deutung der Spektren der zweiten Gruppe im Augenblick noch kaum möglich zu sein scheint[6].

[5] Vgl. H. Hartmann u. G. Fritz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 184 [1951].

[6] Vgl. dazu die Messungen und Deutungsversuche von Alan Morton u. W. Trevor Earlam an Oxyanthrachinonen, J. chem. Soc. [London] **1941**, 159.

Die Spektren aller untersuchten Chlor- und Nitroanthrachinone haben eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Anthrachinons. Die β-Bande und die H_1-Bande treten bei diesen Derivaten fast an denselben Stellen und mit denselben Intensitäten auf, wie bei Anthrachinon. Auch wenn die Substituenten in 1-Stellung stehen, machen sich keine besonderen Effekte bemerkbar. Auf die Diskussion von Einzelheiten wollen wir hier noch verzichten.

Die Diskussion unserer Spektren hat wohl gezeigt, daß die vorgeschlagene Deutung viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Selbstverständlich — und das brauchen wir eigentlich nicht erst zu betonen — ist jeder Versuch einer Deutung der Spektren so komplizierter Moleküle mit Unsicherheiten belastet, und wir haben aus diesem Grund die Absicht, sowohl das experimentelle Material (vor allem in Richtung auf die α-Banden) zu erweitern, als auch die mitgeteilten Überlegungen durch molekularphysikalische Rechnungen zu vertiefen.

Experimentelles

Zur Orientierung wurden die Spektren sämtlicher Chinone zunächst nach der Hartley-Baly-Methode in der üblichen Versuchsanordnung mit einem Steinheil-Dreiprismen-Spektrographen (sichtbar) und einem QU 24 (UV) aufgenommen. Quantitative Messungen

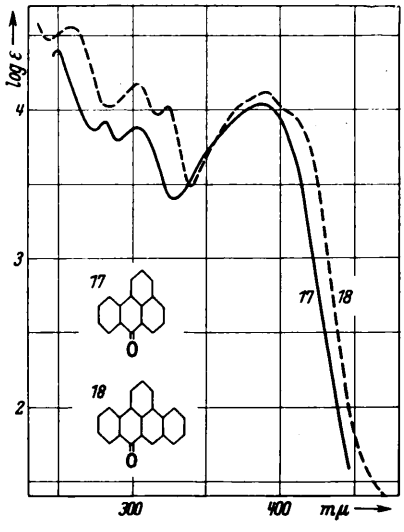


Abb. 14.

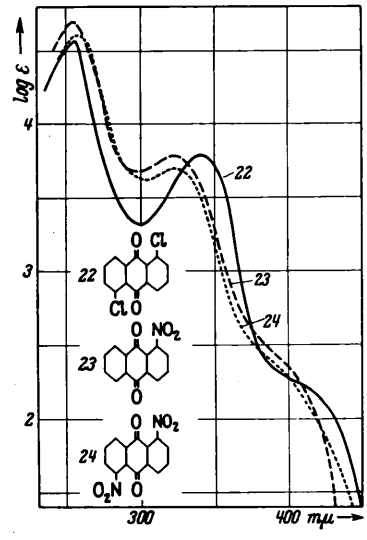


Abb. 16.

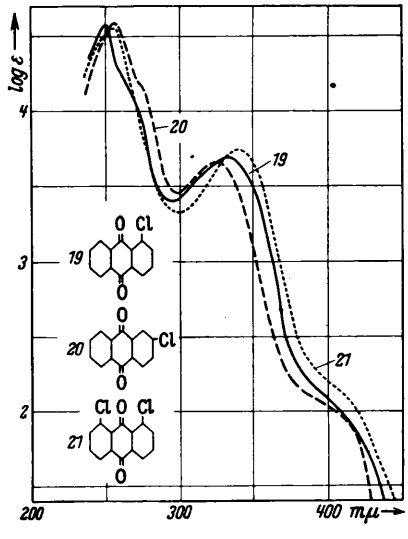


Abb. 15.

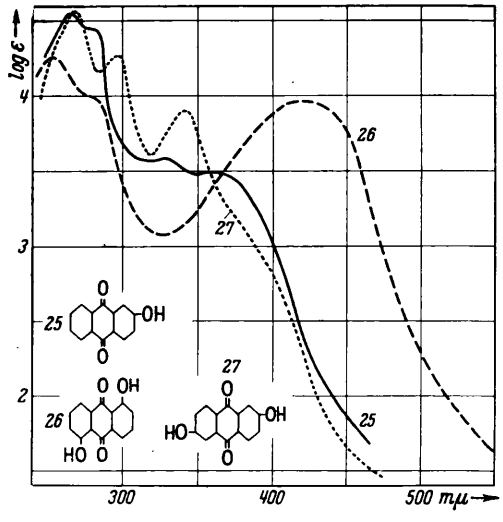


Abb. 17.

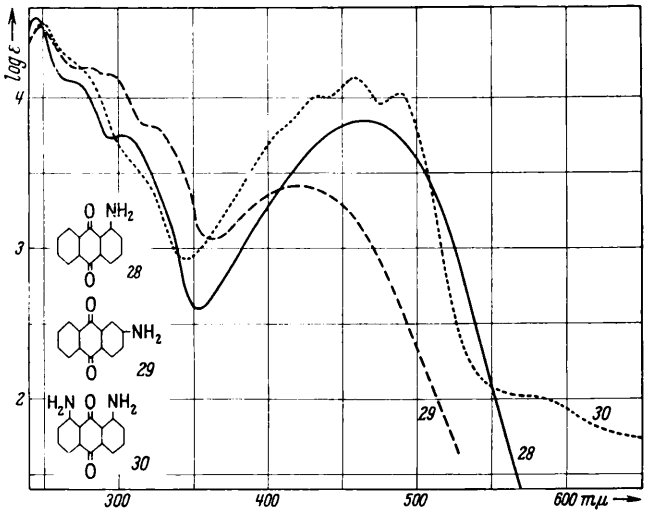


Abb. 18.

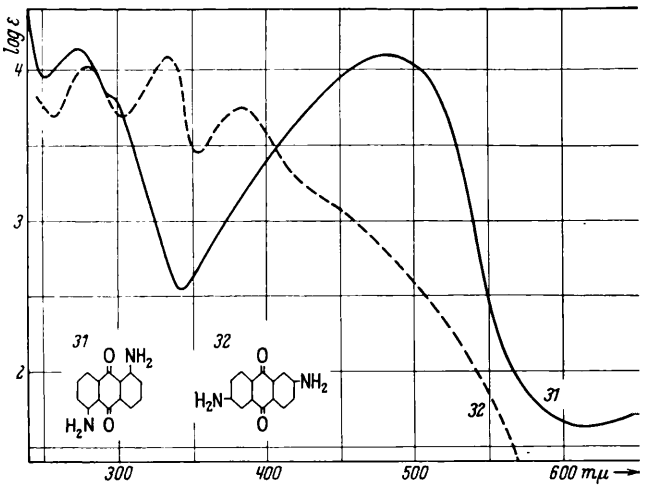


Abb. 19.

wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer durchgeführt [7]. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist bis zu Werten von $E = 1.0$ bis 1,5 recht gut, darüber etwas unsicher. Nach Möglichkeit wurden daher die Lösungen so gewählt, daß größere Extinktionen als 1,5 nicht auftraten. Die Abstände der Meßpunkte betrugen 2—4 mμ.

Lösungsmittel: Als Lösungsmittel kam, um annähernd vergleichbare Bedingungen zu erhalten, durchweg Dioxan zur Verwendung. Es erschien seiner für alle Stoffe hinreichenden Löslichkeitseigenschaften und seines Dipolmomentes 0 wegen als besonders geeignet. Das Handelsprodukt wurde zwei Tage über Natrium getrocknet und sodann zweimal unter Feuchtigkeitsausschluß mit Natrium in einer Kolonne innerhalb eines zehntel Grades fraktioniert, wobei das Natrium auch nach längerer Zeit noch blank blieb. Zur weiteren Reinigung wurde es zu $^2/_3$ ausgefroren und von der Mutterlauge getrennt. Die Durchlässigkeitsgrenze des so behandelten Dioxans lag in Schichtdicken von ca. 1 cm bei 2340 Å.

Herstellung der Lösungen: Die Lösungen wurden in allen Fällen durch genaues Einwiegen der der gewünschten Konzentration entsprechenden Menge Substanz erhalten. Zunächst wurde stets die konzentrierteste Lösung hergestellt, aus der dann durch Verdünnen die entsprechenden Lösungen kleinerer Konzentrationen gewonnen wurden. Die Konzentration der Lösungen betrug im allgemeinen 10^{-2} bzw. $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Darstellung und Reinigung der Präparate: Sämtliche Präparate wurden sorgfältig gereinigt. Ein Stoff wurde als rein betrachtet, wenn nach wiederholtem Umkristallisieren sein Schmelzpunkt unverändert blieb und die visuelle oder mikroskopische Betrachtung einheitliche und wohldefinierte Kristalle ergab.

1.4-Anthrachinon wurde im wesentlichen nach Dienel[8] über das Salz des 1-Oxy-4-amino-anthrachinons hergestellt. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurden lange gelbe Nadeln vom Schmp. 212° erhalten. Tetracenchinon wurde aus Tetracen durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig hergestellt. Die in glatter Reaktion entstehenden, in der Hitze schwer löslichen Kristalle wurden aus Eisessig umkristallisiert, man erhält lange, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 293—294°.

1.4.9.10-Anthradichinon wurde nach Dimroth, Friedemann und Kämmerer[9] aus Chinizarin durch Oxydation mit Bleitetraacetat in Eisessig dargestellt. Die rotbraunen Kristalle wurden dreimal aus wenig Nitrobenzol bei 90°, schließlich aus Monochlorbenzol bei der gleichen Temperatur umkristallisiert. Dabei erhielten wir strohgelbe Kristalle vom Schmp. 210—212°.

Pentaphen-5.14;8.13-dichinon wurde in geringfügiger Abwandlung nach Scholl und Neumann[10] durch Oxydation von 4.4;9.10-Dibenz-pyrenchinon dargestellt. Den zur Reaktion notwendigen feinen Verteilungsgrad stellten wir durch Lösen von 7,5 g *iso*-Dibenzpyrenchinon in ca. 700 cm³ Nitrobenzol und schnelles Abkühlen durch Eis her.

Diphenochinon wurde aus Benzidin durch Verkochen der Diazoverbindung zu 4.4'-Dioxy-diphenyl und anschließende Oxydation mit PbO_2 in Benzol

[7] Für die freundliche Erlaubnis zu Messungen am Beckman-Spektralphotometer sind wir Herrn Prof. Felix und Herrn Dr. Rauen (Physiologisch-chemisches Institut der Univ. Frankfurt a. M.) sowie Herrn Dr. Fischer (Metallgesellschaft Frankfurt a. M.) zu Dank verpflichtet.

[8] H. Dienel, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 927 [1906].

[9] O. Dimroth, O. Friedemann u. H. Kämmerer, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 485 [1920].

[10] R. Scholl u. H. Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 118 [1922].

nach Willstätter und Kalb[11] dargestellt. Rotbraune feine Nadeln vom Zersetzungspunkt 164°.

Die übrigen Stoffe wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln, gegebenenfalls durch Sublimation (Tetraphenchinon u. a.) oder durch Wasserdampfdestillation (Naphtochinon) gereinigt.

Durch das großzügige Entgegenkommen von Herrn Prof. Zerweck und Herrn Dr. Ritter war es uns möglich, einen Teil der Substanzen im wissenschaftlichen Laboratorium der Casella-Farbwerke, Frankfurt a. M.-Mainkur, herzustellen, während sämtliche substituierten Anthrachinone sowie eine Anzahl der übrigen Chinone uns vom gleichen Werk zur Verfügung gestellt wurden. Hierfür sowie für die wertvolle Unterstützung, die Herr Dr. Ritter uns mit Rat und Tat zukommen ließ, möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank sagen.

[11] R. Willstätter u. L. Kalb, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1235 [1905].

Die Struktur der Hochtemperatur-Modifikationen des CuBr und CuJ

Von J. Krug und L. Sieg

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **7a**, 369–371 [1952]; eingegangen am 22. Dezember 1951)

Die α- und β-Modifikationen des CuBr und CuJ wurden röntgenographisch untersucht und plausible Strukturen dafür angegeben.

Im Hinblick auf geplante Arbeiten über Leitfähigkeit, Leitfähigkeitsmechanismus und Fehlordnung in Mischkristallen von Silberbromid und Silberjodid mit den entsprechenden Cupro-Verbindungen schien es wichtig, die Kristallstruktur der verschiedenen Modifikationen des CuBr und CuJ eingehender zu untersuchen.

CuBr ist, wie Tubandt, Reinhold und Jost[1] feststellten, trimorph; die γ-Modifikation, die bis 391°C stabil ist, kristallisiert im Zinkblendegitter[2], über die Struktur der zwischen 391°C und 470°C und zwischen 470°C und 488°C, dem Schmelzpunkt, existierenden β- und α-Form war bisher nichts bekannt.

CuJ ist gleichfalls trimorph[3]; auch hier hat die γ-Modifikation Zinkblendegitter[4], die zwischen 402°C und 440°C stark doppelbrechende β-Modifikationen und die darauf bis zum Schmelzpunkt 602°C auftretende kubische α-Form konnten von Tubandt, Rindtorff und Jost[5] wohl optisch bestätigt, aber nicht mit elektrischen Messungen gegeneinander abgegrenzt werden.

Die Darstellung der verwendeten Präparate schloß sich eng an die Vorschriften von Tubandt und Mitarbeitern[1,5] an. Die Röntgenaufnahmen erfolgten in einer Seemann-Heizkamera für Debye-Scherrer-Aufnahmen; ihr effektiver Durchmesser wurde durch Eichaufnahmen mit NaCl bestimmt. Verwandt wurde $Cu_{K\alpha}$-Strahlung mit Nickelfilter. Die Präparate wurden unter Vakuum in Quarzkapillaren eingeschmolzen. Die Temperatur konnte mit Thermoelementen kontrolliert werden. Die Vermessung der Interferenzen erfolgte in der üblichen Weise; ihre Intensitäten wurden bei α-CuJ und β-CuBr photometrisch bestimmt, bei β-CuJ und α-CuBr konnten sie wegen auftretender Rekristallisation nur visuell geschätzt werden. Die Berechnung der Intensitäten erfolgte nach der Formel $I \sim F^2 P L H$, wobei

$$F = \Sigma f_\nu \cdot e^{-b_\nu \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}} \cdot e^{-2\pi i (h x_\nu + k y_\nu + l z_\nu)},$$

P der Polarisationsfaktor, L der Lorenz-Faktor und H die Flächenhäufigkeitszahl sind; der Tem-

[1] C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 253 [1928].

[2] W. P. Davey, Physic. Rev. **19**, 248 [1922]; R. W. G. Wyckoff u. E. Posniak, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 30 [1922]; T. Barth u. G. Lunde, Norsk geol. Tidsskr. **8**, 281 [1925]; L. Vegard u. G. Skofteland, Arch. Math. Naturvidensk. **45**, 163 [1942].

[3] E. Quercigh, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **23**, 446, 711, 825 [1914].

[4] Vgl. Anm. [2] sowie G. Aminoff, Geol. Fören. Stockholm Förh. **44**, 444 [1922].

[5] C. Tubandt, E. Rindtorff u. W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **165**, 195 [1927].

nach Willstätter und Kalb[11] dargestellt. Rotbraune feine Nadeln vom Zersetzungspunkt 164°.

Die übrigen Stoffe wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln, gegebenenfalls durch Sublimation (Tetraphenchinon u. a.) oder durch Wasserdampfdestillation (Naphtochinon) gereinigt.

Durch das großzügige Entgegenkommen von Herrn Prof. Zerweck und Herrn Dr. Ritter war es uns möglich, einen Teil der Substanzen im wissenschaftlichen Laboratorium der Casella-Farbwerke, Frankfurt a. M.-Mainkur, herzustellen, während sämtliche substituierten Anthrachinone sowie eine Anzahl der übrigen Chinone uns vom gleichen Werk zur Verfügung gestellt wurden. Hierfür sowie für die wertvolle Unterstützung, die Herr Dr. Ritter uns mit Rat und Tat zukommen ließ, möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank sagen.

[11] R. Willstätter u. L. Kalb, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1235 [1905].

Die Struktur der Hochtemperatur-Modifikationen des CuBr und CuJ

Von J. Krug und L. Sieg

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **7a**, 369–371 [1952]; eingegangen am 22. Dezember 1951)

Die α- und β-Modifikationen des CuBr und CuJ wurden röntgenographisch untersucht und plausible Strukturen dafür angegeben.

Im Hinblick auf geplante Arbeiten über Leitfähigkeit, Leitfähigkeitsmechanismus und Fehlordnung in Mischkristallen von Silberbromid und Silberjodid mit den entsprechenden Cupro-Verbindungen schien es wichtig, die Kristallstruktur der verschiedenen Modifikationen des CuBr und CuJ eingehender zu untersuchen.

CuBr ist, wie Tubandt, Reinhold und Jost[1] feststellten, trimorph; die γ-Modifikation, die bis 391°C stabil ist, kristallisiert im Zinkblendegitter[2], über die Struktur der zwischen 391°C und 470°C und zwischen 470°C und 488°C, dem Schmelzpunkt, existierenden β- und α-Form war bisher nichts bekannt.

CuJ ist gleichfalls trimorph[3]; auch hier hat die γ-Modifikation Zinkblendegitter[4], die zwischen 402°C und 440°C stark doppelbrechende β-Modifikationen und die darauf bis zum Schmelzpunkt 602°C auftretende kubische α-Form konnten von Tubandt, Rindtorff und Jost[5] wohl optisch bestätigt, aber nicht mit elektrischen Messungen gegeneinander abgegrenzt werden.

Die Darstellung der verwendeten Präparate schloß sich eng an die Vorschriften von Tubandt und Mitarbeitern[1,5] an. Die Röntgenaufnahmen erfolgten in einer Seemann-Heizkamera für Debye-Scherrer-Aufnahmen; ihr effektiver Durchmesser wurde durch Eichaufnahmen mit NaCl bestimmt. Verwandt wurde $Cu_{K\alpha}$-Strahlung mit Nickelfilter. Die Präparate wurden unter Vakuum in Quarzkapillaren eingeschmolzen. Die Temperatur konnte mit Thermoelementen kontrolliert werden. Die Vermessung der Interferenzen erfolgte in der üblichen Weise; ihre Intensitäten wurden bei α-CuJ und β-CuBr photometrisch bestimmt, bei β-CuJ und α-CuBr konnten sie wegen auftretender Rekristallisation nur visuell geschätzt werden. Die Berechnung der Intensitäten erfolgte nach der Formel $I \sim F^2 P L H$, wobei

$$F = \Sigma f_\nu \cdot e^{-b_\nu \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}} \cdot e^{-2\pi i (h x_\nu + k y_\nu + l z_\nu)},$$

P der Polarisationsfaktor, L der Lorenz-Faktor und H die Flächenhäufigkeitszahl sind; der Tem-

[1] C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 253 [1928].

[2] W. P. Davey, Physic. Rev. **19**, 248 [1922]; R. W. G. Wyckoff u. E. Posniak, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 30 [1922]; T. Barth u. G. Lunde, Norsk geol. Tidsskr. **8**, 281 [1925]; L. Vegard u. G. Skofteland, Arch. Math. Naturvidensk. **45**, 163 [1942].

[3] E. Quercigh, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **23**, 446, 711, 825 [1914].

[4] Vgl. Anm. [2] sowie G. Aminoff, Geol. Fören. Stockholm Förh. **44**, 444 [1922].

[5] C. Tubandt, E. Rindtorff u. W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **165**, 195 [1927].

$\sin^2\vartheta$ beob.	$\sin^2\vartheta$ ber.	$h\ k\ l$	Intensitäten beob.	ber. I	ber. II	ber. III	ber. IV
0,0481	0,0480	1 0 0	9,3	68	55	31	43
0,0541	0,0530	0 0 2	4,2	40	33	24	29
0,0612	0,0613	1 0 1	11,1	44	34	44	41
0,1012	0,1012	1 0 2	7,8	23	16	31	13
0,1434	0,1440	1 1 0	11,7	52	29	52	29
0,1676	0,1677	1 0 3	12,0	31	27	40	27
0,1922	0,1920	2 0 0	3,9	8,3	3,9	3,5	3,3
0,1981	0,1972	1 1 2	10,2	32	18	15	15
0,2054	0,2053	2 0 1	5,1	6,9	6,3	6,9	6,3
0,2125	0,2128	0 0 4	1,8	0,1	0,9	1,0	0,8
0,2453	0,2452	2 0 2	3,3	5,7	2,8	7,8	3,1
0,2614	0,2608	1 0 4	1,8	0,1	1,0	0,001	1,0
0,3111	0,3117	2 0 3	2,4	19	6,5	15	7,1
0,3340	0,3360	2 1 0	1,8	6,2	2,0	2,8	1,9
0,3495	0,3493	2 1 1	2,4	5,5	5,0	7,8	5,2
0,3565	0,3568	1 1 4	1,8	0,2	2,5	2,4	2,9

Tab. 2. β-CuBr. $a = 4{,}06$ Å; $c = 6{,}66$ Å; $c:a = 1{,}64$.

$\sin^2\vartheta$ gem.	$\sin^2\vartheta$ ber.	$h\ k\ l$	Intensitäten beob.	ber. I	ber. II
0,0569	0,0570	1 1 0	10	14,9	13,5
0,1131	0,1139	2 0 0	5	6,4	5,3
0,1705	0,1709	2 1 1	8	11,7	8,8
0,2282	0,2278	2 2 0	4	4,1	2,8
0,2851	0,2848	3 1 0	1	3,1	1,9
—	0,3418	2 2 2	0	0,9	0,5
0,3980	0,3978	3 2 1	2	5,1	2,6

Tab. 1. α-CuBr. $a = 4{,}56$ Å.

$\sin^2\vartheta$ beob.	$\sin^2\vartheta$ ber.	$h\ k\ l$	Intensitäten beob.	ber. I	ber. II	ber. III
0,0485	0,0469	1 1 1	7	21	15	55
0,0642	0,0626	2 0 0	4,0	2,0	4,8	9,8
0,1267	0,1254	2 2 0	13,5	14	14	26
0,1731	0,1722	3 1 1	12	10	7,3	21
0,1899	0,1879	2 2 2	2,5	0,55	1,2	2,6
0,2507	0,2504	4 0 0	3,0	2,4	2,1	3,0
0,3075	0,2975	3 3 1	5,5	9,8	2,8	5,7
0,3138	0,3130	4 2 0	4,0	0,73	1,6	3,4
0,3769	0,3755	4 2 2	4,5	4,5	4,5	4,2
0,4260	0,4235	5 1 1	3,5	2,0	2,1	3,5
—	0,5010	3 3 3 4 4 0	nicht beobachtet, da Film perforiert			
0,5484	0,5480	5 3 1	3,0	3,2	2,3	3,0
0,5640	0,5635	6 0 0 4 4 2	2,0	0,43	0,90	2,0

Tab. 3. α-CuJ. $a = 6{,}15$ Å.

$\sin^2\vartheta$ beob.	$\sin^2\vartheta$ ber.	$h\ k\ l$	Intensitäten beob.	ber. I	ber. II	ber. III
0,0430	0,0425	1 0 0	9	13	7,5	12
0,0485	0,0470	0 0 2	6	8,7	7,1	7,8
0,0573	0,0542	1 0 1	9	13	15	14
0,0881	0,0895	1 0 2	5	5,5	7,5	4,6
0,1291	0,1275	1 1 0	9+	12	12	7,2
0,1453	0,1478	1 0 3	10	12	11	8,0
0,1700	0,1700	2 0 0	1	1,9	1,0	1,1
0,1731	0,1755	1 1 2	5	7,2	5,0	5,6
0,1810	0,1817	2 0 1	3	2,4	2,6	2,7
0,1879	0,1872	0 0 4	0—1	0,2	0,65	0,5
0,2150	0,2170	2 0 2	0—1	1,4	1,9	0,9
0,2312	0,2298	1 0 4	0—1	0,3	0,1	0,5
0,2747	0,2753	2 0 3	2+	4,1	3,5	2,1
0,2995	0,2975	2 1 0	0—1	1,4	0,8	0,7
0,3115	0,3092	2 1 1	3—	1,7	2,5	2,1
0,3139	0,3158	1 1 4	2—	0,6	1,3	1,2
0,3301	0,3350	1 0 5	1	2,9	2,5	1,4
0,3455	0,3455	2 1 2	0—1	1,2	0,7	0,8
0,3578	0,3572	2 0 4	0—1	0,1	0,06	0,3
0,3900	0,3875	3 0 0	0—1	1,7	1,7	0,7
0,4049	0,4028	2 1 3	2+	4,4	3,7	1,9

Tab. 4. β-CuJ. $a = 4{,}31$ Å; $c = 7{,}09$ Å; $c:a = 1{,}646$.

peraturfaktor wurde nicht in allen Fällen berücksichtigt.

Die Tab. 1—4 geben die Messungen und Berechnungen wieder.

Das Diagramm des α-CuBr läßt sich also kubisch indizieren; nach den Auslöschungen liegt ein

körperzentriertes Gitter vor. Für die Berechnung der Intensitäten sind zugrunde gelegt:

Fall I: Struktur analog dem α-AgJ[6]: 2 Br in $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; 2 Cu statistisch verteilt auf $\left(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ + $\left(00\frac{1}{2}\circlearrowright, \frac{1}{2}\frac{1}{4}\,0\circlearrowright, \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}\circlearrowright, \frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{2}\circlearrowright, \frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{1}{2}\circlearrowright, \frac{7}{8}\frac{1}{2}\frac{1}{8}\circlearrowright, \frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{1}{2}\circlearrowright\right)$ ohne Berücksichtigung eines Temperaturfaktors.

Fall II: dieselbe Struktur mit Einführung eines Temperaturfaktors ($b_{Cu} = b_{Br} = 2$). Fall II gibt bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

Die Interferenzen des β-CuBr können demnach hexagonal indiziert werden. Die nach I berechneten Intensitäten gelten für ein Wurtzitgitter $\left(\text{J in } \frac{1}{3}\frac{2}{3}\,0,\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2};\ \text{Cu in } \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{8},\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{7}{8}\right)$; Fall II wurde für ein Wurtzitgitter unter Berücksichtigung verschiedener Temperaturfaktoren für Cu und Br berechnet, und zwar mit $b_{Cu} = 10$, $b_{Br} = 1{,}5$. Im Falle III wurden die Plätze des Cu im Wurtzitgitter statistisch nur als zu 75% besetzt angenommen, die restlichen 25% wurden in den Oktaederlücken des Br-Gitters $\left(00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4}\right)$ untergebracht. Fall IV analog Fall III nur mit 10% Fehlordnung und Berücksichtigung des gleichen Temperaturfaktors wie in Fall II.

Uns erscheint die Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Intensitäten für den Fall IV am besten; wir zweifeln jedoch nicht, daß durch einen geschickteren Ansatz für den Fehlordnungsgrad und den Temperaturfaktor die Beobachtungen besser wiedergegeben werden können. Grundsätzlich liegt ja auch eine Schwierigkeit darin, den Temperaturfaktor bei den Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunktes einwandfrei zu berücksichtigen.

Die Struktur ist demnach kubisch-flächenzentriert. Für die Berechnung wurde eine Zinkblendestruktur zugrunde gelegt, und zwar als normale Zinkblende (Fall I), als fehlgeordnete Zinkblende mit 25% der Cu auf Plätzen des NaCl-Gitters (Fall II) und schließlich die Anordnung nach I mit Berücksichtigung des Temperatureinflusses mit $b_{Cu} = 10$, $b_J = 1{,}5$ (Fall III). Hier scheint der Ansatz nach III die tatsächlichen Verhältnisse am besten wiederzugeben. Die Abweichungen bei den ersten Linien können einerseits auf die Nichtberücksichtigung des Absorptionsfaktors zurückgeführt werden; andererseits wurde vom Film keine Schwärzungskurve aufgenommen, und infolgedessen ist das Gebiet der starken Untergrundschwärzung etwas unsicher.

Übrigens zeigt das γ-CuJ, das Zinkblendestruktur hat und dessen Interferenzen bei Zimmertemperatur mit den für dieses Gitter berechneten Intensitäten sehr gut übereinstimmen, bei höherer Temperatur (390°C) eine Intensitätsverteilung, wie sie von uns auch für das α-CuJ gefunden wurde.

Analog wie beim β-CuBr scheint auch hier der Wurtzittyp vorzuliegen. Die Annahmen der Atomverteilung für die Intensitätsrechnung entsprechen den Fällen I — III beim β-CuBr mit $b_{Cu} = 10$, $b_J = 1$ für Fall II. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung scheint hier für Fall II am besten zu sein.

Da die röntgenographische Dichte des γ-CuBr (5,26) beträchtlich von der in der Literatur angegebenen pyknometrisch gemessenen (4,72) abweicht, wurde die letztere nochmals bestimmt und bei 16° zu 5,132 und 5,137 gefunden.

Die hier erörterten Strukturen konnten durch Einkristallaufnahmen nicht gestützt werden; sie sind aber in Einklang mit Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen an diesen Stoffen.

Herrn Prof. Dr. W. Jost danken wir für die Anregung zu diesen Untersuchungen und ihre Förderung, Herrn Prof. Dr. H. Witte für die Gewährung der Möglichkeit, Einrichtungen seines Lehrstuhls zu benutzen, und für klärende Diskussionen bei der Erörterung der Strukturen.

Die Arbeit wurde mit Hilfe von Mitteln durchgeführt, die die Deutsche Forschungsgemeinschaft Herrn Prof. Jost zur Verfügung gestellt hatte.

[6] L. W. Strock, Z. physik. Chem. Abt. B **25**, 441 [1934], Abt. B **31**, 132 [1936].

Über gittertheoretische Berechnung der Energie von Störstellen in einfachen Ionenkristallen

Von Peter Brauer

Aus der Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. 7 a, 372–379 [1952]; eingegangen am 25. Januar 1952)

Die Gittertheorie der einfachen Ionenkristalle wird auf Störstellen, die durch Fehlbau an Gitterpunkten entstehen, angewandt. Unter Benutzung grundlegender Ergebnisse von Mott und Littleton werden die Verzerrung und die Polarisation von Steinsalzgittern berechnet, die durch Einbau eines Fremdions auf einem Gitterplatz oder Ausbau eines Gitterions entstehen. Die durch Verzerrung und Polarisation des Kristalls geänderte Energie des Ions am fraglichen Gitterplatz und die daraus folgende Ausbauarbeit wird berechnet. Auf Anwendungen wird hingewiesen. Das Problem des Einbaus des Tl^+ in NaCl und KCl wird ausführlich behandelt mit dem Resultat, daß Tl^+-Ionen freiwillig in KCl, nicht aber in NaCl eingebaut werden, was mit dem experimentellen Ergebnis von Pringsheim u. a. in Übereinstimmung ist.

Bei zahlreichen Problemen, die Ionenkristalle betreffen, will man diejenige Arbeit wissen, die erforderlich ist, um im Gedankenexperiment einen Gitterbaustein aus dem Kristall ins Unendliche zu bringen. Nun liefert zwar die Bornsche Gittertheorie bekanntlich die Energie eines im ungestörten Kristall sitzenden gittereigenen Ions, bezogen auf die Lage dieses Ions im Unendlichen. Aber diese Energie, die Gitterenergie pro Ionenpaar, ist nicht gleich der gesuchten Ausbauarbeit; sie würde es sein, wenn der Kristall beim Ausbau des Ions starr und unverändert bliebe. Tatsächlich aber erleidet er verschiedene Veränderungen, deren Endzustand dadurch gekennzeichnet ist, daß der Kristall, der jetzt eine Störstelle enthält, wieder im Gleichgewicht ist. Wiederum einen anderen Zustand erhält man, wenn man statt des ausgebauten Wirtsgitterions ein Fremdion, das andere Ladung und andere Größe haben möge, einbaut. Das Problem besteht darin, die Energie dieser Zustände des gestörten Kristalls zu ermitteln; diese stellen den Anfang- und Endzustand eines Ausbau- oder Einbauvorgangs dar, und die bei dem Vorgang aufzuwendende oder zu gewinnende Arbeit läßt sich aus den Energien des Anfang- und Endzustandes berechnen, wenn bekannt ist, wie die auf die Ionen wirkenden Kräfte von den Verrückungen der Ionen und wie die bei der Polarisation der Ionen entstehenden Dipolmomente von der elektrischen Feldstärke abhängen. Nimmt man an, daß diese Abhängigkeit linear ist, so ist die Ausbauarbeit einfach gleich dem arithmetrischen Mittel aus Anfang- und Endenergie.

Das von uns verwendete Modell des Kristalls ist im Grunde das von Mott und Littleton[1] eingeführte, es wurde allerdings in mehreren Punkten erweitert. In der Nähe der Gitterstörung wird die Bornsche Gittertheorie der Ionenkristalle als gültig angenommen, d. h. sowohl die Wirtsgitterionen als auch das Fremdion, wozu wir auch ein fehlendes Gitterion rechnen wollen, ist charakterisiert durch eine Punktladung (Coulombsches Potential), eine elastisch veränderliche Größe (Born-Mayersche Abstoßungskraft, Goldschmidtschen bzw. Paulingschen Ionenradius) und eine Polarisierbarkeit in quasihomogenen elektrischen Feldern. In größerer Entfernung von der Störung wird der Kristall als Kontinuum betrachtet; er ist charakterisiert durch die beiden Dielektrizitätskonstanten ε und ε_0 für langsam und schnell veränderliche Felder und außerdem durch eine mechanische Elastizität. Den Zusammenhang zwischen atomistischer und kontinuierlicher Betrachtungsweise auf elektrischem Gebiet, mit anderen Worten: die atomistische Theorie der Dielektrizitätskonstanten übernehmen wir von Mott und Littleton[1]. Die homogene elastische Verzerrung des Kontinuums, die keine inneren Ver-

[1] N. F. Mott u. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34**, 485 [1938].

rückungen mehr enthält, nehmen wir so an, wie sie bei Einsetzen eines kugelförmigen Störkörpers, einer Blase etwa, entstehen würde, d. h. die Verrückungen sind überall radial gerichtet und ihr Betrag nimmt umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung vom Störzentrum ab[2].

Die Güte der Näherung unserer Rechnungen wollen wir wie Mott und Littleton danach bemessen, wie groß wir das „atomistische Gebiet" um das Störzentrum annehmen. Hier werden wir uns mit der nullten Näherung, bei der das atomistische Gebiet nur das Störion (000), und mit der ersten Näherung, bei der es außer dem Störion auch dessen nächste Nachbarn enthält, begnügen.

Der wesentliche Unterschied unserer Theorie gegenüber der ursprünglichen von Mott und Littleton[1] und deren Erweiterung von Reitz und Gammel[3] (soweit es sich bei letzterer um zentralsymmetrische einfache Gitterstörungen handelt) liegt in der Berücksichtigung der elastischen Gitterverzerrung. Bei den Theorien der genannten Autoren würde, wie wir glauben, eine zentralsymmetrische Störung ohne Ladungsänderung, z. B. der Einbau eines gleichgeladenen, aber größeren Gitterions, keine Verrückung der übernächsten Nachbarn (in der ersten Näherung) ergeben; der größere Raumbedarf müßte in diesem Fall nur durch Zusammendrückung des Störions selbst und seiner nächsten Nachbarn aufgenommen werden. In der vorliegenden Theorie dagegen klingt auch dann die radiale Verrückung der Ionen allmählich ab, ähnlich wie es unter Einfluß einer Störladung bei den Theorien der genannten Autoren der Fall ist.

1. Fremdion auf Gitterplatz, Nullte Näherung

a) Coulombsche Energie

Wir nehmen mit Mott und Littleton an, daß in einem Kristall vom NaCl-Typ, der aus z-wertigen Ionen des Typs 1 und 2 besteht, das dem Typ 2 angehörige Gitterion (000) durch ein Fremdion der Ladung $z'e$ ersetzt ist. Der Radius des Wirtsgitter-Kations sei r_K, der des Anions r_A, während r_S der Radius des Fremdions sei. a sei der Abstand benachbarter Ionen im ungestörten Gitter. Das von der auf (000) sitzenden Störladung $qe = (z' - z)e$ erzeugte Feld polarisiert den Kristall. Die am Ort eines Gitterpunktes (nml) erzeugten Dipole mit dem Moment

$$\mu_1 = \frac{qea}{n^2 + m^2 + l^2} M_1'; \qquad \mu_2 = \frac{qea}{n^2 + m^2 + l^2} M_2';$$

$$M_1' = \frac{1}{4\pi}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{\beta + \beta_1}{\frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2) + \beta}, \qquad (1)$$

$M_2' =$ entsprechend,

geben zu dem ursprünglichen Potential an der Stelle (000) ${}^{C}\Phi_0 = \alpha_M z e/a$ (α_M = Madelungsche Zahl) ein Zusatzpotential

$${}^{C}\Phi_I = -\frac{qe}{a}(10{,}1977\ M_1 + 6{,}3346\ M_2'). \qquad (2)$$

In (1) bedeutet $\beta_1 = \alpha_1/a^3, \beta_2 = \alpha_2/a^3$, worin wieder α die Polarisierbarkeit der Ionen ist, und $\beta \approx z^2e^2/pa^3$, worin p die Konstante der das Ion bei Verrückung zurücktreibenden Kraft ist[4]. Die in (2) ausgeführte Summation von $1/r^4$ über das Steinsalzgitter, getrennt für die beiden Ionensorten, wurde den Tabellen von Jones und Ingham[5] entnommen.

Außer seiner abweichenden Ladung soll das Störion aber auch einen von dem Wirtsgitterion (000) abweichenden Radius r_S haben. Es wird seine Nachbarn so verschieben, daß der Abstand zwischen (000) und (100) usw. nicht mehr als $a \approx r_K + r_A$ beträgt, sondern $a + x \approx r_S + r_A$ (wenn ein Kation auf (000) saß). Die relative Verschiebung der Nachbarn ist dann $\xi_{100} = x/a$ und die eines Ions (nml) nach dem in Abschnitt 1 Gesagten

$$\xi_{nml} = \xi_{100}/(n^2 + m^2 + l^2). \qquad (3)$$

Die dadurch bewirkte Verschiebung der (Ionen-) Ladung kann näherungsweise so beschrieben werden, daß man am normalen Ort des Ions außer dessen Ladung z_1e bzw. z_2e sich einen Dipol mit dem Moment

$$\mu_{nml} = z_{1,2}\, e\xi_{nml} = z_{1,2}\xi/(n^2 + m^2 + l^2)$$

angebracht denkt. Auch diese Dipole erzeugen bei (000) ein Zusatzpotential ${}^{C}\Phi_{II}$ ähnlich dem durch die Störladung erzeugten, aber mit dem Unterschied, daß die Dipolmomente positiver und negativer Ionen entgegengesetzte Richtung haben, da die geometrische Verschiebung positiver und nega-

[2] S. z. B. J. W. Geckeler in F. Auerbach u. W. Hort, Handb. d. Physik u. techn. Mechanik, Bd. IV, 1 S. 229, Joh. A. Barth, Leipzig 1931.

[3] J. R. Reitz u. J. L. Gammel, J. chem. Physics **19**, 894 [1951].

[4] Siehe Fußnote 1 u. P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 255 [1951].

[5] J. E. Jones u. A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **107**, 636 [1925].

tiver Ionen gleichsinnig ist. Es ergibt sich, da bei positivem q auf 2 und positivem ξ gleichsinnige Dipole auf Ionen des Typs 2 sind,

$$^{c}\Phi_{II} = -\frac{e\xi}{a}(6{,}3346\, z_2 + 10{,}1977\, z_1)\,. \qquad (4)$$

Nehmen wir an, daß beide Störungen voneinander unabhängig sind, so ist das Potential bei (000)

$$^{c}\Phi = {}^{c}\Phi_0 + {}^{c}\Phi_I + {}^{c}\Phi_{II}$$

$$= +\frac{\alpha_M z_1 e}{a} - \frac{qe}{a}(10{,}1977\, M_1' + 6{,}3346\, M_2') - \frac{e\xi}{a}(+10{,}1977\, z_1 + 6{,}3346\, z_2)\,. \qquad (5)$$

Man erhält die Energie ^{c}E, wenn man diesen Ausdruck mit $z'e$ multipliziert.

b) Abstoßungsenergie

Der Born-Mayersche Anteil der Energie des Fremdions ist, da wir bei der nullten Näherung annehmen, daß der Abstand a_S zwischen dem Fremdion und dessen Nachbarn sich additiv aus den Radien des Fremdions und Nachbarions zusammensetzt,

$$^{R}E = 6 A_S e^{-a_S/\varrho_S}\,. \qquad (6)$$

Die Konstante ϱ_S, die an ungestörten Kristallen aus deren elastischem Verhalten (z. B. aus der Kompressibilität $\varkappa$) nach Born und Mitarbeitern oder deren dielektrischem (z. B. aus den Dielektrizitätskonstanten ε und ε_0) nach Mott und Littleton[4] bestimmt zu werden pflegt, wird am zweckmäßigsten aus den experimentellen Daten eines ungestörten Kristalls gewonnen, dessen eine Ionensorte von der Art des Fremdions und dessen andere Ionenart von der Art der Nachbarn des Fremdions sind. Auch die Konstante A_S wird aus der Gleichgewichtsbedingung dieses ungestörten Kristalls bestimmt: d. h. es ist, wenn es sich um einen Kristall des NaCl- oder CsCl-Typs handelt, in (6)

$$6 A_S = \frac{\alpha_M z'^2 e^2}{a_S}\frac{\varrho_S}{a_S} e^{+a_S/\varrho_S}\,. \qquad (6a)$$

c) Fehlendes Ion

Die im vorigen vorgetragene Betrachtungsweise versagt, soweit es sich nicht um die Polarisation im Felde der Störladung handelt, wenn die Störung an der Stelle (000) darin besteht, daß das Ion (000) fehlt. Denn konsequenterweise müßte man dann die Änderung x des Abstandes (000)–(100) gleich dem Radius des fehlenden Ions setzen, wobei $|x|$ sicher zu groß wird. $|x| = 0$ setzen, hieße dagegen, einen entgegengesetzten — wenn auch kleineren Fehler — machen. Da sich die sechs Nachbarn (des Typs 1) nicht weiter nähern können als dem Wert $a_S = r_1|2$ entspricht, dürfte die Annahme $x = a_S - a = r_1|2 - a$ am ehesten der Wahrheit entsprechen; der gleiche Wert würde sich auch ohne Zusatzannahme ergeben, wenn in (6) nicht nur die nächsten, sondern auch die übernächsten Nachbarn berücksichtigt worden wären.

Die Theorie von Mott und Littleton[1] würde ebenso wie auch diejenige von Reitz und Gammel[3] innerhalb der nullten Näherung von dieser Schwierigkeit frei sein, aber nur deshalb, weil dort die Gitterverzerrung infolge einer räumlichen Störung überhaupt vernachlässigt wird. Innerhalb der ersten und jeder höheren Näherung besteht die Schwierigkeit auch in unserer Theorie nicht mehr.

2. Fremdion auf Gitterplatz, Erste Näherung

Verschiebung $x = \xi a$ und induziertes Dipolmoment ν der Nachbarionen (100) usw. des Störions (000) (das vom Typ 2 sei) beeinflussen die Energie des letzteren relativ am stärksten. Wir betrachten beide deshalb als Unbekannte und suchen sie aus der Bedingung, daß der gestörte Kristall wieder im Gleichgewicht ist, zu bestimmen. Wenn mit F_c bzw. mit F_r die elektrische bzw. Abstoßungs-*Kraft* auf das Ion (100) bezeichnet wird, so ist[6]

$$F_c + F_r = 0\,. \qquad (7)$$

Wir entnehmen dabei der Kristallsymmetrie des NaCl-Gitters, daß F_c und F_r in Richtung der Gittergeraden [100] liegen. Die resultierende elektrische Kraft auf (100) ist

$$F_c = \frac{e^2}{a^2}\Big\{\frac{qz_1}{(1+\xi)^2} + \frac{(\sqrt{2}+0{,}25)z_1^2}{(1+\xi)^2} - \frac{4(1+\xi)z_1^2}{[1+(1+\xi)^2]^{3/2}} - \frac{z_1^2}{(2+\xi)^2} - \frac{2{,}3713\, z_1 \nu}{(1+\xi)^3 ea} - (0{,}388\, M_1' + 1{,}965\, M_2')qz_1 - (0{,}388\, z_1 z_1 + 1{,}965\, z_1 z_2)\xi\Big\}\,. \qquad (8)$$

In der Klammer { } rührt das erste Glied von der Störladung auf (000) her, das zweite bis vierte von den Ionen (010), (0–10), (001) und (00–1), das fünfte von der Wirkung der fünf Polarisationsdipole

[6] N. F. Mott u. M. J. Littleton[1], Gl. (4,6).

ν dieser Ionen, wobei das Ergebnis der Summation der Arbeit von Mott und Littleton entnommen wurde. Den Einfluß des (kontinuierlichen) Kristallrestes enthält, soweit es sich um durch elektrische Felder erzeugte Dipole handelt, das sechste Glied, soweit es sich aber um mechanisch erzeugte Dipole handelt, das siebente Glied. Es ist zu beachten, daß für ein Kation $z_2 = +|z|$ und für ein Anion $z_1 = -|z|$, immer also $z_1 z_2 < 0$ ist.

Die Polarisationsdipole[7] ν der gesondert zu betrachtenden nächsten Nachbarn von (000), deren Polarisierbarkeit $\alpha_1 = \beta_1 a^3$ ist, werden durch das elektrische Feld $f = F_e/z_1 e$ am Ort der Ionen erzeugt:

$$\nu = f\alpha_1 = F_e \beta_1 a^3/z_1 e\,. \tag{9}$$

Die Abstoßungskraft F_r auf (100) berechnen wir mit Hilfe der Abstoßungsenergie $\omega(r)$ zweier Ionen im Abstand r. Die radiale Verschiebung x_{nml} eines Ions (nml) im kontinuierlichen Bereich sei $x_{nml} = x_{\text{elektr.}} + x_{\text{elast.}}$, wo nach (3) $x_{\text{elast}} = x_{100}/(n^2 + m^2 + l^2)$, während $x_{\text{elektr.}}$, die allein durch Coulombsche Kräfte hervorgerufene Verschiebung, sich aus (1) berechnen läßt. Der hier nur interessierende Anteil des elektrisch erzeugten Dipolmoments, der mit Ionenverschiebung verknüpft ist,

$$\mu_{\text{elektr.}} = \frac{qea}{n^2+m^2+l^2} M';$$

$$M' = \frac{1}{4\pi}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{\beta}{\frac{1}{2}(\beta_1+\beta_2)+\beta}, \tag{10}$$

ist zwar in seinem Vorzeichen nur von der Störladung q abhängig; die geometrische Verschiebung ist jedoch bei Anionen und Kationen entgegengesetzt, und zwar ist

$$x_{\text{elektr.}} = \frac{\mu_{\text{elektr.}}}{z_{1,2}\, e};$$

$$\text{wo } z_{1,2} = \begin{cases} z_1 \text{ für Ionen vom Typ 1} \\ z_2 \text{ für Ionen vom Typ 2}. \end{cases}$$

Somit ist, wenn noch x statt x_{100} bzw. ξ statt ξ_{100} geschrieben wird

$$x_{nml} = a\xi_{nml} = \frac{a}{n^2+m^2+l^2}\left[\frac{q}{z_{1,2}} M' + \xi\right]. \tag{11}$$

Die Abstoßungsenergie von (100) unter Berücksichtigung seiner nächsten und übernächsten Nachbarn ist dann

$$\begin{aligned} {}^{\mathrm{R}}E = {} & \omega(a+x) + \omega(a-x+x_{200}) + 4\,\omega\left(\sqrt{\left(a+\frac{1}{\sqrt{2}}x_{110}\right)^2 + \left(x-\frac{1}{\sqrt{2}}x_{110}\right)^2}\right) \\ & + 4\omega\left\{\sqrt{2}\,(a+x)\right\} + 4\,\omega\left\{\sqrt{\left(a+\frac{1}{\sqrt{5}}x_{210}\right)^2 + \left(a-x+\frac{2}{\sqrt{5}}x_{210}\right)^2}\right\} \\ & + 4\omega\left\{\sqrt{\left(\sqrt{2}\,a+\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}x_{111}\right)^2 + \left(x-\frac{1}{\sqrt{3}}x_{111}\right)^2}\right\}. \end{aligned} \tag{12}$$

Hierin stammen die $\omega(\,)$ von den nächsten Nachbarn, während die $\omega\{\,\}$ von den übernächsten herrühren. Setzt man nach Born und Mayer[8]

$$\omega(r) = bc_{12}\, e^{(r_1+r_2-r)/\varrho}, \tag{13}$$

worin c_{12} die Paulingsche und b eine allgemeine Konstante ist, so ist die Summe F_r aller Komponenten in [100]-Richtung der Abstoßungskräfte, die auf (100) wirken

$$\begin{aligned} F_r = {} & \frac{b_s c_{1s}}{\varrho_s}\, e^{(r_s+r_1)/\varrho_s}\, e^{-\alpha a_s/\varrho_s} + \frac{bc_{12}}{\varrho}\, e^{(r_1+r_2)/\varrho}\left\{-e^{-\beta a/\varrho} + \frac{4}{\gamma}\left(\xi - \frac{2}{2\sqrt{2}}[2]\right)e^{-\gamma a/\varrho}\right\} \\ & + 4\,\frac{bc_{11}}{\varrho}\, e^{2r_1/\varrho}\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-\delta a/\varrho} - \frac{1}{\varepsilon}\left(1-\xi+\frac{2}{5\sqrt{5}}[1]\right)e^{-\varepsilon a/\varrho} + \frac{1}{\zeta}\left(\xi - \frac{1}{3\sqrt{3}}[1]\right)e^{-\zeta a/\varrho}\right\} \end{aligned} \tag{14}$$

[7] ν darf nicht, wie das ihm entsprechende μ der Mott-Littletonschen Theorie, der Störladung proportional gesetzt werden, da es hier auch bei verschwindender Störladung endlich bleibt.

[8] M. Born u. J. E. Mayer, Z. Physik **75**, 1 [1932].

mit

$$\alpha = 1 + \xi_S = (1+\xi)\frac{a}{a_S},$$

$$\beta = 1 - \xi + \frac{1}{4}[2],$$

$$\gamma = \sqrt{\left(1 + \frac{1}{2\sqrt{2}}[2]\right)^2 + \left(\xi - \frac{1}{2\sqrt{2}}[2]\right)^2},$$

$$\delta = \sqrt{2}\,(1+\xi),$$

$$\varepsilon = \sqrt{\left(1 + \frac{1}{5\sqrt{5}}[1]\right)^2 + \left(1 - \xi + \frac{2}{5\sqrt{5}}[1]\right)^2},$$

$$\zeta = \sqrt{\left(\sqrt{2} + \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}[1]\right)^2 + \left(\xi - \frac{1}{3\sqrt{3}}[1]\right)^2}.$$

Hierin ist das erste Glied die Abstoßungskraft des Störions, das zweite Glied rührt von den nächsten Nachbarn (200) und (110) usw. her und das dritte von den übernächsten Nachbarn. Der Index S wurde statt 2 in denjenigen Konstanten gesetzt, die durch das Störion mitbestimmt werden, das an Stelle eines Ions des Typs 2 sitzt. [2] und [1] ist der Klammerausdruck in (11), der sich für Ionen beider Typen 2 und 1 im Vorzeichen des Gliedes mit M' unterscheidet. Z. B. ist für fehlendes Kation (000) im einwertigen Kristall $q = -1$; $z_1 = -1$; $z_2 = +1$, also $[2] = [-M' + \xi]$ und $[1] = [M' + \xi]$.

Aus (7), (8), (9) und (14) lassen sich ξ, ν, F_c und F_r bestimmen. Man eliminiert zweckmäßig ν aus (8) und (9) und löst die restlichen drei Gleichungen numerisch und graphisch.

Das elektrostatische Potential an der Stelle (000), die vom Typ 2 war, ist dann

$$^{C}\Phi_{000} = \frac{\alpha_M z_1 e}{a} - \frac{6 z_1 e \xi}{a(1+\xi)} - \frac{6\nu}{a^2(1+\xi)^2} - \frac{qe}{a}(6{,}3346\, M_2' + 4{,}1977\, M_1') - \frac{e\xi}{a}(6{,}3346\, z_2 + 4{,}1977\, z_1). \quad (15)$$

Den elektrostatischen Anteil ^{C}E der Energie des Störions auf (000) erhält man wieder durch Multiplikation dieses Ausdruckes mit der Ladung des auszubauenden Ions.

Den Abstoßungsanteil ^{R}E der Energie des Störions ist

$$^{R}E = 6 b_S c_{S1}\, e^{\frac{r_S + r_1}{\varrho_S}}\, e^{-(1+\xi)\frac{a}{\varrho_S}} + 12 b_S c_{S2}\, e^{\frac{r_S + r_1}{\varrho_S}}\, e^{-\left(\sqrt{2} + \frac{1}{2}[2]\right)\frac{a}{\varrho_S}}, \quad (16)$$

worin nach (11) ist $[2] = \left[\frac{q}{z_{1,2}} M' + \xi\right]$. Z. B. ergibt sich für ein ausgebautes Kation im einwertigen Gitter mit Kationen vom Typ 2, d. h. für

$$q = -1,\ z_1 = -1;\ z_2 = +1:\ [2] = [-M' + \xi].$$

Durch Spezialisieren unserer Formeln können wir diejenigen von Mott und Littleton erhalten. Dazu müssen wir von der Fortpflanzung der Verschiebungen durch Abstoßungskräfte absehen, d. h. in (11), (14) und (16) in der [ ] $\xi = 0$ und in (5) $^{C}\Phi_{11} = 0$ setzen, also in (5), (8) und (15) das letzte Glied weglassen, ferner in (12), (14) und (16) die vom Ion (000) und von den übernächsten Nachbarn herrührenden Glieder vernachlässigen und schließlich $q = -1$; $z_1 = -1$; $z_2 = +1$ setzen. Auch die entsprechenden Formeln von Reitz und Gammel lassen sich gewinnen, wobei die wesentliche vorzunehmende Änderung auch darin besteht, daß die Fortpflanzung der Verschiebungen weggelassen wird.

4. Anwendungen

Voraussetzung für eine Anwendung der Theorie ist, daß sich das Wirtsgitter durch die Gittertheorie in der eingangs geschilderten, einfachen Form behandeln läßt. Dies ist bei den Alkalihalogeniden eher der Fall als bei den Erdalkalichalkogeniden, bei denen man aber, wie wir früher gezeigt haben[9], Korrekturen anbringen und damit die Anwendbarkeit der Gittertheorie erreichen kann. Allerdings enthält die erweiterte Gittertheorie mehr Konstante, deren Kenntnis, außer beim MgO, noch unvollkommen ist. Dieser Unsicherheit wegen haben wir uns bei unserer ersten Anwendung, der Behandlung der Frage nach der Wertigkeit der Seltenen Erden in Erdalkalichalkogeniden, mit der nullten Näherung der im vorhergehenden entwickelten Theorie begnügt; für den nach 2c fraglichen Wert für x wurde $x = 0$ gesetzt. Über das Ergebnis der Rechnung haben wir bereits berichtet[10], die gemachten Voraussagen konnten wir experimentell bestätigen[11]. Da wir hoffen, mit Hilfe neuerer Messungen an den Wirtsgitterkristallen die Rechnung in höherer Näherung wiederholen zu können, wollen wir hier nicht näher darauf eingehen.

Eingehender wollen wir aber die Frage nach dem Einbau des Tl in NaCl und KCl untersuchen[12]. Nach Pringsheim[13] wird Tl^+ aus wässeriger

[9] P. Brauer[4].
[10] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 562 [1951].
[11] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 561 [1951].
[12] P. Brauer, vorläufig mitgeteilt: Z. Naturforschg. **6a**, 560 [1951].
[13] P. Pringsheim, Acta physica austr. **3**, 396 [1950].

Lösung leicht in KCl-, fast gar nicht dagegen in NaCl-Kristalle eingebaut. Wir vermuten, daß jeweils ein Tl^+ an Stelle eines Wirtsgitterkations eingebaut wird. Deshalb berechnen wir die Energie, die erforderlich ist, ein Wirtsgitterkation gegen ein Tl^+ zu vertauschen. Die Aufgabe besteht aus den Teilaufgaben, die Ausbauarbeit eines Gitterkations und die Ausbauarbeit eines Tl^+ zu berechnen, das an Stelle eines Wirtsgitterkations sitzend angenommen wird.

Wir wollen von der Abstoßungswirkung übernächster Nachbarn absehen[9] und statt (13) zunächst für das Wirtsgitter schreiben

$$\omega(r) = A\, e^{-r/\varrho} \text{ mit } A = \frac{\varrho}{6}\frac{\alpha_M e^2}{a^2} e^{a/\varrho}, \quad (13')$$

was sich in bekannter Weise aus der Bedingung ergibt, daß das ungestörte Gitter im Gleichgewicht ist. Das möglicherweise eingebaute Tl^+ ist von sechs Cl^- umgeben, wie es mit dem Kation eines hypothetischen TlCl-Kristalls von NaCl-Typ der Fall wäre. Dieser habe die Konstanten a_S und ϱ_S, die wir aus der Gitterkonstanten d des wirklichen, in CsCl-Typ kristallisierenden TlCl zu $a_S = d\sqrt{3}/2$ und aus dessen Kompressibilität $\varkappa$ zu

$$\varrho_S = a_S \Big/ \left(\frac{18 a_S^4}{\varkappa \alpha_M e^2} + 2\right)$$

bestimmen können, wenn wir für den Abstoßungsanteil der (Gitter-) Energie des Tl^+ das von sechs Cl^- umgeben ist, bezogen auf *ein* benachbartes Cl^-, schreiben

$$\omega_S(r) = A_S\, e^{-r/\varrho_S}$$

$$\text{mit } A_S = \frac{\varrho_S}{6}\frac{\alpha_M e^2}{a_S^2} e^{a_S/\varrho_S}. \quad (13'')$$

Für den Zustand mit der Kationenleerstelle (000) ergibt sich dann (wegen $q = -1; z_1 = -1; z_2 = +1$) für die Kräfte auf (100) aus (9)

$$\nu = -F_e \beta_1 a^3/e, \quad (9')$$

aus (8) und (9)

$$F_e = \frac{e^2}{a^2}\left\{\frac{1+\sqrt{2}+0{,}25}{(1+\xi)^2} - \frac{4(1+\xi)}{[1+(1+\xi)^2]^{3/2}} - \frac{1}{(2+\xi)^2} + \frac{2{,}3713\,\nu}{(1+\xi)^3 ea} - 0{,}388\, M_1' - 1{,}965\, M_2' + 1{,}577\,\xi\right\}, \quad (8')$$

und aus (12) oder (14)

$$F_r = \frac{\alpha_M e^2}{a^2}\left\{-\frac{1}{6} e^{\left(\xi - \frac{1}{4}[-M'+\xi]\right)\frac{a}{\varrho}} + \frac{2}{3}\frac{\xi - [-M'+\xi]\,2\sqrt{2}}{\sqrt{k}} e^{(1-\sqrt{k})\frac{a}{\varrho}}\right\} \quad (14')$$

$$\text{mit } k = 1 + \xi^2 + \frac{1}{4}[-M'+\xi]^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}[-M'+\zeta](1-\zeta).$$

Für die Energien, die das Kation (000) hätte, säße es in einem so verzerrten und polarisierten Gitter, wie es nach dem Ausbau des Kations anzutreffen wäre, ergibt sich aus (15)

$${}^{C}E_{000} = -\frac{e^2}{a}\left\{\alpha_M - \frac{6\xi}{1+\xi} + \frac{6\nu}{(1+\xi)^2 ea} - 6{,}3346\, M_2' - 4{,}1977\, M_1' + 2{,}1369\,\xi\right\} \quad (15')$$

und aus (16) und (13').

$${}^{R}E_{000} = \frac{\alpha_M e^2}{a}\frac{\varrho_S}{a_S} e^{a_S\left(1-\frac{a}{a_S}[1+\xi]\right)/\varrho_S}. \quad (16')$$

Analog ergibt sich für den Zustand mit eingebautem Tl^+ ($q = 0; z_1 = -1; z_2 = +1$):

aus (9)

$$\nu = -F_e \beta_1 a^3/e, \quad (9'')$$

aus (8) und (9)

$$F_e = \frac{e^2}{a^2}\left\{\frac{\sqrt{2}+0{,}25}{(1+\xi)^2} - \frac{4(1+\xi)}{[1+(1+\xi)^2]^{3/2}} - \frac{1}{(2+\xi)^2} + \frac{2{,}3713\,\nu}{(1+\xi)^3 ea} + 1{,}577\,\xi\right\}, \quad (8'')$$

und aus (12) oder (14)

$$F_r = \frac{\alpha_M e^2}{a^2}\left\{\frac{a^2}{a_S^2}\frac{1}{6} e^{\left(1-\frac{a}{a_S}[1+\xi]\right)\frac{a_S}{\varrho_S}} + \frac{2}{3}\frac{\left(1-\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)\xi}{\sqrt{h}} e^{\left(1-\sqrt{h}\right)\frac{a}{\varrho}} - \frac{1}{6} e^{\frac{3}{4}\xi\frac{a}{\varrho}}\right\} \quad (14'')$$

$$\text{mit } h = \left(1+\frac{\xi}{2\sqrt{2}}\right)^2 + \left(1-\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)^2 \xi^2.$$

Für die Energie des eingebauten Tl^+-Ions ergibt sich aus (15)

$${}^{C}E_{000} = -\frac{e^2}{a}\left\{\alpha_M - \frac{6\xi}{1+\xi} + \frac{6\nu}{(1+\xi)^2 ea} + 2{,}371\,\xi\right\}, \quad (15'')$$

und aus (16) und (13')

$${}^{R}E_{000} = \frac{\alpha_M e^2}{a_S}\frac{\varrho_S}{a_S} e^{\frac{a_S}{\varrho_S}\left(1-\frac{a}{a_S}[1+\xi]\right)}. \quad (16'')$$

Die Ausbauarbeit eines Gitterions und des Störions läßt sich dann, wie in Abschn. 1 geschildert, als

	a 10^{-8} cm	$\varkappa$ $10^{12}\frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}}$	$\varepsilon - \varepsilon_0$
NaCl	$2{,}81_4$	—	3,37
KCl	$3{,}13_7$	—	2,55
TlCl	$3{,}32_4$	4,90	—

Tab. 1. Ausgangsdaten der Verbindungen.

	r_x 10^{-8} cm	α 10^{-24} cm^3
Na^+	0,95	0,18
K^+	1,33	0,83
Tl^+	1,44	—
Cl^-	1,81	3,66

Tab. 2. Ausgangsdaten der Ionen.

		NaCl	KCl
ξ verursacht durch	Me^+-Lücke	0,096	0,092
	Cl^--Lücke	0,110	0,099
	Tl^+ statt Me^+	0,098	0,032

Tab. 3. Verschiebung des der Störung benachbarten Ions, bezogen auf den normalen Ionenabstand im ungestörten Gitter.

		NaCl	KCl
(1)	Ausbauarbeit Me^+ aus MeCl	4,66	4,53
(2)	Ausbauarbeit Cl^- aus MeCl	5,37	4,93
	Ausbauarbeit Tl^+ aus MeCl	3,19	4,28
(3)	Aufwand zur Ersetzung von Me^+ durch Tl^+ im Wirtsgitter [= (1) — (2)]	1,47	0,25
(4)	Gitterenergie von MeCl	7,88	7,18
(5)	Gitterenergie von TlCl	7,24	7,24
(6)	Differenz (4) — (5)	0,64	— 0,06
(7)	Energietönung [Gl. (17)] c_1 = (3) = (6)	0,83	0,31
(8)	Energietönung in wäßr. Lösung	0,42	0,05

Tab. 4. Energien in eV.

arithmetisches Mittel der Energie des eingebauten Ions (Anfangsenergie) und der Energie, die das Ion haben würde, säße es in dem so verzerrten und polarisierten Kristall, wie er nach Ausbau des Ions anzutreffen wäre (Endenergie), errechnen.

Die verwendeten Daten sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben[14], die aus ihnen nach dem Vorigen berechneten Größen in Tab. 3 und 4[15].

Die Differenzen gegenüber den von uns früher[16] gegebenen Werten erklären sich hauptsächlich dar-

[14] Nach J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1943, und N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press, Oxford 1948.

[15] Dort sind auch die hier nicht benötigten Energien bzw. Ausbauarbeiten für das Wirtsgitter-Anion angegeben. Wie man durch Vergleich mit den Resultaten von Mott und Littleton[1] feststellen kann, bestehen gegenüber deren Resultaten gewisse Unterschiede, die zum geringeren Teil auf Unterschiede in den Ausgangsdaten, zum größeren Teil jedoch auf Unterschiede in der Behandlung der elastischen Gitterverzerrung zurückzuführen sind. Die Unterschiede betreffen besonders den Betrag der Verzerrung: ξ ist 20—30% größer; die Differenzen in den Ausbauarbeiten betragen dagegen nur etwa 1 bis 7%.

[16] P. Brauer[12], s. Tab. 1.

aus, daß wir damals diejenigen Zustände, bei denen die Störung durch eine Ionen-Fehlstelle verursacht war, nach der Theorie von Mott und Littleton berechneten, die Zustände aber, bei denen ein gleichgeladenes Fremdion eingebaut war, nach den unsrigen. Hier wurde nun konsequent nach den gleichen Formeln gerechnet.

Wir entnehmen Tab. 4: Einbau von Tl^+ in NaCl kostet viel Energie (~ 1,5 eV); Einbau von Tl^+ in KCl kostet wenig Energie (0,25 eV). Nimmt man die Bildung der Tl^+-Störstellen nach

$$Tl^+_{\text{im Wirtsgitter}} + MeCl_{\text{fest}} \rightleftarrows Me^+_{\text{im Gitter}} + TlCl_{\text{fest}} + c_1 \quad (17)$$

an, so bleibt der Unterschied qualitativ erhalten. Die Einbauenergie c_1 für Tl^+ in KCl ist relativ klein (0,3 eV); innerhalb der vermutlichen Fehlergrenzen des Rechenverfahrens könnte sie verschwinden. Bei einer Temperatur von 1000°K würden sich etwa 10^{22} Tl^+-Störstellen pro Mol in KCl bilden können, während es in NaCl nur 10^{20} wären. Bei dem von Pringsheim[13] beschriebenen Versuch handelt es sich aber um die gesättigten wäßrigen Lösungen. Statt der Kristalle MeCl bzw. TlCl hat man sich dann die entsprechenden Solvatationskomplexe zerlegt bzw. gebildet zu denken, d. h. in (17) $Me^+_{solv.}$ statt $MeCl_{fest}$ und $Tl^+_{solv.}$ statt $TlCl_{fest}$ einzusetzen. Die statt (4), (5) in Tab. 4 einzusetzenden Solvatationsenergien, (NaCl: 7,84; KCl: 6,99; TlCl: 6,79 eV) bzw. die statt (6) einzusetzenden Differenzen (1,05 bzw. 0,20 eV) ergeben die in Tab. 4 (8) angegeben Energien, entsprechend 10^{-7} Tl/NaCl bzw. 10^{-1} Tl/KCl bei Zimmertemperatur. Das bedeutet: freiwilliger Einbau in KCl, dagegen praktisch kein Einbau in NaCl.

Die Anwendungen sind nicht auf Störungen beschränkt, die zentralsymmetrisch zu einem Gitterpunkt sind, wie die Behandlung zweier Arten zusammengesetzter Störungen durch Reitz und Gammel[3] und die Behandlung der Seltenen Erden in Erdalkalichalkogeniden durch den Verfasser[10] trotz starker Vereinfachungen in beiden Fällen, besonders aber in dem letzten, beweist.

Es ist auch möglich, statt der Energien die innerhalb der Gitterstörung wirksamen Kräfte zwischen den Ionen zu berechnen, die sich in gegenüber dem reinen Grundgitterkristall geänderten Eigenschwingungen an den Störstellen äußern. Die Berechnung der von Tomaschek[17] beobachteten Schwingungen in Störstellen, die durch Einbau Seltener Erden in Erdalkalioxyden und -sulfiden hervorgerufen werden, gelang jedoch bisher nicht, wie wir vermuten deshalb, weil die wirksame schwingende Masse nicht sicher bekannt ist.

Die Grenzen der Anwendbarkeit werden dort liegen, wo bei ungestörten Kristallen die Grenze der Anwendbarkeit der einfachen Gittertheorie liegt.

Der Osram-Studiengesellschaft danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen.

[17] R. Tomaschek, Physik. Z. **33**, 878 [1932].

Berichtigung

Zu W. E. Thirring, Nichtlineare Terme in Meson-Gleichungen, Bd. **7 a**, 63 [1952].

Von W. E. Thirring

B. J. Malenka hat in Physic. Rev. **85**, 686 [1952] dieselbe Rechnung wie der Verf. in Z. Naturforschg. **7 a**, 63 [1952] nach einer verschiedenen Methode durchgeführt und bekommt ein anderes Vorzeichen für den Term Φ^4. Die Diskrepanz liegt an einem Rechenfehler in der Arbeit des Verf., der durch das falsche Vorzeichen von L in Gl. (1) hervorgerufen wurde. Nimmt man für L das richtige Vorzeichen, dann ändern sich die auch durch Druckfehler entstellten Gln. (6) und (7) zu

$$i\lambda = -\frac{g^4}{4}\int \frac{d\,p}{(2\pi)^4}\, Sp\,(p^2 - m^2)^{-2}$$
$$= -\,i\lambda g^4 / (4\pi)^2 \cdot \ln M^2 / m^2$$

in genauer Übereinstimmung mit Malenka. (Wegen der geschlossenen Nukleonenlinie ist ein Faktor — 1 zu berücksichtigen.) Es kommt also durch das Abschneideverfahren das physikalisch sinnvolle Vorzeichen heraus.

Zur Begründung der Masse-Ladungs-Renormalisierung und ihre Anwendung auf das Maxwell-Feld

Von H. SALECKER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **7a**, 381–386 [1952]; eingegangen am 12. Februar 1952)

Im ersten Teil wird am Beispiel der Quantenelektrodynamik gezeigt, daß die in der Quantentheorie der Wellenfelder zur Umgehung der bekannten Divergenzschwierigkeiten oft benutzten Renormalisierungsvorschriften von Massen und Kopplungskonstanten zwangsläufig aus der vorhandenen Theorie folgen. Diese Vorschriften müssen vor jedem Vergleich mit der Erfahrung durchgeführt werden, gleichgültig, ob die Theorie Divergenzen enthält oder nicht. Dies ergibt sich, wenn man die physikalische Bedeutung der einzelnen Bestandteile der vorkommenden Massen und Kopplungskonstanten sowie die durch die Benutzung der Störungsrechnung bedingten Erfordernisse genau beachtet. Hierbei wird eine ganz entsprechende Behandlung der Lichtquantenselbstenergie nahegelegt, die im zweiten Teil durchgeführt wird. Dabei wird die (unbeobachtbare) Ruhmasse des kraftfreien Lichtquants, die bisher ebenso wie die Ruhmasse des beobachtbaren Lichtquants gleich 0 gesetzt wurde, unbestimmt gelassen und nur verlangt, daß die Ruhmasse des beobachtbaren Lichtquants verschwindet. Dann hat man bei der Lichtquantenselbstenergie ganz entsprechend wie bei der Selbstenergie des Elektrons vorzugehen. Hierbei bleibt die Eichinvarianz der allein beobachtbaren Theorie mit Wechselwirkung erhalten, während die wechselwirkungsfreie Theorie nicht eichinvariant ist. Bei dieser Behandlung werden verschiedene Schwierigkeiten bei der Quantisierung und der Vakuumpolarisation (Lichtquantenselbstenergie) vermieden, die durch die bisher immer verlangte Eichinvarianz der kraftfreien Theorie bedingt waren. Das Maxwell-Feld läßt sich nun genau so renormalisieren wie etwa das Elektron-Positron-Feld.

In den letzten Jahren hat die Quantentheorie der Wellenfelder und insbesondere die Quantenelektrodynamik große Fortschritte gemacht. Während es bisher nur möglich war, eine beobachtbare Größe in niedrigster Näherung der Störungsrechnung divergenzenfrei und ohne Willkür zu ermitteln, steht jetzt eine Methode zur Verfügung, die es erlaubt, im Prinzip jede beliebige Näherung zu bestimmen. Dies wird durch eine sogenannte Renormalisierung der Massen und Kopplungskonstanten der beteiligten Teilchen (Felder) erreicht[1]. Dann verschwinden in der Quantenelektrodynamik und einer Reihe von Mesontheorien bei der Ausrechnung der beobachtbaren Größen im Endergebnis alle Divergenzen in sämtlichen Näherungen der Störungsrechnung[2] und soweit die Störungsrechnung genügend genau ist (d. h. in der Quantenelektrodynamik), ist die Übereinstimmung mit dem Experiment ausgezeichnet[3].

Das Vorgehen bei der Rechnung war bisher so, daß zunächst die alte (divergente) Theorie aufgestellt wurde. Bei der Ausrechnung wurden dann die Renormalisierungsvorschriften dazugenommen, ohne daß diese vollständig durch die Theorie vor-

[1] H. A. Bethe, Physic. Rev. **72**, 339 [1947]. Z. Koba u. S. Tomonaga, Progr. theoretical Physics **2**, 218 [1947]; **3**, 290 [1948]. T. Tati u. S. Tomonaga, Progr. theoretical Physics **3**, 211, 391 [1948]. H. Fukuda, Y. Miyamoto u. S. Tomonaga, Progr. theoretical Physics **4**, 47, 121 [1949]. J. Schwinger, Physic. Rev. **74**, 1439 [1948]; **75**, 651, 898 [1949]; **76**, 790 [1949]. R. P. Feynman, Physic. Rev. **76**, 769 [1949]. F. J. Dyson, Physic. Rev. **75**, 486, 1736 [1949], und eine große Zahl neuerer Arbeiten.

[2] F. J. Dyson, Physic. Rev. **75**, 1736 [1949].

[3] Vgl. hierzu den Bericht von V. F. Weißkopf, Rev. mod. Physic. **21**, 305 [1949], sowie für die neuere Entwicklung S. Koenig, A. G. Prodell u. P. Kusch, Physic. Rev. **83**, 687 [1951]. Auch bei der Feinstruktur des Wasserstoffs haben kürzlich eine relativistische Neuberechnung von Baranger und eine neue Auswertung der durch W. E. Lamb u. R. C. Retherford (Physic. Rev. **79**, 549 [1950]; **81**, 222 [1951]) gemessenen Werte völlige Übereinstimmung ergeben (Mitteilung von Prof. Bethe beim Kolloquium in Frankfurt, Juli 1951).

geschrieben waren. Dieses extra Dazutreten neuer Regeln, die durch die Theorie nicht verlangt werden, wird besonders deutlich bei der verfeinerten Form der Masse-Ladungs-Renormalisierung der sogenannten Regularisierung[4], die auch die Schwierigkeiten behebt, die vorher mit der Lichtquantenselbstenergie verknüpft waren. Hier hatten sich die einfachen Renormalisierungsvorschriften nicht anwenden lassen. Die Begründung der Renormalisierungs- bzw. Regularisierungsvorschriften erfolgte bisher meist durch die Bezugnahme auf eine zukünftige (divergenzfreie) Theorie der Elementarteilchen oder auch einfach durch den Hinweis auf den Erfolg der Methode.

Es soll nun hier am Beispiel der Quantenelektrodynamik gezeigt werden, daß bei genauer Beachtung der physikalischen Bedeutung der einzelnen Bestandteile der verschiedenen Massen und Kopplungskonstanten sowie der Erfordernisse der Störungsrechnung die Renormalisierungsvorschriften zwangsläufig aus der bisherigen Theorie folgen. Von diesen Vorschriften kann man in bekannter Weise zu den verfeinerten Verfahren übergehen, weshalb wir uns hier nicht damit befassen wollen. Auch wird eine ganz entsprechende Behandlung der Lichtquantenselbstenergie durchgeführt, die die Sonderstellung des Maxwellfeldes bezüglich der Renormalisierungen beseitigt. Dabei wird die Ruhmasse des kraftfreien Lichtquants, die bisher wie die Ruhmasse des beobachtbaren Lichtquants gleich null gesetzt wurde, unbestimmt gelassen. Dies ist deshalb möglich, weil die Masse des kraftfreien Lichtquants unbeobachtbar ist. Die beobachtbare Ruhmasse null kann nun genau so wie jeder andere Massenwert behandelt werden. Zum Schluß ergeben sich einige Bemerkungen über die Natur von Masse und Ladung des Elektrons.

1. Masse und Ladung des Elektrons

Die Quantentheorie der Wellenfelder geht im allgemeinen so vor, daß zunächst jedes Feld für sich (d. h. im Vakuum) klassisch behandelt und anschließend gequantelt wird. Dann entsprechen jedem Feld bestimmte Anzahlen einer Teilchensorte mit einem festen Massenwert, bestimmter Ladung usw.; Masse und Ladung gehen dabei als willkürlich wählbare Parameter in die Theorie ein. Erst jetzt wird eine Wechselwirkung etwa zwischen zwei Feldern eingeführt, indem man in der Lagrange- bzw. Hamilton-Funktion ein geeignetes Wechselwirkungsglied hinzufügt. Diese nachträglich eingeführte Wechselwirkung bewirkt nicht nur Übergänge zwischen den Zuständen kraftfreier Teilchen (die gewöhnlich berechnet werden), sondern verändert durch den Umweg über die Wechselwirkung mit dem gekoppelten Feld auch die Eigenschaften der kraftfreien Teilchen selbst. In der Quantenelektrodynamik werden deshalb z. B. auch Masse und Ladung des Elektrons andere Werte annehmen als im kraftfreien Fall, d. h. zu dem kraftfreien Wert ist ein neuer Beitrag dazugetreten. Da nur die vollständige Theorie mit Wechselwirkung wirklich beobachtbar ist, haben Massen und Kopplungskonstante erst jetzt ihre beobachtbaren Werte angenommen, die allein experimentell bekannt sind. Wenn wir uns nun wieder auf die Quantenelektrodynamik spezialisieren, gilt also für die beobachtbare Masse des Elektrons m_e

$$m_e = m_e^0 + m_e^W, \tag{1}$$

wobei m_e^0 die Masse des kraftfreien Elektrons (sogenannte „mechanische" Masse) und m_e^W den Massenzuwachs infolge der Wechselwirkung in der Quantenelektrodynamik (sogenannte „elektromagnetische" Masse) darstellen. Für die beobachtbare Elektronenladung e gilt nun ganz entsprechend

$$e = e_0 + e_p\,. \tag{2}$$

Hier bedeuten e_0 die Ladung des kraftfreien („reinen") Elektrons und e_p den Ladungsbeitrag, der sich infolge der Wechselwirkung durch die Vakuumpolarisation ergibt.

a) Renormalisierung der Masse

Die Elektronenmasse besteht in der Quantenelektrodynamik nach (1) aus der Masse des kraftfreien Elektrons m_e^0 und der quantenelektrodynamischen Zusatzmasse m_e^W. Über m_e^0 wird im Rahmen der Quantenelektrodynamik außer (1) nichts ausgesagt. Dieser Bestandteil ist jedenfalls nicht quantenelektrodynamischen Ursprungs. Physikalisch gesehen hat man zu m_e^0 alle Beiträge zur Selbstenergie des Elektrons zu rechnen, die aus der Wechselwirkung mit den anderen Elementarteilchen entstehen, wenn die Summe $m_e^0 + m_e^W$ sämtliche Beiträge zu m_e enthalten soll. Denkt man sich die quantenelektrodynamische Wechselwirkung ausgeschaltet, so bleibt m_e^0 allein übrig; d. h. m_e^0 sollte gleich der Masse des Dirac-Elektrons sein. Dagegen

[4] W. Pauli u. F. Villars, Rev. mod. Physics **21**, 434 [1949]. R. P. Feynman, Physic. Rev. **76**, 769 [1949].

erhält man eine genäherte Übereinstimmung der Diracschen Theorie mit dem Experiment bekanntlich nur dann, wenn

$$m_{\text{Dirac}} = m_{\text{e}}\,, \tag{3}$$

d. h. gleich der beobachteten Elektronenmasse gesetzt wird. Diese Tatsache ist für die Benutzung der Störungsrechnung wichtig. Da die Störungsrechnung sich an die Diracsche Theorie als nullte Näherung anschließt, ist deshalb nicht m_{e}^0, sondern m_{e} als Anfang zu wählen. Wir wollen diesen Punkt etwas genauer darstellen. Die Hamilton-Funktion der Quantenelektrodynamik lautet

$$H = H_{\text{e}}^0 + H_{\text{M}}^0 + H' \tag{4}$$

mit

$$H_{\text{e}}^0 = \int \psi^+ \,(c\,\vec{\alpha}\,\mathfrak{p} + \beta m_{\text{e}}^0 c^2)\,\psi\,\mathrm{d}\tau. \tag{5}$$

Hierbei ist H_{e}^0 die Hamilton-Funktion des kraftfreien Dirac-Feldes, H_{M}^0 diejenige des kraftfreien Maxwell-Feldes und H' der Wechselwirkungsterm

$$H' = -\,e_0 \int (\psi^+\,\alpha_\mu\,\psi)\,A_\mu\,\mathrm{d}\tau. \tag{6}$$

Die benutzten Symbole haben die übliche Bedeutung (ψ stellt den Spinor des Elektron-Positron-Feldes dar, $\vec{\alpha}$, β die Diracschen Matrizen, $\alpha_4 = 1$, A_μ das Viererpotential des elektromagnetischen Feldes, $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$). Für die störungstheoretische Lösung der Grundgleichungen haben wir dagegen nach (3) zu wählen

$$H = H^0 + H'' \tag{7}$$

mit

$$H^0 = \int \psi^+ \,(c\,\vec{\alpha}\,\mathfrak{p} + \beta m_{\text{e}}\,c^2)\,\psi\,\mathrm{d}\tau + H_{\text{M}}^0, \tag{8}$$

so daß wegen (1) für die Wechselwirkung jetzt übrigbleibt

$$H'' = \int \left[-\,e_0\,(\psi^+\,\alpha_\mu\,\psi)\,A_\mu - m_{\text{e}}^{\text{W}} c^2\,(\psi^+\,\beta\psi)\right] d\tau. \tag{9}$$

Zu H^0, der nullten Näherung der Störungsrechnung, gehört also nicht die Hamilton-Funktion des ungekoppelten Elektron-Positron-Feldes, sondern die Hamilton-Funktion eines freien Elektron-Positron-Feldes, das auch die Massenbeiträge aus der quantenelektrodynamischen Wechselwirkung einschließt. Gl. (9) liefert gerade die formale Vorschrift für die sogenannte Massenrenormalisierung, die sich hier zwangsläufig aus der vorhandenen Theorie ergibt ohne Ausblick auf eine zukünftige divergenzfreie Theorie der Elementarteilchen. Diese Massenrenormalisierung muß also durchgeführt werden ohne Rücksicht darauf, ob m_{e}^{W} endlich ist oder nicht. Sie hat ihren Grund in dem allgemein üblichen Vorgehen der Quantenfeldtheorie, wobei zuerst die kraftfreie Theorie aufgestellt und nachträglich erst die Wechselwirkung eingeführt wird, während dagegen die beobachtbare Konstante m_{e} gleich auf die gesamte Theorie mit Wechselwirkung bezogen ist. Auch anschaulich ist die Bedeutung von (7) bis (9) leicht zu verstehen. Da wir bereits mit der gesamten Masse $\mathrm{m_e}$ bei der nullten Näherung begonnen haben, müssen von den höheren Näherungen die schon berücksichtigten quantenelektrodynamischen Beiträge abgezogen werden.

b) Renormalisierung der Ladung

Bei den verschiedenen Bestandteilen der Elektronenladung sind die Verhältnisse ganz entsprechend wie bei der Masse. Wir können uns deshalb kürzer fassen. Die quantenelektrodynamische Zusatzladung e_{p} hat bekanntlich ihre Ursache in der Polarisation des Vakuums der Positrontheorie durch die Ladung des freien Elektrons e_0. Über e_0 dagegen wird im Rahmen der Quantenelektrodynamik außer der Gl. (2) nichts ausgesagt. e_0 ist jedenfalls ebenso wie m_{e}^0 nicht quantenelektrodynamischen Ursprungs. Man hat darunter diejenigen Ladungsbeiträge zu rechnen, die durch die Polarisation des Vakuums der anderen geladenen Elementarteilchen entstanden sind, da die Summe $e_0 + e_{\text{p}}$ sämtliche Ladungsbeiträge enthalten soll. Man kann nun wieder wie unter a) schließen. Denkt man sich die quantenelektrodynamische Wechselwirkung ausgeschaltet, so ist auch keine Wechselwirkung mit dem Vakuum der Positrontheorie vorhanden, d. h. es bleibt e_0 übrig. Da der Zustand ohne Wechselwirkung durch das Dirac-Elektron beschrieben wird, sollte die Ladung des Dirac-Elektrons e_{Dirac} gleich e_0 sein. Dagegen erhält man nur dann genäherte Übereinstimmung der Diracschen Theorie mit dem Experiment, wenn man

$$e_{\text{Dirac}} = e \tag{10}$$

der beobachteten Elektronenladung setzt. Diese Tatsache ist wieder wesentlich für die Benutzung der Störungsrechnung, die sich bekanntlich an die Diracsche Theorie als nullte Näherung anschließt. Man hat also als Anfang der Störungsrechnung ein Dirac-Elektron mit der beobachteten Elektronenladung e zu wählen. Damit erhält man unter Beachtung von (2) aus (7), (8), (9)

$$H = \int \psi^+ \,(c\,\vec{\alpha}\,\mathfrak{p} + \beta m_{\text{e}}\,c^2)\,\psi\,\mathrm{d}\tau + H_0^{\text{M}} \tag{11}$$
$$+ \int \left[-\,(e - e_{\text{p}})\,(\psi^+ \alpha_\mu\,\psi)\,A_\mu - m_{\text{e}}^{\text{W}} c^2\,(\psi^+ \beta\psi)\right] \mathrm{d}\tau\Big].$$

Gl. (11) liefert gerade die formale Vorschrift für die Ladungsrenormalisierung, die sich also hier ebenfalls zwangsläufig aus der vorhandenen Theorie ergibt ohne Rücksicht darauf, ob e_p endlich ist oder nicht. Der Grund liegt wieder wie bei der Massenrenormalisierung in unserem allgemeinen Vorgehen zuerst die kraftfreie Theorie aufzustellen, während die Wechselwirkung nachträglich eingeführt wird. Dagegen bezieht sich die beobachtbare Elektronenladung e genau so wie m_e von Anfang an auf die vollständige Theorie mit Wechselwirkung. Auch anschaulich läßt sich (11) wieder gut verstehen. Da wir gleich von Anfang an von der gesamten Ladung e ausgegangen sind, müssen wir von den höheren Näherungen die bereits berücksichtigte Vakuumpolarisationsladung e_p abziehen.

2. Selbstenergie des Lichtquants

In der Quantenelektrodynamik gibt es zunächst bekanntlich auch eine (divergente) Selbstenergie des Lichtquants. Diese ist durch die Fähigkeit des Lichtquants, Elektron-Positron-Paare zu erzeugen, verursacht. Hier sind jedoch die im Abschnitt 1 entwickelten Schlüsse vorläufig nicht anwendbar, da in der bisherigen Theorie auch das kraftfreie Lichtquant die Ruhmasse 0 hat. Es waren deshalb besondere Verfahren nötig, um die Lichtquantenselbstenergie in invarianter Weise zu beseitigen[4, 5].

Es soll nun hier gezeigt werden, daß durch eine leichte nach den Ausführungen im Abschnitt 1 naheliegende Verallgemeinerung der Theorie diese Schwierigkeiten zu umgehen sind und daß man ganz wie oben schließen kann. Die Ausnahmestellung des Lichtquants bezüglich der Renormalisierung gegenüber allen anderen Elementarteilchen wird hierbei beseitigt.

Das Lichtquant ergibt sich in der Quantentheorie der Wellenfelder ganz entsprechend wie die anderen Elementarteilchen. Es wird zunächst die kraftfreie Theorie (Maxwellfeld) aufgestellt. Diese wird dann quantisiert und ergibt dabei Teilchen vom Spin 1 mit der Ruhmasse $m_L^0 = 0$. m_L^0 entspricht der sogenannten mechanischen Masse des Elektrons m_e^0 und könnte deshalb als „mechanische" Masse des Lichtquants bezeichnet werden. Dann wird wieder nachträglich die Wechselwirkung mit dem Elektron-Positron-Feld eingeführt, wobei sich die oben erwähnte Selbstenergie $m_L^W c^2$ ergibt. Die Gesamtruhmasse m_L des beobachtbaren Lichtquants soll aber auf Grund der Beobachtung gleich null sein (oder jedenfalls verschwindend klein[6]). Da nun nach Definition gilt

$$m_L = m_L^0 + m_L^W, \tag{12}$$

und da in der bisherigen Theorie außer $m_L = 0$ auch die Ruhmasse des kraftfreien Lichtquants m_L^0 verschwinden soll, muß nach (12) m_L^W ebenfalls verschwinden, was zu den erwähnten Schwierigkeiten Anlaß gibt, da m_L^W tatsächlich divergiert und deshalb die Eichinvarianz der kraftfreien Theorie und der Theorie mit Wechselwirkung zerstört. Nun wird durch das Experiment aber höchstens $m_L = 0$, d. h. das Verschwinden der beobachtbaren Masse des tatsächlichen Lichtquants verlangt, während m_L^0, die Masse des kraftfreien Lichtquants, prinzipiell unbeobachtbar ist. Es liegt deshalb nahe, die (unbeobachtbare) Masse des kraftfreien Lichtquants unbestimmt zu lassen ganz entsprechend dem Vorgehen beim Elektron und nur zu verlangen, daß die Ruhmasse des beobachtbaren Lichtquants verschwindet

$$m_L^0 + m_L^W = m_L = 0\,. \tag{13}$$

Das soll im folgenden geschehen. Das kraftfreie Lichtquant der Quantenelektrodynamik ist dann ein kraftfreies neutrales Vektormeson. Über die Masse dieses Vektormesons m_L^0 wird im Rahmen der Quantenelektrodynamik ganz entsprechend wie bei m_e^0 außer der Gültigkeit von (13) nichts ausgesagt. Jedenfalls ist m_L^0 nicht quantenelektrodynamischen Ursprungs, d. h. man hat dazu diejenigen Beiträge zur Selbstenergie des Lichtquants zu rechnen, die durch die (experimentell sichergestellten) Kopplungen des Lichtquants mit den anderen Elementarteilchen entstehen. Dazu gehören die elektromagnetischen Kopplungen mit den übrigen geladenen Elementarteilchen; aber auch Kopplungen mit neutralen Teilchen (z. B. mit dem neutralen π-Meson) sind bekannt.

Wir haben also den weiteren Rechnungen ein neutrales Vektormesonfeld, das mit dem Elektron-Positron-Feld gekoppelt ist, zugrunde zu legen. Dann lautet die Hamilton-Funktion[7] unter Beachtung von (11) (in unserer Bezeichnung, wobei $\mathfrak{A} = [A_1, A_2, A_3]$)

[5] J. Schwinger, Physic. Rev. **82**, 664 [1951].
[6] F. Coester, Physic. Rev. **83**, 798 [1951].
[7] F. J. Belinfante, Physic. Rev. **76**, 66 [1949]; Progr. theoretical Physics **4**, 165 [1949].

$$H = \int \Big| \psi^+ (c\vec{\alpha}\mathfrak{p} + \beta m_e c^2)\psi + c^2 \sum_{k=1}^{3} \left(\frac{\partial A_4}{\partial x_k} - \frac{\partial A_k}{\partial x_4}\right)^2 + (\mathrm{rot}\,\mathfrak{A})^2 + \left(\frac{m_L^0 c}{\hbar}\right)^2 (\mathfrak{A}^2 - A_4^2) - (e - e_p)(\psi^+ \alpha_\nu \psi) A_\nu - m_e^W c^2 (\psi^+ \beta \psi) \Big| \, d\tau \,. \quad (14)$$

Jetzt muß Gl. (13) berücksichtigt werden, d. h.

$$m_L^0 = -m_L^W. \quad (13a)$$

Wir ersetzen also in (14) m_L^0 durch m_L^W, da m_L^0 unbekannt ist. Die Lösung der zugehörigen Schrödinger-Gleichung erfolgt nun wieder durch Störungsrechnung. Dabei haben wir von einer geeigneten nullten Näherung auszugehen. Als solche müssen wir ganz wie beim Elektron die Theorie der kraftfreien Teilchen mit der beobachteten Ruhmasse, d. h. mit der Ruhmasse 0 wählen, um brauchbare Ergebnisse in den nächsten Näherungsschritten zu erhalten. Bei anderer Wahl der nullten Näherung als Anfang wäre der Zweck der Störungsrechnung verfehlt. Damit erhalten wir für die (im Sinne der Störungsrechnung) ungestörte Theorie die folgende Hamilton-Funktion

$$H_0 = H_e + H_L \quad (15)$$

mit

$$H_L = c^2 \sum_{k=1}^{3} \left(\frac{\partial A_4^0}{\partial x_k} - \frac{\partial A_k^0}{\partial x_4}\right)^2 + (\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}^0)^2 \,. \quad (16)$$

(16) ist identisch mit der Hamilton-Funktion der Vakuumquantenelektrodynamik

$$H_L = \frac{1}{8\pi} \int (\mathfrak{E}_0^2 + \mathfrak{H}_0^2)\, d\tau \quad (16a)$$

nach Anwendung der Nebenbedingung. H_e ist nach Abschnitt 1 gegeben durch

$$H_e = \int \psi_0^+ (c\vec{\alpha}\mathfrak{p} + \beta m_e c^2)\psi_0 \, d\tau \,. \quad (17)$$

Die Hamilton-Funktion (15), (16), (17) stellt diejenige (einfach lösbare) Theorie dar, die der Theorie mit Wechselwirkung im Sinne der Störungsrechnung benachbart ist und die deshalb als nullte Näherung der vollständigen Theorie benutzt werden muß. Dabei befriedigen die A_μ^0 und ψ_0, ψ_0^+ die Vertauschungsbeziehungen der gewöhnlichen Vakuumquantenelektrodynamik bzw. des kraftfreien Elektron-Positron-Feldes. Das bedeutet, daß longitudinale und skalare Photonen nicht beobachtet werden können ebenso wie in der bisherigen Theorie. (Da m_L^W bekanntlich divergiert, befriedigt übrigens unser A_μ wegen (13a) auch in der Wechselwirkungsdarstellung die Vertauschungsbeziehungen der gewöhnlichen Theorie.) Vergleicht man die Hamilton-Funktion (14) mit derjenigen der bisherigen Quantenelektrodynamik, so tritt jetzt ein Zusatzterm auf

$$\left(\frac{m_L^W c}{\hbar}\right)^2 (\mathfrak{A}^2 - A_4^2) \,, \quad (18)$$

der automatisch die Lichtquantenselbstenergie beseitigt. Das ist anschaulich sehr verständlich, denn wenn man von $m_L = 0$ der wahren Lichtquantenruhmasse ausgeht, sind auch bereits die quantenelektrodynamischen Beiträge zur Selbstenergie des Lichtquants von Anfang an berücksichtigt und müssen von den höheren Näherungen abgezogen werden. Es ist interessant zu bemerken, daß bereits Tomonaga und Mitarbeiter einen ganz entsprechenden Term zur Beseitigung der Lichtquantenselbstenergie benutzt haben, ohne dafür eine Begründung zu finden[8]. Sie mußten ihn ad hoc dazufügen, während er sich bei uns aus der Theorie ergibt.

Auf Grund unserer Bedingung (13) bleibt die Eichinvarianz der vollständigen Theorie mit Wechselwirkung in jeder Näherung der Störungsrechnung erhalten (auch in der nullten Näherung wegen unseres Anfangs (15) der Störungsrechnung). Dagegen ist die kraftfreie Theorie hier nicht eichinvariant. Das ist jedoch kein Verstoß gegen die Erfahrung, da nur die Theorie mit Wechselwirkung beobachtbar ist und deshalb auch nur für diese Theorie die Eichinvarianz aus experimentellen Gründen gefordert werden kann. Im Gegenteil hat die fehlende Eichinvarianz der kraftfreien Theorie für deren Quantisierung gewisse Vorteile, was verschiedene Autoren dazu geführt hat, die bisherige Quantenelektrodynamik als Grenzfall eines neutralen Vektormesonfeldes mit verschwindender kraftfreier Ruhmasse $m_L^0 \to 0$ aufzufassen[9]. Dieses Vorgehen ist jedoch mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft, da die Ver-

[8] Z. Koba u. G. Takeda, Progr. theoretical Physics **3**, 98, 203, 407 [1948]. T. Tati u. S. Tomonaga, Progr. theoretical Physics **3**, 391 [1948]. H. Umezawa u. R. Kawabe, Progr. theoretical Physics **4**, 443 [1949].

[9] F. J. Belinfante, Progr. theoretical Physics **4**, 165 [1949]. T. A. Green, Physic. Rev. **78**, 297 [1950].

tauschungsbeziehungen der A_μ bei diesem Grenzübergang singulär werden[10].

Insgesamt haben wir also gesehen, daß die sogenannten Masse-Ladungs-Renormalisierungsvorschriften notwendig aus der vorhandenen Theorie folgen und daß die Lichtquantenselbstenergie in ganz entsprechender Weise behandelt werden kann. Diese Vorschriften bzw. daraus folgende mehr ausgearbeitete Verfahren müssen durchgeführt werden ganz unabhängig davon, ob Selbstenergien und Vakuumpolarisation endlich sind oder nicht. Der Grund liegt dabei, wie schon betont wurde, in unserem allgemeinen Vorgehen in der Quantentheorie der Wellenfelder. Hierbei werden bekanntlich zuerst die kraftfreien Theorien aufgestellt und quantisiert und erst nachträglich die Wechselwirkung eingeführt. Dadurch ergeben sich jeweils zwei verschiedene Massen- und Ladungsbestandteile, die einzeln unbeobachtbar sind und die durch die beobachtbaren Gesamtwerte ersetzt werden müssen. Die letzteren sind die experimentell bekannten Größen m_e, e und $m_L = 0$, die sich deshalb gleich auf die vollständige Theorie mit Wechselwirkung beziehen.

Aus der Durchführung der Masse-Ladungs-Renormalisierung mit Beseitigung der Lichtquantenselbstenergie hat sich bekanntlich ergeben, daß die Folgerungen der Theorie ohne Divergenzen und (soweit genügend genau) mit den Experimenten im Einklang sind. Da wir nun eben festgestellt haben, daß die Masse-Ladungs-Renormalisierung auch notwendig aus der Theorie folgt und nicht extra dazugefügt werden muß, sollte es eine andere Formulierung der Theorie geben, die die als Koeffizienten in der Hamiltonschen Formulierung auftretenden Größen m_e^W, e_p, m_L^W vermeidet. D. h. es sollte zwischen kraftfreien und Wechselwirkungsbestandteilen einer beobachtbaren Größe gar nicht unterschieden werden, sondern nur die beobachtbaren Größen als Ganzes sollten vorkommen oder wenigstens sollte die Zusammenfassung der einzelnen Bestandteile der beobachtbaren Größen bereits in der theoretischen Formulierung vorgenommen werden können, nicht erst in den Ergebnissen. Dann würde es, wie der Erfolg der Masse-Ladungs-Renormalisierung zeigt, in der Quantenelektrodynamik und einer Reihe von Mesontheorien wenigstens in allen Näherungen der Störungsrechnung gar keine Divergenzschwierigkeiten geben [außer denjenigen, die allein durch die Anwendung der Störungsrechnung bei der Lösung der Grundgleichungen bedingt sind wie z. B. die „Infrarotkatastrophe" (formale Divergenzen im Gegensatz zu den durch die Masse-Ladungs-Renormalisierung beseitigten grundsätzlichen Divergenzen[11])]. Die damit zusammenhängenden Probleme sollen in nachfolgenden Arbeiten behandelt werden.

Bemerkung über die Natur der Größen m und e

Im Laufe der vorliegenden Untersuchungen sind einige Bemerkungen über die Natur der einzelnen Bestandteile von m und e vorgekommen, die jetzt noch etwas genauer besprochen werden sollen. Die elektrodynamische Masse m_e^W des Elektrons taucht bereits in der klassischen Elektronentheorie auf (infolge der Strahlungsrückwirkung). In der Quantenelektrodynamik kommen noch einige Bestandteile dazu, die den Grad der klassischen Divergenz verändern. Anders liegen die Verhältnisse dagegen bei der quantenelektrodynamischen Zusatzladung e_p. Diese wird durch die Polarisation des Vakuums der Positrontheorie hervorgerufen, die in der klassischen Theorie überhaupt nicht auftritt. Immerhin wäre auch eine klassische Theorie denkbar, die solche Vakuumpolarisationserscheinungen darstellt[12]. Über die Natur der kraftfreien Masse m_e^0 und Ladung e_0 des Elektrons kann natürlich im Rahmen der Quantenelektrodynamik nichts ausgesagt werden. Bei diesen scheint es jedoch vernünftig anzunehmen, daß sie durch die Wechselwirkung der anderen Elementarteilchen mit dem Elektron bzw. durch die Polarisation des Vakuums der anderen geladenen Elementarteilchen entstehen. Somit ergibt sich ein Teil der Beiträge zur Masse des Elektrons bereits im Rahmen der klassischen Theorie, während die Beiträge zur Ladung quantentheoretischer Natur sind.

Herrn Prof. Dr. F. Bopp, München, danke ich für aufschlußreiche Diskussionen über den hier behandelten Gegenstand.

[10] F. Coester u. J. M. Jauch, Physic. Rev. **78**, 149 [1950]. F. Coester, Physic. Rev. **83**, 798 [1951].

[11] H. Salecker, Z. Naturforschg. **5a**, 480 [1950].

[12] Vgl. hierzu den klassischen Teil der verallgemeinerten Feldtheorie: F. Bopp, Ann. Physik (5) **38**, 345 [1940]; **42**, 573 [1942]; Z. Naturforschg. **1**, 53, 196, 236 [1946]; **3a**, 564 [1948]; Z. Physik **125**, 615 [1949]. F. Bopp u. F. L. Bauer, Z. Naturforschg. **4a**, 611 [1949].

BESPRECHUNGEN

Vorlesungen über Theoretische Physik, Bd. VI: Partielle Differentialgleichungen der Physik. Von A. Sommerfeld. Dieterichsche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1947. 2. Aufl., 346 S. mit 42 Abb., Preis geb. DM 18.—.

Ein großer Teil der Arbeiten Sommerfelds stand im Zeichen der partiellen Differentialgleichungen, und wenn er ein Meister der theoretischen Pysik war, so nicht zuletzt deshalb, weil in der theoretischen Physik des letzten Jahrhunderts noch mehr als früher die Methoden der partiellen Differentialgleichungen, welche er virtuos handhabte, fruchtbar geworden sind. Ihre Bedeutung für die theoretische Physik brachte es mit sich, daß Sommerfeld ihnen im Rahmen seiner Vorlesungen einen wichtigen Platz einräumte. In dem sechssemestrigen Vorlesungszyklus über theoretische Physik bildeten sie die Abschlußvorlesung. — Einem Wunsche von Freunden entsprechend, hat Sommerfeld diesen Abschlußband seines großen Vorlesungswerkes bereits nach den beiden Bänden über die Mechanik niedergeschrieben.

Das erste Kapitel behandelt die Fourierschen Reihen und Integrale und macht damit den Leser an den einfachsten Beispielen mit der Entwicklung willkürlicher Funktionen nach Eigenfunktionen vertraut. Die anschauliche Grundlage ist die Approximation im quadratischen Mittel, aus der heraus man am einfachsten den Begriff der Vollständigkeit eines orthogonalen Funktionensystems versteht. Das zweite Kapitel bringt allgemeinen Betrachtungen über die partielle Differentialgleichungen und betont besonders die „Familienähnlichkeit" der partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, in der zum Ausdruck kommt, warum physikalische Probleme aus ganz verschiedenartigen Gebieten oft auf ganz ähnliche mathematische Probleme führen. Das dritte Kapitel ist den Randwertaufgaben in der Wärmeleitung unter besonderer Berücksichtigung der Spiegelungsmethode gewidmet und findet seine mathematische Krönung in der „physikalischen" Herleitung der berühmten Transformationsformel der elliptischen ϑ-Funktionen. Das vierte Kapitel gibt einen kurzen und prägnanten Abriß der Theorie der Zylinderfunktionen und Kugelfunktionen mit einer Reihe von Anwendungen auf physikalische Probleme, während das fünfte Kapitel die in den letzten Jahrzehnten so wichtig gewordenen Eigenwertprobleme an vielen Problemen der klassischen Physik aber auch aus der Wellenmechanik erläutert. Das letzte Kapitel soll zeigen, daß die entwickelten Methoden auch aktuellen Problemen aus der Theorie der elektromagnetischen Wellen gewachsen sind und weist damit in die Richtung der technischen Anwendungen. Wie bei den vorhergehenden Bänden üblich, finden sich auch hier als Abschluß viele hübsche und lehrreiche Übungsaufgaben. Dieser Band enthält somit einen großen Teil des mathematischen Rüstzeugs, welches der theoretische Physiker, der technische Mechaniker und der Hochfrequenztechniker heute brauchen.

Die bewährte Darstellungskunst des Verfassers besonders zu betonen, erscheint überflüssig. Den Geist des Buches kann man nicht besser schildern, als es Sommerfeld selbst getan hat, wenn er im Vorwort schreibt: „Es handelt sich hier nicht eigentlich um mathematische Physik, sondern sozusagen um physikalische Mathematik, nicht um die mathematische Formulierung physikalischer Tatsachen, sondern um die physikalische Begründung mathematischer Methoden. Die schon oft betonte „prästabilierte Harmonie" zwischen dem mathematisch Interessanten und dem physikalisch Wichtigen wird uns im folgenden auf Schritt und Tritt begegnen und macht unser Thema ästhetisch und, ich möchte sagen, metaphysisch besonders reizvoll". J. Meixner, Aachen.

The Thermodynamics of the Steady State. Von K. G. Denbigh. Methuen & Co. Ltd., London 1951. 103 S.; Preis geb. 6 sh 6 d.

Das neue Werkchen der Reihe „Methuens Monographs on Chemical Subjects" bespricht die Grundlagen der auch für Flüssigkeiten anwendbaren und in der modernen chemischen Technik offenbar schon mehrfach angewandten Thermodynamik irreversibler Vorgänge. Es geht aus vom verallgemeinerten Joule-Thomson-Prozeß, an dem die Bedeutung der neuen thermodynamisch-kinetischen Kenngröße „Überführungswärme" (heat of transfer) klargemacht wird. Darauf werden die mehr formalistische, aber überraschend weitreichende Theorie von Onsager und einige Anwendungen auf Thermodiffusion usw. in allgemeiner Form besprochen. Das einfach und gut geschriebene kleine Buch kann als Einführung empfohlen werden. U. Dehlinger, Stuttgart.

Pierre Curie. Von M^me^ Marie Curie. Springer-Verlag, Wien 1950. 89 S.; Preis DM 4.20.

Diese kurze Biographie ist im Original 1924 erschienen, also 18 Jahre nach dem tragischen Ende Pierre Curies. Sie sollte — wie M^me^ Curie im Vorwort sagt — denen, die Pierre Curie gekannt haben, wieder ins Bewußtsein rufen, warum sie ihn geliebt haben. Die Bedeutung und Aufgabe, die dieses Büchlein *heute* hat und erfüllt, liegt darin, daß hier das Bild eines Mannes von höchsten wissenschaftlichen *und* menschlichen Qualitäten gezeichnet wird, der frei von Eitelkeit und Eigenliebe, erfüllt von der Liebe zum Unerforschten und getragen von Redlichkeit und Verantwortungsbewußtsein, seinen Weg geht. Die Biographie enthält zahlreiche persönliche Erinnerungen M^me^ Curies und Zitate aus Pierre Curies Briefen.

A. H. Weller, z. Zt. Minneapolis USA.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck H. Laupp jr Tübingen

Die Kantenbedingung in der Beugungstheorie elastischer Wellen

Von A.-W. MAUE

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **7a**, 387–389 [1952]; eingegangen am 13. Februar 1952)

Es wird untersucht, wie sich eine an einem Materialriß gebeugte elastische Welle in der Nähe der Randkurve der Rißfläche verhält. Hierzu wird der elastostatische Grenzfall unendlich langer Wellenlänge betrachtet.

In der Theorie der Beugung an Schirmen, an deren beiden Oberflächen gewisse Randbedingungen vorgegeben sind, tritt zu diesen Oberflächenbedingungen und der Ausstrahlungsbedingung im Unendlichen noch eine dritte Bedingung hinzu, die sogenannte Kantenbedingung. Diese stellt vom Standpunkt der allgemeinen Theorie der Randwertprobleme keine selbständige Bedingung dar, ist vielmehr von selbst erfüllt, wenn der Schirm als Grenzfall eines ausgedehnten Körpers mit stetig gekrümmter Oberfläche aufgefaßt wird. Da sich jedoch ein solcher Grenzübergang praktisch schwer durchführen läßt, muß die Kantenbedingung gesondert formuliert werden. Das ist für den Fall der Beugung elektromagnetischer Wellen insbesondere durch Meixner[1] geschehen. Im folgenden soll die Kantenbedingung für elastische Wellen diskutiert werden. Den Beugungsschirm soll dabei eine Rißfläche innerhalb des elastischen Materials bilden, deren beide Seiten als freie Oberflächen aufzufassen sind.

Ganz allgemein lassen sich die Verhältnisse in der unmittelbaren Umgebung der Kante übersehen, wenn man den statischen Fall zum Vergleich heranzieht. Beschränkt man sich nämlich auf die Betrachtung eines Bereichs, dessen Ausdehnung klein ist gegen die Wellenlänge, so kann die Wellen- durch die Potentialgleichung ersetzt werden. Auch bedeutet es keine Einschränkung der Allgemeinheit, den Schirm als eben und die Kantenlinie als gerade anzusehen, sofern nur der Bereich klein genug gewählt wird. Abb. 1 zeigt den Schnitt (x-y-Ebene) senkrecht zur Kante (z-Achse) durch den Rand des Schirms ($y = 0$, $x > 0$).

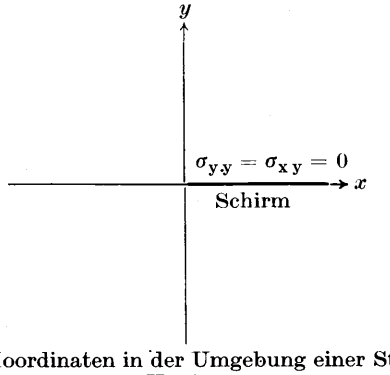


Abb. 1. Koordinaten in der Umgebung einer Stelle der Kante.

Eine skalare Welle u zeigt in der Umgebung der Kante die Abhängigkeit (r, φ Polarkoordinaten):

$$\left.\begin{array}{l} u \sim r^{\frac{1}{2}} \sin \varphi/2 \\ u \sim \text{const.} + r^{\frac{1}{2}} \cos \varphi/2) \end{array}\right| \text{ bei der Randbedingung } \left|\begin{array}{l} u = 0 \\ \dfrac{\partial u}{\partial n} = 0 . \end{array}\right. \tag{1}$$

Dasselbe gilt für die Komponente E_z bzw. H_z im elektromagnetischen Falle, wenn der Schirm ideal leitend ist. Für die anderen Komponenten gilt dann

$$\begin{aligned} E_x, H_y &\sim r^{-1/2} \sin \varphi/2 , \\ E_y, H_x &\sim r^{-1/2} \cos \varphi/2 . \end{aligned} \tag{2}$$

Entsprechende Formeln lassen sich auch für den allgemeineren Fall einer keilförmigen Kante von

[1] J. Meixner, Z. Naturforschg. **3a**, 506 [1948]; Ann. Physik (6) **6**, 2 [1949]; W. Braunbek, Ann. Physik (6) **6**, 53 [1949]; vgl. auch Bouwkamp, Physica **12**, 467 [1946]. Die Kantenbedingung wird in vielen beugungstheoretischen Arbeiten diskutiert, so u. a. bei P. C. Clemmow, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **205**, 286 [1951], wo sich ausführliche weitere Literaturangaben finden.

endlichem Öffnungswinkel angeben[2]. Die Forderung des Verhaltens (1), (2) ist für die Welle gleichbedeutend mit der Meixnerschen Forderung der quadratischen Integrierbarkeit (Endlichkeit der Energie).

Einen Überblick über die Verhältnisse im elastischen Falle gewinnt man durch Betrachtung der Airyschen Spannungsfunktion F der zweidimensionalen Elastostatik. Diese genügt der Differentialgleichung

$$\Delta\Delta F = 0 \tag{3}$$

und liefert die Spannungen

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial^2 F}{\partial y^2}, \quad \sigma_{yy} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \quad \sigma_{xy} = -\frac{\partial^2 F}{\partial x\, \partial y}. \tag{4}$$

An einer freien Oberfläche kann gesetzt werden

$F = 0, \frac{\partial F}{\partial n} = 0$, also im vorliegenden Falle

$$F = 0, \frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0 \text{ für } \varphi = 0,\ 2\pi. \tag{5}$$

Die Lösungen von (3) sind

$$F = \left\{ \begin{matrix} r^{\pm\nu} \\ r^{\pm\nu+2} \end{matrix} \right\} e^{i\nu\varphi} \tag{6}$$

mit beliebigem ν, wozu für die ν-Werte 0, $\pm$ 1, bei denen die Lösungen (6) teilweise zusammenfallen, noch hinzutreten:

$$F = \lg r,\ r^2 \lg r,\ r \lg r\, e^{\pm i\varphi}. \tag{7}$$

Aus (6) lassen sich die Lösungen aufbauen, die die Randbedingungen (5) befriedigen (die Funktionen (7) sind hierzu unbrauchbar):

$$F = r^{1+\frac{n}{2}} \left\{ \left[\cos\left(1+\frac{n}{2}\right)\varphi - \cos\left(1-\frac{n}{2}\right)\varphi \right] \left[\frac{\sin\left(1+\frac{n}{2}\right)\varphi}{1+\frac{n}{2}} - \frac{\sin\left(1-\frac{n}{2}\right)\varphi}{1-\frac{n}{2}} \right] \right. \tag{8}$$

mit $n = \pm 1, \pm 2, \ldots$.

Der Lösungsschar (8) des statischen Problems entspricht eine ebensolche Schar von Lösungen der elastischen Wellengleichung, aus welch letzteren die Lösung des Beugungsproblems aufzubauen ist. Die eindeutige Festlegung dieser Lösung geschieht durch Berücksichtigung 1. der Kantenbedingung und 2. der Randbedingungen im Unendlichen. Daß dabei beiden Bedingungen 1 und 2 gleiches Gewicht zukommt, erkennt man, wenn man das elastische Medium zunächst durch zwei Kreise abgrenzt (Abb. 2), deren Radien man dann gegen 0 bzw. ∞ gehen läßt. Als Kantenbedingung darf daher gefordert werden, daß genau die Hälfte der Funktionen (8) ausscheidet, d. h. je eines der beiden zu $n = \pm |n|$ gehörigen Lösungspaare, die ersichtlich jeweils

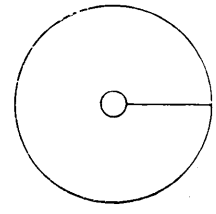


Abb. 2. Begrenztes elastisches Medium.

gleiche φ-Abhängigkeit aufweisen und sich nur in der r-Abhängigkeit unterscheiden. Werden dementsprechend nur positive n beibehalten, so ist das Verhalten der Beugungswelle in Kantennähe durch den niedrigsten n-Wert $n = 1$ gegeben:

$$F \sim r^{\frac{3}{2}} \left| \begin{matrix} \left(\cos\frac{3\varphi}{2} - \cos\frac{\varphi}{2}\right) \\ \left(\frac{2}{3}\sin\frac{3\varphi}{2} - 2\sin\frac{\varphi}{2}\right). \end{matrix} \right. \tag{9}$$

Hieraus ergeben sich die Spannungen entsprechend (4) nach den Beziehungen

$$\sigma_{rr} = \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)F, \quad \sigma_{\varphi\varphi} = \frac{\partial^2 F}{\partial r^2}, \tag{10}$$

$$\sigma_{r\varphi} = -\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial F}{\partial \varphi}\right)$$

zu

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &\sim -\frac{1}{4} r^{-\frac{1}{2}} \left(3\cos\frac{3\varphi}{2} + 5\cos\frac{\varphi}{2}\right), \\ \sigma_{\varphi\varphi} &\sim \frac{3}{4} r^{-\frac{1}{2}} \left(\cos\frac{3\varphi}{2} - \cos\frac{\varphi}{2}\right), \\ \sigma_{r\varphi} &\sim \frac{1}{4} r^{-\frac{1}{2}} \left(3\sin\frac{3\varphi}{2} - \sin\frac{\varphi}{2}\right) \end{aligned} \tag{11a}$$

und

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &\sim -\frac{1}{2} r^{-\frac{1}{2}} \left(\sin\frac{3\varphi}{2} + 5\sin\frac{\varphi}{2}\right), \\ \sigma_{\varphi\varphi} &\sim \frac{1}{2} r^{-\frac{1}{2}} \left(\sin\frac{3\varphi}{2} - 3\sin\frac{\varphi}{2}\right), \\ \sigma_{r\varphi} &\sim -\frac{1}{2} r^{-\frac{1}{2}} \left(\cos\frac{3\varphi}{2} - \cos\frac{\varphi}{2}\right). \end{aligned} \tag{11b}$$

Hiervon verschwinden, wie es sein muß, $\sigma_{\varphi\varphi}$ und $\sigma_{r\varphi}$ für $\varphi = 0, 2\pi$. Durch die Gln. (11) ist die Frage nach dem Verhalten der Beugungswelle an der Kante vollständig beantwortet.

[2] A.-W. Maue, Z. Physik **126**, 601 [1949], § 3.

Zur Formulierung der Kantenbedingung ist jedoch diese genaue Kenntnis der Spannungen bei $r = 0$ nicht notwendig; sie ist ebensowenig erforderlich wie die Angaben (1) und (2) im skalaren bzw. elektromagnetischen Falle. Es genügt zu wissen, daß für den Spannungstensor σ gilt

$$\sigma \sim r^{-\frac{1}{2}} \text{ für } r \to 0\,, \tag{12}$$

wofür, da nur ganz- und halbzahlige Potenzen von r überhaupt in Frage kommen, auch geschrieben werden kann

$$\lim_{r \to 0} r \cdot \sigma = 0\,. \tag{13}$$

Hieraus folgt insbesondere, daß von der Kante keine Kräfte auf das elastische Medium ausgeübt werden, was der Bedingung der freien Oberfläche entspricht, wie sie ja auch an den Schirmflächen gilt. Die Bedingung, daß die von der Kante insgesamt ausgeübten Kräfte verschwinden, daß also auf einem kleinen Kreise (vgl. Abb. 2) gilt

$$\begin{aligned} \lim_{r \to 0} r \int_0^{2\pi} \sigma_{rx}\, \mathrm{d}\varphi &= 0; \\ \lim_{r \to 0} r \int_0^{2\pi} \sigma_{ry}\, \mathrm{d}\varphi &= 0\,, \end{aligned} \tag{14}$$

ist jedoch nicht hinreichend; denn mit (14) wären auch Funktionen (8) mit negativem n verträglich, sofern nur die Integration über φ null liefert. (13) besagt vielmehr über (14) hinaus, daß die von der Kante ausgehende Kraft nicht nur insgesamt, sondern nach jeder Richtung hin für sich allein verschwindet, daß also die Integrale (14) auch dann verschwinden müssen, wenn sie über einen ganz beliebigen Winkelbereich $\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$ erstreckt werden. Es werden damit Kraftwirkungen der Kante von Multipolcharakter ausgeschlossen.

Aus (12) folgt das Verhalten der übrigen kinematischen und dynamischen Größen in Kantennähe, und zwar gilt für die Deformation

$$\varepsilon \sim \sigma \sim r^{-\frac{1}{2}}\,, \tag{15}$$

für die Verschiebung

$$\mathfrak{s} \sim \text{const.} + r^{\frac{1}{2}}\,, \tag{16}$$

für die kubische Dehnung und lokale Drehung

$$\operatorname{div} \mathfrak{s} \sim \operatorname{rot} \mathfrak{s} \sim r^{-\frac{1}{2}} \tag{17}$$

und schließlich für die Energiedichte

$$W = \frac{1}{2} \sum_{ik} \sigma_{ik}\, \varepsilon_{ik} \sim r^{-1}. \tag{18}$$

Auch im elastischen Falle ist demnach die Energiedichte in der Umgebung der Kante integrierbar, was wie im elektromagnetischen Falle zur Formulierung der Kantenbedingung dienen kann, da sich bei Verwendung der Lösung (8) mit $n = -1$ bereits das nicht integrable Verhalten

$$W \sim r^{-3} \tag{19}$$

ergeben würde.

Die angestellten, sehr elementaren Überlegungen haben Bedeutung für alle Probleme der Beugung elastischer Wellen an Schirmen mit freier Oberfläche (Rissen im Material). Ihre Notwendigkeit ergab sich bei der Behandlung der Beugung elastischer Wellen an der Halbebene[3].

[3] A.-W. Maue, Z. angew. Math. Mechan. 1952 (im Erscheinen).

Die Einzelstreuung von Elektronen an Atomkernen

Von E. KINZINGER* und W. BOTHE

Aus dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung und dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 390–401 [1952]; eingegangen am 19. Februar 1952)

Es werden Messungen der Einzelstreuung von 245-keV-Elektronen in Metallfolien beschrieben. Die Elektronenstrahlen wurden mit einem Bandgenerator erzeugt. Der Einfluß der Vielfachstreuung wurde experimentell und theoretisch diskutiert. Die Einzelstreumessungen wurden durchgeführt als Relativmessungen von Ni, Ag und Au zu Al, als Messung der Winkelverteilung für Al und als Absolutmessung des Streuquerschnittes von Al für den Streuwinkel 50°. Ergebnisse: Für Al werden die Mottschen Absolutwerte des Streuquerschnittes über den Winkelbereich $\vartheta = 30^0 - 150^0$ bestätigt, für die höheren Elemente ebenso für $\vartheta < 70^0$. Für die höheren Elemente und für $\vartheta > 70^0$ sind die gemessenen Streuquerschnitte kleiner als die theoretischen. Die Abweichungen nehmen mit ϑ und Z zu und erreichen 37% für Au bei 150°. Die möglichen Ursachen für diese Abweichungen werden diskutiert.

1. Ziel der Untersuchung

Die Coulombsche Einzelstreuung von Elektronen an Kernen gehört zu den Fundamentalerscheinungen in dem Sinne, daß ihre Theorie unmittelbar auf Grundprinzipien der heutigen Physik zurückgehen muß, wie die Diracsche Theorie des Elektrons in der Streutheorie von Mott. Daß trotzdem erst wenige experimentelle Untersuchungen vorliegen, die für einen genaueren Vergleich mit der Theorie geeignet sind, hat seinen Grund in der praktischen Schwierigkeit, reine Einzelstreuung zu verwirklichen und Störeffekte durch vagabundierende Elektronen u. dgl. zu vermeiden. Van de Graaff und Mitarbeiter[1] verwandten für diesen Zweck erstmalig eine der modernen Einrichtungen zur Erzeugung energiereicher Teilchen, nämlich einen Bandgenerator. Diese Untersuchung erstreckte sich auf einen Energiebereich von 1,3 bis 2,3 MeV und einen Streuwinkelbereich von 20 bis 50°, teilweise 60°. Die Messungen von Schulze-Pillot[2] liegen etwa in demselben Energiebereich (1 bis 2,4 MeV, magnetisch zerlegte RaB + C – β-Strahlen), dehnen sich aber zu noch kleineren Streuwinkeln aus, nämlich 13 bis 25°. Diese beiden Untersuchungen bestätigten die Mottsche Theorie der Streuung innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit von ± 10%, und zwar mit Streusubstanzen, die über das ganze periodische System verteilt waren. Andererseits sind bei dem großen Streuwinkel von rd. 110° Relativmessungen mit zerlegten β-Strahlen von RaE, also mit Energien von wenigen 100 keV von Bothe[3] angestellt worden. Hier konnte die Mott-Formel nicht bestätigt werden: Die beobachtete Z-Abhängigkeit des Streuquerschnittes wich erheblich ab von der nach der Theorie zu erwartenden. Dieses Ergebnis war allerdings nur ein Nebenprodukt einer anderen Untersuchung, welche durch magnetische Zerlegung der einzelgestreuten Elektronen den Nachweis erbrachte, daß die früher mehrfach behaupteten großen Energieverluste bei der Einzelstreuung nicht existieren. Für genauere Messungen von Streuquerschnitten waren die Intensitäten schon recht schwach.

Wegen der grundsätzlichen Wichtigkeit dieser Frage sollten genauere Messungen von Einzelstreuquerschnitten in dem 100-keV-Bereich und über einen möglichst großen Winkelbereich gemacht wer-

* Diss. Heidelberg.

[1] J. R. Van de Graaff, W. W. Buechner u. H. Feshbach. Physic. Rev. **69**, 452 [1946]. W. W. Buechner, J. R. Van de Graaff, A. Sperduto, E. A. Burrill u. H. Feshbach, Physic. Rev. **72**, 678 [1947].

[2] G. Schulze-Pillot u. W. Bothe, Z. Naturforschg. **5a**, 440 [1950].

[3] W. Bothe, Z. Naturforschg. **5a**, 8 [1950].

den, mit einer Anordnung, die dem Zweck besser angepaßt war und auch Absolutmessungen zuließ. Auf die magnetische Analyse der gestreuten Elektronen konnte nach dem Ergebnis der letztgenannten Untersuchung verzichtet werden. Zur Herstellung genügend intensiver und homogener Primärelektronen sollte der Bandgenerator des Heidelberger MPI genutzt werden.

2. Erzeugung der Elektronenstrahlen

Der früher beschriebene Bandgenerator[4] konnte nach Umpolen der Aufsprühvorrichtung ohne weiteres zur Herstellung negativer Hochspannung benutzt werden. Die Elektronenquelle konnte sehr einfach gebaut sein, da weder an die Intensität noch an die Bündelung des Primärstrahles große Ansprüche gestellt wurden. Es wurde eine alte Ionenquelle Oliphantscher Konstruktion benutzt, in die eine Glühkathode gebracht wurde. Der Heizstrom wurde über einen Transformator von dem Generator im Innern des Hochspannungskörpers geliefert, der seinerseits von außen über eine Isolierwelle angetrieben wurde. Der Heizstrom konnte im Betrieb durch isolierende Schnurzüge grob und fein geregelt werden. Durch eine Ziehspannung von 100 V wurden die Elektronen durch die 0,6 cm weite Austrittsblende der Quelle gezogen. Die durch die Hochspannung beschleunigten Elektronen bildeten einen gleichmäßig belegten Brennfleck von 2 cm Durchmesser, d. i. das Vierfache der Eintrittsblende an der Streukammer. Dies war zweckmäßig, da etwaige kleine Verschiebungen des Brennfleckes während einer Messung auf diese Weise praktisch ohne Einfluß blieben.

Die Intensität des Elektronenstrahles wurde während der Messung ständig mit einem Faraday-Käfig verfolgt, wie in Ziff. 5 näher beschrieben. Im allgemeinen konnte mit einer Konstanz von 1 bis 2% gerechnet werden, allerdings nur nach ausgiebigem Pumpen und etwa halbstündigem Betrieb mit möglichst hoher Spannung.

Als sehr lästig erwies sich der Umstand, daß oberhalb etwa 300 kV bei kalter Kathode bereits ein merklicher Elektronenstrahl auftrat. Diese kalte Emission wuchs dann mit zunehmender Spannung außerordentlich rasch an. Außerdem war sie zeitlich inkonstant. Dies machte es leider unmöglich, die Messungen bis zu so hohen Elektronenenergien auszudehnen, wie es der Generator an sich zugelassen hätte.

3. Messung und Regelung der Strahlenergie

Die Hochspannung wurde mit dem früher[4] beschriebenen rotierenden Voltmeter gemessen. Dieses mußte für den vorliegenden Zweck sorgfältig neu geeicht werden, denn eine möglichst genaue Kenntnis der Strahlenergie war zwar weniger für die Relativmessungen, wohl aber für Absolutmessungen von Streuquerschnitten notwendig. Die Eichung wurde in zweierlei Weise vorgenommen. Für den unteren Spannungsbereich, bis 150 kV, wurde die Spannung unmittelbar mit einem geeichten elektrostatischen Voltmeter nach Starke-Schroeder gemessen. Bei den höheren Spannungen wurde die Strahlenergie mit einem geeichten β-Spektrometer gemessen*. Das Spektrometer wurde geeicht mittels der Konversionslinien eines Rn-Präparates von rd. 50 mC, das am Eingang eines 28 cm langen Kollimatorrohres saß. Die β-Strahlen des Präparates traten also praktisch parallel und in genau derselben Richtung in den Spektrographen ein wie beim Anschluß an die Hochspannungsanlage. Die beiden Eichbereiche des rotierenden Spannungsmessers schlossen sich gut aneinander an, die Eichkurve war streng linear.

Die Regelung der Hochspannung und damit der Strahlenergie wurde mit dem früher[4] angegebenen Sprühkamm vorgenommen. Es konnte eine Spannungskonstanz von besser als 1% erreicht werden.

4. Streukammer, Elektronenbündel, Faraday-Käfig, Zählrohre, Streufolien

Die Streukammer (Abb. 1) war ein Messingzylinder von 30 cm Durchmesser und 20 cm Höhe innen, der durch einen Metallbalg M mit dem Beschleunigungsrohr verbunden war. Die Streufolie F saß im Mittelpunkt der Kammer, wo sie von dem diametral verlaufenden Elektronenbündel getroffen wurde. Die von der Folie gestreuten Elektronen wurden am zylindrischen Rande der Kammer gezählt. Die Kammer war mit starkem Paraffinpapier ausgekleidet, um die Rückdiffusion von Streustrahlungen aller Art möglichst herabzudrücken.

Von den beiden 2 cm starken Deckeln der Kammer war der eine aufgelötet und hatte in der Mitte ein Guckfenster. Der andere Deckel war mit Gummiring und Bolzen gedichtet und leicht abnehmbar. Er trug eine Vorrichtung, um unter Vakuum die Streufolien rasch zu wechseln und außerdem noch ihre Neigung gegen den Elektronenstrahl meßbar zu verändern. Hierzu war ein konzentrischer Doppelschliff exzentrisch durch den Deckel geführt. Der äußere Schliff betätigte einen Drehtisch K_1, auf welchem vier Zahnräder K_2 um ihre Achsen drehbar angebracht waren. Auf den Achsen dieser Zahnräder saßen die vier Folienhalter H. Diese Räder K_2 wurden gemeinsam angetrieben durch das Zahnrad K_3, das durch den inneren Schliff gedreht werden konnte. Beide Schliffe hatten Kreisteilungen, auf denen sowohl die Stellung des Mittelpunktes der Folie, als auch ihre Neigung gegen den Elektronenstrahl abgelesen werden konnten.

Das *Elektronenbündel* wurde durch die Graphitblenden $B_1B_2B_3$ definiert. B_1 und B_2 hatten 0,5 cm, B_3 1 cm Durchmesser. B_3 war notwendig, um die von den Rändern der Blenden B_1, B_2 kommenden Streustrahlen von den Zählrohren fernzuhalten. In 37 cm

[4] W. Bothe u. W. Gentner, Z. Physik **104**, 685 [1937]; **112**, 45 [1939].

* Herrn Dr. A. Papkow danken wir für die freundliche Überlassung des von ihm konstruierten Spektrometers.

Entfernung von B_2 wurde die Intensitätsverteilung im Elektronenbündel auf photographischem Wege festgestellt. Das Bündel war hier noch scharf begrenzt und hatte 0,85 cm Durchmesser. Die Elektronen traten also nur mit der geringen Divergenz von knapp $\pm$ 0,°3 in die Streukammer ein.

Elektronen, der nach Rückdiffusion wieder durch die obere Öffnung entwich, nicht mehr als einige Promille betragen konnte. Außerdem wurde dem FK eine Vorspannung von + 100 V gegenüber dem geerdeten Gehäuse gegeben, um auch das Entweichen von Sekundärelektronen sicher zu verhindern. Der Strom auf

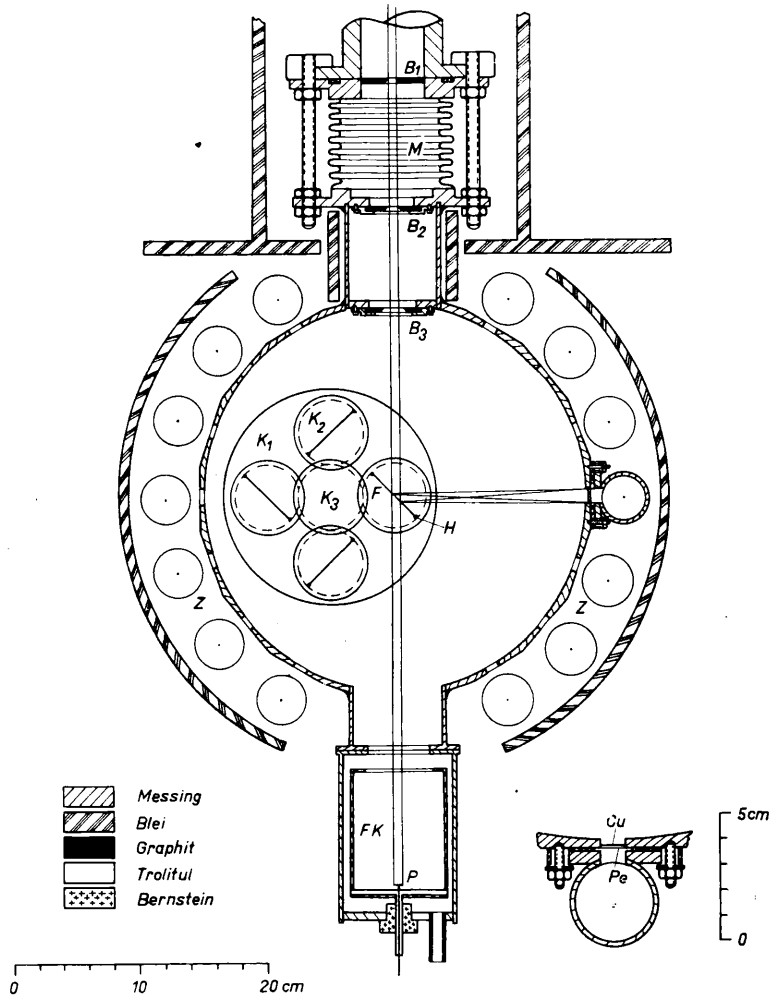


Abb. 1. Streukammer, vertikaler Schnitt.

Unten lief die Streukammer in einen weiten Kanal aus, der einen isolierten *Faraday-Käfig* FK enthielt. Dieser diente dreierlei Zwecken. Erstens wirkte er als Sackgasse und verhinderte, daß die starke, von der Auftreffstelle der Primärstrahlung rückdiffundierte Strahlung in die Zähler gelangte. Um für jeden Fall diese Rückdiffusion und gleichzeitig auch die Bremsstrahlung möglichst niedrig zu halten, bestand der Boden des FK aus Trolitul, das mit Aquadag leitend überzogen war. Zweitens diente der FK zur Messung und Kontrolle der Primärintensität. Man berechnet leicht, daß der Bruchteil der in den FK eintretenden

den FK gab also ein exaktes Maß für die absolute Primärintensität. Drittens konnte der FK zur genauen Zentrierung des Primärstrahles benutzt werden. Hierzu war der zentrale Teil des Bodens als isoliertes Messingscheibchen P von 1 cm Durchmesser ausgebildet, so daß der Strom auf dieses Scheibchen getrennt gemessen werden konnte. Das Scheibchen war mit Paraffin überzogen. Die Zentrierung des Primärbündels ging so vor sich, daß man durch Drehen der Muttern, die die Stellung des Metallbalges M fixierten, auf maximalen Strom auf das Justierscheibchen P einstellte. Damit war auch der Einfluß des erdmagnetischen Fel-

des eliminiert, der bei der Länge des Beschleunigungsrohres nicht ganz unerheblich war. Bei der Messung des Primärstrahles wurde natürlich das Justierscheibchen mit dem FK zusammengeschaltet.

Zur Messung der gestreuten Intensität dienten 14 *Zählrohre* Z, die am äußeren Umfang der Streukammer mit Gummidichtungen isoliert angeflanscht waren (Abb. 1). Im allgemeinen wurden nur die 7 Zählrohre auf der dem Drehtisch K_1 abgewandten Seite benutzt. Die Zählrohre hatten 16 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser. Durch Glasrohre kommunizierten sie miteinander und waren mit 7 Torr Argon + 2 Torr Alkoholdampf gefüllt. Sie konnten daher mit gemeinsamer Zählspannung betrieben werden. Das Zählerfenster war 1×3 cm groß und bestand aus einer Perfol-Folie Pe* von 5,2 mg/cm². Über den Fenstern lagen noch Kupferfilter Cu von 36 mg/cm². Diese Filter absorbierten praktisch alle Elektronen von weniger als 185 keV, d. i. 75% der bei den Hauptmessungen benutzten Energie von 245 keV. Damit war nach den vorliegenden Erfahrungen[2] ausreichende Gewähr geboten, daß Störungen durch vagabundierende Streustrahlung von Apparateteilen ausgeschaltet waren, denn bei der Rückstreuung am Paraffin, die an sich schon schwach ist, behält nur ein kleiner Bruchteil der Elektronen Energien von mehr als 75% der Anfangsenergie[5].

Die *Streufolien* waren auf dünndrähtigen, kreisförmigen Rähmchen H von 5 cm Durchmesser aufgespannt. Es wurden immer nur drei von den vier Rähmchen bespannt, das vierte, leere, wurde bei der Messung des Nulleffektes eingeschwenkt, um exakt dieselben Verhältnisse wie bei der Messung der Streuintensität zu haben. Das leere Rähmchen konnte übrigens auch gut zur zusätzlichen Kontrolle der Zentrierung des Strahlenganges benutzt werden. Wurde nämlich mittels des inneren Schliffes der Folienrahmen um seinen Durchmesser gedreht, bis er vom Elektronenbündel getroffen wurde, so sandte er Streuelektronen aus, die mit einem der Zähler leicht gemessen werden konnten. Lag der Mittelpunkt des Rahmens außerhalb des Bündels, so traten beim Drehen des Rahmens zwei Maxima der Streustrahlung auf, dagegen nur eines von derselben Breite, wenn Rahmen und Bündel richtig zentriert waren.

Die benutzten Aluminium-, Silber- und Goldfolien waren Handelsware. Die spektrographische Untersuchung** ergab in jedem Falle nur $< 0{,}5\%$ Verunreinigungen. Die Folien erwiesen sich auch als ausreichend homogen. Die Nickelfolien wurden auf galvanischem Wege, im Prinzip nach dem von Schulze-Pillot und Bothe[2] beschriebenen Verfahren hergestellt. Durch den von Bashkin und Goldhaber[6] angegebenen Kunstgriff konnte jedoch die Herstellungszeit sehr abgekürzt werden. Die Dicken der Folien wurden durch Auswägen auf etwa 1% genau bestimmt. Es wurde besonders darauf gesehen, daß die Folien völlig eben auf den Rahmen saßen. Mehrfach übereinander gelegte Folien wurden aus diesem Grunde nicht verwendet.

Die Streukammer und die Zähler waren mit mindestens 2 cm starkem Blei gegen Röntgenstrahlen geschützt; die Anordnung der Bleipanzer ist aus Abb. 1 zu ersehen.

5. Elektrische Meßeinrichtungen und Prüfung der Zähler

Die Intensität des primären Elektronenstromes, der sich in den Größenordnungen 10^{-13} bis 10^{-12}A bewegte, wurde im allgemeinen gemessen durch den Spannungsabfall an einem Präzisions-Krüger-Widerstand von $0{,}96 \cdot 10^{11}\ \Omega$, der in die Erdleitung des Faraday-Käfigs FK (Abb. 1) eingeschaltet war. Die Spannung am FK wurde mit einer Elektrometerröhre T 113 in der von Barth[7] angegebenen Schaltung gemessen. Diese Anordnung erwies sich als sehr bequem bei den Relativmessungen, die nur die Konstanthaltung des Primärstrahles erforderten. Für die Absolutmessungen wurde außerdem noch eine Aufladem ethode benutzt, die in Ziff. 9 näher beschrieben wird.

Die Streuintensitäten von den Folien wurden mit den Zählrohren Z (Abb. 1) in Verbindung mit Verstärkern gemessen. Die Verstärker nach Maier-Leibnitz bestanden je aus einer Löschschaltung nach dem Multivibratorprinzip, drei Untersetzerstufen, einer Endstufe und einem hochauflösenden Zählwerk. Die Auflösezeit der Verstärker wurde in der üblichen Weise mit Hilfe zweier γ-Strahlenpräparate zu $1{,}72 \cdot 10^{-3}$ sec bestimmt, was auch gut mit der Zeitkonstante des Multivibrators zusammenstimmt. Da im allgemeinen die Streuintensitäten unter 1500/min gehalten wurden, waren die Auflösekorrektionen klein.

Die Zählrohre hatten gemeinsame Zählspannung und gleiche Empfindlichkeit, wie mit Hilfe eines Na^{22}-Präparates festgestellt wurde, das auf einem der Folienrahmen befestigt und in die Mitte der Streukammer gebracht wurde. Durch die Drehvorrichtung konnte es jeweils in die gleiche geometrische Lage zu dem untersuchten Zählrohr gebracht werden.

Die absolute β-Empfindlichkeit der Zählrohre wurde in der üblichen Weise bestimmt: durch Koinzidenzzählungen mit zwei hintereinander gestellten Fenster-Zählrohren, die von einem ausgeblendeten β-Strahlenbündel durchsetzt wurden. Die Ansprechwahrscheinlichkeit ergab sich zu 98%.

Der Nulleffekt der Zählrohre ohne Elektronenstrahl betrug rd. 60/min. Mit angeschaltetem Elektronenstrahl stieg der Nulleffekt, je nach der Strahlintensität, auf 80 bis 120/min, unabhängig von der Lage des Zählrohres. Durch Vorsetzen von Filtern vor die Zählerfenster wurde festgestellt, daß der zusätzliche Null-

* Perfol wurde uns dankenswerterweise von der B. A. S. F. Ludwigshafen/Rh. zur Verfügung gestellt und erwies sich wegen seiner Widerstandsfähigkeit als sehr geeignet.

[5] W. Bothe, Z. Naturforschg. **4a**, 542 [1949].

** Diese wurde dankenswerterweise vom Ammoniaklaboratorium der B. A. S. F. Ludwigshafen/Rh., durchgeführt.

[6] S. Bashkin u. G. Goldhaber, Rev. Sci. Instruments **22**, 112 [1951].

[7] G. Barth, Z. Physik, **87**, 399 [1934].

effekt nicht durch vagabundierende Elektronen, sondern allein durch Röntgenstrahlen verursacht wurde. Dies ist wichtig, weil damit sichergestellt ist, daß der Nulleffekt sich durch das Einbringen der sehr dünnen Streufolien nicht merklich ändern konnte.

6. Die Korrektion für Vielfachstreuung

Eine wichtige Fehlerquelle bei Einzelstreumessungen ist immer die überlagerte Vielfachstreuung. Auch hier war es technisch nicht möglich, mit so dünnen Folien zu arbeiten, daß die Vielfachstreuung keine Rolle spielte; deshalb mußten z. Tl. Korrektionen dafür angebracht werden. Eine einfache Korrektionsformel ist von Chase und Cox[8] hergeleitet worden. Hiernach beträgt die relative Erhöhung der Einzelstreu-Intensität durch Vielfachstreuung

$$\varepsilon = \overline{\Theta}^2 \, (\sin^{-2} \vartheta/_2 - {}^1/_2). \qquad (1)$$

Darin ist $\overline{\Theta}^2$ das mittlere Quadrat der Vielfachstreuung für Elektronen, die in der Streufolie denselben Weg zurücklegen wie die unter dem Winkel ϑ einzelgestreuten („innere Bahnlänge"). Da $\overline{\Theta}^2$ proportional der Foliendicke ist, müßte hiernach ε proportional mit der Dicke ansteigen. Nimmt man für die Vielfachstreuung Gauß-Verteilung an, was für nicht zu dünne Schichten erlaubt ist:

$$p\,(\Theta)\,\mathrm{d}\Omega = \text{const.}\; e^{-\Theta^2/2\,\lambda^2}\,\mathrm{d}\Omega, \qquad (2)$$

so ist $\overline{\Theta}^2 = 2\lambda^2$, wo λ die wahrscheinlichste Ablenkung ist. Zur Berechnung von λ genügt die einfache Formel[9]

$$\lambda = \frac{C}{V} \cdot \frac{V + 511}{V + 1022} \sqrt{\frac{Z^2 + Z}{A}} \cdot 10 \cdot l. \qquad (3)$$

Hierin ist V die Elektronenenergie in keV, l die durchlaufene Schichtdicke in mg/cm² (hier also die innere Bahnlänge), Z und A die Ordnungszahl und das Atomgewicht der Streufolie, C eine halbempirische Konstante (in Wirklichkeit hängt C schwach von V und Z ab). Der Beitrag der Atomelektronen ist unter der Wurzel berücksichtigt. Der ursprüngliche Wert $C = 8$ keV, der aus älteren Messungen von Crowther[10] abgeleitet worden war, hat sich bereits als zu hoch erwiesen[11, 2]. Unsere Anordnung bot eine einfache Möglichkeit, eine Neubestimmung von C nach der Methode von Crowther vorzunehmen. Hierzu wurden Aluminiumfolien verschiedener Dicke senkrecht zum Primärstrahl in die Mitte der Kammer gebracht. Über dem Faraday-Käfig befand sich eine konzentrische Blende mit dem Achsenwinkel $\Theta = 7{,}6°$ in bezug auf die Mitte der Folie. Der Strom i durch diese Blende wurde mit dem Faraday-Käfig in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemessen. Theoretisch ergibt sich hierfür durch Integration von (2)

$$\frac{i}{i_0} = 1 - e^{-\Theta^2/2\lambda^2}. \qquad (4)$$

Einige theoretische Kurven mit verschiedenen C-Werten sind in Abb. 2 gezeichnet. Die eingetragenen Meßpunkte ergeben $C = 6{,}0$ für die hier verwendete Strahlenergie von 245 keV. Damit sind alle Daten für die Anwendung der Gl. (1) gegeben.

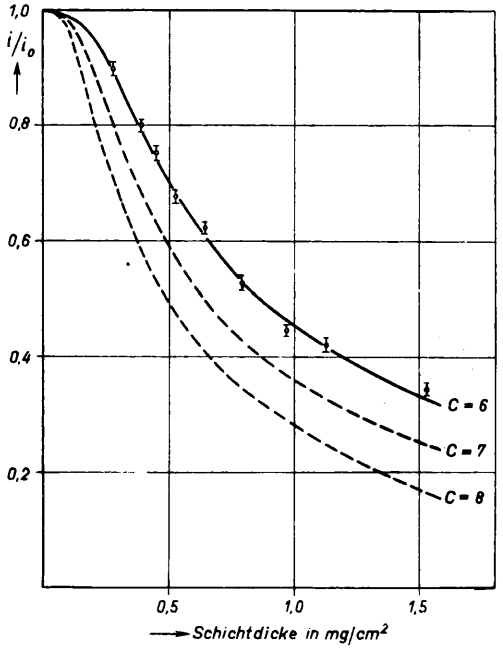


Abb. 2. Zur Bestimmung der Vielfachstreukonstanten.

Die Korrektionsformel (1) hat sich bei kleinen Einzelstreuwinkeln gut bewährt[2]. Jedoch ist es zum mindesten zweifelhaft, ob sie auch bei den hier untersuchten großen Streuwinkeln noch anwendbar ist. Genauere Rechnungen[12], die für beliebig große Winkel gelten, scheinen zwar zu zeigen, daß Gl. (1)

[8] C. T. Chase u. R. T. Cox, Physic. Rev. **58**, 243 [1940].
[9] W. Bothe, Handbuch der Physik, 2. Aufl. 1933, XXII/2, S. 32.
[10] J. A. Crowther, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **84**, 226 [1910].
[11] G. Groetzinger, M. J. Berger u. F. J. Ribe, Physic. Rev. **77**, 584 [1950].

noch bis zu Streuwinkeln von 90° praktisch richtig sein sollte, wenn man in „symmetrischer Transmissionsstellung" mißt, d. h. auf der Austrittsseite der Folie bei gleichem Einfalls- und Austrittswinkel. Jedoch ist bei großen Winkeln als weiterer Störeffekt die zwei-, drei- . . . malige Einzelstreuung zu beachten, die unter Umständen Beiträge von derselben Größenordnung wie die Vielfachstreuung liefern kann[13]. Bei dieser Sachlage erschien es geboten, einige direkte Messungen über die Dickenabhängigkeit der Streuintensität an Aluminium zu machen. Die Ergebnisse zeigen Abb. 3 bis 7. Hier ist der Quotient Streuintensität J/Schichtdicke t als Funktion von t für verschiedene Streuwinkel ϑ aufgetragen; die Ordinatenmaßstäbe sind willkürlich. Für $\vartheta = 30$, 50 und 70° war die Folie in symmetrischer Transmissionsstellung. Für diese Winkel sind auch die nach (1) korrigierten Werte eingetragen, wobei $l = t/\cos\alpha$ gesetzt wurde; $\alpha = \vartheta/2$ = Einfallswinkel. Man sieht, daß die korrigierten Werte J/t in der Tat jeweils unabhängig von der Schichtdicke sind, womit die Gültigkeit der Korrektionsformel (1) erwiesen ist. Dagegen versagt diese Formel offenbar bei $\vartheta = 90$ und 110° (Abb. 6 und 7, Kurven T), denn hier nehmen schon die unkorrigierten Werte J/t nicht mehr mit t zu, sondern anscheinend sogar etwas ab. Für diese beiden Winkel wurden entsprechende Messungen auch mit „symmetrischer Reflexionsstellung" der Folie gemacht, d. h. es wurde auf der Einfallsseite bei gleichem Einfalls- und Austrittswinkel beobachtet. Dies ergab die Kurven R in Abb. 6 und 7, die sich mit wachsender Schichtdicke immer mehr über die T-

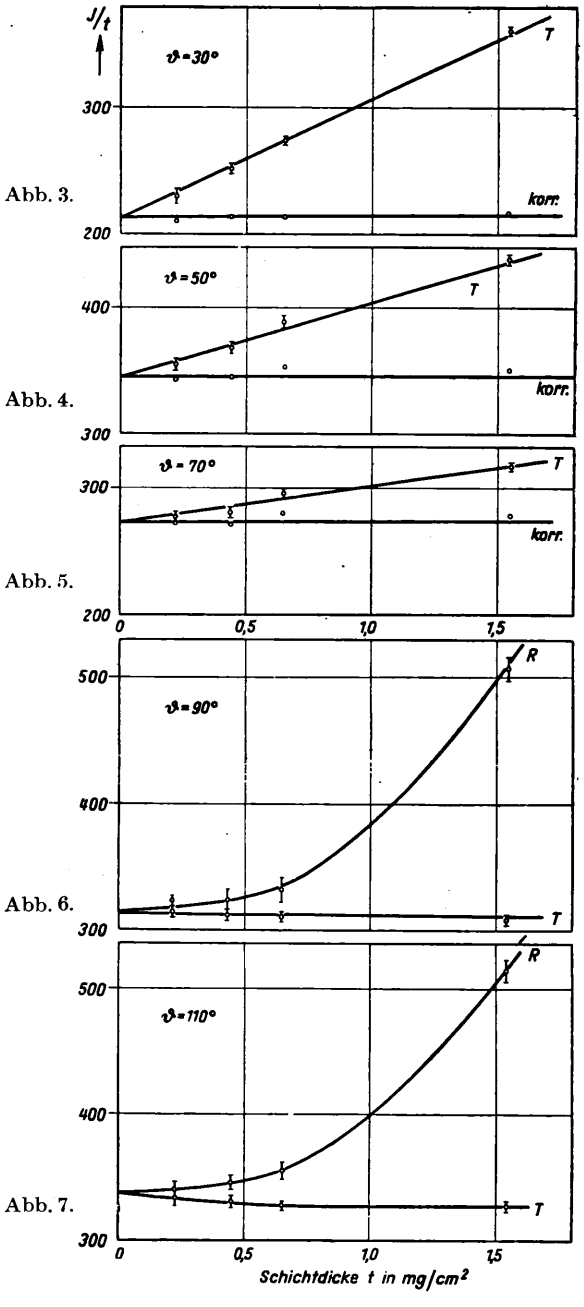


Abb. 3 bis 7. Dickenabhängigkeit der Streuintensität. T (R) symmetrische Transmissions-(Reflexions-)Stellung der Folie.

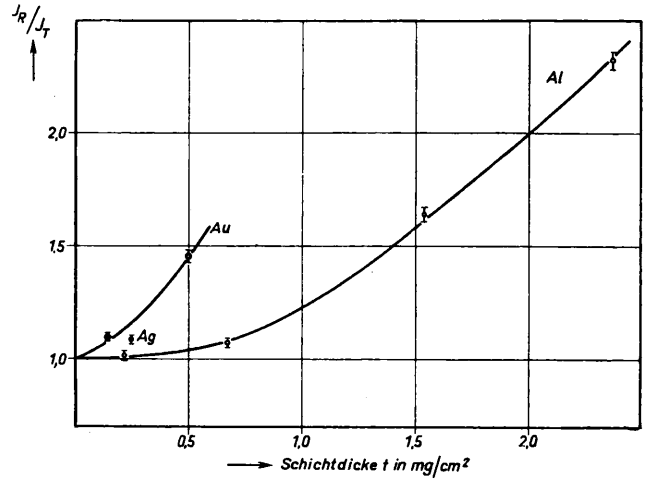


Abb. 8. Transmissions-Reflexions-Effekt beim Streuwinkel 90°.

[12] W. Bothe, S.-B. Heidelb. Akad., im Druck.
[13] G. Goertzel u. R. T. Cox, Physic. Rev. **63**, 37 [1943].
[14] H. Reich, Z. Physik **130**, 144 [1951].

Kurven erheben. Dies ist der schon bekannte „Transmissions-Reflexions-Effekt“[8], der sich bisher der exakten Berechnung entzieht, obwohl er qualitativ zu verstehen ist[12,13,14]. Man sieht, daß selbst bei $\vartheta = 110^0$ die Transmissionsstellung noch günstiger ist als die Reflexionsstellung, wie schon von Reich[14] bemerkt wurde, und wie auch die Theorie erwarten läßt[12]. Einige Messungen wurden noch über die Materialabhängigkeit des Transmissions-Reflexions-Effektes gemacht. In Abb. 8 sind die gemessenen Verhältnisse der Streuintensitäten bei symmetrischer Reflexions- und Transmissionsstellung beim Streuwinkel 90^0 aufgetragen. Für das folgende wichtig ist, daß bei kleinen Schichtdicken dieses Verhältnis innerhalb der Meßgenauigkeit dasselbe ist für streuäquivalente Schichten verschiedenen Materials, d.h. Schichten von gleichem $t(Z^2+Z)/A$. Beim *Vergleich* streuäquivalenter Schichten ist es also belanglos, welche der beiden Folienstellungen man benutzt.

7. Die relativen Streuquerschnitte von Al, Ni, Ag und Au

Um nicht alle Einzelstreumessungen als Absolutmessungen des Streuquerschnittes durchführen zu müssen, wurde folgendermaßen vorgegangen. Als erstes wurden die Querschnitte von Au, Ag und Ni relativ zu Al in dem ganzen Winkelbereich von 30 bis 150^0 gemessen. Sodann wurde für Al die relative Winkelverteilung der einzelgestreuten Elektronen bestimmt. Schließlich wurde für einen günstigen Winkel und mit sorgfältig gewählter Geometrie eine Absolutmessung des Streuquerschnittes durchgeführt, an die sich dann alle übrigen Messungen anschließen ließen. Alle Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 245 keV ausgeführt.

Bei den Relativmessungen wurden nur solche Folien miteinander verglichen, die in bezug auf Vielfachstreuung annähernd äquivalent waren, d. h. nach Gl. (3), daß $t(Z^2+Z)/A$ ungefähr denselben Wert hatte. Dann fielen die Vielfachstreukorrektionen fast vollständig heraus, und das Ergebnis war auch dann noch relativ sicher, wenn die einzelne Korrektion groß war. In Tab. 1 sind die verwendeten Folien und die zugehörigen wahrscheinlichsten Vielfachstreuwinkel λ (für senkrechten Durchgang) nach Gl. (3) zusammengestellt.

Folie	t mg/cm²	λ	Al: mg/cm²	λ
Au	0,143	5°40′	0,651	5°33′
Ag	0,225	5°44′	0,675	5°39′
Ni	0,294	5°20′	0,645	5°31′

Tab. 1. Foliendicken und wahrscheinlichste Vielfachstreuwinkel.

Die Einzelkorrektionen lagen bei $\vartheta = 30^0$ zwischen 26 und 30%, bei 50^0 nur noch zwischen 9,8 und 11,3%, bei 70^0 zwischen 5,4 und 6,2%. Selbst bei 30^0 machte die Korrektion im *Verhältnis* der Streuquerschnitte im Höchstfalle nur 3% aus. Bei $\vartheta \geq 90^0$ konnte die Korrektion ganz weggelassen werden.

Die Messungen gingen so vor sich, daß bei konstant gehaltener Beschleunigungsspannung und Strahlintensität die beiden Folien und ein Leerrahmen mittels des Drehtischchens abwechselnd in den Strahlengang gedreht wurden, wobei sie automatisch die gleiche Neigung zum Strahl bekamen. Bei den kleinen (großen) Streuwinkeln wurde die symmetrische Transmissions-(Reflexions-)Stellung gewählt. Aus den gemessenen und korrigierten Streuintensitäten J und J_{Al} ergibt sich als Verhältnis der Streuquerschnitte

$$\frac{\sigma}{\sigma_{Al}} = \frac{J}{J_{Al}} \cdot \frac{A}{A_{Al}} \cdot \frac{t_{Al}}{t} \,. \qquad (5)$$

	σ_{Ni}/σ_{Al}			σ_{Ag}/σ_{Al}			σ_{Au}/σ_{Al}		
ϑ	exp.	theor.	exp./theor.	exp.	theor.	exp./theor.	exp.	theor.	exp./theor.
30^0	4,97	4,94	1,01 ± 0,01	14,64	14,82	0,99 ± 0,02	42,8	42,66	1,00 ± 0,01
50^0	5,27	5,12	1,03 ± 0,01	16,51	16,33	1,01 ± 0,02	57,5	55,46	1,04 ± 0,02
70^0	5,32	5,21	1,02 ± 0,01	17,43	17,69	0,98 ± 0,02	70,6	70,87	0,99 ± 0,01
90^0	5,31	5,23	1,01 ± 0,02	17,59	18,31	0,96 ± 0,02	74,79	86,15	0,87 ± 0,01
110^0	5,18	5,23	0,99 ± 0,01	17,47	18,60	0,94 ± 0,02	75,39	96,32	0,78 ± 0,02
130^0	4,94	5,16	0,96 ± 0,01	16,04	18,47	0,87 ± 0,02	72,29	99,68	0,72 ± 0,02
150^0	4,94	5,04	0,98 ± 0,03	15,76	18,02	0,87 ± 0,03	64,14	101,61	0,63 ± 0,02

Tab. 2. Relative Streuquerschnitte.

Diese Werte sind in Tab. 2 und in den Abb. 9 bis 11 mit den mittleren statistischen Fehlern wiedergegeben. Man beachte die verschiedenen Ordinatenmaßstäbe und die unterdrückten Nullpunkte.

Vergleichsmessungen zwischen Au und Al wurden auch mit verschiedenen anderen Foliendicken, auch mit nicht streuäquivalenten durchgeführt und lieferten, nach entsprechender Vielfachstreukorrektur, innerhalb der statistischen Fehler dasselbe Ergebnis.

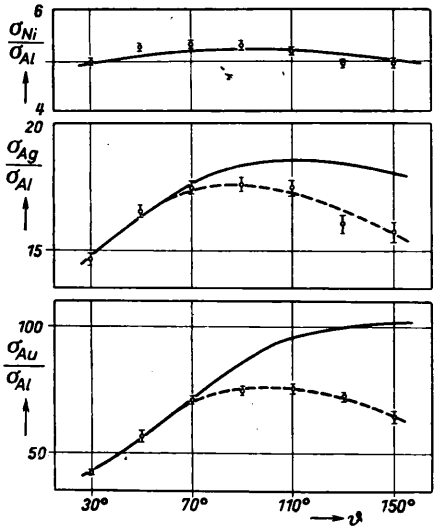


Abb. 9 bis 11. Relative Streuquerschnitte: - - - experimentell, ——— theoretisch.

8. Die Winkelverteilung der an Al einzelgestreuten Elektronen

Da in dem untersuchten Winkelbereich die Streuintensität sich um mehr als zwei Größenordnungen ändert, mußte die Winkelverteilung schrittweise gemessen werden. Es wurden jeweils die Intensitäten bei zwei benachbarten Streuwinkeln miteinander verglichen. Die Streufolie wurde stets in die symmetrische Stellung bezüglich der Halbierenden der beiden Streurichtungen gebracht, und zwar die Transmissions-(Reflexions-)Stellung bei $\vartheta < (>) 90^0$. Um die Vielfachstreukorrektionen möglichst klein zu halten, wurde bei $\vartheta < 90^0$ eine Streufolie von nur 0,217 mg/cm² benutzt; bei $\vartheta > 90^0$ konnte unbedenklich eine Folie von 0,651 mg/cm² verwendet werden. Die Zählungen bei den beiden Winkeln wurden gleichzeitig mit zwei Verstärkern vorgenommen, so daß Schwankungen der Strahlintensität ohne Einfluß waren. Die Vielfachstreukorrektion machte bei der $30^0/50^0$-Messung 6% aus, bei $50^0/70^0$ nur noch 2%, oberhalb 90^0 konnte sie ganz vernachlässigt werden. Die Ergebnisse zeigt Tab. 3. Durch Aufmultiplizieren dieser Zahlen erhält man die gesamte Richtungsverteilung, die in Abb. 12 aufgetragen ist.

	exp.	theor.
$30^0/50^0$	7,00 ± 0,27	7,46
$50^0/70^0$	3,77 ± 0,09	3,70
$70^0/90^0$	2,64 ± 0,07	2,61
$90^0/110^0$	2,13 ± 0,04	2,09
$110^0/130^0$	1,74 ± 0,03	1,75
$130^0/150^0$	1,45 ± 0,03	1,47
$30^0/150^0$	363 ± 22	387,3

Tab. 3. Winkelverteilung der Einzelstreuung an Al.

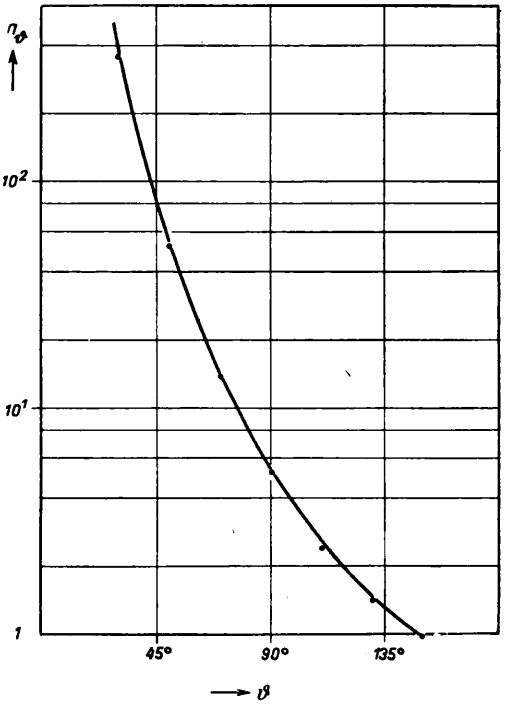


Abb. 12. Winkelverteilung der Einzelstreuung an Al. Die Kurve ist theoretisch.

9. Der absolute Streuquerschnitt

Eine Absolutmessung des differentialen Streuquerschnittes von Aluminium für 245-keV-Elektronen wurde beim Streuwinkel $\vartheta = 50^0$ vorgenommen. Hierfür wurde die in Abb. 13 dargestellte spezielle Anordnung benutzt.

Das Zählerfenster war durch eine Blende auf einen Kreis von 1 cm Durchmesser reduziert. Als Streufolie Al wurde die dünnste verfügbare von 0,223 mg/cm² gewählt. Es kam bei dieser Messung besonders darauf an, daß die primäre und die gestreute Intensität unter gleichen geometrischen Bedingungen gemessen wurden. Darum wurde durch eine Paraffinblende P von 0,205 cm Durchmesser in 10,18 cm Abstand vom Mittelpunkt der Folie ein gestreutes Bündel ausgeblendet,

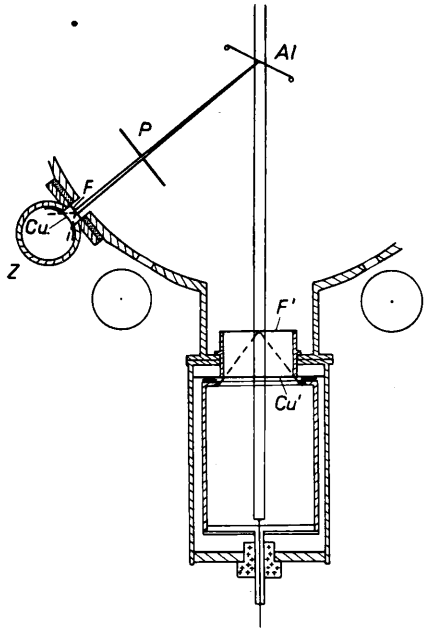


Abb. 13. Anordnung für eine Absolutmessung des Streuquerschnittes.

das die Breite des Zählerfensters nicht ausfüllte. Blenden aus schwererem Material ergaben etwas höhere Streuintensitäten infolge Streuung an den Blendenrändern; durch Extrapolation konnte geschlossen werden, daß diese Störung bei der Paraffinblende zu vernachlässigen war. Das Kupferfilter Cu wurde diesmal eng an die Innenwand des Zählers Z angelegt, um das Feld im Zähler so regelmäßig wie möglich zu gestalten. Dadurch entstand ein Abstand zwischen dem Filter und dem Perfol-Fenster F. Die entsprechende Geometrie, nur in vergrößertem Maßstabe, wurde im Primärstrahl mittels der Perfol-Folie F' und des Cu-Filters Cu' hergestellt, so daß der Einfluß der Filterung und Streuung in den Folien bei beiden Strahlen derselbe war. Im übrigen betrug der wahrscheinlichste Vielfachstreuwinkel in den Perfol-Folien nur rd. 10°, so daß praktisch keine Elektronen über die Cu-Fenster hinausgestreut wurden.

Zur Messung der Primärintensität wurde außer dem bisher benutzten Röhrenvoltmeter noch eine direktere Auflademethode angewandt. Der Faraday-Käfig wurde mit einem sorgfältig geeichten Fadenelektrometer verbunden, dessen Aufladegeschwindigkeit gemessen wurde. Die Kapazität des Systems Faraday-Käfig + Elektrometer wurde genau bestimmt. Hieraus ergab sich unmittelbar der Strom und die Zahl J_0 der primären Elektronen je sec. Diese Methode lieferte dieselben Ergebnisse wie das Röhrenvoltmeter, erschien aber zuverlässiger. Die primäre Elektronenzahl J_0 und die gestreute J wurden gleichzeitig gemessen, so daß etwaige Schwankungen von J_0 herausfielen. Die kleine Änderung von J_0, die durch die Streuung in der Al-Folie verursacht wurde, wurde gesondert bestimmt. Die Korrektion für Vielfachstreuung betrug 4,9%. Die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres, 98% nach Ziff. 4, wurde berücksichtigt.

Ist $d\Omega$ der Raumwinkel der Blende P, $\sigma(\vartheta)d\Omega$ der Streuquerschnitt, A das Atomgewicht, t die Dicke der Folie in mg/cm², α (= 25°) der Einfallswinkel, L die Loschmidtsche Zahl, so ist

$$\frac{J}{J_0} = \frac{t \cdot 10^{-3}}{\cos \alpha} \cdot \frac{L}{A} \cdot \sigma(\vartheta)\, d\Omega. \qquad (6)$$

Die Messungen ergaben hiernach

$$\sigma_{Al}\ (50^0) = 1{,}55 \cdot 10^{-22}\ \text{cm}^2\ \text{sterad}^{-1}. \qquad (7)$$

Unter Berücksichtigung der Meßfehler, der Fehler in den geometrischen Faktoren und in der Kapazitätsbestimmung dürfte dieser Wert um nicht mehr als 5% falsch sein.

10. Vergleich mit der Theorie

Die Theorie der Streuung von Elektronen im Coulomb-Feld der Atomkerne ist von Mott[15] auf der Grundlage der Diracschen Theorie des Elektrons entwickelt worden. Die kompliziert gebaute Mottsche Formel für den differentialen Streuquerschnitt $\sigma(\vartheta)$ ist erst von McKinley und Feshbach[16] in eine handliche Form gebracht worden, nämlich eine Potenzreihe nach αZ (α = Feinstrukturkonstante), deren Koeffizienten bis zum Gliede 4. Ordnung berechnet und z. Tl. tabelliert wurden. Diese Näherung reicht zwar für die schwersten Elemente noch nicht aus, doch haben Bartlett und Watson[17] die Streu-

[15] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **124**, 425 [1929]; **135**, 429 [1931].

[16] W. A. McKinley u. H. Feshbach, Physic. Rev. **74**, 1759 [1948].

[17] J. B. Bartlett u. R. E. Watson, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **74**, 53 [1940].

querschnitte für Hg direkt nach der Mottschen Formel ausgerechnet, so daß man für die höchsten Elemente interpolieren kann.

Auf die zusätzliche elastische Streuung durch die Atomelektronen, die bei kleinen Winkeln einen relativen Beitrag von etwa Z^{-1} liefern würde, braucht hier nicht Rücksicht genommen zu werden, denn schon bei einer Ablenkung von 30^0 durch ein Atomelektron hat das Primärelektron 29% seiner Energie verloren, so daß es das Kupferfilter vor dem Zählrohr praktisch nicht mehr durchdringen kann (vgl. Ziff. 4). Für die größeren Streuwinkel gilt dies a fortiori.

Der absolute Wirkungsquerschnitt von Aluminium für $\vartheta = 50^0$ berechnet sich nach Mott zu

$$\sigma_{Al}\ (50^0) = 1{,}56 \cdot 10^{-22}\ \mathrm{cm^2\ sterad^{-1}}. \qquad (9)$$

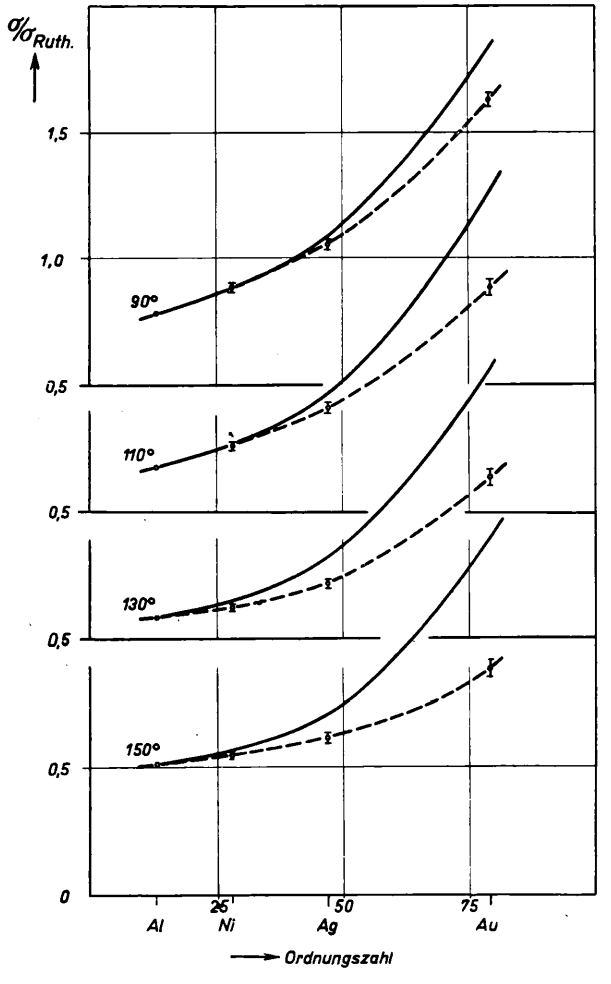


Abb. 14. Z-Abhängigkeit des Streuquerschnittes für verschiedene Streuwinkel: - - - experimentell, ——— theoretisch.

Dies stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem gemessenen Wert $(1{,}55 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-22}$ nach Ziff. 9 überein.

Die berechnete Winkelabhängigkeit von σ ist in Tab. 3 und Abb. 12 eingetragen. Die theoretische Kurve in Abb. 12 ist bei $\vartheta = 50^0$ an die Messungen angepaßt. Die Abweichungen liegen durchweg innerhalb der Fehlergrenzen.

Somit folgt als erstes Ergebnis, daß die Einzelstreuung von 245-keV-Elektronen an Al-Kernen durch die Mottsche Formel richtig beschrieben wird. Die absoluten Streuquerschnitte weichen bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen nicht mehr als 10% von den theoretischen ab.

Für die übrigen Elemente wurden die Verhältnisse der Streuquerschnitte zu denen des Aluminiums berechnet und in Tab. 2 und Abb. 9 bis 11 eingetragen. Bei Ni (Abb. 9) treten im ganzen Winkelbereich keine sicheren Abweichungen zwischen Theorie und Experiment auf. Beim Ag und Au besteht ebenfalls Übereinstimmung bei $\vartheta < 70^0$. Bei $\vartheta > 70^0$ dagegen bleiben die experimentellen Werte mehr und mehr unter den theoretischen. Beim Au sind diese Abweichungen größer als beim Ag und erreichen bei 150^0 37% des theoretischen Wertes.

Um die Z-Abhängigkeit deutlicher hervortreten zu lassen, sind in Abb. 14 die theoretischen und experimentellen Werte von $\sigma/\sigma_{\mathrm{Ruth.}}$ als Funktion von Z mit ϑ als Parameter aufgetragen. Für Al wurde auf Grund des Voranstehenden angenommen, daß Theorie und Experiment exakt übereinstimmen.

Das weitere Ergebnis ist hiernach, daß bei den höheren Elementen und bei größeren Streuwinkeln die Wirkungsquerschnitte kleiner als die theoretischen sind, und daß die Abweichungen mit Z und ϑ wachsen. Die Winkelverteilung fällt also bei den höheren Elementen steiler ab als nach der Theorie.

11. Vergleich mit anderen Messungen

Van de Graaff und Mitarbeiter[1] sowie Schulze-Pillot und Bothe[2] haben im Energiebereich von 1 bis 2,4 MeV und für Streuwinkel zwischen 13^0 und 50^0 keine Abweichungen von der Theorie gefunden. Dasselbe gilt nach unseren Messungen noch für die viel niedrigere Energie von 0,245 MeV.

Der eine von uns[3] hat bei $\vartheta \approx 110^0$ die Z-Abhängigkeit der Streuung bei Elektronenenergien von einigen 100 keV untersucht und bereits festgestellt, daß diese im ganzen schwächer ist als nach der Theorie zu erwarten wäre; die Abweichungen im

Verhältnis σ_{Au}/σ_{Al} waren von ähnlicher Größe wie hier beobachtet. Allerdings wurden die der Abb. 14 entsprechenden Kurven dort nicht konkav, sondern linear oder schwach konvex gefunden. Aber dies bedeutet keinen Widerspruch, wenn man die Verschiedenheit der Auswertungsverfahren berücksichtigt. A. a. O. wurden die gestreuten Elektronen noch magnetisch zerlegt, daher konnte als Maß der Streuintensität entweder die Höhe oder die Fläche der Impulsverteilungskurven angesehen werden. Dies führt zu etwas verschiedenen Ergebnissen, weil bei den leichtesten Elementen (C, Al) eine gewisse Verbreiterung der Primärlinie im Streuspektrum beobachtet wurde, offenbar als Folge zu großer Schichtdicke; auf diese Unsicherheit wurde auch a. a. O. hingewiesen. Dort wurde die Höhe der spektralen Verteilung benutzt, bei den gegenwärtigen Messungen dagegen das Integral, erstreckt bis herab zu rd. 75% der Primärenergie. Daß letzteres Verfahren korrekter ist, dafür spricht die lineare Dickenabhängigkeit der Streuintensität (Ziff. 6), die hier bis zu kleineren Dicken verfolgt werden konnte. Wertet man auch die früheren Messungen auf die integrale Streuintensität hin aus, so ergeben sich ganz ähnliche Kurven wie in Abb. 14.

Relativmessungen ähnlich den unseren, aber mit Elektronen von rd. 2 MeV haben Paul und Reich[18] angestellt*. Die Ergebnisse sind denen unserer Abb. 14 sehr ähnlich, und die Abweichungen von der Theorie sind von ähnlicher Größe wie bei uns. Dies deutet darauf hin, daß die Abweichungen nicht sehr stark von der Elektronenenergie abhängen dürften.

Es liegen auch Messungen bei 16MeV vor[20], aber bei so hohen Energien sind Komplikationen wegen der endlichen Kerndimensionen zu erwarten, die einen direkten Vergleich mit unseren Messungen problematisch erscheinen lassen (vgl. folg. Ziff.).

12. Diskussion

Als Ursache für die Abweichungen von der Mottschen Theorie müssen einige Faktoren in Betracht gezogen werden, die in der Theorie nicht berücksichtigt sind. Hiervon scheiden von vornherein aus das magnetische Moment der Kerne und Kristallinterferenzen, deren Einfluß sicher zu vernachlässigen ist.

Ein anderer Punkt ist die endliche Ausdehnung der Atomkerne, die zu Interferenzen nach Analogie mit dem Ramsauer-Effekt Anlaß geben sollte, wenn die Energie der Elektronen so hoch ist, daß ihre Wellenlänge $\lambda/2\pi$ mit dem Kerndurchmesser vergleichbar wird. Die Theorie dieser Kerninterferenzen ist von verschiedenen Seiten behandelt worden[19]. Lyman, Hansen und Scott[20] haben mit Elektronen von 16 MeV ($\lambda/2\pi = 1{,}2 \cdot 10^{-12}$ cm) Einzelstreumessungen gemacht, die beträchtliche Abweichungen von der Mottschen Theorie ergaben. Die Z- und ϑ-Abhängigkeit dieser Abweichungen ist ähnlich wie bei unseren Messungen, beim Gold überschreiten sie sogar -50%. Die genannten Verf. deuten die Abweichungen im Sinne von Kerninterferenzen. Es dürfte jedoch sicher sein, daß in unserem Falle, bei nur 245 keV ($\lambda/2\pi = 3{,}6 \cdot 10^{-11}$ cm), solche Effekte noch nicht merklich auftreten können. Dennoch sind unsere Messungen nicht ohne Bedeutung für die Frage der Kerninterferenzen: die Deutung der hierauf bezüglichen Experimente wird offenbar sehr erschwert, wenn schon für einen punktförmigen Kern die Streutheorie zweifelhaft wird.

Eine weitere Frage ist, ob die Abschirmung durch die Elektronenhülle und Interferenzen mit den von den Atomelektronen gestreuten Elektronenwellen die Streuung merklich beeinflussen können. Dieser Einfluß ist nach verschiedenen Methoden berechnet worden[21–24], überwiegend mit dem Ergebnis, daß er sich nur auf kleine Streuwinkel beschränkt, in unserem Falle z. B. auf $\vartheta < 14^0$ nach Bartlett und Welton[22]. Nur Mohr[24] findet, daß in diesem Energiebereich und bei schweren Atomen auch bei großen Winkeln noch ausgeprägte Interferenzeffekte auftreten sollten (die Rechnungen von Bartlett und Welton hatten zwar zu ähnlichen Abweichungen von der Mott-Formel geführt, die aber von den Verfassern auf die Ungenauigkeit der Rechnung zurückgeführt wurden). Aber auch die Rechnungen

[18] W. Paul u. H. Reich, Z. Physik, im Druck.
* Wir danken den Autoren für die Mitteilung ihrer Ergebnisse.
[19] M. E. Rose, Physic. Rev. **73**, 279 [1948]. J. R. B. Elton, Physic. Rev. **79**, 412 [1950]. G. Parzen, Physic. Rev. **80**, 355 [1950]. L. K. Acheson, Physic. Rev. **82**, 488 [1951]. H. Feshbach, Physic. Rev, **84**, 1206 [1951].
[20] E. M. Lyman, A. O. Hansen u. M. B. Scott, Physic. Rev, **79**, 228 [1950]; **81**, 309 [1951]; **84**, 626 [1951].
[21] H. Bethe, Ann. Physik, **5**, 325 [1930].
[22] J. A. Bartlett u. T. A. Welton, Physic. Rev. **59**, 281 [1941].
[23] G. Molière, Z. Naturforschg. **2a**, 133 [1947].
[24] C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **182**, 189 [1943].

von Mohr würden keine Erklärung für die experimentellen Ergebnisse geben, denn nach Mohr sollten die Streuquerschnitte bei allen Winkeln außer 150^0 durch Interferenz erhöht statt erniedrigt werden.

Schließlich ist noch der Einfluß der Bremsstrahlung zu diskutieren. Diese Frage ist mit der Entdeckung des „Lamb-shifts" in ein neues Stadium getreten. Wie Schwinger[25] gezeigt hat, beeinflußt diese Erscheinung auch die Theorie der Streuung und Bremsstrahlung. Schwinger hat nur die erste Näherung der Strahlungskorrektur gerechnet, und in dieser Näherung ist sie für unseren Fall praktisch belanglos. Es ist jedoch zu beachten, daß schon in der Mottschen Theorie die erste Näherung in α sich bei schweren Elementen als grob falsch erwiesen hat. Daher besteht die Möglichkeit, daß auch die Strahlungskorrektion bei genauerer Berechnung sich als wesentlich größer herausstellt. Vielleicht wird es sogar nötig sein, diese Strahlungskorrektion von vornherein in die Streutheorie mit hineinzuarbeiten, statt sie erst nachträglich anzubringen. Bis zur Klärung dieser Frage wird es nicht angebracht sein, weitergehende Schlüsse aus dem hier festgestellten Versagen der Mottschen Theorie zu ziehen.

[25] J. Schwinger, Physic. Rev. **76**, 790 [1949].

Die Lebensdauer isomerer Kerne

Von Berthold Stech

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 401–410 [1952]; eingegangen am 23. Januar 1952)

Auf der Grundlage des Einteilchenmodells der Kerne werden Formeln für die elektrische und magnetische Multipolstrahlung eines Nukleons abgeleitet und die vorkommenden Integrale berechnet. Die Zuordnung der Terme nach dem Einteilchenmodell mit starker Spin-Bahn-Kopplung führt insbesondere bei den magnetischen 2^4-Pol-Übergängen ($g_{9/2} \longleftrightarrow p_{1/2}$; $h_{11/2} \longleftrightarrow d_{3/2}$; $i_{13/2} \longleftrightarrow f_{5/2}$) zu einer mit den Experimenten übereinstimmenden Energieabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit. Die theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten sind jedoch um einen nahezu konstanten Faktor (≈ 30) zu groß.

Die Existenz isomerer Kerne beruht nach v. Weizsäcker[1] auf dem hohen Drehimpulsunterschied zwischen benachbarten Energiezuständen der Kerne. Das „Einteilchenmodell mit starker Spin-Bahn-Kopplung" (Schalenmodell des Kerns) von Goeppert-Mayer[2] sowie Haxel, Jensen und Sueß[3] liefert nun nahe beieinanderliegende Terme mit hohem Drehimpulsunterschied unterhalb der „magischen Zahlen" in Übereinstimmung mit dem empirischen Befund über das Auftreten von Isomeren. Einen weiteren Prüfstein für die Brauchbarkeit des Modells bilden die Lebensdauern isomerer Kerne, die in der vorliegenden Arbeit auf Grund der Termzuordnung des Schalenmodells berechnet werden.

Bei Fertigstellung dieser Arbeit sind Notizen von Weißkopf[4] und Moszkowski[5] erschienen, in denen Formeln und Näherungswerte angegeben wurden, die die wesentlichsten Gesichtspunkte bereits enthalten. Um möglichst viele Fälle zu umfassen, und um die bei der Herleitung der Formeln erforderlichen Vernachlässigungen zu übersehen, schien eine Mitteilung der vorliegenden Rechnung nützlich.

1. Die Übergangswahrscheinlichkeit für Multipolstrahlung

Für ein Kernmodell, bei dem angenommen wird, daß sich ein Nukleon in einem zeitlich konstanten

[1] C. F. v. Weizsäcker, Naturwiss. **24**, 813 [1936].
[2] M. Goeppert-Mayer, Physic. Rev. **78**, 16 [1950].
[3] O. Haxel, J. H. D. Jensen u. H. E. Sueß, Z. Physik **128**, 295 [1950].
[4] V. F. Weißkopf, Physic. Rev. **83**, 1073 [1951].
[5] St. A. Moszkowski, Physic. Rev, **83**, 1071 [1951].

von Mohr würden keine Erklärung für die experimentellen Ergebnisse geben, denn nach Mohr sollten die Streuquerschnitte bei allen Winkeln außer 150^0 durch Interferenz erhöht statt erniedrigt werden.

Schließlich ist noch der Einfluß der Bremsstrahlung zu diskutieren. Diese Frage ist mit der Entdeckung des „Lamb-shifts" in ein neues Stadium getreten. Wie Schwinger[25] gezeigt hat, beeinflußt diese Erscheinung auch die Theorie der Streuung und Bremsstrahlung. Schwinger hat nur die erste Näherung der Strahlungskorrektur gerechnet, und in dieser Näherung ist sie für unseren Fall praktisch belanglos. Es ist jedoch zu beachten, daß schon in der Mottschen Theorie die erste Näherung in α sich bei schweren Elementen als grob falsch erwiesen hat. Daher besteht die Möglichkeit, daß auch die Strahlungskorrektion bei genauerer Berechnung sich als wesentlich größer herausstellt. Vielleicht wird es sogar nötig sein, diese Strahlungskorrektion von vornherein in die Streutheorie mit hineinzuarbeiten, statt sie erst nachträglich anzubringen. Bis zur Klärung dieser Frage wird es nicht angebracht sein, weitergehende Schlüsse aus dem hier festgestellten Versagen der Mottschen Theorie zu ziehen.

[25] J. Schwinger, Physic. Rev. **76**, 790 [1949].

Die Lebensdauer isomerer Kerne

Von Berthold Stech

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 401–410 [1952]; eingegangen am 23. Januar 1952)

Auf der Grundlage des Einteilchenmodells der Kerne werden Formeln für die elektrische und magnetische Multipolstrahlung eines Nukleons abgeleitet und die vorkommenden Integrale berechnet. Die Zuordnung der Terme nach dem Einteilchenmodell mit starker Spin-Bahn-Kopplung führt insbesondere bei den magnetischen 2^4-Pol-Übergängen $(g_{9/2} \longleftrightarrow p_{1/2}; h_{11/2} \longleftrightarrow d_{3/2}; i_{13/2} \longleftrightarrow f_{5/2})$ zu einer mit den Experimenten übereinstimmenden Energieabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit. Die theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten sind jedoch um einen nahezu konstanten Faktor (≈ 30) zu groß.

Die Existenz isomerer Kerne beruht nach v. Weizsäcker[1] auf dem hohen Drehimpulsunterschied zwischen benachbarten Energiezuständen der Kerne. Das „Einteilchenmodell mit starker Spin-Bahn-Kopplung" (Schalenmodell des Kerns) von Goeppert-Mayer[2] sowie Haxel, Jensen und Sueß[3] liefert nun nahe beieinanderliegende Terme mit hohem Drehimpulsunterschied unterhalb der „magischen Zahlen" in Übereinstimmung mit dem empirischen Befund über das Auftreten von Isomeren. Einen weiteren Prüfstein für die Brauchbarkeit des Modells bilden die Lebensdauern isomerer Kerne, die in der vorliegenden Arbeit auf Grund der Termzuordnung des Schalenmodells berechnet werden. Bei Fertigstellung dieser Arbeit sind Notizen von Weißkopf[4] und Moszkowski[5] erschienen, in denen Formeln und Näherungswerte angegeben wurden, die die wesentlichsten Gesichtspunkte bereits enthalten. Um möglichst viele Fälle zu umfassen, und um die bei der Herleitung der Formeln erforderlichen Vernachlässigungen zu übersehen, schien eine Mitteilung der vorliegenden Rechnung nützlich.

1. Die Übergangswahrscheinlichkeit für Multipolstrahlung

Für ein Kernmodell, bei dem angenommen wird, daß sich ein Nukleon in einem zeitlich konstanten

[1] C. F. v. Weizsäcker, Naturwiss. **24**, 813 [1936].
[2] M. Goeppert-Mayer, Physic. Rev. **78**, 16 [1950].
[3] O. Haxel, J. H. D. Jensen u. H. E. Sueß, Z. Physik **128**, 295 [1950].
[4] V. F. Weißkopf, Physic. Rev. **83**, 1073 [1951].
[5] St. A. Moszkowski, Physic. Rev, **83**, 1071 [1951].

mittleren Potentialfeld des Restkernes bewegt, kann die Energieabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit errechnet werden.

Im Sinne des gewohnten Formalismus der Quantentheorie der Strahlung[6,7] frägt man nach der Wahrscheinlichkeit für die Anregung einer ebenen Welle beim Übergang des Nukleons vom Zustand A in den Zustand B; dem vorliegenden Problem besser angepaßt sind aber Multipolwellen mit definiertem Drehimpuls. Aus diesem Grunde wurden die Formeln von vornherein auf die Aussendung von Multipolwellen zugeschnitten. Weiterhin wurde für das Nukleon eine relativistische Wellengleichung benutzt, da die Ableitung der Formeln auf diese Weise am bequemsten durchgeführt werden kann[8].

Die Multipolfelder $\mathfrak{E}_L^m$ und $\mathfrak{H}_L^m$ mit dem Drehimpuls L und der z-Komponente des Drehimpulses m wurden einer Darstellung von Franz[9] entnommen. Für das Vektorpotential, das diese Felder liefert, findet man die Gleichungen

$$\mathfrak{A}_L^E = \frac{1}{k}\,\mathrm{rot}\,\vec{\mathfrak{L}}\, f_L(kr) Y_L^m \quad \text{(elektrische Strahlung)},$$

$$\mathfrak{A}_L^M = \vec{\mathfrak{L}}\, f_L(kr)\, Y_L^m \qquad \text{(magnetische Strahlung)}. \tag{1}$$

Hierin bedeuten $\vec{\mathfrak{L}} = 1/i \cdot [\mathfrak{r}\nabla]$ den Drehimpulsoperator, $Y_L^m(\vartheta, \varphi)$ normierte Kugelflächenfunktionen und $k = \omega/c$ die Wellenzahl. Die $\mathfrak{A}_L^{E,M}$ genügen der vektoriellen Wellengleichung $\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}_L = k^2\mathfrak{A}_L$, $f_L(kr)\, Y_L^m$ ist eine Lösung der skalaren Wellengleichung $(\triangle + k^2) f_L(kr) Y_L^m = 0$. Die Feldstärken folgen aus: $\mathfrak{H}_L = \mathrm{rot}\,\mathfrak{A}_L$, $\mathfrak{E}_L = ik\mathfrak{A}_L$. Die durch (1) beschriebenen Felder bilden ein vollständiges Orthogonalsystem. Sie wurden ersichtlich so eingeführt, daß $\mathrm{div}\,\mathfrak{A}_L = 0$ und der longitudinale Anteil als Coulomb-Term in der potentiellen Energie des Nukleons auftritt.

Die Wahrscheinlichkeit/sec für den Übergang eines Teilchens der Masse M und Ladung e vom Zustand A in den Zustand B unter gleichzeitiger Aussendung einer Multipolwelle ergibt sich nun zu

$$W_{AB}^L = \omega\,\frac{e^2}{\hbar c}\,\frac{8\pi}{L(L+1)}\,|Q|^2;$$

$$Q = -\int \psi_B^*\,\vec{\alpha}\,\psi_A\,\mathfrak{A}_L^*\,\mathrm{d}\tau\,. \tag{2}$$

In dieser Gleichung ist

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} o & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & o \end{pmatrix},\ \frac{1}{2}\vec{\sigma} = \text{Paulischer Spinvektor},\ \sigma_i^2 = 1,$$

und in Gl. (1) bedeutet:

$$f_L(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\, J_{L+1/2}(kr)$$

($J_{L+1/2}$: Bessel-Funktion).

Ableitung: Für die Anregung einer Eigenschwingung $\mathfrak{A}_\lambda$ des elektromagnetischen Feldes in einem großen Volumen V gilt die Gleichung (s. z. B. Heitler[10])

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar}\,|H_{A,0;\,B,1_\lambda}|^2 \varrho(E), \tag{3}$$

$$H_{A,0;\,B,1_\lambda} = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\lambda}}\, e \int \psi_B^*\,\vec{\alpha}\,\psi_A\,\mathfrak{A}_\lambda^*\,\mathrm{d}\tau$$

mit der Normierung

$$V\int |\mathfrak{A}_\lambda|^2\,\mathrm{d}\tau = 4\pi c^2;\ \varrho(E) = \mathrm{d}n/\hbar\,\mathrm{d}\omega$$

ist die Zahl der möglichen Endzustände pro Energieintervall. Das Volumen V sei eine Kugel vom Radius R_0; die Felder (1) sind dann, nach Erfüllung geeigneter Randbedingungen (z. B. $\mathfrak{E}_{\mathrm{tang}} = 0$), Eigenschwingungen in dieser Kugel.

Nun kann die in (3) geforderte Abzählung und Normierung durchgeführt werden. Für die magnetische Strahlung erhält man

$$C^2 \int |\mathfrak{A}_L^M|^2\,\mathrm{d}\tau = C^2 L(L+1)\int_0^{R_0} f_L(kr)\, r^2\,\mathrm{d}r \tag{4}$$

(C ein Normierungsfaktor)

($\vec{\mathfrak{L}}$ ist infolge der Randbedingung hermitesch)

$$= C^2\,\frac{L(L+1)}{k^3}\int_0^{kR_0} \{v_L(\varrho)\}^2\,\mathrm{d}\varrho = 4\pi c^2$$

$$(\varrho = kr;\ v_L = \varrho f_L(\varrho)).$$

Die v_L entstehen aus $v_0 = \sin\varrho$ nach der Rekursionsformel

$$v_L = \left(\frac{L}{\varrho} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varrho}\right) v_{L-1} \tag{5}$$

und man erhält für $\varrho \to \infty$

$$v_L \to \sin\left(\varrho - L\,\frac{\pi}{2}\right),\quad \int_0^{kR_0} v_L^2\,\mathrm{d}\varrho \to \frac{kR_0}{2}. \tag{6}$$

Daraus folgt

$$C^2 = \frac{4\pi c^2}{L(L+1)}\,\frac{2k^2}{R_0}. \tag{7}$$

Die Abzählung der möglichen Endzustände ergibt sich aus (6) und der Randbedingung $f_L(k_{n,L}\cdot R_0) = 0$,

$$R_0 \cdot k_{n,L}^{magn} \to n\pi + L\,\frac{\pi}{2},\quad \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}k} = \frac{R_0}{\pi}. \tag{8}$$

[6] E. Fermi, Rev. mod. Physics **4**, 87 [1932].
[7] W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation, University Press, Oxford 1949.
[8] N. Tralli u. G. Goertzel, Physic, Rev. **83**, 399 [1951].
[9] W. Franz, Z. Physik **127**, 363 [1950]; vgl. auch J. A. Stratton, Elektromagnetic Theory, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1941.
[10] W. Heitler[7], S. 95.

Aus (3), (7) und (8) folgt schließlich die zu beweisende Gl. (2) zunächst für die magnetische Strahlung und ganz entsprechend dann für die elektrische Strahlung.

Um dem vom Bohrschen Kernmagneton abweichenden magnetischen Moment des Nukleons Rechnung zu tragen, muß aber zur Wechselwirkungsenergie $-e\,\vec{\alpha}\,\mathfrak{A}_L$, die in (2) zugrunde gelegt wurde, als weitere Wechselwirkung des Teilchens mit dem Feld noch das Glied[11]

$$-\mu\,\frac{e\hbar}{2Mc}\,\beta\vec{S}\,\mathfrak{H}_L+i\mu\frac{e\hbar}{2Mc}\,\beta\vec{\alpha}\,\mathfrak{E}_L \qquad (9)$$

$$\text{mit } \vec{S}=\begin{pmatrix}\vec{\sigma} & o\\ o & \vec{\sigma}\end{pmatrix} \text{ und } \beta=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

hinzuaddiert werden. In diesem Ausdruck ist $\mu=\mu_P-1$ für ein Proton, für ein Neutron aber $\mu=\mu_N$ zu setzen. In (2) bedeutet nun also

$$Q=Q_1+Q_2+Q_3$$

mit

$$\begin{aligned}Q_1&=-\int\psi_B^*\vec{\alpha}\,\psi_A\mathfrak{A}_L^*\,d\tau,\\ Q_2&=-\mu\,\frac{\hbar}{2Mc}\int\psi_B^*\beta\vec{S}\,\psi_A\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}_L^*\,d\tau, \qquad (10)\\ Q_3&=+\mu\,\frac{\hbar}{2Mc}\int\psi_B^*\beta\vec{\alpha}\,\psi_A\,k\,\mathfrak{A}_L^*\,d\tau.\end{aligned}$$

Beim Übergang eines Neutrons ist $Q_1=0$.

Das beim Einsetzen der Felder (1) in die Gl. (10) auftretende Glied $\mathrm{rot}\,\vec{\mathfrak{L}}\,f_L\,Y_L$ kann vereinfacht werden:

$$\frac{1}{k}\,\mathrm{rot}\,\vec{\mathfrak{L}}\,f_LY_L=\frac{i}{k}\left\{\nabla\left(1+r\frac{\partial}{\partial r}\right)-\mathfrak{r}\,\nabla^2\right\}f_LY_L.$$

Benutzt man die Rekursionsformel (5) sowie die skalare Wellengleichung, so erhält man weiter

$$\frac{1}{k}\,\mathrm{rot}\,\vec{\mathfrak{L}}\,f_LY_L=\frac{i}{k}\,\nabla\left\{(L+1)\,f_LY_L-kr\,f_{L+1}Y_L\right\}+i\mathfrak{r}k\,f_LY_L. \qquad (11)$$

Da nur über Kerndimensionen integriert wird, kann in (11) statt der Bessel-Funktion die für kleine r gültige Entwicklung nach Potenzen von kr eingesetzt werden.

$$f_L(kr)\cong\frac{(kr)^L}{1\cdot3\cdots(2L+1)}=\frac{(kR)^L}{1\cdot3\cdots(2L+1)}\left(\frac{r}{R}\right)^L \qquad (12)$$

(R bezeichne den Kernradius). Da kr sehr klein ist, können in (11) die höheren Potenzen vernachlässigt werden, und es ergibt sich

$$\mathrm{rot}\,\vec{\mathfrak{L}}\,f_LY_L\cong i\,(L+1)\,\mathrm{grad}\,f_LY_L. \qquad (13)$$

A. Elektrische Multipolstrahlung

Zur Berechnung der elektrischen Multipolstrahlung ist in (10) $\mathfrak{A}_L=\mathfrak{A}_E^L$ aus (1) einzusetzen. Verwendet man die Näherung (13) und die vektorielle Wellengleichung $\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\vec{\mathfrak{L}}\,f_LY_L=k^2\,\vec{\mathfrak{L}}\,f_LY_L$, so erhält man

$$\begin{aligned}Q_1^E&=\frac{i}{k}\,(L+1)\int\psi_B^*\vec{\alpha}\,\psi_A.\,\nabla\,(f_L\overset{*}{Y}_L)\,d\tau,\\ Q_2^E&=-\mu\,\frac{\hbar k}{2Mc}\int\psi_B^*\beta\vec{S}\,\psi_A.\,\vec{\mathfrak{L}}^*(f_L\overset{*}{Y}_L)\,d\tau; \qquad (14)\\ Q_3^E&=-i\,\mu\,\frac{\hbar}{2Mc}\,(L+1)\int\psi_B^*\beta\vec{\alpha}\,\psi_A.\nabla\,(f_L\overset{*}{Y}_L)\,d\tau.\end{aligned}$$

Die Eigenfunktionen ψ_A, ψ_B des Nukleons im Potentialfeld $V(r)$ mögen dabei der Dirac-Gleichung genügen:

$$\begin{aligned}&(E_A+Mc^2-V(r))\,\psi_A\\ &\qquad=(c\vec{\alpha}\,\vec{p}+\beta\,Mc^2)\psi_A,\ \vec{p}=\frac{\hbar}{i}\nabla \qquad (15)\end{aligned}$$

und entsprechend für ψ_B; Änderungen, die sich durch eine andere Form von (15) (z. B. durch einen Spin-Bahn-Kopplungsterm) ergeben, sollen erst weiter unten diskutiert werden. Mit Hilfe der aus (15) folgenden Kontinuitätsgleichung

$$i\,\nabla(\psi_B^*\vec{\alpha}\,\psi_A)+k\psi_B^*\psi_A=0 \qquad (16)$$

und partieller Integration oder allgemeiner als Folge der Eichinvarianz[12] findet man dann für Q_1^E:

$$Q_1^E=(L+1)\int f_L\overset{*}{Y}_L\,\psi_B^*\psi_A\,d\tau. \qquad (17)$$

Zur Umformung von Q_3^E multiplizieren wir (15) mit $\psi_B^*\beta$, addieren die entsprechende Gleichung für ψ_B^* und beachten die Vertauschungsrelation $\vec{\alpha}\beta+\beta\vec{\alpha}=0$:

$$\begin{aligned}&\frac{c\hbar}{i}\,\nabla\left\{\psi_B^*\beta\vec{\alpha}\,\psi_A\right\}\\ &\quad=(E_A+E_B+2Mc^2-2V)\psi_B^*\beta\psi_A-2Mc^2\psi_B^*\psi_A\\ &\quad=(E_A+E_B-2V)\,\psi_{BI}^*\psi_{AI}\\ &\qquad-(E_A+E_B+4Mc^2-2V)\psi_{BII}^*\psi_{AII}. \qquad (18)\end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurden mit $\psi=\begin{pmatrix}\psi_I\\ \psi_{II}\end{pmatrix}$ die zweikomponentigen Bestandteile der ψ-Funktion ein-

[11] W. Pauli, Hdb. Physik XXIV/1 S. 233.

[12] R. Sachs u. N. Austern, Physic. Rev. 81, 705 [1951].

geführt. Im 2. Summanden kann $\psi_{II} = q \frac{\hbar}{Mc\,\mathrm{R}} \psi_I$ $(q \approx 1)$, d.h. $\psi_{II} \approx \frac{1}{10} \psi_I$ (für Kerne mit $A \approx 100$) gesetzt werden. Der Einfachheit halber schreiben wir

$$\frac{1}{i} \frac{\hbar}{2Mc} \nabla \left\{ \psi_B^* \beta \vec{\alpha} \psi_A \right\} = \eta \cdot \psi_{BI} \psi_{AI} \quad (18\,a)$$

$$\text{mit } \eta = \frac{E_A + E_B - 2V}{2Mc^2} - 2q^2 \left(\frac{\hbar}{Mc\,R} \right)^2 .$$

$V(r) \simeq V_0 \approx -28$ MeV und $E_{A,B} \approx -8$ MeV ergibt für beide Teile von η die Größenordnung $\approx 2 \cdot 10^{-2}$. η (als Differenz der beiden Anteile) wird daher im allgemeinen von der gleichen Größenordnung sein. (18a) in (14) eingesetzt führt zu

$$Q_3^E = -\mu (L+1) \eta \cdot \int f_L \overset{*}{Y}_L \psi_{BI} \psi_{AI} \, d\tau . \quad (19)$$

Wegen $\eta \ll 1$ ist Q_3^E klein gegen Q_1^E, spielt also nur wenn Q_1^E verschwindet — beim Übergang eines Neutrons — eine Rolle. Q_2^E aus (14) kann stets vernachlässigt werden, da $\hbar\omega/Mc^2 \ll \eta$.

B. Magnetische Strahlung

Zur Berechnung der magnetischen Multipolstrahlung ist in (10) $\mathfrak{A}_L = \mathfrak{A}_L^M = \vec{\mathfrak{L}} f_L Y_L$ einzusetzen:

$$\begin{aligned} Q_1^M &= -\int \psi_B^* \vec{\alpha} \psi_A \vec{\mathfrak{L}}^* (f_L \overset{*}{Y}_L) d\tau ; \\ Q_2^M &= \mu (L+1) \frac{i\hbar}{2Mc} \int \psi_B^* \beta \vec{S} \psi_A \nabla (f_L \overset{*}{Y}_L) \, d\tau ; \quad (20) \\ Q_3^M &= \mu \frac{\hbar w}{Mc^2} \int \psi_B^* \beta \vec{\alpha} \psi_A \vec{\mathfrak{L}}^* (f_L \overset{*}{Y}_L) \, d\tau . \end{aligned}$$

Für die Umformung dieser Ausdrücke sind einige Hilfsformeln notwendig, die zunächst angegeben werden sollen.

Für zwei beliebige Vektoren oder Vektoroperatoren, die auf die Koordinaten wirken, gilt die Gleichung[13]

$$(\vec{\sigma} \mathfrak{A})(\vec{\sigma} \mathfrak{B}) = \mathfrak{A}\mathfrak{B} + i \vec{\sigma} [\mathfrak{A}\mathfrak{B}]. \quad (21)$$

Aus ihr lassen sich folgende Formeln ableiten:

$$\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}} \sigma_r = -(\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}} + 2); \quad \sigma_r = \left(\frac{\mathfrak{r}}{r} \vec{\sigma} \right); \quad \sigma_r^2 = 1; \quad (22)$$

$$\vec{\mathfrak{L}}^2 = (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}})(\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}) + (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}); \quad (23)$$

$$\vec{\sigma} \nabla = \sigma_r \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}}{r} \right). \quad (24)$$

Aus (22) folgt: Ist $\psi_{j,l}$ eine normierte Eigenfunktion von $\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}$ mit dem Eigenwert x, so ist $\sigma_r \psi_{j,l}$ ebenfalls eine normierte Eigenfunktion von $\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}$ mit dem Eigenwert $-(x+2)$. Aus (23) ergibt sich, daß $\psi_{j,l}$ und $\sigma_r \psi_{j,l}$ zugleich Eigenfunktionen von $\vec{\mathfrak{L}}^2$ und schließlich auch von $\vec{j}^2 = \left(\vec{\mathfrak{L}} + \frac{\vec{\sigma}}{2} \right)^2$ $= j \cdot (j+1)$ mit dem gleichen j-Wert sind.

Die l-Eigenwerte ergeben sich für $\psi = \psi_{j,l}$ bzw. $\psi'_{j,l'} = \sigma_r \psi_{j,l}$

im Falle $j = l + {}^1/_2$ zu $l = x$ bzw. $l' = x+1$

im Falle $j = l - {}^1/_2$ zu $l = -(x+1)$ bzw. $l' = -(x+2)$.

Daraus folgt:

$$\sigma_r \psi_{j,l} = \psi_{j,\,2j-l} . \quad (25)$$

Schreibt man die Dirac-Gleichung mit Hilfe von $\psi = \begin{pmatrix} \psi_{\mathrm{I}} \\ \psi_{\mathrm{II}} \end{pmatrix}$ in zwei Zeilen, so ergibt sich unter Benutzung von (24)

$$\begin{aligned} (E - V) \psi_{\mathrm{I}} &= \frac{c\hbar}{i} \sigma_r \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}}{r} \right) \psi_{\mathrm{II}} , \\ (E + 2Mc^2 - V) \psi_{\mathrm{II}} &= \frac{c\hbar}{i} \sigma_r \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}}{r} \right) \psi_{\mathrm{I}} . \end{aligned} \quad (26)$$

Diesen Gleichungen wird durch den Ansatz

$$\psi_{\mathrm{I}} = g(r) \psi_{j,l}, \quad \psi_{\mathrm{II}} = i\,h(r) \sigma_r \psi_{j,l} \quad (27)$$

genügt, wenn $\psi_{j,l}$ eine nur winkelabhängige Eigenfunktion von $\vec{\mathfrak{L}}^2$ und $\vec{j}^2$ ist und $g(r)$ und $h(r)$ reelle, nur von r abhängige Funktionen bezeichnen.

Nun läßt sich in (20) Q_1^M umformen. a sei der Eigenwert des Operators $\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{L}}$ angewandt auf ψ_{j_A, l_A} b bezeichne den entsprechenden Eigenwert von ψ_{j_B, l_B}, dann wird

$$Q_1^M = \int f_L \overset{*}{Y}_L \{ (\vec{\alpha} \vec{\mathfrak{L}} \psi_B)^* \psi_A - \psi_B^* \vec{\alpha} \vec{\mathfrak{L}} \psi_A \} \, d\tau = (a+b+2) \int f_L \overset{*}{Y}_L (\psi_{B\mathrm{I}}^* \psi_{A\mathrm{II}} - \psi_{B\mathrm{II}}^* \psi_{A\mathrm{I}}) \, d\tau . \quad (28)$$

In (28) treten die Komponenten der ψ noch gemischt auf. Durch Summation der Gl. (26) erhält man jedoch

$$\begin{aligned} (E_B - E_A - 2Mc^2) \psi_{B\mathrm{I}}^* \psi_{A\mathrm{II}} - (E_A - E_B - 2Mc^2) \psi_{B\mathrm{II}} \psi_{A\mathrm{I}} = -\frac{c\hbar}{i} \Big\{ & \frac{\partial}{\partial r} (\psi_B^* S_r \psi_A) \\ & - \frac{a+b}{r} \psi_{B\mathrm{I}}^* \sigma_r \psi_{A\mathrm{I}} + \frac{a+b+4}{r} \psi_{B\mathrm{II}}^* \sigma_r \psi_{A\mathrm{II}} \Big\} . \end{aligned} \quad (29)$$

[13] P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics S. 263.

Vernachlässigt man hier $E_A - E_B$ gegen Mc^2, so kann (29) in (28) eingesetzt werden, und es ergibt sich nach partieller Integration [die Potenz von r in (28) ist $L+2$]

$$Q_1^M = i\frac{\hbar}{2Mc}(a+b+2)\Big\{(L+a+b+2)\int\frac{f_L}{r}\overset{*}{Y}_L\psi_{BI}^*\sigma_r\psi_{AI}\,d\tau + (L-(a+b+2))\int\frac{f_L}{r}\overset{*}{Y}_L\psi_{BII}^*\sigma_r\psi_{AII}\,d\tau\Big\}. \quad (30)$$

Ist $L+a+b+2 \neq 0$, dann kann das 2. Integral gegen das erste vernachlässigt werden, da es das Produkt der (kleinen) ψ_{II} enthält.

Nun ist nur noch Q_2^M in (20) umzuformen, Q_3^M kann vernachlässigt werden. Benutzt man Gl. (24), die auch mit $\vec{S}$ an Stelle von $\vec{\sigma}$ gültig bleibt, so entsteht

$$Q_2^M = \mu(L+1)\frac{i\hbar}{2Mc}\Big\{\int\psi_B^*\beta S_r\psi_A\frac{\partial}{\partial r}(f_L\overset{*}{Y}_L)\,d\tau - \int\frac{1}{r}\psi_B^*\beta S_r\vec{S}\vec{\Omega}(f_L\overset{*}{Y}_L)\cdot\psi_A\,d\tau\Big\}$$

$$= u(L+1)\frac{i\hbar}{2Mc}\Big\{(L+a+b+2)\int\frac{f_L}{r}\overset{*}{Y}_L\psi_{BI}^*\sigma_r\psi_{AI}\,d\tau - (L-(a+b+2))\int\frac{f_L}{r}\overset{*}{Y}_L\psi_{BII}^*\sigma_r\psi_{AII}\,d\tau\Big\}. \quad (31)$$

2. Einfluß eines zusätzlichen Gliedes in der Dirac-Gleichung

Die Dirac-Gleichung (15) führt nicht zu einer starken Kopplung von Spin und Bahn, wie sie das Schalenmodell verlangt. Es sollte daher ein zusätzlicher Term eingeführt werden, der eine Spin-Bahn-Kopplung liefert. Da über die Form eines solchen Terms und seine Entstehung heute noch kaum etwas gesagt werden kann (s. jedoch Gaus[14]), soll nur qualitativ diskutiert werden, bei welchen Übergängen sich Abweichungen von unseren Formeln ergeben können.

Das zusätzliche Glied ist sicherlich eine hermitesche Matrix und läßt daher die Kontinuitätsgleichung (16) und damit Q_1^E in (17) unverändert. Die von Q_1^E herrührende elektrische Strahlung hängt also nicht explizit von der Art der Wechselwirkung des Nukleons mit dem Restkern ab. Dieser Satz folgt auch aus der Forderung nach Eichinvarianz der Bewegungsgleichungen, da diese die zu Gl. (17) führende Umformung immer ermöglicht[15]. Im Gegensatz hierzu kann sich bei der Umformung von Q_3^E (18) und bei den Ausdrücken für die magnetische Strahlung der zusätzliche Operator bemerkbar machen und die Übergangswahrscheinlichkeit beeinflussen. Insbesondere der scharfe Unterschied zwischen den beiden Möglichkeiten $L+a+b+2 \neq 0$ und $L+a+b+2 = 0$ in (30) und (31) könnte dadurch in Wegfall kommen, denn er beruht auf der speziellen Form der Gl. (26) und (27).

Zusatz b. d. Korr.: Führt man z. B. in der nichtrelativistischen Näherung als zusätzliches Potential den Spin-Bahn-Kopplungsterm $V_z = -u(r)(\vec{\sigma}\vec{L})$ ein, der zu einer Wechselwirkungsenergie mit dem Strahlungsfeld

$$W = u(r)\frac{e}{\hbar c}\cdot\vec{\sigma}[\mathfrak{r}\,\mathfrak{A}_L]$$

Anlaß gibt[16], so erhält man

$$Q_{Spin\text{-}Bahn} = i(a+b+2)\frac{R}{\hbar c}\int f_L\frac{r}{R}u(r)\overset{*}{Y}_L\psi_B^*\sigma_r\psi_A\,d\tau. \quad (31a)$$

Dieses Glied verschwindet für $L+a+b+2=0$ natürlich nicht und und kann daher auch in diesem Falle je nach der Größe der Spin-Bahn-Kopplung eine magnetische Strahlung mit merklicher Übergangswahrscheinlichkeit erlauben.

3. Auswahlregeln

An Hand der Integrale in den Gl. (17), (19) für die elektrische Strahlung und (30), (31) für die magnetische Strahlung lassen sich nun leicht die Auswahlregeln erkennen.

ψ_A bzw. ψ_B sind Eigenfunktionen zum Drehimpuls j_A bzw. j_B, transformieren sich daher nach der Darstellung D_{jA} bzw. D_{jB} der Gruppe der räumlichen Drehungen[17]. Der Operator σ_r ändert nach (25) den Gesamtdrehimpuls nicht, man erhält

[14] H. Gaus, Mesontheorie und Spin-Bahn-Kopplung im Kern, Manuskript Max-Planck-Institut f. Physik Göttingen.

[15] N. Austern u. R. Sachs, Physic. Rev. **81**, 710 [1951].

[16] Vgl. J. H. D. Jensen u. M. Goeppert-Mayer, Physic. Rev. **85**, 1040 [1952].

[17] Siehe z. B. B. L. v. d. Waerden, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, Springer, Berlin 1932.

daher für beide Strahlungen unmittelbar den Drehimpuls-Erhaltungssatz

$$|j_A + j_B| \geq L \geq |j_A - j_B|. \qquad (32)$$

Ferner erfordert die elektrische Strahlung, wie man aus (17), (19) sofort abliest, bei Paritätsänderung einen ungeradzahligen Wert von L, bei keiner Paritätsänderung ein geradzahliges L. Die magnetische Strahlung verlangt, da die Bahndrehimpulsquantenzahl durch den Operator σ_r um eine Einheit geändert wird (25), bei Paritätsänderung ein geradzahliges L, bei keiner Paritätsänderung ein ungeradzahliges L.

Wir interessieren uns im folgenden nur für den kleinstmöglichen Wert von L; die Übergangswahrscheinlichkeiten für höhere Multipole sind um Potenzen des Faktors (kR^2) kleiner. Es sei weiterhin stets $j_A \geq j_B$ vorausgesetzt, was keine Einschränkung bedeutet, da die Wahrscheinlichkeit für Übergänge $B \to A$ ebenso groß ist.

Folgende Übergänge müssen unterschieden werden:

$$\text{I. } j_A = l_A + {}^1/_2, \quad j_B = l_B + {}^1/_2.$$

Als kleinster Wert von L ergibt sich $L = l_A - l_B$, und nach der Paritätsregel handelt es sich hierbei um eine *elektrische* Strahlung. Eine magnetische Strahlung würde einen höheren Wert von L erfordern.

$$\text{II. } j_A = l_A - {}^1/_2, \quad j_B = l_B - {}^1/_2.$$

Wieder folgt $L = l_A - l_B$ und *elektrische* Strahlung.

$$\text{III. } j_A = l_A + {}^1/_2, \quad j_B = l_B - {}^1/_2.$$

Es ergibt sich $L = l_A - l_B + 1$ und *magnetische* Strahlung. Mit dem vorliegenden Anfangs- und Endzustand erhält man $a = l_A$, $b = -(l_B + 1)$, also $a + b + 2 = L$. In (30) und (31) fallen daher die Integrale über die Produkte der ψ_{II} fort.

$$\text{IV. } j_A = l_A - {}^1/_2, \quad j_B = l_B + {}^1/_2.$$

Dieser Fall führt zu $L = l_A - l_B - 1$ und *magnetischer* Strahlung. Wegen $a = -(l_A + 1)$ und $b = l_B$ ergibt sich $a + b + 2 = -L$, so daß in (30) und (31) nur die Integrale über das (sehr kleine) Produkt der ψ_{II} vorkommen. Falls also nicht eine starke Spin-Bahn-Kopplung gemäß (31a) den scharfen Unterschied zwischen Fall III und IV beseitigt, wird die Übergangswahrscheinlichkeit sehr klein. In einem solchen Falle ist — für ein Proton — eine elektrische Strahlung mit $L = l_A - l_B$ in Betracht zu ziehen.

4. Zusammenstellung der Formeln für die Übergangswahrscheinlichkeiten

Trennt man die Eigenfunktionen wie in Gl. (27) in einen Radial- und einen winkelabhängigen Anteil und vernachlässigt man die Produkte der ψ_{II} gegenüber denen der ψ_I, so erhält man für die elektrische 2^L-Pol-Strahlung beim Übergang von einem Zustand mit den Quantenzahlen j_A, l_A in einen Zustand mit den Quantenzahlen j_B, l_B aus (2), (12), (17) und (19) die Endformel

$$\overline{W_{AB}^{LE}} = \omega \frac{e^2}{\hbar c} \frac{(kR)^{2L}}{[1 \cdot 3 \cdots (2L+1)]^2} \frac{L+1}{L} \varkappa_E^2 \cdot G_E^2 \cdot \overline{|F|^2}. \qquad (33)$$

In dieser Gleichung ist $\varkappa_E = 1$ für ein Proton und $\varkappa_E = \mu_N \cdot \eta$, $\left(\eta \approx \frac{E_A + E_B - 2V_0}{2Mc^2}\right)$ für ein Neutron zu setzen. G_E und F sind die Integrale über die Radial- bzw. Winkelfunktionen

$$G_E = \int g_B(r) \left(\frac{r}{R}\right)^L g_A(r)\, r^2\, dr;$$

$$F = \sqrt{8\pi} \int \left(\psi^{\mu_B}_{j_B, l_B}\right)^* \overset{*}{Y}{}^m_L \psi^{\mu_A}_{j_A, l_A} d\Omega. \qquad (34)$$

j_A \ j_B	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$	$^{11}/_2$	$^{13}/_2$
$^1/_2$		1	1	1	1	1	1
$^3/_2$	1		$^3/_5$	$^9/_{14}$	$^2/_3$	$^{15}/_{22}$	$^9/_{13}$
$^5/_2$	1	$^3/_5$		$^3/_7$	$^{10}/_{21}$	$^{50}/_{99}$	$^{75}/_{143}$
$^7/_2$	1	$^9/_{14}$	$^3/_7$		$^1/_3$	$^{25}/_{66}$	$^{175}/_{429}$
$^9/_2$	1	$^2/_3$	$^{10}/_{21}$	$^1/_3$		$^3/_{11}$	$^{45}/_{143}$
$^{11}/_2$	1	$^{15}/_{22}$	$^{50}/_{99}$	$^{25}/_{66}$	$^3/_{11}$		$^3/_{13}$
$^{13}/_2$	1	$^9/_3$	$^{75}/_{143}$	$^{175}/_{429}$	$^{45}/_{143}$	$^3/_{13}$	

Tab. 1. Werte von $\overline{|F|^2}$ für $L = |j_A - j_B|$.

$j_A = l_A + 1/2$; $j_B = l_B + 1/2$: elektrische Strahlung (I),
$j_A = l_A - 1/2$; $j_B = l_B - 1/2$: elektrische Strahlung (II),
$j_A = l_A + 1/2$; $j_B = l_B - 1/2$: magnetische Strahlung (III).
$j_A = l_A - 1/2$; $j_B = l_B + 1/2$: magnetische Strahlung (IV).

Der Querstrich in (33) bedeutet die Mittelung über alle miteinander entarteten Ausgangs- und Endzustände, die durch die z-Komponenten des Drehimpulses μ_A und μ_B unterschieden werden. Die Berechnung von G_E und F ist im Anhang durchgeführt. Für G_E ergibt sich näherungsweise

$$G_E \simeq \frac{3}{L+3}.$$

$\overline{F^2}$ wurde für den jeweils kleinst möglichen Wert von L ($L = |j_A - j_B|$) berechnet, das Ergebnis ist in Tab. 1 zusammengestellt.

Für die magnetische 2^L-Pol-Strahlung findet man aus (2), (12), (30) und (31) die Endformel

$$\overline{W_{AB}^{LM}} = \omega \frac{e^2}{\hbar c}\left(\frac{\hbar}{McR}\right)^2 \frac{(kR)^{2L}}{[1\cdot 3\cdots(2L+1)]^2} \frac{L+1}{L} \varkappa_M^2 G_M^2 \cdot \overline{|F|^2}. \quad (35)$$

$\varkappa_M$ ergibt sich hierbei, wenn L wiederum den Wert $|j_A - j_B|$ bezeichnet ($a + b + 2 = \pm L$; Fall III bzw. IV), zu $\varkappa_M = L\mu_p - \frac{L}{L+1}$ für den Übergang eines Protons und $\varkappa_M = L\mu_N$ für den Übergang eines Neutrons.

Die Integrale G_M und F lauten im Fall III

$$G_M = \int g_B(r)\left(\frac{r}{R}\right)^{L-1} g_A(r)\, r^2\, dr;$$

$$F = \sqrt{8\pi}\int \left(\psi^{\mu_B}_{j_B, l_B}\right)^* \overset{*}{Y}{}^m_L\, \sigma_r\, \psi^{\mu_A}_{j_A, l_A}\, d\Omega. \quad (36)$$

Im Fall IV sind die kleinen Radialfunktionen $h(r)$ an Stelle der $g(r)$ einzusetzen.

Für F gelten wieder — wie im Anhang ausgeführt — die in Tab. 1 zusammengestellten Werte. Für G_M findet man im Fall III $G_M \simeq \frac{3}{L+2}$ bzw. in roher Abschätzung für den Fall IV

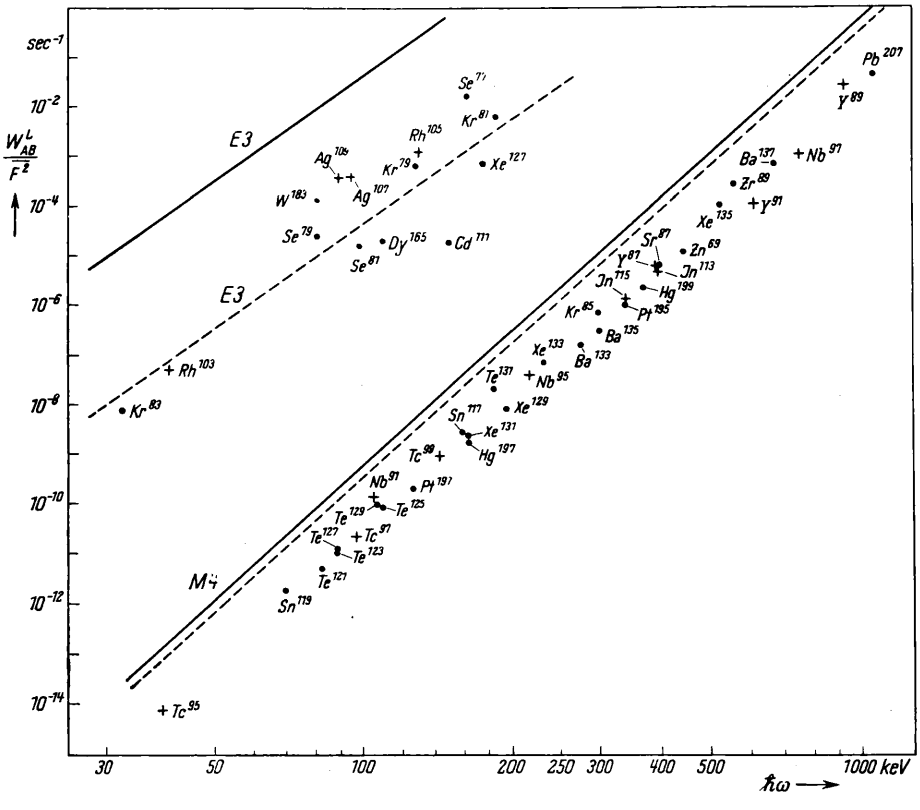


Abb. 1. Die Energieabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit für magnetische 2^4- und elektrische 2^3-Pol-Strahlung. Die ausgezogenen Linien sind die berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten für Kerne mit unpaarigem Proton; die gestrichelt gezeichneten Linien gelten für Kerne mit unpaarigem Neutron. Die eingezeichneten Punkte (Kreuz für Proton, Punkt für Neutron) sind die experimentell ermittelten und korrigierten Übergangswahrscheinlichkeiten der E3- und M4-Isomere.

$$G_M \approx \left(\frac{\hbar}{McR}\right)^2 \frac{3}{L+2} .$$

Um aus der Formel (33) oder (35) die zu erwartenden Zerfallskonstante λ bzw. Halbwertszeit $T_{1/2}$ zu erhalten, muß noch mit dem statistischen Gewicht $2j_B + 1$ (= Anzahl der möglichen Endzustände) multipliziert und der Koeffizient der „inneren Umwandlung" α (= Zahl der emittierten Hüllenelektronen pro γ-Quant) angebracht werden:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = (1+\alpha)\, \overline{W^L_{AB}}\, (2j_B+1) . \qquad (37)$$

5. Anwendung und Diskussion

In Abb. 1 wurde $\overline{W_{AB}}/\overline{|F|^2}$ nach (33) und (35) für die elektrische 2^3-Pol-Strahlung (E 3) und für die magnetische 2^4-Pol-Strahlung (M 4) als Funktion der Strahlungsenergie $\hbar\omega$ logarithmisch aufgetragen. Für den Kernradius wurde der Wert $R = e^2/2mc^2 \cdot A^{1/3}$ mit $A = 100$ eingesetzt. Die ausgezogenen Linien gelten für Kerne mit einem ungeraden Proton, die gestrichelt gezeichneten für Kerne mit einem ungeraden Neutron. Für den letzteren Fall wurde $\varkappa_E^2 = 10^{-3}$ [entsprechend $\eta \approx 2 \cdot 10^{-2}$, (18a)] gewählt. Die eingezeichneten Punkte P (Kreuz für Proton, Punkt für Neutron) sind die auf $A = 100$, Internal Conversion etc. korrigierten experimentellen Werte:

$$P = \frac{\ln 2}{(1+\alpha)\, T_{1/2\,\mathrm{exp.}}\, (2j_B+1)\, \overline{|F|^2} \cdot \left(\frac{A}{100}\right)^x} \qquad (38)$$

($x = 2L/3$ bei elektr. Strahlung und $x = (2L-2)/3$ bei magn. Strahlung). Alle benutzten Daten wurden den Tabellen in der Arbeit von Goldhaber und Sunyar[18] entnommen. In dieser Arbeit wurde — hauptsächlich auf Grund der experimentell ermittelten K/L-Verhältnisse der Koeffizienten der inneren Umwandlung — eine Klassifizierung der Isomere durchgeführt. Danach sind die in Abb. 1 annähernd auf einer Geraden liegenden Punkte M4-Übergänge, die links oben und etwas zerstreut liegenden Punkte E3-Übergänge.

Die M4-Übergänge waren auf Grund des Einteilchenmodells mit starker Spin-Bahn-Kopplung vorausgesagt worden; es sind die Übergänge $g_{9/2} \leftrightarrow p_{1/2}$ unterhalb der magischen Zahl 50, $h_{11/2} \leftrightarrow d_{3/2}$ unterhalb 82 und $i_{13/2} \leftrightarrow f_{5/2}$ unterhalb 126. Die experimentellen Werte streuen überraschend wenig und folgen dem theoretisch berechneten Verlauf [$\sim (\hbar\omega)^9$]; die theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten sind jedoch um einen nahezu konstanten Faktor ≈ 30 zu groß. Eine Verkleinerung dieser theoretischen Matrixelemente ist jedoch zu erwartek, da sich auch die Eigenfunktionen der Nukleonen des Restkerns beim Übergang des Teilchens (adiabatisch) ändern werden, ihr Integral also Werte kleiner als 1 annimmt. Überraschend ist die Konstanz dieses Reduktionsfaktors.

Eine elektrische 2^3-Pol-Strahlung wäre im Einteilchenmodell nur bei den Übergängen $h_{11/2} \leftrightarrow d_{5/2}$ und $i_{13/2} \leftrightarrow f_{7/2}$ zu erwarten. Von den Isomeren in Abb. 1 kämen daher nur Cd^{111}, Xe^{127} und Dy^{165} in Frage, während die übrigen Kerne eine magnetische 2^4-Polstrahlung beim Übergang $g_{9/2} \leftrightarrow p_{1/2}$ aussenden sollten. Da sich bei den Isomeren der E3-Gruppe jedoch immer 3, 5 oder 7 Teilchen in einer Schale befinden, nehmen Goldhaber und Sunyar[18] sowie Moszkowski[5] eine Kopplung dieser Teilchen in der $g_{9/2}$-Schale zum Gesamtdrehimpuls 7/2 an[19]. Eine solche Kopplung könnte zu einer geringfügigen Beimischung eines $g_{7/2}$-Zustandes führen, der dann die elektrischen Übergänge $p_{1/2} \leftrightarrow 7/2$ ermöglicht. Daß in diesem Falle die experimentellen Werte sehr streuen, ist damit gut verständlich (Abb. 1).

Von den Übergängen E4, M3 usw. sind nur wenige Beispiele bekannt oder es handelt sich um Kerne mit gerader Massenzahl. Erwähnt sei deshalb nur, daß sich E4 und M4 nach (33) und (35) um den Faktor

$$\left(\frac{\hbar}{McR}\right)^2 \left(\mu L - \frac{L}{L+1}\right)^2 \approx \frac{1}{10}$$

für $A = 100$ unterscheiden. Die von Goldhaber und Sunyar gefundene Tatsache, daß magnetische und elektrische 2^4-Pol-Strahlung etwa die gleiche Übergangswahrscheinlichkeit besitzen, läßt sich damit verstehen.

Herrn Prof. Jensen danke ich herzlich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit, ebenso Frau Prof. Goeppert-Mayer und Herrn Dr. A. Schoch für wertvolle Hinweise. Besonderen Dank schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch ein Stipendium die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

[18] M. Goldhaber u. A. W. Sunyar, Physic. Rev. **83**, 906 [1951].

[19] Eine Kopplung dieser Art wurde von M. Goeppert-Mayer zur Erklärung der Grundzustände von Na^{23} und Mn^{55} vorgeschlagen (Physic. Rev. **78**, 16 [1950]); vgl. auch D. Kurath, Physic. Rev. **80**, 98 [1950].

Anhang

Berechnung der Integrale (34) und (36)

a) Die winkelabhängigen Anteile F

Die $\psi_{j,l}$ in (34) und (36) sind als Eigenfunktionen zum Gesamtdrehimpuls J und Bahndrehimpuls $\mathfrak{L}$ irreduzible Vektoren der Produktdarstellung von Kugelfunktionen $Y_L^m(\vartheta, \varphi)$ und Spinfunktionen $\chi^+ = \binom{1}{0}$; $\chi^- = \binom{0}{1}$, und zwar

$$\psi_j^\mu = \frac{1}{\sqrt{2j}} \left\{ \sqrt{j+\mu}\; Y_e^{\mu-1/2}\, \chi^+ - \sqrt{j-\mu}\; Y_e^{\mu+1/2}\, l^- \right\} \text{ für } \; j = l + 1/2 \tag{39a}$$

$$\psi_j^\mu = \frac{1}{\sqrt{2j+2}} \left\{ \sqrt{j-\mu+1}\; Y_e^{\mu-1/2}\, \chi^+ + \sqrt{j+\mu+1}\; Y_e^{\mu+1/2}\, l^- \right\} \text{ für } \; j = l - 1/2 \tag{39b}$$

Zur Berechnung von F beschränken wir uns auf $L = |j_A - j_B|$, also auf den kleinst möglichen Wert von L. Man benötigt das Integral über 3 Kugelfunktionen

$$\int Y_q^{m_q^*}\, Y_{p-q}^{*m}\, Y_p^{m_p}\, \mathrm{d}\Omega = \sqrt{\frac{2q+1}{2p+1}}\, \sqrt{\frac{2(p-q)+1}{4\pi}}\, \frac{\binom{p}{q}}{\binom{2p}{2q}}\, \sqrt{\binom{p+m_p}{q+m_q}\binom{p-m_p}{q-m_q}}\,, \tag{40}$$

das sich aus einer Formel von Hobson[20] nach Umformung und Anbringen der gruppentheoretischen Transformationskoeffizienten[17] für Werte von $m \neq 0$ ergibt.

Zunächst werde für die elektrische Strahlung im Fall I ($j_A = l_A + 1/2$; $j_B = l_B + 1/2$) F aus Gl. (34) berechnet. Die übrigen Fälle lassen sich, wie weiter unten gezeigt wird, auf diesen Fall zurückführen. (39a) in (34) eingesetzt ergibt mit Hilfe von (40), und im speziellen Fall $\mu_A = 1/2$, $\mu_B = 1/2$, $m = 0$,

$$F_{1/2,\,1/2} = \sqrt{2(2L+1)}\, \frac{\binom{j_A - 1/2}{j_B - 1/2}^2}{\binom{2j_A}{2j_B}} \cdot \frac{\sqrt{j_A + 1/2}}{\sqrt{j_B + 1/2}}\,. \tag{41}$$

Für beliebige Werte von μ_A und μ_B multiplizieren wir (41) mit dem gruppentheoretischen Koeffizienten $T_{\mu_A, \mu_B} / T_{1/2,\,1/2}$

$$F_{\mu_A, \mu_B} = \frac{T_{\mu_A, \mu_B}}{T_{1/2,\,1/2}} F_{1/2,\,1/2}\,. \tag{42}$$

Man erhält für T_{μ_A, μ_B}:

$$T_{\mu_A, \mu_A} = \sqrt{\binom{j_A + \mu_A}{j_B + \mu_B}\binom{j_A - \mu_A}{j_B - \mu_B}} \tag{43}$$

und daraus

$$F = \sqrt{2(2L+1)}\, \frac{\binom{j_A - 1/2}{j_B - 1/2}}{\binom{2j_A}{2j_B}}\, \sqrt{\binom{j_A + \mu_A}{j_B + \mu_B}\binom{j_A - \mu_A}{j_B - \mu_B}}\,. \tag{44}$$

Nun soll noch über das Quadrat von (44) gemittelt, d. h. über alle μ_A, μ_B summiert und durch $(2j_A + 1)(2j_B + 1)$ dividiert werden. Benutzt man dazu die Gleichung

$$\sum_{\mu_B} \binom{j_A + \mu_A}{j_B + \mu_B}\binom{j_A - \mu_A}{j_B - \mu_B} = \binom{2j_A}{2j_B}\,, \tag{45}$$

so erhält man sofort

$$\overline{F^2} = \frac{2(2L+1)}{2j_B + 1}\, \frac{\binom{j_A - 1/2}{j_B - 1/2}^2}{\binom{2j_A}{2j_B}}\,. \tag{46}$$

Um den Fall II ($j_A = l_A - 1/2$; $j_B = l_B - 1/2$) auf den eben behandelten zurückzuführen, schreiben wir statt (34)

$$F = \sqrt{8\pi} \int (\sigma_r\, \psi_{j_B}^{\mu_B})^*\; Y_L^{*m}\; \sigma_r\, \psi_{j_A}^{\mu_A}\, \mathrm{d}\Omega. \tag{43a}$$

Da σ_r Hermitesch und $\sigma_r^2 = 1$ ist, wird der Wert des Integrals dadurch nicht geändert. Wegen der Relation (25) stehen nun aber statt der Funktionen mit $j = l - 1/2$, Funktionen mit $j = (l-1) + 1/2$ unter dem Integral, d. h. aber, Gl. (46) kann unverändert benutzt werden.

[20] E. W. Hobson, Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics, Cambridge Univ. Press 1931, S. 87.

In den Fällen III und IV liegt magnetische Strahlung vor, und es ist die Gl. (36) zur Berechnung von F zu benutzen. Man erkennt, daß der Operator σ_r in (36) die Fälle III und IV auf den Fall I zurückführt und Gl. (46) daher wiederum gültig bleibt. In Tab. 1 sind die Werte von $\overline{|F|^2}$ für verschiedene Ausgangs- und Endzustände zusammengestellt.

b) Die Radialanteile G

Zur Abschätzung der Radialintegrale in (34) und (36) nehmen wir eine homogene Dichteverteilung bis zum Kernrand R, d. h. $g(r) = \text{const.}$ an. Beachtet man die Normierung $\int \{g_A(r)\}^2 r^2 \mathrm{d}r = 1$, so erhält man

$$G_E \simeq \frac{3}{L+3}; \quad G_M \simeq \frac{3}{L+2}. \tag{47}$$

Im Fall IV sind die $h(r)$ statt der $g(r)$ zu wählen. Aus der Dirac-Gleichung (26) folgt $\psi_{II} \cong \frac{\hbar}{2Mc} (\vec{\sigma} \nabla) \psi_I$ und damit $G_M \approx \left(\frac{\hbar}{McR}\right)^2 \frac{3}{L+2}$, wenn man näherungsweise ∇ durch $1/R$ ersetzt.

Massenspektrometrische Untersuchung von SH_2, SeH_2, PH_3, SiH_4 und GeH_4

Von H. NEUERT und H. CLASEN

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut, Hamburg

(Z. Naturforschg. **7 a**, 410–416 [1952]; eingegangen am 29. November 1951)

Es wurden die relativen Ionisations- und Dissoziationshäufigkeiten sowie die kritischen Potentiale für Ionisation und Dissoziation bei Elektronenstoß bei den Gasen SH_2, SeH_2, PH_3, SiH_4 und GeH_4 im Massenspektrometer gemessen. Die Dissoziationswahrscheinlichkeiten steigen bei allen 3 Molekülarten mit der Molekülmasse an, wie man dies aus dem chemischen Verhalten auch erwarten muß.

In entsprechender Weise zeigen die kritischen Potentiale für jede Ionensorte eine stetige Abnahme mit der Molekülmasse.

Stößt ein Elektron genügend großer Energie auf ein Molekül, so kann dieses als ganzes ionisiert werden; es kann aber auch dissoziieren, wobei dann eines der Bruchstücke ionisiert ist. Bei größeren Molekülen sind verschiedene Möglichkeiten der Dissoziation vorhanden. Es ist nun offenbar recht schwierig, auf rechnerischem Wege Aussagen, z. B. über die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten bei Elektronenstoß, zu erhalten. Bei der Betrachtung der Massenspektren von einfachen Gasen entsteht häufig der Eindruck, daß Moleküle ähnlicher Konstitution unter Elektronenstoß auch auf ähnliche Weise dissoziieren.

Zum näheren Studium der Dissoziationseigenschaften ähnlicher Moleküle bei Elektronenstoß wurden hier die Massenspektren der Gase SH_2 und SeH_2, PH_3, sowie SiH_4 und GeH_4 ausgemessen und mit den schon länger bekannten Massenspektren der Moleküle H_2O, NH_3 und CH_4 verglichen. Die Hauptatome der 3 Molekülsorten folgen einander jeweils in einer Gruppe des periodischen Systems. Die chemische Verwandtschaft der Moleküle jeder Sorte ist bekannt. Die chemischen Eigenschaften zeigen einen deutlichen Gang. Man kann erwarten, daß dieser sich auch in der Zusammensetzung der Massenspektren äußert.

Massenspektren der Moleküle der Art XH_2, XH_3 und XH_4

Die Messungen wurden mit einem Massenspektrometer der Atlas-Werke mit einer Ionenquelle durchgeführt, bei der dafür gesorgt ist, daß die möglicherweise in der Nähe des Glühfadens bereits durch thermische Dissoziation entstehenden Bruchstücke nur zu einem geringen Teile in das Ionisierungskästchen gelangen können, vielmehr durch eine im Bereich der Ionenquelle angreifende zusätzliche Diffussionspumpe rasch weggeschafft werden. Die thermische Dissoziation infolge der Tempe-

In den Fällen III und IV liegt magnetische Strahlung vor, und es ist die Gl. (36) zur Berechnung von F zu benutzen. Man erkennt, daß der Operator σ_r in (36) die Fälle III und IV auf den Fall I zurückführt und Gl. (46) daher wiederum gültig bleibt. In Tab. 1 sind die Werte von $\overline{|F|^2}$ für verschiedene Ausgangs- und Endzustände zusammengestellt.

b) Die Radialanteile G

Zur Abschätzung der Radialintegrale in (34) und (36) nehmen wir eine homogene Dichteverteilung bis zum Kernrand R, d. h. $g(r) = \text{const.}$ an. Beachtet man die Normierung $\int \{g_A(r)\}^2 r^2 \mathrm{d}r = 1$, so erhält man

$$G_E \simeq \frac{3}{L+3}; \quad G_M \simeq \frac{3}{L+2}. \tag{47}$$

Im Fall IV sind die $h(r)$ statt der $g(r)$ zu wählen. Aus der Dirac-Gleichung (26) folgt $\psi_{II} \cong \frac{\hbar}{2Mc} (\vec{\sigma} \nabla) \psi_I$ und damit $G_M \approx \left(\frac{\hbar}{McR}\right)^2 \frac{3}{L+2}$, wenn man näherungsweise ∇ durch $1/R$ ersetzt.

Massenspektrometrische Untersuchung von SH_2, SeH_2, PH_3, SiH_4 und GeH_4

Von H. NEUERT und H. CLASEN

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut, Hamburg

(Z. Naturforschg. **7 a**, 410–416 [1952]; eingegangen am 29. November 1951)

Es wurden die relativen Ionisations- und Dissoziationshäufigkeiten sowie die kritischen Potentiale für Ionisation und Dissoziation bei Elektronenstoß bei den Gasen SH_2, SeH_2, PH_3, SiH_4 und GeH_4 im Massenspektrometer gemessen. Die Dissoziationswahrscheinlichkeiten steigen bei allen 3 Molekülarten mit der Molekülmasse an, wie man dies aus dem chemischen Verhalten auch erwarten muß.

In entsprechender Weise zeigen die kritischen Potentiale für jede Ionensorte eine stetige Abnahme mit der Molekülmasse.

Stößt ein Elektron genügend großer Energie auf ein Molekül, so kann dieses als ganzes ionisiert werden; es kann aber auch dissoziieren, wobei dann eines der Bruchstücke ionisiert ist. Bei größeren Molekülen sind verschiedene Möglichkeiten der Dissoziation vorhanden. Es ist nun offenbar recht schwierig, auf rechnerischem Wege Aussagen, z. B. über die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten bei Elektronenstoß, zu erhalten. Bei der Betrachtung der Massenspektren von einfachen Gasen entsteht häufig der Eindruck, daß Moleküle ähnlicher Konstitution unter Elektronenstoß auch auf ähnliche Weise dissoziieren.

Zum näheren Studium der Dissoziationseigenschaften ähnlicher Moleküle bei Elektronenstoß wurden hier die Massenspektren der Gase SH_2 und SeH_2, PH_3, sowie SiH_4 und GeH_4 ausgemessen und mit den schon länger bekannten Massenspektren der Moleküle H_2O, NH_3 und CH_4 verglichen. Die Hauptatome der 3 Molekülsorten folgen einander jeweils in einer Gruppe des periodischen Systems. Die chemische Verwandtschaft der Moleküle jeder Sorte ist bekannt. Die chemischen Eigenschaften zeigen einen deutlichen Gang. Man kann erwarten, daß dieser sich auch in der Zusammensetzung der Massenspektren äußert.

Massenspektren der Moleküle der Art XH_2, XH_3 und XH_4

Die Messungen wurden mit einem Massenspektrometer der Atlas-Werke mit einer Ionenquelle durchgeführt, bei der dafür gesorgt ist, daß die möglicherweise in der Nähe des Glühfadens bereits durch thermische Dissoziation entstehenden Bruchstücke nur zu einem geringen Teile in das Ionisierungskästchen gelangen können, vielmehr durch eine im Bereich der Ionenquelle angreifende zusätzliche Diffussionspumpe rasch weggeschafft werden. Die thermische Dissoziation infolge der Tempe-

ratur des Ionisierungskästchens konnte hier im allgemeinen praktisch vernachlässigt werden. Auf Einzelheiten bei den Spektren wird jeweils im folgenden noch besonders hingewiesen.

a) H_2S und H_2Se

Die Massenspektren von H_2S und H_2Se sind für eine Elektronenenergie von 100 eV in Tab. 1 bzw. 2 wiedergegeben. Dabei ist in jedem Spektrum der Intensität der stärksten Linie der Wert 100 zugeordnet. Linien mit einer Intensität von weniger als 1% dieses Wertes werden im allgemeinen nicht aufgeführt. Mit Hilfe der bekannten Verteilung der

Masse	Relative Intensität bei 100 eV	Mögliche Ionenarten
36	4,6	H_2S^{34+}
35	2,6	HS^{34+}
34	100,0	H_2S^{32+}; HS^{33+}; S^{34+}
33	42,2	HS^{32+}; S^{33+}
32	44,7	S^{32+}
17	2,6	H_2S^{32++}
2	1,2	H_2^+
1	3,2	H^+
33–	schwach	HS^{32-}
32–	0,8	S^{32-}
1–	schwach	H^-

Tab. 1. Relative Intensitäten der Massenlinien von H_2S.

Masse	Relative Intensität bei 100 eV	mögliche Ionensorten
84	12,3	H_2Se^{82+}
83	5,9	HSe^{82+}
82	81,5	H_2Se^{80+}; Se^{82+}
81	32,2	HSe^{80+}
80	100,0	H_2Se^{78+}; Se^{80+}
79	25,6	H_2Se^{77+}; HSe^{78+}
78	49,4	H_2Se^{76+}; HSe^{77+}; Se^{78+}
77	16,15	HSe^{76+}; Se^{77+}
76	13,5	H_2Se^{74+}; Se^{76+}
75	0,6	HSe^{74+}
74	1,2	Se^{74+}
41	2,2	H_2Se^{80++}; Se^{82++} (?)
40	2,8	H_2Se^{78++}; Se^{80++} (?)
39	1,9	H_2Se^{76++}; Se^{78++} (?)
2	3,1	H_2^+
1	2,1	H^+
82–	0,27	Se^{82-}
81–	0,04	HSe^{80-}
80–	1,4	Se^{80-}
78–	0,66	Se^{78-}
2–	schwach	H_2^-
1–	0,22	H^-

Tab. 2. Relative Intensitäten der Massenlinien von H_2Se.

Ionensorte	H_2O	H_2S	H_2Se
H_2X	100,0	100,0	100,0
HX	23,2	42,7	47,5
X	2,0	45,6	100,5
H_2	—	1,3	1,44
H	5,0	3,5	1,0

Tab. 3. Relative Häufigkeiten der Ionensorten bei H_2O, H_2S und H_2Se.

Isotopenhäufigkeiten von S und Se sind die relativen Häufigkeiten der Ionensorten H_2X^+, HX^+ und X^+ berechnet worden. Sie sind zusammen mit den Werten von H_2O nach Mann, Hustrulid und Tate[1] aus Tab. 3 ersichtlich. Die Häufigkeit der Ionensorte H_2^+ ist dabei jeweils gleich 100 gesetzt.

b) PH_3

Die Intensitäten der Linien im Massenspektrum von PH_3, das wieder bei einer Elektronenenergie von 100 eV aufgenommen wurde, zeigt Tab. 4. Das Spektrum ist, da Phosphor nur das stabile Isotop P^{31} besitzt, besonders einfach. Es gibt unmittelbar auch die Dissoziationshäufigkeiten bei Elektronenstoß an. Zum Vergleich ist in Tab. 4 auch das Massenspektrum des ähnlich beschaffenen Moleküls NH_3 aufgenommen. Es mußte davon abgesehen werden, die Meßreihe an den Molekülen der Art XH_3 weiter auf die Substanz AsH_3 auszudehnen, da bei AsH_3 die thermische Dissoziation in der Ionenquelle sicherlich bereits beträchtlich ist.

Masse	Relative Intensität bei 100 eV	Ionensorte
34	100	PH_3^+
33	32,4	PH_2^+
32	117,5	PH^+
31	29,4	P^+
2	11,3	H_2^+
1	4,7	H^+
33–	0,1	PH_2^-
1–	0,1	H^-
17	100,0	NH_3^+
16	80	NH_2^+
15	7,5	NH^+
14	2,2	N^+
2	0,02	H_2^+
1	0,5	H^+
16–	0,2	NH_2^-
1–	0,15	H^-

Tab. 4. Relative Intensitäten der Massenlinien, bzw. relative Dissoziationshäufigkeiten bei PH_3 und NH_3[3].

[1] M. Mann, A. Hustrulid u. J. Tate, Physic. Rev. 58, 340 [1940].

c) SiH_4 und GeH_4

Die Massenspektren von SiH_4 und GeH_4 bei einer Elektronenenergie von 100 eV sind in der gleichen Weise in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Masse	Relative Intensität bei 100 eV	Mögliche Ionensorten
34	2,6	$Si^{30}H_4^+$
33	7,1	$Si^{29}H_4^+$; $Si^{30}H_3^+$
32	81,7	$Si^{28}H_4^+$; $Si^{29}H_3^+$; $Si^{30}H_2^+$
31	100,0	$Si^{28}H_3^+$; $Si^{29}H_2^+$; $Si^{30}H^+$
30	31,7	$Si^{28}H_2^+$; $Si^{29}H^+$; Si^{30+}
29	32,3	$Si^{28}H^+$; Si^{29+}
28	1,6	Si^{28+}
2	7,6	H^{2+}
1	4,2	H^+

Tab. 5. Relative Intensitäten der Massenlinien von SiH_4.

Masse	Relative Intensität bei 100 eV	Mögliche Ionensorten
80	15,0	$Ge^{76}H_4^+$
79	16,9	$Ge^{76}H_3^+$
78	75,7	$Ge^{76}H_2^+$; $Ge^{74}H_4^+$
77	95,3	$Ge^{76}H^+$; $Ge^{74}H_3^+$; $Ge^{73}H_4^+$
76	90,0	Ge^{76+}; $Ge^{74}H_2^+$; $Ge^{73}H_3^+$; $Ge^{72}H_4^+$
75	100,0	$Ge^{74}H^+$; $Ge^{73}H_2^+$; $Ge^{72}H_3^+$
74	65,8	Ge^{74+}; $Ge^{73}H^+$; $Ge^{72}H_2^+$; $Ge^{70}H_4^+$
73	74,7	Ge^{73+}; $Ge^{72}H^+$; $Ge^{70}H_3^+$
72	16,0	Ge^{72+}; $Ge^{70}H_2^+$
71	23,0	$Ge^{70}H^+$
70	schwach	Ge^{70+}
2	6,7	H_2^+
1	5,8	H^+

Tab. 6. Relative Intensitäten der Massenlinien von GeH_4.

Ionensorte	CH_4	SiH_4	GeH_4
XH_4^+	100,0	100,0	100,0
XH_3^+	85	129,0	116
XH_2^+	15,8	40,0	36,5
XH^+	7,6	43,3	57,0
X^+	2,8	19,5	≤ 27
H_2^+	0,2	—	5,5
H^+	3,2	4,0	4,7

Tab. 7. Relative Häufigkeiten der Ionensorten bei CH_4, SiH_4 und GeH_4.

Unter Zugrundelegung der bekannten Isotopenhäufigkeitsverteilung können wieder die relativen Häufigkeiten der einzelnen Ionensorten, im Falle des GeH_4 allerdings nur näherungsweise, berechnet werden. Sie sind zusammen mit den Werten für CH_4[2, 3] aus Tab. 7 ersichtlich.

Kritische Potentiale für Ionisation und Dissoziation bei Elektronenstoß

a) H_2S

Das Ionisierungspotential von H_2S konnte an der Massenlinie 34, das kritische Potential für HS^+ an der Masse 33 und dasjenige für S^+ an der Linie 32 bestimmt werden. Und zwar mißt man dazu den Anstieg des Ionenstroms als Funktion der Elektronenenergie bis zu einem Bereich der Elektronenenergie, in dem sich schließlich ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen einstellt, also im allgemeinen über einen Bereich von einigen eV. Aus diesen Kurven wurde ein zunächst noch nicht korrigierter Wert des kritischen Potentials durch Extrapolation der sich einstellenden Geraden gemäß dem Verfahren von Koffel und Lad[4] bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse ermittelt. Den absoluten Wert des gesuchten Potentials erhielt man durch Anbringung einer Korrektur, die durch eine Messung der entsprechenden Kurve bei Argon erhalten wurde. Es wurde dazu immer nach einigen Meßreihen eine Vergleichsmessung mit Argon eingeschoben. Die notwendigen Korrekturen, die in der Hauptsache infolge von Voltapotentialen erforderlich sind, betrugen meist $-0{,}5$ bis $-1{,}0$ Volt. Tab. 8 zeigt die Resultate der Messungen. Dabei sind die kritischen Potentiale im Falle der Ionen H_2S^+ und HS^+ ziemlich genau bestimmbar. Die angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus je 5 bis 7 Messungen dar. Im Falle der Ionen S^+ setzt sich die gemessene Kurve aus 2 Anteilen zusammen; die eine Kurve entspricht dem Verlauf des Prozesses $H_2S \rightarrow S^+ + H_2 + e^-$, die andere dem Prozeß $\rightarrow S^+ + 2H + e^-$. Von den beiden kritischen Potentialen kann der untere Wert noch einigermaßen genau bestimmt werden, der höhere Wert ist aber wesentlich ungenauer. Zum Vergleich sind die Werte für H_2O nach Mann u. a.[1]

[2] L. G. Smith, Physic. Rev. **51**, 263 [1937].
[3] Catalog of Mass spectral Data 1948, Nat. Bureau of Standards.
[4] M. B. Koffel u. R. A. Lad, J. chem. Physics **16**, 420 [1948].

Ionensorte	H_2O[1]	H_2S	H_2Se	Prozeß
H_2X^+	13,0 ± 0,2	10,5 ± 0,2	10,1 ± 0,3	$H_2X \rightarrow H_2X^+ + e^-$
HX^+	18,7 ± 0,2	15,2 ± 0,5	13,9 ± 0,5	$HX^+ + H + e^-$
X^+	18,9 ± 0,5	14,0 ± 0,7	12,8 ± 0,6	$X^+ + H_2 + e^-$
	28,1 ± 1,0	18,5 ± 1,0	17,5 ± 1,0	$X^+ + 2H + e^-$
H_2^+	23,0 ± 2,0			
H^+	19,5 ± 0,2			
X^-	7,5 ± 0,3	6,5 ± 1	—	$X^- + H_2^+$
		24 ± 2	20 ± 2	$X^- + H^+ + H$
	23,7 ± 0,5	—	29 ± 3	$X^- + H^+ + H^+ + e^-$
	36,0 ± 3			
H_2X^+ (spektrosk.)[5]	12,61	10,47	9,88	

Tab. 8. Kritische Potentiale für Ionisation und Dissoziation von H_2O, H_2S und H_2Se in eV.

mit in Tab. 8 aufgenommen. Abb. 1 zeigt Kurven einer charakteristischen Meßreihe bei H_2S und die Vergleichsmessung an Argon.

b) H_2Se

Das Ionisierungspotential von H_2Se wurde zunächst an der Masse 84 bestimmt. Man kann es aber auch aus der Kurve für die Masse 82 finden, obwohl diese Linie sich aus $H_2Se^{80}+$ und $Se^{82}+$ zusammensetzt. Das kritische Potential von Se^+ liegt sicher erheblich höher als das von H_2Se^+. Außerdem ist die Häufigkeit von Se^{80} etwa 5-mal größer als die von Se^{82}, so daß der anfängliche Teil der Kurve für die Masse 82 mit ausreichender Genauigkeit der Ionensorte H_2Se^+ zugeschrieben werden kann. HSe^+ konnte eindeutig aus der Linie 81 bestimmt werden. Die Messung von Se^+ aus der Linie 74 war infolge der geringen Intensität dieser Linie nur unsicher. Die Meßresultate sind in Tab. 8 mit aufgenommen.

c) PH_3

Die kritischen Potentiale von PH_3 können infolge der Eindeutigkeit in den Linien des Spektrums verhältnismäßig genau bestimmt werden. Abb. 2 zeigt einige charakteristische Meßkurven (unkorrigiert) zur Bestimmung der kritischen Potentiale bei PH_3^+, PH^+ und H_2^+ aus PH_3. Die Abszissenkorrekturen sind in den Abbildungen mit angegeben. Die Resultate aus mehreren Messungen sind, zusammen mit den früher schon bekannten Werten für NH_3[1] in Tab. 9 zusammengestellt.

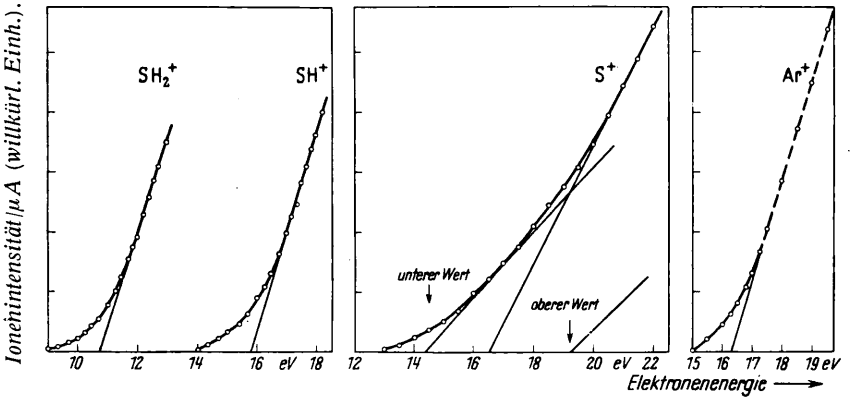


Abb. 1. Bestimmung der kritischen Potentiale bei H_2S (unkorrigiert).

Ionensorte	NH_3	PH_3
XH_3^+	10,5 ± 0,1	10,0 ± 0,2
XH_2^+	15,7 ± 0,1	13,9 ± 0,3
XH^+	19,4 ± 0,5	12,0 ± 0,3
	23,7 ± 0,5	14,2 ± 1
X^+	24,9 ± 0,5	16,7 ± 1
	(untere Werte)	
H_2^+	15,5 ± 0,5	15,6 ± 0,2
H^+	23,3	—

Tab. 9. Kritische Potentiale für Ionisation und Dissoziation bei NH_3 und PH_3 in eV.

Masse 29 bestimmt. Bei den Massen 30 und 29 treten mindestens 2 kritische Werte auf. Bei SiH^+ konnte nur der unterste Wert mit einiger Genauigkeit festgelegt werden. Bei Si^+ (Masse 28) überlagern sich wahrscheinlich mindestens 3 kritische Potentiale, so daß ein genauer Wert bei der schwachen Intensität nicht zu entnehmen war. In Tab. 10 sind die Resultate, die wieder aus mehreren Messungen gemittelt wurden, zusammen mit den bekannten Werten von CH_4[2,6] aufgetragen.

e) GeH_4

Die kritischen Potentiale von GeH_4^+ und GeH_3^+

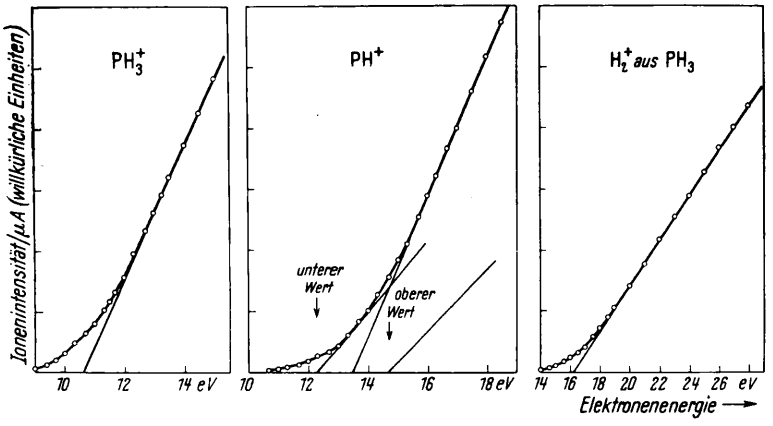


Abb. 2. Bestimmung der kritischen Potentiale bei PH_3 (unkorrigiert; Korrektur — 0,5 eV).

d) SiH_4

Das Isotop Si^{28} weist die weitaus größte Häufigkeit (92,3%) auf. Man bestimmt das Ionisierungspotential von SiH_4 daher zweckmäßigerweise aus der Masse 32. In entsprechender Weise werden die kritischen Potentiale von SiH_3^+ aus der Masse 31, von SiH_2^+ aus der Masse 30 und von SiH^+ aus der Masse 29 bestimmt. Bei den Massen 30 und 29 treten mindestens 2 kritische Werte auf. Bei SiH^+ konnte nur der unterste Wert mit einiger Genauigkeit festgelegt werden. Bei Si^+ (Masse 28) überlagern sich wahrscheinlich mindestens 3 kritische Potentiale, so daß ein genauer Wert bei der schwachen Intensität nicht zu entnehmen war. In Tab. 10 sind die Resultate, die wieder aus mehreren Messungen gemittelt wurden, zusammen mit den bekannten Werten von CH_4[2,6] aufgetragen.

e) GeH_4

Die kritischen Potentiale von GeH_4^+ und GeH_3^+ konnten eindeutig aus den Massen 80 und 79 bestimmt werden. Infolge der für solche Messungen ungünstigen Verteilung der Isotopenhäufigkeiten

[5] W. C. Price, S. P. Teegan u. A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. [London] **201**, 600 [1950].
[6] J. Geerk u. H. Neuert, Z. Naturforschg. **5a**, 502 [1950].

Ionensorte	CH_4	SiH_4	GeH_4	Prozeß
XH_4^+	13,1 ± 0,4	12,2 ± 0,3	12,3 ± 0,3	$XH_4 \rightarrow XH_4^+ + e^-$
XH_3^+	14,4 ± 0,4	12,2 ± 0,2	12,2 ± 0,3	$XH_3^+ + H + e^-$
XH_2^+	15,7 ± 0,5	14,5 ± 0,5	13,3 ± 0,6	$XH_2^+ + H_2 + e^-$
	22,1 ± 0,8	18,6 ± 1,0	19,0 (unsicher)	$XH_2^+ + 2H + e^-$
XH^+	23,3 ± 0,6	14,5 ± 0,6	14,0 ± 0,8	$XH^+ + H + H_2 + e^-$
		(untere Werte)		
X^+	26,7 ± 0,7	—	—	$X^+ + 2H_2 + e^-$
H_2^+	—	16,0 ± 1,0	15,0 ± 0,6	$XH_2 + H_2^+ + e^-$
H^+	22,7 ± 0,5	22,4 ± 1,0	22,5 ± 1,0	
		untere Werte		

Tab. 10. Kritische Potentiale für Ionisation und Dissoziation von CH_4, SiH_4 und GeH_4 in eV.

bei Ge tritt GeH_2^+ nie allein in einer Massenlinie auf. Man kann deswegen nur den unteren Wert des kritischen Potentials aus der Masse 72 bestimmen, da das kritische Potential für Ge^+ sicher noch um einige Volt höher liegt. Der Wert für GeH^+ kann wieder eindeutig aus der Masse 71 gefunden werden. Allerdings ist infolge der geringen Intensität dieser Linie wieder nur der untere Wert einigermaßen zuverlässig angebbar. Die Intensität der Linie 70 ist so schwach, daß kein Wert für Ge^+ gemessen werden konnte. Die Meßresultate sind in Tab. 10 mit aufgenommen. Abb. 3 zeigt wieder einige charakteristische Meßkurven mit der Vergleichsmessung an Argon.

und CH_2^- gefunden worden[3]. Auch bei SiH_4 und GeH_4 konnten mit dem hier verwendeten Spektrometer keine merklichen Intensitäten negativer Ionen festgestellt werden. Bei den Molekülen der Art XH_3 sind bei NH_3 negative Ionen der Sorte NH_2^- und H^- von Mann, Hustrulid und Tate[1] mit geringer Häufigkeit gefunden worden (vgl. Tab. 4). Hier wurden auch bei PH_3 negative Ionen entsprechender Art beobachtet mit etwa gleicher relativer Häufigkeit wie bei NH_3. Die Intensitäten waren aber zu schwach, um hier genaue Messungen über die kritischen Potentiale machen zu können.

Mann, Hustrulid und Tate[1] haben gefunden, daß bei H_2O negative Ionen der Art O^- und H^-

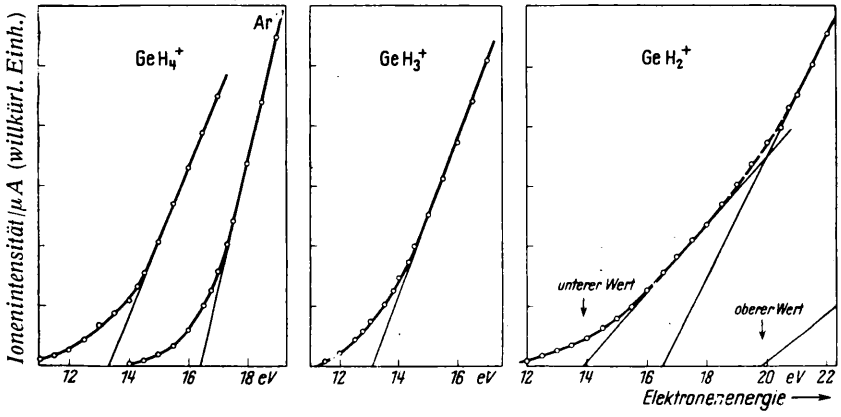


Abb. 3. Bestimmung der kritischen Potentiale bei GeH_4 (unkorrigiert).

Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Elektronenenergie

Es wurde für alle Substanzen die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Elektronenenergie über einen Energiebereich bis zu 150 eV gemessen. In allen Fällen stieg die Ausbeute zunächst praktisch linear mit der Elektronenenergie an, erreichte ein Maximum bei 40 bis 60 eV und blieb bis ca. 100 eV dann annähernd konstant, um schließlich wieder etwas abzunehmen. Abb. 4 zeigt als Beispiel solcher Messungen die für den Fall des SeH_2 gewonnenen Kurven.

Negative Ionen

Bei Molekülen der Art XH_4 sind nur sehr geringe Häufigkeiten an negativen Ionen bei Elektronenstoß zu erwarten; es sind bei CH_4 auch nur geringe Intensitäten für H^-, und noch weniger an C^-, CH^- unter Elektronenstoß mit merklicher Häufigkeit auftreten. Daraufhin wurde hier auch bei H_2S und

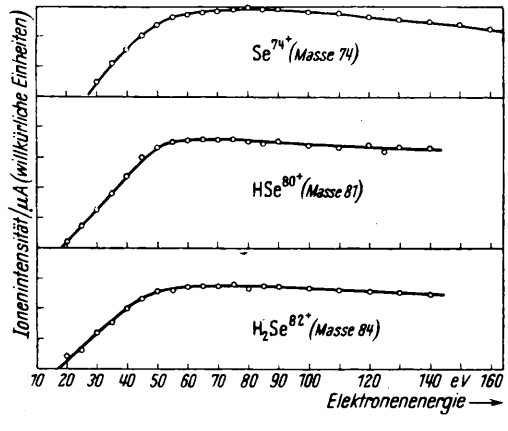


Abb. 4. Abhängigkeit des Ionenstroms von der Elektronenenergie bei H_2Se. (Die willkürlichen Ordinatenmaßstäbe stehen nicht in Beziehung zueinander.)

H_2Se nach negativen Ionen gesucht. Bei H_2S wurden vor allem Ionen S^- mit meßbarer Häufigkeit gefunden; daneben treten noch Ionen SH^- auf. Bei den Ionen S^- war ein Maximum der Häufigkeit bei etwa 6,5 eV Elektronenenergie deutlich zu erkennen. Die Ionenintensität sank mit steigender Elektronenenergie dann rasch wieder ab und stieg erst ab etwa 24 eV wieder an zu einem breiten Maximum bei etwa 100 eV.

Bei H_2Se wurden eine ganze Reihe von Linien negativer Ionen gefunden. Bei Beachtung der Verteilung der Isotopenhäufigkeiten stellt man fest, daß hier die von Ionen Se^- herrührenden Linien besonders kräftig sind. Viel schwächer treten auch von HSe^- stammende Linien auf. Eine Bestätigung dafür, daß man es in der Hauptsache mit Se^- zu tun hat, bildet das Verhältnis der Intensitäten der Linien 82^-, 80^- und 78^-, das recht gut dem Verhältnis der Isotopenhäufigkeiten entspricht. Es treten außerdem noch H^- mit merklicher und H_2^- mit sehr schwacher Häufigkeit auf. Bei Se^- konnte ein einer Resonanzeinfangung von Elektronen entsprechendes Maximum bei geringen Elektronenenergien nicht mit Sicherheit beobachtet werden. Die Ionenintensität steigt bei etwa 20 eV an, erreicht ein schwaches Maximum und steigt dann ab etwa 29 eV noch weiter an. Die kritischen Potentiale sind zusammen mit den von Mann[1] gemesssenen Werten für O^- der Tab. 8 beigefügt.

Diskussion

Bei der Betrachtung der Meßergebnisse muß man sich vor allem vergegenwärtigen, daß die bekannten chemischen Eigenschaften der in den Tab. 3, 4 und 7 verglichenen Substanzen einen deutlichen Gang zeigen. In allen drei Gruppen nimmt die chemische Beständigkeit mit steigender Molekülmasse ab und die Bereitschaft zu thermischer Dissoziation zu. Die dazu benötigte Dissoziationsenergie nimmt rasch ab. Die obigen Messungen fügen zu den bekannten Aussagen über das chemische Verhalten einige weitere hinzu: nämlich über das Verhalten bei Elektronenstoß, das man im einzelnen noch nicht aus den bekannten chemischen Daten errechnen, sondern nur experimentell ermitteln kann. Wie aus den Tab. 3, 4 und 7 deutlich hervorgeht, wächst innerhalb jeder der 3 Gruppen mit steigender Molekülmasse die Wahrscheinlichkeit zur Dissoziation bei Elektronenstoß stetig an. Dies kommt deutlich in der Gruppe der H_2X im Anwachsen der Häufigkeit der Ionensorte X^+, bei den Molekülen XH_3 im starken Anwachsen der Dissoziation zu XH^+ und X^+ und bei den Molekülen XH_4 der Ionensorten XH_2^+, XH^+ und X^+ zum Ausdruck. Auch die Neigung zur Bildung negativer Ionen (X^-) bei Elektronenstoß nimmt bei den Molekülen H_2X mit wachsender Molekülmasse stetig zu. In gleichem Maße werden auch die Ionen XH^- allmählich häufiger.

Bei der Betrachtung der gefundenen Werte für die kritischen Potentiale stellt man fest, daß die gefundenen Werte für die einzelnen Ionensorten durchweg mit wachsender Molekülmasse stetig abnehmen. Dies hängt einerseits mit der allmählich abnehmenden thermischen Dissoziationsenergie, andererseits mit den allmählich abfallenden Ionisierungsenergien der Hauptatome (O, S, Se und N, P bzw. C, Si, Ge) zusammen.

Die für das Ionisierungspotential von H_2S und H_2Se gefundenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit spektroskopisch gefundenen Werten von Price, Teegan und Walsh[5] überein (vgl. Tab. 8). Kontrollmessungen an H_2O haben ergeben, daß das von Mann, Hustrulid und Tate gefundene Ionisierungspotential von H_2O wahrscheinlich doch etwas geringer ist, so daß auch in diesem Falle innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung zwischen dem massenspektrometrischen und dem spektroskopischen Werten besteht.

Die Trennung binärer Gemische

Von ALFRED KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 417–421 [1952]; eingegangen am 10. Januar 1952)

Mit Hilfe einer von Majumdar angegebenen Transformation wird die nichtlineare Differentialgleichung der binären Gemische für das am einen Ende geschlossene unendlich lange Trennrohr gelöst. Die Zeitabhängigkeit des Trennfaktors am Trennrohrende wird für verschiedene Mischungsverhältnisse graphisch dargestellt und im Fall der extremen Mischungsverhältnisse 0 und ∞ mit der von Trennrohren endlicher Länge verglichen.

Bei der mathematischen Behandlung von verschiedenen Trennverfahren, z. B. der Isotopenanreicherung durch Diffusion[1], Thermodiffusion[2] oder elektrolytische Ionenwanderung[3], der Rektifikation durch Verdampfung oder chemischen Austausch mit Gegenstrom, der Chromatographie und anderen Verfahren wird man nach gewissen Idealisierungen, die für die mathematische Durchführung unerläßlich sind, zu der gleichen Differentialgleichung geführt. Ohne auf die spezielle Eigenart eines jener Verfahren einzugehen, kommt man zu dieser Differentialgleichung folgendermaßen:

Die Mischung ist in einem Rohr eingeschlossen, und es wird eine Trennursache eingeschaltet, die den Komponenten i verschiedene Transportgeschwindigkeiten ${}^iv$ relativ zum Rohr und in z-Richtung (Rohrachse) erteilt. Hier und im folgenden ist stets nur von über den Rohrquerschnitt gemittelten Größen die Rede. Dem Transport durch Diffusion, sowie durch gewollte (beim Gegenstrom) und unerwünschte Konvektion trägt man durch Einführung des Gliedes $-D' \cdot \partial {}^ic/\partial z$ Rechnung, wobei die „effektive Diffusionskonstante" D' für alle Komponenten gleich angenommen wird, was bestimmt zutrifft, wenn Konvektion die Diffusion überwiegt. Die Ströme sind dann

$$ {}^ij = {}^iv\,{}^ic - D' \frac{\partial {}^ic}{\partial z} . \tag{1} $$

Die ${}^ic$ seien als Relativkonzentrationen (= Molenbrüche) definiert. Es wird ferner angenommen, daß sich die Ströme zu Null ergänzen, so daß das Gemisch als Ganzes im Rohr in Ruhe bleibt, also

$$ \sum_k {}^kv\,{}^kc = 0 . \tag{2} $$

Dann ist

$$ {}^iv = \sum_k ({}^iv - {}^kv)\,{}^kc \tag{3} $$

und es folgt:

$$ {}^ij = \sum_k ({}^iv - {}^kv)\,{}^ic\,{}^kc - D' \frac{\partial {}^ic}{\partial z} . \tag{4} $$

Die Geschwindigkeitsdifferenzen ${}^iv - {}^kv$ und die effektive Diffusionskonstante D' werden von z unabhängig angenommen. Dann liefert die Kontinuitätsbedingung die gesuchte Differentialgleichung

$$ \frac{\partial {}^ic}{\partial t} = -\sum_k ({}^iv - {}^kv) \frac{\partial {}^ic\,{}^kc}{\partial z} + D' \frac{\partial^2 {}^ic}{\partial z^2} . \tag{5} $$

Beim binären Gemisch, mit dem wir uns im folgenden ausschließlich beschäftigen wollen (${}^2c = 1 - {}^1c$, ${}^1j \equiv j$, ${}^1c \equiv c$, ${}^1v - {}^2v \equiv \Delta v$) erhält man für die Komponente 1 entsprechend

$$ j = \Delta v\, c\,(1 - c) - D' \frac{\partial c}{\partial z} , \tag{7} $$

$$ \frac{\partial c}{\partial t} = -\Delta v\,(1 - 2c) \frac{\partial c}{\partial z} + D' \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} . \tag{8} $$

Diese nicht lineare Differentialgleichung (8) konnte man bisher nicht lösen, und man mußte deshalb stets das Glied $-2c$ streichen, hat also nur den Fall $c \ll 1$ behandelt. Im vorigen Jahr hat nun aber Majumdar[4] eine Transformation angegeben, welche das Problem auf die Lösung der gewöhnlichen linearen Differentialgleichung der Diffusion zurückführt und damit alle Schwierigkeiten besei-

[1] H. Barwich, Z. Physik **100**, 166 [1936].
[2] R. Jones u. W. Furry, Rev. mod. Physics **18**, 151 [1946].
[3] J. Westhaver, J. Res. nat. Bur. Standards **38**, 169 [1947].
[4] S. D. Majumdar, Physic. Rev. **81**, 844 [1951].

tigt. Wenn man (8) durch Einführung der dimensionslosen Variablen

$$x = \frac{\Delta v}{D'} z, \quad \tau = \frac{(\Delta v)^2}{D'} t \tag{9}$$

in der Form

$$c_\tau = -(1-2c)\, c_x + c_{xx} \tag{10}$$

schreibt (partielle Differentiationen sind nun durch Indizierung rechts unten gekennzeichnet), so lautet die Transformation von Majumdar

$$c = \frac{1}{2} + \frac{w_x}{w}. \tag{11}$$

Wie man sich durch Einsetzen von (11) in (10) überzeugt, hat w in der Tat die Gleichung

$$w_\tau = w_{xx} \tag{12}$$

zu erfüllen, für deren Lösung es ausgearbeitete Methoden gibt. Majumdar hat in seiner Arbeit als Anwendungsbeispiele das beiderseitig geschlossene Trennrohr und das am einen Ende geschlossene, am anderen Ende mit einem Reservoir unendlicher Kapazität verbundene Trennrohr behandelt.

Das Interesse, das wir dieser Theorie wegen unserer Isotopentrennversuche entgegenbringen[5], hat uns veranlaßt, eine weitere Lösung der Gl. (8) aufzusuchen, die uns deshalb besonders interessant erschien, weil sie die größte Anreicherung angibt, die sich mit diesen Methoden in einer gegebenen Zeit erreichen läßt. Es handelt sich um die Lösung für das am einen Ende geschlossene, am anderen Ende unendlich lange Trennrohr. In Praxis muß das Trennrohr natürlich nicht unendlich, sondern lediglich genügend lang sein. Wir kommen auf diesen Punkt am Schluß der Arbeit zurück.

Für unser Problem heißt die Anfangsbedingung:

$$c = c_0 = \text{konst. für } t = 0 \text{ und } z > 0,$$

und die Randbedingung:

$$0 = \Delta v\,(1-c)\, c - D' \frac{\partial c}{\partial z} \text{ für } z = 0.$$

Die entsprechende Formulierung dieser Bedingungen für die Funktion w heißt:

$$w = e^{-\sigma x} \text{ für } \tau = 0 \text{ und } x > 0, \tag{13}$$

$$w_{xx} = \frac{1}{4} w \text{ für } x = 0. \tag{14}$$

Dabei ist

$$\sigma = \frac{1}{2} - c_0. \tag{15}$$

Mit Hilfe des Quellenintegral-Ansatzes[6] findet man die Lösung des durch (12), (13) und (14) gegebenen Problems. Sie heißt:

$$w = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty \Big\{ e^{-\sigma\alpha}\, e^{-\{(\alpha-x)/2\sqrt{\tau}\}^2} + (e^{\alpha/2} + e^{-\alpha/2} - e^{-\sigma\alpha})\, e^{-\{(\alpha+x)/2\sqrt{\tau}\}^2} \Big\} d\alpha. \tag{16}$$

Einführung des Fehlerintegrals

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\alpha^2}\, d\alpha \tag{17}$$

führt zu den Ausdrücken

$$2w = e^{\frac{1}{4}\tau - \frac{1}{2}x} \left\{1 - \Phi\left(\frac{x-\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)\right\} + e^{\frac{1}{4}\tau + \frac{1}{2}x} \left\{1 - \Phi\left(\frac{x+\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)\right\} - e^{\sigma^2\tau + \sigma x} \left\{1 - \Phi\left(\frac{x+2\sigma\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)\right\} + e^{\sigma^2\tau - \sigma x} \left\{1 - \Phi\left(\frac{-x+2\sigma\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)\right\}, \tag{18}$$

$$\begin{aligned} 2w_x = {} & e^{\frac{1}{4}\tau - \frac{1}{2}x} \left[-\frac{1}{2}\left\{1 - \Phi\left(\frac{x-\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)\right\} - \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} e^{-\left(\frac{x-\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)^2}\right] \\ & + e^{\frac{1}{4}\tau + \frac{1}{2}x} \left[\frac{1}{2}\left\{1 - \Phi\left(\frac{x+\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)\right\} - \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} e^{-\left(\frac{x+\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)^2}\right] \\ & - e^{\sigma^2\tau + \sigma x} \left[\sigma\left\{1 - \Phi\left(\frac{x+2\sigma\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)\right\} - \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} e^{-\left(\frac{x+2\sigma\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)^2}\right] \\ & - e^{\sigma^2\tau - \sigma x} \left[\sigma\left\{1 - \Phi\left(\frac{-x+2\sigma\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)\right\} - \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} e^{-\left(\frac{x-2\sigma\tau}{2\sqrt{\tau}}\right)^2}\right]. \end{aligned} \tag{19}$$

[5] A. Klemm, Z. Naturforschg. **3a**, 211 [1948].

[6] Frank-v. Mises, Differentialgleichungen der Physik, Bd. II, 1935.

Einsetzen von (18) und (19) in (11) liefert die gesuchte Lösung.

Am geschlossenen Ende des Trennrohres ($z = 0$) ergibt sich

$$c = \frac{1}{2}\left\{1 - \Phi\left(\frac{1}{2}\sqrt{\tau}\right)\right\} \tag{20}$$
$$-\left(\frac{1}{2} - c_0\right) e^{-c_0(1-c_0)\tau}\left\{1 - \Phi\left(\left(\frac{1}{2} - c_0\right)\sqrt{\tau}\right)\right\}.$$

Dieser Ausdruck, bzw. der für $c_0 \ll 1$ geltende Ausdruck

$$\frac{c}{c_0} = \left(1 + \frac{1}{2}\tau\right)\left\{1 - \Phi\left(\frac{1}{2}\sqrt{\tau}\right)\right\} - \sqrt{\frac{\tau}{\pi}}\, e^{-\frac{1}{4}\tau} \tag{21}$$

wurde verwendet, um den Trennfaktor am Trennrohrende

$$Q = \frac{c}{c_0}\,\frac{1 - c_0}{1 - c} \tag{22}$$

als Funktion von $\sqrt{\tau} = \Delta v \sqrt{t/D'}$ für 11 verschiedene Anfangsrelativkonzentrationen c_0 zu berechnen. Das Ergebnis ist in Abb. 1 eingetragen.

Die beiden Grenzkurven in Abb. 1 für $c_0 \to 0$ und $c_0 \to 1$ hatten wir schon früher aus der vereinfachten Diffgl. (8) berechnen können[7]. Neu sind die dazwischen liegenden Kurven für $c_0 = 0{,}1$ bis $c_0 = 0{,}9$.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß ein vorgegebener Trennfaktor um so schneller erreicht wird, je häufiger die anzureichernde Komponente von Anfang an ist. Um z. B. den Trennfaktor 18 zu erreichen, braucht man im Fall $c_0 = 1$ nur $^1/_4$ der Zeit, die beansprucht wird, wenn $c_0 = 0$. Der Grund für dieses Verhalten ist folgender: Es muß weniger von der seltenen Komponente weggeschafft werden, um einen gewissen Trennfaktor = Anreicherungsfaktor für die häufige Komponente zu erreichen, als von

[7] A. Klemm, Z. Naturforschg. **1**, 252 [1946], Abb. 3.

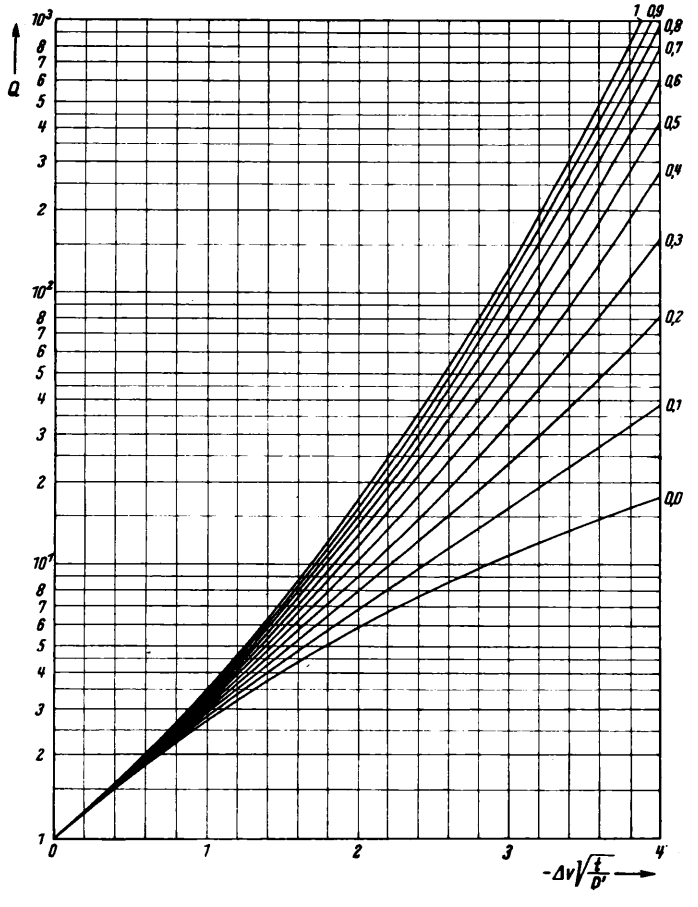


Abb. 1. Der zeitliche Anstieg des Trennfaktors Q am Ende eines unendlich langen Trennrohres für binäre Gemische mit anfänglichen Relativkonzentrationen c_0 zwischen 0 und 1.

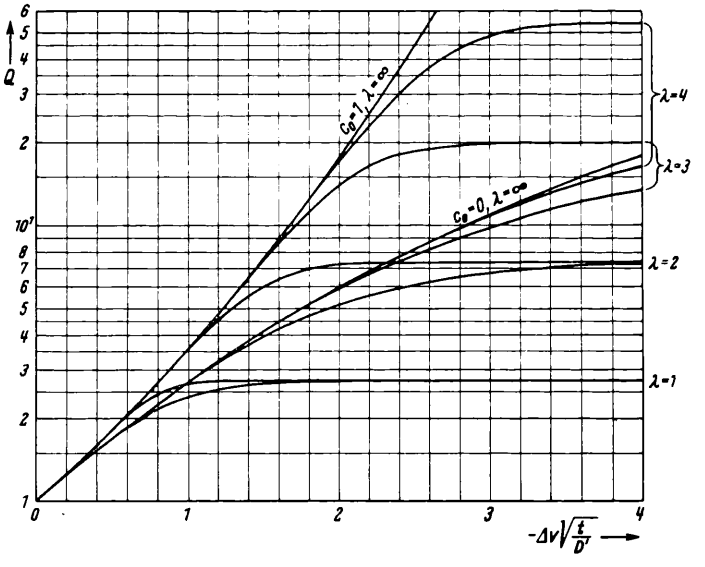


Abb. 2. Der zeitliche Anstieg des Trennfaktors Q am geschlossenen Ende von Trennrohren der Länge L, die am anderen Ende mit Behältern konstanter Relativkonzentration c_0 verbunden sind, für die Fälle $c_0 = 0$ und $c_0 = 1$.

der seltenen Komponente hergeschafft werden muß, um den gleichen Anreicherungsfaktor für die seltene Komponente zu erreichen. Das Tempo des Weg- bzw. Herschaffens ist aber in gehöriger Entfernung vom Trennrohrende in beiden Fällen das gleiche.

Wenn ein Trennrohr nicht unendlich lang ist, so verlangsamt sich von einem gewissen Zeitpunkt an das Tempo der Anreicherung gegenüber dem unendlich langen Trennrohr, und es wird schließlich ein stationärer Endwert erreicht. Abb. 2 zeigt dieses Verhalten bei Trennrohren (Länge L), die am einen Ende geschlossen und am anderen Ende mit einem Behälter konstanten Mischungsverhältnisses verbunden sind, für verschiedene reduzierte Trennrohrlängen

$$\lambda = -\frac{\Delta v}{D'} L \tag{23}$$

und für die extremen Relativkonzentrationen $c_0 = 0$ und $c_0 = 1$. Die Kurven für $c_0 = 0$ sind berechnet nach der Formel[8]

$$Q = e^{\lambda} - \frac{4 r^2}{(1 - r^2)\left\{1 - \frac{\lambda}{2}(1 - r^2)\right\}} e^{-(1-r^2)\tau/4},$$

wobei r eine Wurzel der Gleichung

$$\tanh\left(\frac{\lambda}{2} r\right) = r$$

ist:

λ	1	2	3	4
r	2,33 i	0	0,8586	0,9575

Für den Fall $\lambda = 2$ ist der Faktor vor der e-Funktion 6. Die Kurven für $c_0 = 1$ sind berechnet nach der Formel

$$\frac{1}{Q} = e^{-\lambda} + \frac{4 \varrho^2}{(1 + \varrho^2)\left\{1 + \frac{\lambda}{2}(1 + \varrho^2)\right\}} e^{-(1+\varrho^2)\tau/4},$$

wobei ϱ eine Wurzel der Gleichung

$$\operatorname{tg}\left(\pi - \frac{\lambda}{2}\varrho\right) = \varrho$$

ist:

λ	1	2	3	4
ϱ	3,673	2,028	1,449	1,145

In obigen Formeln sind höhere Glieder vernachlässigt; sie gelten deshalb nur für genügend große τ-Werte.

[8] J. Bardeen, Physic. Rev. **57**, 35 [1940]; **58**, 94 [1940]. Siehe auch G. Breit u. F. L. Friedman, J. Res. nat. Bur. Standards **38**, 169 [1947].

Abb. 2 zeigt, daß Q am Anfang des Trennvorganges durch

$$Q = \exp\left(-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\Delta v}{D'}\sqrt{D't}\right)$$

und am Schluß durch

$$Q = \exp\left(-\frac{\Delta v}{D'}L\right)$$

gegeben ist, und zwar unabhängig von c_0, daß Q aber in dem mittleren Zeitraum auch noch von c_0 abhängt. Abb. 2 zeigt ferner, daß die Anreicherung bis zum Trennfaktor Q so rasch wie bei einem unendlich langen Trennrohr erfolgt, wenn die Trennrohrlänge L die Bedingung

$$L \geq 1{,}8\,\frac{D'}{|\Delta v|}\ln Q$$

erfüllt. Dies gilt für alle anfänglichen Mischungsverhältnisse binärer Gemische.

Zum Schluß sei bemerkt, daß es eine exakte Theorie für polinäre Gemische, also Lösungen des Differentialgleichungssystems (5), noch nicht gibt.

Über das Auftreten von gemeinsamen Bruchstücken (mehratomige Radikale?) bei Benzolderivaten in der Glimmentladung

1. Mitt. Über das «V-Spektrum» der Monoderivate des Benzols

Von H. SCHÜLER, L. REINEBECK und R. KÖBERLE

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 421–427 [1952]; eingegangen am 19. Februar 1952)

Es wird gezeigt, daß die neuen Spektren, die bei Monoderivaten des Benzols bei Anregung in der positiven Säule einer Glimmentladung beobachtet werden, nicht Übergängen zwischen angeregten Zuständen entsprechen, wie zunächst erwartet, vielmehr handelt es sich hier um das Leuchten von Molekülbruchstücken, deren Bildung eine Eigenschaft der höher angeregten Molekülzustände ist. Die Beweisführung stützt sich auf die Tatsache des Auftretens identischer Spektren bei verschiedenen Substanzen. Da es sich um einen neuen Beobachtungskomplex handelt, dessen Zusammenhang mit den vorliegenden Befunden anderer Untersuchungsmethoden zunächst nicht bekannt ist, kann man im Augenblick nur versuchen, auf Grund der experimentellen Versuche in der Glimmentladung Schlüsse auf die Träger dieser neuen Spektren zu erhalten. So wird mit Hilfe eines umfangreichen Beobachtungsmaterials gezeigt, daß der Träger des „V-Spektrums" nur eine der Konfigurationen: C_6H_5; C_6H_5-C; C_6H_5-CH oder C_6H_5-CH_2 haben kann.

In Fortführung der Versuche über die Emission organischer Substanzen bei Anregung durch Elektronenstoß in einer früher beschriebenen Glimmentladungsröhre[1] werden neue Spektren beobachtet, die verschiedenen Substanzen gemeinsam sind. Durch die Anwendung der Methode der systematischen Variation der Anregungsenergien[2–4] ist es möglich, die Bedingungen festzulegen, unter denen jedes dieser Spektren auftritt.

In der Atomphysik und in der Physik der zweiatomigen Moleküle erscheinen bei Anregung in elektrischen Entladungen Linien, bzw. Bandenspektren, die nicht in der Absorption beobachtet werden, weil sie Übergängen zwischen angeregten Zuständen entsprechen. A priori wird man beim Studium vielatomiger Moleküle ein analoges Verhalten erwarten. Offensichtlich liegen aber bei den organischen Molekülen andere Verhältnisse vor. Bei

[1] H. Schüler, Spectrochim. Acta [London] **4**, 85 [1950].
[2] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **5a**, 657 [1950].
[3] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **6a**, 160 [1951].
[4] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **6a**, 270 [1951].

Abb. 2 zeigt, daß Q am Anfang des Trennvorganges durch

$$Q = \exp\left(-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\Delta v}{D'}\sqrt{D't}\right)$$

und am Schluß durch

$$Q = \exp\left(-\frac{\Delta v}{D'}L\right)$$

gegeben ist, und zwar unabhängig von c_0, daß Q aber in dem mittleren Zeitraum auch noch von c_0 abhängt. Abb. 2 zeigt ferner, daß die Anreicherung bis zum Trennfaktor Q so rasch wie bei einem unendlich langen Trennrohr erfolgt, wenn die Trennrohrlänge L die Bedingung

$$L \geqq 1{,}8\,\frac{D'}{|\Delta v|}\ln Q$$

erfüllt. Dies gilt für alle anfänglichen Mischungsverhältnisse binärer Gemische.

Zum Schluß sei bemerkt, daß es eine exakte Theorie für polinäre Gemische, also Lösungen des Differentialgleichungssystems (5), noch nicht gibt.

Über das Auftreten von gemeinsamen Bruchstücken (mehratomige Radikale?) bei Benzolderivaten in der Glimmentladung

1. Mitt. Über das «V-Spektrum» der Monoderivate des Benzols

Von H. SCHÜLER, L. REINEBECK und R. KÖBERLE

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 421–427 [1952]; eingegangen am 19. Februar 1952)

Es wird gezeigt, daß die neuen Spektren, die bei Monoderivaten des Benzols bei Anregung in der positiven Säule einer Glimmentladung beobachtet werden, nicht Übergängen zwischen angeregten Zuständen entsprechen, wie zunächst erwartet, vielmehr handelt es sich hier um das Leuchten von Molekülbruchstücken, deren Bildung eine Eigenschaft der höher angeregten Molekülzustände ist. Die Beweisführung stützt sich auf die Tatsache des Auftretens identischer Spektren bei verschiedenen Substanzen. Da es sich um einen neuen Beobachtungskomplex handelt, dessen Zusammenhang mit den vorliegenden Befunden anderer Untersuchungsmethoden zunächst nicht bekannt ist, kann man im Augenblick nur versuchen, auf Grund der experimentellen Versuche in der Glimmentladung Schlüsse auf die Träger dieser neuen Spektren zu erhalten. So wird mit Hilfe eines umfangreichen Beobachtungsmaterials gezeigt, daß der Träger des „V-Spektrums" nur eine der Konfigurationen: C_6H_5; C_6H_5-C; C_6H_5-CH oder C_6H_5-CH_2 haben kann.

In Fortführung der Versuche über die Emission organischer Substanzen bei Anregung durch Elektronenstoß in einer früher beschriebenen Glimmentladungsröhre[1] werden neue Spektren beobachtet, die verschiedenen Substanzen gemeinsam sind. Durch die Anwendung der Methode der systematischen Variation der Anregungsenergien[2–4] ist es möglich, die Bedingungen festzulegen, unter denen jedes dieser Spektren auftritt.

In der Atomphysik und in der Physik der zweiatomigen Moleküle erscheinen bei Anregung in elektrischen Entladungen Linien, bzw. Bandenspektren, die nicht in der Absorption beobachtet werden, weil sie Übergängen zwischen angeregten Zuständen entsprechen. A priori wird man beim Studium vielatomiger Moleküle ein analoges Verhalten erwarten. Offensichtlich liegen aber bei den organischen Molekülen andere Verhältnisse vor. Bei

[1] H. Schüler, Spectrochim. Acta [London] **4**, 85 [1950].
[2] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **5a**, 657 [1950].
[3] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **6a**, 160 [1951].
[4] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **6a**, 270 [1951].

den 190 organischen Substanzen, die bisher von uns in der Glimmentladung untersucht worden sind, konnte in keinem Fall ein solcher Übergang zwischen angeregten Molekülzuständen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Nun ist ein solcher Nachweis nur in den Fällen exakt durchzuführen, bei denen auch die hoch angeregten Zustände aus der Absorption bekannt sind. Es liegen z. Zt. noch relativ wenig Untersuchungen über die Absorptionen im Schumann-Gebiet vor (s. die Arbeiten von Price und Mitarbeitern), da aber alle Substanzen höher angeregte Zustände besitzen, so sollte das Auftreten neuer Spektren im Sichtbaren und nahen UV in der Emission eine ganz allgemeine Erscheinung sein.

Nun werden aber in der Glimmentladung viel weniger neue (in der Absorption unbekannte) Spektren beobachtet, als man es nach diesen Betrachtungen erwarten sollte. Außerdem zeigt sich bei diesen neuen Spektren etwas Unerwartetes: Bei verschiedenen Substanzen wird das gleiche Leuchten (identisches Spektrum) beobachtet[5]. Es liegt hier also keine Anregung des Untersuchungsmoleküls selbst vor (kein arteigenes Spektrum), wie es bei den Übergängen zwischen angeregten Zuständen der Fall ist, sondern in der Glimmentladung entstehen bei verschiedenen Substanzen die gleichen Molekülkonfigurationen, die die Träger dieser neuen, identischen Spektren sind. Es muß sich also um das Leuchten von Molekülbruchstücken handeln.

Die Hauptaufgabe, um zunächst zu einem Verständnis eines neuen Spektrums zu gelangen, wird in der Bestimmung seines *Trägers* liegen. Da hierfür von theoretischer Seite noch keine Anhaltspunkte vorliegen, muß man zunächst versuchen, auf experimentellem Wege Hinweise zu erhalten. Es gilt also, möglichst viel Substanzen zu finden, bei denen das gleiche Bruchstückleuchten auftritt, und gleichzeitig festzustellen, bei welchen ähnlich gebauten Molekülen dieses Spektrum nicht in Erscheinung tritt.

Durch solche Untersuchungen gelang es im Falle des „T-Spektrums“[6], die wahrscheinliche Konfiguration des Trägers weitgehend einzuschränken. Im folgenden soll eine analoge Untersuchung für weitere neue Spektren durchgeführt werden.

Zunächst sei noch einmal auf die Beweisführung hingewiesen, die den Diskussionen der neuen Spektren zugrunde liegt. Das Auftreten des gleichen Spektrums bei verschiedenen Substanzen bedeutet das Auftreten des identischen Trägers und damit die Entstehung eines gemeinsamen Bruchstückes.

Dieses Bruchstück kann prinzipiell elektrisch neutral sein, dann trägt es meist an der Bruchstelle ein unpaariges Elektron und ist nach dem üblichen Sprachgebrauch als „freies Radikal“ zu bezeichnen. Es kann aber auch als positives oder negatives Ion vorliegen, je nachdem ob kein Elektron oder zwei (dann paarige) Elektronen beim Zerfall an

Gruppe A	
Das „V-Spektrum“ zeigen:	
Toluol	C_6H_5-CH_3
Äthylbenzol	C_6H_5-C_2H_5
n-Propylbenzol	C_6H_5-C_3H_7
Phenylessigsäure	C_6H_5-CH_2-COOH
Phenyl-*n*-propylchlorid	C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2Cl
Phenyläthylchlorid	C_6H_5-CH_2-CH_2Cl
Benzylamin	C_6H_5-CH_2NH_2
Diphenylmethan	C_6H_5-CH_2-C_6H_5
Dibenzyl	C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5

Gruppe B	
Kein „V-Spektrum“ zeigen:	
Diphenyl	C_6H_5-C_6H_5
Chlorbenzol	C_6H_5Cl
Anilin	C_6H_5-NH_2
Phenol	C_6H_5-OH
Anisol	C_6H_5-OCH_3
Thiophenol	C_6H_5-SH
Benzonitril	C_6H_5-CN
Nitrobenzol	C_6H_5-NO_2
Azobenzol	C_6H_5-N=N-C_6H_5
Benzaldehyd	C_6H_5-CHO
Acetophenon	C_6H_5-CO-CH_3
Benzophenon	C_6H_5-CO-C_6H_5
Benzoesäure	C_6H_5-COOH
Benzoesäureäthylester	C_6H_5-$COOC_2H_5$
Benzamid	C_6H_5-CO-NH_2
Benzoylchlorid	C_6H_5-CO-Cl

Gruppe C	
„V-Spektrum“ u. zusätzl. neues Spektrum:	
Isopropylbenzol	C_6H_5-C_3H_7
„V-Spektrum“ u. weiteres neues Spektrum:	
Benzylcyanid	C_6H_5-CH_2CN
„V-Spektrum“ u. „U-Spektrum“:	
Benzol	C_6H_6
Mit He, Ar, N_2: Kein „V-Spektrum“;	
mit H_2, *n*-Hexan, Cyclohexan: „V-Spektrum“:	
Phenylacetylen	C_6H_5-C≡CH

Tab. 1. Untersuchte Benzolderivate.

[5] Voraussetzung ist natürlich, daß man sich überzeugt, daß keine gemeinsamen Verunreinigungen vorhanden sind.

[6] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **7a**, 285 [1952].

einer Bruchstelle zurückbleiben. Eine Entscheidung zwischen diesen 3 Möglichkeiten ist sehr schwierig. Man kann bisher lediglich aus gewissen Beobachtungen und Überlegungen die eine oder die andere Möglichkeit für plausibler halten.

„V-Spektrum"

In Tab. 1 sind in der Gruppe A neun Substanzen angegeben, bei denen das gleiche Spektrum im Sichtbaren auftritt, das in früheren Arbeiten[7] als „Grünes" Spektrum bezeichnet wurde, und das später[3] zur Unterscheidung von anderen Spektren im Grünen „V-Spektrum" genannt wurde. In Abb. 1* Spektrum a ist das „V-Spektrum" abgebildet[8]. Die Wellenlängen der markantesten Banden sind in Tab. 2 angegeben. Das „V-Spektrum" tritt in einem Entladungsstadium auf, bei dem die vorhandenen Edelgasatome nicht mehr angeregt werden, bei dem aber meist noch nicht die tiefste Elektronengeschwindigkeitsverteilung (Endstadium, hoher Substanzdruck) vorliegt. Bei einzelnen Substanzen, wie z. B. Toluol, wird es auch noch im Endstadium beobachtet[2–3].

λ [Å]	Intensität	ν [cm^{-1}]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]
4455,8	1	22 436	
4464,8	3	22 391	
4477	8	22 330	
4492,5	4	22 253	
4507,3	3	22 180	
			944
4647,6	1	21 511	
4650	3	21 499	
4655	9	21 476	
4668	5	21 416	
4674,6	10	21 386	
4701	7	21 266	
4704	6	21 253	
			933
4860	2	20 570	
4872,3	2	20 518	
4888	5	20 453	
4901,5	4	20 396	

Tab. 2. „V-Spektrums" (geschätzte Intensitäten). Die Intensitätsangaben in Tab. 2—4 sind nur als grobe Schätzungen zu bewerten, sie beziehen sich auf die Empfindlichkeit der hier benutzten Perutz-Peromnia-Platte. Erschwert sind diese Abschätzungen durch die Diffusität der Banden und das meist darunter gelagert Kontinuum.

In Gruppe B der Tab. 1 sind die Substanzen angeführt, bei denen *kein* „V-Spektrum" beobachtet wurde[9].

Eine triviale Lösung dieses Beobachtungskomplexes wäre nun, daß bei den Substanzen der Gruppe A eine gemeinsame Verunreinigung vorhanden ist (bezüglich der Reinheitsprüfung s. Anhang).

Da das „V-Spektrum" beim Toluol am intensivsten auftritt, könnte man vermuten, daß eine Toluolverunreinigung vorliegt. Zunächst ist festzustellen, daß das „V-Spektrum" in der Absorption von Toluol *nicht* beobachtet wird; es kann also nicht einem Übergang zum Grundzustand dieses Moleküls entsprechen[10]. Dann könnte es nur zu einem Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen gehören. Seiner Lage nach dürfte höchstens der Übergang von dem Term $n = 3$ der 1. Rydberg-Serie (bei 59 679 cm^{-1})[11] nach dem tiefsten angeregten Zustand (0,0-Bande 37 484 cm^{-1})[12] in Frage kommen. Die Termdifferenz ist 59 679 — 37 484 = 22195 cm^{-1}; wie man aus Tab. 2 entnimmt, liegen beim „V-Spektrum" zwei intensive Kanten bei 22 253 cm^{-1} und 22 180 cm^{-1}. Der Lage nach könnte es sich also um einen solchen Übergang wohl handeln, da man im Schumann-Gebiet mit größeren Beobachtungsfehlern rechnen muß als im Sichtbaren. Dann sollte man aber auch andere Übergänge dieser Art erwarten; z. B. vom Term $n = 4$ der 1. Rydberg-Serie sowie von den Termen der 2. Rydberg-Serie. Dem Übergang von $n = 4$ der 1. Serie (64 391 cm^{-1}) entspräche ein Spektrum bei 26 907 cm^{-1} (λ 3715 Å) und von $n = 3$ der 2. Serie (62 380 cm^{-1}) ein Spektrum bei 24 896 cm^{-1} (λ 4015 Å). Diese Übergänge werden aber nicht beobachtet, obwohl man sie bei der starken Intensität des „V-Spektrums" noch sicher feststellen müßte. Außerdem müßte man auch beim Benzol, wo ebenfalls Rydberg-Serien bekannt sind[13], im Sichtbaren und nahen UV verschiedene

[7] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **43**, 17 [1942].

* Abb. 1 s. Tafel S. 428a.

[8] s. a. nachstehende Mitteilg. Abb. 1, Spektr. a.

[9] Hinsichtlich der Gruppe A, bei der das „V-Spektrum" auftritt, und der Gruppe B, bei der kein „V-Spektrum" zu beobachten ist, sei darauf hingewiesen, daß diese beiden Gruppen nicht mit denjenigen übereinstimmen, die man bezüglich des Auftretens bzw. Ausbleibens des „T-Spektrums" erhält[6].

[10] von Kowalski (Physik. Z. **12**, 956 [1911]) beobachtet das Phosphoreszenzspektrum des Toluols bei 3459 Å, das nach den Anschauungen von Lewis u. Kasha (J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 [1944]) dem Übergang vom tiefsten Triplettzustand zum Singulett-Grundzustand entspricht.

[11] W. C. Price u. A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **191**, 22 [1947].

[12] H. Sponer u. E. Teller, Rev. mod. Physics **13**, 149 [1941].

[13] W. C. Price u. R. W. Wood, J. chem. Physics **3**, 439 [1935].

Spektren erwarten. Die Beobachtungen zeigen aber keine Anzeichen von diesen Spektren, obwohl gerade beim Benzol die Rydberg-Serien stark dominieren gegenüber dem an der gleichen Stelle liegenden Kontinuum, während beim Toluol die Rydberg-Serien gegenüber dem Kontinuum zurücktreten [11].

Es gibt noch weitere Argumente, die darauf hinweisen, daß es sich bei der Lage des „V-Spektrums" wohl um eine zufällige Übereinstimmung mit der erwähnten Termdifferenz handelt. Wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, daß bei allen Substanzen der Gruppe A Toluol immer nur in dem einen hoch angeregten Zustand (im Term $n = 3$ der 1. Rydberg-Serie) gebildet wird, dann sollte bei nachträglicher Anregung von sekundär gebildetem Toluol das „V-Spektrum" stets gleichzeitig erscheinen mit der Emission des Toluolringes im UV, entsprechend dem Übergang von 37 484 cm^{-1} zum Grundzustand. Nun tritt das „V-Spektrum" aber bei Substanzen der Gruppe A auf, ohne daß die UV-Emission des Toluolringes beobachtet werden konnte (natürlich ausgenommen Toluol selbst). So konnte bei Äthylbenzol, *n*-Propylbenzol, Phenyläthylchlorid, Phenyl-*n*-propylchlorid und Diphenylmethan kein Anzeichen von der Toluolemission im UV festgestellt werden, obwohl man nach der Intensität des „V-Spektrums" im Vergleich mit den Beobachtungen am Toluol eine relativ starke Toluolemission im UV erwarten sollte. Bei Benzylamin und Dibenzyl liegen besondere Verhältnisse vor, die weiter unten diskutiert werden. Außerdem wurden hierzu spezielle Untersuchungen mit besonders langen Belichtungszeiten mit Phenylessigsäure durchgeführt. Die Phenylessigsäure hat selbst nur eine sehr schwache Emission von ~ 2670 Å nach Rot, die sicher die Toluolemission (2667 Å) nicht überdekken kann, so daß man die relativ scharfen Banden des Toluols gut erkennen müßte. Diese Befunde sprechen gegen eine gemeinsame Verunreinigung durch Toluol.

Macht man nun für das „V-Spektrum" eine Molekülkonfiguration verantwortlich, die nur in Gruppe A allen Substanzen gemeinsam ist, aber nicht denen der Gruppe B, so sieht man, daß das „V-Spektrum" nur bei den Molekülen auftritt, bei denen eine CH_2-Gruppe am Ring vorhanden ist. In seiner ganzen Struktur hat das „V-Spektrum" große Ähnlichkeit mit der 1. Anregung der 6 π-Elektronen des Benzolringes (siehe Benzol: 0,0-Bande 38 089 cm^{-1}) [12]. Man darf also wohl annehmen, daß der Ring im Molekülbruchstück enthalten sein wird, wofür auch die im „V-Spektrum" auftretende Schwingung von etwa 940 cm^{-1} spricht. Nimmt man noch die Tatsache hinzu, daß bei allen Molekülen der Gruppe A eine CH_2-Gruppe am Ring vorhanden ist, so wäre eine Konfiguration C_6H_5–CH_2 als größtes gemeinsames Bruchstück, das als Träger des „V-Spektrums" in Frage kommt, zu diskutieren. Das kleinste gemeinsame Bruchstück, das nach dem oben Gesagten als Träger des „V-Spektrums" möglich wäre, ist C_6H_5. Zwischen diesen Grenzen muß der wahre Träger liegen. Er kann also sein: C_6H_5; C_6H_5–C; C_6H_5–CH oder C_6H_5–CH_2.

An und für sich ist ja die Konfiguration C_6H_5, der Phenylring, auch bei allen Substanzen der Gruppe B vorhanden, bei denen kein „V-Spektrum" beobachtet wird. Aber es handelt sich bei diesen Substanzen der Gruppe B um Moleküle, bei denen das mit dem Ring verbundene Atom einsame Elektronenpaare oder π-Elektronen von Doppelbindungen (C = O, N = O) bzw. Dreifachbindungen (C ≡ N) trägt. Im Gegensatz zu den Substanzen der Gruppe A, bei denen stets ein gesättigtes C-Atom mit dem Ring verbunden ist, liegen hier andere Kopplungsverhältnisse vor, die die Ursache sein können, daß kein „V-Spektrum" erscheint — auch für den Fall, daß der Träger C_6H_5 wäre.

Zur Zeit liegt die Schwierigkeit für eine noch nähere Bestimmung des Trägers darin, daß keine Befunde aus anderen Beobachtungsgebieten herangezogen werden können. Der Mechanismus, der in der Glimmentladung zum Auftreten von Molekülbruchstücken führt, wird in den Eigenschaften der höher angeregten Molekülzustände zu suchen sein. Aus den Untersuchungen in der Glimmentladung an zweiatomigen Molekülen (z. B. H_2) ist bekannt, daß man u. a. mit dem Auftreten von abstoßenden Potentialkurven rechnen muß, die zu einer Dissoziation des Moleküls führen. Wenn nun Abstoßungskurven bei den vielatomigen organischen Molekülen zu Bruchstücken führen, dann ist es nicht selbstverständlich, daß der Zerfall zur Trennung der schwächsten Bindung im Molekül führt. Man kann sich also im augenblicklichen Stadium der Untersuchungen nicht auf Betrachtungen über Minimumsbedingungen der Abtrennungsenergien beziehen.

In der Gruppe C der Tab. 1 sind einige Benzol-

derivate zusammengestellt, die sich anders verhalten, als die Substanzen der Gruppe A und B.

Das Isopropylbenzol [C_6H_5–$CH(CH_3)_2$], bei dem zwar auch ein gesättigtes C-Atom mit dem Ring verbunden ist, das aber nicht nur H-Atome, sondern auch CH_3-Gruppen trägt, zeigt schwach das „V-Spektrum"[14] und außerdem ein weiteres neues Spektrum (s. Abb. 1, Spektrum b). Dieses Spektrum liegt im gleichen Gebiet wie das „V-Spektrum", zeigt aber diffuse Banden. Sein Träger wird dem des „V-Spektrums" ähnlich sein, ist aber nicht mit ihm identisch. Lage der charakteristischen Banden: s. Tab. 3.

	λ [Å]	Intensität	ν [cm^{-1}]	Δν [cm^{-1}]		
„V-Spektrum"	4477	4	22 330			
	4492,5	2	22 253			
	4545	1	21 996			
	4556	3	21 943			
	4572	8	21 866			
„V-Spektrum"	4655	6	21 476	518		
	4668	3	21 416			1604
	4674	8	21 386			
	4683	6	21 348			
	4920		20 320		1591	
	4934		20 262	508		
	~ 5046		19 812			
	~ 5060		19 757			

Tab. 3. Spektrum b der Abb. 1, beobachtet beim Isopropylbenzol (geschätzte Intensitäten).

Das Benzylcyanid (C_6H_5–CH_2–CN) zeigt ebenfalls außer dem schwachen „V-Spektrum"[15] ein zweites Spektrum im gleichen Spektralbereich (s. Abb. 1, Spektrum c), das aber weder mit „V" identisch ist noch mit dem erwähnten, das bei Isopropylbenzol gefunden wurde. Lage der charakteristischen Banden: s. Tab. 4.

Diese beiden Substanzen zeigen, obwohl ihre Moleküle recht ähnliche Strukturen besitzen wie die der Gruppe A, daß hier auch noch andere Zerfallsmöglichkeiten bestehen, die zu Bruchstücken von ähnlicher Konfiguration führen. Welche von den möglichen Trägerkonfigurationen für jedes dieser beiden vom „V-Spektrum" abweichenden Spektren in Frage kommen könnte, läßt sich z. Zt. noch nicht entscheiden.

[14] Beim Isopropylbenzol wird keine UV-Emission des Toluols beobachtet.

Beim Benzol (C_6H_6) wird im Sichtbaren neben dem früher[3] beschriebenen „U-Spektrum" auch sehr schwach das „V-Spektrum" beobachtet. An und für sich würde dieser Befund C_6H_5 als Träger des „V-Spektrums" festlegen. Jedoch ist die Intensität des „V-Spektrums" beim Benzol so außerordentlich gering, daß man eventuell damit rechnen muß, daß sein Träger erst sekundär im Entladungsrohr gebildet wird (wahrscheinlich dann mit Hilfe der Wände des Entladungsrohres). Jedenfalls liegt seine Intensität weit unterhalb derjenigen der Benzolmonoderivate der Gruppe A.

	λ [Å]	Intensität	ν [cm^{-1}]	Δν [cm^{-1}]		
„V-Spektrum"	4465	3	22 391			
	4477	5	22 330			
	4492,5	4	22 253			
	4597	5	21 747			
	4626,6	8	21 608			
	4642	4	21 536			
	4656	4	21 472	208		
	4671,5	10	21 400			
	4683	8	21 348			
	4698	8	21 280		1566	
	4714	5	21 207			
	~ 4808	7	20 792			
	4823	2	20 728	~222		
	4860	3	20 570			
	4872/73	2	~ 20 517			
	~ 4988	2	20 042			
	5008	2	19 962	207		
	5040	3	19 835			
	5053	2	19 785			1567
	5070	2	19 718			
	~ 5200		19 225			
	~ ~ 5300		18 862			

Tab. 4. Spektrum c der Abb. 1, beobachtet beim Benzylcyanid (geschätzte Intensitäten).

Das Phenylacetylen (C_6H_5–C≡CH) zeigt *kein* „V-Spektrum", wenn man es in He, Ar, Ne oder N_2 untersucht. Interessant ist nun der Befund, daß das „V-Spektrum" auftritt, wenn man das Phenylacetylen in eine H_2-, *n*-Hexan- oder Cyclohexanentladung hineinverdampft. Offensichtlich treten hier chemische Umsetzungen auf, die

[15] Auch beim Benzylcyanid ist im UV kein Anzeichen von der Toluolemission festzustellen.

zu einer schwachen Emission des „V-Spektrums" Anlaß geben.

Tatsächlich werden gelegentlich Spektren beobachtet, die der Emission von Substanzen entsprechen, die erst sekundär in der Entladung gebildet werden. So wird bei Benzylamin und Dibenzyl *sekundär* die Toluolemission im UV schwach beobachtet. Die Entscheidung, daß hier das Toluol erst sekundär in der Entladung gebildet wird und nicht bereits primär als Verunreinigung der Untersuchungssubstanz beigemischt war, kann experimentell getroffen werden.

Ist Toluol als Verunreinigung im Benzylamin bzw. Dibenzyl enthalten, so wird die UV-Anregung des Toluols immer parallel laufend mit der UV-Emission des Ringes der Untersuchungssubstanz in Erscheinung treten. Das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionen zueinander wird also unabhängig sein von der Elektronengeschwindigkeitsverteilung in der Entladung, denn die erste Anregung sowohl des Benzylamins als auch des Dibenzyls liegt praktisch bei der gleichen Energie wie beim Toluol (jedoch breite, diffuse Banden im Gegensatz zu Toluol). Man sollte also die Toluolemission auch dann noch beobachten, wenn hoher Substanzdruck herrscht, d. h. wenn die Elektronengeschwindigkeitsverteilung ihre kleinsten Werte erreicht hat[2].

Wird dagegen das Toluol sekundär gebildet, so geschieht dieses über Bruchstücke und chemische Reaktionen. Hierzu ist offensichtlich höhere Energie notwendig als zur Anregung des primär anwesenden Toluols. Die Toluolemission wird bei den beiden erwähnten Substanzen nur in einem Entladungsstadium beobachtet, bei dem noch höhere Elektronengeschwindigkeiten vorhanden sind (nur bei einem bestimmten Mischungsverhältnis von He und Untersuchungssubstanz), und verschwindet, sobald man den Substanzdruck weiter erhöht und damit die Elektronengeschwindigkeiten herabsetzt.

Daß dieser Effekt nicht vorgetäuscht sein kann durch eine fraktionierte Destillation, zeigt sich darin, daß das Toluolspektrum immer im gleichen Entladungsstadium erscheint, unabhängig davon, wie lange man die Entladung brennt und unabhängig davon, ob man von höherem oder tieferem Dampfdruck der Substanz herkommt.

Ein weiterer Sekundärprozeß wird beim Diphenylmethan ($C_6H_5-CH_2-C_6H_5$) beobachtet, bei dem schwach das Benzolspektrum im UV in Erscheinung tritt. Wenn sich diese Sekundärbildungen auch nicht im einzelnen übersehen lassen, so deutet alles doch wohl darauf hin, daß größere Molekülbruchstücke in der Entladung entstehen. Wahrscheinlich lassen sich Benzol und Toluol als Sekundärbildungen deswegen besonders leicht nachweisen, weil hier stabile Moleküle vorliegen, die bereits bei Zimmertemperatur einen genügenden Dampfdruck besitzen, so daß sie sich an den Wänden des Entladungsrohres nicht niederschlagen, sondern abdampfen. Vermutlich werden die Wände des Entladungsrohres bei diesen Reaktionen eine entscheidende Rolle spielen.

Das stark voneinander abweichende Verhalten der Substanzen der Gruppen A, B und C in bezug auf das Auftreten des „V-Spektrums" läßt sich leichter überblicken, wenn man die Lage der ersten Anregung der 6 π-Elektronen des Ringes betrachtet. Bei allen Substanzen der Gruppe A liegt diese Anregung in der Gegend 2670 Å — 2620 Å, also sehr ähnlich der Lage von Toluol (2667 Å) bzw. etwas dagegen nach Violett verschoben. Im Gegensatz dazu besteht bei allen Substanzen der Gruppe B eine ausgesprochene Rotverschiebung der Anregung gegenüber Toluol. Eine jede Substitution von Benzol bedingt eine Rotverschiebung der Benzolringanregung. Die kleinsten möglichen Verschiebungen treten durch das Anhängen von CH, CH_2 oder CH_3 (Hyperkonjugation) auf. Alle Substituenten, die dagegen einsame Elektronenpaare oder π-Elektronen von Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten, bewirken durch deren Wechselwirkung mit den π-Elektronen des Benzolringes eine wesentlich stärkere Rotverschiebung. Bei den Substanzen der Gruppe A ist diese Wechselwirkung weitgehend aufgehoben dadurch, daß der Substitutent durch eine CH_2-Gruppe vom Ring getrennt ist. So ist die Lage der ersten Anregung des Phenylringes ein direktes Maß für die Kopplung der π-Elektronen mit den nichtbindenden Elektronen des Substituenten.

Die bisher vorliegenden Beobachtungen lassen sich also so darstellen: Das „V-Spektrum" wird beobachtet bei denjenigen Substanzen, bei denen die Lage der ersten Anregung nur durch die benachbarte CH_2-Gruppe bzw. beim Toluol CH_3-Gruppe gegeben ist[16]. Damit ist auch das Verhalten der Substanzen der Gruppe C in Übereinstimmung: Das „V-Spektrum" wird beobachtet bei Isopropylbenzol (erste Anregung 2658 Å) und Benzylcyanid (1. Anregung 2620 Å). Die 1. Anregung von Benzol bei 2603 Å genügt formal auch

[16] Beim früher diskutierten „T-Spektrum"[6] sowie beim in der nachstehenden Mitteilung erwähnten „C-Spektrum" ist das Auftreten von gleichen Bruchstückspektren nicht an die ähnliche Lage der 1. Anregung der verschiedenen Substanzen gebunden.

dieser Bedingung. Das Phenylacetylen dagegen mit seiner 1. Anregung in der Gegend von 2800 Å (bedingt durch die π-Elektronen der Dreifachbindung) zeigt kein „V-Spektrum"; es gehört also zu den Substanzen der Gruppe B. Das Einsetzen chemischer Reaktionen (wie erwähnt bei Zufügung zu H_2, *n*-Hexan, Cyclohexan) führt offensichtlich zu Zwischenprodukten, bei denen diese Vielfachbindung aufgelöst ist, und damit zum Auftreten des „V-Spektrums".

Nach den vorliegenden Befunden kann man den Träger des „V-Spektrums" also soweit eingrenzen, daß nur ein Molekülbruchstück der Konfiguration C_6H_5; C_6H_5–C; C_6H_5–CH oder C_6H_5–CH_2 zur Diskussion steht.

Anhang

Herstellung und Reinigung der Substanzen

Allgemein ist an dieser Stelle folgendes zu bemerken: Bei der Herstellung der Substanzen wurde der Reinigung der Ausgangsprodukte besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die unten beschriebenen Reinigungsmethoden beziehen sich bei festen Substanzen auf die schmelzpunktsreinen, bei Flüssigkeiten auf konstant siedende Produkte. Die Reinigungsoperationen wurden, wenn irgend möglich, variiert. Bei der Rektifikation von Flüssigkeiten gelangten jeweils nur verhältnismäßig kleine Mittelfraktionen zur Weiterverarbeitung. Die Reinigung wurde in den meisten Fällen durch Messung des Brechungsindex bis zu seiner Konstanz verfolgt.

Toluol: Es wurde ein p. a.-Präparat der Firma Merck verwendet.

Äthylbenzol: 1. Ein käufliches Präparat wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation vorgereinigt. Anschließend wurde es mit frisch entgaster Tierkohle eine Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt und abermals über Natrium destilliert, wobei nur eine kleine Mittelfraktion zur Untersuchung verwendet wurde. 2. Das zweite Präparat wurde aus Brombenzol und Äthylbromid hergestellt. Dabei wurde besonderer Wert auf die Reinigung von Äthylbromid gelegt, um eventuell darin gelöstes Methylbromid, das Veranlassung zur Toluolbildung geben könnte, zu entfernen. Die Reinigung des Äthylbenzols erfolgte wie oben. Beide Präparate ergaben identische Spektren.

n-Propylbenzol: Die Herstellung erfolgte aus Brombenzol und Propylbromid. Das Präparat wurde mehrmals, z. Tl. über Natrium, fraktioniert destilliert, mit Tierkohle geschüttelt und zum Schluß der Destillation im Vakuum unterworfen.

Benzylamin: Es wurde ein reines Präparat der Firma Merck in der üblichen Weise durch Fraktionieren und Ausschütteln mit Tierkohle behandelt.

Phenyläthylchlorid: Das Präparat ist uns in sehr reinem Zustand freundlicherweise von Herrn Prof. Reppe der BASF, Ludwigshafen, überlassen worden. Reinigung erfolgte durch Vakuumsdestillation in der oben beschriebenen Weise.

Phenylessigsäure: Das Präparat wurde durch Verseifung von Benzylcyanid hergestellt. Die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Destillation im Vakuum, Umkristallisation aus Wasser und Petroläther und anschließender Sublimation im Hochvakuum. Für die Reinheit der Substanz spricht die Tatsache, daß die Ausgangssubstanz, das Benzylcyanid, spektroskopisch nicht nachzuweisen war.

Diphenylmethan: Es wurde durch Reduktion von Benzophenon mit Natrium und Alkohol gewonnen. Zur Reinigung wurde es wiederholt im Vakuum über Natrium destilliert, in Äther aufgenommen, mit entgaster Tierkohle geschüttelt und abermals destilliert. Auch hier war die Ausgangssubstanz, das Benzophenon, spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen.

Dibenzyl: Es wurde auf zwei verschiedene Arten hergestellt: 1. durch Reduktion von Benzoin mit amalgamiertem Zink und 2. aus Benzylchlorid und Natrium. In jedem Fall wurde mehrmals im Vakuum über Natrium destilliert, aus Alkohol umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert.

Isopropylbenzol (Cumol): Die Herstellung erfolgte durch Kondensation von Isopropylalkohol und Benzol in Gegenwart von H_2SO_4. Zur Reinigung wurde das Kondensationsprodukt mehrmals über Natrium fraktioniert destilliert, mit frisch entgaster Tierkohle ausgeschüttelt und abermals destilliert. (Prüfung auf Reinheit geschah durch Vergleich des Brechungsindex.)

Benzylcyanid: Hier gelangten zwei verschiedene Präparate zur Untersuchung. Das eine stammte von der Firma Merck und wurde in der üblichen Weise durch wiederholte Destillation im Vakuum und Ausschütteln mit Tierkohle gereinigt. Ein weiteres Präparat wurde aus Benzylchlorid und Natriumcyanid gewonnen und in derselben Weise gereinigt wie oben. Beide Präparate lieferten identische Spektren.

Über das Auftreten von gemeinsamen Bruchstücken (mehratomige Radikale?) bei Benzolderivaten in der Glimmentladung

2. Mitt. Über das Auftreten von Bruchstückleuchten bei disubstituiertem Benzol

Von H. SCHÜLER, L. REINEBECK und R. KÖBERLE

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 428–431 [1952]; eingegangen am 19. Februar 1952)

In Fortführung der Untersuchungen über das Entstehen von Molekülbruchstücken bei Anregung von organischen Substanzen in der Glimmentladung werden bei *o*-, *m*- und *p*-Xylol und bei Mesitylen ebenfalls neue Spektren im Sichtbaren beobachtet. Diese Spektren müssen in Analogie zu den Befunden an den Benzolmonoderivaten als Bruchstückleuchten angesehen werden.

Der Übergang zu Substanzen, bei denen ein Ringschluß die Kohlenwasserstoffe der benachbarten Seitenketten verbindet (Inden, Hydrinden, Tetralin), führt zu sehr intensiven Spektren im gleichen Spektralgebiet. Da beim Inden und Hydrinden ein identisches Spektrum („C-Spektrum") auftritt, muß es sich auch hier um das Leuchten von gemeinsamen Bruchstücken handeln.

Die 1. Anregungen der π-Elektronen der Benzolderivate befinden sich alle relativ weit im UV, während die Anregung der Bruchstücke bei wesentlich kleineren Energien, im Sichtbaren, liegt. Vielleicht ist für diese Lage die Anwesenheit eines unpaarigen Elektrons an der Bruchstelle maßgebend. In diesem Fall sind die Träger der neuen Spektren freie Radikale.

Über neue Spektren bei den Xylolen und Mesitylen

In Erweiterung der Versuche über das Bruchstückleuchten bei den Benzolmonoderivaten wurden nun auch Diderivate des Benzols untersucht. Bei den Xylolen[1] und Mesitylen werden in der positiven Säule einer Glimmentladung ebenfalls im Sichtbaren Spektren beobachtet (s. Abb. 1), die in der Absorption nicht bekannt sind[2]. Die Lage der markantesten Banden s. Tab. 1[3].

Ohne die Kenntnis des Bruchstückleuchtens bei den Monoderivaten des Benzols (s. vorstehende Mitt.) würde man zunächst annehmen, daß es sich vielleicht um Übergänge zwischen angeregten Molekülzuständen handelt. Da aber bei den Monoderivaten keine Spektren beobachtet werden, die solchen Übergängen entsprechen, ist es auch wenig wahrscheinlich, daß bei den genannten Substanzen diese Übergänge stark in Erscheinung treten sollten. Es liegt vielmehr nahe, daß bei den Monoderivaten einerseits und den Xylolen und Mesitylen andererseits die gleiche Ursache für das Auftreten der neuen Spektren verantwortlich ist, d. h. auch bei den Xylolen und Mesitylen werden die Träger dieser neuen Spektren nicht die Moleküle selbst, sondern größere Bruchstücke dieser Moleküle sein. Während man bei den Monoderivaten auf Grund der zahlreichen Beobachtungen die Konfiguration des Trägers schon angenähert angeben kann, liegen hier noch zu wenig Befunde vor, als daß man die Grenzen für die Träger angeben könnte. Bisher wurden keine Spektren gefunden, die mit den erwähnten neuen Spektren der Xylole oder Mesitylen identisch

[1] H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **43**, 17 [1942].

[2] Mc Vicker, Marsh u. Stewart (J. chem. Soc. [London] **125**, 1743 [1924]) beobachten bei Tesla-Anregung der Xylole ebenfalls Spektren im Sichtbaren. Jedoch sind die Spektren auf Grund ihrer Zahlenangaben offensichtlich mit dem Leuchten von Toluylaldehyd verunreinigt, nur bei *m*-Xylol wird das reine Spektrum angegeben. Bei Mesitylen wurde kein Leuchten im Sichtbaren erwähnt.

[3] Die Intensitätsangaben in den Tabellen sind nur als grobe Schätzungen zu bewerten, sie beziehen sich auf die Empfindlichkeit der hier benutzten Perutz-Peromnia-Platte. Erschwert sind diese Abschätzungen durch die Diffusität der Banden und das meist darunter gelagerte Kontinuum.

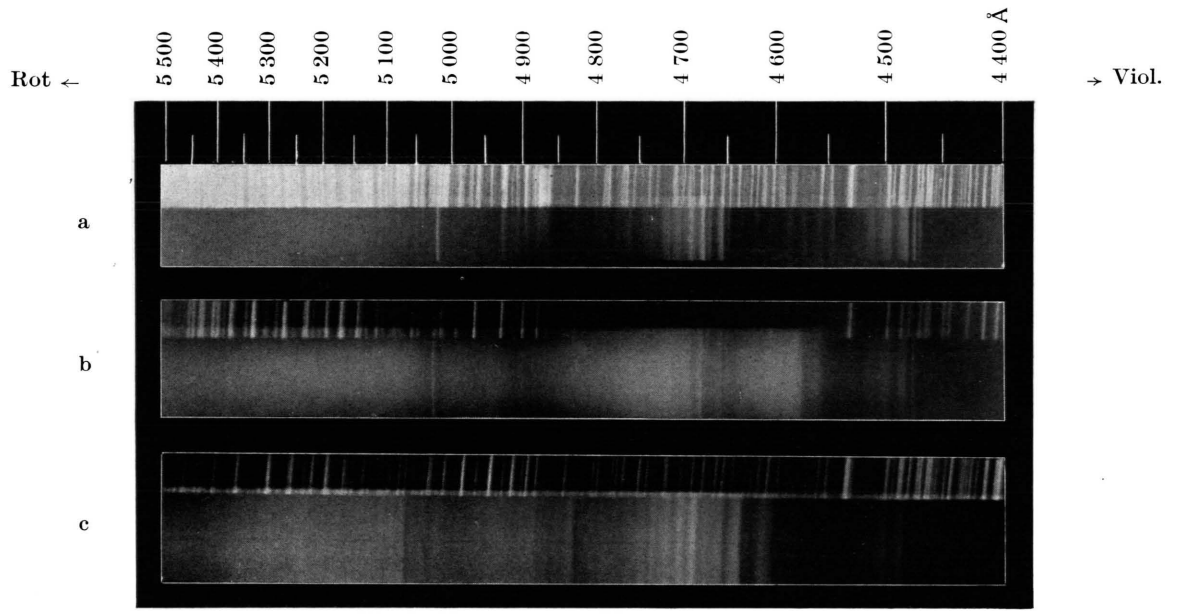


Abb. 1. a) „V-Spektrum"; b) „V-Spektrum" und weiteres neues Spektrum, beobachtet bei Isopropylbenzol; c) „V-Spektrum" und weiteres neues Spektrum, beobachtet bei Benzylcyanid. Aufnahmen mit einem Dreiprismen-Spektographen nach Zeiss-Försterling, Kamera $f = 27$ cm.

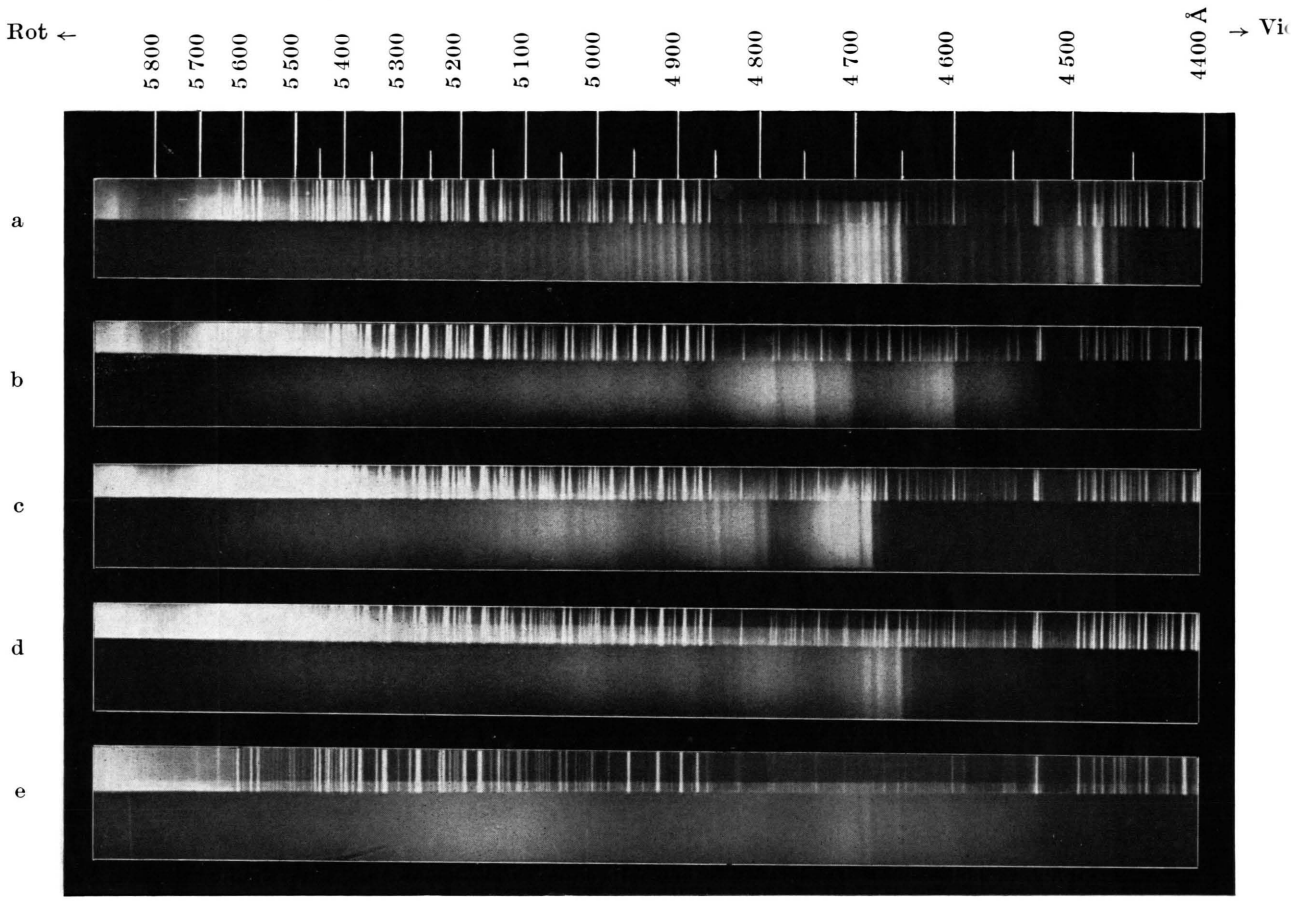


Abb. 1. a) „V-Spektrum“ bei Benzolmonoderivaten; b) neues Spektrum bei *p*-Xylol; c) neues Spektrum bei *o*-Xylol; d) neues Spektrum bei *m*-Xylol; e) neues Spektrum bei Mesitylen. Aufnahmen mit einem Dreiprismen-Spektrographen nach Zeiss-Försterling, Kamera $f = 27$ cm.

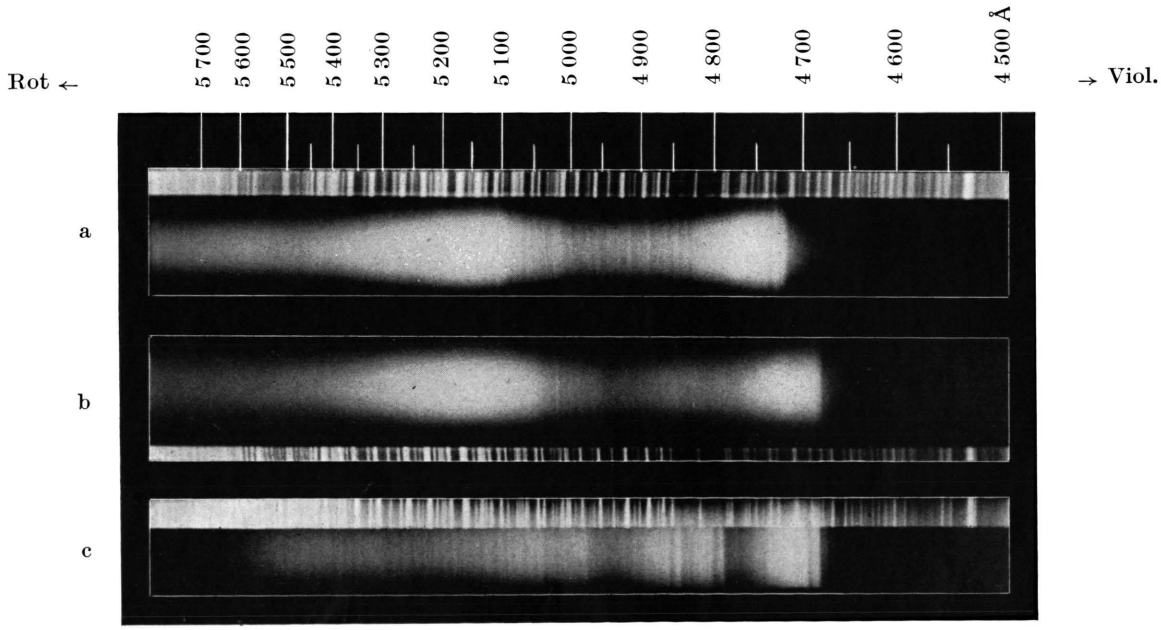


Abb. 2. a) „C-Spektrum“ beobachtet bei Hydrinden und Inden; b) „A-Spektrum“ beobachtet bei Tetralin; c) neues Spektrum beobachtet bei *o*-Xylol (s. Abb. 1, Spektrum c), Aufnahmen mit einem Dreiprismen-Spektrographen nach Zeiss-Försterling, Kamera $f = 27$ cm.

sind. Allerdings sind als Diderivate nur Substanzen untersucht, die außer CH_3 als zweiten Substituenten die CO-Gruppe oder NO_2 am Ring tragen. Nach

Spektrum b der Abb. 1, beobachtet bei *p*-Xylol

λ [Å]	Intensität	ν [cm⁻¹]	Δν [cm⁻¹]		
4529	2	22 074			
4605	8	21 709			
4617	8	21 653			817
4634	6	21 574			
4703	6	21 257	640		
4715	6	21 203		834	
4745	8	21 069			821
4758	7	21 011			
4789	8	20 875	633		
4800	7	20 828			
4892	4	20 436			

Spektrum c der Abb. 1, beobachtet bei *o*-Xylol

4578		21 838			
4648	2	21 508			
4683	10	21 348			
4695	8	21 293			
4710	7	21 226			
4725	5	21 158	735		
4739	3	21 095			
4797	5	20 841			
4812	5	20 776			
4850	6	20 613			
4864	4	20 553			758
4878	4	20 495			
4893	2	20 432	734		
4978	3	20 083			
4994	3	20 018			
5029	2	19 879			
5045	2	19 816			

Spektrum d der Abb. 1, beobachtet bei *m*-Xylol

4606	1	21 705			
4617	1	21 653			
4631	0	21 588			
4654	8	21 481	746		
~ 4671	6	21 403			
4683	5	21 348			731
4770	2	20 959			
4777/76	2	~ 20 930			
~ 4818	3	20 750			
~ 4875	1	20 507			732
~ 4994		20 018			

Tab. 1. Geschätzte Intensitäten der Spektren der Abb. 1.

Spektrum e der Abb. 1, beobachtet bei Mesitylen

λ [Å]	Intensität	ν [cm⁻¹]	Δν [cm⁻¹]	
4607		21 700		
4617		21 653		
4653	4	21 486		
4673		21 394		
4682	8	21 352		
~ 4695	6	21 293		
~ 4708	6	21 235	~ 739	~ 1556
~ 4800	4	20 828		
~ 4850	2	20 613		
~ ~ 5050		19 796		

Tab. 1. Fortsetzung.

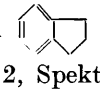
den Resultaten der Tab. 1 der vorstehenden Mitteilung gehören diese zweiten Substituenten in die Gruppe B, und man sollte auf der Suche nach identischen Spektren Substanzen heranziehen, die außer einer Methylgruppe einen der Substituenten der Gruppe A enthalten. Untersuchungen dieser Art sind beabsichtigt.

Durch das Anhängen einer 2. Methylgruppe an den Benzolring wird das Bruchstückleuchten nach Rot verschoben, also im gleichen Sinne wie die erste Anregung der π-Elektronen des Ringes im UV beim Übergang von Toluol zu den Xylolen. Wie die Spektren b, c, d der Abb. 1* zeigen, ist die Verschiebung des Bruchstückleuchtens gegen das Bruchstückleuchten der Monoderivate, gegen das „V-Spektrum" (Spektrum a der Abb. 1), am geringsten, wenn sich bei der Untersuchungssubstanz die beiden Substituenten in *p*-Stellung zueinander befinden. Sie ist etwas größer bei der *m*-Stellung und am stärksten bei der *o*-Konfiguration. Bei den arteigenen Spektren der Xylole, der ersten Anregung der π-Elektronen im UV, ist die Rotverschiebung beim *p*-Xylol am größten und bei *o*-Xylol am geringsten gegenüber der entsprechenden Anregung von Toluol; d. h. die Reihenfolge der Verschiebung *o*, *m*, *p* der UV-Emission der Xylole kehrt sich bei den Bruchstückspektren im Sichtbaren in die Folge *p*, *m*, *o* um.

Beim Mesitylen mit seinen drei CH_3-Gruppen, die sich alle in *m*-Stellung zueinander befinden, ist das Leuchten im Sichtbaren (Spektrum e der Abb. 1) relativ schwach, die Banden treten gegenüber dem darunter gelagerten Kontinuum wenig hervor. Gegen die stärkste Bande des Bruchstückleuchtens von *m*-Xylol (Spektrum d) ist hier die stärkste Bande etwas nach Rot verschoben (s. auch Tab. 1).

* Abb. 1 u. 2, s. Tafel, S. 428 b.

Über neue Spektren bei Hydrinden, Inden und Tetralin

Im Anschluß an die Versuche mit *o*-Xylol wurden nun Substanzen untersucht, die am Benzolring einen gesättigten Fünfer- (Hydrinden) bzw. Sechser-Ring (Tetralin) tragen. Das Hydrinden  zeigt im Sichtbaren ein Spektrum (Abb. 2, Spektr. a), dessen Träger sicher ein Bruchstück des Moleküls ist, denn das Inden zeigt ein identisches[4] Spektrum, so daß ein gleicher Träger in beiden Fällen vorliegen muß. Dieses gemeinsame Spektrum sei mit „C-Spektrum" bezeichnet. Es handelt sich um ein recht diffuses Spektrum, dessen markanteste Banden in Tab. 2 angegeben sind.

„C-Spektrum", Spektrum a der Abb. 2, beobachtet bei Hydrinden und Inden

λ [Å]	Intensität	ν [cm^{-1}]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	
4714	8	21 207		
4725	10	21 158		
4738	5	21 100		
4748	5	21 056		
~ 5038	4	19 843	1525	1571
~ 5052	4	19 789		
~ 5092	7	19 633		
~ 5104	8	19 587		

„A-Spektrum", Spektrum b der Abb. 2, beobachtet bei Tetralin

4631		21 588		
4634		21 574		
4651		21 495		
4678	8	21 371		
4683	10	21 348		
4844	5	20 638	1520	1544
4950	2	20 196		
4957	2	20 168		
~ 5042	8	19 828		
~ 5048	8	19 804		

Tab. 2. Geschätzte Intensitäten des „C"- und „A-Spektrums" der Abb. 2.

Die Schwingungsdifferenz der beiden stärksten Kanten beträgt $\Delta\nu \sim 1550$ cm^{-1}. Die erste Anregung der π-Elektronen des Ringes liegt beim Hydrinden bei 2705 Å, die des Indens ist dagegen stark nach Rot verschoben ($\lambda \sim 2880$ Å), entsprechend der Wechselwirkung der mit dem Ring in Konjugation stehenden Doppelbindung. Obwohl sich die arteigenen Spektren so stark unterscheiden, tritt das „C-Spektrum" bei beiden Substanzen mit der gleichen Intensität auf, und zwar handelt es sich hier um das stärkste Bruchstückleuchten, das bisher überhaupt beobachtet wurde[5].

Bei der Diskussion der Befunde am „V-Spektrum" (s. vorstehende Mitt.) konnte gezeigt werden, daß das Auftreten des „V-Spektrums" mit der ähnlichen Lage der ersten Anregung der verschiedenen Substanzen gekoppelt zu sein scheint. Beim „C-Spektrum" dagegen liegen — wie erwähnt — die ersten Anregungen der beiden Substanzen voneinander verschieden; hier lassen sich ähnliche Überlegungen also nicht durchführen.

Was für eine Konfiguration der Träger dieses „C-Spektrums" haben könnte, ist zunächst schwer zu beurteilen. Untersuchungen mit Inden und Helium (als Trägergas der Entladung) zeigen in einem Entladungsstadium, bei dem noch höhere Elektronengeschwindigkeiten vorhanden sind, sekundär schwach die Hydrindenanregung im UV, die aber im Endstadium der Entladung (hoher Substanzdruck, kleinste Elektronengeschwindigkeiten[6]) wieder verschwindet. Das „C-Spektrum" dagegen wird auch im Endstadium noch mit großer Intensität beobachtet.

Versuche, bei denen das Inden in eine H_2-Entladung hineinverdampft wurde, ergeben keine Zunahme des sekundären Hydrindenspektrums im UV. Das „C-Spektrum" läßt unter diesen Bedingungen keine Änderung erkennen, auch nicht im Hinblick auf seine Intensität. Es sind also keine Anzeichen dafür vorhanden, daß das Inden durch chemische Reaktionen in einer H_2-Entladung in Hydrinden umgewandelt wird.

Die Bildung des gleichen Bruchstückes bei Hydrinden und Inden, nachgewiesen durch das „C-Spektrum", deutet darauf hin, daß die Wechselwirkung der Doppelbindung mit den π-Elektronen des Phe-

[4] Das „C-Spektrum" beim Hydrinden ist dem des Indens identisch, soweit man es bei der benutzten Dispersion und bei diesem schwach struktuierten Spektrum entscheiden kann.

[5] Mc Vicker, Marsh u. Stewart[2] haben dieses Leuchten im Sichtbaren ebenfalls beim Hydrinden und Inden in ihrer Tesla-Entladung beobachtet. Jedoch geben sie keine Identität der Spektren an.

[6] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **5a**, 657 [1950].

nylringes beim Inden im Träger des „C-Spektrums" sicher aufgehoben ist. Hierfür spricht die Beobachtung der Sekundärbildung von Hydrinden bei Inden, während der umgekehrte Prozeß (sekundäres Inden beim Hydrinden) nicht festgestellt wurde.

Das Tetralin (Tetrahydronaphthalin) , das am Benzolring einen gesättigten Sechserring trägt, zeigt ebenfalls ein intensives Spektrum im Sichtbaren[7], das nicht aus der Absorption bekannt ist, und das früher[8] mit „A-Spektrum" bezeichnet wurde (s. Spektr. b, Abb. 2, Lage der markantesten Banden s. Tab. 2).

Wie ein Vergleich der Spektren a und b der Abb. 2 zeigt, ist der Habitus des „A-" und „C-Spektrums" sehr ähnlich. Es tritt auch beim „A-Spektrum" etwa die gleiche Schwingung $\Delta\nu \sim 1540$ cm^{-1} auf, nur ist das „A-Spektrum" etwas nach Violett gegen „C" verschoben.

Wie man durch die Gegenüberstellung der beiden Spektren mit dem bei *o*-Xylol beobachteten Bruchstückleuchten (Spektrum c der Abb. 2) sieht, hat sich das Aussehen der Spektren und ihr Schwingungscharakter stark geändert. Gemeinsam ist den Substanzen, bei denen diese 3 neuen Spektren der Abb. 2 beobachtet werden, daß der Benzolring an zwei benachbarten C-Atomen durch Kohlenwasserstoffe substituiert ist. Der Unterschied in der Molekülstruktur der Substanzen besteht darin, daß beim *o*-Xylol 2 getrennte CH_3-Gruppen vorhanden sind, während beim Hydrinden, Inden und Tetralin ein Ringschluß bei den Substituenten besteht. Die abweichende Schwingungsstruktur des „A"- und „C-Spektrums" könnte wohl so zu verstehen sein, daß sich hier der Fünfer- bzw. Sechserring aufspaltet. Aus der großen Intensität des „A-" und „C-Spektrums" muß man schließen, daß die Bruchstücke im angeregten Zustand entstehen, und dann könnte dieses Aufspringen des Ringes die Ursache sein für die starke Störung der Schwingungen. An die Aufsprengung des Fünferringes ist deswegen gedacht, weil man sonst zu keinem Verständnis eines gemeinsamen Bruchstückes bei Hydrinden und Inden gelangt.

Allgemeine Diskussion

Die vorliegenden Befunde an den Mono- und Diderivaten des Benzols sind Anzeichen dafür, daß bei den vielatomigen organischen Molekülen, wenn sie durch Elektronenstoß in der Glimmentladung angeregt werden, die Übergänge zwischen angeregten Zuständen sicher zurücktreten gegenüber der Bildung von größeren Molekülbruchstücken. Das Auftreten von solchen Bruchstückspektren kann plausibel gemacht werden durch die Annahme von abstoßenden Potentialkurven (in Analogie zu den Verhältnissen bei den zweiatomigen Molekülen), die im Bereich der angeregten Molekülzustände in Erscheinung treten.

Ob solche Abstoßungskurven wirksam werden, und zu welchen Bruchstücken sie führen, das sind Eigenschaften der Moleküle selbst, die offensichtlich bei den organischen Substanzen eine weit größere Rolle spielen, als man es nach den Erfahrungen an den zweiatomigen Molekülen erwarten sollte. Da diese Eigenschaften in hohem Maße das Verhalten der Moleküle in angeregten Zuständen bestimmen, werden sie für eine genauere Kenntnis der Vorgänge in den Molekülen von Wichtigkeit sein. Über sie gibt aber weder die Absorptionsspektroskopie noch die Molekülstruktur Aufschluß.

Bei der Entstehung von Bruchstücken können diese prinzipiell sowohl als positives wie negatives Ion als auch als neutrale Konfiguration auftreten. Zwischen diesen drei Möglichkeiten kann zunächst nicht entschieden werden. Auf jeden Fall muß aber nach einer Ursache gesucht werden, warum diese Bruchstückleuchten in einem verhältnismäßig engen Spektralbereich, bisher nur im Sichtbaren, auftreten. Ein Phenyl- oder Benzylbruchstück, das z. B. der Träger des „V-Spektrums" sein könnte, enthält ja die π-Elektronen des Ringes genau so wie das Benzolmolekül. Trotzdem liegt seine Anregung bei 4477 Å, während die von Benzol bei 2603 Å liegt. Wir glauben, an Hand unserer Befunde annehmen zu dürfen, daß die Anregung eines unpaarigen Elektrons an der Bruchstelle die Ursache für diese Lage im Sichtbaren, also bei wesentlich kleineren Energien, sein könnte. Dann läge in den Trägern dieser Spektren der Nachweis von freien Radikalen, die einen Phenylring enthalten. Solche Radikale haben bekanntlich eine sehr kurze Lebensdauer, jedoch besteht hier durch die Anwendung spektroskopischer Methoden die Möglichkeit, auch solche kurzlebigen Konfigurationen nachzuweisen.

[7] Wie früher gezeigt[8], wird dieses „A-Spektrum" auch beim Naphthalin beobachtet, wenn man Naphthalin in einer H_2-Entladung brennt, wobei offensichtlich chemische Reaktionen auftreten. Außerdem wurde es beim Tetralin von McVicker, Marsh u. Stewart in der Tesla-Entladung beobachtet.

[8] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **6a**, 270 [1951].

Über die Ionisations- und Rekombinationsprozesse in einem Plasma und die Ionisationsformel der Sonnenkorona

Von GERHARD ELWERT

Aus dem Astronomischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 432–439 [1952]; eingegangen am 5. Februar 1952)

Befindet sich ein Plasma nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist zur Berechnung seines Ionisationsgrades die Kenntnis der Zahl der Elementarprozesse der Ionisation und Rekombination erforderlich. Es sind dies einerseits die Photoionisation und die Ionisation durch Elektronenstöße, andererseits die Rekombination unter Aussendung von Lichtquanten und durch Dreierstöße. Für jeden dieser vier Prozesse werden Formeln angegeben. Die Stoßionisationen und Photorekombinationen werden genauer diskutiert. Durch Gleichsetzung ihrer Zahl ergibt sich eine verschärfte Ionisationsformel für die Sonnenkorona, aus der man mit Hilfe des bekannten Intensitätsverhältnisses der grünen und roten Koronalinie die Temperatur der Sonnenkorona bestimmen kann. Die Genauigkeit dieser Temperaturbestimmung wird abgeschätzt.

Während bei der thermodynamischen und statistisch-mechanischen Ableitung des Ionisationsgrades thermodynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt wird und von dem Mechanismus der Ionisations- und Rekombinationsprozesse abgesehen werden kann, ist die Kenntnis der Wirkungsquerschnitte dieser Vorgänge erforderlich, sobald kein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht besteht*. Im thermodynamischen Gleichgewicht muß die Zahl der in der Zeiteinheit absorbierten Lichtquanten gleich der Zahl der emittierten sein, also bei Übergängen von diskreten zu kontinuierlichen Zuständen und umgekehrt die Zahl der Photoionisation gleich der Zahl der Photorekombinationen. Da Ionisation auch durch Elektronenstöße erfolgen kann, wobei jeweils ein freies Elektron ein im Atom gebundenes herausschlägt, muß im thermodynamischen Gleichgewicht auch die Zahl dieser Stoßionisationen gleich der Zahl der inversen Prozesse, der Dreierstoßrekombinationen sein. Ist n_i die Zahl der i-fach ionisierten, n_{i+1} die der $(i+1)$-fach ionisierten Atome, n_e die Zahl der Elektronen, jeweils auf die Volumeinheit bezogen, so ist die Zahl der

Photoionisationen	$n_i\, Q_{12}$
Photorekombinationen	$n_{i+1}\, n_e\, Q_{21}$
Ionisationen durch Elektronenstoß	$n_i\, n_e\, S_{12}$
Rekombinationen durch Dreierstöße	$n_{i+1}\, n_e^2\, S_{21}$.

Dabei sind Q_{12}, Q_{21}, S_{12} und S_{21} als Wahrscheinlichkeitskoeffizienten eingeführt.

Für die Sonnenkorona haben Biermann[1], Miyamoto[2] und v. d. R. Woolley und Allen[3] Ionisationsformeln aufgestellt, die davon ausgehen, daß die Photoionisationen gegenüber den Stoßionisationen und die Dreierstoßrekombinationen gegenüber den Photorekombinationen zu vernachlässigen sind. Es liegt also kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand vor, die Saha-Gleichung wird ungültig. Aus der Gleichsetzung der Zahl der Stoßionisationen und der Photorekombinationen ergibt sich als Ionisationsformel

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{S_{12}}{Q_{21}}\,.$$

* Die Anregung zur Bearbeitung der Grundlagen des Ionisationsgleichgewichts in einem Plasma und einer verschärften Ionisationsformel der Sonnenkorona gab die Note von Herrn Prof. Biermann vom Jahr 1947 über die Natur des stationären Zustandes in der Korona und die in ihr gültige Ionisationsformel. Er stellte in der folgenden Diskussion freundlicherweise sein dieser Note zugrunde liegendes Manuskript mit der genaueren Begründung der benutzten Näherung und der Ableitung seiner Formel zur Verfügung. Der Verfasser möchte ihm hierfür, wie für die Diskussion und die Durchsicht des Manuskripts der vorliegenden Arbeit auch an dieser Stelle herzlich danken.

[1] L. Biermann, Naturwiss. **34**, 87 [1947].

[2] S. Miyamoto, Publ. Astronom. Soc. Japan **I** [1950].

[3] R. v. d. R. Woolley u. C. W. Allen, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **108**, 292 [1948].

Die von den genannten Autoren verwendeten Ansätze für S_{12} und Q_{21} weichen voneinander ab; deshalb stimmen auch die Ionisationsformeln nicht miteinander überein. Die Unterschiede sind hauptsächlich auf ungenaue Kenntnis der Zahl der Stoßionisationen zurückzuführen. Auch ist von vornherein nicht zu übersehen, in welcher Näherung die der obigen Formel zugrunde liegenden Voraussetzungen in der Korona erfüllt sind. Hierzu ist es erforderlich, alle vier Wahrscheinlichkeitskoeffizienten zu kennen und ihre Größe zu vergleichen.

1. Zahl der Photoionisationen

Nach Kramers[4] ist der Absorptionskoeffizient für Übergänge diskret-kontinuierlich je Atom und Elektron im n-ten Quantenzustand für Frequenzen ν, die größer als die Kantenfrequenz ν_n sind,

$$\varkappa_n = \frac{64\,\pi^4}{3\sqrt{3}}\,\frac{Z^4 m\,e^{10}}{c h^6}\,\frac{1}{n^5}\,\frac{1}{\nu^3}\,. \tag{1}$$

Diese Formel ist korrespondenzmäßig-klassisch und für reines Coulomb-Feld abgeleitet. Sie läßt sich unter Einführung des Wirkungsquerschnitts für Thomson-Streuung

$$\Phi_0 = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^2 = 6{,}6\cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^2 \tag{2}$$

auch in der übersichtlicheren Form schreiben

$$\tilde{\varkappa}_n = \frac{8}{\sqrt{3}}\,\frac{\Phi_0}{\alpha^3}\,\frac{n}{Z^2}\left(\frac{\chi_n}{h\nu}\right)^3;\ \frac{8}{\sqrt{3}}\,\frac{\Phi_0}{\alpha^3} = 8\cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm}^2. \tag{3}$$

Dabei ist

$$\chi_n = \chi_{\mathrm{H}}\,\frac{Z^2}{n^2} \tag{4}$$

die Energie, mit der ein Elektron im n-ten Quantenzustand an einen Kern der Ladung Z gebunden ist, χ_{H} die Ionisationsenergie des Wasserstoffs im Grundzustand, und α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante.

Da zwischen dem Bohrschen Radius der ersten Wasserstoffbahn a_0, der Compton-Wellenlänge λ_0 und dem Elektronenradius r_0 die Beziehungen

$$\lambda_0 = \alpha a_0,\quad r_0 = \alpha\lambda_0 = \alpha^2 a_0 \tag{5}$$

bestehen, kann man auch sagen, daß der Absorptionskoeffizient größenordnungsmäßig gleich dem Produkt aus Compton-Wellenlänge und Wasserstoffradius ist.

Wellenmechanische Rechnungen[5] ergeben, daß die Kramerssche Formel für $n = 1$ mit dem Gaunt-Faktor

$$g = 8\sqrt{3}\,\pi\,\frac{\chi_1}{h\nu}\,\frac{e^{-4\xi\,\mathrm{arc\,tg}\,\xi}}{1-e^{-2\pi\xi}}$$

zu multiplizieren ist. Dabei ist

$$\xi = \sqrt{\frac{\chi_1}{h\nu-\chi_1}}\,.$$

Für die K-Absorptionskante erhält man

$$g = 8\pi\sqrt{3}\,e^{-4} = 0{,}8.$$

Die Übereinstimmung mit der Kramersschen Formel wird in dem Frequenzbereich $1 < \nu/\nu_1 < 5$ noch erheblich besser. Nach Strömgren[6] gilt sie in diesem Frequenzbereich für $n = 2$ und 3 mit noch höherer Genauigkeit. Die Kramerssche Formel wird im folgenden auch für Ionen hohen Ionisationsgrades in Anspruch genommen. Da ihr Feld von einem Coulombschen nur wenig abweicht, dürfte sie auch in diesem Fall eine gute Näherung darstellen. Es ist dann für Z die effektive Kernladung einzusetzen und a_n mit der Zahl ζ_n der beim Absorptionsvorgang gleichberechtigten Elektronen zu multiplizieren. Die Unsicherheit der Formel werde durch einen Faktor f_1 bezeichnet, für den Werte zwischen 0,6 und 1 angesetzt seien.

In einem gerichteten Strahlungsfeld der Intensität I_ν ist die Zahl der absorbierten Lichtquanten des Frequenzintervalls $\mathrm{d}\nu$

$$n_i\,\frac{\tilde{\varkappa}_n}{h\nu}\,I_\nu\,\mathrm{d}\nu\,. \tag{6}$$

Ist die Strahlungsintensität durch das Plancksche Gesetz gegeben und ist sie um einen Faktor V verdünnt, so gilt bei einer Strahlungstemperatur T_0

$$I_\nu = V\,\frac{2h\nu^3}{c^2}\,\frac{1}{e^{h\nu/kT_0}-1}\,. \tag{7}$$

Die Zahl der Photoionisationen eines Atoms oder Ions der Ionisationsenergie $h\nu = \chi$ in diesem äußeren Strahlungsfeld ist also

$$n_i\,V\,\frac{16\,f_1}{\sqrt{3}}\,\frac{\Phi_0}{\alpha^3 c^2}\,\frac{\zeta_n\,n\,\nu_n^3}{Z_{\mathrm{eff}}^2}\int_{\nu_n}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\nu}{\nu\,(e^{h\nu/kT_0}-1)}\,. \tag{8}$$

Vernachlässigt man die erzwungenen Emissionen, setzt also $e^{h\nu/kT_0} \gg 1$ voraus und geht damit zum Wienschen Gesetz über, so erhält man für den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten

[4] H. A. Kramers, Philos. Mag. J. Sci. **46**, 836 [1923].
[5] J. A. Gaunt, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **126**, 654 [1930]. Y. Sugiura, J. Physique Radium 8. 113 [1927]. F. Reiche, Z. Physik **53**, 168 [1929]. M. Stobbe, Ann. Physik **7**, 661 [1930].
[6] B. Strömgren, Z. Astrophysik **4**, 118 [1932].

$$Q_{12} = V \frac{16 f_1}{\sqrt{3}} \frac{\Phi_0}{\alpha^3 c^2} \frac{\zeta_n n \nu_n^3}{Z_{\text{eff}}^2} \operatorname{Ei}\left(\frac{\chi_n}{k T_0}\right) h_1 . \quad (9)$$

Hierin ist Ei (x) das Exponentialintegral

$$\operatorname{Ei}(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \to \frac{e^{-x}}{x} \text{ für } x \to \infty . \quad (10)$$

Infolge der exponentiellen Abnahme der Strahlungsintensität nach dem Wienschen Gesetz wird die Zahl der Photoionisationen mit wachsender Frequenz rasch sehr klein.

Zu den Photoionisationen in der tiefsten Schale kommen noch die Beiträge der höheren Schalen, die von der Besetzung der höheren Niveaus abhängen. Sie führen zu einer Vergrößerung der Zahl der Photoionisationen um einen Faktor, der in der obigen Formel mit h_1 bezeichnet ist und bei gegebener Anregungsfunktion berechnet werden kann.

2. Zahl der Photorekombinationen

Da im thermodynamischen Gleichgewicht die Zahl der Photoionisationen gleich der Zahl der Photorekombinationen sein muß, kann Q_{21} aus Q_{12} berechnet werden. Umgekehrt hatte Kramers zunächst eine Formel für die bei Rekombinationen ausgestrahlte Energie aufgestellt und aus ihr erst durch eben diese Gleichgewichtsbetrachtung den Absorptionskoeffizienten bestimmt. Auch der wellenmechanischen Berechnung des Absorptionskoeffizienten liegt die Einsteinsche Beziehung zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten A_{nm} und B_{mn} und damit die Betrachtung eines Gleichgewichtszustandes zugrunde. Ist (nach der Bezeichnungsweise von Milne[7]) ψ_n die Wahrscheinlichkeit für Ionisation durch Entfernung eines Elektrons aus der n-ten Schale unter Aufnahme eines Lichtquants $h\nu$ in einem isotropen Strahlungsfeld der Intensität I_ν, so ist die Zahl der Ionisationen durch Lichtquanten im Frequenzintervall zwischen ν und $\nu + d\nu$,

$$n_i \psi_n 4\pi I_\nu d\nu . \quad (11)$$

Ist andererseits q_n der Wirkungsquerschnitt für Rekombination eines Elektrons mit einer Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ in die n-te Schale, so ergibt sich nach Milne[7] die Beziehung

$$\psi_n = \frac{m^2 c^2 v^2}{(h\nu)^3} \frac{g_{i+1}}{g_i} q_n . \quad (12)$$

Darin ist v die Elektronengeschwindigkeit, g_{i+1} bzw. g_i sind die statistischen Gewichte der Elektronen-Konfiguration vor bzw. nach der Rekombination. Erfolgt diese in eine unbesetzte Schale der Hauptquantenzahl n, so ist $g_i/g_{i+1} = 2n^2$ und die Zahl der Elektronen ζ_n nach der Rekombination gleich 1 zu setzen. Da $n_i \tilde{\varkappa}_n 4\pi I_\nu d\nu$ die insgesamt von n_i Ionen aus dem Frequenzintervall $d\nu$ absorbierte Energie bedeutet, ist $\psi_n h\nu = \tilde{\varkappa}_n$. Damit kann q_n aus $\tilde{\varkappa}_n$ berechnet werden und ergibt sich zu

$$q_n = \frac{2^7 \pi^4 f_1}{3\sqrt{3}} \frac{Z_{\text{eff}}^4 e^{10}}{m c^3 v^2 h^3} \frac{1}{n^3} \frac{1}{h\nu} . \quad (13)$$

Diese von Kramers klassisch-korrespondenzmäßig abgeleitete Formel kann unter Verwendung der Beziehungen (2) und (4) sowie Einführung der Elektronenenergie $E = {}^1/_2 m v^2$ und der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten α auch in der übersichtlicheren Form geschrieben werden

$$q_n = \frac{4 f_1}{\sqrt{3}} \frac{\Phi_0}{\alpha} n \frac{\chi_n}{E} \frac{\chi_n}{h\nu} \quad (13a)$$

$$= 2{,}1 \cdot 10^{-22} f_1 n \cdot \frac{\chi_n}{E} \frac{\chi_n}{\chi_n + E} \text{ cm}^2 .$$

Da nach (5) $\lambda_0 r_0 = r_0^2/\alpha$, kann die Größenordnung des Wirkungsquerschnitts für Photorekombination ungefähr auch durch die Größe des Produkts von Compton-Wellenlänge und Elektronenradius gekennzeichnet werden. Unter Verwendung der Maxwellschen Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung für die Elektronen der Temperatur T_e

$$f(v)\, dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T_e}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m v^2 / k T_e} v^2 dv$$

$$= \bar{f}(E)\, dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k T_e)^{3/2}} e^{-E/kT_e} \sqrt{E}\, dE \quad (14)$$

erhält man für die Zahl der spontanen Rekombinationen von n_{i+1} Ionen und n_e Elektronen je cm³ im Energieintervall E bis $E + dE$ in die n-te Schale

$$n_{i+1} n_e q_n v f(v)\, dv = n_{i+1} n_e q_n \sqrt{\frac{2E}{m}} \bar{f}(E)\, dE \quad (15)$$

$$= n_{i+1} n_e \frac{8 \Phi_0 c}{\sqrt{3\pi}} \left(\frac{\chi_n}{k T_e}\right)^{3/2} \left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^{1/2} \frac{e^{-E/kT}}{h\nu} dE .$$

Integriert man über alle E, so erhält man für die Gesamtzahl der Rekombinationen in die n-te Schale

$$n_{i+1} n_e \frac{8 f_1}{\sqrt{3\pi}} \Phi_0 c \left(\frac{\chi_H}{k T_e}\right)^{1/2} \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n} G_1\left(\frac{\chi_n}{k T_e}\right). \quad (16)$$

Darin ist

$$G_1\left(\frac{\chi_n}{kT}\right) = \frac{\chi_n}{k T_e} e^{\chi_n / k T_e} \operatorname{Ei}\left(\frac{\chi_n}{k T_e}\right) \quad (16a)$$

ein Faktor, der für große χ_n/kT_e gegen 1 strebt und aus Tab. 1 in Abschn. 5 entnommen werden

[7] E. A. Milne, Philos. Mag. J. Sci. **47**, 209 [1924].

kann. Die obige Formel ist im Fall des Wasserstoffs ($Z_{\text{eff}} = 1$, $\chi = \chi_{\text{H}}$, $f_1 = 1$) mit der von Cillié[8] abgeleiteten

$$n_{i+1}\, n_e \frac{2^9 \pi^5}{(6\pi)^{3/2}} \frac{e^{10}}{m^2 c^3 h^3} \left(\frac{m}{kT_e}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{n^3} e^{\chi_n/kT_e} \operatorname{Ei}\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right) \quad (16\,\text{b})$$

identisch.

Die Gesamtzahl der Rekombinationen erhält man durch Summation der Beiträge in die n-te und die höheren Schalen. Bezieht man sie auf die tiefste (n_0-te) Schale, so ist der obige Ausdruck noch mit einem Faktor

$$g = \frac{\sum_{n_0}^{n_m} \frac{1}{n} G\left(\frac{\chi_n}{k\,T_e}\right)}{\frac{1}{n_0} G\left(\frac{\chi_{n_0}}{k\,T_e}\right)} \quad (17)$$

zu multiplizieren. Dabei ist die teilweise Besetzung der höheren Niveaus vernachlässigt; sie ändert den Summenwert nur unwesentlich. Die Grenze der Summation ist im Prinzip durch zwischenmolekularen Stark-Effekt festgelegt und durch die Pannekoeksche Formel[9] gegeben. In der Sonnenkorona und Nebeln, bei denen die Kenntnis der Elementarprozesse interessiert, liegt n_m infolge der

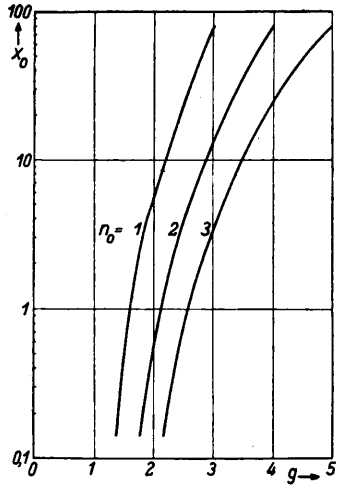


Abb. 1. Rekombination in höhere Schalen; Abszisse: g-Faktoren; Ordinate:

$$x_0 = \frac{\chi_{n_0}}{kT_e} n_0^2 = \frac{\chi_{\text{H}}}{kT_e} Z_{\text{eff}}^2.$$

[8] G. Cillié, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **92**, 820 [1932].

[9] A. Pannekoek, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **98**, 694 [1938].

geringen Elektronendichten so hoch, daß die Summe durch eine konvergente unendliche ersetzt werden kann. Da $\chi_n = \chi_{\text{H}} Z_{\text{eff}}^2/n^2$, kann g auch als Funktion von $x_0 = \chi_{\text{H}}/kT_e Z_{\text{eff}}^2$ und n_0 betrachtet werden. Von Argumenten χ_n/kT_e an, die kleiner als etwa 0,1 sind, kann die Näherungsformel $\operatorname{Ei}(x) \to -\ln\gamma x$ verwendet werden, wobei $\ln\gamma$ die Eulersche Konstante ist; außerdem kann man dann von der Summe zum Integral übergehen. In der Abb. 1 ist der Verlauf von g in Abhängigkeit von x_0 und n_0 dargestellt. Für den Rekombinationskoeffizienten ergibt sich also

$$Q_{21} = \frac{8 f_1}{\sqrt{3\pi}} \Phi_0 c \left(\frac{\chi_{\text{H}}}{kT_e}\right)^{1/2} \frac{\chi_n}{\chi_{\text{H}}} n G_1 g. \quad (18)$$

3. Ionisation durch Elektronenstoß

Schon im Jahre 1912 hat Thomson[10] auf Grund der klassischen elektrodynamischen Gesetze eine Formel für den Wirkungsquerschnitt eines Atoms bei Ionisation durch Elektronenstoß abgeleitet. Ist E die kinetische Energie des stoßenden Elektrons, E_s die übertragene Energie, so gilt für den Abstand d des gestoßenen Elektrons von der Einfallsrichtung des stoßenden

$$d^2 = \frac{e^4}{E}\left(\frac{1}{E_s} - \frac{1}{E}\right). \quad (19)$$

Damit ein Elektron der Bindungsenergie χ_n aus dem Atomverband herausgeworfen wird, muß $E_s \geqq \chi_n$ sein, d. h. d darf einen durch die Formel gegebenen Maximalwert nicht überschreiten. Ist b die Zahl der gleichberechtigten Elektronen, so ist der Wirkungsquerschnitt für ionisierende Stöße

$$q_n^* = b\pi d^2 = \frac{b\pi\, e^4}{E}\left(\frac{1}{\chi_n} - \frac{1}{E}\right). \quad (20)$$

Führt man die Ionisationsenergie des Wasserstoffs in der ersten Bohrschen Bahn und $U = E/\chi_n$ ein, so kann man die Formel auch schreiben

$$q_n^* = 4b\pi a_0^2 \left(\frac{\chi_{\text{H}}}{\chi_n}\right)^2 \frac{U-1}{U^2};\ \pi a_0^2 = 9\cdot 10^{-17}\,\text{cm}^2. \quad (20\,\text{a})$$

Da der Bohrsche Radius $a_n = a_0 n^2/Z$ ist, so bedeutet dies nach (4), daß der Stoßquerschnitt q_n^*, von dem Faktor $4b\,(U-1)/U^2$ abgesehen, um den Faktor $1/Z^2$ kleiner ist, als der der Bohrschen Theorie entsprechende geometrische Querschnitt.

Thomas[11] hat die klassische Theorie verfeinert, indem er die Bewegung der gebundenen Elektronen

[10] J. J. Thomson, Philos. Mag. J. Sci. **23**, 449 [1912].

[11] L. H. Thomas, Proc. Cambridge philos. Soc. **23**, 829 [1927].

in ihrer Bahn und die Vergrößerung der Elektronengeschwindigkeit durch die Kernanziehung berücksichtigte. Weiter haben Webster, Hansen und Duveneck[12] die Zunahme der Dichte der einfallenden Elektronen in den Schalen durch die Ablenkung am Kern in Rechnung gestellt. Durch diese Korrekturen wird die obige Formel für den Wirkungsquerschnitt noch mit dem Faktor

$$1 + \frac{2}{3} T \frac{U-1}{U}$$

multipliziert; dabei ist T das Verhältnis der kinetischen Bahnenergie zur Ionisationsenergie, also etwa 1. In dem uns interessierenden Fall, daß die Elektronenenergie nicht viel größer ist, als die Ionisationsenergie, ist der obige Faktor praktisch konstant.

Wellenmechanische Berechnungen des Wirkungsquerschnitts für Stoßionisation wurden von Bethe[13] auf Grund der Bornschen Näherung durchgeführt. Er erhielt als Ionisierungsfunktion

$$q_n^* = \frac{\pi e^4}{E \chi_{nl}} b_{nl} \ln \frac{4E}{B_{nl}}. \qquad (21)$$

Dabei liegt b_{nl} für die inneren Schalen zwischen 0,2 und 0,6 und es ist $B_{nl} \approx 1{,}6\ \chi_{nl}$. Die Gültigkeit dieser Formel ist jedoch entsprechend den Voraussetzungen der Bornschen Näherung nur für Energien zu erwarten, die ein mehrfaches der Ionisationsenergie sind. Soden[14] hat die Bornsche Näherung unter Verwendung einer Eigenfunktion des Stoßelektrons, in der bereits die Wirkung des mittleren Atomfeldes berücksichtigt ist, so abgeändert, daß sie auch auf Energien anwendbar ist, die nur wenig größer sind, als die Ionisationsenergie. Seine Rechnungen für Übergänge aus der K-Schale ins Kontinuum ergeben in dem interessierenden Bereich einen ganz ähnlichen Verlauf der Ionisierungsfunktion wie die Bornsche Näherung; die Wirkungsquerschnitte sind ihr gegenüber nur etwas vergrößert. Entsprechende Rechnungen hat Burhop[15] für die K-Schale von Ni, Ag und Hg sowie für die L_I-, L_{II}- und L_{III}-Schale von Ag und Hg durchgeführt.

Messungen des Wirkungsquerschnitts wurden von Smith und Tate[16] an Wasserstoff und von Smith[17] an He durchgeführt. Für Ionisation bei höheren Temperaturen interessieren besonders Messungen bei hohen Ionisationsenergien. Wisshak[18] hat solche bei der K-Ionisation von Cr, Cu, Mo und Ag gemacht und etwas kleinere Werte gefunden, als nach der Thomson-Formel zu erwarten waren. Neuere Messungen stammen von Clark[19], Webster, Hansen und Duveneck[12], die ebenfalls die K-Ionisation von Ag untersuchten, sowie von Smick und Kirkpatrick[20], ferner von Pockman, Webster, Kirkpatrick und Harworth[21], die sich auf die K-Ionisation von Ni beziehen.

Obwohl die Wirkungsquerschnitte und die Ionisationsenergien der genannten Elemente um mehrere Größenordnungen verschieden sind, lassen sie sich in einem einheitlichen Diagramm mit relativ geringer Streuung darstellen, wenn q_n^* auf die

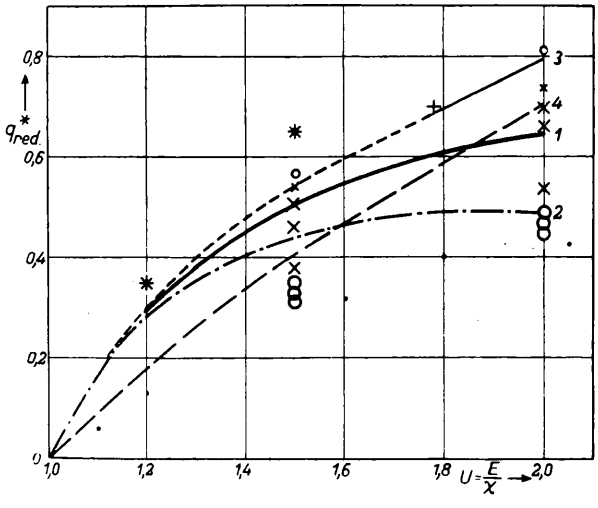


Abb. 2. Reduzierter Wirkungsquerschnitt

$$q^*_{red} = \frac{q^*_n}{\pi a_0^2 (\chi_H/\chi_n)^2 \zeta_n}$$ für Stoßionisation.

Theoretische Werte:
Kurve 1: nach Gl. (23).
Kurve 2: nach Thomson, Gl. (20 b).
Kurve 3: nach Soden, K-Schale von Ag.
nach Burhop: ○ Ag K-Schale; ○ L_I-, L_{II}- und L_{III}-Schale.
× Hg K-Schale: × L_I-, L_{II}- und L_{III}-Schale.
Experimentelle Werte:
Kurve 4: H; ••• He; + Ni K-Schale, * Ag K-Schale.

[12] D. L. Webster, W. W. Hansen u. F. B. Duveneck, Physic. Rev. **43**, 839 [1933].
[13] H. Bethe, Ann. Physik **5**, 325 [1930].
[14] D. Graf Soden, Ann. Physik **19**, 409 [1934].
[15] E. H. S. Burhop, Proc. Cambridge Philos. Soc. **36**, 43 [1940].
[16] P. Smith u. Tate, Physic. Rev. **48**, 30 [1935].
[17] P. Smith, Physic. Rev. **36**, 1293 [1930].
[18] F. Wisshak, Ann. Physik **5**, 507 [1930].
[19] J. C. Clark, Physic. Rev. **48**, 30 [1935].
[20] A. E. Smick u. P. Kirkpatrick, Physic. Rev. **67**, 153 [1945].
[21] L. T. Pockman, D. L. Webster, P. Kirkpatrick u. K. Harworth, Physic. Rev. **71**, 330 [1947].

Flächeneinheit $\pi a_0^2 (\chi_H/\chi_n)^2$ bezogen in dem relativen Energiemaß $U = E/\chi_n$ aufgetragen wird. In der Abb. 2 sind die Messungen an H, He, Ag, Ni, die gerechneten Werte von Burhop sowie die Kurve von Soden eingezeichnet. Die Wirkungsquerschnitte beziehen sich jeweils auf ein Elektron in der betr. Schale. Außerdem ist die aus der Thomson-Gleichung folgende Kurve mit $b = \zeta_n/2$

$$q^*_{\mathrm{red}} = \frac{q^*_n}{\zeta_n \pi a_0^2 \left(\frac{\chi_H}{\chi_n}\right)^2} = 2\,\frac{U-1}{U^2} \qquad (20\,\mathrm{b})$$

eingetragen. Sie gibt die Rechnungen und Messungen bei schwereren Elementen in einem Bereich, der etwa durch $U < 1{,}6$ gegeben ist, mit verhältnismäßig geringer Schwankungsbreite wieder. Dieser Bereich enthält die wesentlichen Energien. Oberhalb der Ionisationsenergie, die bei den schwereren Elementen in der Sonnenkorona etwa bei 350 eV liegt, ist die relative Zahl der stoßenden Elektronen nach der Maxwell-Verteilung im wesentlichen durch $e^{-(E-\chi)/kT_e}$ gegeben. Da z. B. für $7 \cdot 10^5$ Grad $kT_e = 61$ eV, ist diese Zahl bei $E - \chi = 140$ eV schon um eine Zehnerpotenz abgesunken. Diese Energie entspricht $U = 1{,}4$, liegt also innerhalb des durch die Thomson-Formel dargestellten Bereichs. Bei größeren Werten von U, die bei kleinen Ionisationsenergien interessieren, gibt die Thomson-Formel im Mittel für die einzelnen Elemente aber etwas zu kleine Wirkungsquerschnitte. Eine bessere Darstellung liefert die Funktion

$$q^*_{\mathrm{red}} = c_1 \frac{(U-1)^l}{U} \text{ mit } c_1 = 1{,}2 \text{ und } l = 3/4, \qquad (22)$$

die jedoch für $l < 1$ zu unendlich steilem Anstieg der Ionisierungsfunktion führt, oder

$$q^*_{\mathrm{red}} = c_2 \frac{U-1}{U^2}[1 + c_3 (U-1)] \text{ mit } c_2 = 2, c_3 = 0{,}3\,. \qquad (23)$$

Letztere ist in der Abb. 2 mit eingetragen. Fügt man zur Erfassung der Schwankung noch einen Unsicherheitsfaktor f_2 hinzu, so hat dieser etwa Werte zwischen 0,5 und 1,3.

Unter Verwendung der Maxwellschen Energieverteilung der Elektronen (14) und der Formel (23) für den Wirkungsquerschnitt ergibt sich als Zahl der Stoßionisationen bei ζ_n Elektronen in der n-ten Schale

$$n_i n_e \int_{\chi_n}^{\infty} q_n \sqrt{\frac{2E}{m}}\, \bar{f}(E)\, \mathrm{d}E = n_i n_e\, 2\, c_2 \sqrt{\pi}\, \alpha a_0^2 c \zeta_n \cdot \left(\frac{kT_e}{\chi_n}\right)^{1/2} \left(\frac{\chi_H}{\chi_n}\right)^{3/2} e^{-\chi_n/kT_e} f_2 G_2\,.$$

Dabei ist G_2 ein Korrekturfaktor von der Größenordnung 1, der durch

$$G_2 = (1 - c_3)\left[\frac{\chi_n}{kT_e} - \left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)^2 \cdot e^{\chi_n/kT_e}\, \mathrm{Ei}\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)\right] + c_3 \qquad (24)$$

bestimmt ist. Zahlenwerte sind für $c_3 = 0{,}3$ in Tab. 1 (Abs. 5) angegeben. Berücksichtigt man durch einen Faktor h_2, daß sich die Elektronen zum Teil in angeregten Zuständen befinden, so erhält man für den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten

$$S_{12} = \frac{3\,c_2}{4\sqrt{\pi}} \frac{\Phi_0 c}{\alpha^3} f_2 \zeta_n \left(\frac{kT_e}{\chi_n}\right)^{1/2} \left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^{-3/2} e^{-\chi_n/kT_e}\, G_2 h_2\,. \qquad (25)$$

4. Rekombination durch Dreierstöße

Der Wahrscheinlichkeitskoeffizient S_{21} für Rekombination durch Dreierstöße ergibt sich aus S_{12} wiederum durch Betrachtung des Zustandes thermodynamischen Gleichgewichts. In ihm muß die Zahl der Stoßionisationen gleich der Zahl der Dreierstoßrekombinationen sein, also gelten

$$n_i n_e S_{12} = n_{i+1} n_e^2 S_{21}\,,$$

wobei für $n_{i+1}\, n_e/n_i$ die Saha-Gleichung zu verwenden ist. Da sowohl in ihr, wie in S_{12} derselbe Exponentialfaktor enthalten ist, hebt er sich bei der Berechnung von S_{21} heraus und man erhält

$$S_{21} = 6\pi \frac{\Phi_0 c}{\alpha^3} a_0^3 f_2 \frac{\zeta_n u_i}{u_{i+1}} \frac{\chi_n}{kT_e} \left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^{-3} G_2 h_2 \qquad (26)$$

(u_i und u_{i+1} sind die Zustandssummen).

5. Ionisationsformel für die Sonnenkorona

Aus den aufgestellten Formeln für die Zahl der Ionisations- und Rekombinationsprozesse ist nun leicht zu entnehmen, welche Vorgänge in der Sonnenkorona von Bedeutung sind. In ihr ist $n_e \approx 10^8$, $T_e \approx 10^6$ Grad, also $kT_e \approx 50$—100 eV; dagegen ist die Temperatur der Photosphäre T_0 etwa $5 \cdot 10^3$ Grad und $kT_0 \approx 0{,}5$ eV. Der Wahrscheinlichkeitskoeffizient Q_{21} für Photorekombination ist im wesentlichen bestimmt durch den Faktor $\Phi_0 c = 8\pi/3\, \alpha^4 a_0^2 c$, der für Dreierstoßrekombination durch $\alpha a_0^5 c$. Ersterer ist also etwa um den Faktor $\alpha^3 a_0^{-3} \approx 10^{19}$ größer. Mit $n_e = 10^8$ ist somit $n_e S_{21} \ll Q_{21}$. Die Dreierstoßrekombinationen sind gegenüber den Photorekombinationen zu vernachlässigen. Andererseits enthält der Wahrscheinlichkeitskoeffizient Q_{12} für Photoionisation nach (9) und (10) das

Exponentialglied $e^{-\chi_n/kT_0}$. Es wird für eine Ionisationsenergie von 350 eV, die einer Wellenlänge von etwa 35 Å entspricht $\approx e^{-700}$, infolge der exponentiellen Abnahme der Strahlungsintensität nach dem Wienschen Gesetz extrem klein. In S_{12} ist der Exponent von der Größenordnung 4 bis 7, da die Koronatemperatur etwa 100-mal höher ist als die der Photosphäre. Es ist somit $n_e S_{12} \gg Q_{12}$. Gegenüber den Ionisationen durch Elektronenstoß sind die Photoionisationen durch die Strahlung der Photosphäre vollkommen belanglos. Außer ihnen sind aber noch die Photoionisationen durch die Strahlung der Korona selbst zu berücksichtigen, deren Zahl viel größer ist. Da aber die mit dem Absorptionskoeffizienten (3) unter Verwendung der Baumbachschen Formel für die Elektronendichte und der relativen Häufigkeit der Elemente berechnete optische Tiefe für das in Betracht kommende Frequenzgebiet sehr klein gegen eins ist, ist zu erwarten, daß auch diese Prozesse vernachlässigt werden können. Eine genauere Diskussion wird in einer anderen Arbeit durchgeführt, da sie erst auf Grund der Berechnung der Eigenstrahlung der Korona möglich ist. Die Ionisationsformel für die Korona reduziert sich bei verschwindenden Photoionisationen und Dreierstoßrekombinationen auf

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{S_{12}}{Q_{21}}.$$

Da Stoßionisationen und Photorekombinationen proportional zur Elektronendichte n_e sind, ist das Gleichgewicht unabhängig von ihr. Mit (18) und (25) erhält man

$$\frac{n_i}{n_{i+1}} = \frac{32\,\alpha^3}{3\sqrt{3}\,c_2}\,\frac{f_1}{f_2}\,\frac{G_1 g}{G_2 h_2}\,\frac{n}{\zeta_n}\left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^2 \frac{\chi_n}{kT_e}\,e^{\chi_n/kT_e}. \quad (27)$$

Die Faktoren G_1 und G_2 sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

χ_n/kT_e	1	2	3	4	5	6	7
G_1	0,6	0,72	0,78	0,82	0,85	0,87	0,88
G_2	0,58	0,69	0,75	0,79	0,85	0,85	0,86

Tab. 1.

Ihr Quotient kann also durch 1 ersetzt werden. Dasselbe gilt für den Faktor h_2, der die Stoßionisation aus angeregten Zuständen berücksichtigen soll. Ist $\chi_{n_0 n} = \chi_{n_0} - \chi_n$ das Anregungspotential, so ist die Zahl der Stoßionisationen proportional zu $\frac{\chi_{n_0}^2}{\chi_n^2}\,e^{-\chi_{n_0 n}/kT_e}$, bezogen auf ihre Zahl in der n_0-ten Schale; die Zahl der Elektronen in angeregten Zuständen kann proportional zu $e^{-\chi_{n_0 n}/kT}$ gesetzt werden, wobei T_a die Anregungstemperatur ist. Da $T_a \ll T_e$, spielen die Ionisationen in angeregten Zuständen keine Rolle, d. h. der Faktor h_2 kann durch 1 ersetzt werden.

Von Biermann[1] wurde 1947 die Formel

$$\frac{n_i}{n_{i+1}} = \frac{16\pi}{3\sqrt{3}}\,\frac{e^2}{hc}\,\alpha\,\frac{kT_e}{mc^2}\left(\frac{\chi}{kT_e}\right)^{l+1} e^{\chi/kT_e} \quad (28)$$

abgeleitet. Dabei war ein Ansatz für den Wirkungsquerschnitt für Stoßionisation q_n^* verwendet worden, der der Gl. (22) hinsichtlich der Abhängigkeit dieses Wirkungsquerschnitts von der Elektronenenergie entspricht; α bedeutet in der obigen Formel nicht die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, sondern einen von diesem Ansatz abhängigen Zahlenfaktor. Er ergab sich mit den damaligen Annahmen für q_n^* von der Größenordnung 1 bis 10. Durch Vergleich von (27) und (28) erhält man nun für den Parameter α den Wert

$$\alpha = \frac{4 g Z_{\text{eff}}^2}{\pi n \zeta_n c_2} \cdot \frac{f_1 G_1}{f_2 G_2 h_2}. \quad (29)$$

Mit $c_2 = 2$, $h_2 = 1$, $f_1 = f_2$, $G_1 = G_2$ wird für das Ionisationsgleichgewicht Fe XII — Fe XIII ($\chi_n = 349$ eV, $n = 3$, $Z_{\text{eff}}^2 = 230$, $g \approx 4$, $\zeta_n = 5$) der Wert von α etwa 40, also gut eine Größenordnung höher, als nach der früheren Schätzung.

Die Ionisationsformel (27) lautet in einer für die praktische Rechnung brauchbaren Form

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = 8{,}3 \cdot 10^5\,\frac{f_2}{f_1}\,\frac{\zeta_n}{g n}\left(\frac{\chi_H}{\chi_n}\right)^2 \frac{e^{-\chi_n/kT_e}}{\chi_n/kT_e}. \quad (30)$$

Aus ihr kann durch Produktbildung eine Formel für das Häufigkeitsverhältnis von FeX zu FeXIV abgeleitet werden. Dieses interessiert besonders, da FeX die rote Koronalinie (6374 Å) und Fe XIV die grüne Koronalinie (5303 Å) erzeugt. Dabei tritt im Exponenten das arithmetische Mittel, im Nenner das geometrische Mittel der Ionisationsenergien auf. Mit den Werten[22] 261 eV, 289 eV, 345 eV, 380 eV für Fe X bis Fe XIII werden beide Mittel praktisch gleich, so daß man unter Verwendung von g-Werten für etwa $8 \cdot 10^5$ Grad die Formel erhält

$$\frac{n_{\text{FeXIV}}}{n_{\text{FeX}}} = \left(620\,\frac{f_2}{f_1}\,\frac{e^{-x}}{x}\right)^4 \text{ mit } x = \frac{320}{(kT_e)_{\text{Volt}}}. \quad (31)$$

In Abb. 3 ist dieses Verhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur T_e dargestellt.

[22] E. Lisitzin, Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. **X** [1940].

Vom Häufigkeitsverhältnis kann man auch direkt zu dem Intensitätsverhältnis der grünen zur roten Koronalinie E_{5303}/E_{6374} übergehen, das nach Edlén[23] durch die Beziehung

$$\frac{E_{5303}}{E_{6374}} = 2{,}4\,\frac{n_{\mathrm{Fe\,XIV}}}{n_{\mathrm{Fe\,X}}}$$

bestimmt und in der Abbildung ebenfalls angegeben ist. Mit $f_2 = f_1$ ergibt sich dann bei gleicher Intensität der grünen und roten Koronalinie eine Temperatur von 750 000 Grad. Da f_2 nach Abschn. 3 Werte zwischen etwa 0,5 und 1,3 annimmt und die Unsicherheit des Wertes von f_1 nach Abschn. 1 zwischen etwa 0,6 und 1 angesetzt wurde,

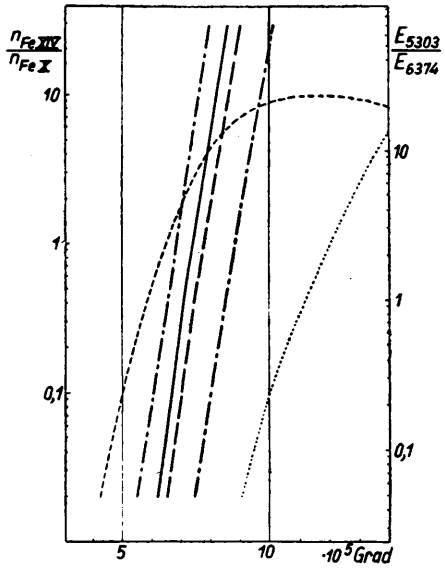


Abb. 3. Häufigkeitsverhältnis $n_{\mathrm{Fe\,XIV}}/n_{\mathrm{Fe\,X}}$ und Intensitätsverhältnis der grünen und roten Koronalinie E_{5303}/E_{6374} in Abhängigkeit von der Temperatur nach Gl. (31). — — mit $f_2/f_1 = 1$ und —·—·—· Unsicherheitsbreite $f_2/f_1 = 2$ bzw. 0,5; —— mit $f_2/f_1 = 1{,}25$; - - - - nach Waldmeier-Petri; ···· nach Miyamoto.

liegt f_2/f_1 damit zwischen ungefähr 2 und 0,5. Die entsprechenden Kurven für $n_{\mathrm{Fe\,XIV}}/n_{\mathrm{Fe\,X}}$ bzw. E_{5303}/E_{6374} sind in Abb. 3 mit eingezeichnet. Sie sind um etwa $1 \cdot 10^5$ Grad beiderseitig der Kurve für $f_2 = f_1$ verschoben. Danach ergibt sich, daß die kinetische Temperatur mit einer Genauigkeit von ungefähr ± 15% bestimmt werden kann. Diese Unsicherheit bezieht sich natürlich nicht auf die Bestimmung der relativen Temperatur innerhalb der Korona. Da die wahrscheinlichsten Werte der Unsicherheitsfaktoren nach Abb. 2 $f_2 \approx 1$ und nach Abschn. 1 $f_1 \approx 0{,}8$ sind, ist die genaue Kurve in der linken Hälfte des Unsicherheitsbereiches zu erwarten. Es ist deshalb die Kurve für $f_2/f_1 = 1{,}25$ ausgezogen eingetragen. Mit diesem Wert erhält man bei gleicher Intensität der grünen und roten Koronalinie eine Temperatur von 710 000 Grad. Die verschiedenen Werten des Intensitätsverhältnisses entsprechenden Temperaturen sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

$\frac{E_{5303}}{E_{6374}}$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	1	2	3	5	10	20
$T_e \cdot 10^{-5}$	6,3	6,4	6,6	6,7	6,9	7,1	7,3	7,4	7,6	7,8	8,0

Tab. 2.

Nach Waldmeier[24] schwankt das Intensitätsverhältnis um etwa eine Größenordnung nach oben und unten, so daß die Koronatemperatur zwischen etwa $6 \cdot 10^5$ Grad und $8 \cdot 10^5$ Grad variiert.

Nach Abschluß der vorstehenden Untersuchungen erschien eine Arbeit von Herrn Prof. Waldmeier[25] über Variationen der Koronatemperatur. In ihr sind Werte für den Quotienten $n_{\mathrm{Fe\,XIV}}/n_{\mathrm{Fe\,X}}$ angegeben, die einerseits einer graphischen Darstellung von Miyamoto entnommen, andererseits nach der Ionisationsformel von Allen und v. d. R. Woolley von Petri berechnet sind. Die entsprechenden Kurven wurden noch in der Abb. 3 zum Vergleich mit eingetragen.

Auf Grund der Formeln für die Zahl der Ionisations- und Rekombinationsprozesse läßt sich eine verallgemeinerte Ionisationsformel eines Plasmas gewinnen, die die Saha-Gleichung, die vorstehend abgeleitete Ionisationsformel der Sonnenkorona sowie diejenige der Gasnebel als Sonderfälle enthält. Hierüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

[23] B. Edlén, Z. Astrophysik **22**, 30 [1942].

[24] M. Waldmeier, Die Sonnenkorona, Birkhäuser, Basel 1951.

[25] M. Waldmeier, Z. Astrophysik **30**, 137 [1952].

Vergleich solarer Erscheinungen mit der Veränderlichkeit von Sternen in Gasnebeln

Von HANS-JOST BINGE*

(Z. Naturforschg. **7a**, 440–444 [1952]; eingegangen am 24. Januar 1952)

Die vorliegenden Untersuchungen über die RW Aurigae-Veränderlichen machen es wahrscheinlich, daß diese Sterne einen sonnenähnlichen Charakter haben. Dadurch liegt es nahe, die Besonderheiten dieser Sterne durch eine der Fleckenaktivität der Sonne analoge, aber viel stärkere Erscheinung zu erklären. Es wird in dieser Arbeit gezeigt, daß die Beobachtungen sich dadurch gut verstehen lassen.

Im Anschluß daran wird versucht, die Aktivität der Sonne durch äußere Einflüsse, wie sie für die RW Aurigae-Sterne angenommen werden, auf mechanischem Wege zu erklären.

Es ist eine alte Frage, ob die Sonnenflecken eine Art schwache Veränderlichkeit der Sonne hervorrufen. Vor etwa 80 Jahren nahm Zöllner an, daß die Sonnenflecken Schlackenbildungen, also Vorboten einer allmählichen Abkühlung der Sonne wären. Er behauptete ferner, daß bei weiterer Abkühlung diese Flecken immer ausgedehnter würden und schließlich zu einem Mira-Lichtwechsel führen könnten. Bei der weiteren Entwicklung der Astrophysik wurde diese primitive Anschauung aufgegeben, denn es stellte sich heraus, daß die Mira-Sterne und andere rote Veränderliche (μ Cephei) Riesen sind. Außerdem wurde durch die Hypothesen von Faye, v. Oppolzer und Bjerknes, welche durch die spektro-heliographischen Aufnahmen von Hale und anderen gestützt wurden, dem Abkühlungscharakter des Fleckenphänomens jeder Boden entzogen

Wenn man heute das Fleckenphänomen im Sinne einer Veränderlichkeit der Sonne untersuchen will, muß man sich vor allem die Stellung der Sonne im Russell-Diagramm vor Augen halten und sich fragen, welche Veränderlichkeit überhaupt bei einem Hauptreihenstern des Spektraltyps GO zu erwarten sein kann. Danach scheiden sofort Mira-, δ Cephei-, RV Tauri- und RR Lyrae-Veränderlichkeit aus, da es sich bei allen diesen um Riesen handelt; ebenso μ Cephei und R Coronae borealis.

Es bleibt also nur die sog. Zwergveränderlichkeit übrig. Unter den veränderlichen Sternen dieser Art scheiden natürlich sofort Sterne wie die Novae, die Nova-ähnlichen, die U Geminorum- und Z Camelopardalis-Sterne aus, da

1. der Lichtwechsel dieser Sterne in Formen erfolgt, die von denen bei der Sonne bekannten Erscheinungen gänzlich verschieden sind und
2. es sich wahrscheinlich um Übergänge von der Hauptreihe zu den Weißen Zwergen handelt.

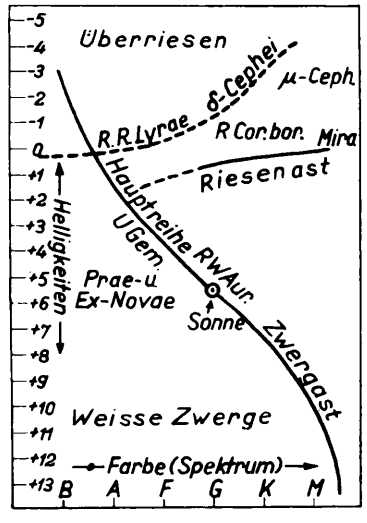


Abb. 1. Lage der Veränderlichen im Russell-Diagramm (nach H. U. Sandig).

Bei echten Hauptreihensternen kommen wohl nur die folgenden Arten von sog. Nebelveränderlichen[1] vor:

* Hamburg 24, Graumannsweg 50.

[1] Die Einteilung stammt von K. Himpel, Himmelswelt **52**, 94 [1942].

I. B-Sterne und A-Sterne bis etwa A 3 werden durch Nebel zu zeitlich sehr ausgedehnten Minima (von der Größenordnung 10 Jahre) angeregt, wobei das Spektrum häufig Emissionslinien zeigt. (Z. B.: X Persei, RX Puppis.)

II. Von etwa A 5 an bis GO sind die Minima häufig nur noch von der Dauer weniger Tage bis Wochen, aber es treten keine Aufhellungen über das normale Maximallicht auf. Über die Spektra ist wenig bekannt. (Z. B.: T Orionis, BN Orionis, RY Orionis und RY Tauri.)

III. dG- bis dM-Sterne werden durch den Nebel völlig gestört, so daß Z Camelopardalis-ähnliche Lichtausbrüche mit BN Orionis-artigen Minima in unregelmäßiger Folge abwechseln. Das Spektrum zeigt häufig helle Linien. Diese Sterne sind die unruhigsten und unregelmäßigsten von allen Veränderlichen. (Z. B.: RW Aurigae, T Tauri, RU Lupi, R Coronae australis, Y Leporis und UZ Tauri[2].

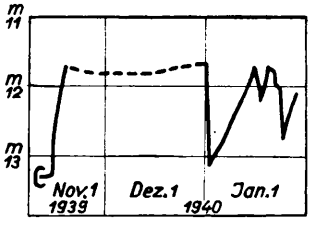


Abb. 2a. Teil der Lichtkurve von RW Aurigae nach Himpel[1].

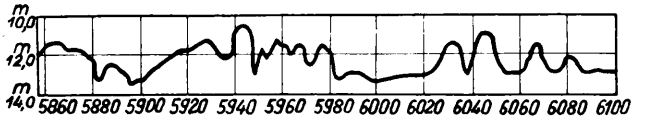


Abb. 2b. Lichtkurve von RR Tauri nach L. Jacchia*.

Zu Abb. 2a und 2b. RW Aurigae und RR Tauri haben beide annähernd den gleichen Spektraltyp wie die Sonne (dGO) und zeigen den typischen raschen Lichtwechsel.

Besteht nun eine Ähnlichkeit zwischen den beiden letzteren Gruppen von Hauptreihen-Veränderlichkeit und dem Sonnenfleckenphänomen? Zunächst ist dazu zu sagen, daß die täglichen Sonnenflecken-Relativzahlen häufig äußerst raschen und unregelmäßigen Schwankungen unterliegen, wie wir sie auch aus den Lichtkurven der RW Aurigae-Sterne kennen. Da nun Flecke weniger Licht emittieren als der ungestörte Teil der Sonnenoberfläche, so ist die Kurve der Relativzahlen gewissermaßen die umgekehrte Lichtkurve der Sonne. Spiegelt man die Sonnenfleckenkurve an der Zeitachse, so erhält man ein ungefähres Bild der Lichtkurve. Wie dieses Bild zeigt, würde bei entsprechender Verstärkung der Veränderlichkeit die Sonne als RW Aurigae-Stern klassifiziert werden müssen.

Da im Sonnenflecken-Minimum die Kurve der Relativzahlen einen ruhigeren Verlauf hat, ist der Ruhezustand der Veränderlichen mit dem Fleckenminimum gleichzusetzen. Bei T Orionis, BN Orionis und einigen ähnlichen Sternen fällt nun der Ruhezustand mit dem hellen Licht zusammen. Daraus muß gefolgert werden, daß das helle Licht dem Fleckenminimum entspricht.

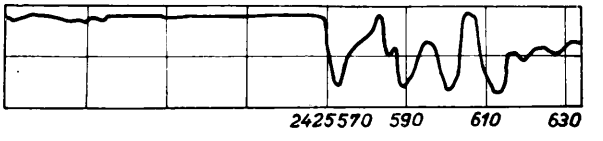


Abb. 3a. Plötzliches Einsetzen der Veränderlichkeit bei T Orionis (nach L. Jacchia)*.

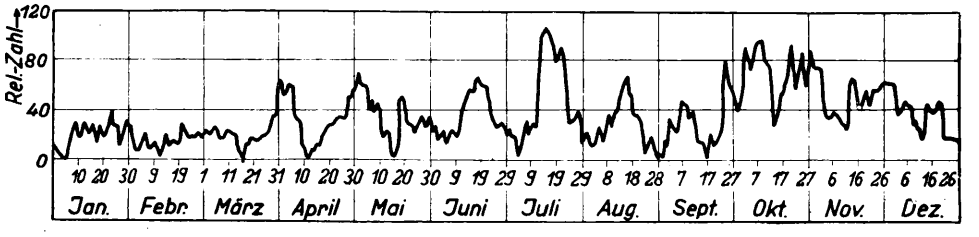


Abb. 3b. Tägliche Flecken-Relativzahlen für das Jahr 1945 nach der Züricher Statistik. (Astronom. Mitt. Zürich Nr. 148.) Man beachte besonders die plötzliche Verstärkung der Fleckentätigkeit Ende März.

[2] Bzgl. der Spektra vgl. H. Ludendorff, Handb. Astrophysik Bd. VI. Ferner A. Joy, Astrophysic. J. 102, 168 [1945].

* Die Abbildungen 2b und 3a sind der Arbeit „La stella variabili" in den Veröffentlichungen des Astronom. Obs. Univ. Bologna Bd. II Nr. 1—16 [1929 bis 1934] entnommen).

Nehmen wir also einmal an, daß die RW Aurigae-Sterne G- bis M-Sterne der Hauptreihe seien, die durch Nebel zur Fleckenbildung angeregt werden, so erheben sich vier schwerwiegende Fragen:

1. Sind die spektralen Anomalien mancher RW Aurigae-Sterne durch diese Hypothese erklärbar?
2. Gibt es RW Aurigae-Sterne mit so kleiner Amplitude, daß sie die Analogie zum gegenwärtigen Zustand der Sonne wahrscheinlich machen?
3. Kann für die Fleckenbildung auf der Sonne ein sie umgebender Nebel verantwortlich gemacht werden?
4. Wenn ja, wie ist dann der Mechanismus der Fleckenbildung zu deuten?

Bzgl. Frage 1 muß gesagt werden, daß in Verbindung mit den Flecken auf der Sonne häufig Energieausbrüche vorkommen, welche z. T. mit Materialausbrüchen verbunden — ein Emissionsspektrum[3] zeigen, das in seiner qualitativen Zusammensetzung den Emissionslinien der Spektra von T Tauri, RW Aurigae, RU Lupi und R Coronae australis entspricht (hauptsächlich Linien von H, He I, Ca I, Ca II, Fe I, Fe II, Ti II, Cr I, Cr II und einigen anderen Elementen, z. B. Na I und Sc II). Bei den Sternen mit permanenten Emissionsspektra braucht man nur anzunehmen, daß dauernd heftige Eruptionen erfolgen.

Zu Frage 2 ist zu bemerken, daß Hoffmeister bei seinen Felderplanarbeiten eine ganze Reihe von RW Aurigae-Sternen sehr kleiner Amplitude gefunden hat. Auch diese Sterne zeigen vorzugsweise G-Spektra. Ihre Spektra streuen allerdings zwischen etwa AO und M. Da aber die roten RW Aurigae-Sterne wie Y Leporis auch zur Hauptreihe gehören[4], kann angenommen werden, daß alle RW Aurigae-ähnlichen Typen Hauptreihensterne von sonnenähnlicher Konstitution sind.

Zur Frage 3 ist zu sagen, daß schon allein das Zodiakallicht beweist, daß unsere Sonne von einer Wolke interstellarer Materie umgeben ist. Biermann vertritt den Standpunkt[5], daß diese Materie sogar dichter ist, als man früher annahm. Es dürfte denkbar sein, daß die Sonne immer noch in einem dünnen Ausläufer des Nölkeschen Eiszeitnebels[6] steht. Daher wäre auch von dieser Seite der Vergleich mit den Nebelveränderlichen zulässig.

Mit Frage 4 schneidet man ein sehr heikles Problem an, das allerdings nunmehr unter einem gänzlich neuen Gesichtswinkel erscheint. Es sei hier gestattet, eine Ansicht vorzutragen, die der oben wahrscheinlich gemachten Identität zwischen der Fleckenbildung und einer Art Nebelveränderlichkeit (RW Aurigae- oder BN Orionis-Veränderlichkeit) Rechnung trägt. Die Ursache der Fleckenbildung wird bei dieser Annahme auf die Wechselwirkung zwischen Stern und Nebel zurückgeführt. Wie kann man sich diese Wechselwirkung veranschaulichen?

Wie schon von verschiedenen Autoren[7] ausgeführt worden ist, bildet sich um einen Stern im Nebel eine sehr ausgedehnte Verdichtung von Nebelmaterie. In dieser Hülle liegt nun der Mechanismus der Veränderlichkeit. Denn, da der Stern nicht im Nebel ruht, sondern einerseits eine fortschreitende Bewegung ausführt, andererseits aber um seine Achse rotiert und — falls Planeten vorhanden — auch von diesen beeinflußt wird, treten in der Nebelhülle Strömungen und Turbulenzen auf, welche sehr heftig sein können. Nölke hat u. a. bei seiner Erklärung des Kometeneinfangs die bei einer reinen Translationsbewegung auftretenden Erscheinungen untersucht. Er kommt zu dem Resultat, daß sich hinter der Sonne ein Schweif aus verdichteter Nebelmaterie bildet und die Sonne selbst von einer Nebelhülle umgeben wird. In diesem Schweif und in der Hülle wirbelt die verdichtete Nebelmaterie chaotisch durcheinander. Die Geschwindigkeit dieser Turbulenz unmittelbar an der Sternoberfläche ist nach Nölke von der Größenordnung

[3] Vgl. R. S. Richardson u. R. Minkowski, Astrophysic. J. **89**, 847 [1939]; C. W. Allen, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **100**, 635 [1940]; M. A. Ellison, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **106**, 500 [1946].

[4] Auf Grund theoretischer Überlegungen erscheint es dem Verf. absolut unwahrscheinlich, daß M-Riesen im Nebel rasche Veränderlichkeit großer Amplitude zeigen. Vielmehr ist bei roten Riesen im Nebel eine langsame Veränderlichkeit kleiner Amplitude zu erwarten, wie K. Himpel das ja auch bei T Carinae und W Serpentis nachgewiesen hat (vgl. Himmelswelt **52**, 94 [1942]).

[5] Nach briefl. Mitt. an den Verfasser.

[6] Vgl. K. Himpel, Z. Naturforschg. **2a**, 425 [1947]; C. Hoffmeister, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. **18** [1936]; W. Becker, Z. Astrophysik **11**, 89 [1935], Fortschr. Astronom. **1**, [1938].

[7] Vgl. K. Himpel[1]; M. C. Johnson, Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. 88, 392 [1928]; H. Ludendorff, Handb. Astrophysik Bd. VI, S. 82; E. W. Brown, Astrophysic. J. **53**, 169 [1921]; F. Nölke, Das Problem der Entstehung unseres Planetensystems § 158 [1919].

der parabolischen Geschwindigkeit, die bei der Sonne etwa 620 km/sec beträgt. Im Gebiet der inneren Korona werden nun tatsächlich auch Strömungen von der Größenordnung einiger 100 km/sec beobachtet und zwar an den Protuberanzen. Wenn auch für die eruptiven Protuberanzen der Strahlungsdruck (namentlich des Lyman-Kontinuums — nach Unsöld) verantwortlich gemacht werden kann, so treten doch Bewegungen auf, die nur durch Turbulenz erklärbar sind. Als Beispiele seien nur die Tornado-Protuberanzen und diejenigen Protuberanzen angeführt, welche in einen Fleck hineingesogen werden. Wie Filmaufnahmen beweisen, sind diese Vorgänge weit verbreitet und stellen ein Charakteristikum der Protuberanzen überhaupt dar. Außerdem werden die Protuberanzen manchmal von Gebieten mit völlig ungestörter Photosphäre angesogen. Gerade die letzte Erscheinung erweckt den Eindruck, daß in der inneren Korona Kräfte wirksam sind, die nicht im Sonnenkörper selbst ihren Ursprung haben.

Man könnte nach alledem erwarten, daß sich bei stärkerer Nebelveränderlichkeit auch die Protuberanzen stärker bemerkbar machen. Daß dies wirklich der Fall ist, scheint der Stern AB Aurigae zu beweisen. Dieser Stern steht nach Shapley[8] in einem Dunkelgebiet und gehört zur ersten der oben angeführten Klassen von Nebenveränderlichen (Spektrum AOep). Über die breiten dunklen Wasserstofflinien des AO-Spektrums lagern sich schmale helle Komponenten, welche gegen die Absorptionslinien um wechselnde Beträge von der Größenordnung 100 km/sec verschoben erscheinen. Ein Doppelstern scheint nicht vorzuliegen, da andere Linien normal sind, und Merrill[9] kommt zu dem Schluß, daß vermutlich intensive Protuberanzen als Quelle der verschobenen H-Emissionslinien anzunehmen sind. Er schreibt wörtlich: „Indeed, a curious parallelism between typical features of Be-Spectra and certain phenomena of the solar chromosphere indicates a degree of similarity between the physical conditions in atmospheres of Be-stars and those in the chromosphere and prominences and suggests, by way of speculations, that the (unknown) cause of rapid motion in prominences may perhaps, in stars hotter then the sun, be sufficiently powerful and well organised to produce observable effects in the spectrum of the integrated light".

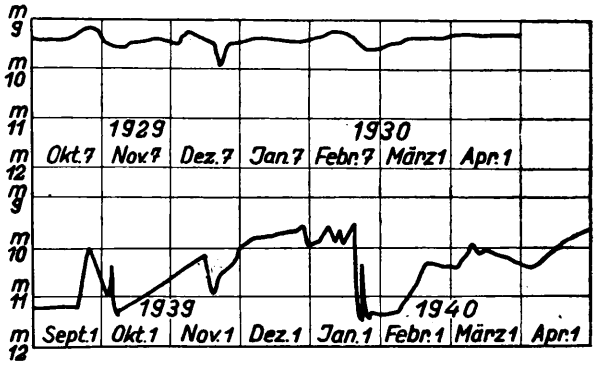


Abb. 4. Lichtkurve von BN Orionis (Spektrum A 7), oben Ruhezustand, unten Zustand starker Veränderlichkeit; nach Himpel[1].

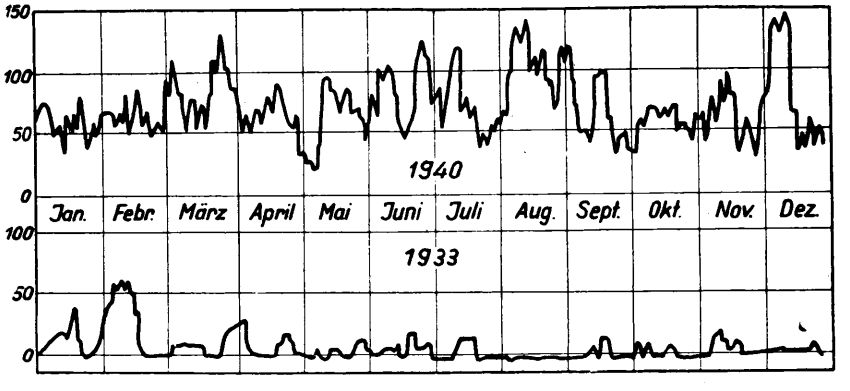


Abb. 5. Ruhiger (1933) und unruhiger (1940) Verlauf der Sonnenflecken-Relativzahlen (nach den Astronom. Mitt. Zürich).

[8] Vgl. H. Shapley, Harvard Bull. **1924**, 798; Handb. Astrophysik Bd. VI Kap. 2 Ziff. 13.

[9] Vgl. P. W. Merrill, Astrophysic. J. **77**, 103 [1933].

Wenn diese Ansicht über die Be-Sterne richtig ist, so bedeutet die Tatsache, daß eine Anzahl solcher Sterne mit komplexen Balmer-Linien (γ Cassiopeiae, Pleione, R Monocerotis, S Doradus, AG Carinae) Beziehungen zu Nebeln haben, eine Stütze unserer Auffassung über die Natur der Bewegungen in den Protuberanzen.

Da nun die Protuberanzen in gewissem Maße mit der Fleckenbildung zusammenhängen, spricht diese Überlegung für die vorgetragene Hypothese über die Natur der Nebelveränderlichkeit.

Über die Entstehung einer bipolaren Fleckengruppe kann man sich nun folgende Vorstellung machen.

Ein Wirbelfaden aus der Korona wandert in den Sonnenkörper ein. Seine Eintritt- und Austrittstelle bilden die Flecke einer bipolaren Gruppe. Da nun nach v. Oppolzer[10] der eindringende Wirbel sich erhitzt, so nimmt die Opazität der Photosphäre im Wirbelfaden zu, wodurch in diesem Gebiet weniger Energie nach außen gelangt (vgl. Johnson[7]). Dadurch vermindert sich die Oberflächentemperatur, so daß das G-Spektrum der Sonne im Kernfleck in ein K-Spektrum übergeht und dieses Gebiet als dunkler Fleck auf der Sonnenscheibe erscheint.

Damit stimmt überein, daß kurz vor der Bildung einer Fleckengruppe die Chromosphäre an der Stelle des künftigen Flecks besonders hell aufleuchtet. Dies ist ein Zeichen dafür, daß einmal die Fleckenbildung von außen nach innen fortschreitet und sie zweitens mit einer anfänglichen Erhitzung[11] beginnt.

Leider bietet diese Theorie noch keine Erklärung für die elfjährige Periode und für den Wechsel in der Polarität der Sonnenflecke. Es sind aber einige Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß auch bei T Orionis, BN Orionis, T Tauri, X Persei usw. Zeiten der Unruhe mit solchen der Ruhe wechseln. Es muß das Ziel weiterer Untersuchungen sein, bei den Nebelveränderlichen Erscheinungen festzustellen, die der elfjährigen Periode entsprechen. Als Ursache für diese Erscheinungen dürften wohl auch rein mechanische Vorgänge in der Nebelhülle — etwa die Gravitationswirkung von Planeten — in Frage kommen.

Da bei den chromosphärischen Eruptionen außer der sichtbaren Strahlung und der UV-Strahlung im Lyman-Gebiet auch eine starke Radiofrequenz-Strahlung[12] und schnell bewegte Atomkerne mit Energien $> 10^9$eV (kosmische Strahlung)[13] ausgesandt werden, so ergibt sich aus der Annahme der Existenz intensiver Eruptionen auf den RW Aurigae-Sternen die Hypothese, daß ein großer Anteil der galaktischen Radiofrequenz-Strahlung und der kosmischen Strahlung auf solchen Sternen entsteht. Im Zusammenhang mit der Himpelschen Ansicht über die Ursache der Eiszeiten (Himpel[6]) ergäbe sich, daß in den Eiszeiten die kosmische Strahlung wesentlich verstärkt gewesen sein muß. Daraus resultieren interessante Einblicke in die Phylogenie und namentlich in den Prozeß der Neuentstehung ganzer Tierklassen, über die der Verf. an anderer Stelle referiert hat[14].

[10] Selbst wenn man der Meinung ist, daß die thermodynamischen Voraussetzungen der Oppolzerschen Theorie nicht zutreffen, so kann man dennoch leicht eine Überhitzung des Fleckenwirbels dadurch erhalten, daß die elektrisch leitende Gasmasse in einem Magnetfeld rotiert und sich dabei Wirbelströme bilden, welche den Wirbel aufheizen.

[11] In diesem Zusammenhang dürften auch die Beziehungen zwischen den R Coronae borealis-Sternen und den Nebelveränderlichen deutbar sein. Bei beiden Gruppen wird durch Erhitzung der Photosphäre die Opazität gesteigert, was eine Abnahme der Ausstrahlung zur Folge hat. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Nebelveränderlichen von außen und die R Cor. bor.-Sterne von innen aufgeheizt werden.

[12] A. C. B. Lovell u. C. J. Banwell, Nature [London] **158**, 517 [1946].

[13] S. E. Forbush, Physic. Rev. **70**, 771 [1946]; A. Ehmert, Z. Naturforschg. **3a**, 264 [1948].

[14] H.-J. Binge, „Über die vermutliche Ursache der Korrelation zwischen der phylogenetischen Entwicklung der Säugetiere und Klimawechseln in geologischer Vergangenheit". Veröffentlichungen des Instituts für Physikal.-biolog. Lichtforschung, Hamburg 1949. In dieser Arbeit ist bereits eine kurze Zusammenfassung der Fleckenentstehungshypothese des Verf. enthalten.

NOTIZEN

Volumenänderung von Supraleitern

Von H. Koppe

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 445 [1952]; eingeg. am 10. Mai 1952)

Nach der von Heisenberg vorgeschlagenen Theorie unterscheidet sich der Zustand des Supraleiters von dem des Normalleiters dadurch, daß ein Bruchteil Δn der Elektronen zu einer Art Gitter zusammengefroren ist. Dabei tritt ein Gewinn ΔE_{pot} an potentieller Energie auf, der teilweise durch einen (infolge der Unschärferelation notwendigen) Aufwand ΔE_{kin} an kinetischer Energie kompensiert wird. Für $T = 0$ bekommt man eine maximale Kondensationsenergie ΔE_{M}, die mit der Sprungtemperatur T_s größenordnungsmäßig gemäß der Beziehung

$$\Delta n \, k \, T_s = \Delta E_{\text{M}} \tag{1}$$

zusammenhängen muß[1].

Da in einem Metall nur Coulombsche Kräfte wirken, muß für das System als Ganzes der Virialsatz gelten, d. h. es muß

$$W = E_{\text{pot}} + 2 E_{\text{kin}} = 0 \tag{2}$$

sein. Für die Supraleitungselektronen gilt diese Beziehung aber nicht, wenn man die Rechnung für konstante Kernabstände durchführt, sondern der Beitrag

$$\Delta W = \Delta E_{\text{pot}} + \Delta E_{\text{kin}} \tag{3}$$

wird im allgemeinen von Null verschieden sein. Man könnte ΔW etwa auf Grund des früher[1] durchgerechneten Modelles berechnen. Es ist aber zu erwarten, daß größenordnungsmäßig ganz allgemein gelten muß:

$$\Delta W \sim \Delta E_{\text{M}}. \tag{4}$$

[1] Vgl. hierzu H. Koppe, Ergebn. exakt. Naturwiss. **23**, 315 [1950], Gl. (42).

Das würde im Widerspruch mit (2) stehen. Das liegt daran, daß die Annahme konstanter Kernabstände die stillschweigende Einführung zusätzlicher nichtcoulombscher Kräfte bedeutet. Läßt man diese, die in Wirklichkeit nicht vorhanden sind, wieder weg, so muß man die Übereinstimmung mit (2) herstellen, indem man eine kleine Änderung des Gesamtvolumens des Metalles zuläßt. Dann gilt für die freien Elektronen im Gleichgewicht:

$$\frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial V} = \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial V} + \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial V} = 0\,,$$

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial V} + 2\,\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial V} = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial V}\,.$$

Der Virialsatz wird also erfüllt, wenn zwischen Normal- und Supraleiter eine kleine Volumdifferenz ΔV besteht, die für $T = 0$ dem Betrage nach gegeben ist durch

$$\Delta V \sim \frac{k \, T_s \cdot \Delta n}{\partial E_{\text{kin}}/\partial V}\,. \tag{5}$$

Benutzt man für E_{kin} den Wert für freie Elektronen, so erhält man

$$\left|\frac{\Delta V}{V}\right| \sim 5\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{k\,m}{\hbar^2 N_{\text{L}}^{2/3}} V_{\text{A}}^{2/3} \, T_s \, \frac{\Delta n}{n_0}$$

$$\sim 8\, V_{\text{A}}^{2/3} \, T_s \, \frac{\Delta n}{n_0} \cdot 10^{-4}\,. \tag{6}$$

In diesem Ausdruck ist das Produkt der ersten drei Faktoren ~ 10, während $\Delta n_s/n_0 \sim 10^{-4}$ sein muß. Man erhält deshalb für die Volumenänderung

$$\frac{\Delta V}{V} \sim 10^{-7}\,.$$

Das stimmt gut mit einem von Ginsberg[2] angegebenen Wert überein.

[2] W. L. Ginsberg, Theorie der Supraleitung in: Abhandlungen aus der sowjetischen Physik II, Berlin 1952, Seite 142.

BERICHTIGUNG

Berichtigung

Zu J. Krug und L. Sieg, Die Struktur der Hochtemperatur-Modifikationen des CuBr und CuJ (Z. Naturforschg. **7a**, 369–371 [1952]).

Aus technischen Gründen ließen sich die Tab. 1—4 nicht an den richtigen Stellen im Text unterbringen; sie sind vor folgenden Zeilen zu lesen:

Tab. 1 auf S. 370, rechte Spalte, vor der 2. Zeile von unten,

Tab. 2 auf S. 371, linke Spalte, vor der 12. Zeile von oben,

Tab. 3 auf S. 371, linke Spalte, vor der 6. Zeile von unten,

Tab. 4 auf S. 371, rechte Spalte, vor der 18. Zeile von oben.

NOTIZEN

Volumenänderung von Supraleitern

Von H. Koppe

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 445 [1952]; eingeg. am 10. Mai 1952)

Nach der von Heisenberg vorgeschlagenen Theorie unterscheidet sich der Zustand des Supraleiters von dem des Normalleiters dadurch, daß ein Bruchteil Δn der Elektronen zu einer Art Gitter zusammengefroren ist. Dabei tritt ein Gewinn ΔE_{pot} an potentieller Energie auf, der teilweise durch einen (infolge der Unschärferelation notwendigen) Aufwand ΔE_{kin} an kinetischer Energie kompensiert wird. Für $T = 0$ bekommt man eine maximale Kondensationsenergie ΔE_{M}, die mit der Sprungtemperatur T_s größenordnungsmäßig gemäß der Beziehung

$$\Delta n \, k \, T_s = \Delta E_{\text{M}} \tag{1}$$

zusammenhängen muß[1].

Da in einem Metall nur Coulombsche Kräfte wirken, muß für das System als Ganzes der Virialsatz gelten, d. h. es muß

$$W = E_{\text{pot}} + 2 E_{\text{kin}} = 0 \tag{2}$$

sein. Für die Supraleitungselektronen gilt diese Beziehung aber nicht, wenn man die Rechnung für konstante Kernabstände durchführt, sondern der Beitrag

$$\Delta W = \Delta E_{\text{pot}} + \Delta E_{\text{kin}} \tag{3}$$

wird im allgemeinen von Null verschieden sein. Man könnte ΔW etwa auf Grund des früher[1] durchgerechneten Modelles berechnen. Es ist aber zu erwarten, daß größenordnungsmäßig ganz allgemein gelten muß:

$$\Delta W \sim \Delta E_{\text{M}}. \tag{4}$$

[1] Vgl. hierzu H. Koppe, Ergebn. exakt. Naturwiss. **23**, 315 [1950], Gl. (42).

Das würde im Widerspruch mit (2) stehen. Das liegt daran, daß die Annahme konstanter Kernabstände die stillschweigende Einführung zusätzlicher nichtcoulombscher Kräfte bedeutet. Läßt man diese, die in Wirklichkeit nicht vorhanden sind, wieder weg, so muß man die Übereinstimmung mit (2) herstellen, indem man eine kleine Änderung des Gesamtvolumens des Metalles zuläßt. Dann gilt für die freien Elektronen im Gleichgewicht:

$$\frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial V} = \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial V} + \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial V} = 0\,,$$

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial V} + 2\,\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial V} = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial V}\,.$$

Der Virialsatz wird also erfüllt, wenn zwischen Normal- und Supraleiter eine kleine Volumdifferenz ΔV besteht, die für $T = 0$ dem Betrage nach gegeben ist durch

$$\Delta V \sim \frac{k \, T_s \cdot \Delta n}{\partial E_{\text{kin}}/\partial V}\,. \tag{5}$$

Benutzt man für E_{kin} den Wert für freie Elektronen, so erhält man

$$\left|\frac{\Delta V}{V}\right| \sim 5\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{k\,m}{\hbar^2 N_{\text{L}}^{2/3}} V_{\text{A}}^{2/3} \, T_s \, \frac{\Delta n}{n_0}$$

$$\sim 8\, V_{\text{A}}^{2/3} \, T_s \, \frac{\Delta n}{n_0} \cdot 10^{-4}\,. \tag{6}$$

In diesem Ausdruck ist das Produkt der ersten drei Faktoren ~ 10, während $\Delta n_s/n_0 \sim 10^{-4}$ sein muß. Man erhält deshalb für die Volumenänderung

$$\frac{\Delta V}{V} \sim 10^{-7}\,.$$

Das stimmt gut mit einem von Ginsberg[2] angegebenen Wert überein.

[2] W. L. Ginsberg, Theorie der Supraleitung in: Abhandlungen aus der sowjetischen Physik II, Berlin 1952, Seite 142.

BERICHTIGUNG

Berichtigung

Zu J. Krug und L. Sieg, Die Struktur der Hochtemperatur-Modifikationen des CuBr und CuJ (Z. Naturforschg. **7a**, 369–371 [1952]).

Aus technischen Gründen ließen sich die Tab. 1—4 nicht an den richtigen Stellen im Text unterbringen; sie sind vor folgenden Zeilen zu lesen:

Tab. 1 auf S. 370, rechte Spalte, vor der 2. Zeile von unten,

Tab. 2 auf S. 371, linke Spalte, vor der 12. Zeile von oben,

Tab. 3 auf S. 371, linke Spalte, vor der 6. Zeile von unten,

Tab. 4 auf S. 371, rechte Spalte, vor der 18. Zeile von oben.

Zur korrespondenzmäßigen Theorie der Spinwellengleichungen*

Von RUDOLF HAAG

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. **7a**, 449–458 [1952]; eingegangen am 27. November 1951)

Im 1. Teil der Arbeit wird das Problem der Modellfähigkeit einer quantenphysikalischen Theorie in Zusammenhang gebracht mit dem Begriff der „Verwirklichung" von Gruppen. Es wird gezeigt, daß in der abstrakten Theorie u. U. Möglichkeiten mit umfaßt werden, die in der Natur nicht verwirklicht sind, während die Angabe eines Modells eine Auswahl unter diesen Möglichkeiten trifft. Die Anwendung dieser Begriffsbildungen wird diskutiert am Beispiel der Spinoperatoren der Elementarteilchen. Der zweite Teil der Arbeit behandelt die höheren Näherungen in dem „feldmechanischen Modell" der Punktpartikel mit dem Ergebnis: die Korrespondenz zu den von Bhabha u. a. diskutierten Spinwellengleichungen bleibt auch in höheren Näherungen bestehen. Die wachsende Komplikation wirkt sich nur im Masseoperator aus. Das Modell liefert jedoch nur Teilchen mit ganzzahligem Spin und ist daher noch unvollständig.

Verallgemeinerungen der Dirac-Gleichung auf Teilchen mit beliebigem Spin sind von verschiedenen Autoren diskutiert worden[1]. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist eine Spinwellengleichung der Form

$$g_\alpha \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{e}{c} A_\alpha \right) + f . \psi = 0 . \qquad (1)$$

Dabei sind die Spinmatrizen g_α sowie der Operator f mit x_β und $\partial/\partial x_\beta$ vertauschbar. Untereinander genügen sie den Relationen

$$\begin{aligned} [g_\alpha, g_\beta] &= -i g_{\alpha\beta}, \text{ (Definitionsgleichung für } g_{\alpha\beta}) \\ [g_{\alpha\beta}, g_\beta] &= -i g_\alpha , \qquad (2) \\ [g_{\alpha\beta}, g_{\beta\gamma}] &= -i g_{\alpha\gamma} . \end{aligned}$$

Kommutatoren von Größen mit lauter verschiedenen Indizes verschwinden. Die Größe f ist eine noch unbekannte Funktion der g-Größen und vermutlich noch weiterer Operatoren, die mit x und $\partial/\partial x$ vertauschbar sind.

Dieses Ergebnis stellt den ersten Schritt zu einer Theorie der Elementarteilchen dar, in der die Partikel verschiedener Spin- und Massewerte als verschiedene Quantenzustände *eines* Grundgebildes aufgefaßt werden, das durch Gl. (1) beschrieben wird. Die individuellen Wellengleichungen ergeben sich aus (1), indem man die verschiedenen irreduziblen Matrixdarstellungen des Kommutatorrings (2) einsetzt[2]. Das Problem des Massenspektrums liegt dabei in der Größe f.

Verschiedene Autoren haben versucht, das Spinphänomen im Sinne eines klassischen Modells zu verstehen[3]. Das Ziel derartiger Betrachtungen ist letztlich die korrespondenzmäßige Begründung der Gl. (1), wobei man insbesondere hoffen wird, Aufschlüsse über die Sammelgröße f zu erhalten. Eine solche Begründung ist in gewissem Umfang in den Arbeiten von Bopp gelungen (vgl. insb. A), der zeigen konnte, daß ein beschleunigungsabhängiges Zusatzglied in der Lagrange-Funktion des Teilchens zu einem kanonischen Formalismus Anlaß gibt, dessen Hamilton-Funktion und Poisson-Klammerrelationen zu (1) bzw. (2) korrespondieren. Dieses Zusatzglied ist als 1. Näherung des konservativen Anteils der Strahlungsreaktion unmittelbar verständlich. Im 2. Teil dieser Arbeit werden wir dasselbe Problem unter Berücksichtigung der höheren Näherungen behandeln (höhere Zeitableitungen in der Lagrange-Funktion).

Bevor wir uns dieser Frage zuwenden, soll jedoch im 1. Teil der Arbeit das Problem der Modellfähigkeit allgemeiner angeschnitten werden. Es ist ja

* Auszug aus der Dissertation München 1951.

[1] N. Kemmer, Proc. Roy. Soc., [London], Ser. A **173**, 91 [1940]; L. de Broglie, Théorie générale des particules à spin, Paris; H. A. Kramers, F. J. Belinfante u. I. K. Lubanski, Physica 8, 597 [1941]; H. Bhabha, Rev. mod. Physics **21**, 451 [1949].

[2] Die Relationen (2) sind gerade die Strukturrelationen der orthogonalen Gruppe im $Rn-1$, wenn der Index α die Werte $1 \ldots n$ durchlaufen kann. Mit Hilfe dieses Gesichtspunktes lassen sich die Matrixdarstellungen von (2) für beliebiges n klassifizieren. Vgl. F. Bopp u. F. L. Bauer, Z. Naturforschg. **4a**, 611 [1949], im folgenden als A zitiert.

[3] S. z. B. W. Wessel, Z. Naturforschg. **1**, 622 [1946]; H. Hönl u. A. Papapetrou, Z. Physik **122**, 512 [1939]; F. Bopp, Z. Naturforschg. **3a**, 564 [1948], dort auch Hinweise auf weitere Arbeiten.

keineswegs eine überall akzeptierte Meinung, daß jedes quantenphysikalische Phänomen auch ein klassisches Analogon haben müsse. Auch die Eindeutigkeit einer solchen Korrespondenz ist zweifelhaft. Existenz und Eindeutigkeit eines Modells sind jedoch *dann* klar, wenn die quantenphysikalischen Größen durch Differentialoperatoren dargestellt sind. Die Jordansche Regel ($\hbar/i \cdot \partial/\partial x \to p$), welche der geometrischen Näherung in der Optik entspricht, liefert sofort eine klassische Theorie in kanonischer Form. Wir wollen daher etwas spezieller „klassisches Modell" und „Darstellung der Größen durch Differentialoperatoren" gleichsetzen. Die Frage lautet dann: In welchen physikalischen Konsequenzen unterscheidet sich eine Definition der Operatoren durch ihre Vertauschungsrelationen [wie in (2)] von einer — natürlich damit verträglichen — Darstellung durch Differentialoperatoren?

Die Antwort soll dem nächsten Paragraphen vorbehalten bleiben, wo wir auch einige Beispiele für Differentialdarstellungen des Kommutatorrings (2) diskutieren wollen. Hier sei lediglich noch vorweggenommen, daß wenn die g_α und f in (1) durch Differentialoperatoren im Raum irgendwelcher kontinuierlicher Variablen v_μ dargestellt werden, der Übergang zur Wellengleichung eines speziellen Teilchens durch einen Separationsansatz

$$\psi(v, x) = \sum_{i=1}^{n} \Phi^{(i)}(v) \cdot \psi^{(i)}(x)$$

erfolgt. Dabei müssen die $\Phi^{(i)}(v)$ die Eigenschaft haben, durch die Spinoperatoren in sich transformiert zu werden[4]. Dadurch ist jedem Operator g eine n-reihige Matrix g_{ji} zugeordnet gemäß

$$g \Phi^{(i)} = \sum_j g_{ji} \Phi^{(j)}$$

und Gl. (1) reduziert sich auf eine n-komponentige Wellengleichung im x-Raum allein.

§ 1. Die Bedeutung von Modellen

a) Abstrakte Gruppe Verwirklichung und Darstellung[5]

Die infinitesimalen Elemente einer kontinuierlichen Gruppe bilden nach Lie stets einen geschlossenen Kommutatorring. Umgekehrt ist durch Vorgabe dieses Rings die Gruppen*struktur* bereits vollständig festgelegt. Wir können also die Vertauschungsrelationen als Strukturrelationen einer Gruppe auffassen. Wenn wir andererseits die g-Größen durch Differentialoperatoren in irgendwelchen Vektor- oder Spinorräumen $\mathfrak{R}$ darstellen, so bedeutet dies, daß wir der durch (2) abstrakt definierten Gruppe Verwirklichungen durch bestimmte Transformationsgruppen der Räume $\mathfrak{R}$ an die Seite stellen. Diese Verwirklichungen sind selbstverständlich alle isomorph. Bedeutet dies, daß sie hinsichtlich ihrer physikalischen Konsequenzen alle gleichwertig sind? Einen Gesichtspunkt zur Beantwortung dieser Frage liefert das in der Einleitung geschilderte Separationsverfahren. Es stellt zunächst die Aufgabe, die irreduziblen Eigenfunktionssätze des Lie'schen Rings (2) zu bestimmen[6]. Jeder solche Funktionssatz transformiert sich nach einer irreduziblen Gruppe. Wir sagen nun:

In einer bestimmten Verwirklichung (Transformationsgruppe des Raumes $\mathfrak{R}$) der (abstrakten) Gruppe ist die irreduzible Darstellung D gerade n-fach enthalten, wenn es n verschiedene Funktionssätze in $\mathfrak{R}$ gibt, die sich nach D transformieren[7].

Die verschiedenen Verwirklichungen unterscheiden sich — sofern sie in nicht eindeutig aufeinander abbildbaren Räumen $\mathfrak{R}$ spielen — gerade durch die Vielfachheiten n_i mit denen die verschiedenen möglichen Darstellungen D_i in ihnen vorkommen. Speziell kann es auch sein, daß einzelne n_i verschwinden, d. h. gewisse Darstellungen in einer Verwirklichung überhaupt nicht enthalten sind. Wir sollen solche Verwirklichungen *unvollständig* nennen.

Die physikalische Bedeutung dieser Dinge im Rahmen unserer Betrachtung ist die folgende: Die Gesamtheit der Darstellungen des Kommutatorrings (2) findet man in A klassifiziert. Jede einzelne Darstellung ergibt in (1) eingesetzt die Spinwellengleichung eines Teilchens. Eine Aussage darüber, ob wirklich jedes nach (2) mögliche Spinverhalten in der Natur realisiert ist bzw. ob evtl. auch mehrere Teilchen desselben Spins existieren, enthält (1) und (2) nicht. Erst innerhalb einer Verwirklichung von

[4] Das Verfahren ist z. B. geläufig bei den Drehimpulsoperatoren der Schrödinger-Theorie. Durch sie wird jede Kugelfunktionsfamilie mit einem gemeinsamen Hauptindex in sich transformiert.

[5] In bezug auf Gruppen unterscheiden wir hier die beiden Begriffe „Verwirklichung" und „Darstellung". Der erste möge — wie im Text erklärt — eine Transformationsgruppe im Raum irgendwelcher kontinuierlicher Variabler bezeichnen. Der Begriff „Darstellung" sei vorbehalten für eine Wiedergabe der Gruppenstruktur durch *endliche* Matrizen.

[6] Wegen der Begriffsdefinitionen und der Durchführung der Aufgabe vgl. F. Bopp u. R. Haag, Z. Naturforschg. **5a**, 644 [1950], im folgenden als B zitiert.

[7] Vgl. Zit. B. In der dort behandelten Verwirklichung der Drehgruppe ist z. B. die Darstellung $D(j)$ gerade $(2j+1)$-fach enthalten.

(2) (im obigen Sinne) gibt es auf diese Frage eine Antwort.

Dies ist von besonderem Interesse für die Frage nach der Einordnung des Protons. Bei ausschließlicher Beachtung der durch (2) fixierten algebraischen Zusammenhänge erscheint es unvermeidlich, dem Proton eine andere Darstellung zuzuordnen als dem Elektron, wobei dann lediglich die mindestens 16-komponentigen Gleichungen des (maximalen) Spins 3/2 in Frage kommen. Dies würde in einer „Modelltheorie" zwar auch noch gelten, wenn — wie bisher meist vorausgesetzt wurde — der Massenoperator f eine Funktion der g-Größen[8] allein ist. Wir haben jedoch jetzt die Möglichkeit, daß einerseits in der richtigen Verwirklichung die Dirac-Darstellung mehrfach enthalten ist und daß andererseits in f ein Operator vorkommt, der etwa mit den $\dot{g}$-Größen vertauschbar ist, obwohl er im Raum derselben Variablen v_μ spielt. Die Eigenwerte eines solchen Operators unterscheiden gerade die verschiedenen Funktionsätze, die zur gleichen Darstellung des g-Rings gehören. Derartige Verhältnisse sind in einfachster Weise an der in B diskutierten Verwirklichung der Drehgruppe zu studieren. Zu der Darstellung $D(j)$ existieren dort $(2j+1)$ verschiedene Funktionssätze. Sie werden unterschieden durch die Eigenwerte des Operators $\partial/\partial\chi$.

Zum Abschluß der Diskussion: „Modell oder nicht" sei noch auf ein Beispiel hingewiesen, in dem die abstrakte Formulierung tatsächlich Möglichkeiten mit umfaßt, die in der Natur nicht verwirklicht sind. Betrachten wir die Dirac-Gleichung für ein Elektron im Zentralfeld. Würden wir hier die Bahndrehimpulsoperatoren durch ihre Vertauschungsrelationen definieren, so würden auch stationäre Zustände mit halbzahligem Bahndrehimpuls d. h. ganzzahligem Gesamtdrall in der Lösungsgesamtheit enthalten sein.

b) Beispiele für Verwirklichungen von (2)

Wir diskutieren hier — als Beispiele zu den vorausgeschickten allgemeinen Bemerkungen — drei Verwirklichungen des erweiterten[8] Rings (2). Ihre Herkunft soll uns hier wenig beschäftigen. Es sei nur erwähnt, daß der erste eine vereinfachte Schreibweise des Ansatzes von Wessel[9] ist. Der zweite findet sich in A. Der dritte ist ebenfalls aus den kanonischen Darstellungen von A abgeleitet. Die Bezeichnungen: $\gamma_1 \ldots \gamma_4$ sind ein Satz Diracscher Matrizen. $\gamma_5 = \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_3 \cdot \gamma_4$. ξ und η sind kanonisch konjugierte Undoren, d. h. für das Folgende ist $\eta = \hbar/i \cdot \partial/\partial\xi$. u_α und s_α sind Vierervektoren. Die Ansätze schreiben sich damit in folgender Weise:

$$g_\alpha = \frac{1}{2}\,\xi\gamma_\alpha\eta;\quad g_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\,\xi\gamma_\alpha\gamma_\beta\eta\quad(\alpha,\beta = 1\ldots5). \tag{I}$$

Im klassischen Bereich kann man die Realität der g-Größen erreichen durch die Nebenbedingung $\eta = -i\gamma_4\xi^*$. Da diese Bedingung im Operatorbereich nicht möglich ist, sind die Operatoren (I) nicht hermitisch, was uns jedoch für das Folgende nicht stört.

$$\begin{aligned} g_\alpha &= \frac{1}{2}\,(\xi\gamma_\alpha\eta - \eta^*\gamma_4\gamma_\alpha\gamma_4\xi^*) \\ &\equiv \frac{\hbar}{2i}\left(\xi\gamma_\alpha\frac{\partial}{\partial\xi} - \frac{\partial}{\partial\zeta}\,\gamma_\alpha\zeta\right) \end{aligned} \tag{II}$$

mit $\qquad \zeta = \gamma_4\xi^* \qquad (\alpha = 1\ldots5).$

Die Operatoren sind hermitisch.

$$g_\alpha = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{u_\alpha}{\sqrt{s^2}}\,s_\beta\frac{\partial}{\partial u_\beta} - \sqrt{s^2}\,\frac{\partial}{\partial s_\alpha}\right), \tag{III}$$

$$g_5 = \frac{\hbar}{i}\left(\sqrt{\frac{-u^2}{s^2}}\,s_\beta\frac{\partial}{\partial u_\beta} + \sqrt{\frac{s^2}{-u^2}}\,u_\beta\frac{\partial}{\partial s_\beta}\right)$$

mit der Nebenbedingung:

$$u_\alpha s_\alpha = 0\,.$$

Die Operatoren sind ebenfalls hermitisch. Die $g_{\alpha\beta}$ wollen wir nicht anschreiben. Man kann sie durch Kommutatorbildung erhalten.

Welche Darstellungen sind in diesen Verwirklichungen enthalten? Zunächst *Ansatz (I)*.

Wir wählen die Dirac-Matrizen so, daß

$$\gamma_1\gamma_2 = i\begin{pmatrix}1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1\end{pmatrix};\quad \gamma_3\gamma_4 = i\begin{pmatrix}1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1\end{pmatrix};$$

$$\gamma_5 = \begin{pmatrix}1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1\end{pmatrix} \tag{3}$$

diagonal werden[10].

[8] Eingeschlossen ist auch der z. B. in A behandelte Fall eines „erweiterten" g-Rings, der durch dieselben Relationen (2) definiert ist, jedoch mit Indizes α, β, die von 1 bis 5 laufen.

[9] Den Anschluß an die Wesselschen Bezeichnungen gewinnt man etwa nach folgendem Schlüssel:

Wir:	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	η_1	η_2	η_3	η_4
Wessel:	ψ_1	ψ_2	χ_1'	χ_2'	$-i\chi_2$	$i\chi_1$	$i\psi_2'$	$-i\psi_1'$

mit der folgenden Darstellung der Dirac-Matrizen
$\gamma_1 = \sigma_2\times\sigma_3;\ \gamma_2 = -\sigma_1\times1;\ \gamma_3 = -\sigma_2\times\sigma_1;\ \gamma_4 = -\sigma_2\times\sigma_2$.

[10] Dies entspricht gerade der in Anm. 9 gegebenen Darstellung der Dirac-Matrizen.

Durch passende Linearkombination der 15 g-Größen und der mit allen vertauschbaren Größe $E = \xi \cdot \partial/\partial\xi$ kann man die 16 Operatoren gewinnen

$$e_{ik} = \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_k} . \tag{4}$$

Nun muß jedes Mitglied eines irreduziblen Eigenfunktionssatzes gleichzeitig Eigenfunktion im engeren Sinn einer maximalen Anzahl untereinander vertauschbarer Operatoren des Lie'schen Rings sein (vgl. B). Als solche Operatoren können dienen g_{12}, g_{34}, g_5 und E oder auch die 4 Größen e_{ii}. Dadurch sind die Elemente jedes Funktionssatzes festgelegt als die Potenzfunktionen

$$\psi_{\alpha_1 \ldots \alpha_4} = \Pi \xi_i^{\alpha_i} . \tag{5}$$

Die Exponenten α_i müssen nicht-negative, ganze Zahlen sein, damit ein endlicher Funktionssatz resultiert. Ferner bleibt bei Anwendung der Operatoren (4) $2s \equiv \Sigma\alpha_i$ konstant. Andererseits kann aus irgendeiner Funktion $\psi_{\alpha_1 \ldots \alpha_4}$ jede andere mit demselben s erzeugt werden durch Anwendung der Operatoren (4). Der Funktionssatz (5) mit festem s ist also irreduzibel.

Um Anschluß an die übliche Bezeichnung der Darstellungen (vgl. A) zu gewinnen, schreiben wir die Eigenwerte der g-Größen an. Es ist

$$\begin{aligned} g_{12} &= \frac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) , \\ g_{34} &= \frac{1}{2}(\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4) , \\ g_5 &= -i g_{50} = \frac{1}{2i}(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4) . \end{aligned} \tag{6}$$

Der höchste Eigenwertsatz ergibt sich für die Funktion $\psi_{2s,\,0,\,0,\,0}$ und liefert

$$(g_{12})_{\max} = (g_{34})_{\max} = (g_{50})_{\max} = s .$$

Es sind demnach die Darstellungen ${}^6D\,(s, s, s)$ in (I) enthalten (vgl. A). Wir prüfen noch die Darstellungsgrade. Die Anzahl der Funktionen ψ mit festem s ist gleich der Anzahl der Kombinationen $2s$-ter Ordnung von 4 unbeschränkt wiederholbaren Elementen ohne Berücksichtigung der Anordnung, also

$$N = \binom{2s+3}{3} .$$

Dies stimmt mit Formel (76e) in A für den betrachteten Fall überein.

Es ist nützlich, sich das Ergebnis in folgender Weise plausibel zu machen: Die 4 homogenen Funktionen 1. Grades in ξ (die Undorkomponenten selbst) transformieren sich nach der Dirac-artigen Darstellung ${}^6D\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$. Die homogenen Funktionen höheren Grades entstehen durch Multiplikation der Undorkomponenten, transformieren sich also nach einer Darstellung, die durch Verschmelzung mehrerer Dirac-Darstellungen entsteht. Da jedoch nur *ein* Undor zugrunde liegt, entstehen nur *vollständig symmetrische* Undoren höherer Stufe. Sie bilden das Substrat der irreduziblen Darstellungen ${}^6D\,(s, s, s)$.

Bei Ansatz (II) lauten die der Gl. (4) entsprechenden Operatoren:

$$\bar{e}_{ik} = \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_k} - \zeta_k \frac{\partial}{\partial \zeta_i} . \tag{7}$$

Wiederum bauen sich die Eigenfunktionssätze aus Elementen

$$\psi_{\alpha_1 \ldots \alpha_4;\, \beta_1 \ldots \beta_4} = \Pi \xi_i^{\alpha_i} \zeta_i^{\beta_i} \tag{8}$$

auf. Dabei bleibt jetzt $n = \Sigma\alpha_i$ und $m = \Sigma\beta_i$ bei den Transformationen (7) konstant. Die Eigenwerte der g-Größen stellen sich wieder in der Form (6) dar, nur tritt jetzt

$$\lambda_i = \alpha_i - \beta_i$$

an die Stelle der dortigen α_i. Es gibt also im allgemeinen mehrere Funktionen ψ, welche zu demselben Eigenwertsatz λ_i der e_{ii} gehören. Dem entspricht, daß die Gesamtheit der Funktionen (8), d. h. genauer gesagt der (ganzen) homogenen Funktionen n-ten Grades in ξ und m-ten Grades in ζ ein reduzibles System ist.

Das Ergebnis der Ausreduktion läßt sich leicht angeben, wenn man beachtet, daß die Funktion $(\xi\zeta) \equiv \Sigma\xi_k\zeta_k$ eine Invariante von (7) ist. Aus den Funktionen (8) kann man durch Linearkombination die Größen $(\xi\zeta)\,\Pi\,\xi_i^{\alpha' i}\,\zeta_i^{\varrho i'}$ bilden, welche sich wie die homogenen Funktionen vom Grad $n-1$, $m-1$ transformieren, also einen invarianten Unterraum der Dimension $\binom{n+2}{3} \cdot \binom{m+2}{3}$ aufspannen. Übrig bleibt ein irreduzibles System der Dimension

$$\begin{aligned} &\binom{n+3}{3}\binom{m+3}{3} - \binom{n+2}{3}\binom{m+2}{3} \\ &= \frac{1}{12}\left[(n+2)(n+1)(m+2)(m+1)(n+m+3)\right] . \end{aligned}$$

Dies ist nach (76e) von A der Grad der Darstellung

$${}^6D\left(\frac{n+m}{2}, \frac{n+m}{2}, \frac{n-m}{2}\right) .$$

Man übersieht die Verhältnisse am besten an Hand der Formel

$$ {}^6D\left(\frac{n}{2},\frac{n}{2},\frac{n}{2}\right)\times {}^6D\left(\frac{m}{2},\frac{m}{2},\frac{m}{2}\right) $$
$$ -\sum_{k=0}^{m} {}^6D\left(\frac{n+m}{2}-k,\frac{n+m}{2}-k,\frac{n-m}{2}\right). \quad (9) $$

Ergebnis: In dem Ansatz (II) sind die Darstellungen ${}^6D\,(r, r, s)$ enthalten und zwar jede unendlich oft.

Das letztere folgt daraus, daß erst die Gesamtheit der Potenzfunktionen (8) ein vollständiges Funktionensystem im $\xi\zeta$-Raum bilden („vollständig" hier im Sinne des Entwicklungssatzes für Funktionen). Diese entsprechen aber gerade den Darstellungen auf der linken Seite von (9) bei beliebigem n und m. Die verschiedenen Eigenfunktionssätze, die sich nach derselben irreduziblen Darstellung transformieren, unterscheiden sich übrigens nur um einen Faktor $(\xi\zeta)^{\lambda}$.

Eine direkte Untersuchung des *Ansatzes (III)* wäre sehr mühsam. Wir sind aber in der glücklichen Lage, seine Beziehung zu (II) zu kennen. Man kann nämlich zeigen, daß (III) mit (II) identisch wird (durch eine Punkttransformation übergeführt werden kann), wenn man (II) noch durch die Nebenbedingung

$$ \Sigma\,\bar{\varepsilon}_{ii},\,\psi = 0 \qquad (10) $$

einschränkt. Da die Eigenwerte des Operators $\Sigma\bar{\varepsilon}_{ii}$ in unserer Bezeichnung gerade gleich $n - m$ sind, haben wir sofort:

In dem Ansatz (III) sind sämtliche Darstellungen D (r, r, 0) einfach enthalten.

Für die Untergruppe ϑ_5, die durch die Elemente g_α, $g_{\alpha\beta}$ $(\alpha, \beta = 1 \ldots 4)$ erzeugt wird, bedeutet dies nach A, Gl.(77b), daß sämtliche ganzzahligen Darstellungen vorkommen und nur diese, d. h. wir haben hier genau dieselbe „Auswahlregel" für die Darstellungen, wie sie von den Bahndrehimpulsen der Wellenmechanik her bekannt ist.

§ 2. Die feldmechanische Begründung der Wellengleichung

a) Das feldmechanische Punkt-Modell und seine Unzulänglichkeit

Die Schwierigkeit, die dem korrespondenzmäßigen Verständnis einer Wellengleichung des Typs (1) zunächst entgegensteht, beruht auf folgendem: Einerseits erscheint ein Modell der Elementarteilchen, das diesen eine räumliche Ausdehnung zuweist, in verschiedener Hinsicht problematisch[11]. Andererseits muß das Elementarteilchen außer seinen Ortskoordinaten noch weitere Freiheitsgrade besitzen, die für das Phänomen des Spins verantwortlich sind. Eine Versöhnung der beiden Forderungen gelingt im Rahmen der (klassischen) Feldvorstellung.

Ein Teilchen erzeugt um sich ein Wirkungsfeld. Die Rückwirkung dieses „Eigenfeldes" auf das Teilchen tritt in ihrem konservativen Anteil als Trägheitskraft, in ihrem dissipativen Anteil als Strahlungsreaktion in Erscheinung. Man wird erwarten, daß das an einer Stelle der Weltlinie des Teilchens (zur Zeit s) wirksame Eigenfeld vom Bewegungszustand des Partikels in allen früher liegenden Zeitpunkten s abhängt, und zwar um so schwächer, je weiter s' von s entfernt ist[12]. In Strenge würde man dadurch auf eine Integralgleichung bzw. eine Differantialgleichung unendlich hoher Ordnung als Bewegungsgleichung des Teilchens geführt. Für viele Fragen werden praktisch jedoch nur die niedrigsten Ableitungen von Bedeutung sein, entsprechend der Tatsache, daß nur die zu s unmittelbar benachbarten Zeitpunkte s' merklichen Einfluß haben.

Im Anschluß an diese Überlegungen ist die Frage von Interesse: wie sieht die Quantenmechanik eines Systems aus, dessen klassisches Modell ein Punktpartikel ist mit einer Bewegungsgleichung höherer Ordnung? So untersuchte Bopp ein Modell, das durch eine Lagrange-Funktion gekennzeichnet wird, die neben der gewohnten Geschwindigkeitsabhängigkeit noch eine willkürliche Abhängigkeit von der Beschleunigung trägt.

Das Ergebnis ist im wesentlichen die Spinwellengleichung (1) (vgl. A). Immerhin bleiben einige Schwierigkeiten:

Während in A lediglich die Korrespondenz der Poisson-Klammerrelationen der (klassischen) g-Größen zu (2) verwertet wird, also die weitergehenden Aussagen, die nach den Ausführungen des vorigen Paragraphen mit einem speziellen Modell verbunden sind, gar nicht untersucht werden, führt die diesbezügliche Diskussion des Ansatzes in B zu dem Ergebnis, daß die dem Modell entsprechende

[11] Vgl. jedoch z. B. D. Bohm, M. Weinstein u. H. Kouts, Physic. Rev. **78**, 346 [1950].

[12] In der Maxwellschen Elektrodynamik ist nur der Bewegungszustand für $s' = s$ von Einfluß. Das Eigenfeld wird jedoch dafür unendlich, so daß die Durchführung der skizzierten Theorie auf Divergenzschwierigkeiten stößt.

Verwirklichung sehr unvollständig ist und insbesondere die Diracsche Darstellung nicht enthält. Dies rührt natürlich daher, daß der Raum, in dem die Differentialoperatoren wirken, eine zu geringe Dimensionszahl hat. Es erscheint deshalb wünschenswert, das Problem in höherer Näherung zu behandeln. *Wir wollen im folgenden von einer Lagrange-Funktion ausgehen, die Zeitableitungen beliebig hoher Ordnung enthält.* Es wird sich dabei zeigen, daß hinsichtlich der g-Größen alles genau so bleibt wie in dem einfacheren Modell. Lediglich der Massenterm wird immer komplizierter und würde einer — in den höheren Näherungen bestehenden — Kopplung zwischen den Elementarteilchen entsprechen. Dieses Ergebnis ist in einer Hinsicht positiv: die Strukturrelationen (2) ergeben sich auch im Fall einer beliebig komplizierten Bewegungsgleichung. Andererseits hat sich die in B ausgesprochene Hoffnung nicht bestätigt: Auch das allgemeine feldmechanische Punktmodell ergibt noch keinen halbzahligen Spin.

b) Ansatz der Lagrange-Funktion

Um einen so allgemeinen Bewegungstypus zu behandeln, ist es zweckmäßig, die Größen der natürlichen Geometrie zur Beschreibung heranzuziehen: Geometrisch gesehen ist die Weltlinie eines Partikels eine Raumkurve im R_4. Jede solche Kurve besitzt ein begleitendes Vierbein, d. h. in jedem Kurvenpunkt sind durch die dortigen Tangenten- und Normalenrichtungen vier zueinander orthogonale Einheitsvektoren bestimmt, die wir mit $w_\alpha^{(1)} .. w_\alpha^{(4)}$ bezeichnen wollen.

In unserem Fall möge $w_\alpha^{(1)}$ in die Richtung der Vierergeschwindigkeit weisen, $w_\alpha^{(2)}$ in der Ebene von Geschwindigkeit und Beschleunigung liegen usw. Wir schildern die Bewegung in einem willkürlichen Zeitparameter s. Die Eigenzeit sei τ. Ableitungen nach s mögen durch einen Punkt, solche nach τ durch einen Strich bezeichnet werden. Aus diesen Definitionen folgt, daß die Bewegungsgleichungen der Orts- und Vierbeinkoordinaten allgemein die folgende Gestalt haben müssen (Frenetsche Formeln für den R_4):

$$\begin{aligned} \dot{x}_\alpha &= \dot{\tau}\, w_\alpha^{(1)}, \\ \dot{w}_\alpha^{(1)} &= \dot{\tau}\, \varkappa_1\, w_\alpha^{(2)}, \end{aligned} \tag{11a}$$

$$\begin{aligned} \dot{w}_\alpha^{(2)} &= \dot{\tau}\,(\varkappa_1\, w_\alpha^{(1)} + \varkappa_2\, w_\alpha^{(3)}), \\ \dot{w}_\alpha^{(3)} &= \dot{\tau}\,(-\varkappa_2\, w_\alpha^{(2)} + \varkappa_3\, w_\alpha^{(4)}), \\ \dot{w}_\alpha^{(4)} &= -\dot{\tau}\,\varkappa_3\, w_\alpha^{(3)}. \end{aligned} \tag{11b}$$

Durch sie werden die drei Krümmungen $\varkappa_i$ der Partikelweltlinie definiert.

Nun läßt sich — nach einem bekannten Satz der Differentialgeometrie — jede Invariante gegen Translationen und Lorentz-Transformationen, die aus den Ortskoordinaten und ihren Ableitungen gebildet werden kann, darstellen als Funktion der drei Krümmungen und ihren Ableitungen nach der Eigenzeit. Die Lagrange-Funktion, von der wir auszugehen haben, hat also die Form

$$\mathfrak{L} = \dot{\tau}\, F\,(\varkappa_i;\ \varkappa_i';\ \ldots), \tag{12}$$

wenn wir, um die Formeln nicht unnötig zu belasten, von einem äußeren Feld absehen. Wir werden daher danach trachten, die Krümmungen als unabhängige Variable einzuführen.

Die Gln. (11a) und (11b) bestimmen (zusammen mit den Orthogonalitätsrelationen der $w_\alpha^{(\mu)}$ die Größen $\dot{\tau}$, $\varkappa_i$ und die Vierbeinkoordinaten als Funktionen der Ableitungen der Ortskoordinaten. Wenn wir diese Gleichungen als Nebenbedingungen berücksichtigen, so können wir also nach den Krümmungen, den Vierbein- und den Ortskoordinaten unabhängig variieren. Bevor dies geschieht, wollen wir jedoch an Stelle der 16 kartesischen Bestimmungsstücke des Vierbeins $w_\alpha^{(\mu)}$, die den 10 Orthogonalitätsbedingungen unterworfen sind, eine Art Cayleyscher Parameter für das Vierbein verwenden[13].

Ein Vierbein allgemeiner Lage geht aus den Grundvektoren eines raumfesten Vierbeins durch eine Lorentz-Transformation hervor. Jede eigentliche Lorentz-Transformation[14] läßt sich charakterisieren durch eine zweidimensionale komplexe, unimodulare Transformation, also durch eine Matrix

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{pmatrix},$$

deren Elemente der Nebenbedingung

$$D \equiv \alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}\alpha_{21} = 1 \tag{13}$$

genügen. Da α komplex ist, benötigen wir außerdem die Matrix α^*, für deren Elemente die zu (13) entsprechende Relation gilt. Die Matrizen α und α^*

[13] Analog der Behandlung der Kreiseltheorie durch F. Klein und A. Sommerfeld.

[14] Solche Lorentz-Transformationen, die in stetiger Weise aus der Identität erzeugt werden können. Die Spiegelung ist ausgeschlossen. Da wir es mit stetigen Drehungen des Vierbeins zu tun haben, ist die Beschränkung auf eigentliche Lorentz-Transformationen für unseren Fall zulässig.

sind unsere neuen Vierbeinkoordinaten. Wir müssen noch die Frenetschen Formeln in sie umschreiben. Dazu benötigen wir die folgenden, aus der Spinorrechnung bekannten Tatsachen[15]: Jedem Vierervektor A_α ist ein Spinor 2. Stufe $A_{\dot r s}$ zugeordnet. Es ist für das Folgende bequem, diese Größen als 2-reihige Matrizen zu schreiben, also $\dot r$ und s als Matrixindizes zu betrachten. Dabei entsprechen dann speziell den vier Basisvektoren des raumfesten Systems:

$\mathfrak{n}_1 = (1, 0, 0, 0)$; $\mathfrak{n}_2 = (0, 1, 0, 0)$; $\mathfrak{n}_3 = (0, 0, 1, 0)$ $\mathfrak{n}_4 = (0, 0, 0, i)$ beziehungsweise die vier Matrizen σ_1, σ_2, σ_3 und 1 [16].

Einer Lorentz-Transformation des Vierervektors $A_\alpha \to \bar A_\alpha$ entspricht eine Spinortransformation, die sich bei unserer Schreibweise als Matrixprodukt darstellen läßt:

$$\bar A = \alpha^* A \alpha^T, \tag{14}$$

wobei α^* und α die der Lorentz-Transformation zugeordneten Matrizen sind. α^T bedeutet die Transponierte zu α.

Wir erhalten somit für die Matrizen, welche den Achsenvektoren des begleitenden Vierbeins zugeordnet sind[17]:

$$\begin{aligned} w^{(1)} &= \alpha^* \alpha^T, \\ w^{(2)} &= \alpha^* \sigma_3 \alpha^T, \\ w^{(3)} &= \alpha^* \sigma_2 \alpha^T, \\ w^{(4)} &= \alpha^* \sigma_1 \alpha^T. \end{aligned} \tag{15}$$

Die Formeln (11) gelten unverändert auch für die Matrizen $w^{(\mu)}$, da ihre Elemente ja nur Linearkombinationen der Komponenten der entsprechenden Vierervektoren sind. Aus (11), (13) und (15) erhält man durch einfache Zwischenrechnung die Frenetschen Formeln in Spinorform:

$$\begin{aligned} \dot\alpha &= \dot\tau \alpha \, \frac{1}{2} \left[(\varkappa_1 - i\varkappa_3)\, \sigma_3 - i\varkappa_2 \sigma_1 \right] = \dot\tau \alpha \, B, \\ \dot\alpha^* &= \dot\tau \alpha^* \, \frac{1}{2} \left[(\varkappa_1 + i\varkappa_3)\, \sigma_3 + i\varkappa_2 \sigma_1 \right] = \dot\tau \alpha^* B^*. \end{aligned} \tag{16}$$

Da wir α und α^* als Koordinaten des Vierbeins auffassen, entsteht die Frage nach ihren *Transformationseigenschaften*. Man erkennt leicht, daß sich jede Spalte von α oder α^* wie ein Spinor transformiert. α ist also eine Matrixzusammenfassung zweier Spinoren; der erste Index der Matrixelemente ist der Spinorindex, der zweite unterscheidet die beiden Spinoren.

Wir sind nun in der Lage, das skizzierte Programm durchzuführen. Berücksichtigt man die Nebenbedingungen (10), (16) nach der Multiplikatormethode von Lagrange, so lautet die vollständige Lagrange-Funktion:

$$\begin{aligned} L = \dot\tau F\,(\varkappa_i; \varkappa'_i \ldots) + \text{Spur} \left[M^T (\dot\alpha - \dot\tau \alpha B) \right. \\ \left. + M^{*T} (\dot\alpha^* - \dot\tau \alpha^* B^*) + P^T (\dot x - \dot\tau \alpha^* \alpha^T) \right]. \end{aligned} \tag{17}$$

Die Matrizen M, M^* und P sind die Multiplikatoren der Nebenbedingungen (16) und (10); x ist die Matrix $x_{\dot r s}$, die dem Ortsvierervektor zugeordnet ist. Unabhängig zu variieren sind:

$$\tau, \varkappa_i; \ \alpha, \alpha^*, M, M^*; \ x \text{ und } P.$$

c) Die Hamilton-Funktion

Der Übergang zur Hamilton-Funktion gestaltet sich etwas verschieden, je nachdem welches die höchsten wirklich in F vorkommenden Ableitungen der $\varkappa_i$ sind.

Wir wollen hier nur ein Beispiel durchrechnen, das ein Minimum an Komplikationen mit sich bringt[18].

$$F = F\,(\varkappa_1, \varkappa_2, \varkappa_3; \varkappa'_1, \varkappa'_2, \varkappa'_3). \tag{18}$$

Es ist bequem, wenn auch in diesem einfachen Fall nicht notwendig, einige Regeln zu benutzen, die für den kanonischen Formalismus in entarteten Fällen gelten[19].

Die Lagrange-Funktion sei von solcher Gestalt, daß die Definitionsgleichungen für die Impulse nicht nach den Geschwindigkeiten auflösbar sind (verschwindende Funktionaldeterminante). Statt dessen bestehen dann Beziehungen zwischen den Impulsen und den Koordinaten: $\Phi_i\,(p, \varrho) = 0$. Es gelten die folgenden Sätze:

1. Die Größe $H_0 = \Sigma p_\alpha \dot q_\alpha - L$ ist trotzdem stets als Funktion der Impulse und Koordinaten allein darstellbar, allerdings wegen der Nebenbedingungen in mannigfacher Weise.
2. Als Hamilton-Funktion des Systems ist anzusetzen $H = H_0 + \Sigma \lambda_i \Phi_i$.
3. Eine Bestimmung (einiger) Multiplikatoren λ_i erhält man evtl. aus den Bedingungen $\dot\Phi_i \equiv \{H, \Phi_i\} = 0$; $\ddot\Phi_i \equiv \{H, \{H, \Phi_i\}\} = 0$ usw.
4. Diejenige λ_i, die durch 3. nicht festgelegt werden, sind willkürlich, d. h. ihre Wahl ist ohne Bedeutung für das physikalische Problem.

[15] S. z. B. O. Laporte u. G. E. Uhlenbeck, Physic. Rev. **37**, 1380 [1931].

[16] σ_i seien die drei Pauli-Matrizen, 1 die Einheitsmatrix.

[17] Daß wir $w^{(1)}$ und $\mathfrak{n}_4$ einander zuordnen, hat seinen Grund darin, daß beides zeitartige Vektoren sind. Bei den übrigen Vektoren ist die Zuordnung willkürlich.

[18] Andere Beispiele sind in der eingangs erwähnten Dissertation behandelt.

[19] Für eine ausführliche Darstellung dieses Formalismus s. R. Haag, Z. angew. Math. Mechan., im Druck.

Aus (17) findet man zunächst, daß die Größen M, M^*, P beziehungsweise gleich den kanonisch konjugierten Größen zu α, α^*, x sind, während die Impulse p_M, p_M^*, p_P verschwinden[20]. Wir müßten also gemäß Regel 2) die Nebenbedingungen $(p_\alpha - M) = 0$ usw. und $p_M = 0$ usw. in der Hamilton-Funktion berücksichtigen. Wenn man jedoch den restlichen Teil der Hamilton-Funktion so schreibt, daß M, M^*, P überall durch p_α, p_α^*, p_x ersetzt sind, so überzeugt man sich auf Grund der Regel 3), daß die Multiplikatoren der Bedingungen $(p_\alpha - M) = 0$ usw. verschwinden müssen. Schließlich kann man noch jede physikalische Größe, die etwa als Funktion von M definiert ist, als dieselbe Funktion von p_α auffassen. Dann ist für ihre Bewegungsgleichung das Glied λp_M in der Hamilton-Funktion ohne Bedeutung. Wir können also die Größen M und p_M usw. sowie die zugehörigen Nebenbedingungen vollständig entbehren. Nachdem diese Elimination vollzogen ist, wollen wir jedoch die Bezeichnungsweise nochmals ändern und wieder M statt p_α, M^* statt p_α^*, P statt p_x schreiben, nur eben jetzt mit der Maßgabe, daß diese Größen die kanonisch konjugierten Variablen zu α, α^*, x sind.

Es sei erwähnt, daß das eben begründete Verfahren identisch ist mit einem Kunstgriff, den wohl als erster Königsberger bei der Behandlung von Lagrange-Funktionen mit höheren Zeitableitungen verwendet hat. Seine Zulässigkeit wurde dabei durch Prüfung der entstehenden Bewegungsgleichungen bewiesen.

Für die weiteren Impulse erhält man nach (17) und (18)

$$p_{\varkappa_i} = \frac{\partial F}{\partial \varkappa_i'} ,$$

wobei wir annehmen wollen, daß diese Gln. nach den $\varkappa_i'$ auflösbar sind, und schließlich

$$p_\tau = F - \Sigma \varkappa_i' p_{\varkappa_i} . \tag{19}$$

Die nach Regel 1) gebildete Größe H_0 verschwindet (übrigens eine allgemeine Eigentümlichkeit parameterinvarianter Lagrange-Funktionen). Man erhält also nach 2) auf Grund der obigen Diskussion

$$H = \lambda \left[p_\tau - \Phi (\varkappa_i ; p_{\varkappa_i}) + \mathrm{Sp} \left(M^T \alpha B + M^{*T} \alpha^* B^* + P^T \alpha^* \alpha^T \right) \right] \tag{20}$$

mit

$$\Phi = F - \Sigma \varkappa_i' p_{\varkappa_i} . \tag{21}$$

[20] Wir bezeichnen hier allgemein den kanonischen Impuls zu einer Größe z mit p_z.

Der Multiplikator λ ist willkürlich. Seine Wahl bestimmt den Zeitparameter, in dem die Bewegung geschildert wird.

Hier ist noch eine Bemerkung notwendig über die Bedeutung der Impulse M und M^*. Unmittelbare physikalische Bedeutung in dem betrachteten Punktmodell der Elementarteilchen hat nur der Ortsvektor x und seine Zeitableitungen. Die letzteren sind durch die Spinorkoordinaten α, α^*, die Krümmungen und die Ableitungen dieser Größen ausdrückbar. Aus der Form der Hamilton-Funktion (20) ersieht man sofort, daß in die Bewegungsgleichungen der physikalisch interessierenden Größen nur gewisse Funktionen der Impulse M und M^* eingehen, nämlich die Größen

$$\mathrm{Sp} \left(M^T \alpha \sigma_3 \cdot M^{*T} \alpha^* \sigma_3 \right) , \quad \mathrm{Sp} \left(M^T \alpha \sigma_1 \cdot M^{*T} \alpha^* \sigma_1 \right) ,$$

welche in der Hamilton-Funktion selbst vorkommen und ihre Zeitableitungen. Insgesamt sind dies die sechs Größen

$$\mathrm{Sp}\, M^T \alpha \sigma_i ; \ \mathrm{Sp}\, M^{*T} \alpha^* \sigma_i .$$

Der Grund ist natürlich, daß wegen der Nebenbedingung (13) nur 6 der 8 Größen α, α^* unabhängig sind, so daß auch nur 6 wesentliche Impulsgrößen auftreten dürfen. Es liegt nahe, diesen Sachverhalt durch die Normierungsforderungen zum Ausdruck zu bringen

$$\mathrm{Sp}\, M^T \alpha = \mathrm{Sp}\, M^{*T} \alpha^* = 0 . \tag{22}$$

Diese Bedingungen sind jedoch mit der Hamilton-Funktion (20) nicht verträglich, denn

$$\{ H, \mathrm{Sp}\, M^T \alpha \} \neq 0 .$$

Wir können die Schwierigkeit aber leicht beheben, indem wir statt (20) die Hamilton-Funktion

$$\bar{H} = \lambda \left[p_\tau - \Phi + \mathrm{Sp} \left(M^T \alpha \beta + M^{*T} \alpha^* B^* + \frac{P^T \alpha^* \alpha^T}{D D^*} \right) \right] \tag{20a}$$

zugrunde legen. Da D und D^* mit allen physikalisch interessanten Größen vertauschbar sind[21] und nach (13) den Wert 1 haben, sind (20) und (20a) in ihren physikalischen Aussagen gleichwertig. Es gilt aber nun

$$\{ H, \mathrm{Sp}\, M^T \alpha \} = \{ \bar{H}, \mathrm{Sp}\, M^{*T} \alpha^* \} = 0 ,$$

wie es (22) erfordert.

[21] Wir sagen der Kürze wegen: Zwei Größen sind vertauschbar anstatt: die Poisson-Klammer der zwei Größen verschwindet.

d) Diskussion der g-Größen

Die Hamilton-Funktion hat die vertraute Form

$$H = g_\alpha p_\alpha + f . \tag{23}$$

wobei p_α und g_α die Vierervektoren sind, die den Spinoren P und

$$g_{is} = \lambda u_{is} - \bar{\lambda} \sum_\mu \alpha^*_{i\mu} \alpha_{s\mu} \tag{24}$$

mit $\bar{\lambda} = \dfrac{\lambda}{|DD^*|}$ entsprechen.

$$f = \lambda p_\tau - \Phi + \mathrm{Sp}\,(M^T \alpha B + M^{*T} \alpha^* B^*) . \tag{25}$$

Aus der Diskussion weiterer Beispiele[18] erkennt man, daß (23) und (24) stets gelten. Lediglich (25) ändert sich mit der Lagrange-Funktion.

Wir fragen nun, ob bei geeignetem $\bar{\lambda}$ die zu (2) korrespondierenden Poisson-Klammerrelationen gelten. Daß dies der Fall ist, erkennt man am einfachsten in folgender Weise.

Wir definieren den Vektor v_α durch

$$\left\{ \bar{\lambda}, u_\alpha \right\} = \frac{1}{\bar{\lambda}} v_\alpha . \tag{26}$$

Dann wird

$$g_{\alpha\beta} \equiv \left\{ g_\alpha, g_\beta \right\} = u_\alpha v_\beta - u_\beta v_\alpha , \tag{27}$$

$$\left\{ g_{\alpha\beta}, g_\gamma \right\} = u_\alpha \left\{ v_\beta g_\gamma \right\} - u_\beta \left\{ v_\alpha g_\gamma \right\} . \tag{28}$$

Die Relationen (2) gelten also, sofern

$$\left\{ v_\beta, g_\gamma \right\} = \bar{\lambda} \delta_{\beta\gamma} + \mu u_\beta u_\gamma \ (\mu \text{ beliebig}) . \tag{29}$$

Nun hat man für die beiden Invarianten[22]

$$\begin{aligned} m &\equiv M^r{}_1 M_{r2} \equiv - M_{r1} M^r{}_2 ; \\ m^* &\equiv M^{*r}{}_1 M^*_{r2} \equiv - M^*_{r1} M^{*r}{}_2 \end{aligned} \tag{30}$$

die Beziehungen:

$$\left\{ m, u_{is} \right\} = \alpha^*_{r1} M_{s2} - \alpha^*_{r2} M_{s1} = v'_{is} , \tag{31a}$$

$$\left\{ m^*, u_{is} \right\} = M^*_{r2} \alpha_{s1} - M^*_{r1} \alpha_{s2} = v''_{is} \tag{31b}$$

und bei Beachtung von $D = D^* = 1$:

$$\left\{ u_{kl}, v'^{rs} \right\} = \delta_k{}^r \delta_l{}^s , \tag{32a}$$

$$\left\{ u_{kl}, v''^{rs} \right\} = \delta_k{}^r \delta_l{}^s . \tag{32b}$$

$$\left\{ m, v'^{rs} \right\} - \left\{ m^*, v''^{rs} \right\} = 0 . \tag{33}$$

Vektoriell geschrieben lauten die Relationen für m:

$$\left\{ m, u_\lambda \right\} = v'_\lambda , \tag{31c}$$

$$\left\{ m, v'_\lambda \right\} = 0 , \tag{33a}$$

$$\left\{ u_\alpha, v'_\beta \right\} = \delta_{\alpha\beta} \tag{32c}$$

Setzen wir nun

$$\bar{\lambda} = i \,|\, 2m \text{ oder } \lambda = i \,|\, 2m^* . \tag{34}$$

so ist die Relation (29) erfüllt.

Man wird sich fragen, ob man an Stelle der beiden Alternativen (34) auch eine Wahl für $\bar{\lambda}$ treffen kann, die symmetrisch in bezug auf m und m^* ist. Dies scheint jedoch nicht in einfacher Weise möglich zu sein.

Zwischen den g-Größen bestehen verschiedene algebraische Beziehungen:

Nach (29) sind die $g_{\alpha\beta}$ ausdrückbar durch die 9 Größen g_α, v_α, $\bar{\lambda}$. Infolge unserer Nebenbedingungen (13) und (22) bestehen jedoch zwischen diesen Größen die weiteren Relationen

$$g_\alpha{}^2 = - \bar{\lambda}^2 ; \ v_\alpha{}^2 = \bar{\lambda}^2 ; \ g_\alpha v_\alpha = 0 . \tag{35}$$

Diese Beziehungen stimmen vollständig überein mit denen, die in A für den speziellen Fall abgeleitet wurden. Wir haben wiederum nur sechs unabhängige g-Größen. Führt man durch eine kanonische Transformation die u_α als „Lagekoordinaten", die v_α als „Impulse" ein — was wegen (32) möglich ist —, so kommen wir für die g-Größen zu der in B diskutierten Verwirklichung zurück, von der wir wissen, daß sie keine halbzahligen Darstellungen enthält[23].

Als Ergebnis dieses Paragraphen bleibt: die Feldmechanik bildet in der hier geschilderten Form noch keine ausreichende Basis für eine Spintheorie. Die allgemeine Situation der Spinmodelle läßt sich etwa so charakterisieren:

[22] Im folgenden ist es notwendig, auf den Kovarianzcharakter der Größen M und α zu achten. Die beiden in der Matrix M enthaltenen Spinoren transformieren sich kontragredient zu den in α enthaltenen. Wir drücken dies aus durch die Schreibweise $M^r{}_1$, $M^r{}_2$, α_{r1}, α_{r2} für die ursprünglichen Spinoren. Daneben werden auch die Spinoren M_{rk}, $\alpha^r{}_k$ benötigt, die in der bekannten Weise aus den obigen hervorgehen:

$$\psi_1 = - \psi^2 ; \ \psi_2 = \psi^1 .$$

[23] Die Diskussion der Poisson-Klammern ist in der obigen Form noch unvollständig. In einem System mit überzähligen Variablen haben nämlich Poisson-Klammerbeziehungen nur dann einen physikalischen Sinn, wenn die beteiligten Größen in solcher Form geschrieben werden, daß sie mit den Nebenbedingungen vertauschbar sind (s. Anm. [19]). Dies würde bedeuten, daß wir statt (34) setzen müssen $\bar{\lambda} = i \sqrt{2m}/D^*$; die oben gezogenen Folgerungen werden jedoch durch diese Komplikation nicht verändert.

1. Spinmodelle sind grundsätzlich möglich. Beispiele, die auch halbzahligen Spin liefern, sind der aus A stammende, in § 1 diskutierte Ansatz II und (unrelativistisch) das in B behandelte starre Kugelmodell des Elektrons. Die Diskussion in B zeigt insbesondere, daß die dem Modell zugrunde liegenden Freiheitsgrade sich nicht notwendig wie Spinoren transformieren müssen, damit halbzahliger Spin möglich ist.

2. Ein Modell erlaubt weitergehende Aussagen als die abstrakte Theorie. Diese können u. U. für die Klassifikation der Elementarteilchen von Bedeutung sein.

3. Die gyromagnetischen Faktoren weisen darauf hin, daß Masse- und Ladungsverteilung bei den Elementarteilchen nicht proportional sind. Diesem Umstand wird man z. B. gerecht, indem man bei punktförmiger Ladung eine ausgedehnte Masseverteilung annimmt, die etwa durch Überlagerung von Masse-Multipolen über eine Punktmasse beschrieben werden kann. (Vgl. die Diskussion bei Hönl und Papapetrou[3]). Das Zustandekommen einer solchen Masseverteilung kann man nach Bopp im Sinn der Feldmechanik verstehen als Folge der virtuellen Emissions-Reabsorptionsprozesse von Lichtquanten auf der Bahn des Teilchens[24]. Während diese Prozesse zweifellos von Bedeutung für die Bewegung des Partikels sind, wissen wir nun, daß sie nicht ausreichen, um das Phänomen des halbzahligen Spins zu erklären. Dies kann erst gelingen, wenn man sich auch von der Vorstellung der Punktladung löst.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei noch darauf hingewiesen, daß die Beschränkung auf die elektromagnetischen Eigenschaften der Teilchen bei der vorstehenden Diskussion keine grundsätzliche ist. Die Kopplung mit dem Kernfeld kann in derselben Weise in den allgemeinen Rahmen einbezogen werden.

Herrn Prof. Dr. F. Bopp möchte ich für sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen herzlichst danken.

[24] S. insb. F. Bopp, Z. Physik **125**, 615 [1949].

Beiträge zur Feldmechanik

Von E. GROSCHWITZ

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **7a**, 458–465 [1952]; eingegangen am 22. Dezember 1951)

Gegenstand der Untersuchung ist die Berechnung der feldmechanischen Strukturfunktion (1. Ordnung) für Feldsingularitäten, die sich aus dem Ansatz zu einer erweiterten linearen Elektrodynamik im Sinne von Bopp und Feynman herleiten läßt. Es werden die Bedingungen für die Existenz ihrer Reihendarstellung angegeben. Die sehr einschneidenden Konvergenzbedingungen werden im allgemeinen nicht von den bisher bekannten elektromagnetischen Feldansätzen erfüllt. Daher wird die feldmechanische Strukturfunktion für einen speziellen Feldansatz in geschlossener Form berechnet. Der Zusammenhang mit der erweiterten, linearen Elektrodynamik kommt im Auftreten eines Längenparameters („Teilchenradius") zum Ausdruck, der ein Maß für die Modifikation des Coulomb-Feldes darstellt. Es wird die Mikrobewegung und Selbstenergie geladener Elementarteilchen für das Kreisbahnmodell diskutiert. Von besonderem Interesse sind die Verhältnisse beim Grenzübergang zur Lichtgeschwindigkeit.

1. Entwicklung des Problems

Die vorliegende Untersuchung bewegt sich im Rahmen der Mie-Bornschen Theorie der Materie[1] und stellt sich die Aufgabe, den Zusammenhang zwischen den elektrodynamischen Grundgesetzen und der Mechanik der Feldsingularitäten (Punktladungen), unter welchem Bilde die Elementarteilchen erscheinen, schärfer als bisher herauszuarbeiten. Bei der Durchführung dieser Aufgabe werden wir uns auf die im Sinne von Bopp[2] und Feynman[3] lineare Erweiterung der Maxwellschen

[1] G. Mie, Ann. Physik **37**, 511 [1912]; **39**, 1 [1912]; **40**, 1 [1913]; **85**, 711 [1928]. M. Born, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **143**, 410 [1933/34]; **144**, 425 [1934]; **147**, 522 [1934]; **150**, 141 [1935].

[2] F. Bopp, Ann. Physik **38**, 345 [1940]; **42**, 73 [1943].

1. Spinmodelle sind grundsätzlich möglich. Beispiele, die auch halbzahligen Spin liefern, sind der aus A stammende, in § 1 diskutierte Ansatz II und (unrelativistisch) das in B behandelte starre Kugelmodell des Elektrons. Die Diskussion in B zeigt insbesondere, daß die dem Modell zugrunde liegenden Freiheitsgrade sich nicht notwendig wie Spinoren transformieren müssen, damit halbzahliger Spin möglich ist.

2. Ein Modell erlaubt weitergehende Aussagen als die abstrakte Theorie. Diese können u. U. für die Klassifikation der Elementarteilchen von Bedeutung sein.

3. Die gyromagnetischen Faktoren weisen darauf hin, daß Masse- und Ladungsverteilung bei den Elementarteilchen nicht proportional sind. Diesem Umstand wird man z. B. gerecht, indem man bei punktförmiger Ladung eine ausgedehnte Masseverteilung annimmt, die etwa durch Überlagerung von Masse-Multipolen über eine Punktmasse beschrieben werden kann. (Vgl. die Diskussion bei Hönl und Papapetrou[3]). Das Zustandekommen einer solchen Masseverteilung kann man nach Bopp im Sinn der Feldmechanik verstehen als Folge der virtuellen Emissions-Reabsorptionsprozesse von Lichtquanten auf der Bahn des Teilchens[24]. Während diese Prozesse zweifellos von Bedeutung für die Bewegung des Partikels sind, wissen wir nun, daß sie nicht ausreichen, um das Phänomen des halbzahligen Spins zu erklären. Dies kann erst gelingen, wenn man sich auch von der Vorstellung der Punktladung löst.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei noch darauf hingewiesen, daß die Beschränkung auf die elektromagnetischen Eigenschaften der Teilchen bei der vorstehenden Diskussion keine grundsätzliche ist. Die Kopplung mit dem Kernfeld kann in derselben Weise in den allgemeinen Rahmen einbezogen werden.

Herrn Prof. Dr. F. Bopp möchte ich für sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen herzlichst danken.

[24] S. insb. F. Bopp, Z. Physik **125**, 615 [1949].

Beiträge zur Feldmechanik

Von E. GROSCHWITZ

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **7a**, 458–465 [1952]; eingegangen am 22. Dezember 1951)

Gegenstand der Untersuchung ist die Berechnung der feldmechanischen Strukturfunktion (1. Ordnung) für Feldsingularitäten, die sich aus dem Ansatz zu einer erweiterten linearen Elektrodynamik im Sinne von Bopp und Feynman herleiten läßt. Es werden die Bedingungen für die Existenz ihrer Reihendarstellung angegeben. Die sehr einschneidenden Konvergenzbedingungen werden im allgemeinen nicht von den bisher bekannten elektromagnetischen Feldansätzen erfüllt. Daher wird die feldmechanische Strukturfunktion für einen speziellen Feldansatz in geschlossener Form berechnet. Der Zusammenhang mit der erweiterten, linearen Elektrodynamik kommt im Auftreten eines Längenparameters („Teilchenradius") zum Ausdruck, der ein Maß für die Modifikation des Coulomb-Feldes darstellt. Es wird die Mikrobewegung und Selbstenergie geladener Elementarteilchen für das Kreisbahnmodell diskutiert. Von besonderem Interesse sind die Verhältnisse beim Grenzübergang zur Lichtgeschwindigkeit.

1. Entwicklung des Problems

Die vorliegende Untersuchung bewegt sich im Rahmen der Mie-Bornschen Theorie der Materie[1] und stellt sich die Aufgabe, den Zusammenhang zwischen den elektrodynamischen Grundgesetzen und der Mechanik der Feldsingularitäten (Punktladungen), unter welchem Bilde die Elementarteilchen erscheinen, schärfer als bisher herauszuarbeiten. Bei der Durchführung dieser Aufgabe werden wir uns auf die im Sinne von Bopp[2] und Feynman[3] lineare Erweiterung der Maxwellschen

[1] G. Mie, Ann. Physik **37**, 511 [1912]; **39**, 1 [1912]; **40**, 1 [1913]; **85**, 711 [1928]. M. Born, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **143**, 410 [1933/34]; **144**, 425 [1934]; **147**, 522 [1934]; **150**, 141 [1935].

[2] F. Bopp, Ann. Physik **38**, 345 [1940]; **42**, 73 [1943].

Theorie beschränken. Auf die Quantisierung der Bewegung der Feldsingularitäten gehen wir nicht ein.

Die Maxwellschen Gleichungen lauten in vierdimensionaler Schreibweise (Minkowski):

$$\text{(I)}\quad \frac{\partial f_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha}+\frac{\partial f_{\gamma\alpha}}{\partial x_\beta}+\frac{\partial f_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma}=0\,,\qquad \text{(II)}\quad \frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta}=\frac{4\pi}{c}s_\alpha\,. \tag{1,1}$$

Hierin fassen die schiefsymmetrischen Tensoren $f_{\alpha\beta}$ die Intensitätsgrößen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$, $F_{\alpha\beta}$ die Quantitätsgrößen $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{H}$ zusammen gemäß

$$(i\mathfrak{E},\mathfrak{B})=(f_{41}\ldots f_{23}\ldots),\qquad (i\mathfrak{D},\mathfrak{H})=(F_{41}\ldots F_{22}\ldots), \tag{1,2}$$

und es gilt die Kontinuitätsgleichung für den Viererstrom ($s_\alpha=j, ic\varrho$)

$$\frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\alpha}=0\,. \tag{1,3}$$

(I) ist erfüllt, wenn sich $f_{\alpha\beta}$ aus einem Viererpotential Φ_α ableiten läßt:

$$f=\text{Rot}\,\Phi;\ \text{d. h. } f_{\alpha\beta}=\frac{\partial\Phi_\beta}{\partial x_\alpha}-\frac{\partial\Phi_\alpha}{\partial x_\beta}\,. \tag{1,4}$$

Der Maxwellschen Theorie des Vakuumfeldes liegt bekanntlich die Annahme der Proportionalität von f und F zugrunde

$$F_{\alpha\beta}=f_{\alpha\beta}\,. \tag{1,5}$$

Wie Mie[1] gefunden hat, läßt sich die spezielle Annahme (1,5) durch eine viel allgemeinere ersetzen. Sei Λ_0 eine beliebige, nur von den Invarianten $\frac{1}{4}f_{\alpha\beta}f^{\alpha\beta}$ und $\Phi_\alpha\Phi^\alpha$ abhängige Funktion („Weltfunktion"), so folgt das System (II) der Maxwellschen Gleichungen zusammen mit (1,3) aus dem Variationsprinzip (Hamilton-Prinzip)

$$\delta\int\Lambda_0\,\mathrm{d}x_1\ldots\mathrm{d}x_4=0 \tag{1,6}$$

($\mathrm{d}x_1\ldots\mathrm{d}x_4$ = vierdimensionales Element des raumzeitlichen Kontinuums), falls

$$F_{\alpha\beta}=\frac{\partial\Lambda_0}{\partial f_{\alpha\beta}},\qquad s_\alpha=\frac{\partial\Lambda_0}{\partial\Phi_\alpha} \tag{1,7}$$

gefordert wird. Die erste Gl. (1,7) ist also eine mögliche Erweiterung von (1,5); die zweite Gl. (1,7) gestattet die kontinuierlich gedachte Strom-Ladungsverteilung aus der Feldverteilung zu berechnen. Speziell die Maxwellsche Theorie ist gekennzeichnet durch

$$\Lambda_0=\frac{1}{4}f_{\alpha\beta}f^{\alpha\beta};$$

in jedem anderen Falle ergeben sich Abweichungen von der Maxwellschen Theorie.

Born[1] setzt im Gegensatz zu Mie, um nicht gegen die Forderung der Eichinvarianz zu verstoßen, Λ_0 *nur* als Funktion von $f_{\alpha\beta}f^{\alpha\beta}$ voraus. Die sich auf diese Weise ergebende Erweiterung der Elektrodynamik ist im allgemeinen von nichtlinearer Art. Im Gegensatz hierzu wird der Zusammenhang zwischen Intensitäts- und Quantitätsgrößen nach Bopp[2] und Feynman[3] in Erweiterung einer auf Dirac zurückgehenden Darstellung der elektrodynamischen Potentiale von vornherein als linear angenommen, genauer: durch einen linearen Integraloperator vermittelt, gemäß

$$F_{\alpha\beta}(x)=\int g(x-x')\,f_{\alpha\beta}(x')\,\mathrm{d}x_1'\ldots\mathrm{d}x'_4, \tag{1,8}$$

die Integration über alle Punkte der Vergangenheit erstreckt. Durch diesen Ansatz sind alle weiteren Schritte eindeutig bestimmt. So lautet beispielsweise die (1,8) entsprechende Lagrange-Funktion des Vakuumfeldes

$$\Lambda_0=\frac{1}{4}\int\int f_{\alpha\beta}(x)\,g(x-x')\,f_{\alpha\beta}(x')\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x'. \tag{1,9}$$

Andererseits lautet der Ausdruck für das elektrostatische Potential einer Punktladung e nach Bopp[2]

$$\varphi(r)=\frac{e}{c}\int_{-\infty}^{0}\frac{f(\sigma)}{\sqrt{\frac{r^2}{c^2}-\sigma}}\,\mathrm{d}\sigma. \tag{1,10}$$

In allen Ausdrücken der Elektrodynamik spielt somit eine Funktion $f(\sigma)$, die als „elektrodynamische Strukturfunktion" bezeichnet werden soll, eine entscheidende Rolle. Sie kennzeichnet u. a. die Modifikation des Coulomb-Feldes in der Nähe des Teilchens. Für $f(\sigma)=\delta(\sigma)$ (Diracsche Deltafunktion) geht die erweiterte Elektrodynamik in die spezielle Maxwellsche Theorie über.

Der wesentliche Punkt bei der Begründung einer „Feldmechanik" ist der Übergang von der Lagrange-Funktion Λ_0 des elektromagnetischen Feldes zur feldmechanischen Lagrange-Funktion L der Feldsingularität, welche nur noch von den raumzeitlichen und kinematischen Bestimmungsstücken des Teilchens, also Raum-Zeitkoordinaten x_α und ihren Ableitungen nach der Eigenzeit $\dot{x}_\alpha=u_\alpha;\ \ddot{x}_\alpha=\dot{u}_\alpha;\ldots$ abhängen kann. Nach Vorarbeiten von Born und Infeld[4] läßt sich die feldmechanische Lagrange-

[3] P. R. Feynman, Physic. Rev. **74**, 939 [1948].

[4] M. Born u. L. Infeld, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **144**, 425 [1934]. L. Infeld, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **158**, 368 [1937].

Funktion des Teilchens ohne den dissipativen Anteil des Strahlungsfeldes mit Bopp[5] schreiben

$$L = \frac{e^2}{c^3} \int_{-\infty}^{s} \dot{x}_\alpha(s)\,\dot{x}_\alpha(s')\,f(\sigma)\,ds' - \frac{e}{c}\,\Phi_\alpha(s)\,\dot{x}_\alpha(s),$$

$$\sigma = \frac{1}{c^2}\,(x_\alpha(s) - x_\alpha(s'))^2. \qquad (1{,}11)$$

Hierin ist $x_\alpha(s)$ die Weltlinie des Teilchens in Parameterdarstellung (s Eigenzeit) und $\Phi_\alpha(s)$ das Viererpotential eines äußeren Feldes am „Orte" der Weltlinie. σ ist das Quadrat des raumzeitlichen Abstandes zweier Punkte der Weltlinie x_α des Teilchens (Punkte bedeuten hier Ableitung nach s). Der zweite Term in der Lagrange-Funktion liefert die Lorentz-Kraft. Das erste Glied beschreibt die Trägheitseigenschaften des Teilchens. Im Falle $f(\sigma) = \delta(\sigma)$ wird der Trägheitsterm unendlich, entsprechend der unendlichen Selbstenergie der klassischen Theorie.

Entwickelt man nach Bopp in der Lagrange-Funktion $x_\alpha(s')$ an der Stelle $s' = s$, so wird L eine Funktion sämtlicher höheren Ableitungen der Vierergeschwindigkeit $\dot{x}_\alpha(s) = u_\alpha$. Beschränkt man sich auf die ersten Ableitungen, so läßt sich die Lagrange-Funktion für das Teilchen schreiben[5]:

$$L = -\frac{e^2}{c}\,F(Q) - \frac{e}{c}\,u_\alpha \Phi_\alpha;\; Q = \frac{l^2}{c^4}\,\dot{u}_\alpha^2 \qquad (1{,}12)$$

(l = frei verfügbarer Längenparameter*). Die Funktion $F(Q)$ wollen wir als „feldmechanische Strukturfunktion 1. Ordnung" bezeichnen. Bei Hinzunahme höherer Ableitungen der Vierergeschwindigkeit erhält man entsprechend „Strukturfunktionen höherer Ordnung".

2. Die Reihendarstellung der feldmechanischen Strukturfunktion 1. Ordnung und ihre Existenzbedingungen

Die feldmechanischen Strukturfunktionen endlicher Ordnung charakterisieren mechanische Systeme mit endlich vielen Freiheitsgraden, die durch Anfangsbedingungen festgelegt werden können. Verschiedene Verfasser[6,7] haben heuristische Ansätze für die feldmechanische Strukturfunktion gemacht. Der Zusammenhang mit der Elektrodynamik blieb bei diesen Ansätzen aber zunächst ungeklärt. Es wurde dabei ferner meist vorausgesetzt, daß die Mikrobewegung des Teilchens mit Lichtgeschwindigkeit erfolgt, wie es bei der Diracschen Wellengleichung der Fall ist. Diese Annahme über die Geschwindigkeit der Zitterbewegung ist jedoch nicht notwendig. Wir spezialisieren uns hier nicht auf sie und werden erst später den Grenzübergang zur Lichtgeschwindigkeit untersuchen.

Im Gegensatz zu solchen heuristischen Ansätzen berechnen wir zunächst, uns hierbei eng an Bopp[8] anschließend, die feldmechanische Strukturfunktion aus der Lagrange-Funktion (1,11) durch Reihenentwicklung nach dem Retardierungsparameter $\tau = s - s'$. Dabei beschränken wir uns auf die feldmechanische Strukturfunktion 1. Ordnung, welche nur $\dot{u}_\alpha$, aber keine höheren Ableitungen von u_α enthält. Aus (1,11) erhält man für die in (1,12) definierte Strukturfunktion unter Benutzung der Beziehungen

$$u_\alpha^2 = -c^2;\; u_\alpha \dot{u}_\alpha = 0;\; u_\alpha \ddot{u}_\alpha = -\dot{u}_\alpha^2$$

den Ausdruck

$$F = \frac{1}{c^2}\int_0^\infty \left(c^2 + \frac{\dot{u}_\alpha^2}{2}\,\tau^2\right)\left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\sigma-\sigma_0)^n}{n!}\,f^{(n)}_{(\sigma_0)}\right) d\tau \qquad (2{,}1)$$

mit

$$\sigma - \sigma_0 = -\frac{\dot{u}_\alpha^2}{12\,c^2}\,\tau^4;\; \sigma_0 = -\tau^2. \qquad (2{,}2)$$

Aus (2,1) folgt mit (2,2) nach einiger Rechnung, wenn man noch die Größe Q aus (1,12) einführt, schließlich die folgende Reihendarstellung der feldmechanischen Strukturfunktion

$$F(Q) = k_0 + 3\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2\,1^n}\left(\frac{c}{l}\right)^{2n}\binom{3n}{n} k_{2n} Q^n. \qquad (2{,}3)$$

Hierbei bedeuten die Größen

$$k_{2n} = \int_0^\infty f(-\tau^2)\,\tau^{2n}\,d\tau \qquad (2{,}4)$$

die „Momente" der elektrodynamischen Strukturfunktion $f(-\tau^2)$.

Wir haben nun die Bedingungen anzugeben, denen die elektrodynamische Strukturfunktion sowohl im Hinblick auf die Elektrodynamik als auch auf die Feldmechanik genügen muß. Die elektrodynamische Strukturfunktion muß so beschaffen sein, daß die Endlichkeitsbedingung für die Feldenergie und die Coulomb-Bedingung erfüllt sind:

$$\varphi(r) = \frac{e}{c}\int_{-\infty}^{0} \frac{f(\sigma)}{\sqrt{\frac{r^2}{c^2} - \sigma}}\,d\sigma = 2\,\frac{e}{c}\int_0^\infty \frac{f(-\tau^2)}{\sqrt{\frac{r^2}{c^2} + \tau^2}}\,\tau\,d\tau$$

[5] F. Bopp, Z. Physik **125**, 615 [1949].

* Aus Dimensionsgründen eingeführt; später wird $l = r_0 = e^2/m_0 c^2$ gesetzt werden.

[6] J. Weyssenhoff u. A. Raabe, Acta physica polon. **9**, 7 [1947].

[7] H. Hönl, Z. Naturforschg **3a**, 573 [1948].

[8] F. Bopp, Z. Naturforschg **3a**, 564 [1948].

$$= \begin{cases} \text{endlich} & \text{für } r \to 0\,. \\ \dfrac{e}{r} & \text{für } r \to \infty\,. \end{cases} \tag{2,5}$$

Außerdem ist zu fordern, daß die Momente k_{2n} existieren und die Reihe (2,3) in einem gewissen Bereich $Q < R$ konvergiert. Dazu ist notwendig und hinreichend, daß die Integrale (2,4) konvergieren und ferner gilt

$$\lim_{n\to\infty} \sqrt[n]{k_n} = \lim_{n\to\infty} \left[\int_0^\infty f(-\tau^2)\,\tau^n\,d\tau\right]^{\frac{1}{n}} = \text{endlich}^9\,. \tag{2,6}$$

Gleichzeitig erhält man für den Konvergenzradius der feldmechanischen Strukturfunktion (2,3) den Ausdruck

$$R = \frac{32}{9}\,\frac{l^2}{e^2}\,\frac{1}{\lim\limits_{n\to\infty} \sqrt[n]{|k_{2n}|}}\,. \tag{2,7}$$

Die Untersuchung verschiedener bisher bekannt gewordener elektrodynamischer Feldansätze zeigt nun, daß diese die Strukturbedingungen (2,6) bzw. (2,9) in der Regel nicht erfüllen und daher keine Feldmechanik liefern. Da diese sehr einschneidende Bedingungen darstellen, wird man im allgemeinen nicht zu geeigneten Feldansätzen gelangen, wenn man nur die elektrodynamischen Bedingungen (2,5) zu erfüllen sucht[10].

Wegen der soeben dargelegten Konvergenzschwierigkeiten, die sich bei der Reihendarstellung der feldmechanischen Strukturfunktion $F(Q)$ einstellen, werden wir uns um eine Darstellung der Funktion $F(Q)$ in analytisch geschlossener Form bemühen, welche ohne Schwierigkeiten den gesamten Funktionsverlauf von $F(Q)$ zu überblicken gestattet. Die Reihendarstellung (2,3) ist im allgemeinen nur für hinreichend kleine Werte von Q, jedoch nicht mehr für große Q brauchbar. Von prinzipieller Bedeutung ist aber, wie wir noch sehen werden, gerade das Verhalten des Teilchens für große Werte von Q, insbesondere der Grenzübergang für $Q \to \infty$, bei dem die innere Bewegung (Zitterbewegung) des Teilchens mit Lichtgeschwindigkeit erfolgt. Es soll deshalb im folgenden auf einem anderen Wege eine Darstellung der feldmechanischen Strukturfunktion 1. Ordnung in geschlossener Form gegeben werden, wobei wir als Beispiel einen speziellen Feldansatz ins Auge fassen wollen.

3. Die geschlossene Darstellung der Strukturfunktion $F(Q)$ bei einem speziellen elektrodynamischen Feldansatz

Wir gehen dabei von der Born-Boppschen Lagrange-Funktion (1,11) aus, derzufolge die feldmechanische Strukturfunktion allgemein durch das Integral

$$F = -\frac{1}{e^2}\int_0^\infty u_\alpha(s)\,u_\alpha(s-\tau)\,f(\sigma)\,d\tau \tag{3,1}$$

definiert ist. Die Bedeutung der vorkommenden Bezeichnungen ist bereits in Abschnitt I auseinandergesetzt worden [vgl. (1,11) und (1,12)].

Als Beispiel behandeln wir den Feldansatz

$$q(r) = \frac{e}{c}\,\frac{1}{\sqrt{\dfrac{r^2}{c^2} + a^2}}\,. \tag{3,2}$$

Dieser findet sich bereits bei Bopp[11]. Mit dem speziellen Feldansatz (3,2) erhält man die zugehörige elektrodynamische Strukturfunktion $f(\sigma)$ nach (1,10) als Lösung der Integralgleichung

$$\frac{1}{\sqrt{\dfrac{r^2}{c^2} + a^2}} = \int_{-\infty}^{0} \frac{1}{\sqrt{\dfrac{r^2}{c^2} - \sigma}}\,f(\sigma)\,d\sigma\,. \tag{3,3}$$

Man erhält so

$$f(\sigma) = \delta(\sigma + a^2) \tag{3,4}$$

(δ = Deltafunktion). Im folgenden führen wir die Länge

$$b = c\,a = \alpha\,r_0 \tag{3,5}$$

ein, der die Rolle eines „Teilchenradius" zukommt (r_0 = klassischer Elektronenradius). Die dimensionslose Zahl α mißt in gewissem Sinne den Grad der

[9] Die Forderung der Existenz der Integrale k_n (2,4) läßt sich mit Hilfe der Laplace-Transformierten von $f(-\tau^2)$

$$G(t) = \int_0^\infty f(-\tau^2)\,e^{-t\tau}\,d\tau \tag{2,8}$$

ausdrücken:

$$\lim_{t\to 0} \frac{d^n}{dt^n}\Big|(-1)^n G(t)\Big| = \lim_{t\to 0}\int_0^\infty f(-\tau^2)\,\tau^n\,e^{-t\tau}\,d\tau = k_n = \text{endlich}. \tag{2,9}$$

Sie besagt, daß $G(t)$ mit seinen sämtlichen Ableitungen in $t = 0$ endlich ist, $G(t)$ daselbst also regulär. Damit eine Feldmechanik existiert, genügt also nicht die Existenz der Laplace-Transformierten, sondern es ist auch ihre Regularität am Nullpunkt erforderlich (vgl. hierzu Bopp[5], S. 619).

[10] Bopp und Stueckelberg haben die Mannigfaltigkeit möglicher Ansätze noch durch eine Reihe weiterer Bedingungen einzuschränken versucht (Stabilitätsbedingung, Strahlungsbedingung, Photonenbedingung). (Siehe insbesondere F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 56 [1946]).

[11] F. Bopp, Ann. Physik **42**, 578 [1943].

Abweichung von der Maxwellschen Elektrodynamik und wird im Maxwellschen Grenzfalle null.

Die elektrodynamische Strukturfunktion (3,4) liefert ein Beispiel einer „raumzeitlichen Fernwirkung". Seiner ursprünglichen Bedeutung nach besagt (3,4), daß die Felderregung an einem bestimmten Raum-Zeitpunkt P allein durch die Feldstärken an den Punkten des Hyperboloids bestimmt wird, das sich dem Nachkegel mit P als Spitze asymptotisch anschmiegt und von diesem den „Abstand" a hat. Die Einführung eines Teilchenradius $b = ac$, der als rein räumliche Größe bekanntlich Schwierigkeiten hinsichtlich der relativistischen Invarianz nach sich zieht, gelingt somit durch Ausnutzung der raum-zeitlichen Verhältnisse der Weltstruktur.

Wir entwickeln das in (3,1) vorkommende Produkt $u_\alpha(s) \cdot u_\alpha(s-\tau)$ und ebenso die in (1,11) definierte Größe σ nach dem Retardierungsparameter τ und beschränken uns auf die Glieder mit $\dot{u}_\alpha^2$ (bei der feldmechanischen Strukturfunktion 1. Ordnung sollen die höheren Ableitungen unterdrückt werden). Dabei werden wir jetzt zweckmäßig die folgenden Hilfsfunktionen des Retardierungsparameters einführen:

$$\begin{aligned}
\xi(\tau) &= u_\alpha(s)\, u_\alpha(s-\tau) = -c^2 - \frac{\dot{u}_\alpha^2}{2}\tau^2 + \dots \\
\eta(\tau) &= \sigma = -\tau^2 - \frac{1}{12c^2}\dot{u}_\alpha^2\tau^4 + \dots \qquad (3,6) \\
\zeta(\tau) &= \sigma + a^2 = a^2 - \tau^2 - \frac{1}{12c^2}\dot{u}_\alpha^2\tau^4 + \dots,
\end{aligned}$$

welche wir bei den Gliedern proportional $\dot{u}_\alpha^2$ abbrechen. Setzt man (3,4) und (3,6) in (3,1) ein, so läßt sich die feldmechanische Strukturfunktion nunmehr durch folgende analytische Umformung der Integraldarstellung (3,1) berechnen:

$$\begin{aligned}
F &= -\frac{1}{c^2}\int \xi(\tau)\, f\big(\eta(\tau)\big)\, d\tau \qquad (3,7a) \\
&= -\frac{1}{c^2}\int \xi(\tau)\, \delta\big(\zeta(\tau)\big)\, d\tau \\
&= -\frac{1}{c^2}\int \xi(\tau)\, \delta\big(\zeta(\tau)\big)\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\zeta(\tau)\right]^{-1} \mathrm{d}\big(\zeta(\tau)\big) \\
&= -\frac{1}{c^2}\,\frac{\xi(\tau)}{\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\zeta(\tau)}\qquad (3,7b) \\
&\qquad\qquad \tau = \tau_1 .
\end{aligned}$$

In (3,7b) ist für τ_1 die reelle positive Wurzel der Gleichung $\zeta(\tau) = 0$ in (3,6) zu nehmen; diese lautet, wenn wir $\zeta(\tau)$ mit dem Gliede proportional τ^4 abbrechen:

$$\tau_1 = \sqrt{\frac{6c^2}{\dot{u}_\alpha^2}}\left[1 + \frac{\dot{u}_\alpha^2}{3c^2}a^2 - \frac{6c^2}{\dot{u}_\alpha^2}\right].$$

Von den übrigen drei Wurzeln ist eine reell und negativ, die beiden anderen sind imaginär. Führen wir wie bisher die dimensionslose Größe $Q = \frac{l^2}{c^4}\dot{u}_\alpha^2$, vgl. (1,12), ein und treffen die Vereinbarung $c = 1$, $l = r_0 = 1$, die wir auch im folgenden zur Vereinfachung der Formeln stets beibehalten wollen, so erhält man aus (3,7b) nach einiger Rechnung für die feldmechanische Strukturfunktion 1. Ordnung den geschlossenen Ausdruck

$$F = \frac{3}{2\,|2}\,\frac{1}{\alpha}\left[\sqrt{1+q} + 1\left(1 - \frac{2}{3}\,\frac{1}{|1+q}\right)\right], \qquad (3,8a)$$

wobei

$$q = \frac{1}{3}\alpha^2 Q\,,\ (0 \le q < \infty) \qquad (3,8b)$$

bedeuten. Die Funktion (3,8a) ist gemäß (3,8b) für den gesamten Wertbereich $0 \le Q \le \infty$ regulär und hängt in charakteristischer Weise vom Teilchenradius ab. Im Falle der Maxwellschen Elektrodynamik $\alpha \to 0$ artet die feldmechanische Strukturfunktion aus.

4. Mikromechanik und Selbstenergie des Elementarteilchens

Mit der Kenntnis der feldmechanischen Strukturfunktion ist die klassisch-korrespondenzmäßige Beschreibung geladener Elementarteilchen im Prinzip möglich.

Die von Bopp[12] im Anschluß an den kanonischen Formalismus der Hamiltonschen Theorie entwickelte Feldmechanik stellt gegenüber der Mechanik des gewöhnlichen Massenpunktes insofern eine Erweiterung dar, als durch das Hinzukommen neuer Freiheitsgrade des mechanischen Systems der Spin als Folge einer Mikrobewegung des Teilchens miterfaßt werden kann. Die Mikrobewegung entspricht der Schrödingerschen Zitterbewegung des Dirac-Elektrons. Bopp hat die Mikrobewegung vom Standpunkt der Quantentheorie aus als Folge von Emissions- und Reabsorptionsprozessen gedeutet.

Der wesentliche Punkt der Feldmechanik ist die Emanzipation des Impulses $\mathfrak{p}$ von der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$. Beschränken wir uns wie bisher auf die feldmechanische Strukturfunktion 1. Ordnung, so hat man im Sinne des kanonischen Formalismus 2 Paare kanonisch-konjugierter Variabler: Einerseits ist zum Ortsvektor $\mathfrak{r}$ der Impuls $\mathfrak{p}$, andererseits zu $\mathfrak{v}$ eine

[12] F. Bopp, Z. Naturforschg **1**, 196 [1946]. S. auch H. Hönl[7].

neue Variable $\mathfrak{d}$ kanonisch zugeordnet, wobei zu definieren ist[13]:

$$\mathfrak{p} = \frac{\partial L'}{\partial \mathfrak{v}} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L'}{\partial \dot{\mathfrak{v}}}, \qquad \mathfrak{d} = \frac{\partial L'}{\partial \dot{\mathfrak{v}}}. \tag{4,1}$$

In (4,1) und im folgenden bedeuten Punkte Ableitungen nach der Koordinatenzeit t im festen Bezugssystem. Dem Übergang von der vierdimensional symmetrischen Schreibweise zu einem speziellen raum-zeitlichen Bezugssystem tragen wir dadurch Rechnung, daß wir an Stelle des auf die Eigenzeit s bezüglichen Hamiltonschen Prinzips

$$\delta \int L \mathrm{d}s = 0 \tag{4,2}$$

mit der Lagrange-Funktion (1,12) im folgenden

$$\delta \int L' \mathrm{d}t = 0\,, \quad L' = L\sqrt{1-\beta^2} \tag{4,3}$$

verwenden. L' ist die feldmechanische Lagrange-Funktion für die Bewegung der Feldsingularität. Die Größe $\mathfrak{d}$ entspricht dabei dem Massendipolmoment des von Hönl und Papapetrou[14] eingeführten Pol-Dipolteilchens.

Vom Standpunkt der Elektrodynamik wird man das Auftreten der Variablen $\mathfrak{d}$ so zu deuten haben, daß die Feldfluktuationen in der Nähe der Ladung bei einer Beschleunigung derselben zu einer Trennung von Ladung und Schwerpunkt der Feldverteilung führen, derart, daß die Ladung um den Schwerpunkt des konservativen Anteils des Strahlungsfeldes herumpendelt — ein Vorgang, der sich am einfachsten durch Einführung eines Massendipolmomentes am Ort der Ladung beschreiben läßt.

Wir gehen nunmehr vom mechanischen System mit seinen 6 Freiheitsgraden zur Untersuchung der inneren Bewegung (Mikrobewegung) des Teilchens mit nur noch 3 Freiheitsgraden über. Hierbei nehmen wir Kräftefreiheit an (d. h. wir setzen die Potentiale des äußeren Feldes $\mathfrak{A} = 0$, $\varphi = 0$) und denken uns die Schwerpunktsbewegung durch die Annahme: Makroimpuls $\mathfrak{p} = 0$ abespariert; dabei bezieht sich die Mikrogeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ nunmehr auf das Schwerpunktsystem. Von Interesse ist vor allem der Ausdruck E_0 für die Gesamtenergie des kräftefreien, makroskopisch ruhenden Teilchens. Dieser ergibt sich aus der Hamilton-Funktion des Systems und lautet für das im Schwerpunktsystem ruhende Teilchen nach Bopp[15]:

$$E_0 = \sqrt{1-\mathfrak{v}^2}\left\{F(Q) - 2QF'(Q)\right\}, \tag{4,4}$$

wobei $e = 1$, $\mathfrak{r} = 1$ und $r_0 = 1$ gesetzt wurde; der Strich bedeutet Ableitung nach Q. Durch Einsetzen von (3,8a) in (4,4) erhalten wir so nach einiger Rechnung den folgenden Ausdruck für die Selbstenergie des durch unseren speziellen Feldansatz (3,2) charakterisierten Teilchens:

$$E_0 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{1}{\alpha}\sqrt{1-\mathfrak{v}^2}\sqrt{\varphi+1}\left\{\frac{3}{2}\left(1-\frac{1}{\varphi}\right) - \frac{1}{\varphi^2} + \frac{2}{\varphi^3}\right\}, \tag{4,5}$$

$$\varphi = \sqrt{1+\varrho}\,, \quad (0 \leq q \leq \infty)\,.$$

Der Ausdruck (4,5) gilt somit für alle Mikrogeschwindigkeiten von 0 bis 1 (Lichtgeschwindigkeit). Hierin tritt nunmehr auch die Abhängigkeit der Selbstenergie vom „Teilchenradius" α explizite in Erscheinung, durch welchen die Abweichung vom Coulomb-Feld (in der Nähe des klassischen Elektronenradius r_0) gekennzeichnet wird. Der Grenzfall $\alpha \to 0$ (Maxwellsche Theorie) entspricht einer unendlich großen Selbstenergie des Teilchens.

Wir bringen nunmehr (4,5) mit der Mikrobewegung des Teilchens in Zusammenhang. Gemäß der kinematischen Bedeutung von Q (bezogen auf unser spezielles, raumzeitliches Bezugssystem)

$$Q = \frac{(\mathfrak{v}\dot{\mathfrak{v}})^2}{(1-\mathfrak{v}^2)^3} + \frac{\dot{\mathfrak{v}}^2}{(1-\mathfrak{v}^2)^2} \tag{4,6}$$

liefert (4,5) mit $E_0 = \text{const.}$ ein intermediäres Integral der Hodographengleichung der Mikrobewegung. Um mathematisch besonders übersichtliche Verhältnisse zu bekommen, beschränken wir uns auf die Betrachtung der asymptotischen Grenzfälle für kleine bzw. große Werte von $\alpha^2 Q$. Von prinzipieller Bedeutung ist vor allem der Grenzfall des Übergangs zur Lichtgeschwindigkeit. Entwickelt man (4,5) mit Rücksicht auf (3,8b) nach Potenzen von $\alpha^2 Q$, so erhält man

$$E_0 = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{1-\mathfrak{v}^2}}{\alpha}\left(1 - \frac{3}{8}\alpha^2 Q + \ldots\right); \tag{4,7}$$

quadratische und höhere Entwicklungsglieder sollen nicht in Betracht gezogen werden.

Entwicklung von (4,5) für große Werte von $\alpha^2 Q$ ergibt

$$E_0 = \frac{3^{3/4}}{2^{5/2}}\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\sqrt{1-\mathfrak{v}^2}\,Q^{1/4}\left(1 - \frac{3^{1/2}}{2}\frac{1}{\alpha Q^{1/2}} + \ldots\right). \tag{4,8}$$

[13] S. auch E. T. Whittaker, Analytische Dynamik, Springer-Verlag, Berlin.

[14] H. Hönl u. A. Papapetrou, Z. Physik **112**, 512 [1939].

[15] F. Bopp, Z. Physik **125**, 622 [1949], Gl. (12).

In der Klammer haben wir eine Potenzreihe steigender Potenzen von $1/\alpha Q^{1/2}$ vor uns, die wir wieder nach dem 2. Gliede abbrechen. Der asymptotische Grenzfall (4,8) enthält ein $\sqrt[4]{Q}$-Gesetz, welches bereits von Bopp[8], Weyßenhoff und Raabe[6] untersucht worden ist. Bopp[8] und Hönl[7] haben gezeigt, daß sowohl bei einem linearen Ansatz (4,7) als auch bei einem $\sqrt[4]{Q}$-Gesetz ein enger korrespondenzmäßiger Zusammenhang mit der Diracschen Wellengleichung besteht. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch in dem Übergangsgebiet der streng gültigen Energiefunktion (4,5) eine solche korrespondenzmäßige Analogie besteht. (4,7) und (4,8) in Verbindung mit (4,6) enthält das Selbstenergieproblem geladener Elementarteilchen, das wir im folgenden an einem speziellen Beispiel (Kreisbahnmodell) für die Mikrobewegung näher untersuchen werden.

Der Ansatz einer kreisförmigen Mikrobewegung entspricht den Verhältnissen, wie sie von Hönl und Papapetrou[14] für das Pol-Dipolteilchen im einzelnen untersucht werden. Dieser Fall ist daher wegen der sich ergebenden Vergleichsmöglichkeit von besonderem Interesse, zumal wir im Gegensatz zu den beiden Verfassern nunmehr den Zusammenhang mit der Elektrodynamik aufzeigen können.

Wir wenden uns zunächst dem assymptotischen Grenzfall (4,7) für $\alpha^2 Q \ll 1$ zu. Dieser führt auf einen linearen Ansatz für die feldmechanische Strukturfunktion. Hönl[7] hat andererseits gezeigt, daß sich die Bewegungsgleichungen des Teilchens aus einer Lagrange-Funktion berechnen lassen, die dem linearen Ansatz

$$F(Q) = k_0 + \frac{1}{2} k_1 Q \tag{4,9}$$

für die feldmechanische Strukturfunktion entspricht. k_0 und k_1 sind Modellkonstanten. Setzen wir (4,9) in (4,4) ein, so erhält man

$$E_0 = \sqrt{1 - \mathfrak{v}^2}\left(k_0 - \frac{1}{2} k_1 Q\right). \tag{4,10}$$

Der Vergleich von (4,10) mit (4,7) ergibt

$$k_0 = \frac{1}{2\alpha}, \quad k_1 = \frac{3}{8}\alpha, \tag{4,11}$$

woraus zu ersehen ist, daß sich der asymptotische Grenzfall (4,7) als identisch mit dem Hönlschen Pol-Dipolteilchen erweist[16]. Hönl und Papapetrou haben ferner gezeigt, daß beim Übergang zur Lichtgeschwindigkeit $v \to 1$ die Ruhmasse $\mu_0 = E_0/c^2$ einen endlichen Wert annimmt, wenn die Modellkonstante k_0 in richtiger Weise gegen ∞ wächst[17]. Dies bedeutet nach (4,11) jedenfalls $\alpha \to 0$, d. h. Übergang zur Maxwellschen Theorie der Punktladung. Hierbei verschwindet nach Hönl und Papapetrou außerdem das Massendipolmoment.

Anders als beim Hönlschen Pol-Dipol-Teilchen liegen die Verhältnisse bei dem asymptotischen Grenzfall (4,8) für $\alpha^2 Q \gg 1$, dem wir uns jetzt ebenfalls im Hinblick auf das Kreisbahnmodell zuwenden wollen. Für hinreichend große Werte von $\alpha^2 Q$ erhalten wir aus der Entwicklung (4,8) mit Rücksicht auf (4,6) und $|\dot{\mathfrak{v}}| = \mathfrak{v}^2/\varrho$ für die Selbstenergie den Ausdruck

$$E_0 = \frac{3^{3/4}}{2^{5/2}} \frac{r}{|\alpha| \varrho}, \tag{4,12}$$

woraus zu entnehmen ist, daß bei Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit E_0 (bzw. $\mu_0 = E_0/c^2$) endlich bleibt, wenn man an einem endlichen Wert des Teilchenradius α festhält und ferner einen endlichen Bahnradius ϱ voraussetzt.

Die innere Energieverteilung des konservativen Anteils der Feldenergie wird summarisch durch den Vektor $\mathfrak{d}$ charakterisiert. Für das Kreisbahnmodell ergibt sich im asymptotischen Grenzfall $\alpha^2 Q \gg 1$ aus (4,1) und (4,6) die zu $\mathfrak{v}$ konjugierte Variable

$$\mathfrak{d} = -\frac{3^{3/4}}{4|2} \frac{1}{|\alpha} \frac{Q^{-3/4}}{(1-r^2)^{3/2}} \dot{\mathfrak{v}}, \tag{4,13}$$

welche zum Beschleunigungsvektor antiparallel ist. Nach (4,6) und (4,12) erhält man für den Betrag von (4,13)

$$|\mathfrak{d}| = E_0 \frac{\varrho}{r^2}, \quad (E_0 = \mu_0 c^2), \tag{4,14}$$

der jetzt im Gegensatz zum Hönlschen Massendipolmoment beim Grenzübergang zur Lichtgeschwindigkeit für $\alpha \neq 0$ einen endlichen Wert behält.

Die Mikrobewegung des Teilchens ergab bekanntlich zum erstenmal eine Deutung der Spineigenschaften der Elementarteilchen. Es ist deshalb von Interesse festzustellen, wie Mikrogeschwindigkeit und Drall (nichtquantisierter Spin) zusammen-

[16] (4,11) steht im Einklang mit (2,4) bei der gegebenen Strukturfunktion (3,4), wie man leicht nachrechnet.

[17] Die genaue Formulierung des Grenzüberganges ist nach der Doppelgl. für die Energie ([14], I. Gl. 53)

$$\lim_{r \to 1} \frac{\alpha}{|1 - r^2|^3} = \text{endlich}$$

(man beachte $m = k_0 + \frac{1}{2} k_1 Q$, $m' = k_1 Q$).

hängen. Der Vektor des Drehimpulses $\mathfrak{s} = [\mathfrak{v}, \mathfrak{d}]$[18] steht senkrecht auf der Bahnebene der Mikrobewegung. Hieraus berechnet man wegen

$$v_x = -v \sin \omega t, \quad v_y = v \cos \omega t, \tag{4,15}$$
$$d_x = -d \cos \omega t, \quad d_y = -d \sin \omega t,$$

nach (4,12) und (4,14)

$$s = E_0 \frac{\varrho}{r}, \tag{4,16}$$

was wir, wieder zu gewöhnlichen Einheiten übergehend, auch schreiben können

$$\lim_{v \to c} s = \mu_0 \varrho c^2. \tag{4,17}$$

Insbesondere folgt aus (4,17) für eine quantisierte Bewegung mit einem Spinmoment vom Betrage $1/2\,\hbar$

$$\varrho = \frac{\hbar}{2 \mu_0 c^2}, \tag{4,18}$$

was mit der Amplitude der Schrödingerschen Zitterbewegung übereinstimmt[19]. Die Ausdrücke (4,17) bzw. (4,18) finden sich, wie Hönl und Papapetrou[14] gezeigt haben, beim Pol-Dipol-Teilchen, d. h. wir finden dort hinsichtlich des Spins genau dieselben Verhältnisse wie hier.

Zusammenfassend ergibt sich somit beim Kreisbahnmodell im asymptotischen Grenzfall $\alpha^2 Q \ll 1$ aus (4,5) ein Teilchen, welches mit dem Hönlschen Pol-Dipol-Teilchen identisch ist. Es zeigt sich, daß das Pol-Dipol-Teilchen im Grenzfall der Lichtgeschwindigkeit bei einer endlichen Ruhmasse einen verschwindenden Teilchenradius besitzen muß, insofern man den Spin als quantisiert (vom Betrag $1/2\,\hbar$) voraussetzt. Der andere asymptotische Grenzfall $\alpha^2 Q \gg 1$ hingegen ergibt ein $\sqrt[4]{Q}$-Gesetz für die feldmechanische Strukturfunktion. Er repräsentiert ein Teilchen, welches auch im Grenzfall der Lichtgeschwindigkeit einen endlichen Teilchenradius beibehält. Dieser Grenzfall stellt sich auch bei anderen Feldansätzen ein. Beide asymptotischen Grenzfälle stehen, wie Bopp[7] und Hönl[8] gezeigt haben, in engem korrespondenzmäßigen Zusammenhang mit dem Dirac-Elektron der Quantenmechanik.

[18] F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 199 [1946] Gl. (20).

[19] Dagegen ist die Richtung des Spins nach (4,13) *umgekehrt*, wie man nach der gewöhnlichen Mechanik bei gleichem Umlaufssinn erwarten sollte. Dieselben Verhältnisse liegen beim Hönlschen P.D.T. vor.

Herrn Professor Hönl möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für häufige, wertvolle Besprechungen herzlich danken; auch Herrn Professor Maue sage ich Dank für seine freundlichen Hinweise und für sein stetes Interesse an der Untersuchung.

Diskrete Energieverluste von 35-keV-Elektronen bei Wechselwirkung mit Atomen und Molekülen

Von G. Möllenstedt

Aus den Süddeutschen Laboratorien Mosbach und dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 465–470 [1952]; eingegangen am 20. Februar 1952)

Diskrete Energieabgaben von schnellen Elektronen (35 bis 50 keV) an Atome und Moleküle werden mittels des hochauflösenden elektrostatischen Geschwindigkeitsanalysators gemessen. Durch ein Ewaldsches Einlaßventil werden geringe Mengen des zu untersuchenden Gases in den Analysator eingelassen. Dabei verringert sich das Vakuum von etwa 10^{-4} mm Hg auf nur 10^{-3} mm Hg, so daß der Analysiervorgang ungestört bleibt. Es wurden die abgegebenen Anregungsenergien festgestellt an Stickstoff N_2, Sauerstoff O_2, Wasserstoff H_2, Helium He, Benzol C_6H_6, Kohlensäure CO_2, Wasser H_2O, Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ und Äthyläther $C_2H_5OC_2H_5$.

Ein Vergleich mit den bei einigen 100-eVolt-Elektronen festgestellten und in der Literatur bereits bekannten diskreten Energieabgaben zeigt, daß auch bei den hohen Elektronengeschwindigkeiten die gleichen Terme angeregt werden. Das Ergebnis bestätigt die Zuverlässigkeit der mit dem elektrostatischen Geschwindigkeitsanalysator gemessenen diskreten Energieverluste, was für die Diskussion der zum Teil noch ungeklärten Energieabgaben von schnellen Elektronen im Festkörper von besonderem Interesse ist.

hängen. Der Vektor des Drehimpulses $\mathfrak{s} = [\mathfrak{v}, \mathfrak{d}]$[18] steht senkrecht auf der Bahnebene der Mikrobewegung. Hieraus berechnet man wegen

$$v_x = -v \sin \omega t, \quad v_y = v \cos \omega t, \tag{4,15}$$
$$d_x = -d \cos \omega t, \quad d_y = -d \sin \omega t.$$

nach (4,12) und (4,14)

$$s = E_0 \frac{\varrho}{r}, \tag{4,16}$$

was wir, wieder zu gewöhnlichen Einheiten übergehend, auch schreiben können

$$\lim_{v \to c} s = \mu_0 \varrho c^2. \tag{4,17}$$

Insbesondere folgt aus (4,17) für eine quantisierte Bewegung mit einem Spinmoment vom Betrage $1/2\,\hbar$

$$\varrho = \frac{\hbar}{2 \mu_0 c^2}, \tag{4,18}$$

was mit der Amplitude der Schrödingerschen Zitterbewegung übereinstimmt[19]. Die Ausdrücke (4,17) bzw. (4,18) finden sich, wie Hönl und Papapetrou[14] gezeigt haben, beim Pol-Dipol-Teilchen, d. h. wir finden dort hinsichtlich des Spins genau dieselben Verhältnisse wie hier.

Zusammenfassend ergibt sich somit beim Kreisbahnmodell im asymptotischen Grenzfall $\alpha^2 Q \ll 1$ aus (4,5) ein Teilchen, welches mit dem Hönlschen Pol-Dipol-Teilchen identisch ist. Es zeigt sich, daß das Pol-Dipol-Teilchen im Grenzfall der Lichtgeschwindigkeit bei einer endlichen Ruhmasse einen verschwindenden Teilchenradius besitzen muß, insofern man den Spin als quantisiert (vom Betrag $1/2\,\hbar$) voraussetzt. Der andere asymptotische Grenzfall $\alpha^2 Q \gg 1$ hingegen ergibt ein $\sqrt[4]{Q}$-Gesetz für die feldmechanische Strukturfunktion. Er repräsentiert ein Teilchen, welches auch im Grenzfall der Lichtgeschwindigkeit einen endlichen Teilchenradius beibehält. Dieser Grenzfall stellt sich auch bei anderen Feldansätzen ein. Beide asymptotischen Grenzfälle stehen, wie Bopp[7] und Hönl[8] gezeigt haben, in engem korrespondenzmäßigen Zusammenhang mit dem Dirac-Elektron der Quantenmechanik.

[18] F. Bopp, Z. Naturforschg. **1**, 199 [1946] Gl. (20).

[19] Dagegen ist die Richtung des Spins nach (4,13) *umgekehrt*, wie man nach der gewöhnlichen Mechanik bei gleichem Umlaufssinn erwarten sollte. Dieselben Verhältnisse liegen beim Hönlschen P.D.T. vor.

Herrn Professor Hönl möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für häufige, wertvolle Besprechungen herzlich danken; auch Herrn Professor Maue sage ich Dank für seine freundlichen Hinweise und für sein stetes Interesse an der Untersuchung.

Diskrete Energieverluste von 35-keV-Elektronen bei Wechselwirkung mit Atomen und Molekülen

Von G. Möllenstedt

Aus den Süddeutschen Laboratorien Mosbach und dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 465–470 [1952]; eingegangen am 20. Februar 1952)

Diskrete Energieabgaben von schnellen Elektronen (35 bis 50 keV) an Atome und Moleküle werden mittels des hochauflösenden elektrostatischen Geschwindigkeitsanalysators gemessen. Durch ein Ewaldsches Einlaßventil werden geringe Mengen des zu untersuchenden Gases in den Analysator eingelassen. Dabei verringert sich das Vakuum von etwa 10^{-4} mm Hg auf nur 10^{-3} mm Hg, so daß der Analysiervorgang ungestört bleibt. Es wurden die abgegebenen Anregungsenergien festgestellt an Stickstoff N_2, Sauerstoff O_2, Wasserstoff H_2, Helium He, Benzol C_6H_6, Kohlensäure CO_2, Wasser H_2O, Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ und Äthyläther $C_2H_5OC_2H_5$.

Ein Vergleich mit den bei einigen 100-eVolt-Elektronen festgestellten und in der Literatur bereits bekannten diskreten Energieabgaben zeigt, daß auch bei den hohen Elektronengeschwindigkeiten die gleichen Terme angeregt werden. Das Ergebnis bestätigt die Zuverlässigkeit der mit dem elektrostatischen Geschwindigkeitsanalysator gemessenen diskreten Energieverluste, was für die Diskussion der zum Teil noch ungeklärten Energieabgaben von schnellen Elektronen im Festkörper von besonderem Interesse ist.

Mit der von Kossel angegebenen verschärften Halbkreismethode konnten Ruthemann[1] und daran anschließend Lang[2] im Danziger Physikalischen Institut mit großer Genauigkeit scharf bestimmte Energieverluste von einigen eVolt an 8-keV-Elektronen bei Durchtritt durch äußerst dünne Folien nachweisen. Hillier und Baker[3] versuchten aus der Größe der Verluste von 50-keV-Elektronen Substanzen im Elektronenmikroskop zu identifizieren. Dieselbe Absicht verfolgen die Versuche mittels des hochauflösenden elektrostatischen Geschwindigkeitsanalysators[4], der zunächst bis zu 50 keV reichte und neuerdings mit dem Zwischenbeschleuniger* auch für 100-keV-Elektronen benutzbar gemacht wurde. Die Versuche mit diesem Analysator zeigten, daß auch bei den schnellen Elektronen von 50 keV die gleichen diskreten Verluste in der Größenordnung der Zehner eVolt eintreten, wie sie Ruthemann bei etwa 8 keV beobachtete.

Darüber hinaus konnten Verluste an anderen Substanzen, die bisher bei kleineren Spannungen nicht untersucht wurden, festgestellt werden. Die Frage, woher die diskreten Energieverluste rühren, konnte bei den größeren Energieabgaben von der Größe der Hundert- und Tausend-eVolt als Röntgenanregung gedeutet werden. Die kleineren Energieabgaben in der Größenordnung der Zehner-eVolt dagegen sind noch ungeklärt. Da sie für die Energiezustände im Festkörper von besonderem Interesse sind, soll in einer folgenden Arbeit über Deutungsmöglichkeiten berichtet werden.

In dieser Arbeit wird die Methode der Geschwindigkeitsanalyse schneller Elektronen nach Zusammenstößen mit neutralen Atomen und Molekülen im Gaszustand geprüft. Da die Anregungs- und Ionisierungsenergien aus optischen Spektren bekannt sind und außerdem die Energieverluste aus Stoßversuchen mit langsamen Elektronen an Gasen in der Literatur vorliegen, läßt sich ein Vergleich durchführen.

Versuchsanordnung

In Abb. 1 ist der früher[4] beschriebene elektrostatische Geschwindigkeitsanalysator im schematischen Schnitt dargestellt. Der Gesamtaufbau gleicht einem Elektronenmikroskop. Das Strahlerzeugungssystem besteht aus haarnadelförmig gebogenem Wolframdraht mit Wehnelt-Steuerscheibe und Anode mit feinjustierbarer Blende von 0,1 mm im Durchmesser. Als Objektiv dient das in elektrostatischen Elektronenmikroskopen übliche Drei-Elektrodensystem. Im Gegensatz zum Normalaufbau eines Mikroskops ist an die Stelle der Projektive die analysierende elektrostatische Linse mit länglichem Loch in der Mittelelektrode eingesetzt, so daß der Feinspalt aus dem Zwischenbild ein 1 μ breites Gebiet in den Analysator eintreten läßt. Die unteren zwei Klappen dienen zur Aufnahme der Eichmarken und des Spektrums. Die Analysatorlinse zeichnet auf dem Leuchtschirm einen feinen Strich. Verschiebt man den Spalt, so daß chromatisch empfindliche Randzonen getroffen werden, so bleibt auf dem Leuchtschirm der feine Strich erhalten, da alle Elektronen einheitliche Geschwindigkeit haben. Um nun die schnellen Elektronen mit Atomen und Molekülen in Wechselwirkung treten zu lassen, wird dicht unterhalb des Objektivs mittels

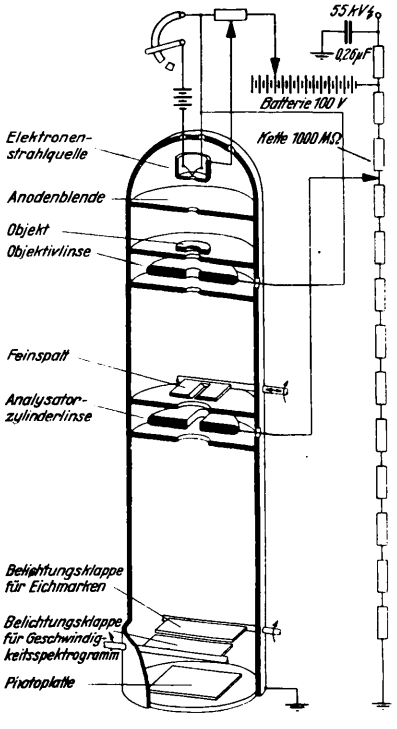


Abb. 1. Schnitt durch hochauflösenden elektrostatischen Geschwindigkeitsanalysator und elektrische Schaltung.

[1] G. Ruthemann, Naturwiss. **29**, 648 [1941]; Ann. Physik (6) **2**, 113, 135 [1948].

[2] W. Lang, Optik **3**, 233 [1948].

[3] J. Hillier u. R. F. Baker, J. appl. Physics **15**, 663 [1944].

[4] G. Möllenstedt u. F. Heise, Physik. Blätter **5**, 80 [1949]; G. Möllenstedt, Optik **5**, 499 [1949]; **6**, 251 [1950]; Vortrag G. Möllenstedt gehalten auf dem Internationalen Kongreß für Elektronen-Mikroskopie in Paris 1950 „Über die chromatischen Verluste von Elektronen beim Durchtritt durch Materie". Im Druck in C. R. hebd. Séances Acad. Sci.

* Darüber erscheint demnächst eine ausführliche Mitteilung.

[5] H. Ewald, Z. Naturforschg. **5a**, 230 [1950].

eines Ewaldschen Präzisionsnadelventils[5] das gewünschte Gas in Spuren eingelassen. Dabei darf sich das Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg nur wenig auf 10^{-3} mm Hg verschlechtern, damit der Analysiervorgang nicht gestört wird. Auf dem Leuchtschirm bzw. auf der Photoplatte zeigt sich dann sofort das Geschwindigkeits-Spektrum, aus dem die für das Gas charakteristischen Verluste zu entnehmen sind.

Versuchsergebnisse

Energieabgabe an Stickstoff, N_2 (Abb. 2b, Tab. 1)

Die Eichmarken in den Abbildungen bedeuten Energieverluste von 20, 40, 60 und 80 eV der 35-keV Elektronen. Die aus den Geschwindigkeits-Spektren erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Der Energieverlust von 13 eV stimmt mit den von Langmuir und Jones zu 13,0 eV, von Harnwell zu 12,9 eV, von Rudberg zu $12{,}78 \pm 0{,}15$ eV[6], dem von Renninger[7] von 13 eV und dem von Schätz[8] gemessenen Wert von 13,35 eV überein.

Aufn.-Nr.	Energieverlust [eV]
468	13,4
469	12,8
470	13,3
854	12,9
855	13,3
856	13,2
	$(13{,}1 \pm 0{,}3)$ eV

Tab. 1.

Die oben angeführten Werte sind bei Elektronenenergien von etwa 400 eV festgestellt. Renninger benutzte 2000-eVolt-Elektronen. Die Energieübertragung der 35-keV-Elektronen an Stickstoff entspricht nach Rudberg[6] der Anregung des Singulett-Niveaus und zwar des b-Niveaus des N_2-Moleküls. Von 13 eV ab vermindert sich die Intensität monoton. Eine besondere Stufe bei der Ionisierungsenergie des N_2-Moleküls von 15,8 eV ist im Spektrum nicht zu erkennen.

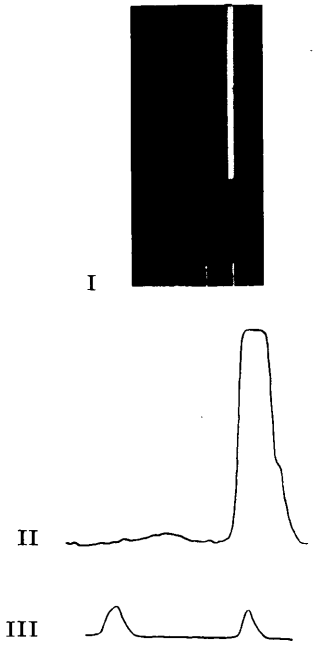


Abb. 2a. (I) Spaltbild bei gutem Vakuum von etwa 10^{-4} mm Hg; (Aufn.-Nr. A 477). (II) Photometerkurve vom Spektrum. (III) Photometerkurve der Eichmarke 20 eV Verlust.

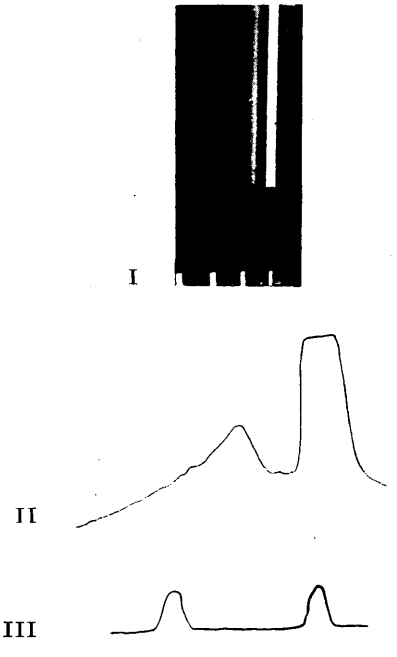


Abb. 2b. (I) Energiespektrum (2,4-fach vergr.) von 35-keV-Elektronen nach Einlaß geringer Spuren Stickstoff (Vakuum: 10^{-3} mm Hg; Eichmarken 20, 40, 60 und 80 eV Energieverlust, Aufn.-Nr. A 469). (II) Photometerkurve vom Spektrum. (III) Photometerkurve Eichmarke 20 eV Verlust.

[6] E. Rudberg, Handb. Physik, **23**, 1. S. 124.
[7] M. Renninger, Ann. Physik **9**, 295 [1931].
[8] E. Schätz, Dissertation Gießen 1937: Über die Energie-Verluste mittelschneller Elektronen beim Durchgang durch Stickstoff.

Energieabgabe an Sauerstoff, O_2
(Abb. 3, Tab. 2)

Aufn.-Nr.	Energieverlust [eV]	Energieverlust [eV]
409	8,25	13,4
	8,3	13,3
410	8,05	14,1
	7,8	14,0
411	8,1	13,6
	8,1	13,6
412	7,7	13,1
	(8,0 ± 0,3) eV	(13,6 ± 0,5) eV

Tab. 2.

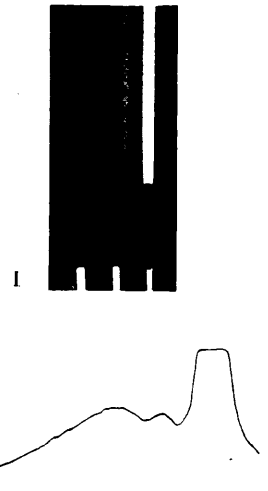


Abb. 3. (I) Spektrum von 35-keV-Elektronen am O_2-Molekül (Aufn.-Nr. 409). (II) Photometerkurve (33-fach) des Sauerstoff-Spektrums (Aufn.-Nr. 412).

Die Spektren von Elektronen nach Wechselwirkung mit Sauerstoffmolekülen zeigen im Vergleich zu N_2 eine zusätzliche charakteristische Verlustlinie (Abb. 3 und Tab. 2). Der Verlust von (8,0 ± 0,3) eV entspricht der Anregung der Schumann-Runge-Bande des $^3\Sigma_u^-$-Niveaus von 6 eV unter gleichzeitiger Übertragung von 2—3 eV Schwingungsenergie an die Atomkerne, was die Dissoziation des Moleküls veranlaßt. Dieser Wert stimmt gut mit den bisher bekannten Werten von Dalton 7,9 eV, Roberts und Whiddington 8,5 eV überein. Die bei 13,6 eV liegende scharfe Kante bestätigt die bisherigen mit langsamen Elektronen durchgeführten Stoßversuche zur Bestimmung der Ionisationsarbeit, die zwischen 13 und 16, 13,0, 15, 13 und 12,5 eV liegen (vgl.[6] S. 128 u. 129).

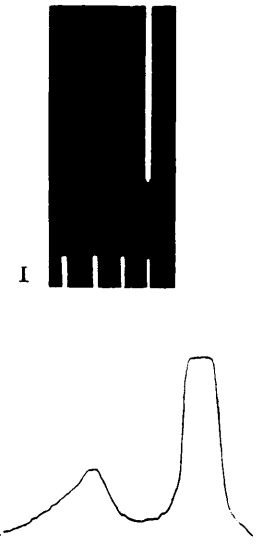


Abb. 4. (I) Energiespektren von 35-keV-Elektronen nach Streuung an Wasserstoff H_2 und (II) Photometerkurve (Aufn.-Nr. 406).

Energieverluste an Wasserstoff, H_2
(Abb. 4, Tab. 3)

Aufn.-Nr.	Energieverluste [eV]
404	12,9
405	13,6
	13,2
	13,1
406	12,9
	13,3
	13,1
407	12,9
	13,4
408	13,1
475	13,0
	(13,1 ± 0,3) eV

Tab. 3.

Der Wert der Tab. 3 steht mit den Daten von Langmuir und Jones 12,8 eV, Jones und Whiddington 12,6 eV und Harnwell 12,5 eV in guter Übereinstimmung[6]. Die bei (13,1 ± 0,3) eV liegende Kante ist nach Jones und Whiddington als Anregung des 2p $^1\Pi_u$-Niveaus bei gleichzeitiger Übertragung von 2 bis 3 Schwingungsquanten zu deuten, was nach den Bandenspektren einer Anregungsspannung von 12,8 bis 13,0 eV entspricht.

Energieverluste an Luft

Bei Einlaß von Luft ist im Spektrogramm im wesentlichen der Energieverlust an Stickstoff N_2 zu 13 eV zu beobachten. Erst bei längerer Belich-

tung tritt der 8-eV-Verlust auf, der zur Anregung der Schumann-Runge-Bande des Sauerstoffmoleküls führt.

Energieverluste an Helium (Abb. 5, Tab. 4)

Um die diskreten Verluste an Helium festzustellen, wurden aus einem 2-*l*-Behälter Helium (reinst der Firma Georg Gauff, Frankfurt) mittels des Ewald-Ventils Spuren in den Analysator eingelassen.

Aufn.-Nr.	Energieverlust [eV]	
897	12,8	20,6
	13,25	20,9
898	12,8	19,8
	(12,9 ± 0,3) eV	(19,8 bis 20,9) eV

Tab. 4.

Das Geschwindigkeitsspektrum an Helium zeigt überraschenderweise eine Kante bei 13 eV. Dieser Verlust läßt sich dem Termschema von Helium nicht zuordnen. Vielmehr ist anzunehmen, daß beim Einlassen des Heliums Luft mit eingetreten ist, so daß der 13-eV-Verlust an Stickstoff auftritt. Diese Frage soll später durch Einführen von Helium in Stoßkammern gründlich geklärt werden. Dagegen läßt sich der Verlust von 19,8 bis 20,9 eV der Energiedifferenz $1s^1S_0 - 2s_1S_0 = 20{,}55$ eV zuordnen. Eine spätere Präzisionsbestimmung müßte klären, ob nicht auch der Energieübergang $1s^1S_0 - 2s^3S_1 = 19{,}77$ eV angeregt wird.

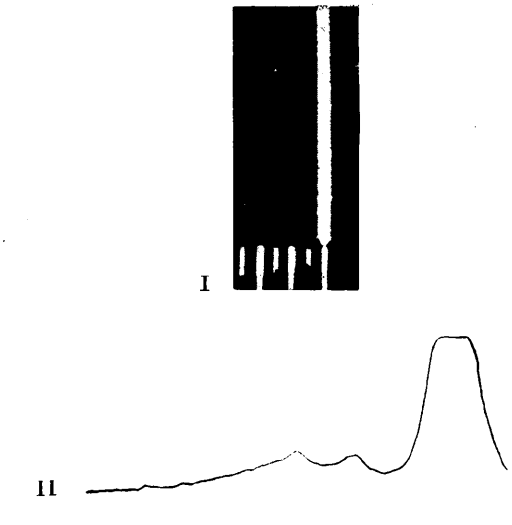


Abb. 5. (I) Energieverluste an Helium-Luftgemisch von 35-keV-Elektronen und (II) Photometerkurve dazu. Eichmarken 10, 20, 30, 40, 50 eVolt (Aufn.-Nr. A 898).

Energieverlust an Benzol, C_6H_6 (Abb. 6, Tab. 5)

Aufn.-Nr.	Energieverlust [eV]	
476	6,9	12,0
	7,15	11,5
469	6,7	11,6
	7,0	12,1
	(6,9 ± 0,2) eV	(11,8 ± 0,3) eV

Tab. 5.

Der erste diskrete Verlust von 7 eV ist relativ scharf und ist wahrscheinlich mit dem von Boucher[9] gefundenen Wert von 6 eV identisch. Im Spektrum findet sich von 11,8 bis 20 eV Intensität. Erst ab 20 eV klingt die Intensität ab (s. Abb. 6).

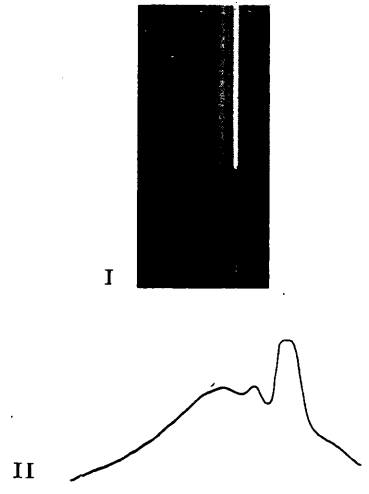


Abb. 6. (I) Energieverlust an Benzol und (II) Photometerkurve (Aufn.-Nr. 467).

Energieverluste an Kohlensäure, CO_2 (Abb. 7, Tab. 6)

Aufn.-Nr.	Energieverluste [eV]
925	11,7
	11,7
926	11,9
	11,9
927	11,9
	12,2
	(11,9 ± 0,3) eV

Tab. 6.

Für CO_2 ist der breite Verlust von etwa 11 bis 13 eV reichend charakteristisch. Dieser Wert steht

[9] P. E. Boucher, Physic. Rev. **19**, 189 [1922].

mit den in der Literatur[6] bekannten Werten von 11,2 und 11,9 eV in guter Übereinstimmung, während der dort[6] angegebene Wert von 15,9 eV bei schnellen Elektronen nicht auftritt.

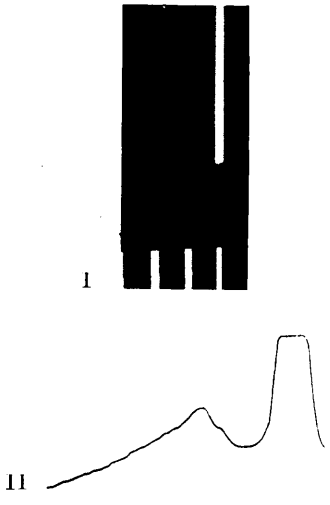


Abb. 7. (I) Spektrum von 35-keV-Elektronen an CO_2 und (II) Photometerkurve (Aufn.Nr. A 925).

Energieverluste an Wasser, H_2O
(Abb. 8, Tab. 7)

Aufn.-Nr.	Energieverluste [eV]
440	15,2
	14,3
	13,5
438	13,7
	13,5
439	13,6
	11,4
337	13,6
	13,3
	(13,8 ± 1) eV

Tab. 7.

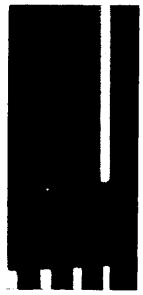


Abb. 8. Geschwindigkeitsverluste an H_2O. Spektrum A 437.

Der Energieverlust von (13,8 ± 1) eV an Wasser steht nach Barten und Bartlett[10] mit dem durch wasserspektrographische Untersuchung gefundenen Wert von (13 ± 1,5) eV in Übereinstimmung. Umwandlung von H_2O in H_2O^+.

Energieverluste an Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$
(Abb. 9, Tab. 8)

Aufn.-Nr.	Energieverluste [eV]	
448	6,5	14,8
	6,8	14,8
450	7,1	13.5
	7,4	13,0
	(7,0 ± 0,5) eV	(14 ± 1) eV

Tab. 8.

Der diskrete Verlust von 7 eV ist deutlich und scharf und stimmt mit dem von Boucher[9] gefundenen Wert von 6,5 überein. Dagegen ist die Kante bei (14 ± 1) eV fraglich.

Abb. 9. Energieverluste an Xylol (Aufn.-Nr. A 450; Nachvergr. 1,6-mal).

Energieverluste an Äthyläther, $C_2H_5OC_2H_5$

Interessanterweise zeigt der elektrostatische Analysator den von Boucher gefundenen Wert von 6,6 und 8,1 eV nicht, sondern nur den Verlust von 11,5 bis 13 eV.

Kontinuum

Auf intensiv geschwärzten Aufnahmen werden auch in dem an die kleinen Verluste sich anschließenden Kontinuum Intensitäts-Stufen festgestellt. Darüber wird in einer späteren Arbeit nach Einbau von getrennten Stoßkammern und nach Sammlung weiterer Ergebnisse berichtet.

[10] H. A. Barten u. J. A. Bartlett jr., Physic. Rev., 31. 822 [1928].

Beobachtungen an Eisenspitzen im Feldelektronenmikroskop

Von HANS-WALTER SCHLEICHER

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 471–474 [1952]; eingegangen am 2. April 1952)

Es wird ein Verfahren zur Herstellung feiner Eisenspitzen durch elektrolytisches Polieren angegeben. Die von solchen Spitzen im Feldelektronenmikroskop erhaltenen Bilder sind sehr verschiedenartig, einige Bildertypen lassen sich jedoch reproduzieren. Die starken Abweichungen der Erscheinungen von denen des Wolframs und Molybdäns werden auf das Vorliegen einer durch den Herstellungsprozeß bedingten Oxydbedeckung zurückgeführt, die offenbar nicht vollständig entfernt werden konnte. Es wird vermutet, daß an dem äußersten Spitzenende ein Fe_3O_4-Kristall vorliegt. Für eine Reihe von Erscheinungen steht eine Deutung noch aus.

Für das von E.W. Müller entwickelte Feldelektronenmikroskop[1] wurde als Spitzenmaterial bisher im wesentlichen Wolfram verwendet, das wegen seines hohen Schmelzpunktes und der Flüchtigkeit des Oxyds bei Temperaturen unterhalb dieses Schmelzpunktes gegenüber anderen Metallen beträchtliche Vorteile besitzt. Neben Wolfram war vor allem Molybdän und ferner Nickel Gegenstand von Untersuchungen im Feldelektronenmikroskop[2]. Dabei zeigte sich, daß die von den bei Zimmertemperatur kubisch-raumzentrierten Metallen W und Mo erhaltenen Bilder untereinander sehr ähnlich sind, während das kubisch-flächenzentrierte Ni abweichende Erscheinungen liefert.

Schon 1937 warf Müller die Frage auf, ob es möglich sei, an Eisenspitzen den bei etwa 906°C liegenden Umwandlungspunkt des kubisch-raumzentrierten α-Eisens in das kubisch-flächenzentrierte γ-Eisen zu beobachten. Bisher sind jedoch noch keine Veröffentlichungen in diesem Zusammenhang erschienen. Benjamin und Jenkins geben nur an, daß es ihnen nicht möglich gewesen sei, „stable patterns" von Eisen zu erhalten. Aus diesem Grunde sowie in der Hoffnung vielleicht über Oxydationsvorgänge am Eisen Aufschlüsse zu erlangen, die den Arbeiten unseres Institutes über die Passivität des Eisens zugute kommen könnten, wurde die vorliegende Arbeit ausgeführt.

Experimentelles

Es wurde eine Versuchsanordnung gewählt, wie sie von Müller angegeben und erprobt worden ist. Abb. 1 zeigt den Beobachtungskolben und die Kathodenanordnung. Als Spitzenmaterial wurde Carbonyleisendraht von 0,1 mm ⌀ verwendet. Im allgemeinen wurde der Leuchtkolben mit nach unten hängender Spitze angebracht, um die beim Glühen meist eintretenden Verbiegungen der Kathode möglichst gering zu halten.

Zur Beurteilung des Vakuums war außer dem eigentlichen Beobachtungskolben noch ein Kolben mit einer Wolframspitze angebracht. Aus dem bekannten Wolframbild und seiner Veränderung bei Gasadsorption läßt sich, besonders bei sehr geringen Drucken, gut auf das Vakuum schließen.

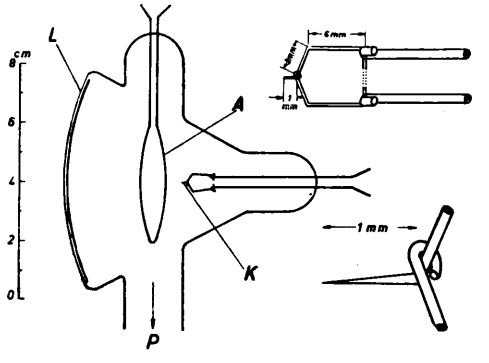


Abb. 1. Feldelektronenmikroskop mit Kathodenanordnung. A: Anode, K: Kathode, L: Leuchtschirm, P: Pumpe.

Die Herstellung brauchbarer Eisenspitzen gelang nach zahlreichen Schwierigkeiten durch die Anwendung des Elektropolierverfahrens mit einem Überchlorsäure-Essigsäure-Elektrolyten[3], in den der Spitzendraht immer wieder kurz und schnell eingetaucht wurde. Zur Beschleunigung des Angriffs wurde zwischendurch verdünnte Salzsäure verwendet. Nach der Ätzung wurden die Spitzen mit Wasser abgespült und sofort eingeschmolzen.

[1] E.W. Müller, Z. Physik **106**, 541 [1937]; **108**, 668 [1938].

[2] M. Benjamin u. R. O. Jenkins, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **176**, 262 [1940].

[3] I. Heyes u. W. A. Fischer, Metalloberfl. Ausg. A, **4**, 38 [1950].

Vor jedem Versuch wurden Kühlfallen und Leuchtkolben mehrere Stunden lang bei 420° C ausgeheizt. Die Temperaturbestimmung der Eisenspitzen erfolgte mit einem Mikro-Glühfadenpyrometer.

Ergebnisse

Trotz großer Sorgfalt in den Vorbereitungen bietet die eigentliche Beobachtung der Eisenspitzen beträchtliche Schwierigkeiten. Die starken durch das Feld auf die Spitze ausgeübten Kräfte, die nach Überlegungen von Benjamin und Jenkins in die Größenordnung der Zerreißfestigkeit des Eisens kommen, führen dazu, daß nicht selten der äußerste Teil der Spitze einfach abgerissen wird. Ferner bewirkt die geringe Härte des Eisens bei höheren Temperaturen Verbiegungen der Spitze. Die erhaltenen Bilder sind oft bruchstückhaft, d. h. der sichtbare Bereich der Oberfläche ist nur klein. Die Spitze während des Glühens im Emissionsbild zu verfolgen, also etwa die α-γ-Umwandlung direkt zu beobachten, stellte sich als unmöglich heraus, da schon weit unterhalb 900°C eine durch das angelegte Feld bewirkte starke Veränderung des Bildes eintritt, die stets nach kurzer Zeit zum Abreißen der Spitze führt.

Im Gegensatz zu Wolfram- und Molybdänbildern (Abb. 2*) zeigen die von Eisenspitzen erhaltenen Bilder fast stets eine starke Betonung der Würfelflächen und die [111]-Richtung wird als dreizählige Symmetrieachse deutlich. Die Oktaederflächen, die bei reinem Wolfram nie in Erscheinung treten, sind oft gut ausgebildet. Auffallend ist das häufige Fehlen der bei W sehr hervortretenden 112-Flächen. Abb. 3 zeigt die Verteilung der Flächen auf einer Einkristallkugel mit kubischem Gitter. Abb. 4 ist ein von einer Eisenspitze erhaltenes Emissionsbild, bei dem die Flächenverteilung gut sichtbar wird. Um von Eisenspitzen saubere und beständige Bilder zu erhalten, ist es notwendig, die Spitze einige Male hell zu glühen. Nach mehrmaligem Erhitzen auf helle Gelbglut (wegen der Gefahr des Durchschmelzens wurde stets nur so kurz erhitzt, daß keine genaue Temperaturbestimmung möglich war) zeigt sich dann ein Bild, bei dem vor allem das Auftreten der Würfelflächen auffällt. Diese Flächen sind von einer Anzahl feiner konzentrischer Ringe umgeben. Es wurden bis zu acht solcher Ringe gezählt (Abb. 5 und 6a). Sie müssen als Stufen gedeutet werden, deren Kanten stark emittieren. Die Höhe der einzelnen Stufen läßt sich ungefähr abschätzen.

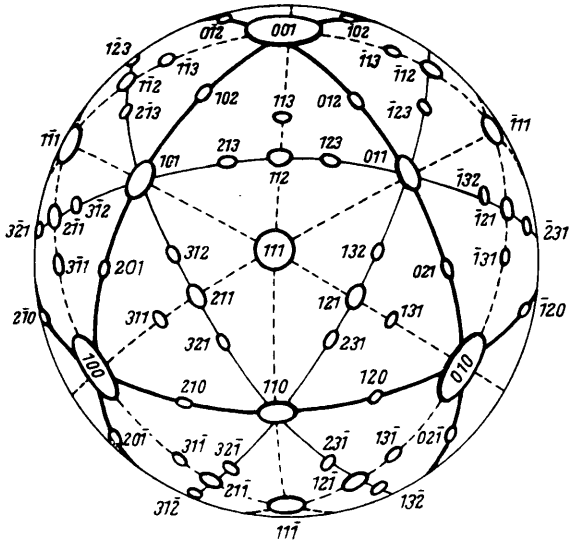


Abb. 3. Die wichtigsten Flächen auf einer Kristallkugel mit kubischem Gitter. Zonenverbände: [001] dick ausgezogen, [111] dünn ausgezogen, [011] gestrichelt.

Nach Müller[4] ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem mittleren Krümmungsradius der Spitze und der angewendeten Spannung aus folgender Überlegung: Aus der Metallelektronentheorie erhält man mit guter Näherung für die Stromdichte der Feldemission den Ausdruck

$$j = AF^2 e^{-B/F}, \qquad (1)$$

wo F die Feldstärke, A und B Konstanten sind, die u. a. die Austrittsarbeit φ enthalten. Idealisiert man die Spitze zu einem Rotationshyperboloid, die Anode zu einer ebenen Platte im Abstand 2,5 cm und sieht als emittierende Fläche die Halbkugel der Spitze $2\pi r^2$ an, so ergibt sich bei einer Gesamtstromstärke von 10^{-5} Amp in guter Näherung

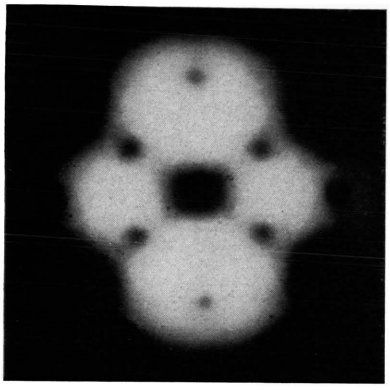
$$r = \frac{0{,}85}{\varphi^2} U^{5{,}4}, \qquad (2)$$

wo r in Å, U und φ in Volt gemessen werden.

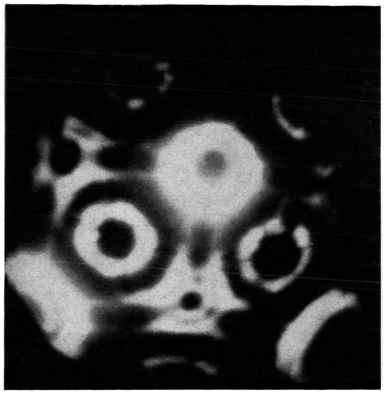
Ist der Radius der Spitze bekannt und kann man auf dem Bild die Breite der einzelnen Stufen im Verhältnis zum Abstand der Bilder zweier indizierbarer Flächen ausmessen, so läßt sich auf Grund einfacher geometrischer Beziehungen die Höhe der Stufen bestimmen. Es ergaben sich bei Radien von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ cm für die einzelnen Stufen Höhen von 30 bis 500 Å, bei größeren Radien wurden, vielleicht wegen des geringeren

* Abb. 2; 4–9, s. Tafel S. 472 a und b.

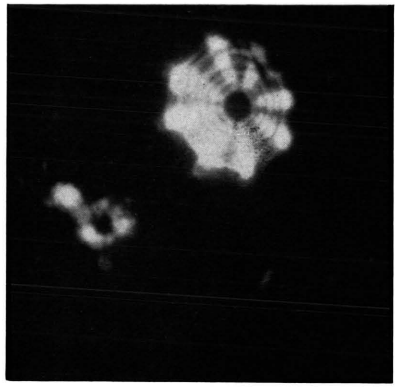
[4] E. W. Müller, Z. Physik **120**, 270 [1943].



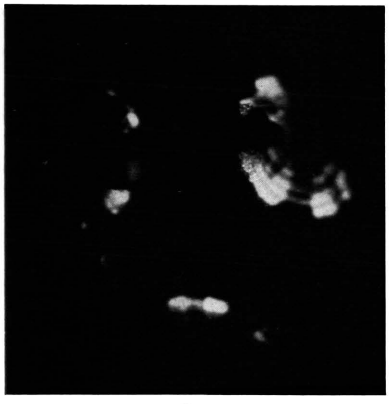
2



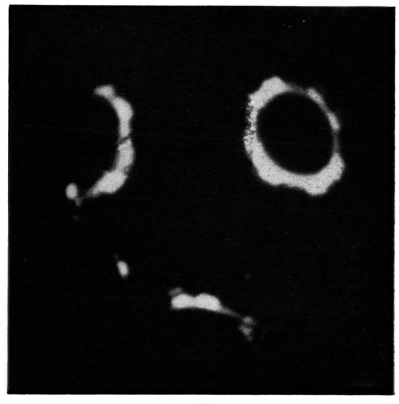
4



5



6a



6b

Abb. 2. Bild einer reinen Wolfram-Spitze. Abb. 4. Bild einer Fe-Spitze mit gut sichtbarer Flächenverteilung. Abb. 5. Würfelfläche von Stufen umgeben. Abb. 6a und b. Abrundung der Stufen beim Tempern. Zwischen beiden Aufnahmen wurde die Spitze 3 Min. lang bei 900°C geglüht.

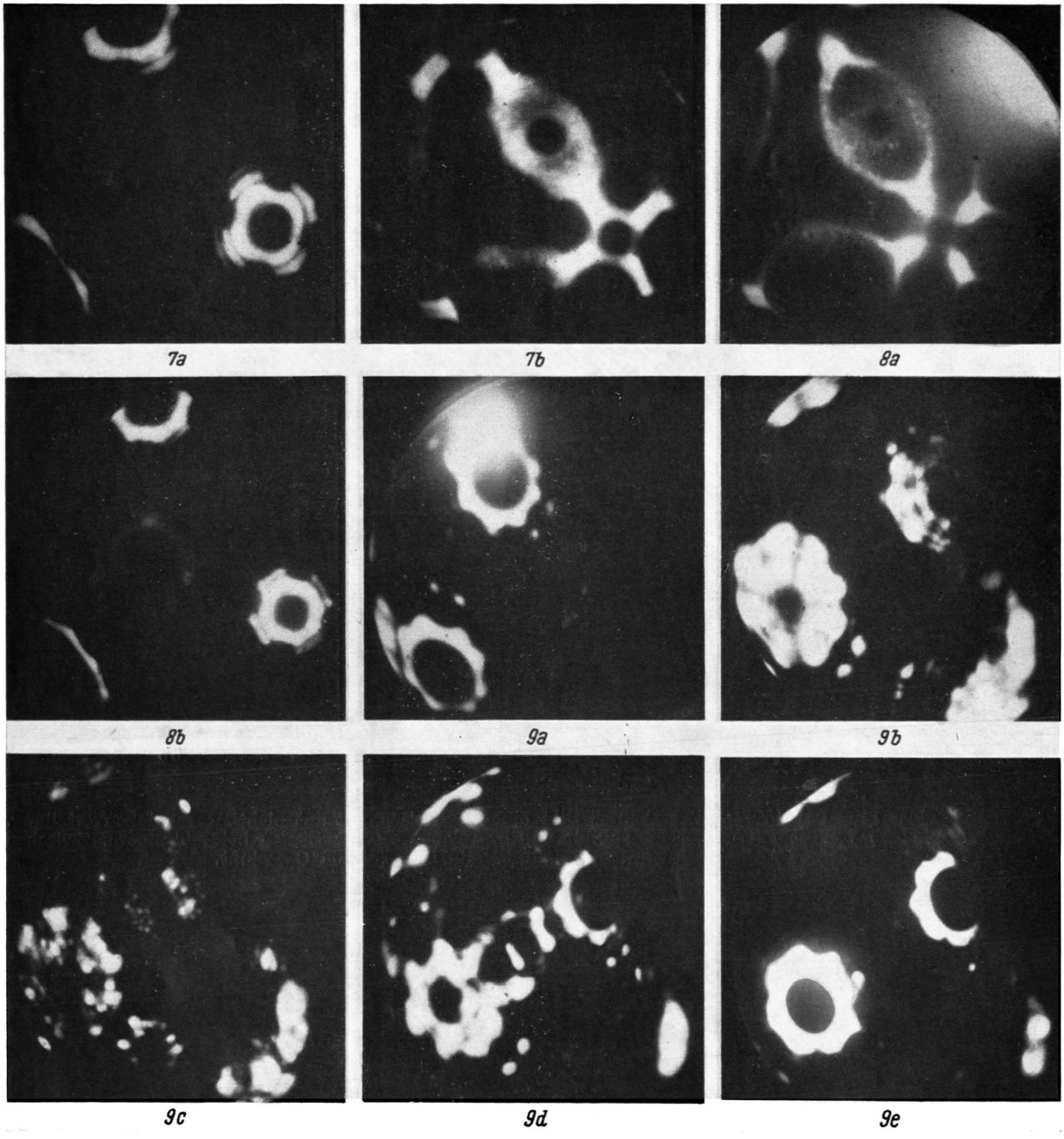


Abb. 7a und b. Veränderung beim Auflassen von Wasserstoff auf die 800 °C heiße Spitze. Abb. 8a und b. Veränderungen des Bildes der Abb. 7b nach weiterem Heizen auf etwa 800 °C. Abb. 9a bis e. Veränderung bei Sauerstoffeinlaß. Zwischen a und b wurde 15 Sek. lang bei 990 °C geglüht, zwischen b und c 10^{-4} Torr O_2 bei Zimmertemperatur aufgelassen, nach c und d jeweils einige Min. lang auf 600—800 °C geheizt.

Auflösungsvermögens, größere Höhen gefunden. Die Werte sind freilich nur als recht rohe Angaben zu betrachten, da die Beziehung (2) unter der hier nicht zutreffenden Voraussetzung einer glatten und gleichmäßig emittierenden Spitzenkalotte abgeleitet wurde, und da ferner die Elektronenaustrittsarbeit nur ungenau bekannt ist.

Tempert man Spitzen, die das eben beschriebene stufige Bild zeigen, einige Minuten lang bei Temperaturen zwischen 700° und 900°C, so tritt eine gewisse Glättung oder Abrundung ein, es sind nur noch ein oder zwei starke Ringe um 001 zu sehen; die vielen kleinen Stufenringe sind verschwunden (Abb. 6b). Umgekehrt werden aus den abgerundeten Ringen beim Heizen der Spitzen über 900°C wieder „Stufenbilder" (vgl. Abb. 9a und b).

Wasserstoffeinwirkung bei Zimmertemperatur führt zu keiner Veränderung des Bildes. Läßt man dagegen den Wasserstoff unter einem Druck von ca. 1 Torr bei 750° bis 850°C einwirken, oder läßt ihn bei diesen Temperaturen während dauerndem Abpumpen an der Spitze vorbeiströmen, so tritt die in Abb. 7 dargestellte Änderung ein. Die sonst dunkle Umgebung der Rhombendodekaederfläche emittiert stark, die Fläche selbst zeichnet sich dunkel ab. Beim weiteren Glühen der Spitze im Vakuum zwischen 700° und 900°C verbreitern sich die hellen Gebiete und nehmen gleichzeitig an Lichtstärke ab, bis schließlich das Ausgangsbild wieder erreicht ist (Abb. 8).

Nach Einwirkung von Sauerstoff bei Zimmertemperatur bilden sich schon bei Drucken von etwa 10^{-4} Torr viele helle, stark bewegliche kleine Flecken, die sich vor allem an den Kanten der Würfelflächen anordnen. Heizt man daraufhin die Spitze im Vakuum auf 800 bis 900°C, so vergrößern sich die Flecken und lassen in ihrer Beweglichkeit nach. Manchmal verschwinden sie nach weiterem vorsichtigem Heizen. Die Abb. 9 zeigt diese Veränderungen. Hierbei wurde Sauerstoff auf die „stufige" Spitze aufgelassen. Läßt man Sauerstoff auf die glühende Spitze einwirken, so erhält man ähnliche unregelmäßige Veränderungen, die aber nicht reversibel sind.

Diskussion

Die Diskussion der beobachteten Erscheinungen ist schwierig und nicht hypothesenfrei. Bei dem angegebenen Herstellungsprozeß ist von vornherein eine Oxydbedeckung der Spitze zu erwarten. Verschiedene Arbeiten über das Elektropolieren von Metallen[5] machen es wahrscheinlich, daß die polierten Oberflächen trotz ihres metallischen Glanzes mit einer Oxydschicht bedeckt sind. Abgesehen davon bewirkt der Aufenthalt der Spitzen an der Luft sicher ebenfalls eine oberflächliche Oxydation, die durch Glühen im Vakuum nicht zu entfernen ist. Es verwundert daher nicht, daß die von den Eisenspitzen erhaltenen, im Vorangehenden besprochenen Bilder mit der Annahme einer reinen metallischen Oberfläche nicht vereinbar sind. Wie schon erwähnt, weichen sie beträchtlich von denen des kubisch-raumzentrierten Wolframs und Molybdäns ab und ähneln mehr denen des kubisch-flächenzentrierten Nickels. Die vielleicht naheliegende Annahme, daß es sich bei ihnen um unterkühltes flächenzentriertes γ-Eisen handele, wird dadurch entkräftet, daß auch bei langem Tempern unterhalb des Umwandlungspunktes keine grundsätzlichen Änderungen auftreten, sowohl das „stufige" wie auch das gerundete Bild zeigen einen „flächenzentrierten Typus".

Auffallend und ebenfalls ein Hinweis auf eine Oxydbedeckung ist die große Beständigkeit aller beobachteten Fe-Bilder. Während sich Bilder von W-Spitzen selbst bei den besten erreichbaren Vakua innerhalb einiger Sekunden oder Minuten durch Gasadsorption verändern, bleiben die Eisenbilder oft über Stunden unverändert.

Die Frage nach der Stärke und Natur der Oxydbedeckung ist nicht eindeutig zu beantworten. Bei einer dünnen, wenige Atomlagen starken Schicht wären die großen Abweichungen der Bilder vom erwarteten kubisch-raumzentrierten Typ merkwürdig, wenn man auch zulassen muß, daß adsorbierte Verunreinigungen starke Veränderungen hervorrufen. Wahrscheinlicher ist es wohl, daß ein kompakter Oxydkristall an der Spitze vorliegt. Hier kommt dann vor allem Fe_3O_4 in Frage. Es kristallisiert im Spinelltyp, der gewisse Ähnlichkeit mit dem kubisch-flächenzentrierten Kristall zeigt. Fe_2O_3 kann ausgeschlossen werden, da die stabile Modifikation das rhomboedrische α-Fe_2O_3 ist, während alle Bilder eindeutig kubische Symmetrie zeigen. FeO ist bei Zimmertemperatur unbeständig. Bei den nach Sauerstoffeinwirkung gewonnenen Bildern wird möglicherweise oberflächlich zunächst höheres Oxyd gebildet, das sich erst nach längerem Erhitzen in das Fe_3O_4-Gitter einbaut.

Welcher Vorgang den Änderungen der Fe-Bilder bei der geschilderten Wasserstoffeinwirkung zu-

[5] z. B. K. Huber, Z. Elektrochem. **55**, 165 [1951].

grunde liegt, ist ungeklärt. Jedenfalls sieht es nicht so aus, als ob eine vollständige Reduktion zu Eisen erfolgt. Auch die Bilder der mit Wasserstoff behandelten Spitzen zeigen eine recht große Beständigkeit bei Zimmertemperatur. Es wäre wünschenswert, besonders den Reduktionsvorgang genauer zu untersuchen. Bisher gelang es nicht, die Wasserstoffbehandlung länger als 30 min durchzuführen.

Auch für das sehr gut reproduzierbare Auftreten und Verschwinden des „Stufenbildes" an der 900°-Grenze, konnte bisher keine befriedigende Erklärung gefunden werden.

Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, auf dessen Anregung diese Arbeit durchgeführt wurde, bin ich für sein förderndes Interesse zu herzlichem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. E. W. Müller danke ich für zahlreiche wertvolle Ratschläge und Hinweise, der Firma Dr. A. Oetker für die Gewährung eines Stipendiums.

Eine neue Methode zur Anreicherung von Isotopen im Übergangsgebiet zwischen Knudsen - und Poiseuille - Strömung

Von H. D. Beckey und W. E. Groth[1]

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **7a**, 474–480 [1952]; eingegangen am 28. Januar 1952)

Ein bisher unbekannter Trenneffekt für gasförmige Isotope wurde im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung gefunden: verbindet man zwei Gefäße durch eine Kapillare, deren Durchmesser etwa gleich λ/s ist (λ = mittlere freie Weglänge der Gasmischung), kühlt das eine Ende und erwärmt das andere, so reichert sich die leichte Komponente am kalten, die schwere am warmen Ende der Kapillare an („Negativer Effekt"). Die Druck- und Zeitabhängigkeit dieses Effektes wurde bei Mischungen von leichtem und schwerem Wasserstoff und bei Helium-Neon-Mischungen untersucht. Durch eine Modifizierung der Versuchsordnung (Rückstromrohr mit Poiseuille-Strömung) konnte im Druckbereich der reinen Knudsen-Strömung das Vorzeichen des Effektes umgekehrt werden („Positiver Effekt").

Als Ursache des negativen Effektes wurde gefunden, daß die durch den Konzentrationsgradienten verursachte „Vor-Wanderung" infolge der Änderung der mittleren freien Weglänge entlang der Kapillare weniger separativ ist als die „Rück-Wanderung", die durch den Temperaturgradienten verursacht wird. Die Theorien von Pollard und Present[2] über die Selbstdiffusion von Gasen in langen Kapillaren und die von Present und De Bethune[3] über die Diffusion einer binären Gasmischung, welche die Existenz einer nicht-viskosen, nicht-separierenden Strömung im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung zeigten, wurden durch Einbeziehung der Wirkung von Temperaturgradienten erweitert; sie ergaben dann die experimentell gefundenen Anreicherungseffekte.

1. Problemstellung

Die Strömung von Gasen durch enge Kapillaren oder durch poröse Wände im Bereich des Knudsen-Gebietes ist schon oft für die Anreicherung gasförmiger Isotope verwendet worden. Die pro sec durch die Kapillare strömende Zahl von Molen ist:

$$\dot{N} = \frac{\pi d^3}{3L} \frac{1}{\sqrt{2\pi MR}} \left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right) \qquad (1)$$

($p_{1,2}$, $T_{1,2}$ = Drucke bzw. Temperaturen an den Enden der Kapillare; d = Durchmesser der Kapillare; L = Länge der Kapillare; M = Molmasse; R = Gaskonstante). Als Knudsen-Effekt wird die Tatsache bezeichnet, daß sich eine Druckdifferenz an den Enden der Kapillare einstellt, wenn eine Temperaturdifferenz zwischen ihnen vorgegeben wird. Im Gleichgewichtszustand gilt:

$$p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2} \text{ bzw. } c_1/c_2 = \sqrt{T_2/T_1}\,.$$

Um den Knudsen-Effekt zu einer Isotopenanreiche-

[1] H.-D. Beckey u. W. E. Groth, Naturwiss. **38**, 558 [1051].

[2] G. W. Pollard u. R. D. Present, Physic. Rev. **73**, 762 [1948].

[3] R. D. Present u. A. J. De Bethune, Physic. Rev. **75**, 1050 [1949].

grunde liegt, ist ungeklärt. Jedenfalls sieht es nicht so aus, als ob eine vollständige Reduktion zu Eisen erfolgt. Auch die Bilder der mit Wasserstoff behandelten Spitzen zeigen eine recht große Beständigkeit bei Zimmertemperatur. Es wäre wünschenswert, besonders den Reduktionsvorgang genauer zu untersuchen. Bisher gelang es nicht, die Wasserstoffbehandlung länger als 30 min durchzuführen.

Auch für das sehr gut reproduzierbare Auftreten und Verschwinden des „Stufenbildes" an der 900°-Grenze, konnte bisher keine befriedigende Erklärung gefunden werden.

Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, auf dessen Anregung diese Arbeit durchgeführt wurde, bin ich für sein förderndes Interesse zu herzlichem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. E. W. Müller danke ich für zahlreiche wertvolle Ratschläge und Hinweise, der Firma Dr. A. Oetker für die Gewährung eines Stipendiums.

Eine neue Methode zur Anreicherung von Isotopen im Übergangsgebiet zwischen Knudsen - und Poiseuille - Strömung

Von H. D. Beckey und W. E. Groth[1]

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **7a**, 474–480 [1952]; eingegangen am 28. Januar 1952)

Ein bisher unbekannter Trenneffekt für gasförmige Isotope wurde im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung gefunden: verbindet man zwei Gefäße durch eine Kapillare, deren Durchmesser etwa gleich λ/s ist (λ = mittlere freie Weglänge der Gasmischung), kühlt das eine Ende und erwärmt das andere, so reichert sich die leichte Komponente am kalten, die schwere am warmen Ende der Kapillare an („Negativer Effekt"). Die Druck- und Zeitabhängigkeit dieses Effektes wurde bei Mischungen von leichtem und schwerem Wasserstoff und bei Helium-Neon-Mischungen untersucht. Durch eine Modifizierung der Versuchsordnung (Rückstromrohr mit Poiseuille-Strömung) konnte im Druckbereich der reinen Knudsen-Strömung das Vorzeichen des Effektes umgekehrt werden („Positiver Effekt").

Als Ursache des negativen Effektes wurde gefunden, daß die durch den Konzentrationsgradienten verursachte „Vor-Wanderung" infolge der Änderung der mittleren freien Weglänge entlang der Kapillare weniger separativ ist als die „Rück-Wanderung", die durch den Temperaturgradienten verursacht wird. Die Theorien von Pollard und Present[2] über die Selbstdiffusion von Gasen in langen Kapillaren und die von Present und De Bethune[3] über die Diffusion einer binären Gasmischung, welche die Existenz einer nicht-viskosen, nicht-separierenden Strömung im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung zeigten, wurden durch Einbeziehung der Wirkung von Temperaturgradienten erweitert; sie ergaben dann die experimentell gefundenen Anreicherungseffekte.

1. Problemstellung

Die Strömung von Gasen durch enge Kapillaren oder durch poröse Wände im Bereich des Knudsen-Gebietes ist schon oft für die Anreicherung gasförmiger Isotope verwendet worden. Die pro sec durch die Kapillare strömende Zahl von Molen ist:

$$\dot{N} = \frac{\pi d^3}{3L} \frac{1}{\sqrt{2\pi MR}} \left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right) \qquad (1)$$

($p_{1,2}$, $T_{1,2}$ = Drucke bzw. Temperaturen an den Enden der Kapillare; d = Durchmesser der Kapillare; L = Länge der Kapillare; M = Molmasse; R = Gaskonstante). Als Knudsen-Effekt wird die Tatsache bezeichnet, daß sich eine Druckdifferenz an den Enden der Kapillare einstellt, wenn eine Temperaturdifferenz zwischen ihnen vorgegeben wird. Im Gleichgewichtszustand gilt:

$$p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2} \text{ bzw. } c_1/c_2 = \sqrt{T_2/T_1}\,.$$

Um den Knudsen-Effekt zu einer Isotopenanreiche-

[1] H.-D. Beckey u. W. E. Groth, Naturwiss. **38**, 558 [1051].

[2] G. W. Pollard u. R. D. Present, Physic. Rev. **73**, 762 [1948].

[3] R. D. Present u. A. J. De Bethune, Physic. Rev. **75**, 1050 [1949].

rung zu verwenden, stehen drei Wege zur Verfügung: 1. Die zur Einstellung des Knudsen-Effektes führende separative Knudsen-Strömung vor Erreichung des Gleichgewichtes; sie hätte nur zu einer geringen relativen Anreicherung in den Vorratskolben an den Enden der Kapillare geführt, da sie nach kurzer Zeit unterbrochen werden mußte; 2. Kreislaufströmung nach Abb. 1: Während sich in der Kapillare infolge des Temperaturgradienten eine separative Knudsen-Strömung ausbildet, erfolgt die Strömung in dem weiten Rückstromrohr, dessen Durchmesser größer als die mittlere freie Weglänge

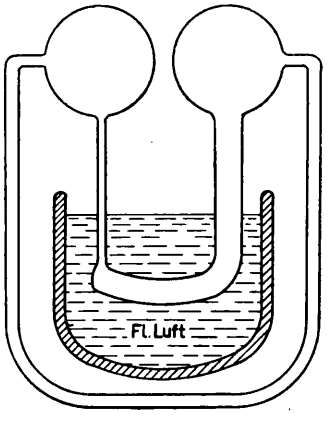


Abb. 1. Kreislaufströmung.

der Gasmischung ist, infolge der auftretenden Druckdifferenz als nicht-separative, viskose Poiseuille-Strömung. Wenn das „Poiseuille-Rohr" so lang gemacht wird, daß die Anreicherung in den beiden Vorratskolben nicht durch Rückdiffusion gestört wird, wird sich die leichte Komponente der Gasmischung am warmen, die schwere am kalten Ende der Kapillare anreichern („Positiver Effekt"). 3. Strömung im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung ohne Rückstromrohr. Die Anreicherung der leichten Komponente der Gasmischung erfolgt am kalten, die der schweren am warmen Ende der Kapillare („Negativer Effekt").

Das Ziel der Arbeit war eine eingehende experimentelle und theoretische Untersuchung des „negativen Effektes"; der „positive Effekt" wurde qualitativ nachgewiesen.

II. Experimenteller Teil

1. Die Apparatur

Statt einer Kapillare werden 100 parallel geschaltete Glaskapillaren verwendet, um die Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichts zu erhöhen. Die Länge der Kapillaren beträgt 10 cm, ihr Durchmesser 0,25 mm ± 10%. Eine Messingplatte wurde mit 100 Löchern vom äußeren Durchmesser der Kapillaren versehen, diese in die Löcher und das Ganze in ein Glasrohr eingekittet.

Abb. 2 zeigt eine schematische Darstellung der Gesamtapparatur. Als Versuchsgase dienten Mischungen von Wasserstoff-Deuterium und von Helium-Neon. Die Drucke lagen zwischen 1/100 mm Hg und 1 mm Hg; außer der Druckabhängigkeit wurde auch die Zeitabhängigkeit der Anreicherung untersucht. Das untere Ende der Kapillaren wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, das obere mit einem elektrischen Ofen auf etwa 40° C erwärmt. Die isotopische Zusammensetzung der Gase in den Vorratsbehältern von je 20 *l* Inhalt, die bis zur Einstellung des Gleichgewichtes mit den Enden der Kapillaren verbunden waren und dann durch Hähne abgesperrt wurden, wurde entweder mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmethode oder massenspektrometrisch bestimmt.

2. Positiver Effekt

Für die Erzielung des positiven Effektes war es notwendig, bei so geringen Drucken zu arbeiten, daß das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Gasmischung zum Radius der Kapillaren min-

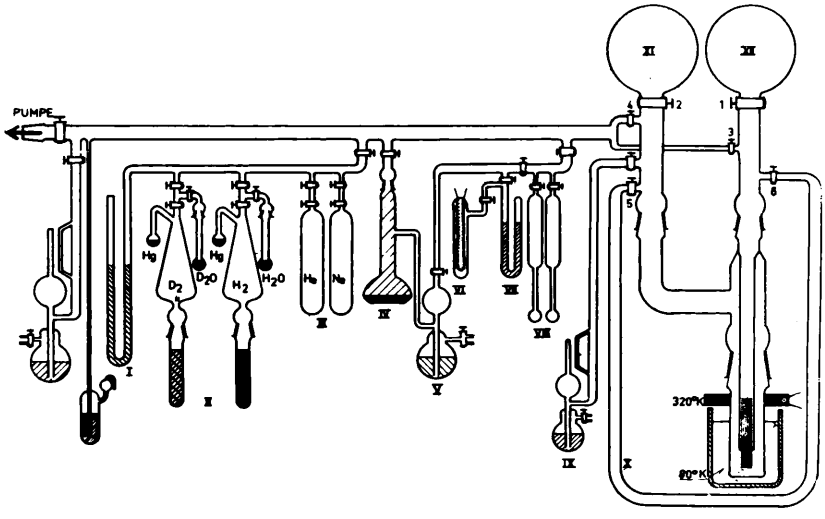


Abb. 2. Gesamtanordnung.

destens gleich 100 war: außerdem ist die Verwendung eines „Poiseuille-Rohres" erforderlich, in dem sich einerseits eine viskose Strömung ausbilden konnte, das aber andererseits so dimensioniert werden mußte, daß die Rückdiffusion in ihm möglichst gering wurde. Um die erste Bedingung zu erfüllen, mußte $\lambda/r \leq 1$ sein; für einen Versuch mit einem He-Ne-Gemisch bei 1/100 mm Hg, entsprechend einer mittleren freien Weglänge von 12,2 mm, wurde ein Durchmesser des Poiseuille-Rohres von 20 mm, eine Länge von 10 m gewählt. Unter diesen Bedingungen betrug das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge zum Radius des Poiseuille-Rohres 0,61, zum Radius der Kapillaren 100. Zur Berechnung der Rückdiffusion diente die Formel von Hertz[4] für die Diffusion gegen ein strömendes Gas:

$$\varrho = \varrho_0 \, e^{-v\,x/D} \qquad (2)$$

(ϱ_0 = Dichte des diffundierenden Gases an der Einströmstelle; ϱ = Dichte des diffundierenden Gases in der Entfernung x von der Einströmstelle entgegen der Strömungsrichtung; v = Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases; D = gegenseitiger Diffusionskoeffizient).

Durch Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich, daß ϱ entlang des Rückstromrohrs auf den 0,8-ten Teil absinkt.

Abb. 3 gibt die Druckabhängigkeit der Anreicherung in dem verwendeten He-Ne-Gemisch wieder. Bei einem Verhältnis $\lambda/r = 100$ ergab sich eine Anreicherung von 8,8%. Bei höheren Drucken fällt der Anreicherungseffekt sehr schnell ab, weil das Poiseuille-Rohr bei den verwendeten He-Ne-Mischungen nur für den Druck von 1/100 mm Hg richtig dimensioniert ist.

Auch bei Drucken von 1/100 mm Hg ist das reine Kundsen-Gebiet noch nicht erreicht; dafür wäre eine Verringerung des Druckes auf die Hälfte erforderlich gewesen. Um die gleichen Rückdiffusionsverhältnisse zu erzielen, hätte dann das Poiseuille-Rohr auf das Achtfache verlängert werden müssen. Der „positive Effekt" ist daher mit Sicherheit durch einen Anteil des im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung entstehenden „negativen Effektes" herabgesetzt.

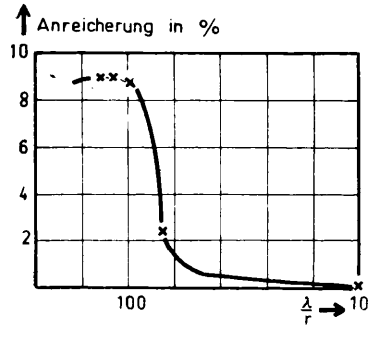


Abb. 3. Positiver Effekt. Druckabhängigkeit in He-Ne-Gemischen.

[4] G. Hertz, Z. Physik **19**, 35 [1923].

Es konnte qualitativ gezeigt werden, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen ein „positiver Effekt" auftritt; die Anreicherungen ergaben sich in Übereinstimmung mit den einfachen Überlegungen des Abschnittes I.

3. Negativer Effekt

Zur Untersuchung des negativen Effektes wurde das Poiseuille-Rohr durch Hähne abgesperrt und die Druckabhängigkeit der Anreicherung sowohl bei Mischungen von Wasserstoff-Deuterium als auch bei Helium-Neon-Mischungen — beide im Verhältnis 1:1 — bestimmt. Das Ergebnis zeigen die Abb. 4 und 5. In beiden Fällen ergibt sich die maximale Anreicherung bei einem Verhältnis $\lambda/r = 10$. (Außer den Isotopengemischen des Wasserstoffs wurden Mischungen von He-Ne untersucht, um auf Grund der großen Massenunterschiede große Anreicherungen zu erzielen und die Druckabhängigkeit des Effektes genau zu verfolgen.)

Die Absolutwerte der Drucke im Gebiete der optimalen Anreicherung waren bei den H_2-D_2-Gemischen 0,076 mm Hg, bei den He-Ne-Mischungen 0,08—0,14 mm Hg. Die Zeitabhängigkeit der Anreicherung wurde bei He-Ne-Mischungen bei einem

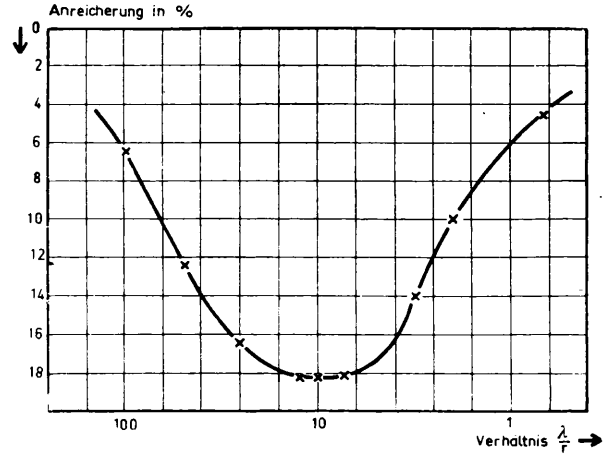


Abb. 4. Negativer Effekt. Druckabhängigkeit in He-Ne-Gemischen.

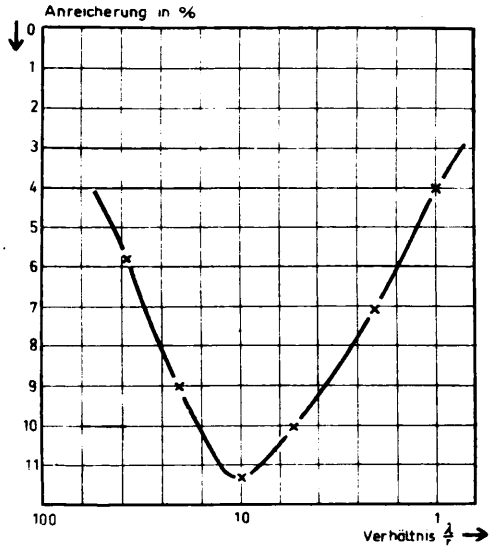


Abb. 5. Negativer Effekt. Druckabhängigkeit in H_2-D_2-Gemischen.

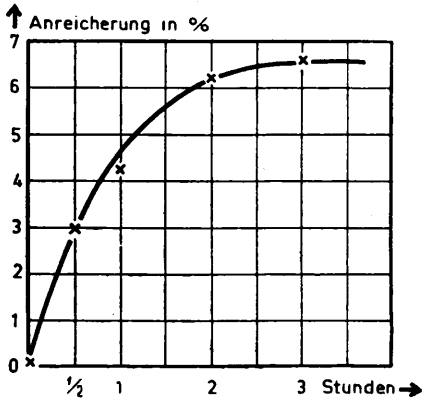


Abb. 6. Negativer Effekt. Zeitabhängigkeit in H_2-D_2-Gemischen bei $p = 0{,}31$ mm Hg.

Druck von 0,31 mm Hg gemessen: das Ergebnis ist in Abb. 6 dargestellt. Bei Drucken von 0,10 mm Hg war der Gleichgewichtszustand schon nach 120 min erreicht, wenn an den Enden der Kapillaren Gasbehälter von 20 *l* Inhalt angebracht waren. Die Diffusionsversuche hatten im allgemeinen eine Dauer von 3 h; im Gebiete maximaler Anreicherung ist der Gleichgewichtszustand bei allen Versuchen erreicht; nur im Gebiete höherer Drucke ist die Anreicherung um geringe Beträge zu korrigieren, wenn die Werte auf den Gleichgewichtszustand bezogen werden sollen.

III. Theoretischer Teil

1. Der „negative" Effekt

Der „negative" Effekt beruht auf der Existenz einer nicht-separativen, nicht-viskosen Strömung, die bereits in den Arbeiten von Pollard und Present[2] und von Present und De Bethune[3] theoretisch untersucht worden war. Diese Strömung liegt zwischen dem Gebiet der Knudsen-Strömung, bei der die Zusammenstöße der Gaspartikel mit der Wand überwiegen, und dem Gebiete der Poiseuille-Strömung, bei der die Zusammenstöße in der Gasphase ausschlaggebend sind. Im Übergangsgebiet spielen die Zusammenstöße in der Gasphase zwar schon eine Rolle, das Gas strömt aber noch nicht laminar, sondern verhält sich wie ein Diffusionsstrom. Daß in diesem Gebiete unerwartete Effekte auftreten, hatten schon Knudsen[5] und Gaede[6] festgestellt, die fanden, daß das pro sec durch eine Kapillare strömende Gasvolumen in diesem Gebiet unter das der Knudsen-Strömung absinkt, ein Minimum durchläuft und dann in den Poiseuilleschen Wert einmündet.

Es ist zweckmäßig, statt des Druckgradienten den Konzentrationsgradienten entlang der Kapillare einzuführen. Man kann dann die „Vor-Wanderung" als Folge des Konzentrationsgradienten vom kalten zum warmen Ende der Kapillare und die „Rück-Wanderung" als Folge des Temperaturgradienten in umgekehrter Richtung darstellen. Die Gleichgewichtsbedingung des Knudsen-Effektes lautet in dieser Schreibweise:

$$n_2 \sqrt{T_2} - n_1 \sqrt{T_1} = 0 \text{ bzw. } n_2 v_2 - n_1 v_1 = 0$$

(v_1, v_2 = mittlere Molekulargeschwindigkeit der Gase 1 und 2; n_1, n_2 = Konzentrationen in Mol/*l*)

oder

$$\frac{\mathrm{d}(nv)}{\mathrm{d}x} = v\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} + n\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = 0. \qquad (3)$$

Vor- Rück-Wanderung

Da im Gleichgewichtszustand die Rück-Wanderung genau so groß ist wie die Vor-Wanderung, scheint es, als ob die Separation in beiden Richtungen um den gleichen Betrag herabgesetzt würde und somit auch in diesem Druckgebiet keine Anreicherung erfolgen könnte. In Richtung der Vor-Wanderung wird aber die Separation stärker herabgesetzt als in Richtung der Rück-Wanderung, da der Anteil

[5] M. Knudsen, Ann. Physik, **28**, 75 [1909].
[6] W. Gaede, Ann. Physik, **41**, 289 [1913].

der nicht-separativen, nicht-viskosen Strömung von der mittleren freien Weglänge der Gasmischung abhängig ist und diese sich entlang der Kapillare infolge des vorhandenen Konzentrationsgradienten ändert.

Wenn man einen beliebigen Querschnitt der Kapillare betrachtet, werden diesen stets mehr Moleküle, deren letzter Zusammenstoß in der Gasphase stattfand (nicht-separierende Stöße), aus dem Gebiet größerer Konzentration durchfliegen als aus dem Gebiete kleinerer Konzentration, aus dem mehr Moleküle kommen, deren letzter Stoß an der Wand erfolgte. Die Vor-Wanderung wird also infolge der Konzentrationsabhängigkeit der mittleren freien Weglänge weniger separativ sein als die Rück-Wanderung.

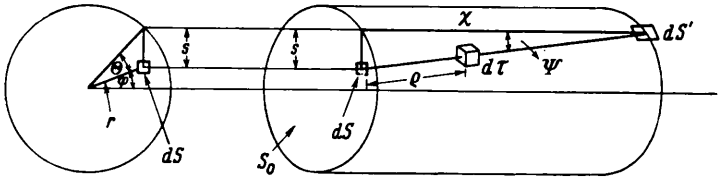


Abb. 7. Zur Berechnung des Verhältnisses von Gas- zu Wandstößen.

2. Die Berechnung des Trennfaktors

Um die Größe des Trennfaktors angeben zu können, muß die Vergrößerung des Verhältnisses von Gas- zu Wandstößen bei der Vor-Wanderung durch Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der mittleren freien Weglänge und die Verkleinerung dieses Verhältnisses bei der Rück-Wanderung berechnet werden.

Von Present und Pollard[2] wurde die Summe der Gas- und Wandstöße berechnet. Bei dem vorliegenden Problem muß die Zahl der Gas- und Wandstöße einzeln bestimmt werden, und die Glieder, welche die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren freien Weglänge enthalten, müssen explizit angegeben werden.

Die Rechnungen wurden in Anlehnung an die Methode von Present und Pollard[2] durchgeführt:

Die Zahl der durch einen bestimmten Querschnitt S_0 (s. Abb. 7) strömenden Mole, bei denen der letzte Stoß an der Wand stattfand, beträgt

$$-N_W = \left| n_0 \frac{dv}{dx} + v_0 \frac{dn}{dx} \right| \underbrace{\iint dS \int_0^{\pi/2} s \cos^2\psi \, e^{-\frac{s}{\lambda_0}\sin\psi} \, d\psi}_{J_1} - v_0 \frac{dn}{dx} \underbrace{\iint dS \int_0^{\pi/2} \frac{s^2 \cos^2\psi}{2\lambda_0 \sin\psi} \, e^{-\frac{s}{\lambda_0}\sin\psi} \, d\psi}_{J_2} \quad (4)$$

(n_0, v_0, λ_0 = Konzentration, Molekulargeschwindigkeit und mittlere freie Weglänge am betrachteten Querschnitt S_0). Die Änderung der mittleren freien Weglänge mit der Konzentration wurde durch die Näherung: $1/\lambda = 1/\lambda_0 \left(1 + \frac{x}{n_0}\frac{dn}{dx}\right)$, ihre relativ geringe Temperaturabhängigkeit weiter unten durch einige Korrekturglieder berücksichtigt (s. Teil III, 3).

Mit $\alpha = J_2/J_1$ folgt:

$$-N_W = \underbrace{J_1 (1-\alpha) v_0 \frac{dn}{dx}}_{\text{Vor-}} + \underbrace{J_1 n_0 \frac{dv}{dx}}_{\text{Rück-Wanderung infolge der Wandstöße}} = (1-\alpha) V_W + R_W . \quad (4a)$$

Die Zahl der durch S_0 strömenden Mole, bei denen der letzte Stoß in der Gasphase stattfand, beträgt:

$$-N_G = \left| v_0 \frac{dn}{dx} + n_0 \frac{dv}{dx} \right| \underbrace{\iint dS \int_0^{\pi/2} \lambda_0 \cos^2\psi \sin\psi \left[1 - \left(1 + \frac{s}{\lambda_0 \sin\psi}\right) e^{-\frac{s}{\lambda_0}\sin\psi}\right] d\psi}_{J_3}$$

$$+ v_0 \frac{dn}{dx} \underbrace{\iint dS \int_0^{\pi/2} \frac{s^2 \cos^2\psi}{2\lambda_0 \sin\psi} \, e^{-\frac{s}{\lambda_0}\sin\psi} \, d\psi}_{J_4} \quad (5)$$

Mit $\beta = J_4/J_3$ folgt

$$-N_G = \underbrace{J_3 (1+\beta) v_0 \frac{dn}{dx}}_{\text{Vor-}} + \underbrace{J_3 n_0 \frac{dv}{dx}}_{\text{Rück-Wanderung infolge der Gasstöße}} = (1+\beta) V_G + R_G . \tag{5a}$$

Bei der Berechnung der Vor-Wanderung ergibt sich also bei Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit von λ für $-N_W$ ein Wert, der um den Faktor $(1-\alpha)$ kleiner und für $-N_G$ ein Wert, der um den Faktor $(1+\beta)$ größer ist als ohne Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit von λ.

J_2 und J_4 sind identisch; d. h. bei Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit von λ ist die Zunahme von V_G gleich der Abnahme von V_W. Die Gesamtzahl der durch den betrachteten Querschnitt fliegenden Moleküle ist also konstant, aber der nicht-separative Anteil ist größer, der separative Anteil kleiner als bei Berechnung mit konstanter freier Weglänge. Da die Rück-Wanderung nicht von dn/dx, sondern von dv/dx abhängt, wird die Konzentrationsabhängigkeit von λ hier nicht berücksichtigt. Daher ist die Rück-Wanderung stärker separativ als die Vor-Wanderung.

Der Wert für β ergibt sich aus den Gl. (4a) und (5a) zu $\beta = \alpha V_W/V_G$, d. h. β kann aus α bestimmt werden, indem für V_W und V_G die Anzahl der Stöße in der Gasphase und an der Wand eingesetzt werden, die sich aus einfachen gaskinetischen Überlegungen ohne Berücksichtigung von Temperaturgradienten ergeben ($V_W/V_G = \lambda/2r$). Da Present und Pollard nur die Summe von $-N_W$ und $-N_G$ berechneten, heben sich in ihren Rechnungen die Integrale J_2 und J_4 heraus. Zur Berechnung von $\alpha = J_2/J_1$ müssen die Integrale J_1 und J_2 einzeln ausgewertet werden. Aus Abb. 7 ersieht man:

$$\iint dS = r \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos\Theta \, d\Theta \int_0^{2r\cos\Theta} ds .$$

Wird dieser Ausdruck in Gl. (4) und Gl. (5) eingeführt, so folgt nach einer Reihenentwicklung (ähnlich der Entwicklung der Größe Q in der Arbeit von Present und Pollard):

$$\alpha = \frac{\left\{0{,}11 - 0{,}75 \ln \frac{2\gamma r}{\lambda}\right\} \frac{r}{\lambda}}{1 - \left\{1{,}60 - 1{,}5 \ln \frac{2\gamma r}{\lambda}\right\} \frac{r}{\lambda}} \tag{6}$$

(γ = Eulersche Konstante).

Durch Einsetzen des Zahlenwertes $r/\lambda = 1/10$ für das Maximum der Anreicherung findet man:

$$\alpha = 0{,}13 .$$

Die Rechnungen bezogen sich bisher auf ein reines Gas; es muß jetzt das Verhalten einer Gasmischung mit zwei Komponenten untersucht werden. Die Theorie der Strömung einer binären Gasmischung durch eine Kapillare im Übergangs-Druckgebiet wurde von Present und De Bethune[3] entwickelt. Sie muß erweitert werden durch Einbeziehung von Temperaturgradienten und Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der mittleren freien Weglänge. Dies geschieht dadurch, daß die oben abgeleiteten Faktoren $(1-\alpha)$ und $(1+\beta)$ in die Berechnung der Impulsübertragung der Moleküle eingeführt werden. Daraus ergibt sich für die Vor-Wanderung eine um den Faktor $(1-\alpha)$ kleinere Impulsabgabe an die Wand und eine um den Faktor $(1+\beta)$ größere Impulsabgabe an das Gas. Nach einigen Zwischenrechnungen folgt die Endformel für den Trennfaktor:

$$\frac{n_{k,1}/n_{w,1}}{n_{k,s}/n_{w,s}} = \left(\frac{v_w}{v_k}\right)^{\varkappa}$$

$$\text{mit } \varkappa = \left\{\frac{(1-\alpha) + b\,(1+\beta)}{1+b}\right\} 2 \left\{ \frac{\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{b}{\langle m^{1/2}\rangle}}{\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{0{,}92\,b\,(1+\beta)}{\langle m^{1/2}\rangle (1-\alpha)}} - \frac{\frac{1}{\sqrt{m_s}} + \frac{b}{\langle m^{1/2}\rangle}}{\frac{1}{\sqrt{m_s}} + \frac{1{,}05\cdot b\,(1+\beta)}{\langle m^{1/2}\rangle (1-\alpha)}} \right\} . \tag{7}$$

Es bedeuten: v_w bzw. v_k die Molekulargeschwindigkeiten am warmen bzw. kalten Ende der Kapillare,

$$b = \frac{8r}{3\pi} \left(\frac{\pi k T}{2 m^*}\right)^{1/2} \frac{\langle m^{1/2}\rangle}{m_1 + m_s} \frac{1}{D_{12}} ,$$

m^* = reduzierte Masse, $\langle m^{1/2}\rangle = \gamma_1 m_1^{1/2} + \gamma_s m_s^{1/2}$,

$$\gamma_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_s} , \quad \gamma_s = \frac{n_s}{n_1 + n_s} ,$$

D_{12} = gegenseitiger Diffusionskoeffizient der beiden Komponenten[7].

3. Anwendungen

Anwendung der Formel auf das Ne-He-Gemisch.

Der Mittelwert von b beträgt für das Mischungsverhältnis 1:1 im Gebiete maximaler Anreicherung ($\lambda/r = 10$): $\bar{b} = 0{,}30$. Mit $\alpha = 0{,}13$, $\beta = 5 \cdot \alpha = 0{,}65$ folgt

$$\frac{n_{k,1}/n_{w,1}}{n_{k,s}/n_{w,s}} = 1{,}190\,.$$

Die maximale Anreicherung der He-Ne-Mischung beträgt: 19,0%; als Mittel aus der Wärmeleitfähigkeits- und massenspektrometrischen Analyse ergab sich: 18,4%.

Anwendung der Gl. (7) auf das H_2-D_2-Gemisch.

Da die Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge beim H_2-D_2-Gemisch wegen der größeren Sutherland-Konstanten stärker ist als beim He-Ne-Gemisch, wurde diese in der Formel für den Trennfaktor durch einige Korrekturglieder berücksichtigt. Man erhält nach Einsetzen der Zahlenwerte:

$$\frac{n_{k,1}/n_{w,1}}{n_{k,s}/n_{w,s}} = 1{,}115\,.$$

[7] S. P. Chapman u. T. G. Cowling, The mathematical theory of non-uniform Gases, Cambridge University Press 1939.

Die maximale Anreicherung der H_2-D_2-Mischung beträgt: 11,5%; die gemessene Anreicherung beträgt im Mittel: 11,4%.

Nach Gl. (6) ist α von der Masse unabhängig und nur vom Verhältnis λ/r abhängig. Trotz des sehr verschiedenen Massenverhältnisses des He-Ne- und H_2-D_2-Gemisches ergaben sich mit demselben Wert, $\alpha = 0{,}13$, die gemessenen Trennfaktoren der beiden Mischungen. Die Anwendbarkeit der Formel für den Trennfaktor auf beliebige Massenverhältnisse wird dadurch experimentell bestätigt.

IV. Schlußbetrachtung

Durch Verwendung von Kapillaren mit kleineren Durchmessern bzw. von porösen Wänden mit sehr engen Poren läßt sich der neu aufgefundene Anreicherungseffekt für gasförmige Isotope in Gebiete höherer Drucke verlegen. Durch Hintereinanderschalten von zwei Kapillarsystemen wurde der Betrag der Anreicherung nahezu verdoppelt. Durch prinzipiell sehr einfache Anordnungen läßt sich der Anreicherungseffekt beliebig oft vervielfachen, so daß er auch für praktische Zwecke ins Auge gefaßt werden kann. Als wesentliches Ergebnis sehen wir jedoch an, daß die Strömungen von Gasen durch enge Kapillaren im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung auch unter Einbeziehung von auftretenden Temperaturgradienten erfaßt werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln, insbesondere für das verwendete Massenspektrometer.

Experimentelle Untersuchungen am Ranque-Wirbelrohr *

Von KARLHEINZ SCHMIDT

Aus dem Institut für Mechanik der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 7a, 480–486 [1952]; eingegangen am 24. Januar 1952)

In der vorliegenden Arbeit werden Meßergebnisse über den Wanddruck- und Wandtemperaturverlauf längs des Wirbelrohres mitgeteilt, um eine von Schultz-Grunow gegebene Erklärung des Ranque-Effektes zu prüfen. Es zeigt sich, daß die theoretischen Überlegungen mit den zwangsläufigen Folgerungen aus den Versuchen übereinstimmen.

1931 fand Ranque[1] in dem Wirbelrohr eine einfache Vorrichtung, komprimierte Luft von Zimmertemperatur durch Expansion in einen auf 70°C erhitzten und einen um 17°C unterkühlten Teil zu trennen. Hilsch[2] gab 1946 eine verbesserte Anordnung und experimentelle Untersuchungen über die günstigsten Abmessungen und den Wirkungsgrad an. Auch in zahlreichen neueren, insbesondere amerika-

* Diss. T. H. Aachen.

[1] G. Ranque, J. Physique Radium (7) 4, 112 [1933].

[2] R. Hilsch, Z. Naturforschg. 1, 208 [1946].

D_{12} = gegenseitiger Diffusionskoeffizient der beiden Komponenten[7].

3. Anwendungen

Anwendung der Formel auf das Ne-He-Gemisch.

Der Mittelwert von b beträgt für das Mischungsverhältnis 1:1 im Gebiete maximaler Anreicherung ($\lambda/r = 10$): $\bar{b} = 0{,}30$. Mit $\alpha = 0{,}13$, $\beta = 5 \cdot \alpha = 0{,}65$ folgt

$$\frac{n_{k,1}/n_{w,1}}{n_{k,s}/n_{w,s}} = 1{,}190\,.$$

Die maximale Anreicherung der He-Ne-Mischung beträgt: 19,0%; als Mittel aus der Wärmeleitfähigkeits- und massenspektrometrischen Analyse ergab sich: 18,4%.

Anwendung der Gl. (7) auf das H_2-D_2-Gemisch.

Da die Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge beim H_2-D_2-Gemisch wegen der größeren Sutherland-Konstanten stärker ist als beim He-Ne-Gemisch, wurde diese in der Formel für den Trennfaktor durch einige Korrekturglieder berücksichtigt. Man erhält nach Einsetzen der Zahlenwerte:

$$\frac{n_{k,1}/n_{w,1}}{n_{k,s}/n_{w,s}} = 1{,}115\,.$$

[7] S. P. Chapman u. T. G. Cowling, The mathematical theory of non-uniform Gases, Cambridge University Press 1939.

Die maximale Anreicherung der H_2-D_2-Mischung beträgt: 11,5%; die gemessene Anreicherung beträgt im Mittel: 11,4%.

Nach Gl. (6) ist α von der Masse unabhängig und nur vom Verhältnis λ/r abhängig. Trotz des sehr verschiedenen Massenverhältnisses des He-Ne- und H_2-D_2-Gemisches ergaben sich mit demselben Wert, $\alpha = 0{,}13$, die gemessenen Trennfaktoren der beiden Mischungen. Die Anwendbarkeit der Formel für den Trennfaktor auf beliebige Massenverhältnisse wird dadurch experimentell bestätigt.

IV. Schlußbetrachtung

Durch Verwendung von Kapillaren mit kleineren Durchmessern bzw. von porösen Wänden mit sehr engen Poren läßt sich der neu aufgefundene Anreicherungseffekt für gasförmige Isotope in Gebiete höherer Drucke verlegen. Durch Hintereinanderschalten von zwei Kapillarsystemen wurde der Betrag der Anreicherung nahezu verdoppelt. Durch prinzipiell sehr einfache Anordnungen läßt sich der Anreicherungseffekt beliebig oft vervielfachen, so daß er auch für praktische Zwecke ins Auge gefaßt werden kann. Als wesentliches Ergebnis sehen wir jedoch an, daß die Strömungen von Gasen durch enge Kapillaren im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung auch unter Einbeziehung von auftretenden Temperaturgradienten erfaßt werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln, insbesondere für das verwendete Massenspektrometer.

Experimentelle Untersuchungen am Ranque-Wirbelrohr *

Von KARLHEINZ SCHMIDT

Aus dem Institut für Mechanik der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 7a, 480–486 [1952]; eingegangen am 24. Januar 1952)

In der vorliegenden Arbeit werden Meßergebnisse über den Wanddruck- und Wandtemperaturverlauf längs des Wirbelrohres mitgeteilt, um eine von Schultz-Grunow gegebene Erklärung des Ranque-Effektes zu prüfen. Es zeigt sich, daß die theoretischen Überlegungen mit den zwangsläufigen Folgerungen aus den Versuchen übereinstimmen.

1931 fand Ranque[1] in dem Wirbelrohr eine einfache Vorrichtung, komprimierte Luft von Zimmertemperatur durch Expansion in einen auf 70°C erhitzten und einen um 17°C unterkühlten Teil zu trennen. Hilsch[2] gab 1946 eine verbesserte Anordnung und experimentelle Untersuchungen über die günstigsten Abmessungen und den Wirkungsgrad an. Auch in zahlreichen neueren, insbesondere amerika-

* Diss. T. H. Aachen.

[1] G. Ranque, J. Physique Radium (7) 4, 112 [1933].

[2] R. Hilsch, Z. Naturforschg. 1, 208 [1946].

nischen Arbeiten[3] wurde das Wirbelrohr experimentell untersucht.

Eine Erklärung der Vorgänge im Wirbelrohr wurde neuerdings von Schultz-Grunow[4,5,6] dadurch gegeben, daß als Ursache für den Ranque-Effekt eine bisher unbeachtet gebliebene überaus intensive Schichtung hingestellt wird und daß die Turbulenz in dieser als Kältemaschine arbeitet.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Überprüfung dieser letzten Erklärung durch Messungen, die insofern eine Erweiterung gegenüber bisherigen Untersuchungen darstellen, als die Wanddruck- und die Wandtemperaturverteilung längs des Rohres ermittelt wurden. Weiter wurde durch Wahl von wärmeisolierendem Kunststoff als Rohrmaterial ein etwa 200-mal kleinerer, die Temperaturmessungen fälschender Wärmeaustausch in der Rohrwand erreicht als bei den sonst üblichen Messing- oder Neusilberrohren. Durch geeignete Maßnahmen wurde die Durchflußmenge und die Eintrittsgeschwindigkeit konstant gehalten, um die Zahl der Versuchsvariablen möglichst zu beschränken.

Versuchsaufbau

Den Versuchen wurde ein Wirbelrohr der Bauart Hilsch zugrunde gelegt, weil hierfür die bisher vollständigsten Messungen für Vergleichszwecke vorliegen. Abb. 1 zeigt das verwendete Wirbelrohr mit den Meßstellen. Getrocknete Druckluft von 10,6 at Überdruck tritt durch eine Düse E (s. Schnitt A—B) tangential zum Umfang und senkrecht zur Rohrachse in das Rohr ein. Der Düsendurchmesser wurde so klein gewählt, daß das Druckverhältnis an der Düse mit Sicherheit bei allen gemessenen Betriebszuständen überkritisch war, um stets den gleichen Mengendurchsatz zu haben. Die im Rohr erzeugte Kaltluft (K) tritt am düsennahen und die Warmluft (W) am anderen Rohrende aus. Das Rohr war den Angaben von Hilsch entsprechend 300 mm lang. Der Innendurchmesser mußte größer gewählt werden, als ihn Hilsch für beste Trennwirkung (4,5 mm ⌀) fand, um den Einbau von Meßstellen zu ermöglichen; er betrug 8 mm. Über die Länge des Rohres verteilen sich neun in die Rohrwand eingelassene Thermoelemente (Th) zur Messung der Wandtemperaturen; sie sind durch Punkte in Abb. 1 angedeutet. Der Einbau eines Thermoelementes ist im Schnitt C—D der Abb. 1b gezeigt. Ebenso verteilen sich neun Wandanbohrungen (Me) längs des Rohres zur Ermittlung des Wanddruckes. Die Rohrenden sind in Abb. 1b dargestellt. Sie sind durch die auswechselbaren Blenden B_k und B_w abgeschlossen, die ihrerseits durch die Überwurfmutter M bzw. die Abschlußschraube S gehalten werden. Das Verhältnis der pro Sekunde ausströmenden Kaltluft- zur Gesamtluftmasse, das im folgenden mit γ bezeichnet ist, wurde durch Einbau von Blenden verschiedenen Durchmessers am Warmrohrende variiert. Der Blendendurchmesser an der Kaltluftseite blieb konstant und zwar 3 mm, um eine Änderung der geometrischen Verhältnisse am Lufteintritt, wo die Trennwirkung,

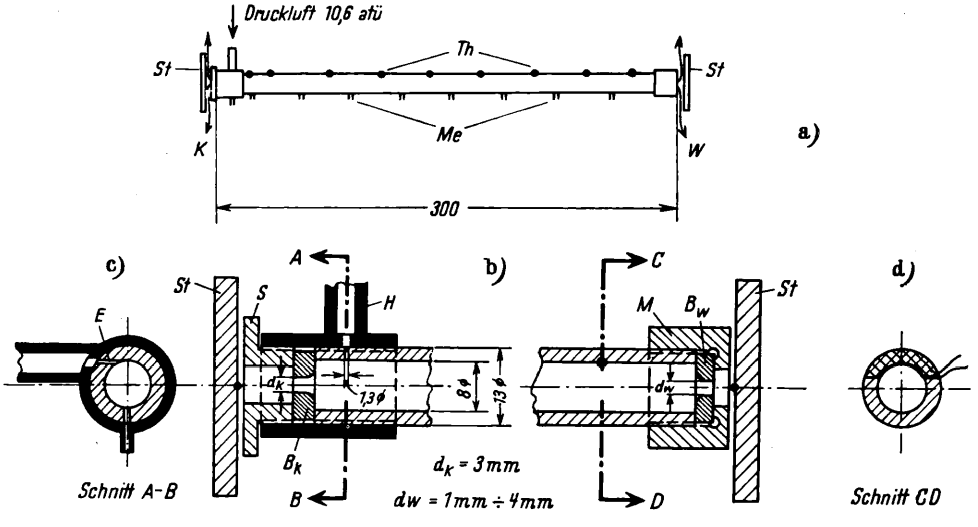


Abb. 1. Versuchsanordnung. a) b) Längsschnitte, c) Querschnitt durch die Eintrittsdüse, d) Querschnitt durch eine Temperaturmeßstelle (K = Kaltluft; W = Warmluft; Th = Thermoelemente; Me = Druckmeßstellen; St = Stauscheibe; weitere Erklärungen im Text).

[3] W. Curley u. R. MacGee, Refrigerat. Engng. **59**, 166 [1951].

[4] F. Schultz-Grunow, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. **17**, 65 [1951].

[5] F. Schultz-Grunow, Kältetechnik **2**, 273 [1950].

[6] F. Schultz-Grunow, Z. angew. Math. Mechan. **31**, 293 [1951].

wie noch gezeigt wird, am intensivsten ist, zu vermeiden und damit eine weitere Versuchsvariable auszuschalten. H bedeutet eine zur Verstärkung des Rohres angebrachte Metallhülse. Die Austrittsmengen wurden mit Gasuhren gemessen. Diese waren am Kalt- und am Warmrohrende durch so lange Verbindungsschläuche angeschlossen, daß die austretenden Luftströme vor Eintritt in die Gasuhren die Außentemperatur annahmen. Die Eintrittsmenge war bekannt aus Kesseldruck und Kesseltemperatur, weil, wie bereits erwähnt, kritisches bzw. überkritisches Druckverhältnis an der Eintrittsdüse bestand. Zur Eichung der Thermoelemente wurde das Rohr mit destilliertem Wasser beschickt, dessen Eintrittstemperatur durch einen Thermostaten konstant gehalten wurde.

Ermittlung der Austrittstemperaturen

Zur Ermittlung der Austrittstemperaturen wäre am besten eine Wandtemperaturmessung in den Blenden gewesen. Dies war jedoch nicht an allen Blenden wegen deren Kleinheit (1 mm bis 4 mm Durchmesser) einwandfrei durchführbar. Es wurden deswegen dicht hinter den Blenden an den Austrittsöffnungen Stauscheiben — mit St in Abb. 1b bezeichnet — angebracht, in deren Mitte Thermoelemente eingelassen waren, die genau auf die Rohrachse einjustiert wurden. Obwohl die Stauscheiben ebenfalls aus schlecht wärmeisolierendem Material hergestellt waren, wurden keine exakten Stautemperaturen gemessen, weil in der Nähe des Staupunktes infolge des tangentialen Abströmens der Luft die Wandtemperatur nach Pohlhausen[7] kleiner als die Stautemperatur ist und deswegen ein Wärmestrom vom Staupunkt weg in die Umgebung besteht. Aber auch hier gelang eine Eichung dadurch, daß an der Blende überkritisches Ausströmen eingestellt wurde.

Die Bernoullische Gleichung liefert für kompressible Strömung eine Aussage über das Verhältnis der Stautemperatur T_k zur Temperatur T_2 der aus der Blende austretenden Luft (Abb. 2). Ihre Anwendung, einmal auf den durch Index k bezeichneten Kessel- bzw. Stauzustand, zum anderen auf den durch Index 2 bezeichneten Strömungszustand im Austrittsquerschnitt ergibt

$$\frac{a_k^2}{\varkappa - 1} = \frac{v_2^2}{2} - \frac{a_2^2}{\varkappa - 1}, \qquad (1)$$

wo a_k die zur Stautemperatur T_k gehörige Schallgeschwindigkeit ist, v_2 die Geschwindigkeit des aus der Blende austretenden Luftstrahles, a_2 die der Lufttemperatur T_2 entsprechende Schallgeschwindigkeit und $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Luft. Bei dem vorliegenden überkritischen Ausströmen in der Blende gilt $v_2 = a_2$, so daß die Bernoullische Gleichung

$$\frac{a_k^2}{\varkappa - 1} = a^2{}_2 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\varkappa - 1} \right)$$

liefert. Hiermit kann man gemäß der Definitionsgleichung der Schallgeschwindigkeit $a = \sqrt{\varkappa g RT}$ das Verhältnis der Stau- zur Ausströmtemperatur mit dem für Luft gültigen Wert $\varkappa = 1{,}4$ aufstellen.

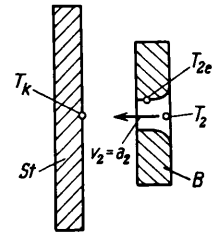


Abb. 2. Zur Eichung der Temperaturmessungen im Staupunkt (St = Stauscheibe, B = Blende).

Es ergibt sich zu

$$\frac{T_k}{T_2} = 1{,}2\,. \qquad (2)$$

Die Wandtemperatur T_{2e} in der Blende läßt sich mit der Pohlhausenschen Formel[7] für Luft

$$\frac{T_{2e} - T_2}{T_k - T_2} = 0{,}84 \qquad (3)$$

errechnen, wo T_{2e} die Temperatur einer wärmeisolierten Wand ist, an der Luft der Temperatur T_2 laminar entlang strömt. Man erhält aus Gl. (2) und (3)

$$\frac{T_{2e}}{T_k} = 0{,}973\,. \qquad (4)$$

Mit der gemessenen Temperatur T_{2e} ergab sich aus dieser Formel eine um 4% höhere Stautemperatur T_k, als sie die Stauplatte anzeigte. Eine weitere Kontrollmöglichkeit dieser Fehlanzeige der Stauplatte gibt die weiter unten formulierte Energiebilanz für das ganze Rohr. Mit dem um 4% korrigierten Meßwert der Stautemperatur ergab sich eine um 1,5% größere austretende als eintretende Wärmemenge. Dieser Unterschied schien gering genug, um den Korrekturwert von 4% als ausreichend genau betrachten zu können. Wärmeverluste durch Strahlung und Ableitung konnten hierbei unberücksichtigt bleiben, da sie nach einer Überschlagsrechnung unverhältnismäßig geringer als der Differenzbetrag von 1,5% waren.

Wanddruckverlauf längs des Wirbelrohres

Den Verlauf der Wanddrucke längs der Rohrachse zeigt Abb. 3 mit dem Mengenverhältnis γ als Parameter. Man sieht, daß der Wanddruck vom Luft-

[7] E. Pohlhausen, Z. angew.Math.Mechan. **1**, 115 [1920].

eintritt aus nach dem warmen Rohrende hin zunächst stark abnimmt. Der hohe Wanddruck in unmittelbarer Nähe des Eintrittsquerschnittes ist offenbar auf das Zentrifugalfeld einer durch das

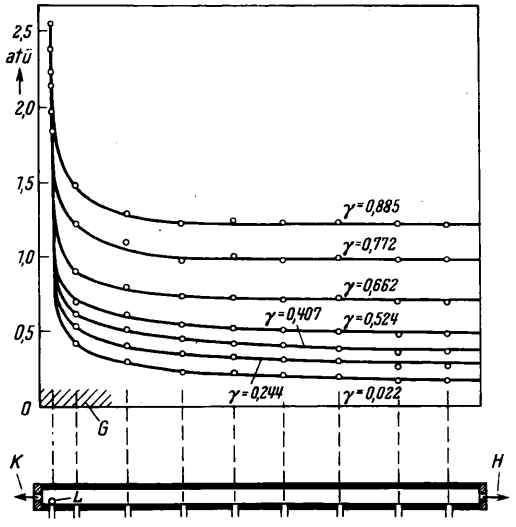


Abb. 3. Wanddruckverteilung längs des Wirbelrohres bei verschiedenen Verhältniswerten γ = Kaltluftmasse/Gesamtluftmasse. Eintrittsdruck p = 10,6 atü; G = Gebiet der Temperaturtrennwirkung; K = Kaltluft; H = Heißluft; L = Lufteintritt.

tangentiale Einströmen verursachten intensiven Luft-Rotation zurückzuführen. Der Druckabfall erklärt sich durch axiale Umlenkung der rotierenden Strömung infolge Drallverlust durch Wandreibung, wobei durch den kleiner werdenden Strömungsquerschnitt eine axiale Beschleunigung auftritt. Daneben entsteht auch durch Expansion axiale Beschleunigung. Das Gebiet der Trennwirkung, wie es sich aus den nachfolgend beschriebenen Temperaturmessungen ergibt, ist miteingezeichnet, um die für die Erklärung der Trennwirkung grundlegende Tatsache zu bestätigen, daß die Trennwirkung in dem Gebiet der rotierenden Strömung erfolgt.

Wandtemperaturverlauf längs des Wirbelrohres

In Abb. 4 sind die gemessenen Wandtemperaturen über der Wirbelrohrachse aufgetragen. Man bemerkt in der Nähe des Lufteintrittes zum warmen Rohrende hin zunächst einen starken Temperaturanstieg, der mit größer werdendem Mengenverhältnis γ, d. h. mit wachsender Kaltluftmenge erheblich zunimmt. Das Maximum der Wandtemperatur wird in einem Abstand gleich dem 7- bis 8-fachen Rohrdurchmesser erreicht. Der Temperaturanstieg bedeutet offensichtlich, daß eine Wärmezufuhr zu der Rohrwand hin besteht. Diese Wärme kann nur aus dem Gebiet der Rohrachse stammen, denn ein axialer

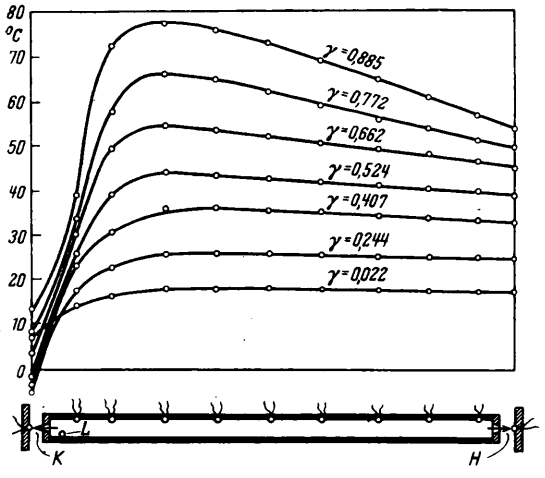


Abb. 4. Temperaturverteilung längs des Wirbelrohres bei verschiedenen Verhältniswerten γ = Kaltluftmasse/Gesamtluftmasse. (Bezeichnungen wie bei Abb. 3.)

Wärmefluß vom kälteren Lufteintritt her ist nicht denkbar. Der Vergleich mit Abb. 3 zeigt, daß dieser Wärmefluß im Gebiet der hohen Drucke, also im Gebiet der rotierenden Strömung vor sich geht. Der sich an den Anstieg anschließende Temperaturabfall dürfte sich durch den Ausgleich einer inhomogenen Temperaturverteilung über dem Rohrradius erklären lassen.

Strömungsvorgänge im Wirbelrohr nach Schultz-Grunow

Diese Meßergebnisse und der daraus sich ergebende Wärmefluß im Zentrifugalfeld zur Rohrwand hin entsprechen der Vorstellung, die Schultz-Grunow[5,6] über die Vorgänge im Wirbelrohr gegeben hat und die ihm die Berechnung der Trennwirkung ermöglichte. Hiernach entsteht durch das tangentiale Einströmen eine rotierende Strömung (Gebiet A in Abb. 5) im Rohr, die aber die Achsennähe freiläßt, weil der Strahl durch Zentrifugalwirkung an der Rohrwand flachgedrückt wird und seitlich abströmt. Durch Drallverlust infolge Wandreibung wird der Strahl in zunehmendem Maße axial abgelenkt, wobei sich der zur Verfügung stehende Strömungsquerschnitt verringert. Ist überdies der Austritt am warmen Rohrende gedrosselt, so wird ein Teil des Strahles eine Umkehr erfahren

und durch den von der rotierenden Strömung freigelassenen Raum als Strahl C (vgl. Abb. 5) durch die Kaltluftblende austreten. An der Berührungsfläche zwischen Strahl und rotierender Luftmasse setzt bei genügenden Quergeschwindigkeiten Turbulenz ein. Das Besondere dabei ist, daß es sich um Turbulenz in einem durch Zentrifugalkräfte stabil geschichteten Medium handelt, in dem die Turbulenz als Kältemaschine in der Weise wirkt, daß sie Wärme aus der kälteren Achsennähe radial nach

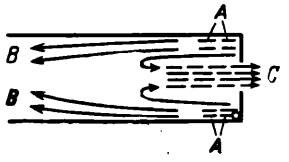


Abb. 5. Strömungsverhältnisse im Wirbelrohr am kalten Rohrende nach Schultz-Grunow.

außen transportiert. Dieser Wärmetransport ist hiernach an das Zentrifugalfeld gebunden. Es wurde bereits erwähnt, daß die Versuche diesen Zusammenhang bestätigen. Als weitere Überprüfung diente die Feststellung des Mengenverhältnisses γ in Abhängigkeit vom Durchmesser der Warmluftblende d_w. Das Meßergebnis zeigt Abb. 6. Danach erreicht das Mengenverhältnis den Wert Null, bereits bevor das Rohr am warmen Ende voll geöffnet ist und darüber hinaus auch negative Werte. Das bedeutet, daß bei genügend großer Warmluftblende sämtliche Luft durch das Warmluftende austritt

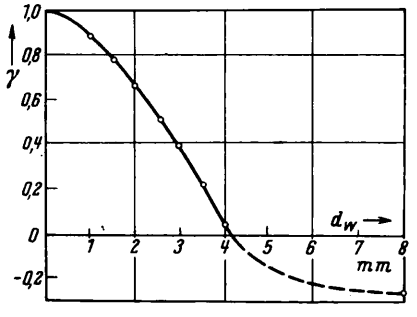


Abb. 6. Abhängigkeit des Mengenverhältnisses von dem Durchmesser der Warmluftblende bei gleicher Kaltluftblende.

und darüber hinaus durch turbulente Vermischung Luft durch die Kaltluftblende angesaugt wird. In diesem Fall besteht also nicht das Rückströmen nach Abb. 5. Erst, wenn durch genügende Drosselung der Warmluftblende ein genügender Überdruck im Rohr besteht, kann im Rohrinnern ein Staupunkt und damit die Richtungsumkehr nach dem Kaltluftende hin auftreten, wie es Abb. 5 zeigt.

Austrittstemperaturen

Die mit Hilfe von Wandanbohrungen in den Blenden bzw. mit Hilfe von Stauscheiben ermittelten Austrittstemperaturen am Kalt- und Warmrohrende sind in Abb. 8 über dem Mengenverhältnis γ aufgetragen. Kurve (a) stellt die Temperatur der austretenden Heißluft, Kurve (b) die der austretenden Kaltluft dar. Die Temperaturdifferenz der beiden Kurven mit der Eintrittstemperatur von 19°C stellt die Trennwirkung dar.

Es ist wohl zu bemerken, daß die Austrittstemperaturen am warmen Ende nicht die höchsten Temperaturen im Wirbelrohr sind. Nach Abb. 4 tritt die höchste Temperatur etwa in einem Abstand von $^1/_5$ Rohrlänge bzw. von 7- bis 8-fachem Rohrdurchmesser vom kalten Ende auf. Wie bereits oben erwähnt wurde, kommt durch den Wärmeentzug infolge Turbulenz eine über dem Rohrradius inhomogene Temperaturverteilung zustande, die sich bei der Bewegung der Luft zum warmen Ende hin ausgleicht. Die höchste auftretende Temperatur ist insofern von Interesse, als sich auf sie die Theorie von Schultz-Grunow bezieht. Deshalb ist sie auch in Abb. 8 mit eingezeichnet (Kurve a').

Berechnung der Trennwirkung nach Schultz-Grunow

Es bleibt noch der Vergleich dieses Meßergebnisses mit der kürzlich angegebenen Theorie von Schultz-Grunow[6], welche sich auf vollständige Trennwirkung bezieht. Dieser Zustand ist dann erreicht, wenn die Turbulenz in der rotierenden Strömung am Lufteintritt adiabate Schichtung erzeugt. Abb. 7 stellt den Querschnitt des Rohres durch die Eintrittsdüse dar, in dem die adiabate Schichtung besteht. T_k^* ist die Kesseltemperatur der eintretenden Druckluft, T^* die Gastemperatur der mit Schallgeschwindigkeit eintretenden Druckluft in der Eintrittsdüse, T_0 die Gastemperatur an der Rohrwand nach der Wärmezufuhr durch die Turbulenz und T_1

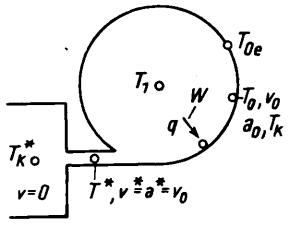


Abb. 7. Zur Berechnung der Zustandswerte im Eintrittsquerschnitt (W = Wärmezufuhr).

die Gastemperatur auf der Rohrachse nach dem Wärmeentzug durch die Turbulenz.

Zwischen der Kesseltemperatur T_k^* und der Temperatur T^* besteht nach Gl. (2) die Beziehung

$$T_k^*/T^* = 1{,}2\,. \tag{5}$$

Der in radialer Richtung für ein Luftteilchen formulierte Impulssatz liefert unter der Annahme einer Luftrotation als starrer Körper das Verhältnis der Gastemperaturen am Rohrumfang T_0 und auf der Rohrachse T_1

$$\frac{T_0}{T^*} - \frac{T_1}{T^*} = 0{,}2\,. \tag{6}$$

Eine weitere Beziehung zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 bringt die Energiebilanz für die gesamte rotierende Luftmasse:

$$\gamma\,(1{,}2\,T^* - T_1) = (1-\gamma)\,(T_0 - T^*)\,. \tag{7}$$

In den Gln. 5, 6 und 7 treten die drei Unbekannten T_0, T_1 und T^* auf, die sich somit zu gegebener Kesseltemperatur T_k in Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis γ berechnen lassen. Man erhält

$$\begin{aligned} T_0 &= T_k^*\,(0{,}833 + 0{,}333\,\gamma)\,,\\ T_1 &= T_k^*\,(0{,}666 + 0{,}333\,\gamma)\,,\\ T^* &= T_k^* \cdot 0{,}833\,. \end{aligned} \tag{8}$$

Weil Wandtemperaturen gemessen wurden, sollen die Gastemperaturen noch auf die Wandtemperaturen mit der bereits erwähnten Pohlhausenschen Beziehung

$$\frac{T_{0e} - T_0}{T_k - T_0} = 0{,}84$$

umgerechnet werden. Hierin ist T_k die zur Gastemperatur T_0 bei der Geschwindigkeit $v_0 = v^* = a^*$ gehörige Kesseltemperatur. Für diese ergibt sich durch Anwendung der Bernoullischen Gleichung

$$\frac{a_k^2}{\varkappa - 1} = \frac{a_0^2}{\varkappa - 1} + \frac{a^{*2}}{2}$$

auf den Kesselzustand und den Zustand in dem Eintrittsquerschnitt des Rohres

$$\frac{T_k}{T^*} - \frac{T_0}{T^*} = 0{,}2\,. \tag{9}$$

Ebenso läßt sich auch die Temperatur T_1 des Kaltluftstromes im Rohrinnern auf die Wandtemperatur T_{2e} der Kaltluftblende errechnen, wenn man unter der plausiblen Annahme kleiner Kaltluftgeschwindigkeiten im Rohr, T_1 als Kesseltemperatur der Kaltluft ansieht. Man erhält

$$\begin{aligned} T_{0e} &= T_k^*\,(0{,}973 + 0{,}333\,\gamma)\,,\\ T_{2e} &= T_k^*\,(0{,}648 + 0{,}324\,\gamma)\,. \end{aligned} \tag{10}$$

Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Den Vergleich zwischen diesen theoretisch erhaltenen Temperaturen mit dem Experiment zeigt Abb. 8, wo die theoretischen Kurven mit c, d bezeichnet sind. Man sieht, daß die gemessenen Kurven mit Ausnahme extrem kleiner γ-Werte zwischen den theoretischen Kurven liegen. Dem muß so sein, weil die theoretischen Kurven für den Grenzfall vollständiger Trennwirkung gelten, während das Versuchsrohr, wie bereits erwähnt, absichtlich nicht für beste Trennwirkung gebaut war. Von Interesse ist, daß die gemessene höchste Temperatur den theoretischen Werten näher kommt als die Kaltlufttemperatur, was so viel bedeutet, daß sich unvollständige Trennwirkung insbesondere auf den Kaltluftteil auswirkt. Daß die Theorie auch bei $\gamma = 0$ Trennwirkung ergibt, während in Wirklichkeit keine Trennwirkung besteht, liegt darin begründet, daß sich die Theorie auf vollständige Trennwirkung bei allen γ-Werten beschränkt, um die Grenzwerte bester Trennwirkung aufzuzeigen. Bei $\gamma = 1$, d. h. bei geschlossenem warmen Rohrende hat man die größte Erhitzung bis auf ca. 60° und keine Abkühlung. Diese Grenzwerte konnten selbst nicht gemessen werden, da sonst das Rohr geschmolzen wäre. Wie aber die eingetragenen Versuchspunkte

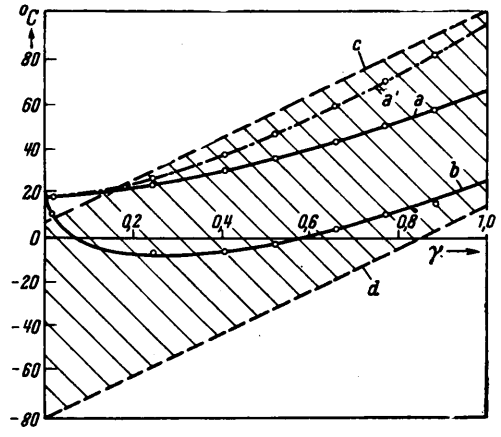


Abb. 8. Austrittstemperaturen in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis. ——— Gemessene Austrittstemperaturen. — · — Maximal auftretende Heißlufttemperatur. - - - Theoretischer Grenzfall bei vollständiger Trennung. Eintrittstemperatur $t = 19^0$C.

zeigen, kann man mit einiger Sicherheit extrapolieren. Mit abnehmendem Mengenverhältnis, d. h. mit abnehmender Kaltluftmenge nimmt die Erhitzung ab, jedoch wächst die Unterkühlung und zwar so, daß die Temperaturdifferenz zwischen Heiß- und Kaltluft bis zum Verhältnis $\gamma = 0{,}3$ herunter, kaum abnimmt. Die größte Unterkühlung tritt bei $\gamma = 0{,}3$ mit einer Kaltlufttemperatur von 7°C auf. Mit weiter abnehmendem Mengenverhältnis nähern sich die Heiß- und die Kaltlufttemperaturen der Eintrittstemperatur und fallen bei $\gamma = 0$ mit dieser zusammen, so daß also in diesem Grenzfall keine Trennwirkung besteht. Dies ist leicht zu verstehen, denn wenn kein Kaltluftstrahl austritt, so kann auch keine Luft im Rotationsfeld gekühlt werden und bei kleinen γ-Werten ist die Relativgeschwindigkeit der zu kühlenden Luft gegenüber der rotierenden zu gering, um genügend Turbulenz entstehen zu lassen.

Die Dissoziation des Schwefeldampfes II

Von H. BRAUNE und E. STEINBACHER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. **7 a**, 486–493 [1952]; eingegangen am 28. März 1952)

Bei der spektralphotometrischen Untersuchung der im sichtbaren Teil des Spektrums liegenden Absorptionsbanden des Schwefeldampfes wurde ein Kontinuum gefunden, das sein Maximum bei 5100 Å hat. Seine Intensität bei dieser Wellenlänge wurde unter systematischer Variation von Druck und Temperatur mit der Druck- und Temperaturabhängigkeit der molaren Konzentrationen der verschiedenen im Schwefeldampf vorkommenden Molekülarten verglichen. Es ergab sich, daß die Intensität gut parallel geht mit der nach Braune, Peter und Neveling berechneten Konzentration des S_4-Moleküls. Damit ist erwiesen, daß die von Preuner und Schupp angenommenen Molekülarten S_8, S_6 und S_2 nicht ausreichen, um den Dampfzustand des Schwefels zu beschreiben, die Molekülart S_4 tritt ebenfalls in meßbaren Konzentrationen auf. Das diffuse Bandensystem im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums kann nach dem Ergebnis dieser Arbeit nicht dem S_2 zugeordnet werden, sondern dürfte gleichfalls dem S_4-Molekül zugehören.

Die Diskussion der in unserem Institut durchgeführten Messungen[1] der Dichte des Schwefeldampfes von 350 bis 1000° C hatte zu dem Ergebnis geführt, daß entgegen der von Preuner und Schupp[2] gemachten Annahme, wonach im S-Dampf nur S_8, S_6 und S_2 vorhanden sein sollten, auch die Existenz von S_4 angenommen werden mußte. Die zur Darstellung des gesamten Versuchsmaterials geeigneten Dissoziationsgleichungen waren:

$$\log K_4 = \log \frac{p_{S_2}^2}{p_{S_4}} = -\frac{28400}{4{,}57\,T} + 9{,}85, \qquad (1)$$

$$\log K_6 = \log \frac{p_{S_2}^3}{p_{S_6}} = -\frac{63710}{4{,}57\,T} + 20{,}97, \qquad (2)$$

$$\log K_8 = \log \frac{p_{S_2}^4}{p_{S_8}} = -\frac{92180}{4{,}57\,T} + 30{,}76. \qquad (3)$$

Da sich nun mit fortschreitender Dissoziation bekanntlich auch die Farbe des S-Dampfes ändert, lag es nahe, zu untersuchen, ob die Anwesenheit von S_4 sich durch Messung der optischen Absorption im sichtbaren Gebiet bestätigen läßt. Schon Rosen und Mitarbeiter[3] sowie D'Or[4] haben das Absorptionsspektrum des S-Dampfes bei variierter Temperatur und Dichte photographiert. Von beiden Autoren wurde darauf hingewiesen, daß ihr qualitativer Befund nur schwer mit den von Preuner und Schupp angegebenen Daten in Einklang zu bringen sei. Wir haben nun mit Hilfe eines Spektralphotometers quantitative Messungen der Absorption im sichtbaren Gebiet ausgeführt, über deren Ergebnis im folgenden berichtet wird.

Experimenteller Teil

Die Temperaturen lagen bei diesen Versuchen zwischen 300 und 940°C, die Gesamtkonzentrationen zwischen 43,5 und 1060 mg/l.

[1] H. Braune, S. Peter u. V. Neveling, Z. Naturforschg. **6a**, 32 [1951].

[2] G. Preuner u. W. Schupp, Z. physik. Chem. **68**, 129 [1909].

[3] B. Rosen u. L. Neven, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**, 663 [1936]. B. Rosen u. N. Morguleff, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 273 [1939].

[4] L. D'Or, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 1026 [1935].

zeigen, kann man mit einiger Sicherheit extrapolieren. Mit abnehmendem Mengenverhältnis, d. h. mit abnehmender Kaltluftmenge nimmt die Erhitzung ab, jedoch wächst die Unterkühlung und zwar so, daß die Temperaturdifferenz zwischen Heiß- und Kaltluft bis zum Verhältnis $\gamma = 0{,}3$ herunter, kaum abnimmt. Die größte Unterkühlung tritt bei $\gamma = 0{,}3$ mit einer Kaltlufttemperatur von 7°C auf. Mit weiter abnehmendem Mengenverhältnis nähern sich die Heiß- und die Kaltlufttemperaturen der Eintrittstemperatur und fallen bei $\gamma = 0$ mit dieser zusammen, so daß also in diesem Grenzfall keine Trennwirkung besteht. Dies ist leicht zu verstehen, denn wenn kein Kaltluftstrahl austritt, so kann auch keine Luft im Rotationsfeld gekühlt werden und bei kleinen γ-Werten ist die Relativgeschwindigkeit der zu kühlenden Luft gegenüber der rotierenden zu gering, um genügend Turbulenz entstehen zu lassen.

Die Dissoziation des Schwefeldampfes II

Von H. BRAUNE und E. STEINBACHER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. **7 a**, 486–493 [1952]; eingegangen am 28. März 1952)

Bei der spektralphotometrischen Untersuchung der im sichtbaren Teil des Spektrums liegenden Absorptionsbanden des Schwefeldampfes wurde ein Kontinuum gefunden, das sein Maximum bei 5100 Å hat. Seine Intensität bei dieser Wellenlänge wurde unter systematischer Variation von Druck und Temperatur mit der Druck- und Temperaturabhängigkeit der molaren Konzentrationen der verschiedenen im Schwefeldampf vorkommenden Molekülarten verglichen. Es ergab sich, daß die Intensität gut parallel geht mit der nach Braune, Peter und Neveling berechneten Konzentration des S_4-Moleküls. Damit ist erwiesen, daß die von Preuner und Schupp angenommenen Molekülarten S_8, S_6 und S_2 nicht ausreichen, um den Dampfzustand des Schwefels zu beschreiben, die Molekülart S_4 tritt ebenfalls in meßbaren Konzentrationen auf. Das diffuse Bandensystem im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums kann nach dem Ergebnis dieser Arbeit nicht dem S_2 zugeordnet werden, sondern dürfte gleichfalls dem S_4-Molekül zugehören.

Die Diskussion der in unserem Institut durchgeführten Messungen[1] der Dichte des Schwefeldampfes von 350 bis 1000° C hatte zu dem Ergebnis geführt, daß entgegen der von Preuner und Schupp[2] gemachten Annahme, wonach im S-Dampf nur S_8, S_6 und S_2 vorhanden sein sollten, auch die Existenz von S_4 angenommen werden mußte. Die zur Darstellung des gesamten Versuchsmaterials geeigneten Dissoziationsgleichungen waren:

$$\log K_4 = \log \frac{p_{S_2}^2}{p_4} = -\frac{28400}{4{,}57\,T} + 9{,}85, \qquad (1)$$

$$\log K_6 = \log \frac{p_{S_2}^3}{p_6} = -\frac{63710}{4{,}57\,T} + 20{,}97, \qquad (2)$$

$$\log K_8 = \log \frac{p_{S_2}^4}{p_8} = -\frac{92180}{4{,}57\,T} + 30{,}76. \qquad (3)$$

Da sich nun mit fortschreitender Dissoziation bekanntlich auch die Farbe des S-Dampfes ändert, lag es nahe, zu untersuchen, ob die Anwesenheit von S_4 sich durch Messung der optischen Absorption im sichtbaren Gebiet bestätigen läßt. Schon Rosen und Mitarbeiter[3] sowie D'Or[4] haben das Absorptionsspektrum des S-Dampfes bei variierter Temperatur und Dichte photographiert. Von beiden Autoren wurde darauf hingewiesen, daß ihr qualitativer Befund nur schwer mit den von Preuner und Schupp angegebenen Daten in Einklang zu bringen sei. Wir haben nun mit Hilfe eines Spektralphotometers quantitative Messungen der Absorption im sichtbaren Gebiet ausgeführt, über deren Ergebnis im folgenden berichtet wird.

Experimenteller Teil

Die Temperaturen lagen bei diesen Versuchen zwischen 300 und 940°C, die Gesamtkonzentrationen zwischen 43,5 und 1060 mg/l.

[1] H. Braune, S. Peter u. V. Neveling, Z. Naturforschg. **6a**, 32 [1951].

[2] G. Preuner u. W. Schupp, Z. physik. Chem. **68**, 129 [1909].

[3] B. Rosen u. L. Neven, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**, 663 [1936]. B. Rosen u. N. Morguleff, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 273 [1939].

[4] L. D'Or, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 1026 [1935].

Das Photometer nach König und Martens war so eingerichtet, daß der Vergleichsstrahl mit Hilfe von Ablenkprismen um den Ofen mit den Absorptionsrohren herumgeführt wurde. Der Ofen, der in der optischen Achse des Hauptstrahlenganges aufgestellt wurde, hatte eine Länge von 54 cm und eine Bohrung von 6 cm Durchmesser; er bestand aus V_2A-Stahl von 2 cm Wandstärke und war mit einer Hauptwicklung und 2 Hilfswicklungen an beiden Enden versehen. Durch Abgleichung der Stromstärken konnte Temperaturkonstanz längs der Absorptionsrohre erzielt werden. Im ungünstigsten Falle, bei Verwendung des längsten Absorptionsrohres von 47 cm betrug die Temperaturdifferenz zwischen Mitte und Ende des Rohres 3°C, bei den kürzeren Rohren war sie unmerklich. Als Absorptionsrohre dienten Rohre aus Quarzglas mit aufgeschmolzenen planparallelen Platten von 3 cm Durchmesser und 1,5, 3, 24 und 47 cm Länge.

Zur Vermeidung von Änderungen der Justierung des Absorptionsrohres infolge der Wärmeausdehnung des Ofens wurde es jeweils an ein langes Quarzrohr angeschmolzen, das auf beiden Seiten außerhalb des Ofens fest gelagert wurde, so daß das Absorptionsrohr die Ofenwand nicht berührte. Das Quarzrohr diente gleichzeitig zur Aufnahme des Pt-PtRh-Thermoelementes, dessen Thermokraft mit einem Millivoltmeter gemessen wurde. Das Element war mit den Schmelzpunkten von Zn, Cd und Au geeicht. Die Fehler der Temperaturangaben dürften 2—3°C kaum übersteigen.

Der Ofen wurde durch Quarzfenster verschlossen, die eine Bohrung zur Durchführung des Quarzrohres hatten; auf das letztere aufgeschobene Glimmerscheiben dichteten die Durchführung ab.

Die Optik vor den Fenstern wurde durch Kühlküvetten gegen die Wärmestrahlung geschützt und darüber hinaus durch einen Luftstrom gekühlt.

Als Lichtquelle diente eine 1000-W-Glühlampe, die mit einer Überspannung von 10% betrieben wurde. Sie beleuchtete eine Mattscheibe, von der durch eine Blende eine Kreisfläche ausgeblendet wurde.

Das Spektralphotometer wurde mit ein für allemal fest eingestelltem Kollimator- und Okularspalt verwendet. Die spektrale Breite des in die Photometerfelder gelangenden Lichtes betrug bei

4000 Å 11 Å
5000 Å 27 Å
6000 Å 57 Å.

Die Eichung der Trommel auf Wellenlängen erfolgte mit He, Hg, H und Ne.

Die Absorptionsrohre wurden in der Weise gefüllt, daß die (bei kleinen Mengen auf der Mikrowaage abgewogene) S-Menge im Hochvakuum in das ausgeglühte Rohr hineindestilliert wurde; sodann wurde abgeschmolzen und das oben erwähnte Rohr angesetzt.

Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurde zuerst bei Zimmertemperatur der Winkel α_0 gemessen, und zwar, da er etwas mit der Wellenlänge variierte, durch das ganze Spektrum. Darauf wurde der Ofen angeheizt und nach Einstellung der jeweiligen Temperatur der Winkel α in Abständen von 100 Å bestimmt, wobei mindestens 10 Einstellungen (in jedem Quadranten) vorgenommen wurden. Auf diese Weise wurden die Extinktionskoeffizienten bis etwa 900°C gemessen. Zur Kontrolle, ob die Justierung unverändert geblieben war und sich die Quarzscheiben bei den hohen Temperaturen nicht getrübt hatten, wurde jedesmal bei der höchsten Temperatur festgestellt, ob der Winkel α für die längsten Wellen von 7000 Å, wo dann keine merkliche Absorption mehr statt hat, mit dem anfangs gemessenen Winkel α_0 identisch war.

Aus den Meßdaten wurden die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 1/d \log I_0/I$ berechnet.

Zur Prüfung der Apparatur wurde bei einer Konzentration von 88 mg/l und 490°C für eine Reihe von Wellenlängen der Extinktionskoeffizient mit Rohren verschiedener Länge bestimmt. Eine Auswahl der Werte gibt Tab. 1.

Schichtdicke:	48	24	6 cm
Wellenlänge:	$\varepsilon \cdot 10^3$		
4600	42,9	43,9	44,0
4800	29,5	30,0	29,2
5000	28,4	28,1	28,7
5200	26,4	26,0	27,0
5400	18,7	19,0	19,4
5600	12,5	13,0	12,0
5800	8,0	8,0	7,0
6000	3,5	4,7	

Tab. 1. Extinktionskoeffizienten für verschiedene Wellenlängen.

Ein systematischer Gang mit der Rohrlänge ist nicht zu erkennen.

Es wurden sodann 4 Meßreihen durchgeführt mit den Konzentrationen 43,5, 88, 261 und 1060 mg/l. In jeder Reihe wurden die für die betreffenden Extinktionen passendsten Rohrlängen verwendet. In den Wellenlängenbereichen, in denen mit Rohren verschiedener Länge gemessen wurde, lagen die Abweichungen in dem gleichen Rahmen wie in Tab. 1; in Tab. 2 sind bei der Zusammenstellung der Ergebnisse die Mittelwerte aufgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 und 2 sind für die kleinste und die größte Gesamtkonzentration die durch diese dividierten Extinktionswerte in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

Die Extinktion nimmt vom violetten Ende her zunächst ab bis ca. 4700 Å, bei tiefen und hohen Temperaturen auch weiter bis zum völligen Verschwinden bei langen Wellen; bei einer mittleren Temperatur dagegen nimmt die Extinktion wieder bis zu einem sehr flachen Maximum bei 5100 Å zu; danach nimmt sie auch hier bis Null bei langen

Wellen ab. Für alle Wellenlängen gilt, daß mit wachsender Temperatur die Extinktion bis zu einem Maximum zu- und dann wieder abnimmt. Das muß dem Auftreten intermediärer Molekülarten (S_6, S_4 oder beiden) zugeschrieben werden. Qualitativ wird dies durch den Vergleich von Abb. 1 und 2 bestätigt: bei der größeren Konzentration liegt die Temperatur des Maximums wesentlich höher.

Während ein Temperaturmaximum bei allen Wellenlängen auftritt, besteht jedoch ein Unterschied zwischen dem Verhalten des kurzwelligen Astes (bis ca. 4700 Å) und der anschließenden kontinuierlichen Absorption beiderseits 5100 Å. Im kurzwelligen Teil ist auch bei tiefen und hohen Temperaturen eine merkliche Absorption vorhanden. Es überlagern sich dort offenbar mehrere Anteile. Bei hohen Temperaturen bleibt wenigstens bei der kleinsten Gesamtkonzentration nur der Anteil des S_2 übrig. Bei tiefen Temperaturen könnte man zunächst an einen Beitrag von S_8 denken. Da aber die Absorption des S_8 weit im UV liegt, ist nicht sehr wahrscheinlich, daß sie sich noch ins Sichtbare erstreckt. Auch sind Lösungen von S_{rh} praktisch

t	288°C	359°C	440°C	490°C	565°C	640°C	690°C	790°C	890°C	990°C
Å	A. Gesamtkonzentration: 43,5 mg/l									
4400	5,9	12,4	27,1	43,8	56,2	42,3	33,8	21,0	15,1	8,7
4500	4,5	8,8	18,6	27,2	34,3	26,1	21,5	14,7	9,3	6,4
4600	3,2	7,1	14,2	21,1	24,4	18,3	14,9	9,9	7,1	4,0
4700	2,2	4,9	10,3	16,5	16,9	11,1	8,5	5,3	4,0	2,3
4800	1,9	3,6	9,5	14,3	14,1	7,5	6,2	3,0	2,3	1,0
4900	1,3	3,9	9,5	14,4	14,1	6,3	5,0	2,5	1,1	0,8
5000	1,2	3,6	9,5	15,5	14,2	6,2	4,6	2,2	0,9	—
5100	1,0	3,4	10,1	15,5	14,4	5,8	3,7	1,6	0,7	—
5200	—	3,2	10,2	14,8	14,4	5,6	3,5	1,1	—	—
5300	0,6	3,2	8,6	14,2	13,0	—	3,3	1,0	—	—
5400	—	—	—	—	11,5	5,2	2,7	0,9	—	—
5500	—	2,2	6,2	9,7	9,2	—	2,2	—	—	—
5600	—	—	—	—	8,5	3,9	1,8	0,8	—	—
5700	0,2	0,9	4,1	6,8	—	—	—	—	—	—
5800	—	—	—	—	5,2	2,3	1,1	0,5	—	—
6000	—	0,4	1,8	4,0	4,0	1,4	0,5	0,3	—	—
6300	—	—	—	—	1,9	0,8	—	—	—	—
6500	—	—	0,8	0,8	—	—	—	—	—	—
6600	—	—	—	—	1,8	—	—	—	—	—
6700	—	—	—	0,4	—	—	—	—	—	—
	B. Gesamtkonzentration 88 mg/l									
4400	10,4	20,4	46,5	95,0	135	124	104	67,5	43,0	—
4500	7,2	14,5	33,1	66,5	96,0	85,5	73,5	49,0	32,3	26,0
4600	5,1	11,2	25,1	44,0	68,0	57,0	48,6	32,5	22,0	17,0
4700	3,9	8,5	20,4	31,8	47,2	36,3	29,1	20,2	13,7	11,0
4800	2,8	6,7	18,2	28,8	39,5	26,9	20,6	13,0	9,5	7,0
4900	2,4	5,8	17,4	28,6	39,3	24,5	17,1	10,6	7,0	6,0
5000	1,9	5,0	17,1	28,9	39,3	23,4	16,0	9,0	6,8	5,3
5100	1,5	4,7	17,0	29,0	39,1	22,7	14,6	8,0	6,0	4,5
5200	1,2	3,5	15,7	26,5	38,0	22,0	14,6	7,2	5,0	3,5
5300	—	3,0	14,0	23,7	34,6	20,3	13,5	6,3	4,3	3,0
5400	0,8	2,6	11,8	20,0	30,3	18,3	12,3	5,5	4,0	2,7
5500	—	—	9,6	16,8	25,1	15,5	10,7	4,9	3,0	2,0
5600	0,6	1,5	7,9	12,9	20,4	12,9	8,6	4,0	—	1,9
5700	—	—	—	9,9	16,3	10,6	7,1	3,0	2,0	1,8
5800	0,4	0,8	4,6	8,0	13,0	8,6	—	2,5	—	—
5900	—	—	—	—	—	6,7	—	2,0	—	—
6000	0,3	0,3	3,0	4,7	8,2	5,5	2,6	1,8	0,5	0,5
6200	0,2	0,2	2,0	2,8	5,0	4,5	—	1,0	—	—
6400	0,1	—	0,7	1,5	—	—	—	—	—	—
6500	—	—	0,5	1,0	1,8	1,3	0,4	—	—	—

Tab. 2. Extinktionskoeffizienten $\varepsilon \cdot 10^3$ für verschiedene Temperaturen und verschiedene Wellenlängen.

t	359°C	440°C	490°C	565°C	640°C	690°C	790°C	890°C
Å	C. Gesamtkonzentration: 261 mg/l							
4400	56,5	115	183	360	421	393	280	190
4500	40,1	84	132	234	304	282	213	136
4600	31,8	65,9	104	184	227	208	139	110
4700	23,4	53,8	81,0	152	161	142	97,1	79,9
4800	19,4	46,8	74,0	135	138	115	70,0	53,5
4900	15,6	42,6	71,4	135	134	104	54,7	38,8
5000	13,4	39,6	70,1	136	131	99,0	45,4	29,4
5100	11,4	37,4	67,5	133	132	98,0	40,3	23,6
5200	9,5	33,9	64,2	127	127	95,0	36,6	20,0
5300	6,9	28,8	57,5	115	116	89,0	33,7	17,2
5400	—	—	49,1	99,0	103	80,0	—	—
5500	—	—	39,3	85,0	88,1	69,5	—	12,0
5600	3,0	15,3	31,5	70,4	75,0	—	22,6	—
5700	—	—	—	—	—	—	—	8,7
5900	1,7	7,8	16,3	38,6	44,2	—	—	—
6000	—	—	13,2	32,6	38,4	—	13,0	6,4
6200	—	5,0	9,2	23,6	28,5	—	10,6	—
6300	—	4,3	—	—	—	—	—	4,0
6400	—	—	6,3	16,3	21,4	—	—	—
6500	—	3,2	—	—	—	—	7,4	—
6600	—	—	4,4	12,2	15,9	—	—	3,8
6700	—	2,8	3,1	—	—	—	4,4	05
6800	—	—	1,8	7,0	11,4	—	—	—
	D. Gesamtkonzentration: 1060 mg/l							
4400	205	396	580	—	—	—	—	—
4500	143	284	412	755	1215	1425	1330	1060
4600	103	223	331	630	950	1100	1000	775
4700	75,3	172	269	503	715	910	805	611
4800	61,9	143	226	454	684	815	617	425
4900	49,5	127	213	444	698	744	538	352
5000	41,9	116	202	441	697	744	492	298
5100	33,4	101	185	434	696	738	466	262
5200	20,0	89,7	170	411	675	721	443	239
5300	—	75,6	149	371	624	667	414	—
5400	—	—	128	310	553	601	375	190
5500	7,3	48,0	—	269	482	—	336	—
5600	—	—	78,7	218	405	450	290	145
5700	—	29,0	—	—	—	—	—	—
5800	1,7	—	45,8	149	284	304	217	—
6000	—	16	30	122	207	246	175	91,0
6200	—	—	—	—	157	188	133	—
6500	—	7	17	82	96	124	87	48
6700	—	6	8	41	78	91	74	—

Fortsetzung der Tab. 2.

farblos. Es wäre dagegen möglich, daß die im kurzwelligen Teil bei tiefen Temperaturen zu beobachtende Absorption von S_6 herrührt, das hier bereits in merklicher Konzentration vorhanden ist. Damit würde die Tatsache übereinstimmen, daß nach noch unveröffentlichten Versuchen von Poulsen-Nautrup Lösungen von Engelschem Schwefel, die in Bestätigung von Messungen von Aten[5], den Schwefel in Form von S_6 enthalten, eine deutliche, mit wachsender Wellenlänge abnehmende Extinktion zeigen; diese Lösungen sind auch stark gelb gefärbt. Jedoch ist die molare Extinktion der Lösungen sehr viel kleiner als diejenige, welche sich ergibt, wenn man die Absorption im Gas ausschließlich dem S_6 zuschreibt und auf Grund der Zusammensetzung die molare S_6-Extinktion berechnet. Danach scheint die S_6-Absorption nur wenig zur Extinktion in diesem Gebiet beizutragen, und sie muß daher wohl in der Hauptsache von S_4 herrühren.

[5] A. H. W. Aten, Z. f. physik. Chem. 88, 321 [1914].

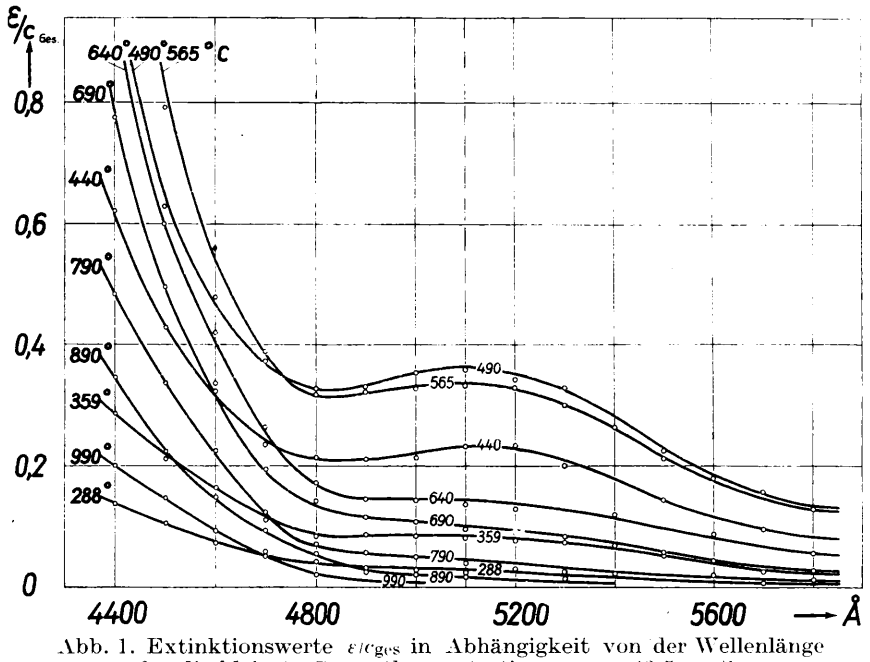


Abb. 1. Extinktionswerte ε/c_{ges} in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die kleinste Gesamtkonzentration (c_{ges} = 43,5 mg/l).

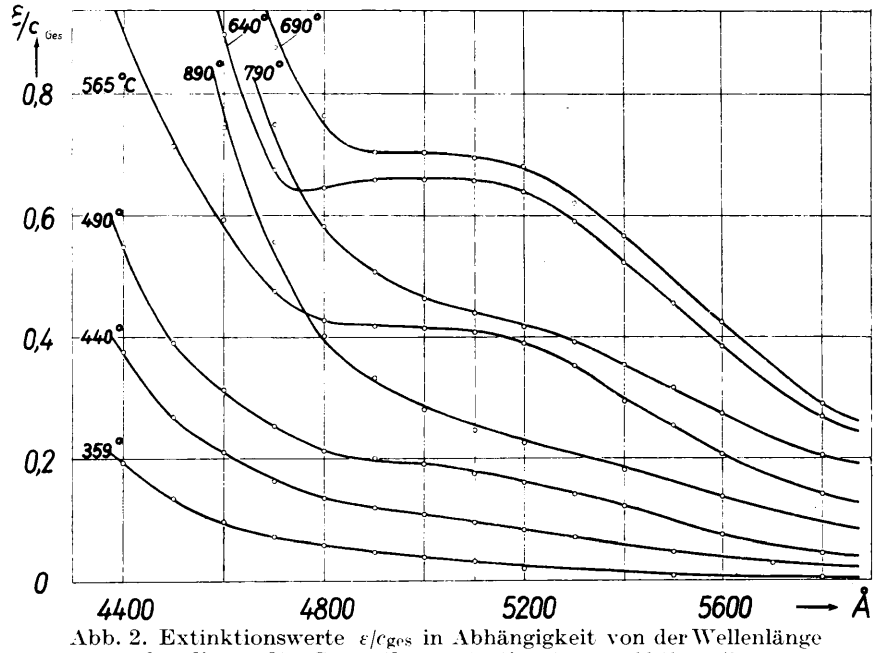


Abb. 2. Extinktionswerte ε/c_{ges} in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die größte Gesamtkonzentration (c_{ges} = 1060 mg/l).

Bei 5100 Å dagegen ist bei der kleinsten Konzentration sowohl bei den tiefen wie bei den hohen Temperaturen keine praktisch wesentlich ins Gewicht fallende Extinktion vorhanden. Der Ausläufer des kurzwelligen Astes, soweit er von S_6 herrührt, ist also offenbar bei 5100 Å schon so schwach, daß er nicht merklich zur Absorption beiträgt.

Das gleiche gilt für die S_2-Absorption. Daß bei der großen Konzentration (D) im Gebiet hoher Temperaturen die Absorption noch nicht auf Null zurückgegangen ist, hat seinen Grund darin, daß hier die Konzentration der für die Bande um 5100 Å verantwortlichen Molekülart selbst bei den höchsten Beobachtungstemperaturen noch nicht weit genug zurückgegangen ist.

Bei 5100 Å scheinen daher die Verhältnisse wesentlich einfacher zu liegen, und es ist nun zu entscheiden, ob diese Bande von S_6 oder, wie nach dem Gesagten wahrscheinlicher ist, von S_4 herrührt. Das Folgende bezieht sich daher auf die Wellenlänge 5100 Å.

Wenn die Konzentration der für die Extinktion verantwortlichen Molekülart S_i und c_i (in Mol/l) und ihr molarer Extinktionskoeffizient mit k_i bezeichnet werden, so ist nach dem Beerschen Gesetz

$$E = k_i c_i d; \quad \varepsilon = k_i c_i.$$

Dabei werde, was vielleicht nicht streng zutrifft, k_i als von der Temperatur unabhängig angenommen.

Die Konzentrationen der im Dampf vorhandenen Molekülarten lassen sich aus den Gleichgewichten (1) bis (3) berechnen.

Es ist, wenn ν die durchschnittliche Zahl der Atome im Molekül bedeutet:

$$\nu P = \frac{G}{AV} RT \qquad (4)$$

(G = Gewicht des Schwefels, V = Volumen des Absorptionsrohrs).

Ferner ist[1]

$$2p_2 + 4p_4 + 6p_6 + 8p_8 = \nu P,$$

$$2p_2 + 4\frac{p_2^2}{K_4} + 6\frac{p_2^3}{K_6} + 8\frac{p_2^4}{K_8} = \nu P, \qquad (5)$$

wenn mit p_i der Partialdruck von S_i bezeichnet wird.

νP ist nach (4) durch die Einwaage gegeben. Aus (5) lassen sich die einzelnen Partialdrucke berechnen, indem man P_2 solange variiert, bis die Summe der linken Seite gleich νP wird. Aus den Partialdrucken ergeben sich dann die Konzentrationen.

Das Ergebnis wird für die Konzentration 261 mg/l durch Abb. 3 veranschaulicht. Als Ordinaten sind die Konzentrationen der einzelnen Molekülarten aufgetragen, für S_6 auch die nach den alten Messungen von Preuner und Schupp berechneten. Ferner ist die Extinktionskurve aufgetragen, wobei der Maßstab so gewählt ist, daß für die Temperatur des

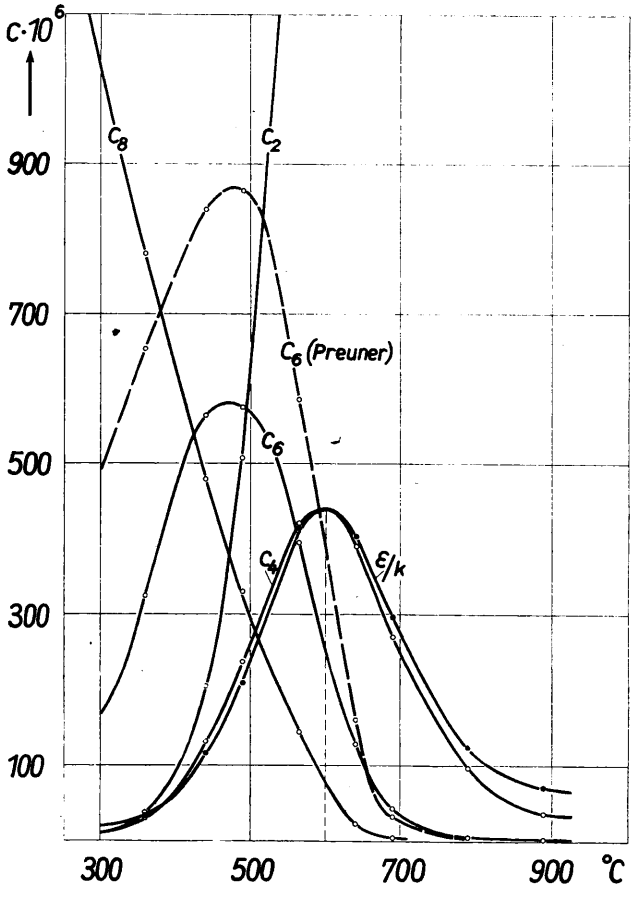


Abb. 3. Vergleich der molaren Einzelkonzentrationen mit dem Verlauf von ε/k für $c_{ges} = 261$ mg/l.

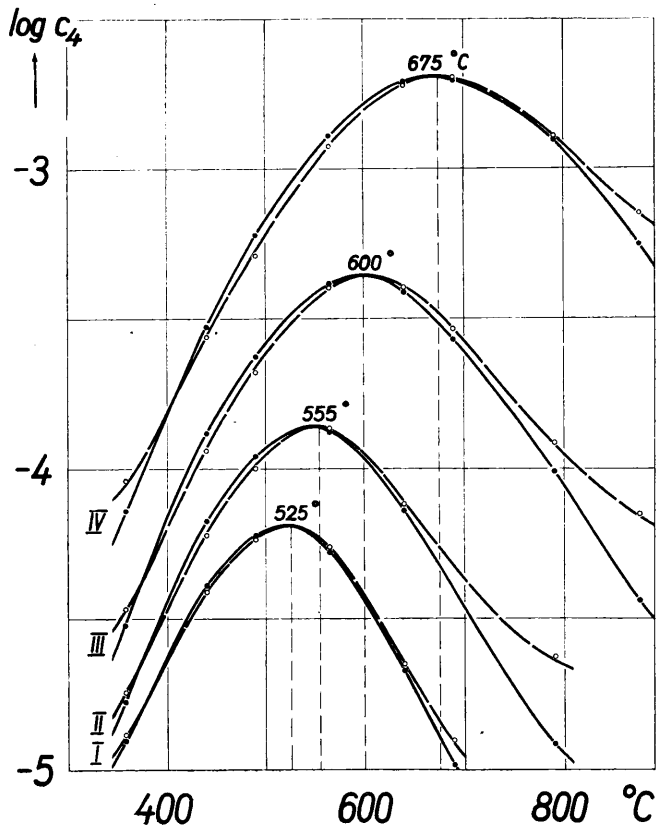


Abb. 4. log c_4 und log ε/k in Abhängigkeit von der Temperatur. • — • log c_4; ○ – – ○ log ε/k, Kurve I: c_{ges} = 43,5 mg/l, Kurve II: c_{ges} = 88 mg/l, Kurve III: c_{ges} = 261 mg/l, Kurve IV: c_{ges} = 1060 mg/l.

Extinktionsmaximums die Ordinate gleich c_{4max} ist, d. h. es ist

$$\varepsilon_{max}/k = c_{4max}.$$

Wenn die Extinktion von S_4 herrührt, hat k, das zunächst nur durch den Normierungsfaktor definiert ist, die Bedeutung des molaren Extinktionskoeffizienten von S_4, ist also als k_4 zu bezeichnen.

Man erkennt, daß nur zwischen den c_4-Werten und der Extinktion Parallelismus besteht: die Temperatur des Maximums ist innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche und auch der Verlauf der Kurve ist analog, während für S_6 das Maximum der Konzentration bei einer um ca. 150°C niedrigeren Temperatur liegt als das Extinktionsmaximum. Ganz entsprechend sind die Bilder für die anderen Konzentrationen. In Abb. 4 sind die ε/k und c_4 für alle 4 Versuchsreihen logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich für alle vier Konzentrationen eine gleich gute Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven, obgleich die Kon-

zentrationen im Verhältnis 1:24,2 variiert sind und die Temperatur des Maximums mit wachsender Gesamtkonzentration von etwa 525 auf 675°C ansteigt. Außerdem sind die k-Werte der Maxima für die 4 Versuchsreihen nahezu gleich (Tab. 3).

Gesamtkonzentration mg/l	Temperatur des Maximums °C	k_4
43,5	525	260
88	555	288
261	600	325
1060	675	363

Tab. 3. Molarer Extinktionskoeffizient des S_4 für $\lambda = 5100$ Å bei Temperaturen maximaler Extinktion und verschiedenen Gesamtkonzentrationen.

In Tab. 4 sind noch für die 4 Versuchsreihen die Werte $k_4 = \varepsilon/c_4$ bei verschiedenen nicht dem Maximum entsprechenden Temperaturen zusammengestellt, ferner sind die Werte angeführt, die sich ergeben, wenn man die Extinktion dem S_6-Molekül zuzuschreiben versucht ($k_6 = \varepsilon/c_6$ bzw. $k_6 = \varepsilon/c_{6\,\text{Preuner}}$).

Es zeigt sich, daß nur die Annahme, daß die Extinktion von S_4 herrührt, bei gegebener Temperatur einen von der Gesamtkonzentration unabhängigen Wert von k liefert, während k_6 und $k_{6\,\text{Pr}}$ eine außerordentlich starke Konzentrationsabhängigkeit zeigen. Auch die Temperatur hat auf k_4 einen sehr geringen Einfluß im Gegensatz zu k_6 und $k_{6\,\text{Pr}}$. Dabei variieren die c_4-Werte fast wie 1:200. Es ist also eindeutig bewiesen, daß die Annahme von Rosen und Neven[3], wonach die Absorption im Sichtbaren der Ausläufer eines sich weit ins sichtbare Gebiet erstreckenden S_6-Kontinuums sein sollte, zum mindesten für die kontinuierliche Bande um 5100 Å nicht zutreffen kann. Die S_6-Absorption kann vielmehr bei 5100 Å keine wesentliche Rolle spielen, wie schon aus den relativ kleinen Extinktionen hervorgeht, die bei allen 4 Versuchsreihen für die Temperaturen gefunden werden, bei denen c_6 seinen Maximalwert besitzt. Vielmehr steht fest, daß die kontinuierliche Absorption mit dem Maximum bei 5100 Å von S_4 herrührt.

Temp.	Konz.	$\varepsilon \cdot 10^3$	$c_4 \cdot 10^6$	$c_6 \cdot 10^6$	$c_6 \cdot 10^6$ Preuner	k_4	k_6	k_6 Preuner
440°	43,5	10,1	41,4	100	144	244	99,	70,2
	88	17,0	67,2	208	302	253	81,7	56,3
	261	37,4	132	564	838	283	66,2	44,6
	1 060	101	297	2 100	3 110	340	48,0	32,5
						Mittel = 280		
490°	43,5	15,5	60,4	71,8	102	257	216	152
	88	29,0	110	173	255	263	167	114
	261	67,5	237	575	863	285	117	78,1
	1 060	183	602	2 198	3 593	307	80,5	51,5
						Mittel = 273		
565°	43,5	14,4	53,0	18,5	18,1	271	780	796
	88	39,1	136	73	98	287	536	391
	261	134	419	396	585	319	339	229
	1 060	434	1 290	2 203	3 460	336	197	125
						Mittel = 304		
640°	43,5	5,8	21,3	1,7	1,3	272	3 410	4 460
	88	22,7	74	10,6	8,0	307	2 140	3 830
	261	132	390	128	161	338	1 030	820
	1 060	696	1 972	1 384	2 301	353	503	302
						Mittel = 317		
690°	43,5	3,7	10,2	0,27	0,3	363	13 700	12 300
	88	15,0	41,0	2,2	1,3	365	6 800	11 500
	261	97,4	270	43	33	360	2 260	2 950
	1 060	738	1 969	882	1 227	375	837	601
						Mittel = 366		

Tab. 4. Molarer Extinktionskoeffizient für $\lambda = 5100$ Å unter Variation von Temperatur und Gesamtkonzentration bei verschiedenen Annahmen über die Art des absorbierenden Moleküls.

Daß auch bei kleineren Wellenlängen S_6 nur sehr wenig zur Extinktion beiträgt, wie oben schon wahrscheinlich gemacht war, geht aus der Tatsache hervor, daß Kurven, die die Extinktion in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, bei allen, auch bei den kurzen Wellenlängen, im Temperaturgebiet des Maximums der S_6-Konzentration einen völlig glatten Verlauf zeigen; es ist also von einer Überlagerung durch eine S_6-Absorption nichts zu erkennen. In untergeordnetem Maße kann ein Ausläufer der kurzwelligeren S_2-Absorption zur Extinktion beitragen, wovon vielleicht das merkliche Differieren der c_4- und ε/k-Kurven im Gebiet hoher Temperaturen bei kleinen c_4-Werten herrührt. Die gute Übereinstimmung der aus den Absorptionsmessungen gezogenen Schlüsse mit den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen betrachten wir umgekehrt als starke Stütze für die Richtigkeit der abgeleiteten Gleichungen für die Dissoziationskonstanten.

Es ist von Interesse, darauf hinzuweisen, daß schon D'Or[4] betont hat, daß die (qualitativen) Anhaltspunkte, die sich aus Spektralaufnahmen gewinnen ließen, seiner Ansicht nach die Annahme einer weiteren intermediären Molekülart neben S_6 erforderten.

Wie bereits erwähnt, liegen im kurzwelligen Teil des Spektrums ($\lambda < 4700$ Å) die Verhältnisse insofern verwickelter, als hier offenbar bei tieferen Temperaturen S_6 merklich zur Absorption beiträgt, während bei hohen Temperaturen, wo nur noch S_2 übrig bleibt, dieses eine meßbare Absorption zeigt. Im mittleren Gebiet ist auch bei diesen Wellenlängen die Absorption zum überwiegenden Teile dem S_4 zuzuschreiben, wie sich schon daraus ergibt, daß die Temperatur des Maximums bei allen Wellenlängen dieses ganzen Gebietes nicht wesentlich verschieden ist von dem der Wellenlänge 5100 Å, es liegt nur etwa 30^0 höher als dort.

Im kurzwelligen Teil ist übrigens auf Spektralaufnahmen eine sehr diffuse Bandenstruktur zu sehen, die nach längeren Wellen immer undeutlicher wird und ab 4600 Å kaum mehr zu erkennen ist. Photometrierung von bei steigender Temperatur aufgenommenen Spektren zeigte mit aller Deutlichkeit, daß diese Banden bei tiefen und hohen Temperaturen verschwinden und ihre stärkste Intensität bei der Temperatur des c_4-Maximums haben. Daraus folgt), daß diese Banden, die Rosen und Neven dem S_2-Molekül zuzuordnen versucht hatten, zwangloser dem S_4 zugeschrieben werden können.

Über die Intensitätsabhängigkeit der Quantenbilanz photochemischer Prozesse

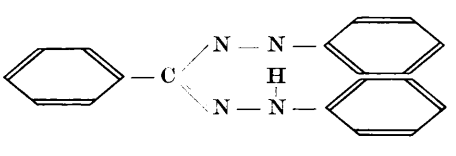
Von Karl H. Hausser und Udo Wegner

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg
Abteilung für physikalische Therapie

(Z. Naturforschg. **7a**, 493–497 [1952]; eingegangen am 26. November 1951)

Es wird im Anschluß an ein experimentelles Ergebnis untersucht, wieso bei einem photochemischen Vorgang, dessen Dosis-Effekt-Kurve den Charakter einer Eintreffer-Kurve hat, eine Abhängigkeit der pro umgewandeltem Molekül absorbierten Quanten von der Intensität des eingestrahlten Lichtes auftreten kann. Dabei zeigt es sich, daß in bestimmten Fällen trotz Vorliegens eines Zweitreffer-Vorganges eine Eintreffer-Kurve vorgetäuscht werden kann und zwar dann, wenn der Zwischenzustand instabil und von kurzer Lebensdauer ist und wenn sein Absorptionsquerschnitt sich von demjenigen des Ausgangszustandes erheblich unterscheidet. Es werden der theoretische Verlauf der Umwandlungs-Kurven in einem solchen Fall berechnet und einige Kurvenscharen als Beispiele gegeben. Mit Hilfe der gewonnenen Formeln läßt sich bei Vorliegen von mehreren bei verschiedenen Lichtintensitäten gemessenen Umwandlungs-Kurven die Halbwertzeit und der Absorptionsquerschnitt des experimentell nicht erfaßbaren instabilen Zwischenzustandes berechnen.

Einer von uns erhielt bei der experimentellen Untersuchung der Quantenbilanz bei der rot $\rightleftarrows$ gelb-Umwandlung von Triphenylformazan[1]



[1] K. H. Hausser, Z. Naturforschg. **5a**, 41 [1950].

Daß auch bei kleineren Wellenlängen S_6 nur sehr wenig zur Extinktion beiträgt, wie oben schon wahrscheinlich gemacht war, geht aus der Tatsache hervor, daß Kurven, die die Extinktion in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, bei allen, auch bei den kurzen Wellenlängen, im Temperaturgebiet des Maximums der S_6-Konzentration einen völlig glatten Verlauf zeigen; es ist also von einer Überlagerung durch eine S_6-Absorption nichts zu erkennen. In untergeordnetem Maße kann ein Ausläufer der kurzwelligeren S_2-Absorption zur Extinktion beitragen, wovon vielleicht das merkliche Differieren der c_4- und ε/k-Kurven im Gebiet hoher Temperaturen bei kleinen c_4-Werten herrührt. Die gute Übereinstimmung der aus den Absorptionsmessungen gezogenen Schlüsse mit den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen betrachten wir umgekehrt als starke Stütze für die Richtigkeit der abgeleiteten Gleichungen für die Dissoziationskonstanten.

Es ist von Interesse, darauf hinzuweisen, daß schon D'Or[4] betont hat, daß die (qualitativen) Anhaltspunkte, die sich aus Spektralaufnahmen gewinnen ließen, seiner Ansicht nach die Annahme einer weiteren intermediären Molekülart neben S_6 erforderten.

Wie bereits erwähnt, liegen im kurzwelligen Teil des Spektrums ($\lambda < 4700$ Å) die Verhältnisse insofern verwickelter, als hier offenbar bei tieferen Temperaturen S_6 merklich zur Absorption beiträgt, während bei hohen Temperaturen, wo nur noch S_2 übrig bleibt, dieses eine meßbare Absorption zeigt. Im mittleren Gebiet ist auch bei diesen Wellenlängen die Absorption zum überwiegenden Teile dem S_4 zuzuschreiben, wie sich schon daraus ergibt, daß die Temperatur des Maximums bei allen Wellenlängen dieses ganzen Gebietes nicht wesentlich verschieden ist von dem der Wellenlänge 5100 Å, es liegt nur etwa 30^0 höher als dort.

Im kurzwelligen Teil ist übrigens auf Spektralaufnahmen eine sehr diffuse Bandenstruktur zu sehen, die nach längeren Wellen immer undeutlicher wird und ab 4600 Å kaum mehr zu erkennen ist. Photometrierung von bei steigender Temperatur aufgenommenen Spektren zeigte mit aller Deutlichkeit, daß diese Banden bei tiefen und hohen Temperaturen verschwinden und ihre stärkste Intensität bei der Temperatur des c_4-Maximums haben. Daraus folgt), daß diese Banden, die Rosen und Neven dem S_2-Molekül zuzuordnen versucht hatten, zwangloser dem S_4 zugeschrieben werden können.

Über die Intensitätsabhängigkeit der Quantenbilanz photochemischer Prozesse

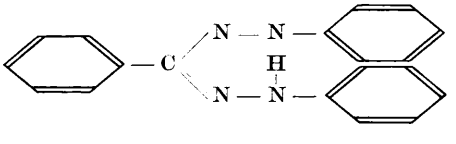
Von Karl H. Hausser und Udo Wegner

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg
Abteilung für physikalische Therapie

(Z. Naturforschg. **7a**, 493–497 [1952]; eingegangen am 26. November 1951)

Es wird im Anschluß an ein experimentelles Ergebnis untersucht, wieso bei einem photochemischen Vorgang, dessen Dosis-Effekt-Kurve den Charakter einer Eintreffer-Kurve hat, eine Abhängigkeit der pro umgewandeltem Molekül absorbierten Quanten von der Intensität des eingestrahlten Lichtes auftreten kann. Dabei zeigt es sich, daß in bestimmten Fällen trotz Vorliegens eines Zweitreffer-Vorganges eine Eintreffer-Kurve vorgetäuscht werden kann und zwar dann, wenn der Zwischenzustand instabil und von kurzer Lebensdauer ist und wenn sein Absorptionsquerschnitt sich von demjenigen des Ausgangszustandes erheblich unterscheidet. Es werden der theoretische Verlauf der Umwandlungs-Kurven in einem solchen Fall berechnet und einige Kurvenscharen als Beispiele gegeben. Mit Hilfe der gewonnenen Formeln läßt sich bei Vorliegen von mehreren bei verschiedenen Lichtintensitäten gemessenen Umwandlungs-Kurven die Halbwertzeit und der Absorptionsquerschnitt des experimentell nicht erfaßbaren instabilen Zwischenzustandes berechnen.

Einer von uns erhielt bei der experimentellen Untersuchung der Quantenbilanz bei der rot $\rightleftarrows$ gelb-Umwandlung von Triphenylformazan[1]



[1] K. H. Hausser, Z. Naturforschg. **5a**, 41 [1950].

durch sichtbares Licht folgendes Ergebnis: Der Vorgang ist nach der Form der Dosis-Effekt-Kurve ein Eintreffer-Vorgang. Die Anzahl der absorbierten Quanten ist jedoch im Mittel etwa 50-mal so groß wie die für einen Eintreffer-Vorgang theoretisch berechnete Trefferzahl. Im Gegensatz zu anderen in der gleichen Arbeit untersuchten Vorgängen ergibt sich jedoch eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Intensität des eingestrahlten Lichtes. Bei der größten verwendeten Lichtintensität war etwa jedes 30. Lichtquant photochemisch wirksam, bei der kleinsten dagegen nur etwa jedes 70. Diese Intensitätsabhängigkeit ist mit dem Eintreffer-Charakter der Dosis-Effekt-Kurve unvereinbar; eine Erklärung konnte damals nicht gegeben werden.

Bei Mehrtreffer-Vorgängen dagegen ist eine solche Intensitätsabhängigkeit des Ergebnisses leicht durch das Vorhandensein eines Zwischenzustandes mit beschränkter Lebensdauer erklärbar. Der Zweck dieser Arbeit ist es daher, festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen die Dosis-Effekt-Kurve eines Zweitreffer-Vorganges mit instabilem Zwischenzustand einer Eintreffer-Kurve so ähnlich werden kann, daß sie bei der erreichbaren Meßgenauigkeit von einer solchen nicht mehr zu unterscheiden ist.

Definition: In eine Küvette mit der Fläche F senkrecht zum Lichtstrom, in der sich Z_0 Moleküle im Zustand α in Lösung befinden, $Z_{\alpha,\, t=0} = Z_0$, wird ein zeitlich konstanter Lichtquantenstrom J_0 mit im ganzen Querschnitt gleicher Flächendichte eingestrahlt. Die Dicke der Küvette sei (aus Gründen der Rechnung) so klein und die Konzentration so gering gewählt, daß der größte Teil J des eingestrahlten Lichtes durch die Küvette durchtritt und nur ein kleiner Bruchteil $J_0 - J$ in derselben absorbiert wird.

Der photochemische Prozeß setzt sich aus 3 Teilreaktionen zusammen. Durch die Absorption eines Lichtquants wird ein Molekül aus dem Ausgangszustand α in den instabilen Zwischenzustand β reversibel umgewandelt (I. Teilreaktion). Dieser Lichtumwandlung ist eine gegenläufige spontane Dunkelreaktion überlagert (II. Teilreaktion). Durch Absorption eines weiteren Lichtquants im β-Zustand wird das Molekül irreversibel in den stabilen Endzustand γ übergeführt (III. Teilreaktion).

Die Zustände α, β, γ unterscheiden sich durch ihre Absorptionsspektren bzw. durch ihre Absorptionsquerschnitte $f_\alpha(\lambda)$, $f_\beta(\lambda)$ bzw. $f_\gamma(\lambda)$ für Licht der zur Umwandlung eingestrahlten Wellenlänge λ. $f_\alpha J_0 F = q_\alpha$ ist die Umwandlungskonstante der I. Teilreaktion, q_β wird analog definiert. $q_\alpha t = \bar{q}$ ist die mittlere Dosis pro Molekül*: die Rückumwandlungskonstante der spontanen II. Teilreaktion wird mit μ bezeichnet.

Von den in die Rechnung eingehenden Größen wird über Z_0, F und J_0 durch die Wahl der Versuchsbedingungen verfügt; f_α wird durch Messung der Absorption der Lösung zu Beginn der Umwandlung ermittelt. Die beiden Größen dagegen, die den experimentell nicht erfaßbaren Zwischenzustand β betreffen, nämlich sein Absorptionsquerschnitt $f_\beta(\lambda)$ und seine Rückumwandlungskonstante μ sind unbekannt und gehen als freie Parameter in die Rechnung ein.

Die zeitlichen Änderungen von Z_α und Z_β sind gegeben durch die Differentialgleichungen

$$\frac{\mathrm{d}Z_\alpha}{\mathrm{d}t} = \mu Z_\beta - q_\alpha Z_\alpha\,, \tag{1}$$

$$\frac{\mathrm{d}Z_\beta}{\mathrm{d}t} = -(\mu + q_\beta) Z_\beta + q_\alpha Z_\alpha\,. \tag{2}$$

Elimination von Z_β aus (1) und (2) gibt für $Z_\alpha(t)$ die lineare Differentialgleichung 2. Ordnung:

$$\frac{\mathrm{d}^2 Z_\alpha}{\mathrm{d}t^2} + (q_\alpha + q_\beta + \mu)\frac{\mathrm{d}Z_\alpha}{\mathrm{d}t} + q_\alpha q_\beta Z_\alpha = 0\,.$$

Da $(q_\alpha + q_\beta + \mu)^2$ stets größer als $4 q_\alpha q_\beta$ ist, so erhalten wir 2 verschiedene negative reelle Wurzeln der charakteristischen Gleichung. Mit den Anfangsbedingungen $Z_\alpha(0) = Z_0$ und $\mathrm{d}Z_\alpha/\mathrm{d}t = -q_\alpha Z_0$ wird die Lösung unter Verwendung der Abkürzung

$$\sqrt{(q_\alpha + q_\beta + \mu)^2 - 4 q_\alpha q_\beta} = r\,.$$

$$\frac{Z_\alpha(t)}{Z_0} = \frac{1}{2} e^{-\frac{q_\alpha + q_\beta + \mu}{2} t}\left[\left\{1 + \frac{\mu - (q_\alpha - q_\beta)}{r}\right\} e^{\frac{r}{2}t} + \left\{1 - \frac{\mu - (q_\alpha - q_\beta)}{r}\right\} e^{-\frac{r}{2}t}\right]. \tag{3}$$

Damit wird nach (2)

$$\frac{Z_\beta(t)}{Z_0} = \frac{q_\alpha}{r} e^{-\frac{q_\alpha + q_\beta + \mu}{2} t}\left[e^{\frac{r}{2}t} - e^{-\frac{r}{2}t}\right] \tag{4}$$

und für $Z_\gamma(t)$ ergibt sich wegen der Konstanz der Gesamtzahl der Moleküle ($Z_\alpha + Z_\beta + Z_\gamma = Z_0$).

$$\frac{Z_\gamma(t)}{Z_0} = 1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{q_\alpha + q_\beta + \mu}{2} t}\left[\left(1 + \frac{\mu + q_\alpha + q_\beta}{r}\right) e^{\frac{r}{2}t} + \left(1 - \frac{\mu + q_\alpha + q_\beta}{r}\right) e^{-\frac{r}{2}t}\right]. \tag{5}$$

* Genauer $q_{\alpha,0}\, t$, s. auch[1].

Diskussion der Ergebnisse

Während sich die Kurven der Abb. 1 bei konstantem q_β/q_α durch verschiedene Werte des Parameters μ unterscheiden, wird umgekehrt in Abb. 2 bei konstantem μ der Parameter q_β/q_α von Kurve zu Kurve variiert. In Abb. 3 sind als Beispiel je 2 Kurven der Abb. 1 und 2 als Dosis-Effekt-Kurven zum Vergleich zusammen mit der gewöhnlichen Ein- und Zweitreffer-Dosis-Effekt-Kurve aufgetragen. Wie man sieht, liegen alle Kurven zwischen der gewöhnlichen Ein- und Zweitreffer-Kurve und zum Teil (Kurve 6 der Abb. 1, schnelle Spontanumwandlung) so dicht bei der ersteren, daß sie nicht mehr von ihr unterschieden werden können. Diese Übereinstimmung erstreckt sich jedoch nicht auf die Anfangszeit der Umwandlung. Wie man in Abb. 4 sieht, in der der Verlauf von Kurve 6 in der Nähe des Ausgangspunktes $t = 0$ stark vergrößert dargestellt ist, mündet natürlich auch diese wie jede Mehrtreffer-Kurve mit waagerechter Tangente in den Nullpunkt. Eine solche Vergrößerung des Maßstabes läßt sich aber bei experimentell gemessenen Umwandlungs-Kurven nicht mit genügender Genauigkeit durchführen: deshalb kann in solchen Fällen das Vorliegen einer Eintreffer-Kurve vorgetäuscht werden.

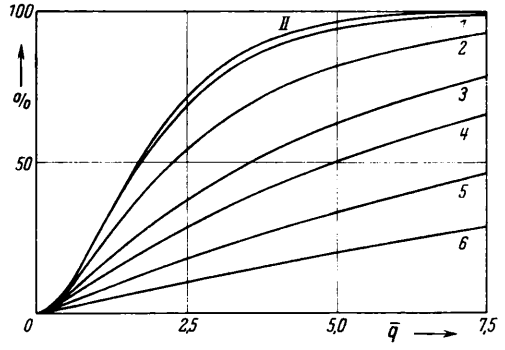


Abb. 1. Berechnete Umwandlungs-Kurven für einen Zweitreffervorgang mit instabilem Zwischenzustand. $q_\beta/q_\alpha = 1$; $q_\alpha = 0{,}1$. Parameter μ von Kurve 1 bis Kurve 6: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2. Zum Vergleich Kurve II: gewöhnliche Zweitreffer-Kurve mit stabilem Zwischenzustand ($\mu = 0$). Abszisse: Im Mittel pro Molekül absorbierte Quantenzahl $\bar{q}$; Ordinate: Umwandlung in Prozent.

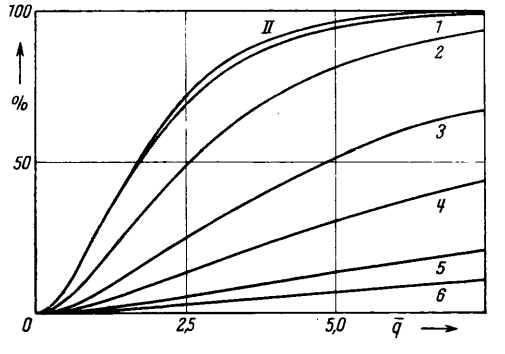


Abb. 2. Berechnete Umwandlungs-Kurven für einen Zweitreffervorgang mit instabilem Zwischenzustand. $\mu = 0{,}01$; $q_\alpha = 0{,}1$. Parameter q_β/q_α von Kurve 1 bis Kurve 6: 1; 1/2; 1/5; 1/10; 1/25; 1/50. Zum Vergleich gewöhnliche Zweitreffer-Kurve (Kurve II). Abszisse: Im Mittel pro Molekül absorbierte Quantenzahl q; Ordinate: Umwandlung in Prozent.

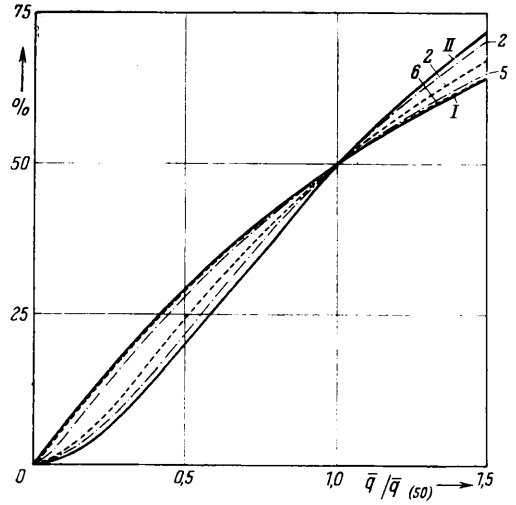


Abb. 3. Kurve 2 und 6 von Abb. 1 (— — —) und Kurve 2 und 5 von Abb. 2 (—·—·—) als Dosis-Effekt-Kurve. Zum Vergleich gewöhnliche Ein- und Zweitreffer-Dosis-Effekt-Kurve (Kurve I und II). Abszisse: Quotient aus der mittleren pro Molekül absorbierten Quantenzahl $\bar{q}$ und der für die Umwandlung von 50% erforderlichen mittleren, pro Molekül absorbierten Quantenzahl $\bar{q}_{50}$. Ordinate: Umwandlung in Prozent.

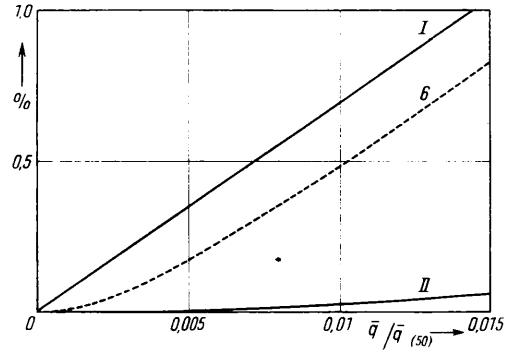


Abb. 4. Anfangswerte der Kurve I, II und 6 von Abb. 3 in stark vergrößertem Maßstab.

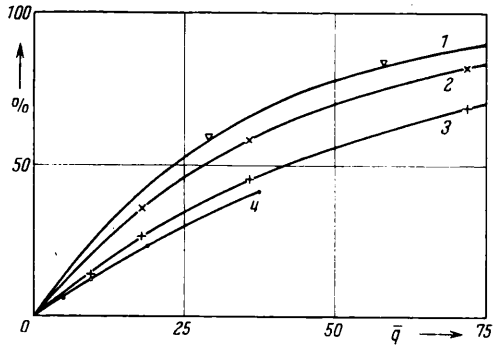


Abb. 5. Gemessene Umwandlungskurven der rot-gelb-Umwandlung von Triphenylformazan in Benzol durch sichtbares Licht. Kurven 1 bis 4: Intensitätsstufen $J_0, J_0/2, J_0/4, J_0/8$. Abszisse: Im Mittel pro Molekül absorbierte Quantenzahl $\bar{q}$; Ordinate: Umwandlung in Prozent.

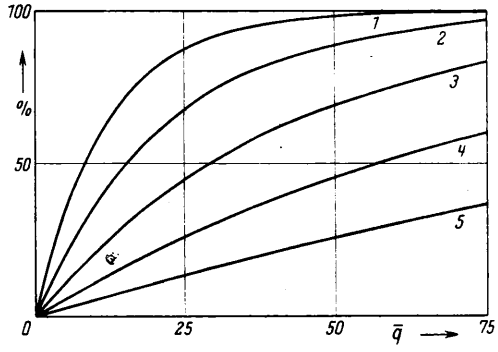


Abb. 6. Berechnete Umwandlungskurven für Zweitreffervorgang mit instabilem Zwischenzustand. $q_\beta/q_\alpha = 1$, $\mu = 2$. Kurven 1 bis 5: Intensitätsstufen J_0, $J_0/2, J_0/4, J_0/8, J_0/16$. Abszisse: Im Mittel pro Molekül absorbierte Quantenzahl $\bar{q}$; Ordinate: Umwandlung in Prozent.

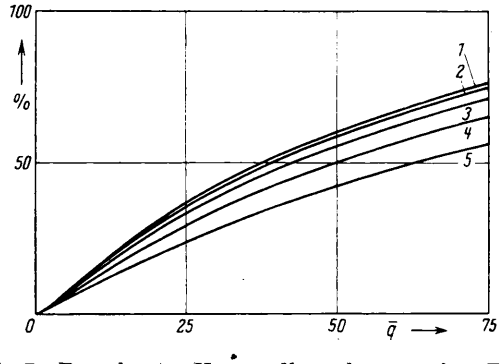


Abb. 7. Berechnete Umwandlungskurven für Zweitreffervorgang mit instabilem Zwischenzustand. $q_\beta/q_\alpha = 1/50$, $\mu = 0{,}01$. Kurven 1 bis 5: Intensitätsstufen $J_0, J_0/2, J_0/4, J_0/8, J_0/16$. Abszisse: Im Mittel pro Molekül absorbierte Quantenzahl $\bar{q}$; Ordinate: Umwandlung in Prozent.

Zusammenfassend kann die zu Beginn dieser Arbeit gestellte Frage, ob die Dosis-Effekt-Kurve eines Zweitreffer-Vorganges innerhalb der Meßgenauigkeit mit der gewöhnlichen theoretischen Eintreffer-Kurve zusammenfallen kann, bejaht werden. Dies ist nämlich dann der Fall, wenn der Zwischenzustand β eines Zweitreffer-Vorgangs instabil ist, und zwar nimmt die Dosis-Effekt-Kurve eines solchen Vorgangs um so mehr Eintreffer-Charakter an, je kleiner das Verhältnis des Absorptionsquerschnittes q_β des Zwischenzustandes zu demjenigen des Ausgangszustandes q_α und je kürzer die mittlere Lebensdauer des Zwischenzustandes ist. Bei einer experimentellen Kurve erkennt man das eindeutig daran, daß das Verhältnis der photochemisch aktiv wirksamen zu den absorbierten Quanten keine Konstante sondern eine Funktion der Lichtintensität ist, $\bar{q}_{\text{akt}}/\bar{q}_{\text{abs}} = \varphi(J_0)$.

Die nach Gl. (7) berechneten Kurven für die Zunahme der Z_γ-Werte mit der Bestrahlung sind insofern mehrdeutig, als verschiedene Wertepaare für die beiden verfügbaren Parameter μ und f_β/f_α dieselbe Umwandlungskurve ergeben. Zur numerischen Bestimmung dieser beiden Unbekannten benötigt man daher mehrere, mindestens zwei, experimentell bei verschiedenen Lichtintensitäten ermittelte Umwandlungskurven. Zur Veranschaulichung dieser Tatsache sollen die folgenden Abbildungen dienen. Abb. 5 ist aus der oben erwähnten Untersuchung über die rot $\rightleftarrows$ gelb-Umwandlung von Triphenylformazan übernommen und stellt die experimentell bei verschiedenen Lichtintensitäten gemessenen Kurven dar; dabei unterscheiden sich die Lichtintensitäten von Kurve zu Kurve jeweils um etwa den Faktor 2. In den Abb. 6 und 7 wurden theoretisch berechnete Kurvenscharen aufgetragen, bei denen sich die Lichtintensitäten von Kurve zu Kurve ebenso wie bei den experimentellen Kurven um den Faktor 2 unterscheiden. Bei den Kurven der Abb. 6 ist der Absorptionsquerschnitt des Zwischenzustandes β gleich demjenigen des Ausgangszustandes α und die mittlere Lebensdauer des Zwischenzustandes relativ klein gesetzt (Halbwertzeit kleiner als 1 sec.). Im Gegensatz dazu ist bei den Kurven der Abb. 7 eine relativ große Lebensdauer des Zwischenzustandes angenommen (Halbwertzeit ca. 1 min), der Absorptionsquerschnitt f_β desselben jedoch nur gleich 1/50 von demjenigen des Ausgangszustandes angenommen. Durch Vergleich der Abb. 5 mit den Abb. 6 und 7 erkennt man, daß bei gleicher Dosis die Abhängigkeit des Pro-

zentsatzes der Umwandlung von der Lichtintensität in Abb. 6 viel größer und in Abb. 7 viel kleiner ist als bei dem experimentell gemessenen Beispiel.

Durch Vergleich mit einer Reihe weiterer berechneter Kurvenscharen ließen sich für die experimentellen Umwandlungskurven die Parameter q_β/q_α zu ungefähr $1/30$ [2] und μ zu etwa 0,04 bestimmen[3].

Die Genauigkeit dieser Werte ist durch die Meßgenauigkeit beim Ermitteln der experimentellen Umwandlungskurven begrenzt; die Messungen sollen deshalb mit einer verbesserten Apparatur wiederholt werden. Außerdem sind Messungen an anderen chemisch ähnlichen Substanzen, z. B. anderen Formazanen im Gange, die sich photochemisch ähnlich verhalten.

[2] Dabei ist zu bemerken, daß bei einer solchen Berechnung des Absorptionsquerschnitts aus den Umwandlungs-Kurven natürlich nur die für diese Umwandlung aktiven Quanten erfaßt werden. Daraus folgt, daß der so errechnete Absorptionsquerschnitt nur einen unteren Grenzwert darstellt, der nur dann auch der genaue Wert ist, wenn für den untersuchten Vorgang alle absorbierten Quanten auch photochemisch aktiv sind, also $\bar{q}_{\text{akt}}/\bar{q}_{\text{abs}} = 1$ ist.

[3] Dabei wurde vernachlässigt, daß bei dem experimentell untersuchten Vorgang der Endzustand γ auch instabil ist. Diese Vernachlässigung ist deshalb zulässig, weil die Halbwertzeit der spontanen Rückbildung des Endzustandes diejenige des Zwischenzustandes um etwa den Faktor 100 übertrifft. Eine Berücksichtigung dieser Instabilität des Endzustandes wäre mathematisch durchaus möglich, würde aber die ohnehin recht mühevolle numerische Auswertung noch erheblich langwieriger gestalten und wurde deshalb unterlassen.

NOTIZEN

Das 3. und 4. Maximum der Schauerkurve

Vom H. Thurn

Institut für Physik im Max-Planck-Institut für med. Forschung und I. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 497–499 [1952]; eingeg. am 19. Juni 1952)

Die Untersuchungen über die Maxima der Rossi-Kurve wurden fortgesetzt. Einige neue Ergebnisse sollen im folgenden kurz mitgeteilt werden.

Die früheren Messungen[1] hatten ergeben, daß die Lage des 3. Maximums der Rossi-Kurve vom Luftdruck abhängt, und zwar verschiebt sich das Maximum bei abnehmendem Luftdruck zu größeren Schauerstrahlerdicken. Die Höhe des 3. Max. zeigte damals starke Schwankungen, die scheinbar vollkommen unregelmäßig erfolgten und mit atmosphärischen Daten in keinen erkennbaren Zusammenhang zu bringen waren.

Um die Ursache dieser Schwankungen zu finden, wurden mit der früher beschriebenen Apparatur mit 24 Zählrohren, die in 2 gekreuzten Lagen von je 12 Zählrohren 100 cm unter dem Schauerstrahler aus Blei angeordnet waren, Höhe und Lage des 3. Max. über mehrere Monate hinweg gemessen. Die Ergebnisse erwiesen sich hierbei unabhängig davon, ob Zählrohre mit Messingwänden oder Aluminiumwänden verwendet wurden. Die meisten Untersuchungen wurden wie die früheren Messungen etwa 100 m über dem Meere ausgeführt, ein Teil in etwa 600 m Höhe über dem Meere in der Sternwarte auf dem Königsstuhl bei Heidelberg*.

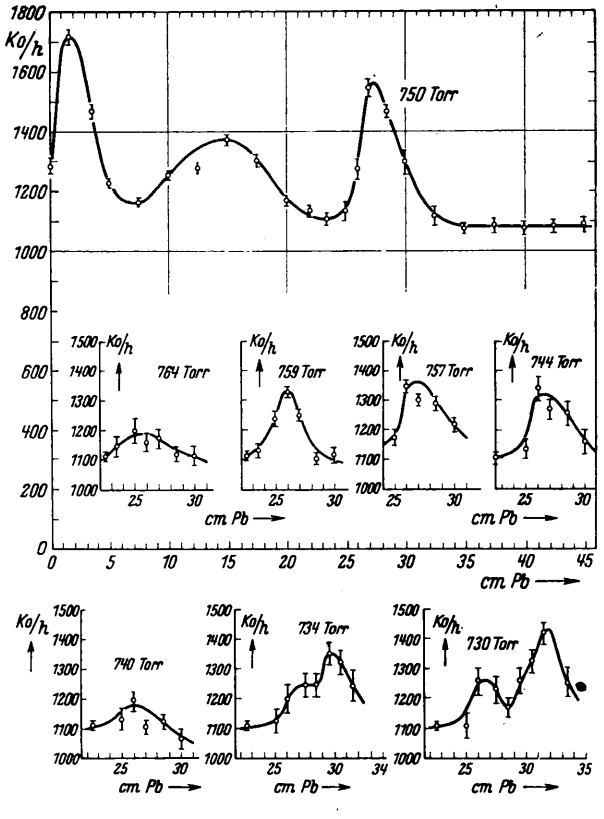


Abb. 1. Rossi-Kurven in 100 m Meereshöhe. 3. u. 4. Max. im Bereich von 730–764 Torr.

Es stellte sich heraus, daß das 3. Max., wie man es bei Normaldruck 100 m über dem Meere unter einem

[1] H. Thurn u. W. Bothe, Z. Naturforschg. **6a**, 576 [1951].

* Herrn Prof. Kienle danke ich herzlich für die gewährte Gastfreundschaft.

zentsatzes der Umwandlung von der Lichtintensität in Abb. 6 viel größer und in Abb. 7 viel kleiner ist als bei dem experimentell gemessenen Beispiel.

Durch Vergleich mit einer Reihe weiterer berechneter Kurvenscharen ließen sich für die experimentellen Umwandlungskurven die Parameter q_β/q_α zu ungefähr $1/30$ [2] und μ zu etwa 0,04 bestimmen[3].

Die Genauigkeit dieser Werte ist durch die Meßgenauigkeit beim Ermitteln der experimentellen Umwandlungskurven begrenzt; die Messungen sollen deshalb mit einer verbesserten Apparatur wiederholt werden. Außerdem sind Messungen an anderen chemisch ähnlichen Substanzen, z. B. anderen Formazanen im Gange, die sich photochemisch ähnlich verhalten.

[2] Dabei ist zu bemerken, daß bei einer solchen Berechnung des Absorptionsquerschnitts aus den Umwandlungs-Kurven natürlich nur die für diese Umwandlung aktiven Quanten erfaßt werden. Daraus folgt, daß der so errechnete Absorptionsquerschnitt nur einen unteren Grenzwert darstellt, der nur dann auch der genaue Wert ist, wenn für den untersuchten Vorgang alle absorbierten Quanten auch photochemisch aktiv sind, also $\bar{q}_{\text{akt}}/\bar{q}_{\text{abs}} = 1$ ist.

[3] Dabei wurde vernachlässigt, daß bei dem experimentell untersuchten Vorgang der Endzustand γ auch instabil ist. Diese Vernachlässigung ist deshalb zulässig, weil die Halbwertzeit der spontanen Rückbildung des Endzustandes diejenige des Zwischenzustandes um etwa den Faktor 100 übertrifft. Eine Berücksichtigung dieser Instabilität des Endzustandes wäre mathematisch durchaus möglich, würde aber die ohnehin recht mühevolle numerische Auswertung noch erheblich langwieriger gestalten und wurde deshalb unterlassen.

NOTIZEN

Das 3. und 4. Maximum der Schauerkurve

Vom H. Thurn

Institut für Physik im Max-Planck-Institut für med. Forschung und I. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 497–499 [1952]; eingeg. am 19. Juni 1952)

Die Untersuchungen über die Maxima der Rossi-Kurve wurden fortgesetzt. Einige neue Ergebnisse sollen im folgenden kurz mitgeteilt werden.

Die früheren Messungen[1] hatten ergeben, daß die Lage des 3. Maximums der Rossi-Kurve vom Luftdruck abhängt, und zwar verschiebt sich das Maximum bei abnehmendem Luftdruck zu größeren Schauerstrahlerdicken. Die Höhe des 3. Max. zeigte damals starke Schwankungen, die scheinbar vollkommen unregelmäßig erfolgten und mit atmosphärischen Daten in keinen erkennbaren Zusammenhang zu bringen waren.

Um die Ursache dieser Schwankungen zu finden, wurden mit der früher beschriebenen Apparatur mit 24 Zählrohren, die in 2 gekreuzten Lagen von je 12 Zählrohren 100 cm unter dem Schauerstrahler aus Blei angeordnet waren, Höhe und Lage des 3. Max. über mehrere Monate hinweg gemessen. Die Ergebnisse erwiesen sich hierbei unabhängig davon, ob Zählrohre mit Messingwänden oder Aluminiumwänden verwendet wurden. Die meisten Untersuchungen wurden wie die früheren Messungen etwa 100 m über dem Meere ausgeführt, ein Teil in etwa 600 m Höhe über dem Meere in der Sternwarte auf dem Königsstuhl bei Heidelberg*.

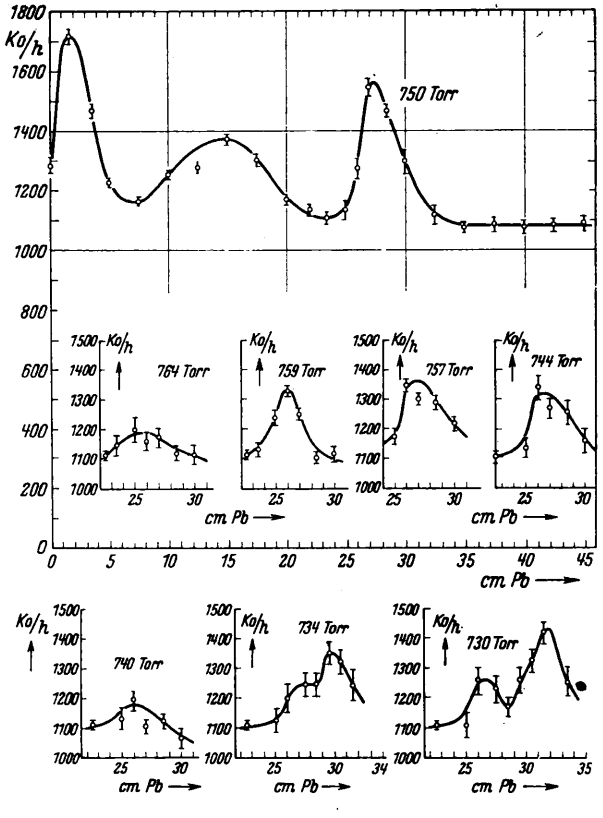


Abb. 1. Rossi-Kurven in 100 m Meereshöhe. 3. u. 4. Max. im Bereich von 730–764 Torr.

Es stellte sich heraus, daß das 3. Max., wie man es bei Normaldruck 100 m über dem Meere unter einem

[1] H. Thurn u. W. Bothe, Z. Naturforschg. **6a**, 576 [1951].

* Herrn Prof. Kienle danke ich herzlich für die gewährte Gastfreundschaft.

Schauerstrahler aus Blei beobachtet, eine Überlagerung von zwei verschiedenen Maxima darstellt, die zufällig bei dem in dieser Meereshöhe gewöhnlich herrschenden Luftdruck von 740—760 Torr etwa bei der gleichen Bleidicke liegen. Bei einem Luftdruck unter 730 Torr erscheinen beide Maxima getrennt in der Kurve.

Die Rossi-Kurven Abb. 1 wurden in 100 m Meereshöhe unter 30 g/cm² Decken erzielt. Die Kurvenausschnitte zeigen das 3. Max. bei verschiedenem Luftdruck im Bereich von 730–764 Torr in Intervallen von etwa 5 Torr. Abb. 2 zeigt dieselbe Kurve, wie sie in 600 m Meereshöhe unter einer Decke von etwa 40 g/cm² gemessen wurde.

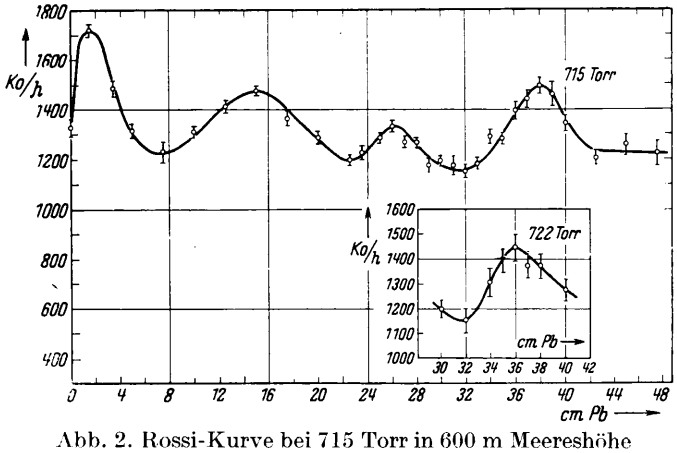


Abb. 2. Rossi-Kurve bei 715 Torr in 600 m Meereshöhe und 4. Max. bei 722 Torr.

Das eine der beiden sich in Abb. 1 noch überlagernden Maxima ändert seine Lage nicht mit dem Luftdruck, sondern erscheint stets bei der gleichen Bleidicke von 26 cm. Seine Höhe ändert sich innerhalb der erzielten Meßgenauigkeit nicht mit dem Luftdruck. Wir bezeichnen dieses Maximum im weiteren als das 3. Max. der Rossi-Kurve.

Das andere der beiden Maxima, das im folgenden als 4. Max. bezeichnet wird, ändert sowohl seine Lage, wie auch seine Höhe stark mit dem Luftdruck. Seine Lage verschiebt sich mit abnehmendem Luftdruck zu größeren Bleidicken. Bei etwa 735 Torr erscheint es deutlich von dem 3. Max. getrennt. Bei 715 Torr liegt es schon bei 38 cm Pb (Abb. 2). Gleichzeitig nimmt seine Höhe stark zu. Wenn das 4. Max. mit dem 3. Max. zusammenfällt, was bei einem Druck von 750 Torr eintritt, addieren sich die Höhen der beiden Maxima und erzeugen die scharfe Spitze bei 27 cm Pb in Abb. 1. Bei Drucken über 760 Torr rückt das 4. Max. in das Minimum zwischen dem 2. und 3. Max. und füllt dieses aus. Infolgedessen erscheint die Höhe des 3. Max. bei diesen Drucken sehr niedrig.

In Abb. 3 ist die Lage des 4. Max. als Funktion des örtlichen Luftdruckes aufgetragen. Oberhalb von 735 Torr fließt das 4. Max. mit dem 3. Max. zusammen, so daß hier die Kurve keine einfache Bedeutung hat, obwohl sie mit den früheren Messungen[1] gut übereinstimmt. Der Anstieg unterhalb 735 Torr gibt die wahre Verschiebung des 4. Max. an. Sie beträgt 5,0 cm Pb bei 10 Torr Druckänderung, ist also überraschend groß.

Das 2. Max. ändert seine Höhe innerhalb der vorliegenden Meßgenauigkeit nicht mit dem Luftdruck. Da ein direkter Vergleich der Höhe des 4. Max. wegen der verschieden starken Vorfilterung durch die Institutsdecken nicht für alle Meßreihen möglich ist, wurde in Abb. 4 das Verhältnis Höhe des 4. Max./Höhe des 2. Max. als Maß für die Höhe des 4. Max. gegen den örtlichen Luftdruck aufgetragen. Im Bereich oberhalb 740 Torr fallen das 3. und 4. Max. mehr oder weniger aufeinander und die scharfe Spitze bei 750 Torr ist das

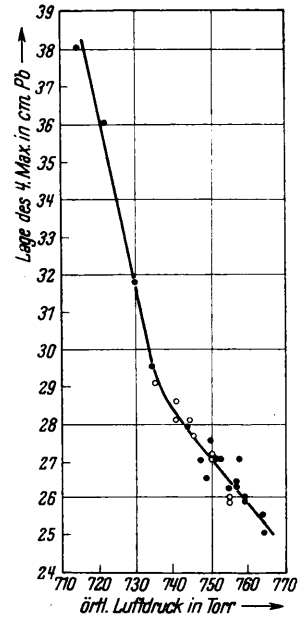


Abb. 3. Abhängigkeit der Lage des 4. Max. vom örtlichen Luftdruck (o frühere Messungen).

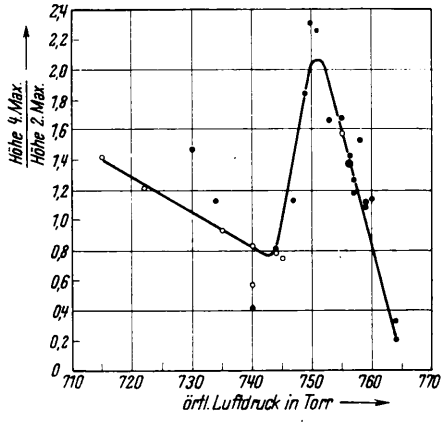


Abb. 4. Abhängigkeit der Höhe des 4. Max. vom örtlichen Luftdruck (o Messing-Zählrohre, • Aluminium-Zählrohre).

Ergebnis der vollständigen Addition der beiden Maxima. Unterhalb von 740 Torr. zeigt die Kurve die wahre Höhenzunahme des 4. Max. mit abnehmendem Luftdruck. Die angegebenen Punkte sind jeweils mit nicht eingezeichneten beträchtlichen statistischen Fehlern behaftet, da sie durch Differenzen- und Quotientenbildung von Meßwerten gewonnen wurden.

Mit dem Auffinden des 4. mit dem Luftdruck wandernden Maximums ist der Widerspruch beseitigt, der sich aus unseren früheren Arbeiten zu den Messungen von Priebsch ergeben hatte. Priebsch[2] hatte ein 3. Max. der Rossi-Kurve in 2300 m Höhe bei 27 cm Pb gefunden. Wir hatten die Verschiebung des Maximums mit dem Luftdruck beobachtet und mußten nach unseren früheren Messungen erwarten, daß in großen Höhen das 3. Max. bei sehr viel größeren Bleidicken liegt. Es kann wohl nun nicht mehr daran gezweifelt werden, daß das von Priebsch gefundene Maximum bei 27 cm Pb mit unserem festliegenden 3. Max. identisch ist. Das 4. Max. lag offenbar bei Priebsch bei so großen Bleidicken, daß es nicht mehr beobachtet werden konnte.

Bei einem Schauerstrahler aus Eisen sind das 3. und 4. Max. schon bei einem Luftdruck von etwa 760 Torr deutlich getrennt. Die Höhen aller Maxima sind wesentlich geringer als unter Blei.

Die Messungen werden fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe danke ich herzlich für wertvolle Anregungen bei der Durchführung der vorstehenden Arbeit.

[2] J. A. Priebsch, S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa **145**, 101 [1936].

Einfluß der Absorption auf die Ausbildung der Kikuchi-Bänder und die Hell-Dunkel-Struktur der Gitterquelleninterferenzen

Von H. Pfister

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 499–500 [1952]; eingeg. am 3. Juni 1952)

Die Abhängigkeit der Bandintensität der Kikuchi-Bänder von der Dicke des durchstrahlten Kristalls und der Umschlag zum dunklen Band läßt sich auf Verschiedenheit der Absorption zu beiden Seiten der Interferenzrichtung zurückführen. In derselben Weise läßt sich der Wechsel der Hell-Dunkel-Struktur der Gitterquelleninterferenzen beim Übergang von weicher zu harter Röntgenstrahlung und das bei harter Strahlung zu beobachtende helle Band verstehen.

Die Intensität der Kikuchi-Bänder ist von Artmann[1] sowie Fues und Riedel[2] theoretisch behandelt worden. Die Absorption der Elektronen im Kristall wurde in diesen Ansätzen vernachlässigt. Das Ergebnis, eine für das Band gegenüber der Umgebung erhöhte Intensität, die durch den Netzebenenabstand und den Strukturfaktor der reflektierenden Netzebene bestimmt ist, gibt im Falle der Durchstrahlung nur für sehr dünne Kristalle den experimentellen Befund richtig wieder. Beobachtungen an PbJ_2-Kristallen zeigen eine starke Abhängigkeit der Bandintensität von der Dicke der durchstrahlten Kristallblättchen[3]. Die Bandintensität nimmt bei zunehmender Kristalldicke stetig ab, die Bänder verblassen und zeigen schließlich eine gegen den Untergrund verringerte Intensität. Diese Abhängigkeit der Bandintensität von der Dicke des durchstrahlten Kristalls läßt sich verstehen, wenn die Absorption, die die Elektronen beim Durchlaufen durch den Kristall erfahren, in die bisherige Betrachtung mit einbezogen wird.

Wenn in der Nähe eines Interferenzkegels eingestrahlt wird, so haben wir im Kristall ein Wellenfeld, bestehend aus zwei starken Wellen, der einfallenden und der gebeugten Welle. Das bedingt eine räumliche Periodizität im Kristall; es entstehen Ebenen maximaler und minimaler Amplitude, die parallel zur reflektierenden Netzebenenschar liegen[4,5,6]. Die im Interferenzfall zwischen den Netzebenen hin- und herreflektierten Elektronen bilden eine stehende Bewegung senkrecht zu den Netzebenen und eine fortschreitende Bewegung parallel zu den Netzebenen. Die Energiefortpflanzung durch den Kristall erfolgt nur in zu den Netzebenen paralellen Ebenen. Dies ist der wahre Absorptionsweg, der den Kristall durchflutenden Elektronenwellen, nicht etwa der zwischen den Netzebenen hin- und herpendelnde Weg, den die Elektronen nach der gewöhnlichen Vorstellung zurücklegen müßten.

Beim Durchgang durch die Interferenzrichtung verlagern sich, infolge der Änderung der Phasendifferenz zwischen der einfallenden und der gebeugten Welle, die Knoten und Bäuche im Kristall. Drehen wir den Einfallstrahl nach größeren Einfallswinkeln etwas aus der Interferenzrichtung heraus, so wandern die Schwingungsbäuche in die Netzebenen ein, während bei Einstrahlung auf der anderen Seite, nach kleineren Einfallswinkeln hin, die Schwingungsknoten in die Netzebenen zu liegen kommen[5]. Dieses Verhalten, das, auf die Emission der Streustrahlung angewandt, den Intensitätssprung beim Überschreiten einer Bragg-Richtung ergibt[2], ist auch für die Absorption, die die Strahlung beim Durchlaufen durch den Kristall erfährt, heranzuziehen. Es ist anzunehmen, daß die Elektronen auf der einen Seite der Interferenzrichtung, wo die Schwingungsbäuche mit den Netzebenen zusammenfallen und wo die Gitterbausteine sehr stark von der Welle erfaßt werden, verstärkte Absorption, auf der anderen Seite, wo die Schwingungsknoten in den

[1] K. Artmann, Z. Physik **124**, 80 [1947]; **125**, 225, 298 [1949]; **126**, 533 [1949].

[2] E. Fues u. H. Riedel, Ann. Physik (6) **6**, 105 [1949].

[3] Der Bericht über diese Untersuchungen befindet sich im Druck.

[4] M. v. Laue, Ann. Physik (5) **23**, 705 [1935].

[5] E. Fues, Ann. Physik (5) **36**, 209 [1939].

[6] Die im Laue-Fall überlagerte periodische Änderung der Amplitude mit der Tiefe unter der Kristalloberfläche (Pendellösung) kann für die vom Kristall ausgehende Streustrahlung bei den hier in Frage kommenden Kristalldicken vernachlässigt werden.

Ergebnis der vollständigen Addition der beiden Maxima. Unterhalb von 740 Torr. zeigt die Kurve die wahre Höhenzunahme des 4. Max. mit abnehmendem Luftdruck. Die angegebenen Punkte sind jeweils mit nicht eingezeichneten beträchtlichen statistischen Fehlern behaftet, da sie durch Differenzen- und Quotientenbildung von Meßwerten gewonnen wurden.

Mit dem Auffinden des 4. mit dem Luftdruck wandernden Maximums ist der Widerspruch beseitigt, der sich aus unseren früheren Arbeiten zu den Messungen von Priebsch ergeben hatte. Priebsch[2] hatte ein 3. Max. der Rossi-Kurve in 2300 m Höhe bei 27 cm Pb gefunden. Wir hatten die Verschiebung des Maximums mit dem Luftdruck beobachtet und mußten nach unseren früheren Messungen erwarten, daß in großen Höhen das 3. Max. bei sehr viel größeren Bleidicken liegt. Es kann wohl nun nicht mehr daran gezweifelt werden, daß das von Priebsch gefundene Maximum bei 27 cm Pb mit unserem festliegenden 3. Max. identisch ist. Das 4. Max. lag offenbar bei Priebsch bei so großen Bleidicken, daß es nicht mehr beobachtet werden konnte.

Bei einem Schauerstrahler aus Eisen sind das 3. und 4. Max. schon bei einem Luftdruck von etwa 760 Torr deutlich getrennt. Die Höhen aller Maxima sind wesentlich geringer als unter Blei.

Die Messungen werden fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe danke ich herzlich für wertvolle Anregungen bei der Durchführung der vorstehenden Arbeit.

[2] J. A. Priebsch, S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa **145**, 101 [1936].

Einfluß der Absorption auf die Ausbildung der Kikuchi-Bänder und die Hell-Dunkel-Struktur der Gitterquelleninterferenzen

Von H. Pfister

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 499–500 [1952]; eingeg. am 3. Juni 1952)

Die Abhängigkeit der Bandintensität der Kikuchi-Bänder von der Dicke des durchstrahlten Kristalls und der Umschlag zum dunklen Band läßt sich auf Verschiedenheit der Absorption zu beiden Seiten der Interferenzrichtung zurückführen. In derselben Weise läßt sich der Wechsel der Hell-Dunkel-Struktur der Gitterquelleninterferenzen beim Übergang von weicher zu harter Röntgenstrahlung und das bei harter Strahlung zu beobachtende helle Band verstehen.

Die Intensität der Kikuchi-Bänder ist von Artmann[1] sowie Fues und Riedel[2] theoretisch behandelt worden. Die Absorption der Elektronen im Kristall wurde in diesen Ansätzen vernachlässigt. Das Ergebnis, eine für das Band gegenüber der Umgebung erhöhte Intensität, die durch den Netzebenenabstand und den Strukturfaktor der reflektierenden Netzebene bestimmt ist, gibt im Falle der Durchstrahlung nur für sehr dünne Kristalle den experimentellen Befund richtig wieder. Beobachtungen an PbJ_2-Kristallen zeigen eine starke Abhängigkeit der Bandintensität von der Dicke der durchstrahlten Kristallblättchen[3]. Die Bandintensität nimmt bei zunehmender Kristalldicke stetig ab, die Bänder verblassen und zeigen schließlich eine gegen den Untergrund verringerte Intensität. Diese Abhängigkeit der Bandintensität von der Dicke des durchstrahlten Kristalls läßt sich verstehen, wenn die Absorption, die die Elektronen beim Durchlaufen durch den Kristall erfahren, in die bisherige Betrachtung mit einbezogen wird.

Wenn in der Nähe eines Interferenzkegels eingestrahlt wird, so haben wir im Kristall ein Wellenfeld, bestehend aus zwei starken Wellen, der einfallenden und der gebeugten Welle. Das bedingt eine räumliche Periodizität im Kristall; es entstehen Ebenen maximaler und minimaler Amplitude, die parallel zur reflektierenden Netzebenenschar liegen[4,5,6]. Die im Interferenzfall zwischen den Netzebenen hin- und herreflektierten Elektronen bilden eine stehende Bewegung senkrecht zu den Netzebenen und eine fortschreitende Bewegung parallel zu den Netzebenen. Die Energiefortpflanzung durch den Kristall erfolgt nur in zu den Netzebenen paralellen Ebenen. Dies ist der wahre Absorptionsweg, der den Kristall durchflutenden Elektronenwellen, nicht etwa der zwischen den Netzebenen hin- und herpendelnde Weg, den die Elektronen nach der gewöhnlichen Vorstellung zurücklegen müßten.

Beim Durchgang durch die Interferenzrichtung verlagern sich, infolge der Änderung der Phasendifferenz zwischen der einfallenden und der gebeugten Welle, die Knoten und Bäuche im Kristall. Drehen wir den Einfallstrahl nach größeren Einfallswinkeln etwas aus der Interferenzrichtung heraus, so wandern die Schwingungsbäuche in die Netzebenen ein, während bei Einstrahlung auf der anderen Seite, nach kleineren Einfallswinkeln hin, die Schwingungsknoten in die Netzebenen zu liegen kommen[5]. Dieses Verhalten, das, auf die Emission der Streustrahlung angewandt, den Intensitätssprung beim Überschreiten einer Bragg-Richtung ergibt[2], ist auch für die Absorption, die die Strahlung beim Durchlaufen durch den Kristall erfährt, heranzuziehen. Es ist anzunehmen, daß die Elektronen auf der einen Seite der Interferenzrichtung, wo die Schwingungsbäuche mit den Netzebenen zusammenfallen und wo die Gitterbausteine sehr stark von der Welle erfaßt werden, verstärkte Absorption, auf der anderen Seite, wo die Schwingungsknoten in den

[1] K. Artmann, Z. Physik **124**, 80 [1947]; **125**, 225, 298 [1949]; **126**, 533 [1949].

[2] E. Fues u. H. Riedel, Ann. Physik (6) **6**, 105 [1949].

[3] Der Bericht über diese Untersuchungen befindet sich im Druck.

[4] M. v. Laue, Ann. Physik (5) **23**, 705 [1935].

[5] E. Fues, Ann. Physik (5) **36**, 209 [1939].

[6] Die im Laue-Fall überlagerte periodische Änderung der Amplitude mit der Tiefe unter der Kristalloberfläche (Pendellösung) kann für die vom Kristall ausgehende Streustrahlung bei den hier in Frage kommenden Kristalldicken vernachlässigt werden.

Netzebenen liegen und die Bewegung zwischen den Gitterbausteinen durchschlüpft, dagegen verringerte Absorption erfahren[7]. Die Änderung der Absorption um die Interferenzrichtung herum ist dabei um so ausgeprägter, je länger die Wege sind, die die Streustrahlung im Kristall zurückzulegen hat. Bei zunehmender Kristalldicke wird die Strahlung im Bandinnern mehr und mehr gegenüber der außerhalb des Bandes benachteiligt, der durch die größere Emission im Inneren gegebene Intensitätsüberschuß wird geringer, das Kikuchi-Band verblaßt und man erhält schließlich das intensitätsarme dunkle Band.

So wird auch verständlich, daß bei PbJ_2 mit seinem hohen Absorptionsvermögen der Umschlag vom hellen zum dunklen Band bei wesentlich kleineren Kristalldicken auftritt als bei Glimmer oder Graphit.

Ganz analog läßt sich der Wechsel der Hell-Dunkel-Struktur der Gitterquelleninterferenzen von Röntgenstrahlen beim Übergang von weicher zu harter Strahlung behandeln. Bei Röntgenstrahlen liegen bei Einstrahlung in der Umgebung eines Interferenzkegels — im Gegensatz zu Elektronenstrahlen — bei größerem Einfallswinkel die Schwingungsknoten in den Netzebenen, bei kleineren Einfallswinkeln die Schwingungsbäuche in den Netzebenen[4]. Wenn wir uns von kleineren Einfallswinkeln her der Bragg-Richtung nähern, so erfahren die Wellen zuerst eine gegen den Normalwert verstärkte Absorption und nach Überschreiten der Interferenzrichtung eine dagegen verringerte Absorption; die Absorption ist in dem Bereich zwischen den beiden zugeordneten Reflexen, im Bandinnern kleiner, außerhalb größer.

Bei den Gitterquelleninterferenzen[8] weicher Strahlung, die stets in Reflexion beobachtet wurden, zeigen die beiden, einer Netzebene zugeordneten Reflexe, in Übereinstimmung mit der Rechnung von v. Laue[4], außen einen intensitätsreichen hellen Saum, innen einen dunklen Saum. Bei harter Strahlung hat man bisher stets in Durchstrahlung beobachtet[9]. Hier haben die Wellen größere Wegstrecken im Kristall zurückzulegen, erfahren große Absorption und die Reflexe zeigen deshalb die umgekehrte Hell-Dunkel-Struktur. Das Band ist infolge der im Bandinnern geringeren Absorption hier hell.

Herrn Prof. Kossel danke ich für wertvolle Anregungen.

[7] W. Kossel, Ann. Physik (6) **6**, 97 [1949]. G. Borrmann, Z. Physik **127**, 297 [1950].

[8] W. Kossel, H. Loeck u. H. Voges, Z. Physik **94**, 139 [1935]. W. Kossel u. H. Voges, Ann. Physik **23**, 677 [1935]. W. Kossel, Ann. Physik **25**, 512 [1936]; **26**, 533 [1936]. G. Borrmann, Naturwiss. **23**, 591 [1935]; Ann. Physik **27**, 669 [1936]. H. Voges, Ann. Physik **27**, 694 [1936]. G. Borrmann, Z. Kristallogr. **100**, 228 [1939]. Zusammenfassung: W. Kossel, Ergebn. exakt. Naturwiss. **16**, 295 [1937].

[9] H. Determann, Schr. Naturforsch. Ges. Danzig, Neue Folge XX, S. 5 [1937]. H. C. Wolf, Dissertation Tübingen 1952.

BESPRECHUNGEN

Einführung in die Physik der Atome. Von K. H. Hellwege. Bücher der Mathematik und Naturwissenschaften. Wolfenbütteler Verlagsanstalt G. m. b. H., Wolfenbüttel 1949. 144 S. mit 78 Abb. Preis geb. DM 9.—.

Innerhalb des Rahmens dieser kleinen Schrift werden die Theorien von Bohr und Schrödinger, die Grundlagen des Baues der Spektren, die Einwirkung von äußeren Feldern, die Röntgenspektren und das periodische System der Elemente behandelt. Auch Strahlungsprozesse und die Unschärfe atomarer Beobachtungen werden erörtert. Es ist natürlich, daß die Bewältigung eines so großen Materials innerhalb eines so beschränkten Raumes dem Buch einen kompendienartigen Charakter verleihen muß. Durch einen wohlerwogenen Lehrgang und klare Sprache ist es dem Verfasser gelungen, das Verständnis zu erleichtern. Besonders eingehend wird das Vektorgerüstmodell der Elektronensysteme und seine Anwendung für die Deutung der Spektren mit und ohne äußere Felder beleuchtet. Das Büchlein ist als Einführung in die Atomphysik für Anfänger gedacht und dürfte als solche einem Bedürfnis entgegenkommen.

N. Ryde, Göteborg.

Von tiefen und hohen Temperaturen. Von F. Henning. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1951. 84 S. mit 44 Abb.; Preis kart. DM 3.40.

Das gefällige Büchlein bringt die einen weiteren Leserkreis interessierenden Ergebnisse und Probleme aus dem Gebiet der Temperaturmessung. Auch der Fachmann wird es zur schnellen Orientierung gern heranziehen, wenn er nicht das ausführliche Werk des gleichen Verf. (vgl. diese Z. **7a**, 212 [1925]) zur Hand hat. Insbesondere sei es wegen der klaren Darstellung den Studierenden als Ergänzung zu den Lehrbüchern empfohlen.

H. Behrens, Weil a. Rh.

Einführung in die höhere Mathematik. Von E. Asmus. Zweite, verbesserte Auflage. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1952. XV S. mit 178 Abb.; Preis geb. DM 22.—.

Dieses im wesentlichen auf die Bedürfnisse des Chemikers zugeschnittene Buch, das nun in zweiter Auflage erscheint, hat sich im Unterricht gut bewährt und kann als Vorbereitung für die Vorlesungen über physikalische Chemie bestens empfohlen werden.

G. Kortüm, Tübingen.

Die Rolle der Ausstrahlungsbedingung bei komplexer Wellenzahl und ihre Bedeutung für das Problem der Oberflächenwelle

Von ALBERT HAUG

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **7a**, 501–505 [1952]; eingegangen am 22. März 1952)

Es wird gezeigt, daß die Sommerfeldsche Ausstrahlungsbedingung die Eindeutigkeit der Lösungen der Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ im Gesamtraume nicht nur bei reeller, sondern auch bei komplexer Wellenzahl k gewährleistet. Der Eindeutigkeitsbeweis läßt sich unter gewissen Voraussetzungen auf zwei Halbräume erweitern. Schließlich folgt daraus, daß die Sommerfeldsche Oberflächenwelle mit der Ausstrahlungsbedingung nicht im Widerspruch steht.

Bekanntlich sind die Lösungen der Wellengleichung in einem unendlichen Gebiet im Gegensatz zu denen der Potentialgleichung durch die Angabe der Quellen und die Bedingung, im Unendlichen zu verschwinden, noch nicht eindeutig bestimmt. Vielmehr bedarf es noch der Ausstrahlungsbedingung, um die ausstrahlenden Wellen von den mathematisch gleichwertigen, aber physikalisch sinnlosen einstrahlenden Wellen zu trennen. Damit konnte zuerst Sommerfeld[1] und später Rellich[2] bei reellen Wellenzahlen den Eindeutigkeitsbeweis für den Gesamtraum führen. Die Rellichsche Arbeit ist deshalb besonders bemerkenswert, weil außer der Ausstrahlungsbedingung keine weitere Bedingung über das Verhalten im Unendlichen benötigt wird und weil der Beweis nicht nur für einen dreidimensionalen, sondern sogar für einen n-dimensionalen Raum Gültigkeit hat.

Die Ausdehnung des Eindeutigkeitsbeweises auf komplexe Wellenzahlen k hat für das spezielle Problem der Wellenausbreitung bei ebener Erde (zwei durch eine Ebene getrennte Halbräume mit verschiedenen Wellenzahlen k_1, k_2) ebenfalls Sommerfeld[3] erbracht, und zwar unter der Voraussetzung, daß hier die Lösungen der Wellengleichung im Unendlichen exponentiell verschwinden sollen; deshalb erfordert sein Beweis, daß beide $k_{1,\,2}$ nicht reell sind. Neuerdings haben nun Kahan und Eckart[4] bei der Behandlung desselben Problems versucht, den Eindeutigkeitsbeweis mittels der Ausstrahlungsbedingung bei reellen Wellenzahlen auch für zwei Halbräume zu führen und diesen unter Hinweis auf die analytische Fortsetzung auf komplexe k auszudehnen. Ihr Beweisgang ist jedoch unhaltbar, worauf bereits Bouwkamp[5] hingewiesen hat.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß der Eindeutigkeitsbeweis auch bei komplexer Wellenzahl im Gesamtraum mittels der Ausstrahlungsbedingung geführt werden kann und daß die Voraussetzung des exponentiellen Verschwindens im Unendlichen unnötig ist. Ferner werden die Bedingungen gebracht, unter denen sich der Beweis auf zwei Halbräume ausdehnen läßt. Daraus ergibt sich dann ein kleiner Beitrag zu dem Problem der Oberflächenwelle.

1. Die Eindeutigkeit der Lösungen der Wellengleichung im Gesamtraum

Der Raum τ sei von einem einheitlichen Medium der komplexen Wellenzahl $k = \alpha + i\beta$ (α, β reell) erfüllt. Es werde nun durch die folgenden Bedingungen eine zweimal stetig differenzierbare Funktion u definiert, deren Eindeutigkeit zu beweisen ist.

a) u soll im Raume τ der Differentialgleichung

$$\Delta u + k^2 u = \varrho \tag{1}$$

genügen. Die gegebene Funktion ϱ mißt die Ergiebigkeit der Quellen, die stetig verteilt oder punkt-

[1] A. Sommerfeld, Jber. deutsch. math. Ver. **21**, 309 [1912]; siehe auch: A. Sommerfeld in Frank-Mises, Differentialgleichungen der Physik, 2. Teil, S. 803, Braunschweig 1935 und A. Sommerfeld, Vorlesungen über Theoretische Physik, Bd. VI, S. 191, Leipzig 1947.

[2] F. Rellich, Jber. deutsch. math. Ver. **53**, 57 [1943].

[3] A. Sommerfeld, Ann. Physik **28**, 665 [1909].

[4] J. Kahan u. G. Eckart, Physic. Rev. **76**, 406 [1949].

[5] C. J. Bouwkamp, Physic. Rev. **80**, 294 [1950].

förmig sein können. τ bedeute dabei den gesamten Raum, abgesehen von einer endlichen Anzahl beschränkter, abgeschlossener Bereiche τ_μ mit den Oberflächen σ_μ.

b) u soll auf den σ_μ vorgegebene Werte

$$u = U_\mu \tag{2}$$

annehmen.

c) u genüge im Unendlichen der „Ausstrahlungsbedingung“[6]

$$\lim_{r\to\infty} r\left(\frac{\partial u}{\partial r} - iku\right) = 0 \tag{3a}$$

und der „Endlichkeitsbedingung“

$$ru \text{ sei beschränkt.} \tag{3b}$$

Durch die Ausstrahlungsbedingung ist zugleich gesichert, daß ϱ im Unendlichen entsprechend verschwindet. Während die Endlichkeitsbedingung bei reellem k überflüssig ist, wie Rellich[2] gezeigt hat, läßt sie sich für den folgenden Beweis bei komplexem k nicht entbehren. Wohl aber kann auf die Forderung des exponentiellen Verschwindens im Unendlichen stets verzichtet werden.

Wir nehmen an, es gäbe zwei Lösungen u und u'. Ihre Differenz $w = u - u'$ und die dazu konjugierte Funktion $\overline{w}$ genügen (1) mit $\varrho = 0$, (2) mit $W_\mu = 0$ und (3) unverändert. Der Greensche Satz ergibt:

$$\int \overline{w}\Delta w\,d\tau + \int \operatorname{grad}\overline{w}\operatorname{grad} w\,d\tau = \int \overline{w}\frac{\partial w}{\partial n}\,d\sigma. \tag{4}$$

Das erste Integral läßt sich nach (1) umformen und von den Oberflächenintegralen der rechten Seite verbleibt nur das über die unendlich große Kugel, da die Integrale über die Flächen σ_μ zufolge (2) verschwinden. Dann ist:

$$-k^2\int \overline{w}\,w\,d\tau + \int \operatorname{grad}\overline{w}\operatorname{grad} w\,d\tau = \int \overline{w}\frac{\partial w}{\partial r}\,r^2 d\omega\,. \tag{5}$$

Die Ausstrahlungsbedingung läßt sich in folgender Form schreiben:

$$r\left(\frac{\partial w}{\partial r} - ikw\right) = \varepsilon \text{ mit } \varepsilon\to 0 \text{ für } r\to\infty\,.$$

Damit kann man das Oberflächenintegral in (5) umformen:

$$\lim_{r\to\infty}\int \overline{w}\frac{\partial w}{\partial r}\,r^2\,d\omega = \lim_{r\to\infty}\int r\overline{w}\,(ikrw+\varepsilon)\,d\omega$$
$$= ik\lim_{r\to\infty}\int \overline{w}wr^2\,d\omega\,,$$

da nach (3b) $r\overline{w}$ beschränkt ist. In (5) ergibt dies:

$$-k^2\int \overline{w}w\,d\tau + \int \operatorname{grad}\overline{w}\operatorname{grad} w\,d\tau = ik\int \overline{w}wr^2\,d\omega\,, \tag{6}$$

wobei das Oberflächenintegral für $r\to\infty$ zu nehmen ist. Da die Integrale sicher nicht negativ sind, läßt sich (6) abgekürzt folgendermaßen schreiben:

$$-k^2\,A^2 + B^2 = ikC^2 \qquad (A, B, C \text{ reell}). \tag{7}$$

Führt man hier $k = \alpha + i\beta$ ein und trennt Real- und Imaginärteil, so erhält man folgende zwei Gleichungen, aus deren Diskussion die Eindeutigkeit der Lösung u folgen wird:

$$(\beta^2 - \alpha^2)\,A^2 + B^2 + \beta\,C^2 = 0\,, \tag{8}$$

$$\alpha\,(2\beta\,A^2 + C^2) = 0\,. \tag{9}$$

a) Wenn auch der Beweis für reelle k ($\beta = 0$) in anderer Weise längst erbracht ist, so sei doch kurz gezeigt, wie er sich hier gestaltet. In diesem Falle folgt aus (9), daß $C^2 = 0$, d. h. also nach (7) und (6) $\lim_{r\to\infty}\int \overline{w}wr^2 d\omega = 0$ sein muß. Nach Rellich[2] ist dies (bei reellen k!) nur möglich, wenn w identisch verschwindet. Das bedeutet aber, daß $u \equiv u'$ und damit eindeutig ist.

b) Im Falle $\beta > 0$ und $\alpha \neq 0$ folgt aus (9) $A^2 = C^2 = 0$ und aus $A^2 = 0$ nach (7) und (6) $w \equiv 0$. [Selbstverständlich ist damit auch genau wie im vorigen Falle (8) erfüllt.] Im Falle $\alpha = 0$ ist dagegen (9) von selbst erfüllt; jedoch muß dann nach (8) $A^2 = B^2 = C^2 = 0$ und damit $w \equiv 0$ sein. Damit ist auch für $\beta > 0$ der Eindeutigkeitsbeweis geführt.

c) Für $\beta < 0$ und $\alpha \neq 0$ wie auch $\alpha = 0$ sind sowohl (8) wie (9) an sich erfüllbar, ohne daß sich daraus ein Schluß auf die Eindeutigkeit der Lösungen ziehen läßt.

Damit erhält man folgendes Ergebnis: Die Eindeutigkeit der Lösungen der Wellengleichung im Gesamtraum wird nicht nur bei reeller, sondern auch bei komplexer Wellenzahl k durch die Ausstrahlungsbedingung gewährleistet, solange der Imaginärteil von k nicht negativ ist.

Diese Beschränkung kann nicht weiter wundernehmen. Denn sie stellt nichts anderes als die Auswahl der physikalisch sinnvollen Lösungen dar, die die Ausstrahlungsbedingung auch hier wieder vornimmt. Am einfachsten sieht man das am Beispiel der kugelsymmetrischen Grundlösung e^{ikr}/r, die seiner-

[6] Dabei ist eine Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$ angenommen.

zeit Sommerfeld der Aufstellung der Ausstrahlungsbedingung (3a) bei reellem k zugrunde legte. Hier ergibt $\beta > 0$ die allein sinnvolle exponentiell abklingende Lösung, $\beta < 0$ dagegen die unbrauchbare exponentiell anwachsende. Im letzteren Fall läßt sich aber die Ausstrahlungsbedingung nicht mehr erfüllen, und damit entfällt eine wesentliche Voraussetzung des Beweises. Im anderen Falle dagegen ($\beta > 0$) ist die Ausstrahlungsbedingung sozusagen gliedweise erfüllt, da jedes ihrer beiden Glieder für sich verschwindet, und zwar unabhängig vom Vorzeichen des Ausbreitungsfaktors α, das bei reellem k gerade die entscheidende Rolle bei der Erfüllung der Ausstrahlungsbedingung spielt. Wenn auch im Gesamtraume mit einheitlichem k bei elektromagnetischen Wellen mit $\beta > 0$ stets $\alpha > 0$ s. [Gl. (15) und (16)] und damit auch der stetige Anschluß der bei reeller und nicht reeller Wellenzahl brauchbaren Lösungen gewährleistet ist, so bedingt doch die prinzipiell ganz andere Art der Erfüllung der Ausstrahlungsbedingung bei nicht reellem k auch eine andere Deutung: Da nun nicht mehr das Vorzeichen von α, sondern das von β maßgebend ist, geht die Trennung in ein- und auslaufende Wellen offenbar über in eine Trennung in anwachsende und gedämpfte Wellen. Dies wird besonders im folgenden bei der Behandlung zweier Halbräume und den dabei auftretenden Oberflächenwellen wichtig sein.

2. Ausdehnung des Eindeutigkeitsbeweises auf zwei Halbräume

Nunmehr soll untersucht werden, inwieweit sich die für den Gesamtraum gefundenen Ergebnisse auf zwei unendlich ausgedehnte Halbräume übertragen lassen, von denen jeder von einem einheitlichen Medium der komplexen Wellenzahl k_ν ($\nu = 1,2$) erfüllt ist. Dies wird später für das Problem der Oberflächenwelle wichtig sein, bei deren Diskussion mehrfach die Eindeutigkeit der Lösungen als Kriterium herangezogen wurde[4,7,8]. Jedoch soll über die Grenzfläche der beiden Medien, die dort eine Ebene sein wird, zunächst noch keine andere Voraussetzung gemacht werden, als daß sie stückweise stetige Normale haben soll. In jedem Halbraum gebe es dann eine Funktion u_ν, die den Bedingungen (1), (2), (3a) und (3b) genügen soll. Die bei (2) auftretenden Bereiche τ_ν sollen jeweils ganz in einem Medium liegen und die Trennfläche auch nicht berühren. Dann ergibt sich für jeden Halbraum eine zu (6) analoge Gleichung, in der nur zum Oberflächenintegral über den Anteil an der unendlich großen Kugel ($\mathrm{d}\omega_\nu$) noch das über die Grenzfläche ($\mathrm{d}\sigma_\nu$) hinzukommt:

$$-k_\nu^2 \int \overline{w}_\nu w_\nu \,\mathrm{d}\tau_\nu + \int \operatorname{grad} \overline{w}_\nu \operatorname{grad} w_\nu \,\mathrm{d}\tau_\nu = i k_\nu \int \overline{w}_\nu w_\nu r^2 \,\mathrm{d}\omega_\nu + \int \overline{w}_\nu \frac{\partial w_\nu}{\partial n_\nu} \mathrm{d}\sigma_\nu . \quad (10)$$

Addiert man die beiden Gl. (10) nach Multiplikation mit $\overline{k_\nu^2}$, so erhält man:

$$-\sum_\nu |k_\nu|^4 \int \overline{w}_\nu w_\nu \,\mathrm{d}\tau_\nu + \sum_\nu \overline{k_\nu^2} \int \operatorname{grad} \overline{w}_\nu \operatorname{grad} w_\nu \,\mathrm{d}\tau_\nu = i \sum_\nu |k_\nu|^2 \overline{k_\nu} \int \overline{w}_\nu w_\nu r^2 \,\mathrm{d}\omega_\nu + \sum_\nu \int \overline{k_\nu^2}\, \overline{w}_\nu \frac{\partial w_\nu}{\partial n_\nu} \mathrm{d}\sigma_\nu . \quad (11)$$

In dem letzten Gliede in (11) kommt offenbar die Grenzfläche zweimal vor, nämlich von jedem der beiden Medien aus gesehen, d. h. also mit entgegengesetzt gerichteter Normale. Wenn nun an der Grenzfläche der beiden Medien

$$\overline{k_\nu^2}\, \overline{w}_\nu \frac{\partial w_\nu}{\partial n} \quad (12)$$

stetig ist (n = eine der beiden Normalen), so verschwindet dieses Glied in (11) vollständig[9]. Bekanntlich ist dies bei dem Problem der Wellenausbreitung bei ebener Erde der Fall; denn dort ist sowohl $k_\nu^2 \Pi_\nu$ wie auch $\partial \Pi_\nu / \partial n$ stetig[10], wobei der Hertzsche Vektor Π_ν die gleichen Bedingungen wie u_ν erfüllt.

Unter der Voraussetzung dieser Stetigkeitsbedingung reduziert sich also (11) auf die aus (6) bekannten drei Glieder. Führt man wie dort $k_\nu = \alpha_\nu + i\beta_\nu$ und für die sicher nicht negativen Integrale (einschließlich der positiven Faktoren $|k_\nu|^4$ bzw. $|k_\nu|^2$) die Abkürzungen A_ν^2, B_ν^2, C_ν^2 ein, so erhält man die zu (8) und (9) analogen Bedingungsgleichungen

$$A_1^2 + A_2^2 - (\alpha_1^2 - \beta_1^2) B_1^2 - (\alpha_2^2 - \beta_2^2) B_2^2 + \beta_1 C_1^2 + \beta_2 C_2^2 = 0 , \quad (13)$$

$$\alpha_1 (2\beta_1 B_1^2 + C_1^2) + \alpha_2 (2\beta_2 B_2^2 + C_2^2) = 0 . \quad (14)$$

[7] P. S. Epstein, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **33**, 195 [1947].

[8] T. Kahan u. G. Eckart, Arch. Elektr. Übertr. **5**, 25 [1951].

[9] Es sei darauf hingewiesen, daß sich der Beweis genau so für die ursprüngliche Gl. (10), bzw. für die durch k_ν^2 dividierte Gl. (10) führen ließe. Dann müßten $\overline{w}_\nu \frac{\partial w_\nu}{\partial n}$ bzw. $\frac{1}{k_\nu^2} \overline{w}_\nu \frac{\partial w_\nu}{\partial n}$ stetig bleiben.

[10] A. Sommerfeld in Frank-Mises, Differentialgleichungen der Physik, 2. Teil, S. 919, Braunschweig 1935. A. Sommerfeld, Vorlesungen über Theoretische Physik, Bd. VI, S. 248, Leipzig 1947.

Bei der Diskussion der Gl. (13) und (14) wollen wir nicht wie im ersten Teil alle mathematisch möglichen Werte von α_ν und β_ν berücksichtigen, sondern uns auf die bei elektromagnetischen Wellen sinnvollen beschränken. Aus den Maxwellschen Gleichungen folgt zusammen mit den Materialgleichungen:

$$k_\nu^2 = \varepsilon_\nu \mu_\nu \omega^2 + i \sigma_\nu \mu_\nu \omega \,, \tag{15}$$

wobei die Materialkonstenten $\varepsilon_\nu, \mu_\nu, \sigma_\nu$ ebenso wie die Kreisfrequenz ω positive Größen sind, von denen höchstens $\sigma_\nu = 0$ werden kann. k_ν^2 liegt also im ersten Quadranten der komplexen Zahlenebene, die positive reelle Achse eingeschlossen, die positive imaginäre Achse ausgeschlossen. Von den beiden Wurzeln von k_ν^2 wählen wir in Übereinstimmung mit der Formulierung der Ausstrahlungsbedingung (3a), wie üblich, die im ersten Oktanten gelegene, so daß sich für $k_\nu = \alpha_\nu + i\beta_\nu$ ergibt:

$$\alpha_\nu > \beta_\nu \geqq 0 \,. \tag{16}$$

Dabei ist $\beta_\nu = 0$ offenbar gleichbedeutend mit $\sigma_\nu = 0$. Wir unterscheiden nun folgende Fälle:

a) $\beta_{1,\,2} > 0$ $(\sigma_{1,\,2} > 0)$.

Hier folgt aus (14): $B_1^2 = C_1^2 = B_2^2 = C_2^2 = 0$ und damit aus (13): $A_1^2 = A_2^2 = 0$ und daraus sofort $w_1 = w_2 \equiv 0$. Die Lösungen u_1 und u_2 in den beiden Halbräumen sind also eindeutig. (Bis hierher läßt sich der Beweis ohne weiteres auf n Teilräume mit n verschiedenen Medien erweitern.)

b) $\beta_1 = 0$, $\beta_2 > 0$. $(\sigma_1 = 0,\ \sigma_2 > 0)$.

Hier folgt aus (14): $C_1^2 = C_2^2 = B_2^2 = 0$ und aus $B_2^2 = 0$: grad $w_2 \equiv 0$, d. h. $w_2 = \text{const.} = c$. Da aber $c \neq 0$ keine Lösung der homogenen Wellengleichung ist, der w_2 genügen muß, so muß $c = 0$ sein. Damit ist die Eindeutigkeit für u_2 bewiesen. Wenn nun die schon verwendete Stetigkeitsbedingung (12) in der erwähnten Weise erfüllt ist, daß nämlich an der Grenzfläche

$$k_1^2 w_1 = k_2^2 w_2 \,, \quad \frac{\partial w_1}{\partial n} = \frac{\partial w_2}{\partial n} \,, \tag{17}$$

so muß wegen $w_2 \equiv 0$ auch w_1 und $\partial w_1/\partial n$ an der Grenzfläche verschwinden. Daraus ergibt sich unmittelbar, daß im ganzen Halbraum $w_1 \equiv 0$ und also auch u_1 eindeutig ist.

c) $\beta_{1,\,2} = 0$ $(\sigma_{1,\,2} = 0)$.

Hier folgt aus (14): $C_1^2 = C_2^2 = 0$, also zufolge der Definition der C_ν^2: $\lim\limits_{r \to \infty} \int \overline{w}_\nu w_\nu r^2 \, d\omega_\nu = 0$. Da hier beide k_ν reell sind, erscheint es naheliegend, wieder den im ersten Teil für den Gesamtraum benützten Satz von Rellich heranzuziehen. Zum Beweise des analogen Satzes für ein Teilgebiet des Gesamtraumes benötigt jedoch Rellich u. a. die Voraussetzungen, daß sich dieses Teilgebiet durch jede Ebene $z = \text{const.}$ in zwei Gebiete zerlegen läßt, von denen eines ganz im Endlichen liegt und daß die äußere Normale der Grenzfläche des Teilgebiets mit der positiven z-Richtung nirgends einen spitzen Winkel bildet[11]. Offenbar lassen sich diese Bedingungen für zwei Halbräume niemals gleichzeitig erfüllen. Denn sollte auch der eine Halbraum ihnen genügen, so tut es der zweite sicher nicht. Ist insbesondere die Grenzfläche der Halbräume eine Ebene, so sind sie für keinen der beiden Halbräume erfüllt. Denn ein durch eine Ebene abgeschlossener Halbraum läßt sich durch keine Ebene in zwei Teilgebiete zerlegen, von denen eines ganz im Endlichen liegt. Das ist auch der Grund, warum der Beweis von Kahan und Eckart[4], wie bereits erwähnt, unhaltbar ist.

Zusammenfassend läßt sich also sagen:

Der Eindeutigkeitsbeweis des ersten Teils und seine Folgerungen gelten für alle den physikalischen Bedingungen (16) genügenden k_ν unter der Voraussetzung der Stetigkeitsbedingung (12) auch für zwei Halbräume, solange beide k_ν nicht reell sind. In diesem Falle läßt er sich ohne weiteres auf n Medien verallgemeinern.

Ist k_1 reell, k_2 nicht reell, so bleibt seine Gültigkeit unter der über (12) hinausgehenden Stetigkeitsbedingung (17) oder einer gleichwertigen Bedingung erhalten.

3. Oberflächenwelle und Ausstrahlungsbedingung

Bekanntlich tritt bei dem Problem der Wellenausbreitung bei ebener Erde nach Sommerfeld[3,10] die viel umstrittene Oberflächenwelle

$$P_{1,\,2} = \frac{\text{const}}{\sqrt{\varrho}} \, e^{i p \varrho - \sqrt{p^2 - k_{1,2}^2}\,|z|} \tag{18}$$

auf. Sie gilt in dieser Form für $|p\varrho| \gg 1$ und ergibt sich als Residuum des Poles p, der in dem das Gesamtproblem lösenden Hertzschen Vektor

$$\Pi_{1,\,2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k_{2,\,1}^2 \, H_0^{(1)}(\lambda\varrho) \, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_{1,2}^2}\,|z|}}{k_2 \sqrt{\lambda^2 - k_1^2} + k_1^2 \sqrt{\lambda^2 - k_2^2}} \, \lambda \, d\lambda \tag{19}$$

[11] Die genauere Formulierung dieser Bedingungen findet sich bei Rellich, l. c.[2].

auftritt. Dabei sind ϱ und z Zylinderkoordinaten; die Ebene $z = 0$ ist die Grenzfläche zwischen Luft (Index 1, $z > 0$) und Erde (Index 2, $z < 0$). Der Dipol, der den Sender darstellt, steht im Ursprung senkrecht auf der Grenzfläche.

Nach Kahan und Eckart[4, 8] könnte nun die Oberflächenwelle schon deshalb nicht im Strahlungskomplex des Dipol-Senders enthalten sein, weil sie der Ausstrahlungsbedingung nicht genügen soll. Wäre letzteres wirklich der Fall, so müßte die Oberflächenwelle auch auf Grund des Eindeutigkeitsbeweises ausgeschieden werden, der ja die Ausstrahlungsbedingung ausdrücklich zur Voraussetzung hat. Tatsächlich wird sich jedoch zeigen, daß bei einer richtigen Interpretation entsprechend den Ausführungen der vorhergehenden Abschnitte die Oberflächenwelle die Ausstrahlungsbedingung sehr wohl erfüllt. Nur in diesem Punkte soll im folgenden zur Frage der Oberflächenwelle Stellung genommen werden[12].

Aus (19) ergibt sich als Bestimmungsgleichung für den Pol p

$$k_2^2 \sqrt{p^2 - k_1^2} + k_1^2 \sqrt{p^2 - k_2^2} = 0 \,. \qquad (20)$$

Die Wurzeln in (18) und (19) sind natürlich mit positivem Realteil zu ziehen. Aus der vierblättrigen Riemannschen Fläche für $\Pi_{1,2}$ kommt also nur das Blatt in Betracht, das durch diese Vorzeichenwahl gekennzeichnet ist. Nur wenn p in diesem Blatte liegt, ergibt sich aus (19) überhaupt die Oberflächenwelle (18). Diese Vorzeichenwahl und die gleichzeitige Erfüllung der Gl. (20) für p führt nun unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $k_{1,2}$ aus physikalischen Gründen im 1. Quadranten liegen müssen (15), zu folgender Bedingung[3, 10]

$$\arg k_1^2 < \arg \sqrt{k_1^2 + k_2^2} < \arg k_2^2 < \pi/2 \,. \qquad (21)$$

Diese Bedingung ist für das Verhältnis Luft-Erde stets erfüllt, da hier $\arg k_1^2 \ll \arg k_2^2$ wegen der hohen Leitfähigkeit der Erde ist. Sie ist aber in jedem Falle die notwendige Voraussetzung für die Möglichkeit der Oberflächenwelle (18), worauf Sommerfeld schon in seiner Originalarbeit[3] ausdrücklich hingewiesen hat. Es ist also sinnlos, die Oberflächenwelle p für reelles k_1 und k_2 zu diskutieren, da sie dafür nach (21) überhaupt nicht auftritt. Wenn auch neuerdings Ott[12] gezeigt hat, daß die Existenz der Oberflächenwelle nicht durch die Bodenabsorption bedingt ist, so gilt doch für die von Sommerfeld gefundene und bisher meist diskutierte Form (18) der Oberflächenwelle die Bedingung (21).

Weiterhin folgt aus den oben angegebenen Forderungen, daß p und $\sqrt{p^2 - k_1^2}$ im ersten, $\sqrt{p^2 - k_2^2}$ im vierten Quadranten der komplexen Ebene liegen.

Es ist also:

$$p = a + ib, \quad \sqrt{p^2 - k_1^2} = b_1 + ia_1, \quad \sqrt{p^2 - k_2^2} = b_2 - ia_2$$

mit $a, b, a_1, b_1, a_2, b_2 > 0$, und zwar ist dafür wieder erforderlich, daß k_2^2 komplex ist, während k_1^2 reell sein kann. Die Exponentialfunktion in (18) lautet also:

$$e^{ia\varrho - b\varrho}\, e^{-ia_1|z| - b_1|z|} \text{ bzw.}$$
$$e^{ia\varrho - b\varrho}\, e^{ia_2|z| - b_2|z|} .$$

Hier entsprechen die Glieder $e^{ia\varrho}$ und $e^{ia_2|z|}$ bei der vorausgesetzten Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$ einer auslaufenden, $e^{-ia_1|z|}$ dagegen tatsächlich einer einlaufenden Welle. Aber dies ist ja vollständig belanglos, wie wir gesehen haben, da sie alle exponentiell gedämpft sind. Denn dann ist die Ausstrahlungsbedingung auf jeden Fall erfüllt, da jedes Glied in ihr für sich verschwindet. Ohne diese Dämpfungsglieder würde dagegen nicht nur die einlaufende Welle $e^{-ia_1|z|}$ sondern auch die beiden auslaufenden Wellen $e^{ia\varrho}$ bzw. $e^{ia_2|z|}$ die Ausstrahlungsbedingung (3a) nicht mehr erfüllen, wie man sich leicht überzeugt, da $a, a_1, a_2 \neq k_{1,2}$ sind. Dies zeigt noch einmal klar, daß es hier einzig auf die Dämpfung und nicht auf die Richtung der Wellenausbreitung ankommt. Somit erfüllt die Sommerfeldsche Oberflächenwelle (18), sobald die Bedingung (21) für ihre Existenz überhaupt gegeben ist, auch die Ausstrahlungsbedingung.

Damit ist die Oberflächenwelle auch im Einklang mit dem Eindeutigkeitsbeweis, der für das vorliegende Problem gültig bleibt. Denn da der Hertzsche Vektor $\Pi_{1,2}$ gerade die Stetigkeitsbedingungen (17) erfüllt, läßt sich der Beweis nach dem zweiten Teile für zwei Halbräume noch führen, wenn wenigstens in einem Medium der Imaginärteil der Wellenzahl nicht verschwindet, was ja hier — für die Erde — stets vorausgesetzt war.

[12] Bezüglich der weiteren Entwicklung des Problems siehe in erster Linie Ott, Arch. Elekt. Übertr. **5**, 15 [1951] und Z. angew. Physik **3**, 123 [1951].

Zur Theorie der Sättigungsmagnetisierung in binären ferromagnetischen Legierungen

Von HERMANN STATZ

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **7a**, 506–511 [1952]; eingegangen am 24. Mai 1952)

Es wird die Elektronenstruktur gewisser binärer ferromagnetischer Legierungen untersucht und mit der Größe ihrer Sättigungsmagnetisierung in Verbindung gebracht. Im innenzentriert kubischen Gitter spalten die 3d-Atomzustände in zwei energetisch hochliegende schmale Bänder und drei tiefliegende weite Bänder auf. Wenn man annimmt, daß die drei breiten Bänder noch mit $2 \cdot 0{,}4$ Elektronen pro Atom in die oberen schmalen Bänder hineinragen, dann läßt sich die Größe der beobachteten Sättigungsmagnetisierung aus energetischen Gesichtspunkten heraus verstehen.

Die nachfolgende Arbeit befaßt sich mit den binären ferromagnetischen Legierungen Ni — Cu, Ni — Zn, Ni — Co, Fe — Ni, Fe — Co, Fe — V und Fe — Cr. Dabei soll vor allem deren Elektronenstruktur untersucht und mit der Größe der beobachteten Sättigungsmagnetisierung in Verbindung gebracht werden. Die erwähnten zusammenlegierten Elemente nehmen mit Ausnahme von Cu und Zn im periodischen System eine gewisse Sonderstellung ein. Bei ihnen sind die Plätze der durch die Hauptquantenzahl 3 bezeichneten Elektronenschale noch nicht alle besetzt, während die vierte Schale bereits angefangen wurde. Schon die freien Atome besitzen im Dampfzustand ein größeres magnetisches Moment. Da die 3-, genauer 3d-Schale, nicht voll besetzt ist, kann ein Teil der Elektronen die Spins parallel richten. Offenbar ist hier der Zustand des größtmöglichen resultierenden Spinmomentes energetisch vor demjenigen mit abgesättigten Spins bevorzugt. Je nachdem wie sich im Kristallverband die Atommomente zusammensetzen, bezeichnet man den Kristall mit einem resultierenden Moment als ferromagnetisch oder beim Fehlen eines solchen als antiferromagnetisch. Bei der folgenden Betrachtung sollen die Legierungen nur in denjenigen Temperatur- und Konzentrationsintervallen betrachtet werden, in denen ferromagnetisches Verhalten vorliegt.

Bekanntlich spalten im Kristall die ursprünglich scharfen Atomniveaus in sog. Energiebänder auf. So weiß man, daß in den oben betrachteten Metallen die aus den 3d- und 4s-Atomzuständen hervorgehenden Bänder sich teilweise überlappen, weshalb ein Teil der 4s-Elektronen in das 3d-Band übergeht. So ist es auch zu erklären, daß diese Übergangsmetalle nur 0,6—0,7 4s-Elektronen pro Atom besitzen. Überlegungen hinsichtlich der Legierungen scheinen schwieriger, da hierbei verschiedene Atome zum Kristall zusammentreten. Slater[1] wies darauf hin, daß gerade die magnetischen Eigenschaften der erwähnten Legierungen nur von der mittleren Zahl der 3d-Elektronen abhängen, was wahrscheinlich seinen Grund darin hat, daß sich wenigstens in den weiter unten näher bezeichneten Legierungen die 3d-Elektronen im Mittel gleichmäßig auf die verschiedenen Atomsorten verteilen. Je nach der prozentualen Zusammensetzung einer Legierung ist jede gewünschte mittlere Besetzung der 3d-Schale herzustellen. Trägt man die Anzahl der d-Löcher pro Atom, d. h. die in einer vollen d-Schale fehlenden Elektronen, gegen das magnetische Sättigungsmoment pro Atom auf, so erhält man den in Abb. 1 dargestellten Verlauf. Das magnetische Moment nimmt zunächst linear zu, so daß jedes ungepaarte Elektron den vollen Beitrag von einem Bohrschen Magneton liefert. Ab 2,4 Löchern nimmt die Sättigungsmagnetisierung wieder ab. Für jedes weitere aus der 3d-Schale genommene Elektron fällt das magnetische Moment um ein Bohrsches Magneton. Vom Atom her wäre man eigentlich geneigt anzunehmen, daß das magnetische Moment bei fünf Löchern in der d-Schale seinen Maximal-

[1] J. C. Slater, J. appl. Physics, 8, 385 [1937].

wert von fünf Bohrschen Magnetonen erreichen würde, um dann erst bei vollständig ausgeräumter d-Schale den Wert Null anzunehmen. Aufgabe dieser Arbeit ist, dieses vorzeitige Umbiegen der Magnetisierungskurve in der Abb. 1 zu erklären.

I. Die Elektronenstruktur

Wie Slater[1] schon bemerkt hat, sind die betrachteten Legierungen bis zu etwa zwei Löchern in der d-Schale kubisch flächenzentriert und bei höheren Löcherkonzentrationen kubisch raumzentriert. Der „anomale" Abfall der Magnetisierungskurve liegt also ganz im Gebiet des innenzentrierten Gitters, so daß wir unsere Untersuchungen auf diesen Gittertyp beschränken wollen. Dabei sollen zunächst ein Elementgitter und weiter unten auch Legierungen betrachtet werden. Die Überlegungen gelten also beispielsweise der innenzentrierten Modifikation des Eisens, die in der Abb. 1 bei einer

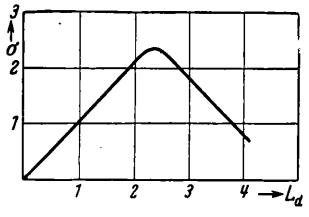


Abb. 1. Verlauf der Sättigungsmagnetisierung σ, gemessen in Bohrschen Magnetonen pro Atom, in Abhängigkeit von der mittleren Löcherzahl L_d in der 3d-Schale für die Legierungen Ni-Cu, Ni-Zn, Ni-Co, Fe-Ni, Fe-Co, Fe-V und Fe-Cr.

Löcherkonzentration von 2,7 pro Atom mitenthalten ist. Diese Tatsache deutet schon darauf hin, daß in dieser Frage kein wesentlicher Unterschied zwischen Elementgittern und Legierungen besteht.

Bekanntlich spalten die im Atom entarteten fünf 3d-Funktionen bei Störungen kubischer Symmetrie in zwei Funktionsfamilien mit verschiedenem Eigenwert auf[2,3]. Diese lauten, wenn man sie in der üblichen Weise nur durch ihren Winkelanteil charakterisiert, $z^2 - 1/2\,(x^2+y^2)$, $x^2 - y^2$ und xy, yz, zx. Im Kristall haben die Lösungen der Schrödinger-Gleichung die Form $e^{i\mathfrak{f}\mathfrak{r}}u\,(\tilde{\mathfrak{r}})$, wobei $\mathfrak{f}$ der sogenannte Ausbreitungsvektor und $u\,(\tilde{\mathfrak{r}})$ eine Funktion von der Periodizität des Gitters ist. Die erwähnte Zerlegung der fünf 3d-Funktionen gilt nur streng für solche $\mathfrak{f}$-Vektoren, die sich unter den Symmetrieoperationen der kubischen Gruppe in sich selbst bzw. in solche Vektoren transformieren, die sich nur durch einen Vektor des 2π-fach vergrößerten reziproken Gitters unterscheiden. Dies sind hier z. B. die Vektoren[4] $\mathfrak{f} = (0,0,0)$ und $(0,0,\pi/a)$, wenn $2a$ die Gitterkonstante ist.

Es sollen die 3d-Zustände in der Näherung fast gebundener Elektronen behandelt werden. Wie noch gezeigt wird, kombinieren in dieser Näherung für alle $\mathfrak{f}$-Werte die beiden Funktionsfamilien kaum miteinander. Überdies gilt ein solches Kombinationsverbot auch für die beiden Funktionen $z^2 - 1/2\,(x^2+y^2)$ und $x^2 - y^2$ der ersten Funktionsfamilie untereinander. Für die letztgenannten Funktionen wird deshalb auch die Aufspaltung der Niveaus im Gitter leicht zu berechnen sein. Nach bekannten Formeln[5] liegt der Schwerpunkt der entstehenden Bänder um den Betrag

$$\varepsilon = |\int \psi\,(\mathfrak{r})\,\psi^*\,(\mathfrak{r})\,\sum_l' V\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_l)\,d\tau\,| \qquad (1)$$

tiefer als das ungestörte Atomniveau. In Gl. (1) bedeutet $\psi\,(\mathfrak{r})$ die ursprüngliche Atomfunktion und $\sum_l' V\,(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_l)$ das Potential, mit dem die Nachbaratome das herausgegriffene Atom stören. Um die Größe ε abzuschätzen, betrachten wir die Knotenflächen der beiden Funktionen $z^2 - 1/2\,(x^2+y^2)$ und $x^2 - y^2$, die in der Abb. 2 dargestellt sind. Man

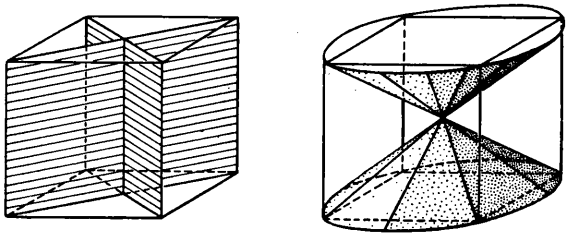


Abb. 2. Lage der Knotenflächen für die beiden Funktionen x^2-y^2 und $z^2 - 1/2\,(x^2+y^2)$.

sieht, daß die Verbindungslinien zu den acht nächsten Nachbarn gerade auf Knotenflächen liegen. Der Faktor $\psi\,(\mathfrak{r})\,\psi^*\,(\mathfrak{r})$ in Gl. (1) wird im Gebiet maximalen Störpotentials besonders klein, so daß auch der Wert von ε relativ klein bleibt.

Anders verhält es sich bei der dreifach entarteten Funktionsfamilie. Im allgemeinen wird die ψ-Funktion in der Umgebung eines Atoms durch eine Linearkombination der drei erwähnten Funktionen

[2] H. A. Bethe, Ann. Physik **3**, 133 [1929].
[3] Von der Lage u. H. A. Bethe, Physic. Rev. **71**, 612 [1947].
[4] L. P. Brouckaert, R. Smoluchowski u. E. Wigner, Physic. Rev. **50**, 58 [1936].
[5] F. Seitz, Modern Theory of Solids S. 303, Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York and London 1940.

dargestellt werden, die zur Abkürzung mit F_1, F_2 und F_3 bezeichnet sein mögen,

$$\psi = AF_1 + BF_2 + CF_3 . \tag{2}$$

Die Koeffizienten A, B und C sind zunächst unbekannt und können von $\mathfrak{k}$ abhängen. Aus Normierungsgründen ist jedoch

$$AA^* + BB^* + CC^* = 1 . \tag{3}$$

Bildet man nun (1) und integriert, dann fallen alle gemischten Glieder weg und es bleibt

$$\begin{aligned} \varepsilon = | \, & AA^* \int F_1 F_1^* \sum_l{}' V(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_l) \, d\tau \\ & + BB^* \int F_2 F_2^* \sum_l{}' V(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_l) \, d\tau \\ & + CC^* \int F_3 F_3 \sum_l{}' V(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_l) \, d\tau \, | . \end{aligned} \tag{4}$$

Da die drei Integrale einander gleich sind, wird der Wert von ε wegen Gl. (3) unabhängig von der speziellen Linearkombination und damit auch von $\mathfrak{k}$. Man kann deshalb schreiben

$$\varepsilon = | \int F_1 F_1^* \sum_l{}' V(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_l) \, d\tau | . \tag{5}$$

Bildet man nun (5) mit der Funktion xy, so erkennt man, daß der Wert hier wesentlich größer ist als für die andere Funktionsfamilie. Die Knotenflächen liegen nicht mehr im Gebiet größten Störpotentials.

Zu der Energiekorrektion ε kommt noch eine zweite hinzu, die der Abhängigkeit der Energie vom Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}$ Rechnung trägt. Sie wird durch den Ausdruck

$$\varrho = \sum_l{}' \alpha_l \, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}_l} \tag{6}$$

dargestellt, wobei die Summe über alle nächsten Nachbarn l zu erstrecken ist. In Gl. (6) ist

$$\alpha_l = \int \psi^* (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_l) \, V(\mathfrak{r}) \, \psi(\mathfrak{r}) \, d\tau . \tag{7}$$

Wenn α_l von l und $\mathfrak{k}$ unabhängig ist, dann gilt beim innenzentrierten Gitter

$$\varrho = 8\alpha \cos k_x a \cos k_y a \cos k_z a . \tag{8}$$

Hierin sind k_x, k_y und k_z die drei Komponenten des Ausbreitungsvektors und $2a$ die Gitterkonstante. α ist also ein direktes Maß für die Breite der Bänder. Für die Funktionen der zweifach entarteten Familie sind die zu Gl. (8) erwähnten Forderungen hinsichtlich α_l erfüllt. Man erkennt, daß in beiden Fällen α einen kleinen Wert annimmt. Im Bereich maximaler Überlappung zweier benachbarter Atomfunktionen liegen die Knotenflächen (Abb. 2).

Für die andere Funktionsfamilie erscheinen die Überlegungen deshalb schwieriger, weil die ψ-Funktion durch eine Linearkombination aus den drei Einzelfunktionen dargestellt wird. α_l ist nicht mehr von l und $\mathfrak{k}$ unabhängig. Beschränkt man sich darauf, die Breite der Bänder zu errechnen, dann werden die Überlegungen sehr vereinfacht. Wie schon hingewiesen wurde, gilt die Zerlegung in die zwei entarteten Funktionsfamilien streng für die $\mathfrak{k}$-Vektoren (0, 0, 0) und (0, 0, π/a). Diese beiden Vektoren gehören aber gerade zum unteren und oberen Bandrand, wie etwa aus Gl. (8) entnommen werden kann. Der Eigenwert an diesen hochsymmetrischen Punkten im $\mathfrak{k}$-Raum kann aber wegen der strengen Entartung nicht mehr von der speziellen Linearkombination der Funktionen xy, yz und zx abhängen, so daß man bei der Berechnung der Energie eine der Funktionen verwenden kann. Für den oberen und unteren Bandrand wird deshalb Gl. (8) verwendbar. Berechnet man α für eine der Funktionen, so ergibt sich ein wesentlich größerer Wert als bei der oben behandelten Funktionsfamilie. Die Funktionen besitzen im Gebiet stärkster Überlappung keine Knotenflächen.

Man kann sich noch überzeugen, daß die Behauptung bezüglich des Nichtkombinierens der Funktionen $z^2 - 1/2\,(x^2 + y^2)$ und $x^2 - y^2$ mit xy, yz und zx sowie der beiden erstgenannten untereinander zutreffend ist. Zwischen zwei nichtkombinierenden Funktionen Φ und Ψ muß in dieser Näherung die Beziehung gelten

$$\int \Phi^* (\mathfrak{r}) \, V(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_l) \, \Psi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_l) \, d\tau = 0 . \tag{9}$$

Man überzeugt sich leicht, daß Gl. (9) in den erwähnten Fällen durch die besondere Lage der Knotenflächen sehr genähert erfüllt ist.

Im innenzentrierten Gitter spalten also die fünf 3d-Atomniveaus in je zwei und drei praktisch entartete Bänder auf. Während das zweifach entartete Band energetisch relativ zum ungestörten Atomzustand kaum sinkt und wenig aufspaltet, liegt das dreifach entartete Band tiefer und spaltet auch weit auf (Abb. 3).

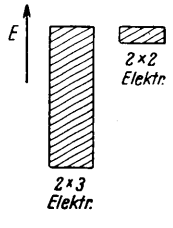


Abb. 3. Energetische Lage der 3d-Bänder im innenzentriert kubischen Gitter.

In Legierungen sind diese Überlegungen erschwert, weil die verschiedenen Atome ungleiche Besetzungen der 3d-Schale aufweisen und auch die energetische Lage der Atomzustände im allgemeinen verschieden sein wird. Die verschiedene Höhe der Niveaus kann man sich im Kristall in einem ersten Schritt dadurch ausgeglichen denken, daß vom energetisch höheren Zustand Elektronen in das Atom mit dem niedriger liegenden Niveau übertreten. Dies bedeutet eine Angleichung, weil nunmehr im einen Atom die Dichte der Ladungswolke der 3d-Elektronen kleiner und im andern größer geworden ist. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie im Atom wurde im einen Fall verringert und im andern vergrößert. Eine zuverlässige Abschätzung dieser Verhältnisse scheint noch nicht möglich zu sein. Wir sind der Ansicht, daß sich, wenigstens in denjenigen Legierungen, die sich in die Abb. 1 einordnen und im Mittel zwei oder mehr Löcher in der 3d-Schale haben, die ursprünglich unterschiedlichen Besetzungszahlen der verschiedenen Atomsorten genähert angleichen. Eine Stütze dieser Überlegung ist die Tatsache, daß die Sättigungsmagnetisierung nur von der mittleren Zahl der d-Elektronen und nicht von der speziellen Atomzusammensetzung der Legierung abhängt. Nach diesem ersten Schritt ist eine Störungsrechnung ähnlich der beim Elementgitter durchzuführen. Obwohl die Verteilung der Quantenzustände qualitativ durch die Abb. 3 wiedergegeben wird, so steht trotzdem eine genauere Berechnung der Eigenfunktionen und Quantenenergien in einem solchen Mischkristall noch aus. Für die folgenden Betrachtungen ist jedoch die Anwendbarkeit des Bandmodelles und damit das in Abb. 3 dargestellte Ergebnis von entscheidender Bedeutung.

II. Energetische Betrachtungen

In diesem Abschnitt wollen wir die Energie des Kristalles in Funktion seines magnetischen Gesamtmomentes betrachten. Einen ersten Teil dieser Energie kann man dem Bänderschema entnehmen. Im nichtferromagnetischen Fall ist bekanntlich jeder Quantenzustand durch zwei Elektronen mit antiparallelen Spins besetzt. Um ein resultierendes Spinmoment zu erzeugen, müssen Elektronen aus den doppelt besetzten Zuständen herausgenommen und mit umgedrehten Spins in den nächsthöheren noch freien Quantenplätzen untergebracht werden. Hierbei ist Arbeit zu leisten. Um deren Größe genauer berechnen zu können, ist eine Kenntnis der energetischen Dichte der Quantenzustände erforderlich. Für die nachfolgenden Untersuchungen ist es aber schon ausreichend, zu wissen, daß deren Dichte in dem breiten dreifachen Band wesentlich kleiner ist als in dem schmalen Doppelband. Wir verzichten bewußt auf eine genaue Struktur, indem wir die Elektronendichte schematisch in der Abb. 4 dar-

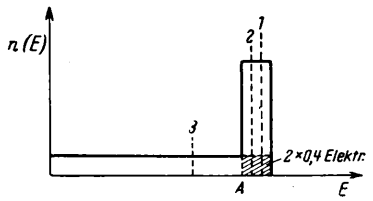


Abb. 4. Idealisierter Verlauf der Zustandsdichte $n(E)$ in den 3d-Bändern des innenzentriert kubischen Gitters in Abhängigkeit von der Energie E.

stellen. In diesem Diagramm ist einfachheitshalber angenommen, daß der obere Rand beider Bänder zusammenfällt. Die Überlegungen sind jedoch von dieser Annahme unabhängig. Es sollen nur beide Bänder überlappen. Wie weiter unten noch gezeigt wird, gelangt man zu Übereinstimmung mit den Experimenten, wenn man annimmt, daß das untere Band noch mit $2 \cdot 0{,}4$ Elektronen pro Atom in das obere schmale Band hineinragt. Im folgenden sollen drei Fälle diskutiert werden.

Die 3d-Bänder seien bei vollständig abgesättigten Spins bis zu der in Abb. 4 mit 1 bezeichneten Stelle besetzt. Bei der Erzeugung eines magnetischen Momentes muß man, wie schon hingewiesen, Elektronen aus den obersten doppelt besetzten Quantenzuständen herausnehmen und sie mit umgedrehtem Spin in die nächsthöheren noch freien Zustände heben. Die dabei aufzuwendende Energie ist relativ klein, weil die Energiezustände sehr dicht liegen. Schließlich erreicht man einen Zustand, in dem das Band der Abb. 4 kein vollständig freies Niveau mehr hat. Eine weitere Vergrößerung des magnetischen Momentes ist dann nicht mehr möglich. Die Energiezunahme bei wachsendem Spinmoment ist in der Abb. 5a durch die ausgezogene Kurve dargestellt.

Geht man von der durch 2 markierten Besetzung aus, dann muß man schließlich bei einem größeren magnetischen Moment auch Elektronen aus dem Gebiet herausnehmen, das in der Abb. 4 links von der mit A bezeichneten Stelle liegt. Da hier die Quantenzustände viel weniger dicht beieinanderliegen, nimmt die aufzuwendende Energie sehr viel schneller zu als in dem Gebiet der hohen Zustands-

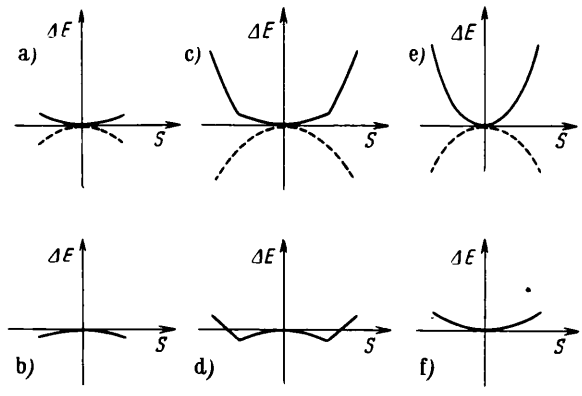


Abb. 5. In den Abb. 5a, c und d ist die Energiezunahme ΔE nach dem Bandmodell (ausgezogen) und die Änderung der Austauschenergie (gestrichelt) bei drei verschiedenen Elektronenkonzentrationen in der 3d-Schale gegen das resultierende Spinmoment qualitativ aufgetragen.
Die Abb. 5b, d und f stellen die Summe beider Energiebeiträge dar.

dichte. Man kann sich davon überzeugen, daß die Energiekurve einen Knick hat, wenn gerade alle Elektronen in dem dichtbesetzten „Band" gleichen Spin haben (Abb. 5c).

Bei der durch 3 markierten Besetzung befindet man sich ganz im Gebiet der weiten Bänder. Wegen der geringen Dichte der Elektronenzustände ist die Energiezunahme bei wachsendem Spinmoment stets groß (Abb. 5e).

Alle weiteren spinabhängigen Energieanteile pflegt man unter dem Namen Austauschenergie zusammenzufassen. Wir wollen uns nicht auf detaillierte Vorstellungen hinsichtlich dieses Energiebeitrages festlegen, sondern hierzu lediglich einige Feststellungen treffen: Im ferromagnetischen Kristall ist die Austauschenergie bei einem resultierenden Spinmoment negativ. Denkt man sich dieses Spinmoment variabel, dann nimmt im allgemeinen der Betrag der Austauschenergie bei wachsendem resultierendem Spinmoment zu. Dies kann zwar in solchen Legierungen anders sein, in denen sich die einzelnen Atomsorten sehr verschieden verhalten, also z. B. eine ausgesprochen starke Tendenz zeigen, ihre Atomspins antiparallel einzustellen. Unter diesen Umständen wäre aber auch eine einfache Anwendung des Bandmodells nicht mehr am Platze. Der qualitative Verlauf der Austauschenergie ist in den Abb. 5a, c und e gestrichelt eingezeichnet. Es ist schwer, die relative Größe des positiven und negativen Energiebeitrages zu bestimmen. Abschätzungen ergeben lediglich, daß beide von der gleichen Größenordnung sind. Die positive Energiekurve besitzt im allgemeinen einen flachen und steilen Teil, wie oben schon erläutert wurde. Wir wollen annehmen, daß wenigstens in dem flachen Gebiet die negative Austauschenergie größer ist als der positive Energiebeitrag. Dies bedeutet, daß im flachen Teil der Zustand höchsten Spinmomentes begünstigt ist (Abb. 5b). Sind also weniger als 2,4 Löcher in der d-Schale, dann richten sich die Spins aller ungepaarten Elektronen gleich. Bei größeren Löcherzahlen aber hat die positive Energiekurve einen Knick. An dieser Stelle stoßen der flache und steile Teil der Kurve zusammen. Wenn der Knick hinreichend ausgeprägt ist, dann besitzt die Kurve der Gesamtenergie an dieser Stelle ein Minimum (Abb. 5d). Es ist jetzt nicht mehr der Zustand des höchstmöglichen Spinmomentes energetisch begünstigt. Offenbar sind nur diejenigen Quantenzustände mit ungepaarten Elektronen parallelen Spins besetzt, die im Gebiet des schmalen „Bandes", d. h. in Abb. 4 rechts von der Stelle A liegen. Beim Herausnehmen weiterer Elektronen wird das schmale „Band" immer mehr ausgeräumt und das magnetische Moment nimmt ab. Schließlich kommt man zu dem in Abb. 5e und f dargestellten Fall. Hier ist das d-Band bei abgesättigten Spins bis zu der in Abb. 4 mit 3 bezeichneten Stelle besetzt. Wie man sieht, wird die beim Gleichrichten der Spins aufzuwendende Energie nicht mehr von der negativen Austauschenergie kompensiert. Der energetisch günstigste Zustand liegt beim magnetischen Moment Null.

Mit Hilfe der entwickelten Vorstellungen kann man also die Abb. 1 vollständig deuten. Bei Löcherzahlen unter 2,4 pro Atom stellt sich das höchstmögliche Spinmoment ein. Jedes Loch liefert einen Beitrag von einem Bohrschen Magneton. Bei größeren Löcherzahlen dagegen wird das schmale „Band", das dann nur noch von Elektronen parallelen Spins besetzt ist, ausgeräumt, so daß für jedes weitere Loch das magnetische Moment wieder um ein Bohrsches Magneton abnimmt.

In unseren Betrachtungen mußten wir nicht von der hergebrachten Bandvorstellung abweichen. In älteren Überlegungen[6] bildete die Annahme, daß der Quotient aus der Gesamtzahl der Quantenzustände pro Band und der der Atome in den betrachteten Gittern nicht ganzzahlig sein soll, eine gewisse Schwierigkeit.

[6] L. Pauling, Physic. Rev. **54**, 899 [1938].

Eine erst jetzt erschienene Arbeit von Zener[7] greift das oben behandelte Problem von einer anderen Seite an. Die entwickelte Theorie bedarf noch einer experimentellen Prüfung.

Eine Arbeit von Carr[8] behandelt die ferromagnetischen Legierungen vom Standpunkt der Heitler-London-Näherung. Bei den hier nicht betrachteten Legierungen Ni-V, Ni-Cr, Ni-Mn, Co-Mn und Co-Cr scheint diese Näherung angemessen zu sein. Bei den übrigen Legierungen scheinen beide Auffassungen die experimentellen Ergebnisse wiedergeben zu können.

[7] C. Zener, Physic. Rev. **85**, 324 [1952].
[8] W. J. Carr jr., Physic. Rev. **85**, 590 [1952].

Für Diskussionen und Ratschläge möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Fues seinen Dank aussprechen.

Struktur des amorphen Selens

Von H. Richter, W. Kulcke und H. Specht

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule, Stuttgart, und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **7a**, 511–532 [1952]; eingegangen am 7. April 1952)

Die hier untersuchten amorphen Se-Präparate wurden durch Aufdampfen bzw. chemische Fällung oder durch plötzliches Abkühlen einer Se-Schmelze hergestellt. Die Atomabstände und Atomzahlen in den verschiedenen Se-Proben wurden durch Fourier-Analyse bestimmt. Ähnlich wie beim amorphen As wird auch hier in starker Anlehnung an das zugehörige Gitter ein Strukturmodell für das amorphe Se entwickelt. In diesem Modell besitzen die Se-Ketten praktisch denselben Bau und die gleiche Lagerung wie im Gitter, nur sind ihre gegenseitigen Abstände erheblich größer. Abweichend vom Gitter nehmen die Se-Atome in diesem Kettenmodell keine festen Raumlagen ein, sondern sind um diese, vornehmlich in Richtung der Kettenachse statistisch regellos verteilt. Die aus diesem Strukturmodell errechneten Atomabstände stimmen mit den beobachteten bestens überein. In allen untersuchten Se-Präparaten liegt dieselbe Kettenstruktur vor; verschiedene Formen des amorphen Zustandes wurden hier nicht beobachtet. Die Kettenstruktur von Se entspricht der Stäbchenstruktur von sublimiertem (amorphem) As.

Der Übergang amorph→kristallin wurde durch Tempern der Se-Proben erreicht. Die Aufnahmen zeigen, daß die Umwandlung gebietsweise stattfindet, so daß noch völlig amorphe Bezirke neben bereits kristallisierten vorliegen, vielleicht im Rahmen ein und desselben Atomverbandes. Die Umwandlung des amorphen Se in die zugehörige kristalline Struktur erfolgt in den einzelnen Bereichen plötzlich und bei verschiedenen Temperaturen, ohne daß dabei irgendwelche Zwischenstrukturen durchlaufen werden.

Das glasige (amorphe) Se wurde mehrfach röntgenographisch untersucht. So fanden Briegleb[1] und Tanaka[2] an glasigem Se verbreiterte Interferenzen. Tanaka beobachtete beim Erwärmen von glasigem Se neben den amorphen auch einzelne kristalline Ringe des metallischen (hexagonalen) Se. Nach fünfstündigem Tempern bei 200°C waren nur noch die kristallinen Ringe von hexagonalem Se festzustellen; Ähnliches fanden Prins und Dekeyser[3]. Durch Fourier-Analyse der Streukurve konnten Lark-Horovitz und Miller[4] erstmals Aussagen über die bevorzugten Atomabstände im glasigen Se machen. Nach der gleichen Methode bestimmte Hendus[5] die Atomabstände sowie die Koordinationszahlen im glasartigen Se. Er bestätigte die von Lark-Horovitz und Miller gefundenen Atomabstände. In der Zwischenzeit ist durch die Arbeiten von Richter und Fürst[6] sowie Richter und Breitling[7] die Aufnahme- und Auswertungstechnik wesentlich verbessert worden.

[1] G. Briegleb, Z. physik. Chem. Abt. A **144**, 321 [1929].
[2] K. Tanaka, Mem. Coll. Sci., Kyoto, Imp. Univ. **17**, 59 [1934].
[3] J. A. Prins u. W. Dekeyser, Physica, **4**, 900 [1937].
[4] K. Lark-Horovitz u. E. P. Miller, Amer. physic. Soc. **11**, 13 [1936]; Physic. Rev. **51**, 380 [1937]; Nature [London] **146**, 459 [1940].
[5] H. Hendus, Z. Physik **119**, 278 [1942].
[6] H. Richter u. O. Fürst, Z. Naturforschg. **6a**, 38 [1951].
[7] H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforschg. **6a**, 721 [1951].

Eine erst jetzt erschienene Arbeit von Zener[7] greift das oben behandelte Problem von einer anderen Seite an. Die entwickelte Theorie bedarf noch einer experimentellen Prüfung.

Eine Arbeit von Carr[8] behandelt die ferromagnetischen Legierungen vom Standpunkt der Heitler-London-Näherung. Bei den hier nicht betrachteten Legierungen Ni-V, Ni-Cr, Ni-Mn, Co-Mn und Co-Cr scheint diese Näherung angemessen zu sein. Bei den übrigen Legierungen scheinen beide Auffassungen die experimentellen Ergebnisse wiedergeben zu können.

[7] C. Zener, Physic. Rev. **85**, 324 [1952].
[8] W. J. Carr jr., Physic. Rev. **85**, 590 [1952].

Für Diskussionen und Ratschläge möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. E. Fues seinen Dank aussprechen.

Struktur des amorphen Selens

Von H. Richter, W. Kulcke und H. Specht

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule, Stuttgart, und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **7a**, 511–532 [1952]; eingegangen am 7. April 1952)

Die hier untersuchten amorphen Se-Präparate wurden durch Aufdampfen bzw. chemische Fällung oder durch plötzliches Abkühlen einer Se-Schmelze hergestellt. Die Atomabstände und Atomzahlen in den verschiedenen Se-Proben wurden durch Fourier-Analyse bestimmt. Ähnlich wie beim amorphen As wird auch hier in starker Anlehnung an das zugehörige Gitter ein Strukturmodell für das amorphe Se entwickelt. In diesem Modell besitzen die Se-Ketten praktisch denselben Bau und die gleiche Lagerung wie im Gitter, nur sind ihre gegenseitigen Abstände erheblich größer. Abweichend vom Gitter nehmen die Se-Atome in diesem Kettenmodell keine festen Raumlagen ein, sondern sind um diese, vornehmlich in Richtung der Kettenachse statistisch regellos verteilt. Die aus diesem Strukturmodell errechneten Atomabstände stimmen mit den beobachteten bestens überein. In allen untersuchten Se-Präparaten liegt dieselbe Kettenstruktur vor; verschiedene Formen des amorphen Zustandes wurden hier nicht beobachtet. Die Kettenstruktur von Se entspricht der Stäbchenstruktur von sublimiertem (amorphem) As.

Der Übergang amorph→kristallin wurde durch Tempern der Se-Proben erreicht. Die Aufnahmen zeigen, daß die Umwandlung gebietsweise stattfindet, so daß noch völlig amorphe Bezirke neben bereits kristallisierten vorliegen, vielleicht im Rahmen ein und desselben Atomverbandes. Die Umwandlung des amorphen Se in die zugehörige kristalline Struktur erfolgt in den einzelnen Bereichen plötzlich und bei verschiedenen Temperaturen, ohne daß dabei irgendwelche Zwischenstrukturen durchlaufen werden.

Das glasige (amorphe) Se wurde mehrfach röntgenographisch untersucht. So fanden Briegleb[1] und Tanaka[2] an glasigem Se verbreiterte Interferenzen. Tanaka beobachtete beim Erwärmen von glasigem Se neben den amorphen auch einzelne kristalline Ringe des metallischen (hexagonalen) Se. Nach fünfstündigem Tempern bei 200°C waren nur noch die kristallinen Ringe von hexagonalem Se festzustellen; Ähnliches fanden Prins und Dekeyser[3]. Durch Fourier-Analyse der Streukurve konnten Lark-Horovitz und Miller[4] erstmals Aussagen über die bevorzugten Atomabstände im glasigen Se machen. Nach der gleichen Methode bestimmte Hendus[5] die Atomabstände sowie die Koordinationszahlen im glasartigen Se. Er bestätigte die von Lark-Horovitz und Miller gefundenen Atomabstände. In der Zwischenzeit ist durch die Arbeiten von Richter und Fürst[6] sowie Richter und Breitling[7] die Aufnahme- und Auswertungstechnik wesentlich verbessert worden.

[1] G. Briegleb, Z. physik. Chem. Abt. A **144**, 321 [1929].
[2] K. Tanaka, Mem. Coll. Sci., Kyoto, Imp. Univ. **17**, 59 [1934].
[3] J. A. Prins u. W. Dekeyser, Physica, **4**, 900 [1937].
[4] K. Lark-Horovitz u. E. P. Miller, Amer. physic. Soc. **11**, 13 [1936]; Physic. Rev. **51**, 380 [1937]; Nature [London] **146**, 459 [1940].
[5] H. Hendus, Z. Physik **119**, 278 [1942].
[6] H. Richter u. O. Fürst, Z. Naturforschg. **6a**, 38 [1951].
[7] H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforschg. **6a**, 721 [1951].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Atomverteilung in verschieden hergestellten amorphen Se-Präparaten bestimmt und der Übergang amorph→kristallin untersucht. Ähnlich wie beim amorphen As[7] wird im folgenden versucht, die erhaltenen Atomabstände und Koordinationszahlen an Hand eines Kettenmodells zu deuten, das in unmittelbarem Zusammenhang zum Se-Gitter steht.

I. Modifikationen des Selens

Se kommt in verschiedenen Modifikationen vor. Mit Sicherheit sind die drei kristallinen Formen bekannt:

1. metallisches oder hexagonales Se,
2. monoklines α-Se,
3. monoklines β-Se.

Hinzu kommen die beiden amorphen Modifikationen:

1. glasiges Se,
2. pulvriges rotes Se.

In den kristallinen Formen trifft man Se nur selten an; am bekanntesten ist seine glasige Form.

Graues, metallisches Se, das kein amorphes enthält, ist schwer herzustellen. Man erhält es durch Sublimation bei hinreichend hoher Kondensationstemperatur, durch langsames Abkühlen von geschmolzenem Se, am sichersten durch Fällen von Se aus einer wässrigen Lösung von Selendioxyd (SeO_2) bei Siedetemperatur. Die Dichte des hexagonalen Se ist $\sigma_{krist.} = 4{,}82$ g/cm³. Die monoklinen Modifikationen gewinnt man beim langsamen Verdunsten von Se-Lösungen, z. B. in Schwefelkohlenstoff. Beide Formen sehen rot aus und gehören der holoedrischen Klasse des monoklinen Systens an; sie unterscheiden sich lediglich durch das Achsenverhältnis sowie durch die Achsenwinkel und treten stets gemeinsam auf. Beide Gitter sollen analog dem Schwefel aus Se_8-Molekülen aufgebaut sein. Die genaue Anordnung der Atome in der Elementarzelle (Atomlage und Parameter) ist nicht bekannt. Die Dichte beträgt $\sigma_{krist.} = 4{,}47$ g/cm³.

Die amorphen Se-Modifikationen sind bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig. Man erhält die dunkelglänzende, glasartige Form beim raschen Abkühlen einer Se-Schmelze und die pulvrige rote Form beim Verdampfen von Se im Hochvakuum oder durch Reduktion einer wässrigen Lösung von seleniger Säure (H_2SeO_3) bei nicht zu hoher Temperatur. Die Dichte des amorphen Se ist $\sigma_{amorph} = 4{,}28$ g/cm³. Nach Tammann und Mitarbeitern[8] sind zum Teil auch erheblich geringere Dichten für das amorphe Se gemessen worden (z. B. $\sigma_{amorph} = 4{,}14$ g/cm³). Die beiden amorphen Formen unterscheiden sich lediglich durch den verschiedenen Verteilungsgrad (Aggregationszustand). So erhält man z. B. die pulvrige (aufgelockerte) rote Form auch durch Reiben von glasigem Se auf einer aufgerauhten Glasscheibe. In Abb. 1 ist das Phasendiagramm von Se dargestellt; es zeigt die Existenzbereiche der verschiedenen Formen von Se.

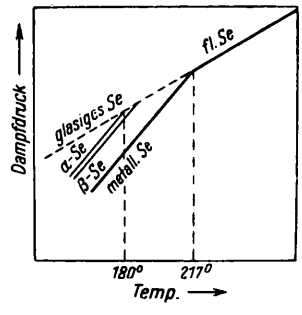


Abb. 1. Phasendiagramm von Se.

Von allen Modifikationen ist nur das metallische (hexagonale) Se bei allen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt ($T = 217$°C) beständig. Die anderen, instabilen Formen wandeln sich monotrop in hexagonales Se um. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des amorphen Se ist stark von der Temperatur abhängig; sie ist bei Zimmertemperatur äußerst gering. Um den Übergang des amorphen Se in die kristalline Struktur zu erreichen, werden häufig höhere Temperaturen[9] angewandt. Weiter wird die Umwandlung selbst bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Reihe meist organischer Lösungsmittel stark beschleunigt. Nach Prins und Dekeyser[3] begünstigt der Vorgang der Deformation einen solchen Übergang. So soll das glasige Se beim Brechen an den Zugstellen kristallin sein.

II. Präparatherstellung

Sowohl das rote[10] amorphe als auch das glasige Se wurden röntgenographisch untersucht. Das rote Se

[8] G. Tammann u. A. Kohlhaas, Z. anorg. allg. Chem. **182**, 66 [1929]. G. Tammann u. W. Jellinghaus, Ann. Physik **2**, 267 [1929].

[9] Neuerdings wird dieser Übergang durch vorherige Bekeimung der Se-Schichten z. B. mit Te schon bei $T = 60$°C erreicht.

[10] Die graue amorphe Se-Modifikation erhält man beim Kochen von rotem amorphem Se; sie wurde nach Abschluß dieser Arbeit von Herrn H. Erbe untersucht. Dabei ergaben sich dieselben Atomabstände und Atomzahlen wie in Tab. 3.

wurde durch Sublimation und anschließende Kondensation mit und ohne Kühlung der Auffangfläche hergestellt; auch konnte es durch chemische Fällung von seleniger Säure mit verschiedenen Reduktionsmitteln erhalten werden.

a) Darstellung von rotem amorphem Selen durch Sublimation

Die Sublimation von Se erfolgte in einer besonderen Aufdampfapparatur. Ihre Konstruktion gestattet, bei Fehlen oder in Gegenwart von Fremdatomen und bei eventueller Kühlung der Auffangfläche zu arbeiten. Durch gleichzeitiges Verdampfen von Öl kann die Zahl der in die Aufdampfschicht eingebauten Fremdatome in weiten Grenzen geändert und damit eine verschieden dichte Packung der Atome erreicht werden. Das verdampfende Se wurde auf der Spaltfläche eines NaCl-Kristalls als dünne rote Schicht niedergeschlagen, über H_2O abgelöst und auf einem geeigneten Schichtträger übereinandergepackt, bis eine amorphe Aufdampfschicht hinreichender Dicke entstand. Zur mechanischen Stabilisierung und zum Schutz gegen eine mögliche Oxydation wurde die Aufdampfschicht beiderseits mit einem dünnen Kollodiumhäutchen ($D \approx 10^{-5}$ cm) überzogen. Die Streuung an solch dünnen Kollodiumfilmen ist unmerklich und daher zu vernachlässigen.

b) Darstellung von rotem amorphem Selen durch chemische Fällung

Wegen der leichten Reduzierbarkeit der selenigen Säure kann die Reduktion mit verschiedenen Fällungsmitteln vorgenommen werden. Bei einem ersten Versuch wurde Schwefeldioxyd (SO_2) gewählt. Mit Beginn der Fällung bildete sich zunächst eine hellrote Suspension, die sich später zu einer lilaroten Masse verdickte. Die hierbei entstehende Schwefelsäure (H_2SO_4) ist wasserlöslich. Bei der absoluten Reinheit der gewählten Ausgangsstoffe war das Vorhandensein irgendwelcher Fremdatome von vornherein auszuschließen. Zur Trocknung wurde der Se-Niederschlag mit Alkohol und Äther versetzt und im Exsikkator aufbewahrt.

Eine zweite amorphe Se-Probe wurde durch Reduktion einer wässrigen SeO_2-Lösung mit Hydrazinhydrat erhalten. Während der Fällung wurde durch ein Kältebad (Kohlensäureschnee und Aceton: $T = -79^\circ$C) die Temperatur bisweilen unter $T = 0^\circ$C gehalten (vgl. Tab. 1). Im Gegensatz zur Reduktion mit SO_2 werden hier größere Mengen an N_2 frei. Die weitere Nachbehandlung des ebenfalls lilaroten Fällungsproduktes erfolgte wie oben.

c) Darstellung von glasigem Selen

Glasiges Se erhält man, wie eingangs erwähnt, beim raschen Abkühlen von geschmolzenem Se; es besitzt ein graublaues, glasähnliches Aussehen. In dieser Form ist es im Handel erhältlich. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde es im Mörser gepulvert und wie die chemisch gefällten Se-Proben zwischen zwei ebenen Metallplatten zu dünnen Plättchen der Dicke $D \approx 0{,}1$ mm gepreßt. Gleichsam als Faustregel für die optimale Schichtdicke gilt nach Glocker[11] $D \approx 1/\mu$ (μ = Schwächungskoeffizient, (μ_{Se}) Cu-$K_\alpha = 350\,cm^{-1}$), Für Schichten solcher Dicke zeichnet sich in völlig abgedunkeltem Zimmer der auf das Präparat senkrecht auftreffende Primärstrahl bei 40 kV und 20 mA auf dem Leuchtschirm noch ab.

III. Aufnahmeverfahren

Sämtliche Aufnahmen wurden mit Cu-K_α-Strahlung ($\lambda_{K\alpha} = 1{,}54$ Å) gemacht. Die einfallende Röntgenstrahlung wurde durch Reflexion an der (001)-Ebene eines Pentaerythritkristalls homogenisiert. Aufnahmen mit Mo-K_α-Strahlung ($\lambda_{K\alpha} = 0{,}71$ Å) sind wegen der störenden K-Eigenstrahlung von Se ($\lambda_{K\,Abs.} = 0{,}98$ Å) nicht ohne weiteres möglich. Die benützte Debye-Kammer hatte einen Durchmesser von 81,4 mm. Eine angenäherte Parallelisierung der Primärstrahlung wurde durch zwei spaltförmige Blenden vom Querschnitt $0{,}2 \times 2$ mm² im gegenseitigen Abstande von 45 mm erreicht. Der Einstrahlwinkel lag zwischen $\alpha = 20^0$ bis 40^0. Für solche Winkel sind die anzubringenden Absorptionskorrektionen in größeren Intervallen von $\sin\vartheta/\lambda$ nahezu konstant. Zur Ausschaltung der L-Eigenstrahlung von Se wurde vor den Film eine 0,05 mm starke Al-Folie gelegt und damit eine Schwächung der störenden Eigenstrahlung auf weniger als 1% erreicht. Um die Luftstreuung auszuschließen, wurde die Aufnahmekammer auf etwa 1—5 mm Hg gehalten. Die Belichtungszeit betrug durchschnittlich 70 bis 80 Stdn. bei 40 kV und 20 mA. Zur Eichung der Aufnahme wurde eine dünne Au-Schicht auf die Se-Präparate gebracht. Von den zu untersuchenden Proben wurden jeweils zwei Aufnahmen gemacht und eine Eichaufnahme; sie diente zur Bestimmung der Interferenzlagen. Bei Verwendung geeigneter Schwärzungstreppen wurden die Aufnahmen mit dem lichtelektrischen Registrierphotometer von Zeiß photometriert. Die weitere Auswertung der relativen Intensitätskurve erfolgte nach dem üblichen Verfahren[12].

IV. Ergebnisse

Die Röntgenaufnahmen der amorphen Se-Präparate liefern im wesentlichen dasselbe Streubild mit drei verbreiterten Interferenzringen (vgl. Abb. 2*). Die beiden inneren kräftig geschwärzten Ringe haben fast dieselbe Intensität. Der äußere Ring ist

[11] R. Glocker, Ergebn. exakt. Naturwiss. **22**, 186 [1949].

[12] F. Zernike u. J. A. Prins, Z. Physik **41**, 184 [1927]. P. Debye u. H. Menke, Ergebn. techn. Röntgenkunde **2**, 16 [1931]. H. Menke, Physik. Z. **33**, 593 [1932]. B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Physic. Rev. **46**, 368 [1934]. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 3. Aufl. S. 404, Springer-Verlag 1948.

* Abb. 2 — 4, s. Tafel S. 516a.

dagegen schwächer. Abb. 5 zeigt den zugehörigen Verlauf der korrigierten Streukurve mit angeglichener Atomformfaktorkurve. In allen Fällen ergab sich für Präparate verschiedener Herstellungsart im wesentlichen derselbe Kurvenverlauf mit starkem Intensitätsabfall zum Primärstrahl hin. Das Beugungsdiagramm der bei $T = 50^0$C getemperten Se-Probe enthält neben den amorphen (verbreiterten) Ringen bereits eine ganze Reihe scharfer kristalliner Interferenzen[13] (vgl. Abb. 3). Auf der Aufnahme des bei $T \approx 100^0$C mit Hydrazinhydrat gefällten Präparates sind nur diese kristallinen Interferenzen zu beobachten (vgl. Abb. 4).

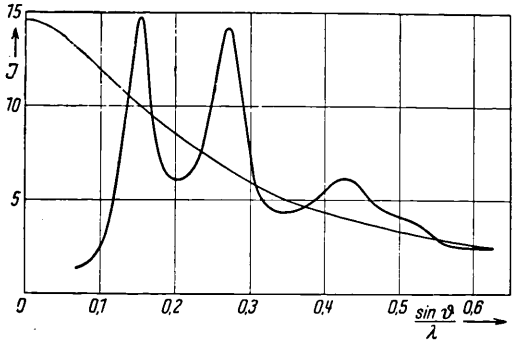


Abb. 5. Korrigierte Intensitätskurve von amorphem Se mit angeglichener Atomformfaktorkurve, Präp. VII.

Herstellungsart	Präparat-Nummer	d-Werte in Å		
		d_1	d_2	d_3
Se subl. bei Gegenwart von Öldämpfen, Schichtträger auf der Temperatur der flüssigen Luft (viele Fremdatome)	I	3,30	1,76	1,13
Se subl., Schichtträger auf Zimmertemperatur (wenig Fremdatome)	II	3,30	1,76	1,11
Se subl., Schichtträger auf der Temperatur der flüssigen Luft und mit Schutzzylinder versehen (kaum Fremdatome)	III	3,27	1,76	1,12
Se gefällt mit SO_2 bei Zimmertemperatur (kaum Fremdatome)	IV	3,28	1,77	1,12
Se gefällt mit Hydrazinhydrat (N_2 als Fremdatome) $T = +18^0$	V	3,31	1,76	1,12
$T = 0^0$	VI	3,32	1,78	1,12
$T = -12$	VII	3,31	1,77	1,12
Präp. VII etwa 2 Std. auf $T = 50^0$C erhitzt	VIII	3,31	1,77	1,12
Glasiges Se aus der Schmelze erstarrt	IX	3,26	1,76	1,13
Glasiges Se nach Hendus	X	3,32	1,79	1,13
Glasiges Se nach Lark-Horovitz u. Miller	XI	3,42	1,73	1,13
Flüssiges Se nach Prins u. Dekeyser	XII	3,38	1,79	1,15

Tab. 1. Periodenwerte von amorphem Se.

a) Periodenwerte von amorphem Selen

In Tab. 1 sind die nach der Braggschen Beziehung den beobachteten Beugungsmaxima zugeordneten d-Werte angegeben. Darunter sind die entsprechenden Werte von Hendus[5], Lark-Horovitz und Miller[4] sowie von Prins und Dekeyser[3] aufgeführt, die bei den verschieden hergestellten Se-Präparaten erhalten wurden. Diese d-Werte stimmen gut miteinander überein, lediglich der d_1-Wert der verschiedenen Se-Proben weist eine geringfügige Streuung auf. Auch das getemperte Präparat zeigt keine merklichen Abweichungen in den Interferenzlagen. Überraschend ist, daß nach Prins[14] die Lagen der Interferenzmaxima von flüssigem Se praktisch dieselben sind wie bei den amorphen Proben.

Vergleicht man diese Periodenwerte mit den in Tab. 2 von Bradley[15] angegebenen Netzebenen-

[13] In der Reproduktion treten die kristallinen Ringe stärker hervor, als es auf der Aufnahme der Fall ist.
[14] J. A. Prins, Trans. Faraday Soc. **33**, 110 [1937].
[15] A. J. Bradley, Philos. Mag. J. Sci. **48**, 477 [1924]. M. K. Slattery, Physic. Rev. **21**, 378 [1923]; **25**, 334 [1925]. J. C. Slater, Physic. Rev. **37**, 483 [1931].

abständen für das kristalline (hexagonale) Se, so findet man, daß die Periode $d_1 \approx 3{,}30$ Å mit keiner kristallinen Se-Interferenz zusammenfällt. Diese Verschiedenheit der Interferenzlagen sowie die starke Aufhellung um den Durchstoßpunkt des Primärstrahles (vgl. Abb. 2 und Abb. 5) beweist die amorphe Struktur der untersuchten Se-Präparate. Vergleicht man dagegen die Netzebenenabstände des Se-Gitters in Tab. 2 mit den d-Werten der kristallinen fällten ($T \approx 100^0$C) Se-Proben teilweise (vgl. Abb. 3) bzw. insgesamt (vgl. Abb. 4) die normale Raumgitterstruktur von Se vor.

Auf den Aufnahmen von besonders reinem sublimiertem und gefälltem Se (vgl. Tab. 1, Präp. III und IV) beobachtet man neben den amorphen Interferenzen fast immer einige Debye-Scherrer-Ringe des hexagonalen Se mit einigen scharfen Reflexen. Dieser Befund spricht für das Vorhanden-

Indizes	d-Werte in Å nach Bradley		Intensität	Kristalline Se-Interferenzen bei Präp. VIII	Se bei Siedetemperatur gefällt, nur kristalline Se-Interferenzen	
	beob.	berechn.	geschätzt			
(001)	—	4,96	—	—	—	—
(100)	3,71	3,77	2	3,77	3,78	st.
(101)	2,982	2,999	1	3,02	3,00	s. st.
(002)	—	2,480	—	—	—	—
(110)	2,174	2,175	6	2,18	2,19	m.
(102)	2,070	2,071	3	2,065	2,06	st.
(111)	1,998	1,990	3	2,00	1,99	m.
(200)	1,891	1,883	16	—	1,88	s. s.
(201)	1,761	1,762	4	1,76	1,76	m.
(003) (112)	1,639	1 653 / 1,634	10	1,64	1,63	m.
(103) (202)	1,502	1,511 / 1,499	10	1,51	1,50	m.
(120)	1,430	1,423	5	1,45	1,40	s.
(121)	1,371	1,370	12			
(113)	1,315	1,315	15			
(300)	1,271	1,256	19			
(203) (004) (122)	1,241	1,241 / 1,240 / 1,234	9			
(301)	1,220	1,217	9			
(104)	1,177	1,176	15			
(302)	1,122	1,119	14			
(220) (123) (114)	1,079	1,087 / 1,077 / 1,075	7			
(221)	1,061	1,063	7			
(130)	1,043	1,045	20			

Tab. 2. Netzebenenabstände von kristallinem Se.

Interferenzen, die man in Abb. 3 neben den amorphen beobachtet, so sieht man, daß die entsprechenden Werte weitgehend untereinander übereinstimmen. In Präparat VIII liegt offenbar in einzelnen Bereichen bereits das kristalline hexagonale Se vor. In der letzten Spalte dieser Tabelle sind die Netzebenenabstände aus dem Beugungsdiagramm des bei $T \approx 100^0$C gefällten Se-Präparates eingetragen. Diese d-Werte sind mit denen des (hexagonalen) Se-Gitters identisch. Das bei der Siedetemperatur mit Hydrazinhydrat gefällte Se ist mithin kristallin. So liegt in den getemperten ($T = 50^0$C) bzw. gesein kleinerer und größerer Kristallite in den so hergestellten amorphen Präparaten. Er bestätigt die schon mehrfach gemachte Beobachtung, daß das Fehlen von Fremdatomen den Kristallisationsprozeß begünstigt.

b) Atomabstände und Atomzahlen in amorphem Selen

Durch Fourier-Analyse der normierten Streukurve wurde die radiale Dichteverteilung und die Häufigkeit der Atomlagen in den untersuchten Se-

Präparaten bestimmt. Abb. 6a zeigt die Dichteverteilungskurve [$4\pi r^2\varrho(r)$-Kurve] des vollständig amorphen Se-Präparates VII. Diese Verteilungskurve ist für das amorphe Se charakteristisch. Die zugehörige Kurve für die Lagenwahrscheinlichkeit der Atome [$W(r)$-Kurve] ist in Abb. 6b wiedergegeben. Die ersten beiden Atomabstände sind hier durch zwei scharf ausgeprägte Maxima mit einem tiefen Einschnitt bis unter die Abszissenachse hervorgehoben. Die weiteren Maxima klingen dagegen sehr rasch ab, d. h. im amorphen Se liegt eine ausgesprochene Nahordnung der Atome vor.

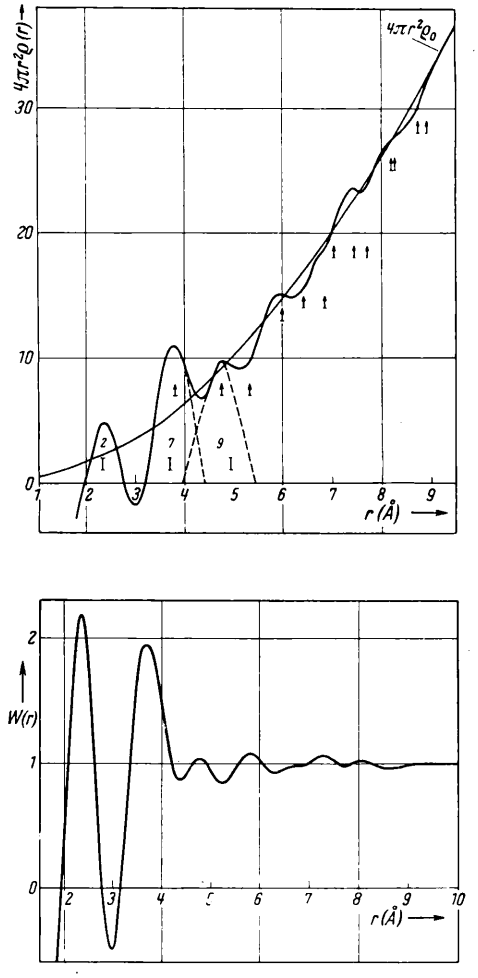


Abb. 6a. Radiale Dichteverteilung } in gefälltem
Abb. 6b. Häufigkeit der Atomlagen } amorphem Se, Präp. VII.

Bei der Auswertung des getemperten Se-Präparates wurden die kristallinen Interferenzen weggelassen, sie ergaben lediglich schmale und steile Erhebungen im gewohnten Kurvenverlaufe. Wie man sieht, stimmen die hierbei erhaltenen Verteilungskurven (vgl. Abb. 7) in ihrem Aussehen mit denen von Abb. 6 im wesentlichen überein; nur sind jetzt die Maxima bei gleicher Lage weit ausgeprägter und die Einschnitte zwischen ihnen z. Tl. erheblich tiefer, wie überhaupt die Kurven insgesamt wèlliger geworden sind. Auffallend ist jedoch, daß sich jetzt auf dem abfallenden Aste des zweiten Maximums in einer leichten Wellung ein neues Maximum abzuzeichnen beginnt.

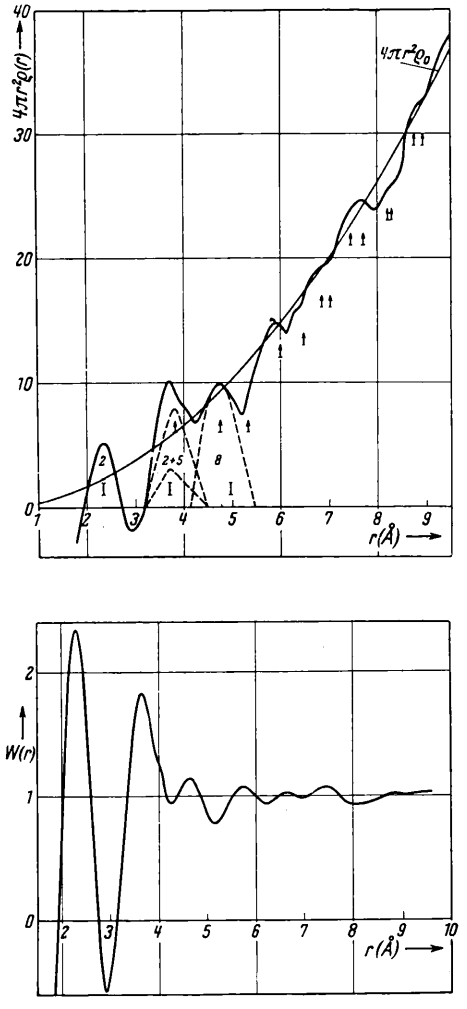


Abb. 7a. Radiale Dichteverteilung } in getempertem
Abb. 7b. Häufigkeit der Atomlagen } amorphem Se, Präp. VIII.

Bei der Bestimmung der Atomabstände aus der Dichteverteilungskurve erweist es sich als störend, daß die Maxima meist nur bis zur 3. Koordination scharf ausgeprägt sind. In Tab. 3 sind deshalb diejenigen Abstandswerte, die infolge der Breite der

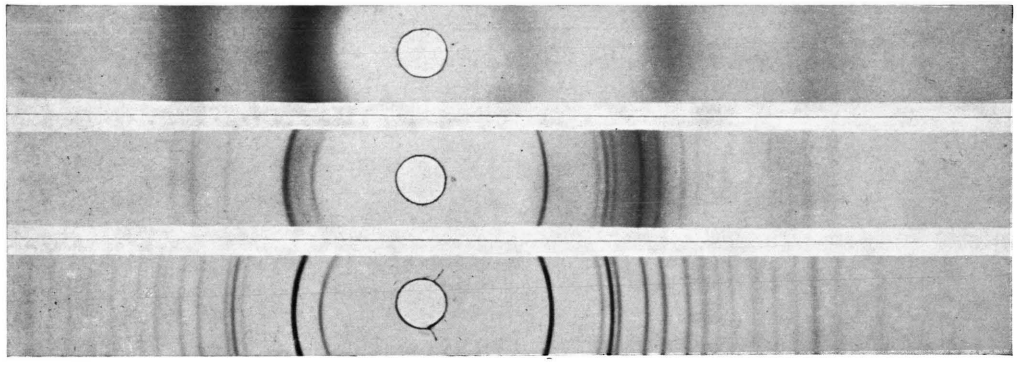


Abb. 2

Abb. 3

Abb. 4

Abb. 2. Se, amorph, gefällt mit Hydrazinhydrat, Präp. VII. Einstrahlwinkel $\alpha \approx 40^0$ (links: Durchstrahlung, rechts: Reflexion).

Abb. 3. Se, amorph bis kristallin, getempert bei $T = 50^0$ C, Präp. VIII. Einstrahlwinkel $\alpha \approx 22^0$ (links: Durchstrahlung, rechts: Reflexion).

Abb. 4. Se, kristallin, gefällt mit Hydrazinhydrat bei $T \approx 100^0$ C. Einstrahlwinkel $\alpha \approx 24^0$ (links: Durchstrahlung, rechts: Reflexion).

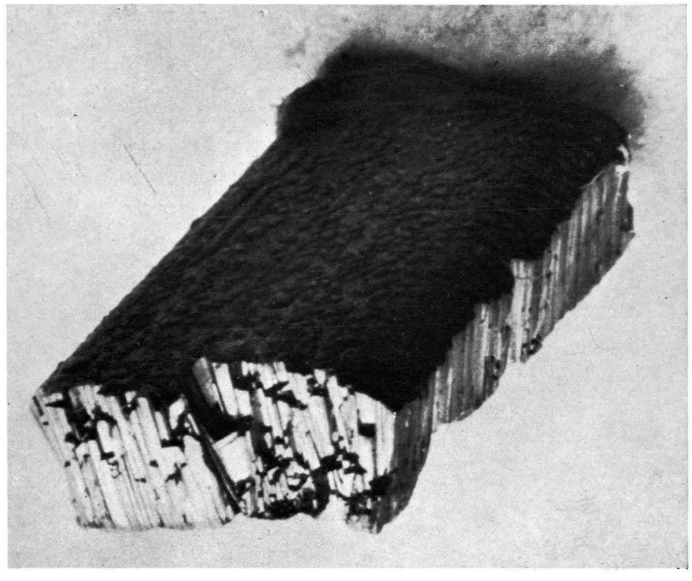


Abb. 14a. Stäbchenstruktur des amorphen Se (Vergr. ≈ 3).

Maxima schwer abzulesen sind, in Klammern angegeben. An diesen Stellen ist noch eine merkliche Erhebung der experimentellen Verteilungskurve über die kontinuierliche Atomdichtekurve vorhanden, was auf eine statistische Anhäufung der Atome in diesen Abständen schließen läßt.

Die Bestimmung der Atomzahlen bereitet bei der 1. Koordination im allgemeinen keinerlei Schwierigkeiten, da das erste Maximum in der Regel scharf vom zweiten getrennt ist. Auch die zweite Koordination läßt sich beim amorphen Se noch mit einiger Genauigkeit bestimmen, da das zweite Maximum relativ deutlich ausgeprägt ist. Bei den höheren Koordinationen treten dagegen immer stärkere Überlagerungen der einzelnen Atomgruppen auf, so daß hier eine Trennung in die einzelnen Sphären nur schwer möglich ist.

Im oberen Teile der Tab. 3* sind die (berechneten) Atomabstände für das Se-Gitter und für den Atomverband einer Se-Kette (Schraubenkette) sowie die (berechneten) Kettenabstände für das Strukturmodell des amorphen Se zusammengestellt. Die zugehörigen Koordinationszahlen sind jeweils mitangegeben. Auf das Kettenmodell des amorphen Se wird an anderer Stelle eingegangen. Im mittleren und unteren Teile dieser Tabelle sind die erhaltenen Atomabstände und Atomzahlen aus der vorliegenden Arbeit[16] und der anderer Autoren aufgeführt. Da im amorphen Se bestimmte Koordinationen des Gitters praktisch zusammenfallen, wird eine unterschiedliche Bezeichnungsweise der Atomabstände und Atomzahlen für beide Phasen notwendig. So beziehen sich mit einem Stern versehene Größen r_ν^* und n_ν^* auf das Se-Gitter, solche ohne Stern dagegen auf das obige Kettenmodell und die gemessenen Werte des amorphen Se.

Bei einem Vergleich der experimentellen und berechneten Abstandswerte in Tab. 3 sieht man, daß Atomabstand und Atomzahl für die 1. Koordination im Gitter und in der amorphen Phase praktisch dieselben sind. Die 2. Koordination des Gitters mit $r_2^* = 3{,}46$ Å fehlt dagegen im amorphen Se. Der Gitterabstand $r_3^* = 3{,}69$ Å tritt wiederum bevorzugt auf, und zwar mit recht geringer Streuung. Für die ersten beiden Atomabstände gilt $r_1 = r_1^*$ und $r_2 \approx r_3^*$. Abweichend vom Gitter mit $n_1^* = 2$, $n_2^* = 4$ und $n_3^* = 2$ findet man bei den untersuchten Se-Proben mit $\sigma_{\text{amorph}} = 4{,}28$ g/cm³ als mittlere Atomzahlen[17] $n_1 = 2{,}4$ und $n_2 = 7{,}1$. Das Atomzahlenverhältnis ist also $n_2/n_1 = 2{,}96 \approx 3$. Man hat offenbar im amorphen Se in der 1. Koordination zwei und in der 2. etwa sechs Atome.

Der untere Teil der Tab. 3 (vgl. Präp. X und XI) enthält die Abstands- und Atomzahlenwerte, wie sie von Hendus[5] sowie Lark-Horovitz und Miller[4] für das glasige Se gefunden wurden. Die hier aufgeführten Zahlenwerte stimmen mit denen der eigenen Untersuchungen an den Präparaten I bis IX recht gut überein.

Vergleicht man die in Tab. 3 aufgeführten Atomabstände miteinander, so sieht man, daß die bevorzugten Abstandswerte der Se-Atome in den verschieden hergestellten Präparaten praktisch dieselben sind; sie streuen um bestimmte Mittelwerte, die offenbar den Idealfall der Atomanordnung im amorphen Zustand kennzeichnen. Die geringen Abweichungen von diesen Mittelwerten liegen zum großen Teile innerhalb der Genauigkeitsgrenzen des Verfahrens. Störend ist dabei, daß die Verteilungskurven von mehreren Aufnahmen bei gleichem Präparat keineswegs immer dieselben sind. Das unterschiedliche Aussehen im Kurvenverlauf ist durch örtliche Verschiedenheiten im strukturellen Aufbau der untersuchten amorphen Schichten bedingt. Die Röntgenaufnahme liefert daher oft nur eine Mittelung über die jeweils vorliegenden Strukturen.

V. Diskussion der Ergebnisse

Die Atomverteilungskurven der Abb. 6 bis 10 zeigen im allgemeinen eine Reihe deutlich ausgeprägter Maxima. Diese Maxima treten in allen Verteilungskurven des amorphen Se auf. Ihre Lagen sind in Tab. 3 für die untersuchten Se-Präparate angegeben; ihnen entsprechen die Atomabstände r_1 und r_2 sowie r_{K_2} bis r_{K_6}. Das Auftreten dieser bevorzugten Abstandswerte und der zugehörigen Atom-

* Tab. 3, s. S. 518 u. 519.

[16] Bei den später erfolgten Untersuchungen am amorphen Se der Hydrazinhydratfällung wurde jede der beiden Streukurven vom gleichen Präparat für sich ausgewertet (vgl. Richter u. Breitling[7]). Bei den anderen amorphen Präparaten wurden die korrigierten Intensitätskurven meistens gemittelt.

[17] Die hohe Atomzahl n ist offenbar durch ein zu frühes Abbrechen der $s \cdot i(s)$-Kurve bedingt; z. Zt. sind Versuche mit Ag-Strahlung im Gange, um den Integrationsbereich nach größeren s-Werten auszudehnen. Untersuchungen an aufgedampftem amorphem Sb[18] mit Cu- und Mo-Strahlung haben gezeigt, daß sich in diesem Falle die Maxima in den Verteilungskurven viel schärfer abzeichnen, daß aber ihre Lagen durch die Erfassung weiterer Interferenzen nicht beeinflußt werden.

[18] H. Richter, G. Breitling u. H. Berckhemer „Struktur des amorphen Antimons". Die Arbeit erscheint in Kürze.

zahlen ist ähnlich wie beim amorphen Ge[6,19] und As[7] durch ein passend gewähltes Strukturmodell bei starker Anlehnung an das zugehörige Gitter zu erklären. Bei Se liegen die Verhältnisse insofern günstiger, als das Gitter von linearen Atomketten mit regelmäßig-periodischer Bauweise gebildet wird.

[19] O. Fürst, R. Glocker u. H. Richter, Z. Naturforschg. **4a**, 541 [1949].

[20] In Anlehnung an E. Brandenberger (Grundlagen der Werkstoffchemie, 1. Aufl., Rascher Verlag, Zürich 1947) ist im folgenden die Baueinheit der amorphen Phase, die meistens mit einem Bauelement des Gitters identisch ist, mit „Grundbaustein" bezeichnet; früher wurde hierfür „Gitterbaustein" gesetzt.

[21] L. R. Maxwell u. V. M. Mosley, Physic. Rev. **55**, 238 [1938]; Amer. physic. Soc. **13**, 10 [1938].

[22] Bei tiefen Temperaturen besteht das Molekül des dampfförmigen Se nach Elektronenbeugungsversuchen von J. D. Howe und K. Lark-Horovitz (Amer. physic. Soc. **11**, 13 [1936]) aus 6 Atomen. Das Se_6-Molekül soll analog dem S_8-Molekül im kristalinen Schwefel eine gefaltete Ringstruktur besitzen. Bei Temperaturen $T \approx 900^0$C ist Se nach Maxwell und Mosley[21] zweiatomig und bei Temperaturen $T \approx 2100^0$C sind die Se-Moleküle nach H. v. Wartenberg (Z. anorg. allg. Chem. **56**, 329 [1908]) durch thermische Dissoziation bereits zur Hälfte in die Atome zerfallen.

a) Kettenstruktur des amorphen Selens

In den Verteilungskurven des amorphen Se sind die ersten beiden Maxima besonders deutlich ausgeprägt; ihnen entsprechen offenbar Atomabstände, die in einem engen Zusammenhange mit dem zugehörigen Gitter stehen. Der Grundbaustein[20] der Se-Kette wird im Gitter vom Se_2-Molekül gebildet, wie es nach Maxwell und Mosley[21] in freier Form bei Temperaturen[22] $T \approx 900^0$C vorkommt. Im Gitter

Berechnete Atomabstände und Atomzahlen	r_1^*	n_1^*	r_2^*	n_2^*	r_3^*	n_3^*
im kristallinen (hexagonalen) Se	2,32	2	3,46	4	3,69	2
in der Schraubenkette des Se-Gitters	2,32	2			3,69	2
im Kettenmodell des amorphen Se (I. Kettenkreis) Kettenabstände: r_{K_I}			3,80	4		
im Kettenmodell des amorphen Se (II. Kettenkreis) Kettenabstände: $r_{K_{II}}$						

Präparat-Herstellung		Präparat Nr.		r_1	n_1			r_2	n_2
Se sublimiert bei Gegenwart von Öldämpfen, Schichtträger auf der Temp. der fl. Luft (viele Fremdatome)		I		2,32	2,5			3,76	6,4
Se sublimiert, Schichtträger auf Zimmertemperatur (wenige Fremdatome)		II		2,35	2,4			3,69	7,0
Se sublimiert, Schichtträger auf der Temp. der fl. Luft und mit Schutzzylinder versehen (kaum Fremdatome)		III	a	2,31	2,4			3,70	7,3
			b	2,32	2,3			3,70	7,0
Se gefällt mit SO_2 bei Zimmertemperatur (kaum Fremdatome)		IV		2,35	2,4			3,70	6,9
Se gefällt mit Hydrazinhydrat (N_2 als Fremdatome)	$T = +18^0$C	V	a	2,34	2,4			3,78	7,1
			b	2,33	2,5			3,72	6,9
	$T = 0^0$C	VI	a	2,31	2,4			3,68	7,0
			b	3,32	2,6			3,75	6,7
	$T = -12^0$	VII	a	2,31	2,3			3,70	6,8
			b	2,35	2,5			3,78	7,3
	Präp. VII etwa 2 Std. auf $T = 50^0$C erhitzt	VIII	a	2,30	2,4			3,76	7,0
			b	2,33	2,5			3,71	7,4
Glasiges Se aus der Schmelze erstarrt		IX		2,36	2,4			3,75	8,0
Glasiges Se nach Hendus		X		2,44	2,0			3,74	8,0
Glasiges Se nach Lark-Horowitz und Miller		XI		2,35				3,70	

Tab. 3. Atomabstände und Atomzahlen im kristallinen und amorphen Se;

ter sind die Se_2-Moleküle nach Art einer Schraubenkette (räumlich gewinkelte Kette, vgl. Abb. 11 oder 14) aneinandergeschlossen, so daß auf den Grundbaustein jeweils nur ein Atom entfällt. Der kürzeste Gitterabstand $r_1^* = 2{,}32$ Å ist im amorphen Zustand mit der zugehörigen Atomzahl $n_1^* = 2$ erhalten geblieben (vgl. Tab. 3, $r_1^* = r_1$ und $n_1^* \approx n_1$); er zeichnet sich in allen Verteilungskurven mit nur sehr geringer Streuung deutlich ab. Dieser Atomabstand stimmt praktisch auch mit dem Abstand der Atome im Molekül des Se-Dampfes überein. Maxwell und Mosley[21] sowie Ketelaar[23] finden hierfür bei Elektronenbeugungsversuchen und bei $T \approx 900^0$C: $r = 2{,}21$ Å bzw. $r = 2{,}34$ Å. Auch der nächste Atomabstand innerhalb der Se-Kette $r_3^* = 3{,}69$ Å scheint im amorphen Zustand noch weitgehend vorhanden zu sein, denn nach Tab. 3 ist $r_3^* \approx r_2$. Die hier beobachtete Atomzahl $n_2 \approx 6$ ist allerdings erheblich größer als in der Kette des Se-Gitters mit jeweils $n_\nu^* = 2$. Der nächste Atomabstand im Verband der Se-Kette $r_7^* = c_H = 4{,}95$ Å, der mit der vertikalen Kante der Elementarzelle identisch ist (vgl. Abb. 11), zeichnet sich in den Verteilungskurven nicht ab, ebensowenig die andere (horizontale) Kantenlänge $a_H = r_4^* = 4{,}34$ Å mit $n_4^* = 6$. Im amorphen Zustand liegt offensichtlich nicht mehr die normale Raumgitterstruktur von Se vor. Mit dem Verlust der Elementarzelle fehlt im amorphen Se auch der Atomabstand der 2. Koordination des Gitters (kürzester Kettenabstand: $r_2^* =$

[23] J. A. A. Ketelaar, Nederl. Tijdschr. Natuurkunde **5**, 236 [1938].

$r_4^*=a_H$	n_4^*	r_5^*	n_5^*	r_6^*	n_6^*	$r_7^*=c_H$	n_7^*	r_8^*	n_8^*	r_9^*	n_9^*	r_{10}^*	n_{10}^*	r_{11}^*	n_{11}^*	
4,34	6	4,49	4	4,92	4	4,95	2	5,69	4	6,04	4	6,58	12	6,68	4	
						4,95	2									
4,74	6	4,75	4	5,28	4			5,99	4	6,42	4	6,85	12	7,02	4	7,44 (4) 8,93 (4)
												6,79 (2)		7,36 (2)		8,21 (6) 7,71 (4) 8,28 (4) [8,75 (4)]

Beobachtete Atomabstände und Atomzahlen in amorphem Se

		r_{K_2}			r_{K_3}			r_{K_4}		r_{K_5}	r_{K_6}
		4,77			5,71		(6,75)	7,45		(8,35)	
		4,71			5,76						
		4,78	5,30)		(5,90)			(7,05)		(8,10)	(8,85)
		4,75	(5,45)		6,00			7,15	7,77	(8,15)	
		4,76			6,00			(7,33)		(8,05)	(8,95)
		4,83	(5,25)		6,10	6,40		(7,20)		(8,30)	
		4,72			(6,10)			(7,10)		(8,10)	(8,85)
		(5,00)			(6,00)			(7,25)		(8,10)	(8,90)
		4,74			(6,15)			(7,15)		(8,20)	(8,75)
		4,76			5,74			(7,12)	(7,70)		(8,80)
		4,75			5,97		(6,80)	7,40		(8,25)	(8,90)
		4,77			(5,90)	(6,35)		7,30		(8,20)	(8,80)
		4,72	(5,30)		5,85	(6,30)	(6,83)		7,68	(8,30)	(8,80)
		4,80			5,87			(7,30)		(8,25)	
		4,79			5,98						
		4,80									

( ) = Lage der Maxima infolge ihrer Breite weniger leicht zu bestimmen.

3,46 Å); diesbezüglich liegen hier die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim amorphen As[24,7]. Damit liegt der Gedanke nahe, daß auch beim amorphen Se die zweite Koordination des Gitters ($r_2^* = 3{,}46$ Å und $n_2^* = 4$) mit in die dritte ($r_3^* = 3{,}69$ Å und $n_3^* = 2$) gerückt ist, so daß hier (zweite Sphäre des amorphen Se: $r_2 \approx 3{,}69$ Å) die Atomzahl $n_2 \approx 4 + 2 = 6$ beträgt. Diese Betrachtungsweise verlangt gegenüber dem Se-Gitter eine Vergrößerung des kürzesten Kettenabstandes $r_2^* = 3{,}46$ Å auf etwa den Abstandwert im Verband der Einzelkette $r_3^* = 3{,}69$ Å[25]. Die Atomabstände innerhalb der Se-Kette sind dagegen nicht abzuändern, d. h. die Se-Kette des Gitters bleibt gleichsam im amorphen Zustand erhalten. Bei einer solchen Betrachtungsweise sind die weiteren beobachteten Atomabstände r_{K_ν} der Tab. 3 als nächste Entfernung der Atome von Kette zu Kette (Kettenabstände r_{K_ν} = Kopplungsperioden) zu deuten; zuvor sei aber der Aufbau des kristallinen (hexagonalen) Se betrachtet und einige Folgerungen aus seinem Gitter hinsichtlich der Struktur des amorphen Se gezogen.

Im hexagonalen Se liegt weitgehend eine rhomboedrische Anordnung der Atome vor; nur sind hier die in die hexagonale Elementarzelle eingebauten Atome infolge des Gitterparameters u nicht genau senkrecht über den Dreiecksschwerpunkten der Basis angeordnet. Die Koordinaten der Atome der Basis lauten: $(u, 0{,}0)$, $(0, u, 1/3)$ und $(\bar{u}, \bar{u}, 2/3)$ mit dem Parameter $u = 0{,}217$; die Kantenlängen der Elementarzelle sind: $a_H = 4{,}34$ Å und $c_H = 4{,}95$ Å. Abb. 11 zeigt die spiralartige Anordnung der Atome

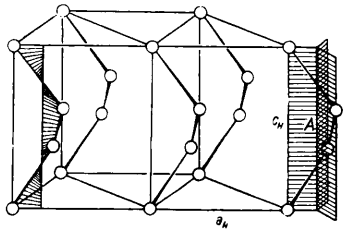


Abb. 11. Strukturmodell des hexagonalen Se.

um die Schraubenachse A des Se-Gitters. Diese trigonale Achse verläuft parallel zur Hauptachse c_H. Die Kantenlänge c_H umfaßt drei Grundbausteine, sie stellt die Translationsperiode τ_1 der Se-Kette dar (vgl. Abb. 14). Die kürzesten Atomabstände im Verband der räumlich gewinkelten Se-Kette sind in Å: $r_\nu^* = 2{,}32; 3{,}69; 4{,}95$ usf.; die zugehörige Koordinationszahl ist jeweils 2. Die Entfernungen der nächsten Atome zwischen benachbarten Ketten (ebenfalls in Å) sind: $r_\nu^* = 3{,}46; 4{,}34; 4{,}49$ usf. mit den Koordinationszahlen 4, 6, 4 usf. (vgl. Tab. 3). In Abb. 12 ist die Lage der Se-Atome bzw. ihrer

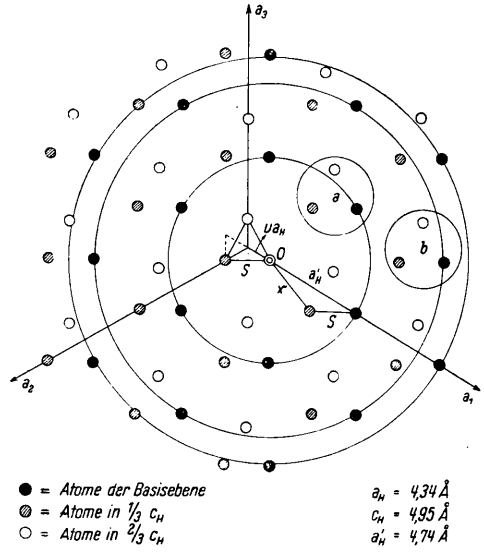


Abb. 12. Lage der Atome und ihrer Projektionen in der Basisebene des Se-Gitters.

Projektionen auf die Basisebene wiedergegeben. Durch den Gitterpunkt O als Ausgangsatom hat man sich eine zentrale Se-Kette gestellt zu denken. Im Abstand $a_H = 4{,}34$ Å umgeben im Gitter 6 gleichwertige Ketten, symmetrisch auf einem Kreis angeordnet, die Zentralkette. Diese 6 Ketten bilden den ersten Kettenkreis um die betrachtete (zentrale) Kette. Im Abstande $r_K = a_H\sqrt{3}$ folgt dann der zweite und für größere Abstände noch weitere solche Kettenkreise.

Die konzentrischen Kreise um das Zentralatom O in Abb. 12 sind jeweils durch die 6 Basisatome der nächsten Kettenkreise gezeichnet. Da diese Kreise mit wachsendem Radius immer stärker aneinanderrücken, bleibt hier der Zustand der Ordnung bei gegebenen statistischen Schwankungen der Atomlagen auf die allernächste Nachbarschaft des

[24] S. Geiling u. H. Richter, Acta crystallogr. [London] **2**, 305 [1949].

[25] Bei Betrachtung der Tab. 3 fällt auf, daß die r_2-Werte nicht um $r_3^* = 3{,}69$ Å streuen, sondern durch Überlagerung mit dem neuen kürzesten Kettenabstand ($r_{K_1} = 3{,}80$ Å) nach größeren Abstandswerten verschoben sind.

Ausgangsatomes O beschränkt (Nahordnung). Die drei eingezeichneten Kreise vermitteln ein anschauliches Bild vom Zustandekommen der Nahordnung bei gegebener Schwankungsbreite für die Lagen der Basisatome.

Die dreifach periodische Regelmäßigkeit des atomaren Aufbaus eines Kristalls verlangt, daß die Se-Ketten auch quer zu den Kettenachsen zweifach periodisch angeordnet, also zu einer symmetriegerechten Kettenstruktur zusammengefaßt sind. Während der Zusammenhalt der Grundbausteine in den einzelnen Ketten auf die Wirkung von Hauptvalenzen (Hauptkräfte) zurückzuführen ist, beruht die Ausrichtung und Bündelung der Ketten zum Kristall auf Nebenvalenzen (Nebenkräften).

Die rascheste Übersicht über die möglichen Erscheinungsformen des amorphen Se erhält man, wenn man die Ordnung im Se-Gitter und damit seine Symmetrie schrittweise abbaut (vgl. Brandenberger[20]). Die Konstitution der dem Gitter zugrunde liegenden kettenförmigen Atomverbände mit τ_1 als Elementarperiode soll dabei nicht geändert werden (vgl. Abb. 14). Hebt man im Se-Gitter eine der freien Translationen τ_2 und τ_3 quer zur Kettenrichtung auf, so zerfällt der dreidimensionale Kristall in zweidimensionale Kettenschichten (Kettenpakete) mit geregelter oder regelloser Anordnung. Im ersten Falle sind die Kettenpakete bei variablem Schichtabstand parallel und beliebig verschoben zueinander angeordnet und im zweiten Falle völlig regellos gelagert. Abb. 13 läßt die Schichtbildung im Se-Gitter besonders eindrucksvoll erkennen. Bezeichnet man jede Struktur, die nicht mehr die Elementarzelle des zugehörigen Gitters als Baueinheit besitzt, schlechthin als „amorph", so wäre damit eine erste Stufe des amorphen Zustandes von Se erreicht; sie ist von verschiedenem Ordnungsgrad. Im Se-Gitter sind aber die beiden Quertranslationen völlig gleichwertig, d. h. beide Translationen quer zur Kettenachse sind gleichzeitig aufzuheben. Hierbei fällt das Se-Gitter in einzelne kettenförmige Atomverbände mit geregelter oder regelloser Lagerung auseinander. Jetzt sind die Se-Ketten mit ihrer streng periodischen Bauweise bei unregelmäßiger Anordnung (regellose Verteilung bei beliebiger Parallelverschiebung und Drehung um die Kettenachse) entweder parallel zueinander orientiert oder gänzlich regellos gelagert. Erst dieses Kettengebilde von verschiedenem Ordnungszustand stellt eine erste Form des amorphen Se dar.

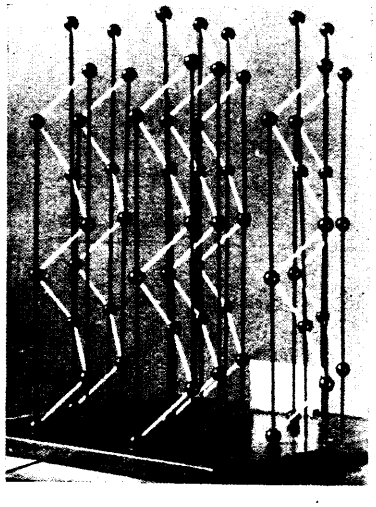


Abb. 13. Schichtstruktur des hexagonalen Se, Ketten als Unterverbände. (Nach P. Niggli, Grundlagen der Stereochemie).

Will man in diesem Kettenverband die Ordnung noch weiter herabsetzen, so verlangt ein solcher Schritt den Verlust des regelmäßigen periodischen Charakters der linearen Se-Ketten, d. h. die Grundbausteine sind jetzt statistisch regellos (willkürliche Abwinklung) miteinander zu verknüpfen, was zu Ketten mit statistisch unregelmäßiger Bauweise[26] führt. Sind diese regellos gebauten Se-Ketten zu einem wirren Durcheinander verknäuelt, ähnlich wie die Zellulosefasern in einem Wattebausch, so ist damit der niedrigste Ordnungsgrad (echt amorphe Zustand) der anfangs dreifach periodischen Kettenstruktur von Se erreicht.

Eine weitere Herabsetzung des Ordnungszustandes in diesem Haufwerk verknäuelter Ketten verlangt einen stärkeren Eingriff in den linearen Atomverband, um ihn in Teilstücke oder gar in die Grundbausteine zu zerlegen. Eine letzte, allerdings tiefer greifende Verminderung des Ordnungsgrades erfordert einen Ab- bzw. Umbau der Grundbausteine selbst.

Diese Überlegungen zeigen, daß beim amorphen Se ähnlich wie beim amorphen As verschiedene Grade des amorphen Zustandes zu unterscheiden sind. Genau wie die kristallinen Stoffe in mehreren Modifikationen vorkommen, tritt auch der amorphe

[26] Ein solcher Atomverband wird oft als „pseudokristallin" bezeichnet. Bei pseudokristallinen Atomverbänden mit nichtlinearen Grundbausteinen können diese bei der Verknüpfung beliebig gegeneinander abgewinkelt und evtl. verdreht sein.

Körper in verschiedenen Formen auf, und zwar oft mit einer besonderen Mannigfaltigkeit (Polymorphie des amorphen Zustandes).

Die Ergebnisse beim amorphen As[7] lassen vermuten, daß auch im amorphen Se die gleiche Anordnung der Atome in (parallelen) Ketten wie im zugehörigen Gitter vorliegt. Dabei ist nach den Ergebnissen der Fourier-Analyse auch hier der kürzeste Kettenabstand des Gitters ($r_2^* = 3{,}46$ Å auf $r_{K_1} \approx 3{,}80$ Å) abzuändern. Die Abmessung des Grundbausteines und die Art seiner Verknüpfung zur Se-Kette sind dagegen beizubehalten (vgl. Abb. 14 bzw. 15 b). Der Rechnung wurde als brauchbarer[27] Kettenabstand $r_{K_1} = 3{,}80$ Å zugrunde gelegt. Dieses Modell bietet die größte Chance, um Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Kettenabständen zu erreichen. Die hierbei

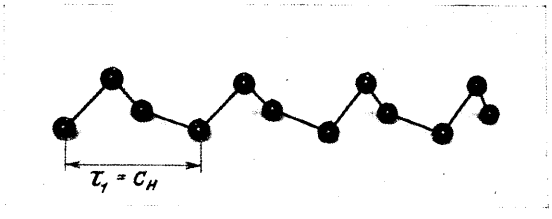


Abb. 14. Schraubenkette des Se-Gitters.

[27] Es wurden noch die folgenden Kettenmodelle durchgerechnet:

1. $r_1 = 2{,}32$, $r_2 = 3{,}69$ und $r_{K_1} = 3{,}85$ Å
2. $r_1 = 2{,}35$, $r_2 = 3{,}77$ und $r_{K_1} = 3{,}69$ Å
3. $r_1 = 2{,}35$, $r_2 = 3{,}77$ und $r_{K_1} = 3{,}80$ Å
4. $r_1 = 2{,}32$, $r_2 = 3{,}69$ und $r_K = 3{,}72$ Å
   $r_K = 3{,}92$ Å.

Im letzten Falle ist eine Parallelverschiebung der Ketten gegenüber der Zentralkette um $^5/_{12}\, c_H$ angenommen. Hierbei spaltet jede Viererkoordination des Gitters im Modell in zwei Zweierkoordinationen auf. Die Rechnung ergibt, daß sich jetzt das Maximum bei $r_{K_2} = 4{,}74$ Å nach größeren r_K-Werten ($r_K = 5{,}43$ bzw. 5,79 Å) verlagert.

[28] Aus der Projektionszeichnung in Abb. 12 folgt: $x^2 = a_H'^2 - 4u\cos^2 30\ (a_H' a_H - u a_H^2)$, hierin bedeutet $u a_H$ den Abstand der nächsten 3 Atome bzw. ihrer Projektionen vom Nullpunkt des Koordinatensystems. Weiter ist:

$x = \sqrt{r_{K_1}^2 - {}^1/_9 c_H^2}$ Projektion des kürzesten (ersten) Kettenabstandes $r_{K_1} = 3{,}80$ Å,

a_H' = Abstand der ersten 6 Basisatome von O im amorphen Se (zweiter Kettenabstand),

$a_H = r_4^* = 4{,}34$ Å, $c_H = r_7^* = 4{,}95$ Å } Kantenlängen des Se-Gitters,

$u = 0{,}217$, Parameter des Gitters, er ist mit der Se-Kette für den amorphen Zustand beizubehalten.

erhaltenen Abstandswerte[28] (Kettenabstände) für die Atome des (erweiterten) ersten und zweiten Kettenkreises vom Ausgangsatom O der Zentralkette (vgl. Abb. 12) sind in der vierten und fünften Zeile der Tab. 3 angegeben. Bis zur elften Spalte sind die vergrößerten (berechneten) Kettenabstände den entsprechenden (darüberstehenden) Gitterabständen unmittelbar zuzuordnen. Für Atomabstände $r_K > 7{,}02$ Å ist diese Zuordnung wegen der Häufung der Abstandswerte unterblieben. Vergleicht man die beobachteten Atomabstände r_1, r_2 und r_{K_ν} in Tab. 3 mit den in derselben Spalte darüberstehenden (berechneten) Abstandswerten, so zeigt diese Zusammenstellung in aller Deutlichkeit, daß die experimentellen Werte mit den berechneten weitgehend übereinstimmen, und zwar bis zu Atomabständen $r_{K_6} \approx 8{,}85$ Å. Neben diesen Kettenabständen r_{K_2} bis r_{K_6}, die in den Abb. 6 bis 10 mit den Abszissen der stärksten Maxima übereinstimmen, zeichnen sich in den einzelnen Verteilungskurven noch weitere Kettenabstände bald stärker, bald schwächer als Maxima ab; auch den Abszissen dieser Maxima entsprechen nach Tab. 3 bestimmte (berechnete) Atomabstände von Kette zu Kette.

Die Bestimmung der bevorzugten Atomabstände und die Diskussion des obigen Strukturmodells er-

Aus der Gleichung für x^2 ergibt sich: $a_H' = 4{,}74$ Å. Mit Kenntnis von a_H' bestimmt man für das Zentralatom O die Atomabstände innerhalb der Basisebene (Kettenabstände) und die Entfernungen zu den eingezeichneten Projektionspunkten. Die zugehörigen Abstände der Atome (Kettenabstände) außerhalb der Projektionsebene ($H = \pm {}^1/_3\, c_H, \pm {}^2/_3\, c_H, \pm c_H \ldots$) ergeben sich nach dem Satze von Pythagoras. Hierbei ist zu beachten, daß die Atome oberhalb der Basisebene im Zeigersinne, unterhalb im Gegenzeigersinne aufeinander folgen (vgl. Abb. 11); dabei ist jeweils vom Atom der Basisebene auszugehen.

Da für das Modell des amorphen Se die gleiche Struktur der Kette wie im Gitter angenommen wird, geht mit dem Ausdruck $u a_H$, der für die Atomabstände innerhalb der Se-Kette neben der Kantenlänge c_H mitbestimmend ist, auch die Kantenlänge a_H in die Berechnung ein. Dabei wird u. a. auch der c_H-Wert des Gitters zunächst als fest gegeben angenommen. Die späteren Ausführungen zeigen indessen, daß dieser Abstandswert im Verband der Einzelkette des amorphen Se starken Schwankungen unterliegt. Diese Streuungen sind von wesentlichem Einfluß auf die größeren Atomabstände innerhalb der Se-Kette ($r_\nu \geqq c_H = 4{,}95$ Å), doch ohne praktische Bedeutung für bestimmte Kettenabstände (vgl. V b, 2 und 3).

Zur Berechnung der Atomabstände im Verband der Se-Kette wird daher von den Größen: a_H, c_H und u mit $H = \pm {}^1/_3\, c_H, \pm {}^2/_3\, c_H, \pm c_H$ usf. ausgegangen. Hierbei ist zu beachten, daß die Projektion der Se-Atome auf die Basisebene gleichseitige Dreiecke liefert. Die Rechnung ergibt dann unmittelbar: $r_1^* = 2{,}32$ Å, $r_3^* = 3{,}69$ Å usf., ebenso $\varphi_N = 101^0\,51'$.

folgt ausschließlich an Hand der Dichteverteilungskurven. Die zugehörigen Kurven für die Lagenwahrscheinlichkeit der Atome im amorphen Se wurden jeweils mitaufgezeichnet. Diese Darstellung läßt die Lage der Maxima z. Tl. besser erkennen. Leider ist sie zur Abstandsbestimmung ungeeignet, da hier die Maxima in verschiedenem Maße nach kleineren r-Werten verschoben sind. Die $W(r)$-Kurven vermitteln lediglich einen raschen Überblick über den Ordnungszustand in den untersuchten Schichten; hierzu werden sie vorwiegend herangezogen. Die Abb. 6a bis 10a geben die Übereinstimmung beobachteter und berechneter Abstandswerte anschaulich wieder. Hierin bezeichnen die Striche mit Querbalken I die Atomabstände: $r_1^* = 2{,}32$ Å, $r_3^* = 3{,}69$ Å und $r_7^* = c_H = 4{,}95$ Å innerhalb der Se-Kette, und die Pfeile ↑ legen die Kettenabstände mit $r_{K_1} = 3{,}80$ Å als kürzeste Kopplungsperiode fest (vgl. Tab. 3, Zeile 3 sowie 4 und 5). Dabei sind die Pfeile teilweise zu Gruppen zusammengefaßt, entsprechend den beobachteten Überlagerungen der einzelnen Atomgruppen. In diesen Abbildungen fallen die Pfeile weitgehend mit den mehr oder minder stark ausgeprägten Maxima der radialen Verteilungskurve zusammen. Bis hinauf zu Kettenabständen $r_{K_6} \approx 8{,}85$ Å besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Abstandswerten. Für die niedrigen Koordinationen ist in den Abb. 6a und 7a die Aufteilung in die einzelnen Atomgruppen durchgeführt. Hierbei wurde der Fläche unter dem ersten Maximum die Atomzahl 2 zugeordnet. Die Atomzahlen der folgenden Koordinationen wurden dagegen auf- oder abgerundet. Ein Vergleich dieser Atomzahlenwerte mit denen der Tab. 3 (vgl. Zeile 3 und 4) zeigt, daß auch die gemessenen Koordinationszahlen mit den dort aufgeführten weitgehend übereinstimmen.

Aus dieser guten Übereinstimmung beobachteter und berechneter Abstands- und Atomzahlenwerte ist zu schließen, daß sich im amorphen Se nicht nur der Grundbaustein, sondern *gleichsam* die ganze Kette[29] des Se-Gitters wiederfindet. Aus der Übereinstimmung[30] zwischen den beobachteten und berechneten Abstandswerten folgt weiter[31], daß die spiralförmig gebauten Atomketten im amorphen Se weniger geknickt oder gar geknäuelt sind, d. h. sie sind vorwiegend gerade. Die vorliegenden Versuche lassen also durch das Vorhandensein des Grundbausteines und durch das Auftreten bestimmter (berechneter) Kettenabstände auf die Existenz der räumlich gewinkelten Kette und ihre geregelte Anordnung im amorphen Se schließen.

Die Verteilungskurven in den Abb. 6 bis 10 zeigen je nach der Herstellungsart der Se-Proben charakteristische Unterschiede; sie seien daher kurz betrachtet. Die Kurven der Abb. 6 wurden an amorphem Se der Hydrazinhydrat-Fällung erhalten (vgl. Tab. 3, Präp. VII). Hier klingen die Maxima mit wachsendem Abstand vom Zentralatom immer stärker ab, d. h. der Zustand der Unordnung wird immer größer. So zeichnet sich der Kettenabstand $r_K = 6{,}85$ Å mit 12 Atomen nur sehr schwach ab; andererseits fällt aber auf, daß die folgenden Maxima für Abstandswerte $r > 7{,}0$ Å trotz geringerer Atomzahl wiederum ausgeprägter sind. Dieser Befund tritt in Abb. 7a nach Tempern des Präparates VII im Hochvakuum noch deutlicher zutage (vgl. auch Tab. 3, Präp. VIII). Jetzt sind die Maxima schärfer und die Kurve ist insgesamt welliger geworden. Nach den Abb. 7a und b besitzt das getemperte amorphe Se

[29] Rein rechnerisch fanden I. Stranski, R. Kaischew und L. Krastanow (Z. Kristallogr. 88, 329 [1934]), daß im Atomverband einer Se-Kette stärkere Kräfte wirksam sind als von Kette zu Kette. Beim Schmelzen von Se bildet sich daher zunächst eine quasikristalline Flüssigkeit, bestehend aus Se-Ketten, welche bei höherer Temperatur in kleinere Kettenkomplexe oder gar in einzelne Se-Atome zerfallen.

[30] Ein Zerfall der dreifach periodischen Kettenstruktur des Se-Gitters in zweidimensionale Kettenschichten (Kettenpakete) mit beliebiger Parallelverschiebung und unterschiedlichen Schichtabständen (geregeltes Aggregat zweidimensionaler Kristalle) ist wegen der Gleichwertigkeit der Quertranslationen ($\tau_2 = \tau_3$; τ_1 = Kettenperiode) nicht zu erwarten. Auch die Ergebnisse der Fourier-Analyse sprechen wegen

1. der größeren Anzahl der beobachteten Atomabstände und ihrer abweichenden Größe und
2. der beobachteten Atomzahlen

nicht für das Vorliegen solcher Kettenschichten mit jeweils 2 oder 4 Atomen in jeder Koordination. Experimentell findet man z. B. in der 2. Koordination im Abstande $r_2 \approx 3{,}69$ Å etwa 6 Atome, bei Vorliegen von Kettenpaketen hätte man dagegen nur 2 Atome in diesem Abstande zu erwarten. Die nächste Koordination innerhalb einer solchen Kettenschicht liefert abermals 2 Atome bei $r_4^* = 4{,}34$ Å, wieder abweichend vom Experiment. Wegen der Gleichwertigkeit der Translationen τ_2 und τ_3 wird bei deren Aufhebung, wie oben diskutiert, die Kettenstruktur des Se-Gitters in Übereinstimmung mit dem Experiment in ein räumliches System geregelter linearer Atomverbände übergeführt.

[31] Aus dieser Übereinstimmung ist, wie später gezeigt wird, nicht zu folgern, daß die Se-Ketten von dem gleichen regelmäßig periodischen Bau wie im Gitter sind.

wohl noch die gleiche Struktur wie eine frisch hergestellte amorphe Schicht, doch sind jetzt die statistischen Streuungen der Atomlagen erheblich geringer geworden. Besonders auffallend ist auch hier die wiedereinsetzende Differenzierung im Kurvenverlaufe für Abstandswerte $r > 7{,}0$ Å. Nicht weniger überraschend ist die deutliche Wellung[32] auf dem rechten Aste des zweiten Maximums, sie ist sicherlich durch die erste Kopplungsperiode bei $r_{K_1} = 3{,}80$ Å verursacht, die sich hier abzuzeichnen beginnt. Die zweite Aufnahme von diesem Präparat ergab praktisch den gleichen Befund.

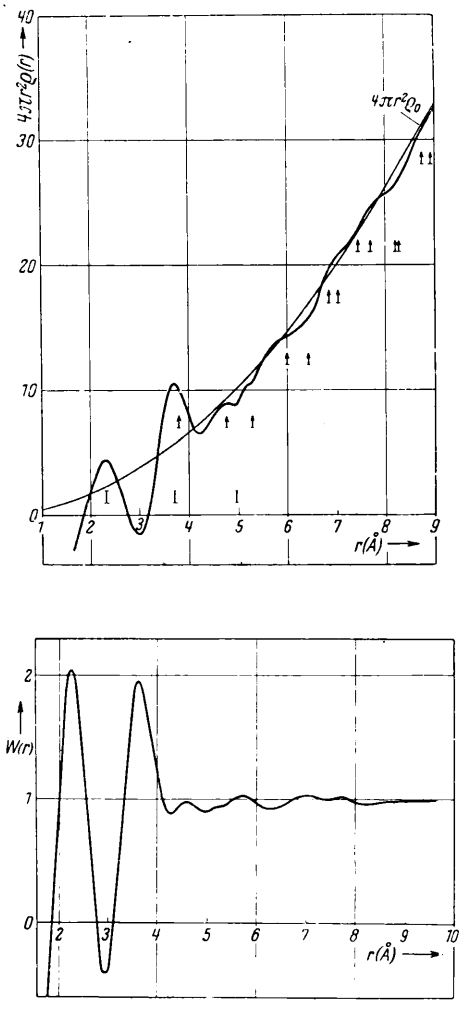


Abb. 8a. Radiale Dichteverteilung | in sublimiertem amorphem Se,
Abb. 8b. Häufigkeit der Atomlagen | Präp. III (kaum Fremdatome).

[32] In gleicher Weise tritt auch beim amorphen Ge der kürzeste (neue) Kettenabstand in Erscheinung.

Verteilungskurven mit wenig ausgeprägtem Habitus werden häufig bei den sehr reinen Se-Proben erhalten, d. h. dann, wenn bei der Herstellung der Präparate auf das Fehlen von Fremdatomen, wie bei den Präparaten III und IV der Tab. 3 geschehen, größtmöglicher Wert gelegt wird. Aufnahmen an solchen Proben liefern offenbar wegen der fehlenden Fremdatome neben den amorphen Interferenzen einzelne Reflexe oder gar eine ganze Reihe schwacher Debye-Scherrer-Ringe von hexagonalem Se. In diesem Falle zeigt die $4\pi r^2\varrho(r)$- bzw. die zugehörige $W(r)$-Kurve (vgl. Abb. 8), abgesehen von den ersten beiden Maxima, nur geringe Oszillationen um die mittlere makroskopische Dichte bzw. um den Wert $W(r) = 1$, d. h. hier beschränkt sich

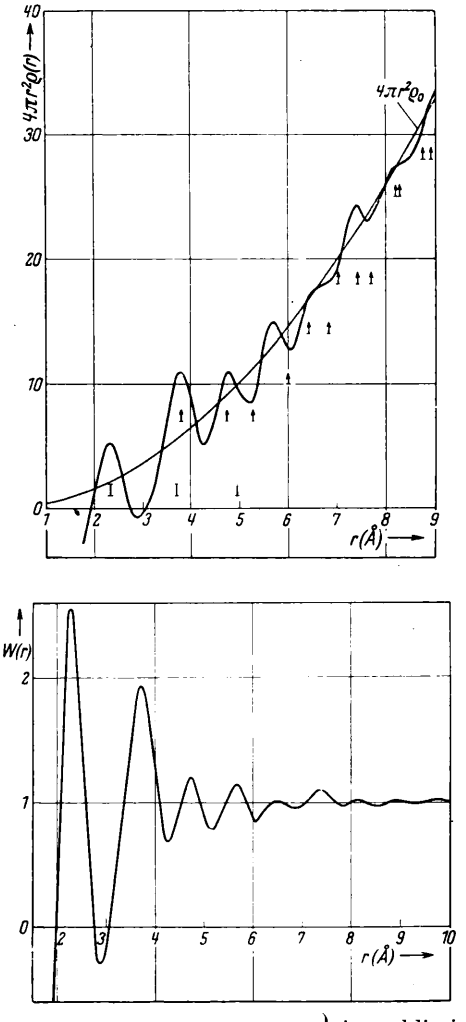


Abb. 9a. Radiale Dichteverteilung | in sublimiertem amorphem Se,
Abb. 9b. Häufigkeit der Atomlagen | Präp. I (viele Fremdatome).

der Zustand der Ordnung auf die allernächste Nachbarschaft eines Atoms. Bei den sehr reinen Se-Proben ist die Breite des ersten Maximums und seine etwa gleiche Höhe mit dem zweiten überraschend (vgl. Abb. 8b). Besonders scharf ausgeprägte Maxima bis zu großen Abstandswerten erhält man dagegen beim Aufdampfpräparat I der Tab. 3, das bei Gegenwart von Fremdatomen (Kohlenwasserstoffen) und gleichzeitiger Kühlung der Auffangfläche hergestellt wurde (vgl. Abb. 9). Aufnahmen an solchen Schichten zeigen lediglich die amorphen Interferenzen; sie bestätigen damit die bekannte Tatsache, daß die Gegenwart von Fremdatomen und die Kühlung der Auffangfläche die Ausbildung der amorphen Phase stark begünstigen. In der Aufdampfschicht des Präparates I haben offenbar die eingelagerten Kohlenwasserstoffe eine größere Ordnung in der Lagerung der Se-Ketten bewirkt. Besonders in der $W(r)$-Kurve der Abb. 9b kommt diese stärkere Ordnung deutlich zum Ausdruck. In Abb. 9a ist die Abweichung des vierten Maximums $(r_{K_3})_{beob.} = 5{,}71$ Å vom berechneten Werte[33] $(r_{K_3})_{ber.} = 5{,}99$ Å auffallend (vgl. Tab. 3, Präp. I). Diese Verschiebung ist offensichtlich durch Überlagerung mit den benachbarten Atomgruppen bedingt. Auch hier ist für Atomabstände $r > 7{,}0$ Å eine wiedereinsetzende Bevorzugung bestimmter Abstandswerte vorhanden. Diese Differenzierung des Kurvenverlaufes hängt offenbar mit dem inneren Aufbau des amorphen Se zusammen.

Auch die Verteilungskurven von glasigem Se in Abb. 10 zeigen ausgeprägte Maxima. Im Gegensatz zu den vorliegenden Versuchen läßt die Verteilungskurve von Hendus keinerlei Verschiebung des r_{K_3}-Wertes erkennen; seine Abstandswerte stimmen mit den berechneten bestens überein (vgl. Tab. 3, Präp. X). In einigen Fällen, z. B. in den Abb. 6b und 8b ist die Höhe des dritten Maximums weniger groß als die der folgenden Maxima. Dieser Befund läßt sich vielleicht durch eine stärkere Verschiebung der Ketten in Richtung ihrer Achsen erklären[27].

Die verschieden hergestellten amorphen Se-Präparate liefern im wesentlichen dieselben Atomabstände, wie man sie aus dem vorliegenden Strukturmodell errechnet. Im glasigen und roten (sublimierten und gefällten) Se liegt die gleiche Anordnung der Atome vor. Von den Atomabständen innerhalb der Se-Kette zeichnet sich lediglich der Grundbaustein ab; alle übrigen (gemessenen) Abstandswerte sind ausschließlich als Kettenabstände zu deuten. [Beachte die vielen Pfeile (Kettenabstände) in den Abb. 6a bis 10a und im Gegensatz hierzu die wenigen Kettenabstände (nicht markierte Maxima) in der As-Arbeit[7].] Dabei ist allerdings zu beachten, daß beim amorphen Se das zweite Maximum durch Überlagerung der zweiten Koordination innerhalb der Einzelkette ($r_3^* = 3{,}69$ Å und $n_3^* = 2$) mit der ersten Koordination der Nachbarketten ($r_{K_1} = 3{,}80$ Å und $n_{K_1} = 4$) entstanden ist, also durch eine Überlagerung zweier Atomgruppen. Beim Zusammenbau der Se-Ketten zum Kettenbündel des amorphen Zustandes näheren sich diese linearen Atomverbände auf einen Abstandswert ($r_{K_1} = 3{,}80$ Å), der

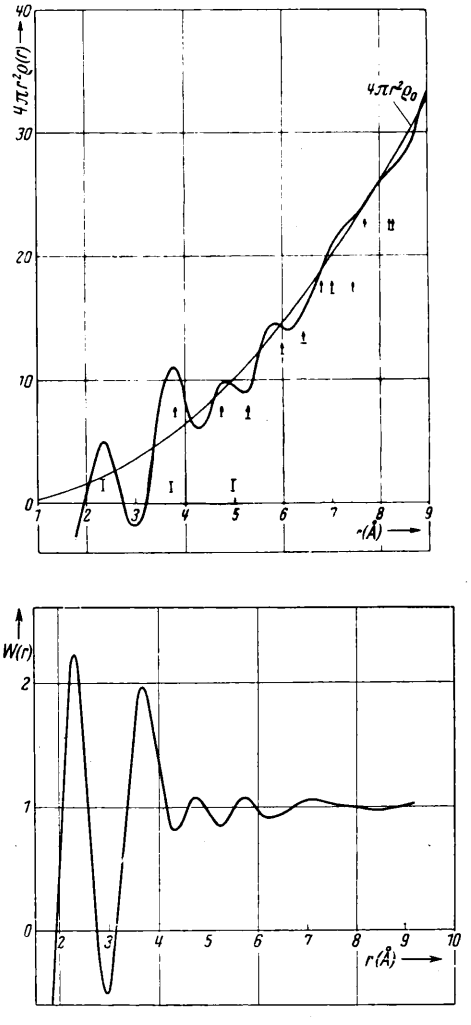


Abb. 10a. Radiale Dichteverteilung } in glasigem Se,
Abb. 10b. Häufigkeit der Atomlagen } Präp. IX.

[33] Im folgenden ist mitunter gesetzt:
$r_{K_\mu} = (r_{K_\mu})_{beob.}$ bzw. $(r_{K_\mu})_{ber.}$.

mit dem zweitkleinsten Atomabstande innerhalb der Se-Kette ($r_3^* = 3{,}69$ Å) weitgehend übereinstimmt. Hierbei bildet sich ein übergeordneter dreidimensionaler Atomverband mit einparametrigen Zusammenhängen unter den Se-Atomen heraus. Beim amorphen Sb besteht kein solcher Zusammenhang. Hier liegt die Kopplungsperiode r_{K_1} zwischen den beiden (kleinsten) Abstandswerten r_1 und r_2 des Grundbausteines (Sb_4-Tetraeder), es gilt also $r_1 < r_{K_1} < r_2$. Dabei ist erstaunlich, mit welch geringer Streuung sich bei Sb dieser charakteristische Abstandswert in der Verteilungskurve abhebt. Das zugehörige Maximum steht nämlich den Maxima für die Abmessungen des Grundbausteines nichts an Schärfe nach. Beim amorphen Si, Ge, As und Se besitzt der kürzeste Kettenabstand sicherlich dieselbe geringe Streuung, nur ist er hier von dem zweitkleinsten Atomabstand innerhalb der Einzelkette mit seinem etwa gleichen Abstandswert überlagert, und zudem liegen von diesen Elementen nur Cu-Aufnahmen vor. Der kürzeste Kettenabstand kann daher in der Verteilungskurve des amorphen Si, Ge, As und Se nicht mit derselben Schärfe wie bei Sb hervortreten (beachte auch V b, 3).

Während bei As verschiedene Formen des amorphen Zustandes festgestellt wurden, existiert beim amorphen Se nur die hier beobachtete Kettenform; sie entspricht der Stäbchenstruktur bei As. Diese Stäbchenstruktur ist auch hier genau wie beim amorphen As makroskopisch zu beobachten (vgl.[33a] u. Abb. 14 a *). Beim amorphen Se sind die Stäbchen ebenfalls senkrecht zur Unterlage ausgerichtet. Abb. 14 a *stellt somit eine weitere Stütze der Kettenstruktur des amorphen Se dar, auf die anfangs lediglich aus den Atomverteilungskurven geschlossen wurde. Diese Abbildung zeigt weiter, daß hier, ähnlich wie beim sublimierten amorphen As, die Ketten praktisch gerade sind. Das neue Kettenmodell steht wie beim amorphen Si, Ge, As und Sb in enger Beziehung zum zugehörigen Gitter[34], es unterscheidet sich von ihm neben der statistischen Lagerung der Ketten vornehmlich durch eine Vergrößerung des kürzesten Kettenabstandes. Das neue Strukturmodell besitzt einen höheren Ordnungsgrad, als man nach den obigen allgemeinen Ausführungen günstigstenfalls erwartet. Hierbei ist allerdings der entscheidende Einfluß der Fremdatome am Zustandekommen der amorphen Phase nicht außer acht zu lassen.

b) Folgerungen aus dem vorliegenden Kettenmodell und Vergleich der Ergebnisse beim amorphen Selen und Arsen

1. Für die folgenden Betrachtungen ist es von Vorteil, als Grundbaustein der Se-Kette nicht, wie bisher geschehen, das Stäbchengebilde (Se_2-Molekül), anzusehen, sondern das gleichschenklige Dreieck[35] mit $\varphi = 105^0 20'$, das jeweils zwei solche Stäbchen miteinander bilden (vgl. Abb. 15 b). Zu dieser Annahme ist man auch (neben: $r_1 = r_1^*$ und $r_2 \approx r_3^*$) dadurch berechtigt, daß die aus dem vorliegenden Strukturmodell errechneten Kettenabstände mit den beobachteten praktisch übereinstimmen, was nur durch die besondere Stabilität dieser Dreiecke und ihre weitgehend gesetzmäßige Verknüpfung zu erklären ist. Ändert man z. B. den Schenkelwinkel φ des Grunddreiecks um kleine Beträge $\Delta\varphi$, so durchläuft nach Tab. 4 seine Basis r_3^* ein ganzes

Länge der Basis r_3^* in Å			
ohne Drehung	bei Drehung um		
	$\Delta\varphi = \mp 5^0$	$\Delta\varphi = \mp 10^0$	$\Delta\varphi = \mp 15^0$
3,69	3,43 → 3,92	3,14 → 4,12	2,48 → 4,29

Tab. 4. Länge der Basis r_3^* des Grunddreiecks bei Änderung des Schenkelwinkels φ um $\Delta\varphi = \mp 5^0$, $\mp 10^0$ und $\mp 15^0$ ($r_1^* = 2{,}32$ Å, $r_3^* = 3{,}69$ Å und $\varphi = 105^0 20'$).

Abstandsintervall, d. h. die Basis würde sich bei den vorgegebenen Änderungen von φ in der Verteilungskurve nicht diskret abzeichnen. Dieser Befund steht aber in scharfem Gegensatz zum Experiment ($r_2 \approx r_3^* = 3{,}69$ Å), das für eine praktische Konstanz der Abmessungen des Grunddreieckes spricht. Der beobachteten maximalen Änderung von $r_2 = 3{,}68$ Å bis 3,78 Å (vgl. Tab. 3) entspricht nämlich nur eine Gesamtänderung von $\Delta\varphi = 4{,}5^0$. Hierin ist allerdings die nicht unwesentliche Ver-

[33a] Kurz vor Abschluß der Drucklegung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von dieser Aufnahme. Herr Dr. Weber, S. A. F., Nürnberg, überließ sie uns freundlicherweise zur Reproduktion; ihm sei hierfür bestens gedankt.

* Abb. 14a, s. Tafel S. 516a.

[34] Strukturmodelle, die eine geschlossene (ringförmige) Anordnung für die Se-Atome (Se_6- oder Se_8-Ringe) im amorphen Zustand verlangen, müssen in der Verteilungskurve mehr als zwei scharfe Maxima mit bestimmten Lagenverhältnissen liefern, da der Grundbaustein, unabhängig von der Art seiner Verkettung, fest vorgegebene Abstandswerte besitzt.

[35] Ähnlich bestimmt beim H_2O die gewinkelte Anordnung der beiden H-Atome bezüglich des O-Atomes ein gleichschenkliges Dreieck als Elementargebilde, das hier allerdings einzeln, d. h. für sich allein als Molekül beständig ist.

lagerung des Maximums von r_2 durch Superposition mit dem von r_{K_1} mitenthalten. Im Atomverband einer Se-Kette sind nach Abb. 15b jeweils zwei Dreiecke so aneinandergeschlossen, daß sie eine Seite gemeinsam haben. Die konstante gegenseitige Neigung der Dreiecke beträgt im Gitter $\varphi_N = 101^0\,51'$. Die kürzeste Verbindung benachbarter Atome in dieser Kette[36] miteinander verknüpfter Dreiecke ergibt die lineare Se-Kette.

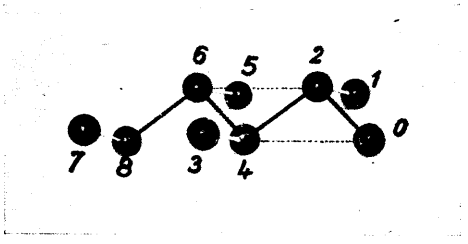


Abb. 15a. Praktisch unveränderliche Lage der As-Atome bei kleinen Verdrehungen der Grundbausteine (As_4-Tetraeder).

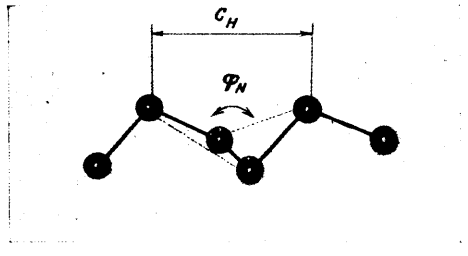


Abb. 15b. Stark veränderliche Lage der Se-Atome bei kleinen Verdrehungen der Grundbausteine (Se-Dreiecke).

2. Beim amorphen As hat man es mit räumlichen, beim amorphen Se dagegen mit linearen Ketten zu tun (vgl. Abb. 15a und b). Da bei As im allgemeinen die Randatome (Randatome = ungeradzahlig) in der Verteilungskurve nicht in Erscheinung treten, verhalten sich die As-Ketten ebenfalls wie lineare Atomverbände, allerdings von statistisch unregelmäßiger Bauweise. Zwischen beiden Kettenformen besteht aber ein grundsätzlicher Unterschied. Bei As liegen die Innenatome der Kette (Innenatome = geradzahlig) in einer Ebene ($\varphi_N = 180^0$), bei Se[37] dagegen auf einer räumlich gewinkelten Kette (Schraubenkette mit $\varphi_N = 101^0\,51'$). Kleine Verdrehungen der angeschlossenen Grundbausteine um die gemeinsame Dreieckseite ändern bei As die Lage und damit auch die Abstände der Atome zum Zentralatom nicht wesentlich (vgl. Abb. 15a sowie Richter und Breitling[7]). Die Se-Atome werden dagegen nach Tab. 5 durch solche Verdrehungen ganz erheblich in ihrer Lage und in ihren Abständen beeinflußt (vgl. auch Abb. 15b). Der dritte Atomabstand ($r_3 \approx r_7^* = c_H = 4{,}95$ Å)[37a] und alle weiteren Abstände innerhalb der Kette des amorphen Se liefern daher im Gegensatz zum As in der Verteilungskurve lediglich einen diffusen Untergrund, über dem sich die horizontalen und schwach geneigten Kettenabstände, die durch solche unterschiedlichen Neigungen der miteinander verknüpften Dreiecke weniger stark betroffen werden, deutlich abzeichnen. So ist es zu verstehen, daß der dritte Atomabstand innerhalb der (linearen) Einzelkette in der Verteilungskurve des amorphen As noch sehr deutlich in Erscheinung tritt, nicht aber beim amorphen Se. Für das Fehlen von r_3 (und $r_{\prime\prime} > r_3$) ist also weniger seine geringe Atomzahl[38] ($n_3 = n_7^* = 2$) gegenüber den weit größeren Koordinationszahlen der benachbarten Kettenabstände verantwortlich zu machen (vgl. Tab. 3), als vielmehr seine starken Änderungen mit φ_N und damit letzten Endes die statistisch regellose Bauweise der Se-Ketten. Weiter ist es verständlich, daß beim amorphen As vorwiegend die Abstände der Innenatome im Verband der Einzelkette neben den Kettenabständen den Verlauf der Verteilungskurve bis zu großen r-Werten bestimmen, daß sich dagegen beim amorphen Se die Eigenstruktur der Kette schon für kleine Abstandswerte ($r > 4{,}0$ Å) in der $4\pi r^2 \varrho\,(r)$- bzw. $W(r)$-Kurve überhaupt nicht mehr abzeichnet. Hier bestimmt aus-

Atomabstand $r_7^* = c_H$ in Å			
ohne Drehung	bei Drehung um		
	$\Delta\varphi_N = \mp 10^0$	$\Delta\varphi_N = \mp 20^0$	$\Delta\varphi_N = \mp 30^0$
4,95	4,78 → 5,13	4,61 → 5,28	4,40 → 5,41

Tab. 5. Größe des Atomabstandes $r_7^* = c_H$ bei Änderung des Neigungswinkels φ_N um $\Delta\varphi_N = \mp 10^0, \mp 20^0$ und $\mp 30^0$ ($r_1^* = 2{,}32$ Å, $r_3^* = 3{,}69$ Å, $r_7^* = 4{,}95$ Å und $\varphi_N = 101^0\,51'$).

[36] Ein Kettenglied besteht jetzt aus 2 Dreiecken, also aus 2 Grundbausteinen (vgl. Abb. 15b).

[37] Man gelangt von der Se-Kette zur linearen As-Kette, wenn man jeweils $\varphi_N = 180^0$ macht. Beide Ketten sind als eine Verknüpfung von Dreiecken aufzufassen.

[37a] Aus dem Fehlen von c_{II} ist zu schließen, daß hier die Se-Ketten nicht von dem periodischen Bau wie im Gitter sind.

[38] Für die einzelne (lineare) As-Kette ist die Atomzahl ebenfalls jeweils nur zwei.

schließlich die Parallel-Lagerung der Ketten und damit die Vielfalt der Kopplungsperioden den weiteren Kurvenverlauf.

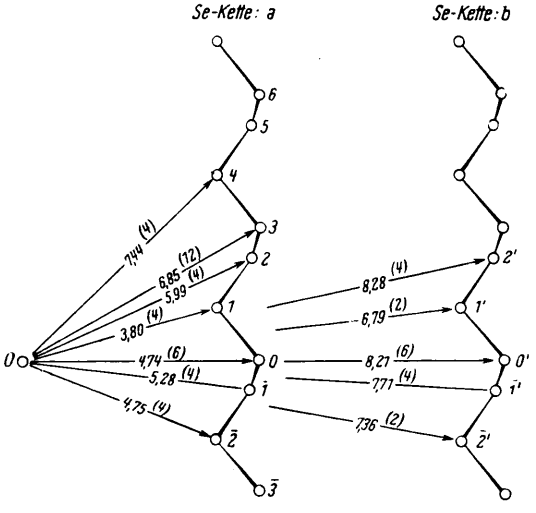


Abb. 16a. Lage zweier Se-Ketten im amorphen Zustand.

3. Abb. 16a zeigt die Lage zweier Se-Ketten des ersten und zweiten Kettenkreises bei idealer (gitterähnlicher) Anordnung um das Ausgangsatom O für den amorphen Zustand ($r_{K_1} = 3{,}80$ Å). Die tatsächliche Lage der beiden Ketten a und b zueinander geht aus der Projektionszeichnung in Abb. 12 hervor. Hier sind die betrachteten Se-Ketten durch umschriebene kleine Kreise hervorgehoben. Die Abstände der Atome in $H = 0,\ \pm 1/3\, c_H,\ \pm 2/3\, c_H,\ \pm c_H$ usf. vom Ausgangsatom O (Kettenabstände) sind in Abb. 16a eingezeichnet, ebenso sind die zugehörigen Koordinationszahlen, jeweils in Klammern, angegeben (vgl. Tab. 3). Bei Betrachtung der Verteilungskurven in den Abb. 6a, 7a und 9a fällt auf, daß mitunter das Maximum bei $r_{K_3} \approx 5{,}99$ Å, ganz besonders aber das bei $r_K \approx 6{,}85$ Å (Atomzahl = 12) stark verbreitert und weniger deutlich ausgeprägt ist, während die folgenden Maxima bei $r_{K_4} \approx 7{,}40$ Å; $r_K \approx 7{,}68$ Å; $r_{K_5} \approx 8{,}30$ Å und $r_{K_6} \approx 8{,}85$ Å trotz ihrer erheblich größeren Abstandswerte und geringeren Atomzahlen noch recht deutlich zu erkennen sind (vgl. besonders Abb. 7a). Um diesen experimentellen Befund zu verstehen, ist zu beachten, daß die Atome im amorphen Zustand keine festen Raumlagen einnehmen, sondern um diese, und zwar vornehmlich in Richtung der Kettenachse statistisch regellos verteilt sind. So ist in Abb. 16b eine Verschiebung der betrachteten Se-Ketten um $\pm \Delta r$ in ihrer Längsrichtung bei fester Lage des Ausgangsatoms O angenommen. Die Parallelverschiebung $\Delta r = \pm 0{,}46$ Å ist so gewählt, daß sich

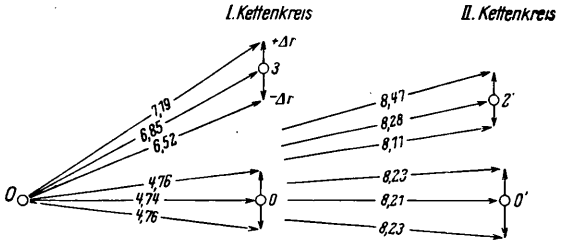


Abb. 16b. Änderung der Kettenabstände im amorphen Se bei einer Parallelverschiebung der Ketten um $\Delta r = \pm 0{,}46$ Å und bei festem Ausgangsatom.

dabei der Kettenabstand $r_K = 6{,}85$ Å um 10% ändert. Wie Abb. 16b und besonders Tab. 6 zeigen, werden von einer solchen Parallelverschiebung der Ketten die steilen Atomabstände des ersten und zweiten Kettenkreises stark, die horizontalen, also die senkrechten Abstände zu den Ketten, dagegen nur unmerklich betroffen. In ähnlicher Weise wirkt sich auch die oben besprochene Änderung des Neigungswinkels φ_N der miteinander verknüpften Grundbausteine aus; verwickelter werden die Verhältnisse, wenn hierzu noch eine Drehung der Kette um ihre eigene Achse tritt. Läßt man ferner auch für das Bezugsatom O diese Änderungen der Atomlage zu, so werden hierdurch die vorliegenden Abstandsverhältnisse nicht grundsätzlich geändert, sondern das von den Atomen durchlaufene Abstandsintervall wird noch unbestimmter und diffuser.

So zeigt ein Vergleich der bevorzugten Atomabstände in den Abb. 6a, 7a und 9a mit den in Abb. 16a eingezeichneten Abständen, daß sich die horizontalen und schwach geneigten Kettenabstände[39] des ersten und zweiten Kettenkreises[40] in den Verteilungskurven scharf abheben, und daß die schrägen und steilen Abstände dagegen weniger deutlich oder kaum zu beobachten sind. Besonders in der Atomdichtekurve des getemperten Präpa-

[39] Die in Abb. 16a nicht eingezeichneten (berechneten) Kettenabstände $r_K = 6{,}42$ Å sowie $r_K = 7{,}02$ Å bzw. $r_K = 8{,}75$ Å der Tab. 3 gehören zu zwei anderen Se-Ketten des ersten bzw. dritten Kettenkreises.

[40] Ähnlich liegen die Verhältnisse beim amorphen As, wo für große r-Werte die kürzesten Abstände zur übernächsten Kette bzw. Schicht den Verlauf der Atomverteilungskurve mitbestimmen.

Atom-nummer	Höhenlage der Atome in c_{II}	Atomabstände in Å ohne Parallel-verschiebung der Ketten	Atomabstände in Å bei Parallel-verschiebung d. Ketten um $\Delta r = \pm 0{,}46$ Å	Lage der Atome
4	4/3	7,44	7,03 → 7,85	I. Kettenkreis Kette: a
3	1	6,85	6,52 → 7,19	
2	2/3	5,99	5,74 → 6,30	
1	1/3	3,80	3,62 → 4,02	
0	0	4,74	4,74 → 4,76	
$\bar{1}$	−1/3	5,28	5,16 → 5,45	
$\bar{2}$	−2/3	4,75	4,44 → 5,08	
3′	1	9,59	9,32 → 9,80	II. Kettenkreis Kette: b
2′	2/3	8,28	8,11 → 8,47	
1′	1/3	6,79	6,70 → 6,92	
0′	0	8,21	8,21 → 8,23	
$\bar{1}'$	−1/3	7,71	7,62 → 7,82	
$\bar{2}'$	−2/3	7,36	7,16 → 7,57	
—	1/3	6,42	6,31 → 6,56	I. Kettenkreis (andere Kette)
—	2/3	7,02	6,82 → 7,25	
—	2/3	8,75	8,59 → 8,93	III. Kettenkreis

Tab. 6. Änderung der Kettenabstände im amorphen Se bei Parallelverschiebung der Ketten und festgehaltenem Zentralatom.

rates tritt u. a. der praktisch horizontale Kettenabstand $(r_K)_{beob.} = 7{,}68$ Å zum zweiten Kettenkreis sehr deutlich hervor (vgl. Abb. 7a und auch Tab. 6). In den Präparaten I, VII und VIII liegt eine weitgehend geordnete Lagerung der Se-Ketten vor (vgl. die Abb. 9, 6 und 7 sowie in Tab. 3 die besondere Herstellung dieser Se-Proben). Im allgemeinen ist eine so hohe Ordnung in der Lagerung der Ketten nicht vorhanden, so daß die bevorzugten Atomabstände selten so deutlich wie hier zu beobachten sind.

Zusammenfassend läßt sich bezüglich der Kettenstruktur des amorphen Se sagen: Das neue Kettenmodell hat mit dem Se-Gitter nur den Grundbaustein gemeinsam; es unterscheidet sich von ihm durch:

1. das Vorhandensein von Ketten mit statistisch regellosem Charakter,
2. die vergrößerten Kettenabstände,
3. die statistisch unregelmäßige Streuung der Atomlagen infolge der Parallelverschiebung und evtl. Drehung der Ketten.

Dabei ist der Ordnungsgrad innerhalb der Se-Kette für gleiche r-Werte weniger groß als der von Kette zu Kette. Der Verlauf der Atomverteilungskurve von Se wird daher sehr früh von den Kettenabständen bestimmt (Gegensatz zum sublimierten As). Diese Kettenstruktur des amorphen Se ist nicht durch eine bloße „Verwackelung" der Atomlagen des hexagonalen Se-Gitters zu erreichen.

VI. Übergang amorph → kristallin nach den Ergebnissen der Fourier-Analyse

Zur Überführung des amorphen Se in die zugehörige kristalline Struktur bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Tempern der amorphen Präparate und
2. Fällen von amorphem Se bei höheren Temperaturen.

Hier wurde der erste Weg gewählt.

a) Tempern von amorphem Selen

Es liegt der Gedanke nahe, daß der Übergang der amorphen Se-Modifikation in die kristalline kontinuierlich erfolge, d. h. die Atomabstände im amorphen Se nähern sich langsam den Abstandswerten des zugehörigen Gitters. Um diese Frage zu prüfen, wurde das bei $T = -12°C$ gefällte Präparat etwa 2 Stdn. im Hochvakuum auf $T = 50°C$ erhitzt. Hierbei ging seine Farbe von lilarot in ein dunkles Blaugrau über. Jetzt konnten, wie die mikroskopische Untersuchung ergab, keinerlei rote Bereiche mehr festgestellt werden. Die Röntgenaufnahme in Abb. 3 zeigt dagegen neben den kristallinen (hexagonalen) Ringen noch die amorphen Interferenzen von Se. Das Resultat der Fourier-Analyse dieser Aufnahme gibt Abb. 7 wieder. Diese Verteilungskurve läßt keine Änderung der beobachteten Atomabstände und Atomzahlen erkennen (vgl. Präp. VIII in Tab. 3); ebenso treten keine neuen Abstands-

werte auf, die für einen steten Übergang der amorphen Se-Phase in die zugehörige kristalline Struktur bzw. für das Auftreten von Zwischenstrukturen sprächen. Wie Tab. 3 für die verschieden hergestellten Se-Präparate zeigt, ist hier weder hinsichtlich der Atomabstände noch der Koordinationszahlen ein Gang mit der Temperatur festzustellen.

Genau wie beim amorphen As[41] nähern sich auch hier die Atome benachbarter Ketten auf einen definierten kürzesten (charakteristischen) Abstandswert ($r'_{K_1} > r_2 \approx r_3^*$), der von den Se-Atomen, unabhängig von der Art der eingebauten Fremdatome, bevorzugt eingenommen wird. Man kann sich das Auftreten des neuen Kettenabstandes ($r_{K_1} = 3{,}80$ Å) vielleicht dadurch erklären, daß die Se-Ketten im amorphen Zustand noch eine gewisse Bindung zueinander besitzen; denn ohne diese ist deren weitgehende Parallelorientierung, d. h. das Auftreten bestimmter Kettenabstände, schwer verständlich. Beim Kristallisationsprozeß springen, im Bilde des obigen Kettenmodells gesprochen, die Atome der benachbarten und ausgerichteten Ketten plötzlich von den Abstandswerten des amorphen Zustandes (Kettenabstände: $r_{K_1} = 3{,}80$ Å usf.) auf die des Se-Gitters (Kettenabstände: $r_2^* = 3{,}46$ Å usf.) über. Der Vorgang der Kristallbildung bleibt nach Abb. 3 zunächst auf einzelne Bereiche beschränkt, und zwar bilden sich die dichtest besetzten Netzebenen des hexagonalen Raumgitters zuerst heraus. Im Gegensatz zum amorphen As liegt hier kein genau definierter Umwandlungspunkt vor. Der Übergang in die zugehörige kristalline Struktur erstreckt sich vielmehr ähnlich wie beim amorphen Si, Ge und Sb je nach der Menge und Art der eingeschlossenen Fremdatome über ein größeres Temperatur- oder Zeitintervall.

b) Einfluß der Fremdatome

Ungeklärt ist die Rolle der Fremdatome am Zustandekommen der amorphen Phase. Zunächst seien die Se-Präparate mit geringer Anzahl eingelagerter Fremdatome betrachtet. Hier liefern die Aufdampfversuche bei tiefen Temperaturen und gleichzeitigem Fehlen von Fremdatomen sowie die Fällungsversuche mit SO_2 amorphe bis kristalline Präparate (vgl. Tab. 3, Präp. III und IV), d. h. hier liegen beide Phasen, die amorphe und die kristalline, nebeneinander vor, wobei allerdings die amorphe Komponente weitaus am stärksten vertreten ist. In allen anderen Fällen, wo die Anzahl der Fremdatome erheblich größer ist, wurden keinerlei Anzeichen der Kristallisation beobachtet. Obwohl die Beugungsdiagramme der Präparate III und IV einige scharfe Reflexe und einzelne Debye-Scherrer-Ringe[42] von hexagonalem Se zeigen, lassen die zugehörigen $4\pi r^2 \varrho(r)$- bzw. $W(r)$-Kurven im Gegensatz zu As[7] einen solchen Prozeß der Kristallbildung in kleinsten Bereichen nicht erkennen. Auffallend ist in Abb. 8b die etwa gleiche Höhe des ersten und zweiten Maximums. Vergleicht man diese $W(r)$-Kurve mit denen der anderen Se-Präparate, so stellt man fest, daß hier das erste Maximum breiter, dafür aber weniger hoch ist. Die gleiche Höhe der beiden Maxima in Abb. 8b ist also durch ein Zurückbleiben des ersten Maximums gegenüber dem zweiten bedingt. Genau die gleiche $W(r)$-Kurve erhält man auch bei dem chemisch gefällten Se-Präparat IV. Ein Mangel an Fremdatomen bedingt nach Abb. 8 ein stärkeres statistisches Schwanken der Atomlagen. Gibt man bei diesen Aufdampfversuchen nur wenige Fremdatome (Kohlenwasserstoffe) zu, so ist das erste Maximum wieder schmäler und höher, gleichzeitig treten die Kettenabstände in den Verteilungskurven wieder ausgeprägter hervor. So hat es ganz den Anschein, als ob die ein- oder angelagerten Kohlenwasserstoffe nicht allein die freien Valenzen abgebrochener Ketten absättigen, sondern zudem die Se-Ketten schlauchartig umhüllen, und dadurch die Streuung der Atomlagen herabsetzen.

Stellt man die Se-Schicht durch Aufdampfen bei der Temperatur der flüssigen Luft, aber bei Gegenwart von Fremdatomen (Kohlenwasserstoffen) her, wie beim Präp. I geschehen, so sind sämtliche Maxima scharf ausgeprägt (vgl. Abb. 9). Während bei einem Mangel an Fremdatomen (vgl. Präp. III und IV) die Se-Ketten weniger geordnet sind, so wirken hier die eingebauten Kohlenwasserstoff-Ketten ausrichtend auf die Se-Ketten ein, sie parallelisieren, sie ordnen die Ketten. Eine solche Richt-

[41] Richter und Breitling[7] geben für das amorphe As als kürzesten Ketten- oder Schichtabstand an:

$$(r_{K_1})_{\text{subl.}} = 3{,}50 \text{ Å}$$
$$(r_{K_1})_{\text{gefällt}} = 3{,}90 \text{ Å}$$

an Stelle von $r_2^* = 3{,}15$ Å als entsprechenden Gitterwert. Solche neuen Bindungsabstände der Atome wurden auch beim amorphen Si, Ge und Sb beobachtet. R. Forrer (J. Chimie Physique **46**, 561 [1949]) gelangt rechnerisch zu etwa denselben Zahlenwerten für die kürzesten Kopplungsperioden.

[42] Bei der Auswertung der Diagramme wurden auch hier die kristallinen Interferenzen fortgelassen.

wirkung der Kohlenwasserstoffe ist bei einer ringförmigen Anordnung der Se-Atome weniger wahrscheinlich. So ist also der Ordnungsgrad im amorphen Se bei Gegenwart von Fremdatomen (Kohlenwasserstoffen) größer als ohne sie.

Bei den Aufdampfversuchen, insbesondere mit Sb und J, hat sich immer wieder gezeigt, daß die Gegenwart von Fremdatomen (in richtiger Menge!) sowie die Kühlung der Auffangfläche für die Bildung der amorphen Phase und ihre Existenz unerläßlich sind. So waren auch bei den Sublimationsversuchen mit J[43] die aufgedampften Schichten, ähnlich wie beim sublimierten Sb, selbst bei Temperaturen $T \approx -150^0$C immer kristallin, wenn die Fremdatome fehlten, dagegen stets amorph, wenn diese vorhanden waren. Auch hier wurden im Augenblick der Kristallisation die eingebauten Fremdatome frei, entsprechend den Umwandlungsversuchen an amorphem As[24,44] und Se. Die eingelagerten Fremdatome wirken offenbar hemmend auf den Vorgang der Kristallbildung ein, so daß der amorphe Zustand gleichsam als eine „verhinderte" Kristallisation anzusehen ist.

c) Lagerung der Se-Ketten

Auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials hat man sich folgendes Bild vom Aufbau des amorphen Se aus der Dampfphase zu machen. Bei der Kondensation des Se-Dampfes auf der Auffangfläche oder bereits auf dem Wege nach dort schliessen sich die Moleküle durch homöopolare Bindung[45] zu einem kontinuierlich sich fortsetzenden Molekül, d. h. zur Se-Kette, aneinander. Die Ketten sind zunächst noch beliebig geknickt und geknäuelt. Erst wenn gewisse Nebenkräfte zu den Nachbarketten wirksam werden, erfolgt eine Ausrichtung und lose Bündelung der Ketten zu einer geregelten Anordnung. In diesem Falle sind die Ketten weitgehend parallel zueinander ausgerichtet und haben sich, abweichend vom Gitter, auf den kürzesten Kettenabstand $r_{K_1} = 3{,}80$ Å genähert, der für den amorphen Zustand charakteristisch ist. Die Abstände benachbarter Atome im Verband einer Kette sind hier erheblich kleiner als die Entfernung nächster Atome von Kette zu Kette. Die Se-Ketten treten daher im amorphen Zustand weit ausgeprägter als im zugehörigen Gitter als die eigentlichen Bauverbände der Struktur in Erscheinung. In diesem Kettenbündel nehmen die Se-Atome ähnliche Raumlagen wie im Gitter ein, nur sind sie um die veränderten Lagen, vor allem in Richtung der Kettenachse, statistisch regellos verteilt. Beim Kristallisationsvorgang näheren sich die Ketten unter Austritt der eingelagerten Fremdatome sprunghaft auf die Atomabstände des zugehörigen Gitters. Dieses Zusammenrücken der Ketten und ihre gesetzmäßige Lagerung führt unmittelbar zur normalen Raumgitterstruktur von hexagonalem Se[46].

Eine schemat. Zeichnung möge einige Phasen der Kristallbildung veranschaulichen. In Abb. 17 sind verschiedene Stufen der Kettenlagerung in zweidimensionaler Darstellung wiedergegeben. Abb. 17a bzw. b stellt die regellose bzw. die geregelte

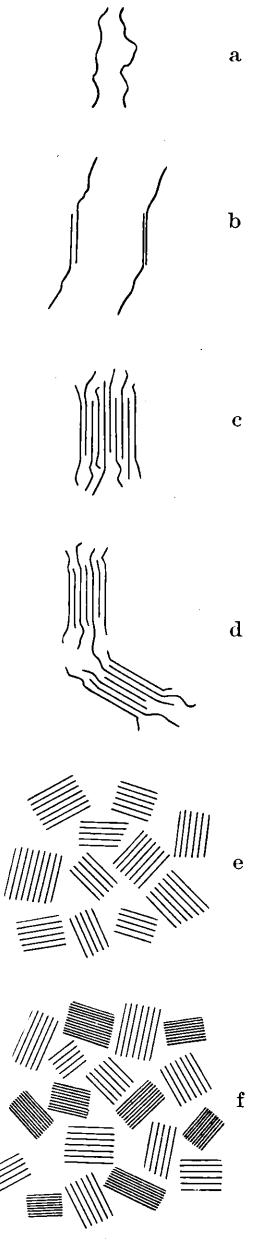


Abb. 17. Lagerung der Se-Ketten (vgl. E. Brandenberger[20], Grundlagen der Werkstoffchemie).
a) Regellose Lagerung zweier Ketten.
b) Parallelorientierung zweier Ketten mit ausfransenden Kettenenden ($r_{K_1} = 3{,}80$ Å, amorpher Zustand; $r_2^* = 3{,}46$ Å, kristalliner Zustand).
c) Bündelung der Ketten (amorpher Teilbereich).
d) Verknüpfung zweier Kettenbündel z. einem amorphen Bereich.
e) Regellos gelagerte amorphe Teilbereiche.
f) Gemischte Phase, aus amorphen ($r_{K_1} = 3{,}80$ Å) und kristallinen ($r_2^* = 3{,}46$ Å) Teilbereichen bestehend.

[43] H. Richter u. H. Grimminger, Unveröffentlichte Elektronenbeugungsversuche an J-Schichten bei tiefen Temperaturen.
[44] H. Richter, Physik. Z. **44**, 406 [1943].
[45] J. D. Bernal, Trans. Faraday Soc. **25**, 375 [1929].
[46] P. Niggli, Grundlagen der Stereochemie, 1. Auflage, S. 227, Birkhäuser Verlag, Basel 1945.

Anordnung zweier Se-Ketten dar. Im letzten Falle haben sich die Ketten, abgesehen von ihren ausfransenden Enden, im kürzesten Kopplungsabstand $r_{K_1} = 3{,}80$ Å bzw. $r_2^* = 3{,}46$ Å (amorpher bzw. kristalliner Zustand) parallel zueinander gelagert. In Abb. 17c sind die Se-Ketten zu einem größeren amorphen Bezirk zusammengeschlossen. Die ausfransenden Enden einzelner Ketten können nach Abb. 17d auch verschiedenen amorphen Teilbereichen angehören, d. h. hier erstreckt sich ein einzelner Atomverband über verschiedene Bezirke. Abb. 17e zeigt eine völlig regellose Lagerung amorpher Teilbereiche bei Weglassung der ausfransenden Kettenenden und bei fehlender Verknüpfung der Kettenbündel zu einem Bereich. In Abb. 17f ist eine gemischte Phase wiedergegeben; sie besteht in einem Nebeneinander von kristallinen ($r_2^* = 3{,}46$ Å) und amorphen ($r_{K_1} = 3{,}80$ Å) Teilbereichen. Auch hier kann ein und derselbe Atomverband verschiedenen Kettenbündeln angehören, mitunter sogar einem kristallinen und amorphen zugleich. In diesem Falle liegt eine Kettenstruktur mit zweierlei Ordnungszustand vor. Die Übergangsgebiete zwischen den einzelnen Teilbereichen besitzen dagegen eine weniger geordnete Lagerung der Ketten. In diesen Zwischengebieten fehlt die gegenseitige Kopplung der Ketten (echt amorphe Phase). Die Zwischengebiete spielen gleichsam die Rolle von Scharnieren im Aggregat der kristallinen und amorphen Teilbereiche. Die Abb. 17a bis f zeigen, daß auch das amorphe Se in kleinsten Bereichen wie der Kristall anisotrop ist; makroskopisch gesehen ist es indessen immer isotrop.

Bei Beachtung spezieller Versuchsbedingungen erhält man die Stäbchenstruktur von Se (vgl. Abb. 14a). Im allgemeinen werden aber die amorphen Teilbereiche nach Art der Abb. 17e, also regellos, gelagert sein. Die Se-Ketten sind dann offenbar von geringer Ausdehnung. Ihre freien Enden werden durch Fremdatome abgesättigt, ebenso werden die leeren Räume in und zwischen den amorphen oder gemischten Teilbereichen durch eingelagerte Fremdatome wenigstens teilweise ausgefüllt sein. Da im amorphen Se keine Leitfähigkeit besteht, existieren offenbar keine zusammenhängenden Atomverbände, die sich über verschiedene Teilbereiche durch die ganze Schicht erstrecken. Im geschmolzenen Se liegt in der Nähe seines Schmelzpunktes wahrscheinlich die gleiche spiralartige Anordnung der Atome vor. Hier sind die Ketten, vor allem mit wachsender Überhitzung, vermutlich regellos gelagert, so daß sich in der Verteilungskurve des flüssigen Se günstigstenfalls die kürzesten Atomabstände innerhalb der Einzelkette, aber keine bevorzugten Kettenabstände mehr abzeichnen können.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß im amorphen Se ein hoher Ordnungsgrad besteht. Vom rein amorphen Zustand als einem wirren Durcheinander verknäuelter Ketten ist man weit entfernt. Die Struktur des amorphen Se steht vielmehr dem zugehörigen Gitter äußerst nahe, denn es ist nur ein kleiner Schritt von der statistischen und aufgelockerten Parallel-Lagerung der Ketten im amorphen Zustand zu deren streng gesetzmäßiger Anordnung im Kristall.

Herrn Professor Dr. R. Glocker danken wir für sein stetes und förderndes Interesse an dieser Arbeit, ebenso Herrn Dr. G. Breitling für vielseitige Hilfe und anregende Diskussionen; der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Bereitstellung von Röntgen-Röhren und Apparaten unseren verbindlichen Dank aus.

Der Einfluß von Zweierstößen auf die molekulare Gasströmung

I. Lange, kreiszylindrische Röhre

Von J. W. Hiby und M. Pahl

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 533–541 [1952]; eingegangen am 7. März 1952)

Bei einer molekularen Gasströmung (mittlere freie Weglänge $\lambda \gg$ mittleren Wandabstand) bewirken Zweierstöße eine Abweichung gegenüber der idealen Molekularströmung ($\lambda \to \infty$), und zwar wird die Strömung, je nach der geometrischen Form des Strömungswiderstandes, durch die Stöße behindert oder verstärkt. Die Kinetik der relativ seltenen Zweierstöße kann (unter der Voraussetzung eines genügend kleinen Druckgradienten) näherungsweise auf das Problem der Einzelstreuung von Molekülen in einem Gas mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung zurückgeführt werden, für die wir kürzlich im starrelastischen Kugelmodell eine Funktion der Richtungsverteilung abgeleitet haben.

Im vorliegenden I. Teil wird im Anschluß an Rechnungen von Pollard und Present eine Näherungsgleichung gewonnen für den Leitwert F einer langen, kreiszylindrischen Röhre im molekularen Strömungsbereich als Funktion des mittleren Gasdruckes $\bar{p}$. Aus dem Vergleich mit Messungen von Knudsen, Gaede und Klose ergibt sich der Maxwellsche Reflexionskoeffizient für H_2, N_2, O_2 und CO_2 im Mittel zu $f = 0{,}98 \pm 0{,}01$. Auf die Problematik, die mit der Definition dieses Koeffizienten zusammenhängt, wird ausführlich eingegangen.

Der II. Teil der Arbeit wird andere Formen von Strömungswiderständen behandeln: Spaltkanal zwischen ebenen, parallelen Platten; kreisrunde Lochblende; kurze Röhre; poröses Medium.

1. Bisher vorliegende Rechnungen über molekulare Strömung

Eine Gasströmung, in der Zusammenstöße der Gasmoleküle miteinander selten auftreten im Vergleich zur Zahl der Stöße gegen die Wand des Strömungswiderstandes, heißt nach Knudsen eine „Molekularströmung". Den Strömungswiderstand von Röhren in Abhängigkeit von deren geometrischen Abmessungen haben Knudsen, von Smoluchowski und Clausing exakt berechnet für den Grenzfall unendlicher freier Weglänge der Gasmoleküle[1]. Praktisch treten aber stets Zweierstöße auf, deren Einfluß auf die Strömungsgeschwindigkeit bei genügend kleinen Drucken zwar im allgemeinen gering ist, jedoch bei besonderen Querschnittsformen eine erhebliche Abweichung vom rein molekularen Grenzfall bewirkt. Auf letztere Tatsache sind wir im Zuge eigener Untersuchungen über die trennungsfreie Strömung von Gasgemischen aufmerksam geworden[2]. Da bisher noch keine befriedigende Theorie vorliegt, welche die Abhängigkeit der molekularen Strömung von der mittleren freien Weglänge λ (zwischen je zwei Stößen eines Gasmoleküls gegen ein anderes Gasmolekül) erfaßt, haben wir versucht, dieses Problem zu klären. Auch abgesehen von der genannten Spezialfrage dürfte im Hinblick auf die ständig wachsende Bedeutung der Vakuumtechnik die Kinetik der Gasströmung unter Berücksichtigung von Wand- sowie von Zweierstößen von Interesse sein. Die vorliegende Arbeit behandelt nun die Druckabhängigkeit der Strömung eines reinen Gases, wobei λ jedoch groß bleiben muß gegen den Rohrdurchmesser bzw. eine entsprechende Dimension des Strömungsquerschnittes. Es erscheint vernünftig, in diesem Druckgebiet von molekularer Strömung (im weiteren Sinn) zu sprechen, und den Fall $\lambda \to \infty$ als „rein molekularen" Grenzfall zu bezeichnen.

Das Gesetz der rein molekularen Strömung durch

[1] Ausführliche Zusammenstellung dieser Formeln siehe bei S. Dushman, Scientific Foundations of Vacuum Technique, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1949, und R. Jaeckel, Kleinste Drucke, Springer, Berlin 1950.

[2] Wird demnächst ebenfalls in Z. Naturforschg. veröffentlicht. Teilweise vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft in Bayern (Gerlach-Tagung) am 31. 7. 1949.

eine Röhre der Länge l mit kreisförmigem Querschnitt πa^2 hat Knudsen[3] auf zwei verschiedenen Wegen abgeleitet. Die eine Methode ist exakt: Ausgangspunkt ist die Annahme „diffuser" Wandreflexion (Cosinusgesetz); es wird die Richtungsverteilung der Moleküle bestimmt, die in der Zeiteinheit ein Flächenelement des Rohrquerschnittes durchfliegen, sodann über alle Richtungen und über den Querschnitt integriert. — Eine Strömung G [Torr · cm³/sec], geteilt durch die erzeugende Druckdifferenz Δp [Torr], bezeichnet man allgemein als Leitwert oder auch als „spezifische Strömung" $F = G/\Delta p$ [cm³/sec]. Knudsens Integration ergibt für den Leitwert einer langen Röhre ($l \gg 2a$):

$$ {}^1F_0 = \frac{2\pi}{3}\,\frac{\bar{v}a^3}{l}\left[\frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{sec}}\right]. \qquad (1{,}1) $$

Der untere Index 0 deutet an, daß es sich um den Grenzwert für $\bar{p} \to 0$ handelt. $\bar{v} = \sqrt{8RT/\pi M}$ ist die mittlere Molekülgeschwindigkeit. Von Smoluchowski[4] leitete wenig später ab, daß ein Faktor $(2 - f)/f$ hinzutritt, wenn — entsprechend der Formulierung von Maxwell — nur der Bruchteil f nach dem Cosinusgesetz, dagegen $1 - f$ spiegelnd zurückgeworfen wird. Der linke, obere Index 1 in (1,1) soll die spezielle Annahme $f = 1$ kennzeichnen. Allgemein gilt also

$$ F_0 = \frac{2\pi}{3}\,\frac{2-f}{f}\,\frac{\bar{v}a^3}{l}\left[\frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{sec}}\right]. \qquad (1{,}2) $$

Die 2. Methode von Knudsen ist eine Impulsbetrachtung, in der jedoch mehrere Fehler enthalten sind, die sich nur im Falle kreisförmigen Querschnitts zufällig gegenseitig aufheben. Sie führt zu einer Gleichung für den Leitwert von Röhren, deren Querschnitt nicht nur beliebige Form, sondern auch mit der Länge l veränderlichen Flächeninhalt A und Umfang U haben kann:

$$ {}^1F_0 = \frac{4}{3}\,\frac{\bar{v}}{\int_0^l \frac{U}{A^2}\,\mathrm{d}l}\left[\frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{sec}}\right]. \qquad (1{,}3) $$

Bei der Impulsbetrachtung wird der Transport durch die Einheit des Rohrquerschnittes ausgedrückt als Produkt der Moleküldichte und einer mittleren, axialen Transportgeschwindigkeit v_t. Außerdem ergibt das Produkt aus der Stoßzahl auf die Wandfläche eines Rohrstückes mal dem pro Stoß im Mittel übertragenen axialen Impuls ($m v_i$) einen Gesamtimpuls, der aus der Druckdifferenz an den Enden des Rohrstückes berechnet werden kann. Setzt man $v_t = v_i$, so erhält man eine Gleichung für den Gesamttransport. Diese Gleichsetzung ist jedoch nicht erlaubt. Die beiden genannten, mittleren Geschwindigkeiten würden sich korrekt aus je einer Integration über die aus allen Raumrichtungen auf ein Flächenelement des Querschnittes bzw. der Wand je sec auftreffende Teilchenzahl ergeben, und diese beiden Integrationen führen aus rein geometrischen Gründen im allgemeinen zu verschiedenen Werten. So ist auch, wie schon v. Smoluchowski bemerkt hat, der Transport nicht über den Querschnitt gleichmäßig verteilt. — Eine Berechnung der molekularen Strömung muß stets von der *Richtungsverteilung* der Moleküle ausgehen, die zugleich mit der Verteilung der *Wandstoßweglängen* zusammenhängt. (Vgl. auch Abschnitt 8 im II. Teil.)

Schon v. Smoluchowski[4] erhob Einwände gegen die Impulsbetrachtung und führte eine Erweiterung der erstgenannten, exakten Methode von Knudsen auf Querschnitte beliebiger Form durch[5]. Hier zeigt sich nun, daß Gl. (1,3) zu völlig falschen Ergebnissen führt, sobald der Querschnitt von der Kreisform stark abweicht. Gl. (1,3) hat nur Bedeutung als Näherungsausdruck für Rohrquerschnitte, die von der Kreisform nicht stark abweichen und in Strömungsrichtung veränderlich sind[6].

Knudsen führte mit verschiedenen Gasen Strömungsmessungen an Kreiskapillaren durch. Aus der ziemlich guten Übereinstimmung von Gl. (1,1) mit seinen Meßwerten bei den niedrigsten Drucken folgerte er, daß praktisch $f = 1$ sei, die Reflexion also exakt nach dem Cosinusgesetz erfolge. (Auf diese Frage kommen wir in Abschnitt 2 zurück.) Die Ergebnisse im gesamten untersuchten Druckbereich konnte Knudsen durch seine bekannte, empirische Interpolationsgleichung für den Leitwert einer Röhre mit Kreisquerschnitt darstellen:

$$ F = \frac{\pi}{8\eta}\,\frac{a^4}{l}\,\bar{p} + {}^1F_0\,\frac{1 + 2a\,\varrho_1^{1/2}\,\eta^{-1}\,\bar{p}}{1 + 2{,}47\,a\varrho_1^{1/2}\,\eta^{-1}\,\bar{p}}, \qquad (1{,}4) $$

($\bar{p}$ in μbar; ϱ_1: Dichte bei 1 μbar; η: Zähigkeit).

Die Gleichung geht für den molekularen Grenzfall ($2a/\lambda \to 0$) in (1,1) über, für den laminaren Grenzfall ($2a/\lambda \to \infty$) in die Poiseuillesche Gleichung. Im Übergangsgebiet zwischen molekularer und la-

[3] M. Knudsen, Ann. Physik (4) **28**, 75 [1909].
[4] M. v. Smoluchowski, Ann. Physik (4) **33**, 1559 [1910].
[5] Weitere Rechnungen für spezielle Querschnittsformen, auch für kurze Röhren, vgl. P. Clausing, Physica **9**, 65 [1929]; Ann. Physik (5) **12**, 961 [1932].
[6] In der einschlägigen Literatur wird auf diesen Sachverhalt nicht immer hingewiesen. — Für eine konische Röhre ist unseres Wissens bisher noch keine strenge Rechnung durchgeführt worden. Ihr Ergebnis würde auch im Falle kreisförmiger Querschnitte wahrscheinlich nicht genau mit (1,3) übereinstimmen.

minarer Strömung, etwa bei $2a/\lambda \approx 0{,}6$, hat der Leitwert F ein Minimum (Abb. 1). Sein Wiederanstieg im molekularen Bereich mit abnehmendem Mitteldruck wirkt zunächst überraschend. Knudsen fand hierfür die qualitativ richtige Erklärung: Die *Zweierstöße* behindern den Transport, solange sie zahlenmäßig gegenüber den Wandstößen zurücktreten; erst bei höheren Drucken bildet sich eine

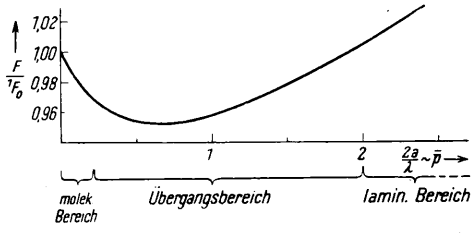


Abb. 1. Empirische Interpolationsfunktion (1,4) von Knudsen für den Leitwert F einer langen, kreiszylindrischen Röhre im molekularen und laminaren Strömungsbereich.

molare Gasbewegung und dadurch ein mit dem Mitteldruck steigender Transport aus. Für die quantitative Berechnung des Einflusses von seltenen Zweierstößen zieht Knudsen jedoch die fehlerhafte Impulsbetrachtung heran. Sein Ergebnis[7], ausgedrückt für beliebig geformten Querschnitt (Fläche A, Umfang U):

$$ {}^1F = {}^1F_0 \left(1 - \frac{2A}{U\lambda}\right) \qquad (1{,}5) $$

kann deshalb, wie wir später sehen werden, die Druckabhängigkeit nur unvollkommen wiedergeben. Die Abweichung ist allerdings im Fall kreisförmigen Röhrenquerschnittes klein und liegt innerhalb der bei niedrigen Drucken erreichten Meßgenauigkeit. Starke Abweichungen zeigen erst Strömungsmessungen von Gaede zwischen parallelen, ebenen Platten, auf die wir im II. Teil, Abschnitt 3, eingehen werden.

Einen großen Fortschritt brachte eine interessante Arbeit von Pollard und Present[8]. In ihr wird die exakte Integration über die Richtungsverteilung, die Knudsen auf den Fall reiner Wandstoßströmung angewandt hatte, auf das zusätzliche Auftreten von Zweierstößen erweitert. Es wird allerdings nur die Strömung von „markierten" Teilchen eines einheitlichen Gases ohne Gesamtdruckgradient behandelt, also die *Selbstdiffusion*; die Autoren gewinnen im molekularen Druckbereich jedoch schon eine erste Näherung für die *Strömung* bei Vorhandensein eines Druckgradienten.

Eine Gasströmung, bei der neben den Wandstößen auch Zweierstöße auftreten, ist ein komplizierter Vorgang, für den bisher noch keine exakte kinetische Theorie vorliegt. Bei Nichtgleichgewichts-Systemen kann jedoch häufig die Problemstellung durch Einschränken auf einen begrenzten Gültigkeitsbereich so vereinfacht werden, daß eine kinetische Berechnung mit elementaren Mitteln gelingt. Eine solche Möglichkeit sehen wir auch für die Behandlung der molekularen Strömung unter der Voraussetzung eines genügend kleinen Druckgradienten. Die Kinetik der seltenen Zweierstöße in der Strömung läßt sich nämlich in diesem Fall näherungsweise auf das Problem der Einzelstreuung von Molekülen in einem Gas mit Maxwell-Verteilung zurückführen. Für eine solche Streuung haben wir kürzlich[9] im starrelastischen Kugelmodell eine Verteilungsfunktion der Streurichtungen abgeleitet; mit ihrer Hilfe kann man die Richtungsverteilung der durch Zweierstöße abgelenkten Moleküle bestimmen. Der konsequente Einbau dieser Streufunktion in das von Pollard und Present benutzte, exakte Integrationsverfahren scheiterte leider an mathematischen Schwierigkeiten. Es gelingt jedoch, für die wichtigsten Formen von Strömungswiderständen Näherungsausdrücke für die molekulare Strömung zu gewinnen, aus denen ihre Druckabhängigkeit mit den bisher vorliegenden Messungen übereinstimmend hervorgeht. Das Übergangsgebiet wird allerdings durch diese Ergebnisse nicht erfaßt; hier wird man im allgemeinen durch eine Extrapolation von höheren Drucken her (Laminarströmung mit Gleitungskorrektur) zu richtigeren Werten gelangen.

2. Leitwert einer langen, kreiszylindrischen Röhre

a) 1. Näherung: *Annahme isotroper Streuung bei Zweierstößen.* Hierzu kann die von Pollard und

[7] Die empirische Gleichung (1,4) geht im molekularen Strömungsbereich (quadratische und höhere Glieder der Taylor-Entwicklung nach $1/\lambda$ vernachlässigt) in die lineare Druckfunktion $F = {}^1F_0\,(1 - 0{,}44\,a/\lambda)$ über, die bis auf die Neigung mit dem kinetisch gewonnenen Ergebnis (1,5) für kreisförmigen Querschnitt übereinstimmt.

[8] W. G. Pollard u. R. D. Present, Physic. Rev. (2) **73**, 762 [1948].

[9] J. W. Hiby u. M. Pahl, Z. Physik **129**, 517 [1951]; **130**, 348 [1951]. Die errechnete Streufunktion stimmt mit Streuungsmessungen anderer Autoren befriedigend überein, so daß die Anwendung des Modells elastischer Kugeln gerechtfertigt erscheint.

Present[8] abgeleitete Gleichung für den Selbstdiffusionsstrom dienen:

$$N = -\frac{2\pi}{3} a^3 \bar{v} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \cdot \left[1 - \left(1{,}2264 + \frac{3}{4} \ln \frac{\lambda}{2\gamma a}\right) \frac{a}{\lambda}\right] \frac{\text{Moleküle}}{\text{sec}}, \quad (2{,}1)$$

$[\gamma = e^C = 1{,}781\ldots\ (C = \text{Eulersche Konstante})]$.

Vorausgesetzt ist, daß der Radius $a \ll \lambda \ll$ Rohrlänge l; Glieder höheren Grades von a/λ sind fortgelassen. Die Ableitung geht von der Annahme aus, daß die Moleküle an der Wand nach dem Cosinusgesetz reflektiert, durch Zweierstöße jedoch mit isotroper Streuwahrscheinlichkeit abgelenkt werden. Ferner wird der numerische Dichtegradient $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ längs der Röhre als konstant angenommen. Letztere Bedingung ist exakt erfüllt, falls N (wie bei Pollard und Present) den *Selbstdiffusionsstrom* darstellt, der in einer Röhre bei homogener Gesamtdichte durch einen Partialdichtegradienten markierter Teilchen hervorgerufen wird. Wir wollen jedoch mit N eine durch den Gesamtdichtegradienten $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ bewirkte *Strömung* bezeichnen. Beschränken wir uns auf den Fall, daß der Druckabfall längs der Röhre klein ist gegen den Mitteldruck, $p_1 - p_2 \ll \bar{p}$, so kann der Gradient auch hier als konstant betrachtet werden.

b) 2. Näherung: *Berücksichtigung der anisotropen Streuverteilung.* Die bisherige Annahme, daß die aus einem Volumelement $\mathrm{d}\tau$ stammenden Zweierstoßpartner isotrope Richtungsverteilung haben, kann — wegen der anisotropen Richtungsverteilung sämtlicher Moleküle in $\mathrm{d}\tau$ und im Hinblick auf die Impulserhaltung bei jedem einzelnen Stoß — nicht zutreffen. Vor einer ähnlichen Frage stand man seinerzeit in der kinetischen Theorie der Diffusion in Gasen, deren elementare Behandlung zunächst ebenfalls von der Annahme ausging, daß für ein Molekül bei jedem Zweierstoß isotrope Streuwahrscheinlichkeit gelten soll. Es gelang Jeans[10], durch Berechnung der „Persistenz der Molekülgeschwindigkeiten" den Einfluß der *Impulserhaltung beim Stoß* auf den Transportvorgang zu berücksichtigen. Im Fall der molekularen Strömung ist die Ableitung eines einfachen Korrekturfaktors aus der Persistenz jedoch nicht möglich. Wegen der Randbedingungen, die durch die Geometrie des Strömungsweges gegeben sind, muß die vollständige Richtungsverteilung der Moleküle nach den Zweierstößen berücksichtigt werden. Wir haben zu diesem Zweck kürzlich die Frage der Einzelstreuung eines Moleküls in einem Gas mit Maxwell-Verteilung behandelt[9] und eine Näherungsgleichung abgeleitet für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\overline{W}_\mathrm{I}(\vartheta)$ der Streurichtungen; für den Streuwinkel ϑ, gemessen gegen die festgehaltene Einfallsrichtung des einen Stoßpartners, ergibt sich bei beiden Partnern die gleiche Verteilung.

Um die Anwendung dieser Streufunktion auf unser Strömungsproblem zu ermöglichen, führen wir eine Hilfsvorstellung ein, wie sie ähnlich schon Knudsen[3] für seine Impulsbetrachtung benutzt hat. Man kann sich alle im Strömungskanal (und in den angeschlossenen Vorratsgefäßen) befindlichen Moleküle in zwei Gruppen eingeteilt denken: Die eine Gruppe hat überall die konstante Dichte n_2, die dem Druck p_2 am Ausströmungsende entspricht, während die (wesentlich geringere) Dichte n' der anderen Gruppe im Strömungskanal den Gradienten $\mathrm{d}n'/\mathrm{d}x = \mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ aufweist. Für die Gasdichte gilt also $n(x) = n_2 + n'(x)$. Da $p_1 - p_2 \ll p_2$ vorausgesetzt wurde, ist $n' \ll n_2$. Zusammenstöße der gestrichenen Moleküle untereinander können deshalb wegen ihrer Seltenheit vernachlässigt werden. Während des stationären Strömungsvorganges behält jedes Molekül seine individuelle Gruppenzugehörigkeit. Die Strömung wird also im wesentlichen von den „gestrichenen" Teilchen der Dichte n' getragen. Zusammenstöße mit „nichtgestrichenen" Teilchen wirken einerseits strömungshindernd; andererseits werden aber durch dieselben Stöße nichtgestrichene Teilchen bevorzugt in Strömungsrichtung gelenkt und liefern damit einen geringen Beitrag zur Strömung.

Mit dieser Einteilung haben wir die Kinetik der Zweierstöße auf das Problem der Einzelstreuung der n'-Moleküle an den isotrop fliegenden n_2-Molekülen zurückgeführt. Da bei der Menge *aller* Moleküle $(n_2 + n')$ in jeder beliebig herausgegriffenen Richtung annähernd Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung gilt[11], muß das gleiche auch bei den n'-Molekülen allein zutreffen. Die Bedingungen für die Anwendung der Streufunktion $\overline{W}_\mathrm{I}(\vartheta)$ sind damit

[10] J. H. Jeans, Dynamical Theory of Gases, 1. Aufl., Cambridge 1904.

[11] In der rein molekularen Strömung gilt diese Aussage exakt. Wir haben (Z. Physik **130**, 348 [1951]) nachgewiesen, daß auch die Geschwindigkeitsverteilung von gestreuten Molekülen in allen Richtungen nur wenig von der Maxwellschen abweicht.

erfüllt. Von den Zweierstößen interessieren uns also nur solche zwischen je einem n'-Teilchen und einem n_2-Teilchen; ihre Zahl in einem Volumelement $\mathrm{d}\tau$ beträgt während des Zeitelementes $\mathrm{d}t$:

$$Z' \,\mathrm{d}\tau \,\mathrm{d}t = \frac{{n_0}' \,\bar{v}}{\bar{\lambda}} \,\mathrm{d}\tau \,\mathrm{d}t\,, \qquad (2{,}2)$$

(${n'}_0$: Dichte n' am Ort von $\mathrm{d}\tau$; $\bar{\lambda} = \lambda_{p=\bar{p}}$). Die Richtungsverteilung der n'-Moleküle in $\mathrm{d}\tau$ nennen wir *Einfallsverteilung* $\mathfrak{E}$ und behandeln sie weiter unten. Für jeden Zweierstoß zwischen einem n'-Molekül und einem n_2-Molekül gilt für beide Stoßpartner die *Streufunktion*[9]

$$\overline{W}_{\mathrm{I}}(\vartheta) = A - B \ln (1 - \cos\vartheta)\,, \qquad (2{,}3)$$

(ϑ = Streuwinkel, $A = 0{,}124$, $B = 0{,}114$). Das Produkt aus Einfallsverteilung mal Streufunktion, integriert über alle Einfallsrichtungen, ergibt dann die *Ausfallsverteilung* der durch Zweierstöße in $\mathrm{d}\tau$ gestreuten Moleküle:

$$\mathfrak{A} = \iint \mathfrak{E}\, \overline{W}_{\mathrm{I}}(\vartheta)\, \mathrm{d}\omega_{\mathrm{e}}\,. \qquad (2{,}4)$$

Es gelang nicht, durch analytische Integration einen geschlossenen Ausdruck für die ortsabhängige Ausfallsverteilung zu erhalten, der zu einer Verbesserung des Ansatzes erster Näherung dienen könnte. Wir machen nun folgende Überlegung: Im Fall isotroper Ausfallsverteilung wäre die Strömung durch (2,1) gegeben; der wirkliche Vorgang unterscheidet sich hiervon dadurch, daß infolge der anisotropen Streuverteilung im Mittel jedes Molekül zwischen einem Zweierstoß und dem nächsten Wandstoß eine Wegkomponente in x-Richtung, einen „Zusatzsprung", zurücklegt. Man kann demnach einem an bestimmter Stelle des Röhrenquerschnitts gelegenen $\mathrm{d}\tau$ statt des komplizierten Tensors der Ausfallsverteilung den skalaren Betrag des „mittleren Zusatzsprunges" $\bar{\xi}_{\mathrm{d}\tau}$ zuordnen. Er wird durch graphische Integration bestimmt. Nach Mittelung über den Querschnitt wird daraus die „Zusatzströmung" N_+ gewonnen; sie bedeutet denjenigen Teil des Transportes, der in der 1. Näherung wegen der Vernachlässigung der Ausfallsverteilung fehlt.

Abb. 2 zeigt die Bahn eines Moleküls, das zwischen 2 Wandstößen infolge eines Zweierstoßes in $\mathrm{d}\tau$ eine Ablenkung erfahren hat. Ein Kugelkoordinatensystem mit den Winkeln ψ und φ ist in $\mathrm{d}\tau$ zentriert, der Pol liegt in Strömungsrichtung. Zunächst betrachten wir eine Gruppe von Stößen in $\mathrm{d}\tau$, die durch n'-Teilchen aus einem Raumwinkelelement $\mathrm{d}\omega_{\mathrm{e}} = \sin\psi_{\mathrm{e}}\,\mathrm{d}\psi_{\mathrm{e}}\,\mathrm{d}\varphi_{\mathrm{e}}$ mit fester Einfallsrichtung (ψ_{e}, φ_{e}) hervorgerufen wird. Die auf einen Stoß bezogene Wahrscheinlichkeitsverteilung des Streuwinkels ϑ für beide Stoßpartner ist durch (2,3) gegeben. In einer bestimmten Ausfallsrichtung (Streurichtung) ψ_{a}, φ_{a} beträgt der Zusatzsprung $\xi = s_{\mathrm{a}} \operatorname{ctg}\psi_{\mathrm{a}}$. Der zur festen Einfallsrichtung ψ_{e}, φ_{e} gehörende, mittlere Zusatzsprung $\bar{\xi}_{\psi_{\mathrm{e}},\,\varphi_{\mathrm{e}}}$ wird durch Mittelung über alle Ausfallsrichtungen erhalten[12]:

$$\bar{\xi}_{\psi_{\mathrm{e}},\,\varphi_{\mathrm{e}}} = \frac{\iint \xi\, \overline{W}_{\mathrm{I}}(\vartheta)\, \mathrm{d}\omega}{\iint \overline{W}_{\mathrm{I}}(\vartheta)\, \mathrm{d}\omega} = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} s_{\mathrm{a}} \operatorname{ctg}\psi_{\mathrm{a}} \left[A - B\ln(1-\cos\vartheta)\right] \cdot \sin\psi_{\mathrm{a}}\,\mathrm{d}\psi_{\mathrm{a}}\,. \qquad (2{,}5)$$

Liegt $\mathrm{d}\tau$ auf der Rohrachse bzw. an der Rohrwand, so wird $s_{\mathrm{a}} = a$ bzw. $= 2a\cos\varphi$. Zwischen Streuwinkel, Einfalls- und Ausfallsrichtung besteht die Beziehung

$$\cos\vartheta = \cos\psi_{\mathrm{e}} \cdot \cos\psi_{\mathrm{a}} + \sin\psi_{\mathrm{e}} \cdot \sin\psi_{\mathrm{a}} \cdot \cos(\varphi_{\mathrm{e}} - \varphi_{\mathrm{a}})\,. \qquad (2{,}6)$$

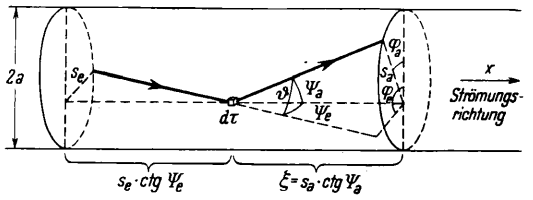


Abb. 2. Ablenkung eines Moleküls infolge eines Zweierstoßes im Volumelement $\mathrm{d}\tau$.

Für achsenparallele Einfallsrichtung ($\psi_{\mathrm{e}} = 0$) ist $\vartheta = \psi_{\mathrm{a}}$; (2,5) läßt sich dann einfach analytisch lösen und ergibt $\bar{\xi}_{\psi_{\mathrm{e}}=0} = \pi^2 Ba$, falls $\mathrm{d}\tau$ auf der Achse, bzw. $\bar{\xi}_{\psi_{\mathrm{e}}=0} = 2\pi Ba$, falls $\mathrm{d}\tau$ an der Wand liegt. Für mehrere andere Richtungen wurde das Flächenintegral (2,5) graphisch-numerisch bestimmt. Die logarithmische Unendlichkeitsstelle bei $\vartheta = 0$ machte dabei keine Schwierigkeiten; es wurde ein kleiner Bereich um sie im ψ, φ-System ausgespart und die Integration über nahezu den gleichen Bereich analytisch im ϑ, η-System (nach der Einfallsrichtung orientierte Polarkoordinaten) ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. — Für Winkel $\psi_{\mathrm{e}} = 90^0$ gilt offensichtlich $\bar{\xi} = 0$ und für $\psi_{\mathrm{e}} > 90^0$ ist $\bar{\xi}_{\psi_{\mathrm{e}}} = -\bar{\xi}_{(90^0 - \psi_{\mathrm{e}})}$. Bei einem $\mathrm{d}\tau$ in Wandnähe, für das Einfallswinkel φ_{e} zwischen 90^0

[12] Die Unendlichkeitsstelle bei $\psi_{\mathrm{a}} = 0$ wirkt sich bei der Integration nur schwach aus. Man kann deshalb (solange $2a/\lambda \leqq 0{,}1$) vernachlässigen, daß die Sprungweglänge wegen des endlichen λ beschränkt ist.

und 270° möglich sein sollen, sind diese beiden Grenzwinkel unwichtig, weil sie keine Einfallsintensität beisteuern; ferner ist $\bar{\xi}_{(\varphi_e = 135°)} = \bar{\xi}_{(\varphi_e = 225°)}$.

	$d\tau$ in der Achse:	$d\tau$ in Wandnähe:	
ψ_e	φ_e beliebig:	$\varphi_e = 180°$:	$\varphi_e = 225°$:
0°	1,13	0,72	0,72
30°	0,76	0,34	0,38
60°	0,37	0,15	0,16

Tab. 1. Zusammenstellung der für $\bar{\xi}(\psi_e, \varphi_e)/a$ ermittelten Werte.

Unter Annahme rein molekularer Einfallsverteilung

$$\mathfrak{E}(\psi_e, \varphi_e) = \frac{1}{4\pi}\left(1 + \frac{1}{n_0'}\frac{dn}{dx} s_e \cdot \operatorname{ctg}\psi_e\right) \quad (2,7)$$

erhält man für alle durch (2,2) gegebenen Zweierstöße in $d\tau$ einen mittleren Zusatzsprung

$$\bar{\xi}_{d\tau} = \frac{1}{4\pi}\int\int \bar{\xi}(\psi_e, \varphi_e)\left(1 + \frac{1}{n_0'}\frac{dn}{dx} s_e \operatorname{ctg}\psi_e\right) d\omega_e. \quad (2,8)$$

Wir kennen $\bar{\xi}_{d\tau}$ für genügend viele Einfallsrichtungen, um eine graphisch-numerische Integration durchzuführen. Das Ergebnis lautet

$$\bar{\xi}_{d\tau} = c\,(a^2/n_0')\,dn/dx;$$

für ein $d\tau$ auf der Achse (radialer Abstand $\varrho = 0$) ist $c = 0{,}71$, für ein $d\tau$ an der Wand ($\varrho = a$) ist $c = 0{,}24$. Für Zwischenwerte von ϱ wird $\bar{\xi}_{d\tau}(\varrho)$ durch lineare Interpolation gewonnen. Mittelung über den Rohrquerschnitt ergibt für den mittleren Zusatzsprung $\bar{\xi}_{dV}$, der den Zweierstößen im differentiellen Rohrvolumen $dV = \pi a^2 dx$ zuzuordnen ist, das Integral bzw. das graphisch ermittelte Ergebnis:

$$\bar{\xi}_{dV} = \frac{1}{\pi a^2}\int_0^a \bar{\xi}_{d\tau}(\varrho)\, 2\pi\varrho\, d\varrho$$

$$= 0{,}40\,\frac{a^2}{n_0'}\frac{dn}{dx}. \quad (2,9)$$

Die Zusatzsprünge bewirken gegenüber (2,1) einen zusätzlichen Massentransport

$$0{,}80\,(a^2\bar{v}/\bar{\lambda})\,dV\,dt\,dn/dx,$$

nämlich das Produkt $\bar{\xi}_{dV}$ mal der doppelten (jeweils zwei Stoßpartner) Stoßzahl (2,2). Dies entspricht einer mittleren Verschiebung sämtlicher in dV enthaltenen $n \cdot dV$ Moleküle um die Strecke

$$0{,}80\,(a^2\bar{v}/\bar{\lambda}n)\,dt\,dn/dx,$$

also einer gleichförmigen Gasgeschwindigkeit

$$0{,}80\,(a^2\bar{v}/\bar{\lambda}n)\,dn/dx.$$

Durch den Rohrquerschnitt erhalten wir damit eine „Zusatzströmung"

$$N_\perp = -0{,}80\,\frac{\pi a^4 \bar{v}}{\bar{\lambda}}\frac{dn}{dx}$$

$$= -\frac{2\pi}{3}a^3\bar{v}\frac{dn}{dx}\left(1{,}20\,\frac{a}{\bar{\lambda}}\right). \quad (2,10)$$

Addiert man diesen Ausdruck zu (2,1), der Strömung unter Voraussetzung isotroper Streuverteilung, so ergibt sich für die molekulare Strömung in 2. Näherung

$$N \approx -\frac{2\pi}{3}a^3\bar{v}\frac{dn}{dx}\left(1 - \frac{3}{4}\frac{a}{\bar{\lambda}}\ln\frac{\bar{\lambda}}{2\gamma a}\right)\left[\frac{\text{Moleküle}}{\text{sec}}\right], \quad (2,11)$$

($\gamma = 1{,}781\ldots$). Ersetzt man in dieser Gleichung dn/dx durch den Druckgradienten dp/dx, so stellt sie die Strömung in Torr · cm³/sec dar. Wie in (1,2) tritt noch ein Faktor $(2 - f)/f$ hinzu, und man erhält den Leitwert

$$F \approx \frac{2\pi}{3}\frac{2-f}{f}\frac{a^3\bar{r}}{l}\left(1 - \frac{3}{4}\frac{a}{\bar{\lambda}}\ln\frac{\bar{\lambda}}{2\gamma a}\right)\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}\right]. \quad (2,12)$$

Die Genauigkeit des Zahlenfaktors in (2,10) schätzen wir wegen der ziemlich groben, graphischen Ermittlung auf etwa 20%. Ferner sind in der Ableitung mehrere Vereinfachungen enthalten. Die gröbste ist die Annahme rein molekularer Einfallsverteilung (2,7), die für achsenparallele Einfallsrichtungen positiv bzw. negativ unendlich wird. Nimmt man als bessere Näherung die Einfallsverteilung

$$\mathfrak{E}'(\psi_e, \varphi_e) = \frac{1}{4\pi}\left[1 + \frac{\lambda}{n_0'}\frac{dn}{dx}\cos\psi_e\left(1 - e^{-\frac{s}{\lambda\sin\psi_e}}\right)\right], \quad (2,7a)$$

die sich aus dem Ansatz von Pollard und Present ergibt, so kann man abschätzen, daß für $2a/\bar{\lambda} = 0{,}1$ der Wert von $N_\perp$ in (2,10) sich etwa 10% kleiner ergeben würde. Bei niedrigeren Drukken wird die Abweichung schnell geringer. (2,11) bzw. (2,12) dürfte demnach für $2a/\bar{\lambda} \lesssim 0{,}1$, also bis zum Beginn des Übergangsgebietes zur laminaren Strömung, eine gute Näherung darstellen und die Druckabhängigkeit der molekularen Strömung im wesentlichen richtig wiedergeben.

Es sei noch bemerkt, daß man zum gleichen Ergebnis (2,10) für die Zusatzströmung gelangt, wenn man nicht die gestrichenen Teilchen an den ungestrichenen streut, sondern auf sämtliche Zweier-

stöße der in $d\tau$ enthaltenen Teilchen formal die (für Streuung an isotrop fliegenden Molekülen abgeleitete) Streufunktion (2,3) anwendet. Man muß jedoch dann den doppelten Wert von dn/dx, also doppelte Anisotropie der Einfallsverteilung einsetzen.

c) Vergleich mit Meßergebnissen. Bestimmung des Maxwellschen Faktors f

Die sorgfältigsten Messungen des Strömungswiderstandes von Kapillarröhren wurden von Knudsen[3,13] und von Gaede[14] ausgeführt. Ihre Genauigkeit wurde bei neueren Messungen von Klose[15] und von Adzumi[16] nicht wieder erreicht. Bei der Mehrzahl der Meßreihen wurde der von Knudsen abgeleitete Grenzwert der spezifischen Strömung ${}^1F_0$ schon bei endlich kleinen Drucken erreicht oder überschritten. Man muß daraus schließen, daß die Reflexion an der Wand nicht genau nach dem Cosinusgesetz erfolgt, sondern daß der in (1,2) eingeführte Maxwellsche Faktor f etwas kleiner als 1 ist. Der Wert dieses Koeffizienten läßt sich nun aus jedem Meßwert mit Hilfe von (2,12) berechnen[17]. Wir haben hierzu von jeder Meßreihe einen (graphisch ausgeglichenen) Meßwert bei dem Parameter $2a/\bar{\lambda} = 5 \cdot 10^{-2}$ gewählt; bei kleineren Drucken wird die Streuung der Meßwerte zu stark, außerdem ist die Gefahr einer Störung durch Dämpfe gegeben. Für f ergeben sich dann bei den besten Meßreihen folgende Werte: Knudsen[18], O_2: 0,978; CO_2: 0,981 – Knudsen[13], H_2: 0,977 — Gaede[14], H_2 : 0,996 (zu hoher Wert, kann durch Verunreinigung mit schwereren Gasen vorgetäuscht sein); N_2: 0,986 — Klose[15] N_2: 0,97. Der Unterschied bei den Angaben für gleiche Gase deutet darauf hin, daß die verschiedenen Werte von f nicht den einzelnen Gasen zuzuordnen sind, sondern durch systematische Fehler (z. B. bei der Messung der konstanten Versuchsgrößen a und l) vorgetäuscht werden. Es ist deshalb nur möglich, den gleichen Mittelwert $f = 0{,}98 \pm 0{,}01$ für alle untersuchten Gase anzugeben.

Schreibt man (2,12) in der Form

$$\frac{F}{{}^1F_0} = \frac{2-f}{f}\left(1 - \frac{3}{4}\frac{a}{\bar{\lambda}} \ln \frac{\bar{\lambda}}{2\gamma a}\right), \qquad (2{,}12\,\mathrm{a})$$

so erhält man eine Funktion von $2a/\bar{\lambda}$, in die lediglich noch f eingeht und die sich deshalb im molekularen Strömungsbereich für den Vergleich mit Meßreihen verschiedener Autoren besonders eignet; sie ist unter der Annahme $f = 0{,}98$ in Abb. 3 als ausgezogene Kurve wiedergegeben. Die Meßwerte F

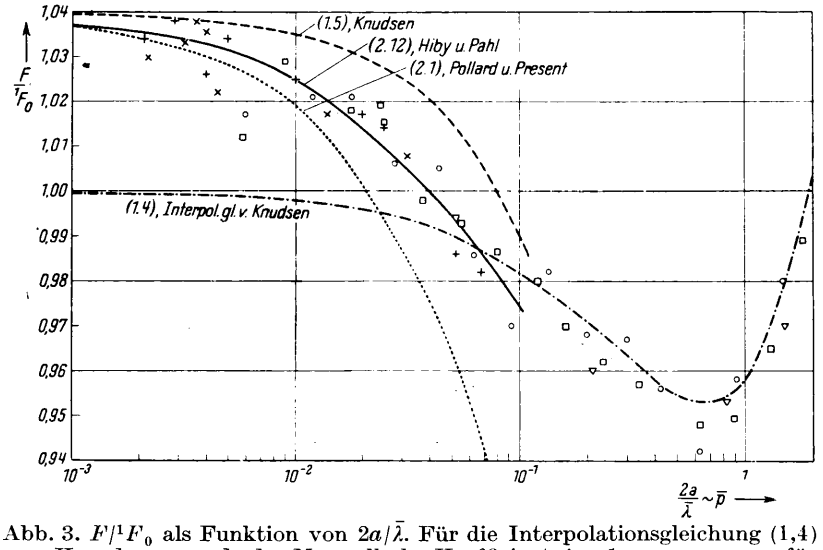


Abb. 3. $F/{}^1F_0$ als Funktion von $2a/\bar{\lambda}$. Für die Interpolationsgleichung (1,4) von Knudsen wurde der Maxwellsche Koeffizient $f = 1$ angenommen, für die 3 anderen, theoretischen Kurven jeweils $f = 0{,}98$. Die Meßreihen wurden bei $2a/\bar{\lambda} = 5 \cdot 10^{-2}$ auf die ausgezogene Kurve (2,12) normiert. Meßpunkte: ○○○ O_2 Knudsen[3]; □□□ CO_2 Knudsen[3]; ▽▽▽ H_2 Knudsen[13]; ××× H_2 Gaede[14]; +++ N_2 Gaede[14].

[13] M. Knudsen, Ann. Physik (4) **35**, 389 [1911].

[14] W. Gaede, Ann. Physik (4) **41**, 289 [1913]. Auf S. 319 ergibt sich nach Einsetzen des genauen Wasserstoffgewichtes $G_0 = 0{,}552$.

[15] W. Klose, Ann. Physik (5) **11**, 73 [1931]. Die von Klose angewandte Methode der stationären Strömung ist methodisch die beste; leider war dort die Zuverlässigkeit der Druckmessung durch die ungünstige Form einer Ausfrierfalle beeinträchtigt. — Messungen nach der gleichen Methode von G. P. Brown, A. DiNardo, G. K. Cheng u. T. K. Sherwood, J. appl. Physics. **17**, 802 [1946], wurden mit sehr weiten Röhren ausgeführt und erstrecken sich deshalb nicht bis in den molekularen Druckbereich.

[16] H. Adzumi, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 285, 292 [1937]; **14**, 343 [1939].

[17] λ wurde nach Chapman aus der Zähigkeit bei Versuchstemperatur berechnet: $\eta = 0{,}499\ \varrho \bar{v} \lambda$. Bei 18°C und 1 Torr findet man für H_2: 9,1, O_2: 5,23, N_2: 4,82, CO_2: 3,23 (jeweils 10^{-3} cm). Vgl. S. Dushman[1], S. 36.

[18] l. c.[3]; es wurden nur die als zuverlässig bezeichneten Meßreihen mit Kapillare Nr. 4 ausgewertet; von diesen wurde H_2 wegen starker Streuung fortgelassen.

können im Prinzip direkt eingetragen werden, da ${}^1F_0$ durch die Versuchskonstanten festgelegt ist; sie würden dann jedoch wegen der oben angeführten, systematischen Fehler ziemlich stark um unsere Kurve streuen. Wir haben deshalb, — im Sinne einer nachträglichen Korrektur dieser systematischen Fehler — in Abb. 3 jede Meßreihe bei $2a/\bar{\lambda} = 5 \cdot 10^{-2}$ auf die ausgezogene Kurve normiert. Die Funktionen (1,5) von Knudsen und (2,1) von Pollard und Present wurden als gestrichelte bzw. punktierte Kurve eingezeichnet, und zwar — um einen guten Vergleich des Funktionsverlaufes zu haben — ebenfalls für $f = 0{,}98$. Mit etwas veränderten f-Werten würden sich diese Kurven allerdings auch mit den Meßreihen einigermaßen in Übereinstimmung bringen lassen. Für eine experimentelle Bestätigung der Gl. (2,12) genügt die Meßgenauigkeit noch nicht. Nur der verbesserte theoretische Ansatz stützt unsere Gleichung und damit auch die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe von einer bei kleinem, endlichen Druck gemessenen Strömung auf den Grenzwert F_0 zu extrapolieren und hieraus den Faktor f zu bestimmen. Die Strömungsmessungen lassen sich ja nicht zu beliebig kleinen Drucken $\bar{p}$ ausdehnen: denn mit sinkendem Druck wird die relative Genauigkeit der Druckmessung geringer, es wächst ferner die Gefahr störender Restdämpfe[19], die der Messung im McLeod-Manometer entgehen, sowie auch die weiter unten beschriebene Möglichkeit, daß sich kleine Knicke und Krümmungen der Röhre bremsend bemerkbar machen. Aus diesen Gründen zeigen die Meßpunkte mit Abszissen $2a/\bar{\lambda} < 10^{-2}$ starke Streuung und im Mittel ein Zurückbleiben hinter der theoretischen Erwartung. Die befriedigende Übereinstimmung der Meßreihen mit der Funktion (2,12) über einen größeren Druckbereich zeigt vor allem, daß der Faktor f zwischen etwa 10^{-3} und 10^{-1} Torr bei den untersuchten Gasen innerhalb der Meßgenauigkeit *konstant* ist.

Bei der Aufstellung seiner Interpolationsgleichung (1,4) ging Knudsen von der Voraussetzung $f = 1$ aus: die entsprechende Kurve in Abb. 3 strebt deshalb gegen den Ordinatenwert 1. Knudsen hat die Konstanten der Funktion so bestimmt, daß die Kurve sich im Übergangsgebiet zur Laminarströmung den Meßpunkten anpaßt. Da wir $f = 0{,}98$ finden, liegt unser Grenzwert F_0 wegen des Faktors $(2-f)/f$ um 4% höher, als der nach Knudsen berechnete. Infolgedessen liegt das Minimum der empirischen F-Kurve nicht 5% unter F_0, wie Knudsen annahm, sondern etwa 9%.

Der Faktor f wurde von Clausing[20] nach einer interessanten, von der oben benutzten Messung der stationären Strömung etwas abweichenden Methode bestimmt. Er maß die *Einstelldauer* einer plötzlich einsetzenden molekularen Strömung bis zum stationären Endwert; sie hängt von der mittleren Durchlaufzeit der Moleküle durch die Kapillare ab und kann bei Annahme diffuser Wandreflexion aus $\bar{v}$ und den Rohrabmessungen berechnet werden. Aus der Übereinstimmung mit den berechneten Werten innerhalb der Meßgenauigkeit von 2% schließt Clausing auf $0{,}99 \leq f \leq 1{,}0$ für Argon und Neon an Glas. Die Kapillare war jedoch schwach konisch; aus Clausings Angaben schließen wir, daß die theoretische mittlere Durchlaufzeit deshalb um den Faktor 1,02 größer anzunehmen ist. Berücksichtigt man noch die Wirkung von Zweierstößen, so gelangt man zu der Aussage $0{,}975 \leq f \leq 1{,}0$, die mit den vorhin genannten Zahlen übereinstimmt.

Es soll noch eine mögliche Fehlerquelle bei der Bestimmung von f aus Strömungen diskutiert werden. Bei allen bisherigen Rechnungen, auch bei der Diffusionsrechnung von Clausing[20], war die Röhre als ideal gerader Kreiszylinder vorausgesetzt worden. Schwache Knicke oder Krümmungen hätten zur Folge, daß sogar ursprünglich in Achsenrichtung fliegende Moleküle gegen die Wand stoßen, sobald λ in die Größenordnung eines bestimmten Wertes l_0 kommt. Die Verhältnisse liegen dann ähnlich wie bei einer Röhre, die durch $n-1$ Knicke in n gerade Teilstücke der Länge $l_0 = l/n$ geteilt ist. Der molekulare Grenzwert (1,2) muß bei dieser Röhre den für endliche Röhrenlänge von Pollard und Present[8] berechneten Korrekturfaktor $1 - 0{,}75 \cdot 2a/l_0$ erhalten. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei manchen Messungen infolge schwacher Krümmung der Kapillaren $2a/l_0 = 10^{-2}$ angenommen werden muß; dies würde die Ergebnisse für f um den Wert 0,04 vermindern, hätte also keinen wesentlichen Einfluß.

Der Maxwell-Koeffizient f hat praktische Bedeu-

[19] Dämpfe waren bei der 2. Arbeit von Knudsen[13] und bei Gaede[14] ausgefroren, jedoch nur durch seitlich angeschlossene Kühlstutzen. Bei den Messungen von Adzumi[16] wurden Dämpfe nicht ausgefroren; vielleicht ist dies der Grund dafür, daß seine Strömungswerte unterhalb $2 \cdot 10^{-2}$ nicht weiter ansteigen. Wir haben deshalb auch seine wenigen, genügend weit im molekularen Bereich liegenden Meßpunkte für unsere Auswertungen nicht herangezogen.

[20] P. Clausing, Ann. Physik (5) **7**, 569 [1930].

tung vor allem bei der Gleitungskorrektur der Laminarströmung. So hat z. B. Millikan[21] im Zusammenhang mit der Fallgeschwindigkeitsmessung von Öltröpfchen sich mit diesem Problemkreis beschäftigt und die Ergebnisse verschiedener Bestimmungsmethoden von f zusammengestellt. Knudsen und Weber[22] haben die Reibungskraft gemessen, die ein Gas auf zwei bewegte Glaskugeln ausübt, und zwar bis zu sehr niedrigen Drucken. Millikan schließt aus diesen Meßwerten, unter Verwendung theoretisch abgeleiteter Beziehungen von Epstein[23] für spezielle Reflexionsmodelle, daß für Luft an Glas $f = 0{,}90$ beträgt. Die Abweichung gegen den aus der Molekularströmung gewonnenen Wert $f \approx 1{,}0$ führt er auf mechanische Unebenheit der Glaskapillarenwand zurück. Diese Erklärung kann jedoch nicht befriedigen, da kein Grund dafür vorliegt, daß die Oberfläche der beim Reibungsversuch verwendeten Glaskugeln sich von der Kapillarenwand unterscheidet.

Man stößt hier auf die Problematik der Definition von f. Es ist zu beachten, daß ein charakteristischer Unterschied besteht zwischen der Molekularströmung und allen anderen Vorgängen, bei denen „äußere Gasreibung" auftritt. Bei der molekularen Strömung „strömen" die einzelnen Moleküle nicht, sondern „diffundieren" ohne Vorzugsrichtung; die aus einer beliebigen Richtung auf die Wand treffenden Moleküle haben stets Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Diese Verteilung ist dagegen bei der laminaren Strömung und in allen Fällen der Gasreibung an einer bewegten Wand infolge der Überlagerung einer Relativgeschwindigkeit Gas – Wand gestört. Soll der Wert des Koeffizienten f unabhängig sein von der Richtungs- und Geschwindigkeitsverteilung der einfallenden Moleküle, dann muß man bei seiner Definition voraussetzen, daß er überhaupt unabhängig ist von der speziellen Einfallsrichtung und -geschwindigkeit. Der wirkliche Vorgang wird im allgemeinen aber viel komplizierter sein. Die schematische Einteilung in einen gespiegelten und einen nach dem Cosinusgesetz gestreuten Anteil, (bei letzterem bleibt noch offen, ob Energieaustausch mit der Oberfläche stattfindet oder nicht), ist nicht mehr als eine Arbeitshypothese. Sie ist geeignet, das Wesentliche des Reflexionsvorganges unter bestimmten Bedingungen zu kennzeichnen und die äußere Reibung bei verschiedenen Gasen und Oberflächen miteinander zu vergleichen. Geht man zu einem Vorgang mit andersartiger Einfallsverteilung über, dann darf man jedoch nicht erwarten, den gleichen Absolutwert des Koeffizienten f zu finden; zwei komplexe Vorgänge lassen sich hinsichtlich einer bestimmten Wirkung nicht allgemein durch das quantitativ gleiche, vereinfachte Modell ersetzen. Man sollte deshalb zwei verschiedene Maxwell-Koeffizienten f_0 und f_1 verwenden. Sie sind verschiedenartigen Vorgängen zuzuordnen, die sich nicht durch den Druckbereich, sondern im Charakter der Richtungsverteilung unterscheiden. f_0 gilt für die *molekulare Strömung*, f_1 für Vorgänge, bei denen sich der Maxwell-Verteilung der auftreffenden Gasmoleküle eine allgemeine Relativgeschwindigkeit zur Wand überlagert, also für die *molekulare Reibung* sowie für die *laminare Strömung* und *Reibung*[24]. Während f_0 stets zwischen 0,97 und 1 gefunden wurde, liegen die für f_1 bei verschiedenen Gasen an Glas- und Metallflächen gemessenen Werte mit starker Streuung zwischen 0,79 und 1, mit Schwerpunkt bei etwa 0,84.

[21] R. A. Millikan, Physic. Rev. (2) **22**, 1 [1923]; Physik. Z. **24**, 273, 328 [1923]. Vgl. K. F. Herzfeld in Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. der chem. Physik 3/IV, S. 268.

[22] M. Knudsen u. S. Weber, Ann. Physik (4) **36**, 981 [1911].

[23] P. Epstein, Physic. Rev. (2) **23**, 710 [1924].

[24] Bei der molekularen Reibung muß unterschieden werden zwischen f_{1n} und f_{1t}, je nachdem, ob die Relativbewegung Gas-Wand normal oder tangential zur Wandebene erfolgt. — Es ist möglich, daß sowohl f_0 wie f_1 durch eine an der Wand adsorbierte Gasschicht beeinflußt und damit druckabhängig wird. Schließlich muß auch damit gerechnet werden, daß eventuell f_1 eine Funktion der Relativgeschwindigkeit Gas – Wand ist, da diese sich auf die Einfallsverteilung auswirkt. Bei laminaren Bewegungen gilt als Relativgeschwindigkeit jene, die im Abstand λ von der Wand herrscht, also die doppelte Gleitungsgeschwindigkeit. Bei f_0 ist die Einfallsverteilung gleichgültig, da der Zusammenhang zwischen f_0 und der Molekularströmung aus der Diffusionsbewegung eines einzelnen Moleküls ableitbar ist.

Der Einfluß von Zweierstößen auf die molekulare Gasströmung*

II. Spaltkanal zwischen ebenen Platten; Lochblende; kurze Röhre; poröses Medium

Von J. W. HIBY und M. PAHL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 542—553 [1952]; eingegangen am 7. März 1952)

Die im I. Teil entwickelte Näherungsmethode, die Kinetik relativ seltener Zweierstöße in molekularen Strömungen zu behandeln, wird in geeigneter Abwandlung auf weitere Formen von Strömungswiderständen ausgedehnt: *Spaltkanal* zwischen ebenen, parallelen Platten, kreisrunde *Lochblende*, *kurze Röhre* sowie *poröse Medien*. Der Leitwert F eines Spaltkanals nimmt (im molekularen Strömungsbereich) mit zunehmendem Gasdruck $\bar{p}$ viel stärker ab als der einer langen Röhre; dagegen ergibt sich bei der Lochblende eine lineare Zunahme von F mit $\bar{p}$. Beide Ergebnisse stimmen mit Messungen von Gaede[14] bzw. Knudsen[30] überein. Bei kurzen Röhren und bei geknickten Röhren mit kurzer Teilstücklänge ist stets lineare Druckabhängigkeit für F gegeben: Vorzeichen und Betrag des Proportionalitätsfaktors hängen jedoch in empfindlicher Weise vom Verhältnis Röhrenlänge/Durchmesser ab. Die voneinander abweichenden Meßwerte verschiedener Autoren für diesen Proportionalitätsfaktor bei der molekularen Durchströmung von porösen Medien lassen sich demnach auf Unterschiede in der Porenstruktur zurückführen.

3. Spaltkanal zwischen zwei parallelen, ebenen Platten

a) 1. Näherung: *Annahme isotroper Streuung bei Zweierstößen.*

Hierzu ist die von Pollard und Present[8] durchgeführte Rechnung unter den veränderten geometrischen Bedingungen zu wiederholen. — Wir betrachten einen Strömungsweg, der durch den Zwischenraum von zwei ebenen, parallelen Platten großer Ausdehnung gebildet wird. Die Höhe h des Kanals (Plattenabstand) sei klein gegen seine Breite b und gegen seine Länge l in Strömungsrichtung: $h \ll b, h \ll l$. Durch diesen „Spaltkanal" ströme ein Gas in Richtung der positiven x-Achse bei so niedrigem Druck, daß $h \ll \lambda$ (m.fr. Weglänge); λ sei aber noch klein gegen b und gegen l. Ferner setzen wir voraus, daß der Druckabfall längs des Strömungswiderstandes klein ist gegen den Mitteldruck:

$$p_1 - p_2 \ll (p_1 + p_2)/2;$$

der numerische Dichtegradient dn/dx kann deshalb als konstant betrachtet werden. Abb. 4 zeigt schematisch einen Querschnitt des Spaltkanals. Ein Querschnittselement dS hat in der Querschnittsebene die Koordinaten y, z, ein Wandflächenelement dS' in einem in dS zentrierten, parallel zur z-Achse orientierten System die Kugelkoordinaten r, α, β. Die aus der Richtung α, β durch das Querschnittselement dS fliegenden Moleküle kann man einteilen in solche, die nach Reflexion am Wandflächenelement dS' den Abstand r geradlinig durchlaufen haben, und in solche, die durch einen Stoß gegen ein anderes Gasmolekül in irgendeinem Raumelement $d\tau$ längs der Strecke r in Richtung auf dS gelenkt worden sind. Im Anschluß an Pollard und Present

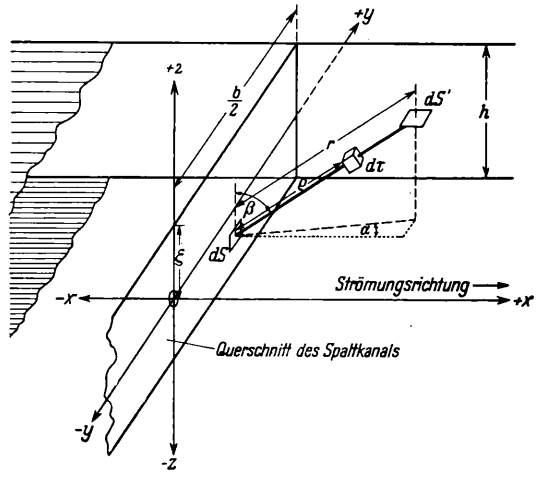


Abb. 4. Schematische Darstellung eines Spaltkanals mit Koordinatensystemen und Bezeichnungen.

* Der I. Teil der Arbeit (lange, kreiszylindrische Röhre) erschien Z. Naturforschg. **7a**, 533 [1952]. Die Numerierung der Abschnitte, Abbildungen und Fußnoten läuft hier weiter.

bezeichnen wir die Anzahl je sec der ersteren mit $-\mathrm{d}N_w$, die der letzteren mit $-\mathrm{d}N_g$ und die Summe der von Wand- oder Zweierstößen kommenden Moleküle je sec mit $-\mathrm{d}N = -(\mathrm{d}N_w + \mathrm{d}N_g)$.

Den Ansatz für $\mathrm{d}N_w$ gewinnt man folgendermaßen: Von einem Flächenelement $\mathrm{d}S'$ der oberen oder unteren Wandfläche werden in das Raumwinkelelement $\mathrm{d}\omega$, unter dem $\mathrm{d}S$ erscheint, pro sec

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{4\pi}\,\mathrm{d}S'\,n\,\bar{v}\cos\beta$$

Teilchen ausgesandt, wenn $n(x)$ die numerische Dichte am Ort von $\mathrm{d}S'$ und $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen bedeutet. Herrscht im Gas die mittlere freie Weglänge λ, so wird ein Bruchteil $e^{-r/\lambda}$ der von $\mathrm{d}S'$ in Richtung von $\mathrm{d}\omega$ startenden Teilchen in $\mathrm{d}S$ ankommen, die übrigen fallen infolge von Zweierstößen mit anderen Molekülen aus. Man erhält somit

$$-\mathrm{d}N_w = \frac{\mathrm{d}\omega}{4\pi}\,\mathrm{d}S' n\bar{v}\cos\beta\cdot e^{-r/\lambda}. \qquad (3{,}1)$$

Nun ist aber $\mathrm{d}\omega = \mathrm{d}S\cos\alpha\sin\beta/r^2$; und von $\mathrm{d}S$ aus gesehen gilt $\mathrm{d}\omega' = \mathrm{d}S'\cos\beta/r^2 = \sin\beta\,\mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\beta$, so daß

$$\mathrm{d}S' = r^2\mathrm{tg}\,\beta\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta.$$

Bezeichnen wir die z-Koordinate von $\mathrm{d}S'$ mit ζ, also $|\zeta| = h/2 =$ halbe Höhe des Spaltkanals, so wird mit $r = (\zeta - z)/\cos\beta$ der Ansatz für $\mathrm{d}N_w$

$$-\mathrm{d}N_w = \frac{n\bar{v}}{4\pi}\,\mathrm{d}S\cos\alpha\sin^2\beta\,e^{-\frac{\zeta-z}{\lambda\cos\beta}}\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta. \qquad (3{,}2)$$

Hierin ist noch einzuführen $n(x) = n_0 + x_r\,\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ mit $x_r = (\zeta - z)\cdot\cos\alpha\,\mathrm{tg}\,\beta$. Wir können jetzt angeben, wieviele Teilchen $-N_w$ im Überschuß in Strömungsrichtung durch den gesamten Querschnitt pro sec fliegen:

$$-N_w = \frac{\bar{v}}{\pi}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\int\int\mathrm{d}S\int_0^{\pi/2}\frac{(\zeta-z)}{\cos\beta}\sin^3\beta\;e^{-\frac{\zeta-z}{\lambda\cos\beta}}\mathrm{d}\beta\int_0^{\pi}\cos^2\alpha\,\mathrm{d}\alpha. \qquad (3{,}3)$$

(Das Integral über den Term mit n_0 verschwindet aus Symmetriegründen. Auf die Frage nach der Berechtigung, λ als Konstante zu betrachten, wird im Anschluß an die vollständige Ableitung eingegangen.)

Nun zur Strömung $-N_g$ der Teilchen, die von Zweierstößen herstammen: In einem Volumenelement $\mathrm{d}\tau$ ist die Stoßzahl pro sec gegeben durch $n\bar{v}\,\mathrm{d}\tau/2\lambda$. Gemäß unserer Voraussetzung isotroper Streuverteilung beider Partner nach einem Zweierstoß fliegen, von einem $\mathrm{d}\tau$ in den Raumwinkel $\mathrm{d}\omega''$ ausgehend, in der Sekunde

$$-\mathrm{d}N_g = \frac{\mathrm{d}\omega''}{4\pi}\,\frac{n\bar{v}}{\lambda}\,e^{-\varrho/\lambda}\,\mathrm{d}\tau \qquad (3{,}4)$$

Teilchen durch $\mathrm{d}S$. (ϱ: Abstand von $\mathrm{d}S$ bis $\mathrm{d}\tau$). Mit

$$\mathrm{d}\omega'' = \mathrm{d}S\cos\alpha\sin\beta/\varrho^2$$

und

$$\mathrm{d}\tau = \varrho^2\sin\beta\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta\,\mathrm{d}\varrho$$

erhält man

$$-\mathrm{d}N_g = \frac{n\bar{v}}{4\pi\lambda}\,\mathrm{d}S\cos\alpha\sin^2\beta\,e^{-\varrho/\lambda}\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta\,\mathrm{d}\varrho. \qquad (3{,}5)$$

Wir setzen $n(x) = n_0 + x_\varrho\,\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$
$= n_0 + \varrho\cos\alpha\sin\beta\,\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$,

integrieren über ϱ zwischen $\varrho = 0$ und $\varrho = r = (\zeta - z)/\cos\beta$ und erhalten für die Strömung der N_g-Teilchen durch den Querschnitt

$$-N_g = \frac{\bar{v}\lambda}{\pi}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\int\int\mathrm{d}S\int_0^{\pi/2}\sin^3\beta\left[1-\left(1+\frac{\zeta-z}{\lambda\cos\beta}\right)e^{-\frac{\zeta-z}{\lambda\cos\beta}}\right]\mathrm{d}\beta\int_0^{\pi}\cos^2\alpha\,\mathrm{d}\alpha. \qquad (3{,}6)$$

Nach Integration über α ergibt sich für die Gesamtströmung durch den Querschnitt

$$N = N_w + N_g = -\frac{\bar{v}\lambda}{2}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\int_{-b/2}^{+b/2}\mathrm{d}y\int_{-\zeta}^{+\zeta}\mathrm{d}z\int_0^{\pi/2}\sin^3\beta\left(1-e^{-\frac{\zeta-z}{\lambda\cos\beta}}\right)\mathrm{d}\beta. \qquad (3{,}7)$$

Die weiteren Integrationen liefern schließlich

$$N = -\bar{v}\,b\,h^2\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\left[\frac{\lambda}{3h}-\frac{\lambda^2}{8h^2}+\frac{\lambda^2}{2h^2}Q\left(\frac{h}{\lambda}\right)\right]. \qquad (3{,}8)$$

Die Ausrechnung der Funktion

$$Q\left(\frac{h}{\lambda}\right) = \int_0^{\pi/2}\sin^3\beta\cos\beta\,e^{-h/\lambda\cos\beta}\,\mathrm{d}\beta$$

ergibt

$$Q\left(\frac{h}{\lambda}\right) = \frac{e^{-\frac{h}{\lambda}}}{4}\left[1-\frac{5}{3}\frac{h}{\lambda}-\frac{h^2}{6\lambda^2}+\frac{h^3}{6\lambda^3}\right]+\frac{\left(\frac{h}{\lambda}\right)^4-12\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2}{24}\,\mathrm{Ei}\left(-\frac{h}{\lambda}\right) \qquad (3{,}9)$$

mit

$$-\mathrm{Ei}\left(-\frac{h}{\lambda}\right)=\int_{-\infty}^{-h/\lambda}\frac{e^x}{-x}\,\mathrm{d}x\,.$$

Nach Einsetzen in (3,8) erhält man im Fall $h/\lambda \ll 1$ die Strömung in Molekülen/sec

$$N=-\frac{\bar{v}\,b\,h^2}{4}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\left(\frac{3}{4}-\ln\frac{\gamma h}{\lambda}\right) \qquad (3,10)$$

mit $\gamma = e^C = 1{,}781\ldots$ (C = Eulersche Konstante). Gl. (3,10) stellt in der oben definierten 1. Näherung die Gasströmung durch einen engen Spaltkanal dar.

Konstanz von λ. Bei der Ableitung ist bisher λ als konstante Größe behandelt worden. Berücksichtigt man, daß λ wegen des Druckgradienten eine Funktion von x sein muß und führt man [entsprechend $n(x) = n_0 + x\,\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$]

$$\lambda=\lambda\,(x)=\frac{\lambda_0}{1+\dfrac{x}{n_0}\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}} \qquad (3,11)$$

ein, wobei λ_0 der Dichte n_0 zugeordnet wird, so ergibt sich, — wie bei [8], Appendix III —, daß in Gl. (3,1) an Stelle von $e^{-r/\lambda}$ zu setzen ist

$$P\,(r)=\left[1-\frac{r\,x}{2n_0\lambda_0}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right]e^{-r/\lambda_0}\,, \qquad (3,12)$$

und entsprechend $P(\varrho)$ im $\mathrm{d}N_g$-Ansatz (3,4). Der Ansatz für die Stoßzahl in $\mathrm{d}\tau$ lautet dann

$$Z\,\mathrm{d}\tau=\frac{n\bar{v}}{2\lambda_0}\left(1+\frac{x}{n_0}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}\tau\,. \qquad (3,13)$$

Wir fanden, daß auch dieser erweiterte Ansatz zu (3,8) mit λ_0 an Stelle von λ führt. Unter den gegebenen Voraussetzungen hebt sich also in der Ableitung für die Strömung die Druckabhängigkeit von λ exakt heraus. Die Rechnung entspricht völlig derjenigen von Pollard und Present[8] und braucht im einzelnen hier nicht wiedergegeben zu werden.

b) 2. Näherung. Es soll nun berücksichtigt werden, daß die Zweierstoßpartner aus einem $\mathrm{d}\tau$ mit anisotroper Richtungsverteilung herausfliegen. Wir benutzen wieder die in 2 b beschriebene Hilfsvorstellung: Ein Teil der Moleküle mit der Dichte $n'(x)$ hat den Gradienten $\mathrm{d}n'/\mathrm{d}x = \mathrm{d}n/\mathrm{d}x$, während die übrigen Moleküle die konstante Dichte n_2 aufweisen; $n' \ll n_2$.

Die *Einfallsverteilung* $\mathfrak{E}\,(\alpha_e, \beta_e)$ der n'-Moleküle in $\mathrm{d}\tau$ können wir aus unserer Rechnung erster Näherung entnehmen. Aus (3,2) und (3,5) bildet man $\mathrm{d}N_w + \mathrm{d}N_g$ mit n' statt n, integriert über ϱ und erhält nach Multiplikation mit $1/(n'\,\bar{v}\,\mathrm{d}S\cos\alpha\sin\beta)$ die auf ein n'-Teilchen in $\mathrm{d}\tau$ bezogene Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$\mathfrak{E}\,(\alpha_e,\beta_e)\,\mathrm{d}\omega=\frac{\mathrm{d}\omega}{4\pi}\left[1+\frac{\lambda}{n'}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\cos\chi_e\sin\beta_e\left(1-e^{-\frac{z-z}{\lambda\cos\beta_e}}\right)\right]. \qquad (3,14)$$

Wie bei der langen Röhre stößt man auch hier auf die Schwierigkeit, daß aus der *Einfallsverteilung* der gestrichenen Moleküle in $\mathrm{d}\tau$ und der Streufunktion (2,3) sich kein geschlossener Ausdruck für die *Ausfallsverteilung* (2,4) der Zweierstoßpartner ergibt; doch kommt uns eine Besonderheit der Richtungsverteilung im Spaltkanal zu Hilfe. Der β-Integrand in (3,6) nimmt im Fall $h/\lambda \ll 1$ nur bei $\beta \approx \pi/2$ von Null verschiedene Werte an. Nur aus einem tiefen Raum kommt also merkliche N_g-Intensität. Infolgedessen interessieren auch bei der Ausfallsverteilung nur die Richtungen $\beta \approx \pi/2$. Das Integral (2,4) ist nun unter Berücksichtigung von

$$\cos\vartheta=\cos\beta_e\cos\beta+\sin\beta_e\sin\beta\cos(\alpha_e-\alpha) \qquad (3,15)$$

für die Strömungsrichtung $\alpha = 0, \beta = \pi/2$ leicht zu lösen. Man erhält nach Multiplikation mit der Stoßzahl für ein $\mathrm{d}\tau$ in der Mittelebene ($z = 0$) die Ausfallsintensität der Zweierstoßpartner in Strömungsrichtung:

$$J\left(0,\frac{\pi}{2}\right)_{z=0}\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\tau = -B\bar{v}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\frac{h}{\lambda}\left(1-\frac{1}{2}\ln\frac{\gamma h}{2\lambda}\right)\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\tau. \qquad (3,16)$$

(Der isotrope Anteil der Intensität ist fortgelassen, da er schon in der 1. Näherung der N_g-Strömung berücksichtigt wurde.) Hiermit ist der Weg angedeutet, auf dem eine verbesserte Näherungsrechnung der N_g-Strömung durchgeführt und zumindest deren funktionale Druckabhängigkeit bestimmt werden kann. Es soll hier nur das Ergebnis angegeben werden: Aus der Anisotropie der Ausfallsverteilung ergibt sich als zusätzliche Strömung, die zu unserem Ausdruck 1. Näherung zu addieren ist,

$$N_+ \approx -\frac{\bar{v}\,b\,h^2}{4}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\left(C_1\frac{h}{\lambda}+C_2\frac{h}{\lambda}\ln^2\frac{h}{\lambda}\right). \qquad (3,17)$$

Unter den vereinfachten Annahmen läßt sich nur die Größenordnung der Konstanten C_1 und C_2 berechnen; sie wurden deshalb aus den im nächsten Abschnitt genannten Meßwerten empirisch bestimmt. Aus einer einfachen Überlegung folgt, daß die so gewonnenen Konstanten allgemein für beliebige Höhen h gelten müssen; denken wir uns nämlich bei einem Spaltkanal h, l und λ um einen Faktor k vergrößert, so muß dn/dx durch k^2 dividiert wer-

den, wenn man für die Eintrittszahl je sec, die Durchlaufwahrscheinlichkeit der Moleküle und damit auch für die Größe der Strömung dieselben Werte wie vor Einführung des Faktors k erhalten will. Wir erhalten somit aus (3,10) und (3,17) mit $C_1 = 4{,}8$ und $C_2 = 0{,}98$ in 2. Näherung für die molekulare Strömung durch einen Spaltkanal in Molekülen/sec

$$N \approx -\frac{\bar{v} b h^2}{4} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\left(0{,}173 - \ln\frac{h}{\lambda} + 4{,}8\,\frac{h}{\lambda} + 0{,}98\,\frac{h}{\lambda}\ln^2\frac{h}{\lambda}\right). \quad (3{,}18)$$

Ersetzt man $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ durch $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x$, so stellt (3, 18) die Strömung G in Torr · cm³/sec dar.

Für den Grenzfall *rein molekularer* Strömung ($\lambda \to \infty$) zwischen zwei Platten großer Länge l (in Strömungsrichtung) bzw. großer Breite b haben v. Smoluchowski[4] bzw. Clausing[5] Formeln abgeleitet. Es ergibt sich für G_0 in Torr · cm³/sec

falls $l \gg b \gg h$:

$$G_0 = -\frac{\bar{v} b h^2}{4} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\left(\frac{1}{2} + \ln\frac{2b}{h}\right), \quad (3{,}19)$$

falls $b \gg l \gg h$:

$$G_0 = -\frac{\bar{v} b h^2}{4} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\left(\frac{1}{2} + \ln\frac{l}{h}\right). \quad (3{,}20)$$

Unsere Gl. (3,18) geht für $\lambda \to \infty$ jedoch nicht in einen dieser Grenzfälle über. Der Grund liegt darin, daß (3,18) nur in einem durch die Voraussetzungen $l \gg \lambda \gg h$ und $b \gg \lambda$ begrenzten Druckbereich gilt. Das Größenverhältnis zwischen l und b ist dabei gleichgültig. Kommt λ in die Größenordnung von l oder von b, so bleibt die Strömung hinter (3,18) zurück. Der Einfluß der endlichen Länge rührt daher, daß sich der Druckgradient in den angeschlossenen Vorratsgefäßen nicht fortsetzt, weshalb in Richtungen $\beta \approx \pi/2$ die Werte für $|\mathrm{d}N_w|$ und $|\mathrm{d}N_g|$ beschränkt sind. Entsprechend macht sich die endliche Breite dadurch bemerkbar, daß ein Teil der schräg zur Strömungsrichtung laufenden, langen Molekülbahnen durch Stöße gegen die Seitenwände unterbrochen werden. Die Druckabhängigkeit bei endlicher Länge oder Breite haben wir nicht näher untersucht.

[25] P. Clausing, Ann. Physik (5) **14**, 134 [1932].

c) Vergleich mit Messungen von Gaede

Den bisher behandelten Fall einer Gasströmung zwischen zwei ebenen Platten hat Gaede[14] experimentell untersucht. Abb. 5 zeigt den für Wasserstoff gemessenen Leitwert $F = G/(p_1 - p_2)$ in cm³/sec als Funktion des Mitteldruckes $(p_1 + p_2)/2$, soweit er im Bereich molekularer Strömung liegt. Die starke

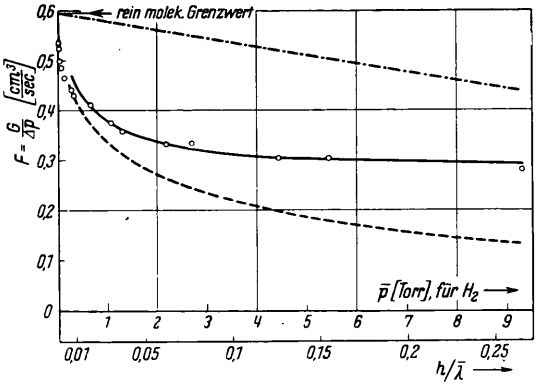


Abb. 5. Leitwert eines Spaltkanals als Funktion des mittleren Gasdruckes $\bar{p} = (p_1 + p_2)/2$. ooo experimentelle Werte von Gaede für H_2. - - - - theoretisch, 1. Näherung (3,10); ——— 2. Näherung (3,18); ····· nach Gl. (1,5) von Knudsen.

Abnahme von F mit zunehmendem Mitteldruck war zunächst völlig unerwartet. Gaede stellte die Hypothese auf, daß sich mit steigendem Druck auf der Wand eine Schicht adsorbierten Gases bildet, welche die auftreffenden Moleküle nicht mehr nach dem Cosinusgesetz, sondern vorzugsweise senkrecht zur Wandfläche reflektiert. Bei Kapillaren soll dieser Effekt nach Gaede deshalb nicht in Erscheinung treten, weil im gleichen Druckgebiet wegen der großen Kapillarendurchmesser stets schon laminare Strömung herrscht. Gaedes Messungen am Spaltkanal sind später noch mehrfach diskutiert worden[15, 25, 26]. Unsere kinetische Ableitung stellt nunmehr klar, daß die starke Druckabhängigkeit lediglich eine Folge der Zweierstöße ist; diese wirken sich wegen der besonderen Geometrie beim Spaltkanal sehr viel stärker aus als beim kreisförmigen Querschnitt. Es hängt dies damit zusammen, daß in der Kapillare die nicht durch Wandstöße unterbrochenen Weglängen bei Druckerniedrigung nur in der Achsenrichtung gegen Unendlich streben können, im Spaltkanal jedoch in allen Richtungen parallel zur Plattenebene.

[26] P. C. Carman, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A, **203**, 55 [1950].

Der Kanal zwischen den von Gaede benutzten Glasplatten hatte die Abmessungen $b = 3{,}4$ cm (2 Kanäle nebeneinander von je 1,7 cm Breite), $l = 0{,}12$ cm. Der Plattenabstand wurde mit geringer Genauigkeit zu $h \approx 4 \cdot 10^{-4}$ cm bestimmt. Clausing[25] weist darauf hin, daß h kleiner gewesen sein muß; aus der bei Atmosphärendruck gemessenen Strömung schließt man mit Hilfe der Poiseuilleschen Gleichung mit Gleitungskorrektur auf den Wert $h \doteq 2{,}7 \cdot 10^{-4}$ cm, den wir zugrunde legen wollen. Die Bedingung $p_1 - p_2 \ll (p_1 + p_2)/2$ war bei der Messung ausreichend erfüllt. Setzt man[17] die mittlere freie Weglänge der Wasserstoffmoleküle bei 1 Torr zu $\lambda_1 = 9{,}1 \cdot 10^{-3}$ cm an, so liefert Gl. (3,10) als 1. Näherung für die Druckabhängigkeit des Leitwertes die gestrichelte Kurve in Abb. 5. Aus den Abweichungen gegen die Meßwerte bei 1,08 Torr und 4,44 Torr wurden die bereits angegebenen Werte für die Konstanten C_1 und C_2 der Funktion (3,17) berechnet. Die damit gewonnene zweite Näherung (3,18) für den Leitwert, die durch die ausgezogene Kurve dargestellt ist, vermag die gemessene Druckabhängigkeit befriedigend wiederzugeben. Die Kurve ist nur in ihrem Gültigkeitsbereich ($l \gg \lambda \gg h$) eingezeichnet. Unterhalb 0,5 Torr (entsprechend $\lambda = 0{,}15\, l$) macht sich der Einfluß endlicher Länge erwartungsgemäß durch ein Zurückbleiben der Strömung hinter (3,18) bemerkbar. Die Meßwerte streben für $p \to 0$ gegen $F \approx 0{,}55$ cm³/sec. Daß der aus (3,20) folgende Grenzwert für rein molekulare Strömung $F_0 = 0{,}597$ nicht erreicht wird, ist verständlich, denn er setzt in jeder Richtung vollkommene Ebenheit der beiden Platten voraus.

Als strichpunktierte Gerade ist in Abb. 5 noch die von Knudsen auf Grund der fehlerhaften Impulsbetrachtung abgeleitete Beziehung (1,5) eingetragen.

4. Strömung unter großen relativen Druckdifferenzen

Die Funktionen, die wir für die Druckabhängigkeit molekularer Strömungen $G(\bar{p})$ durch Röhren bzw. Kanäle gleichbleibenden Querschnitts abgeleitet haben, gelten unter der Voraussetzung

$$p_1 - p_2 \ll (p_1 + p_2)/2.$$

Praktisch ist jedoch meistens $p_2 \ll p_1$, also ein großes relatives Druckgefälle gegeben. Dabei sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Ist $\bar{\lambda} \gg$ Rohrlänge l [$\bar{\lambda}$ gilt bei $\bar{p} = (p_1 + p_2)/2$], liegt also der rein molekulare Grenzfall vor, so kann bis auf gewisse Abweichungen an den Rohrenden auch im Falle $p_2 \ll p_1$ der Gradient $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x$ als konstant angesehen werden.

2. Im Falle $\bar{\lambda} \approx l$ liegen komplizierte Verhältnisse vor, auf die sich unsere Ableitungen nicht anwenden lassen.

3. Im allgemeinen wird jedoch $\bar{\lambda} \ll l$ sein. Wir betrachten dann Röhrenteilstücke der Länge $l_\nu \ll l$, für die die Voraussetzung kleinen relativen Druckabfalles erfüllt ist; (2,12) bzw. (3,18) läßt sich dann näherungsweise[27] auf ein beliebiges Teilstück anwenden und liefert zunächst eine Differentialgleichung $G = f(p, \mathrm{d}p/\mathrm{d}x)$. Die Lösung mit den Randwerten p_1 und p_2 ist ein Ausdruck für die Strömung G in Torr · cm³/sec; sie lautet beim Spaltkanal:

$$G = \frac{\bar{r}\, b\, h^2}{4\, l}\, \frac{\lambda_e p_e}{h} \left\{ 1{,}173\,(P_1 - P_2) - (P_1 \ln P_1 - P_2 \ln P_2) + 2{,}15\,(P_1^2 - P_2^2) \right.$$
$$\left. + 0{,}49\,[P_1^2\,(\ln^2 P_1 - \ln P_1) - P_2^2\,(\ln^2 P_2 - \ln P_2)] \right\}, \qquad (4{,}1)$$
$$P = \frac{h\, p}{\lambda_e p_e}, \qquad \lambda_e = \text{m. fr. Weglänge bei } p_e = 1 \text{ Torr},$$

bei der Röhre mit Kreisquerschnitt:

$$G = G_0 - X\,(p_1^2 - p_2^2) + Y\left(p_1^2 \ln \frac{p_1}{p_e} - p_2^2 \ln \frac{p_2}{p_e}\right),$$
$$X = Y\left(\frac{1}{2} + \ln \frac{\lambda_e}{2\gamma a}\right), \quad \gamma = 1{,}781, \qquad (4{,}2)$$
$$Y = \frac{\pi}{4}\, \frac{2-f}{f}\, \bar{v}\, \frac{a^4}{l}\, \frac{1}{\lambda_e p_e}.$$

[27] Genauer muß $2a \ll \bar{\lambda}_\nu \ll l_\nu \ll l$ gefordert werden; dies ist für das letzte Teilstück am Ausströmungsende meist nicht erfüllbar.

In den beiden folgenden Abschnitten werden wir Strömungswiderstände kennen lernen, bei denen der Leitwert sich linear mit dem Mitteldruck ändert. Bei der Lochblende und der kurzen Röhre werden wir wieder mit einem kleinen Druckgradienten rechnen. Kann man den Widerstand jedoch als eine Hintereinanderschaltung von vielen derartigen Elementen betrachten, wie z. B. ein poröses Medium, so braucht die Voraussetzung $p_1 - p_2 \ll \bar{p}$ nicht erfüllt zu sein; denn man berechnet leicht, daß dann der Quotient $(p_1 - p_2)/l$ übereinstimmt mit dem Druckgradienten $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x$ an jener Stelle des Strömungswiderstandes, an der sich das arithmetische Mittel des Druckes einstellt.

5. Lochblende

Auch bei der Molekularströmung durch eine kreisförmige Öffnung läßt sich (unter der Voraussetzung $\Delta p \ll \bar{p}$) die Kinetik der Zweierstöße mit Hilfe unserer Funktion der Einzelstreuung behandeln. — Zwei Gasräume I und II stehen durch eine kleine, kreisförmige Öffnung (Durchmesser $2a \ll \lambda$) in der unendlich dünnen Trennwand miteinander in Verbindung. Wie in Abschn. 2 und 3 denken wir uns sämtliche Gasmoleküle eingeteilt in eine erste Gruppe, deren numerische Dichte überall n_2 beträgt, und in eine zweite Gruppe von der Dichte $n' \ll n_2$. n' soll in großem Abstand von der Öffnung im Raum I den Wert n'_1, in II den Wert 0 annehmen. Die kleine Dichtedifferenz n'_1 bewirkt im rein molekularen Grenzfall nach Knudsen eine Strömung

$$N_0 = \frac{n'_1 \bar{v}}{4} \pi a^2 \left[\frac{\text{Moleküle}}{\text{sec}}\right]. \qquad (5,1)$$

In einem beliebig gelegenen Volumenelement $\mathrm{d}\tau$ (Abb. 6) erfüllen die Einfallsrichtungen der „gestrichenen" Moleküle den räumlichen Winkel Ω_e gleichmäßig[28], so daß in $\mathrm{d}\tau$ gilt: $n' = n'_1 \, \Omega_e/4\pi$. Mit Ω_1 und Ω_2 bezeichnen wir die Raumwinkel, unter denen die Wände der Räume I bzw. II von $\mathrm{d}\tau$ aus sichtbar sind.

Einfluß auf die Strömung haben nur die Stöße der gestrichenen gegen nichtgestrichene Moleküle (vgl. Abschn. 2); ihre Zahl je sec in $\mathrm{d}\tau$ beträgt

$$Z \, \mathrm{d}\tau = \frac{\bar{v}}{\lambda} n' \, \mathrm{d}\tau = C \, \Omega_e \, \mathrm{d}\tau \qquad (5,2)$$

mit $C = \bar{v} n'_1/4\pi\lambda$; λ = m. fr. Weglänge bei der Dichte n_2. ψ und φ seien entsprechend Abb. 2 Polhöhe und Azimut in einem in $\mathrm{d}\tau$ zentrierten und in x-Richtung orientierten Polarkoordinatensystem. — Für jeden Zweierstoß gilt in diesem Fall[29] die Streuverteilung[9]

$$\overline{W}(\vartheta) = 0{,}035 - 0{,}146 \cdot \ln(1 - \cos\vartheta). \qquad (5,3)$$

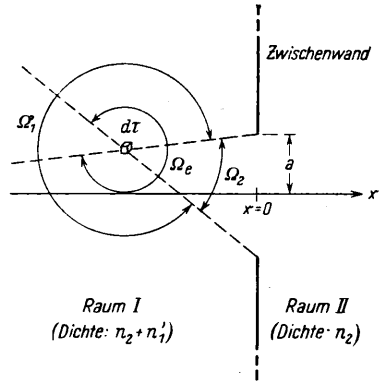


Abb. 6. Schematischer Querschnitt durch die Lochblende und durch die verschiedenen, am Ort des Volumelements $\mathrm{d}\tau$ definierten Raumwinkel.

Die Streuintensität in einer bestimmten Ausfallsrichtung ψ_a, φ_a (Teilchenzahl je sec aus $\mathrm{d}\tau$ im orientierten $\mathrm{d}\omega_a$) ergibt sich dann als die Abweichung gegenüber dem in unserer Näherung isotropen „Untergrund" der n_2-Moleküle, indem man über alle Einfallsrichtungen integriert:

$$\mathfrak{A}(\psi) \, \mathrm{d}\tau \, \mathrm{d}\omega_a = \mathrm{d}\omega_a \int\int_{\Omega_e} \frac{Z \, \mathrm{d}\tau}{\Omega_e} \overline{W}(\vartheta) \, \mathrm{d}\omega_e. \qquad (5,4)$$

Wir betrachten nun die Zweierstöße, die in einem *links* der Öffnung gelegenen $\mathrm{d}\tau$ stattfinden, und fragen nach der Änderung $S \, \mathrm{d}\tau$ der Blendenströmung infolge dieser Stöße. Hierzu ist die Streuintensität (5,4) über alle, innerhalb Ω_2 liegenden Ausfallsrichtungen zu integrieren und davon die Zahl der gestrichenen Stoßpartner $C \, \mathrm{d}\tau \, \Omega_2$ abzu-

[28] Wir werden nachträglich bestätigen, daß diese rein molekulare Einfallsverteilung zu einer Näherung 1. Ordnung in a/λ führt, weil nur Streuvorgänge innerhalb eines Abstandes $\varrho \ll \lambda$ von der Lochblende die Strömung wesentlich beeinflussen.

[29] Während (2,3) die Streuverteilung nur für die beiden Stoßpartner darstellt, bezeichnet die Funktion (5,3) den Unterschied der nach einem Zweierstoß zu erwartenden gesamten Richtungsverteilung aller Moleküle gegenüber derjenigen *vor* dem Stoß; sie berücksichtigt, daß die ursprünglich isotrope Verteilung der n_2-Moleküle infolge der richtungsabhängigen Stoßwahrscheinlichkeit durch den Stoß verändert wird, und ergibt für $\vartheta > 105^0$ negative Werte [Ablenkung der entgegenfliegenden n_2-Moleküle überwiegt die „Rückwärtsstreuung" gemäß (2,3)].

ziehen, die ohne das Auftreten der Stöße durch die Öffnung geflogen wären:

$$(S\,\mathrm{d}\tau)_l = C\,\mathrm{d}\tau \iint\limits_{\Omega_2} \mathrm{d}\omega_a \left(\iint\limits_{\Omega_e} \overline{W}(\vartheta)\,\mathrm{d}\omega_e - 1\right). \quad (5{,}5)$$

Für ein $\mathrm{d}\tau$ *rechts* der Öffnung ist dagegen nur der negative Wert der Rückstreuung in den Winkel Ω_1 zu nehmen:

$$(S\,\mathrm{d}\tau)_r = -\,C\,\mathrm{d}\tau \iint\limits_{\Omega_1} \mathrm{d}\omega_a \iint\limits_{\Omega_e} \overline{W}(\vartheta)\,\mathrm{d}\omega_e. \quad (5{,}6)$$

Nun gilt allgemein für jede feste Ausfallsrichtung (ψ_a, φ_a):

$$\iint\limits_{\Omega_e} \overline{W}(\vartheta)\,\mathrm{d}\omega_e + \iint\limits_{(4\pi-\Omega_e)} \overline{W}(\vartheta)\,\mathrm{d}\omega_e = \iint\limits_{4\pi} \overline{W}(\vartheta)\,\mathrm{d}\omega_e = 1, \quad (5{,}7)$$

somit

$$(S\,\mathrm{d}\tau)_r = C\,\mathrm{d}\tau \iint\limits_{\Omega_1} \mathrm{d}\omega_a \left(\iint\limits_{(4\pi-\Omega_e)} \overline{W}(\vartheta)\,\mathrm{d}\omega_e - 1\right). \quad (5{,}6\,\mathrm{a})$$

Man überlegt sich leicht, daß (5,6a) aus Symmetriegründen übereinstimmen muß mit dem Wert von (5,5), der sich für das *spiegelbildlich* links der Öffnung gelegene $\mathrm{d}\tau$ errechnet. Es genügt deshalb, $S\,\mathrm{d}\tau$ nach (5,5) zu bestimmen, und zwar zunächst für Volumelemente, die *auf der x-Achse* im Bereich $-\infty \leqq x \leqq 0$ liegen.

Die zum Winkel $\psi_a = 0$ gehörende Ausfallsintensität ist leicht analytisch zu berechnen. Für andere Winkel ist eine zweifache graphische Integration erforderlich über die Polarkoordinaten ϑ und η eines in die Ausfallsrichtung orientierten Systems. Dabei wird die obere Grenze von ϑ als Funktion von η mit Hilfe des Cosinussatzes für sphärische Dreiecksseiten gewonnen.

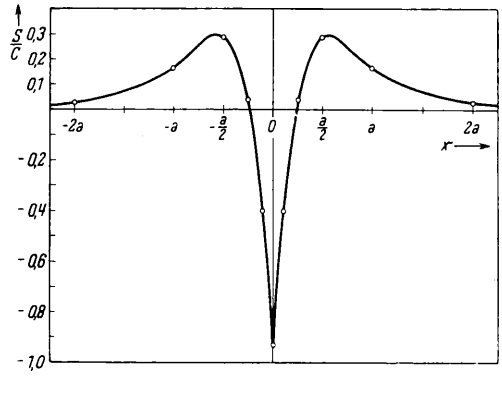


Abb. 7. Spezifischer Beitrag S zur Blendenströmung, hervorgerufen durch die Zweierstöße in einem auf der x-Achse gelegenen Volumelement $\mathrm{d}\tau$, als Funktion der Abszisse von $\mathrm{d}\tau$.

Für einen bestimmten Wert x genügt es, das Integral über Ω_e für 3 bis 4 Werte von ψ_a zu berechnen, um die Integration über Ω_2 ebenfalls graphisch durchführen zu können. Die auf diese Weise nach (5,5) für S ermittelten Werte als Funktion der Abszisse eines auf der x-Achse gelegenen $\mathrm{d}\tau$ zeigt Abb. 7.

Wir gelangen also zu dem überraschenden Ergebnis, daß in unmittelbarer Nähe der Öffnung $S\,\mathrm{d}\tau$ negativ ist; hier wirkt ein Zweierstoß so, daß die Wahrscheinlichkeit, in Strömungsrichtung durch die Öffnung zu fliegen, für beide Partner im Mittel *abnimmt*. Schon bei $|x| = a/4$ wird S jedoch positiv, durchläuft ein Maximum und kann für $|x| \geqq 2a$ ersetzt werden durch

$$S\,(|x| \geqslant 2a) = 0{,}65 \cdot Ca^4/x^4. \quad (5{,}8)$$

Bei nicht auf der x-Achse gelegenen Volumelementen rechnen wir statt mit Raumwinkeln elliptischer Begrenzung näherungsweise mit solchen gleicher Größe und kreisförmiger Begrenzung.

Die gesamte, durch Zweierstöße bewirkte Änderung ΔN der Strömung gegenüber dem molekularen Grenzwert N_0 wird erhalten, indem man die Beiträge sämtlicher Volumelemente in beiden Behältern summiert:

$$\Delta N = \iiint\limits_{(I+II)} S\,\mathrm{d}\tau. \quad (5{,}9)$$

Als Ort aller Punkte, für die Ω_2 gleiche Beträge annimmt, kann mit genügender Genauigkeit die Mantelfläche eines Kugelsegments gelten, das die Lochblende als Basis und die Höhe $|x|$ hat. Das von zwei derartigen Flächen begrenzte, differentielle Volumen beträgt $\mathrm{d}K = (\pi/2)\,(a^2 + x^2)\,\mathrm{d}x$. Das Volumintegral (5,9) über $\mathrm{d}\tau$ bzw. über $\mathrm{d}K$ läßt sich somit näherungsweise in das einfache Integral

$$\Delta N = \pi \int\limits_0^{\infty} S\,(x)\,(a^2 + x^2)\,\mathrm{d}\,|x| \quad (5{,}10)$$

umwandeln. Die Integration kann bis zur oberen Grenze $|x| = 2a$ graphisch, darüber hinaus unter Verwendung von (5,8) analytisch erfolgen und liefert

$$\Delta N = 2{,}29\,a^3\,C = \frac{n'_1 \bar{v}}{4}\,\pi\,a^2 \cdot 0{,}116\,\frac{2a}{\lambda}. \quad (5{,}11)$$

90% dieses Betrages wird bereits erhalten, wenn man die Integration nur bis zur oberen Grenze $|x| = 10a$ erstreckt. Die Zusatzströmung ΔN stammt also im wesentlichen aus der näheren Umgebung der Öffnung; dadurch wird nachträglich gerechtfertigt, daß wir mit der rein molekularen Einfallsverteilung gerechnet[28] und auch vernachlässigt haben, daß ein in Richtung auf die Öffnung gestreu-

tes Teilchen durch einen erneuten Zweierstoß abgelenkt werden kann. Das logarithmische Glied, das in (2,12) wesentlich war, kann also hier unterdrückt werden.

Die gesamte Strömung durch die Öffnung als Funktion von λ ergibt sich aus (5,1) und (5,11) zu

$$N = N_0 \left(1 + \varkappa \frac{2a}{\lambda}\right), \quad \varkappa \approx 0{,}12\,, \qquad (5{,}12)$$

sie steigt also linear an mit zunehmendem Mitteldruck. — Man könnte auch den Näherungsausdruck (5,10) nur bis zu einem Abstand $\varrho = a$ von der Blendenmitte anwenden, für $\varrho > a$ jedoch bei einem Volumelement, dessen Radiusvektor ϱ mit der x-Achse den Winkel ψ bildet, ansetzen: $S(\psi, \varrho) = S(0, \varrho) \cos^2 \psi$; denn Streuintensität in Blendenrichtung sowie Raumwinkel Ω_2 sind in grober Näherung je proportional $\cos \psi$. Dieser Ansatz führt in (5,12) zu einem Faktor $\varkappa \approx 0{,}13$.

Eine experimentelle Bestätigung unserer Rechnung wird durch eine Messung von Knudsen[30] erbracht. Er ließ Sauerstoff bei verschiedenen mittleren Drucken $\bar{p}$ unter einem Überdruck $\Delta p \ll \bar{p}$ durch ein kleines Loch in einer Platinfolie strömen; der Durchmesser betrug bei zwei Meßreihen etwa 1/10 bzw. 1/40 mm. Tatsächlich ergab sich bereits im molekularen Strömungsbereich, soweit die hier beschränkte Meßgenauigkeit erkennen läßt, ein linearer Anstieg des Leitwertes mit steigendem Mitteldruck. Bei den zwei mitgeteilten Meßreihen errechnet sich die Neigung $\varkappa$ zu 0,11 bzw. 0,13, in guter Übereinstimmung mit unserem theoretischen Ergebnis. — Die Neigung des Anstieges von F mit $\bar{p}$ bleibt bei Knudsens Messung bemerkenswerterweise auch außerhalb des molekularen Bereiches unverändert bis zu Drucken entsprechend $2a/\lambda \approx 10$. Bei noch höheren Drucken wird die Neigung geringer, und es erfolgt ein Übergang zu einer Funktion $F \sim \sqrt{\bar{p}}$. Im Gebiet des linearen Anstieges liegt offenbar wegen sehr kleiner Reynoldsscher Zahl eine reine Reibungsströmung vor, analog zur Poiseuille-Strömung durch eine Röhre; eine hydrodynamische Berechnung, aus der die Neigung $\mathrm{d}F/\mathrm{d}\bar{p}$ zu entnehmen wäre, ist uns leider nicht bekannt, doch können wir aus den Ergebnissen des folgenden Abschnitts über Porenströmungen schließen, daß bei der Lochblende tatsächlich annähernde Übereinstimmung dieser Neigung im viskosen mit der im molekularen Bereich zu erwarten ist. Bei weiterer Druckzunahme bleibt nun die Reibungsarbeit zunächst konstant, die am Gasstrom zu leistende Beschleunigungsarbeit nimmt jedoch zu; sobald letztere überwiegt, bildet sich wie beim Bunsen-Effusiometer ein Gasstrahl einheitlicher Geschwindigkeit aus, der zu einer Abhängigkeit $F \sim \sqrt{\bar{p}}$ führt.

[30] M. Knudsen, Ann. Physik (4) **28**, 999 [1909].

Wir wollen nunmehr noch diejenige fiktive Strömung durch die Lochblende berechnen, die sich ergeben würde, wenn man isotrope Streuverteilung bei den Zweierstößen voraussetzt. Diese Hilfsvorstellung wurde für die vorstehende Rechnung nicht benutzt, da sie im Fall der Lochblende — im Gegensatz zur langen Röhre — offensichtlich nicht zu einer 1. Näherung für die wirkliche Strömung führen kann. Wir benötigen das Ergebnis jedoch für die Überlegungen des folgenden Abschnitts. Führt man an Stelle von $\overline{W}(\vartheta)$ isotrope Streuverteilung ein, dann vereinfacht sich (5,5) zu

$$S\,\mathrm{d}\tau = -C\,\Omega_2\,\mathrm{d}\tau \left(1 - \frac{\Omega_0}{4\pi}\right) = -\frac{C}{4\pi}\,\Omega_2^2\,\mathrm{d}\tau\,. \qquad (5{,}13)$$

Für Volumelemente auf der x-Achse gilt, wie man leicht ableitet,

$$\Omega_2 = 2\pi \left(1 - \frac{|x|}{\sqrt{a^2 + x^2}}\right) \qquad (5{,}14)$$

und damit

$$S\,\mathrm{d}\tau = -\pi\,C\,\mathrm{d}\tau \left(1 - \frac{|x|}{\sqrt{a^2 + x^2}}\right)^2. \qquad (5{,}15)$$

Graphische Integrationen werden also diesmal nicht benötigt, wohl jedoch der Näherungsansatz zur Umwandlung des Volumintegrals (5,9) in das einfache Integral (5,10), in das (5,15) einzusetzen ist. Als Endergebnis erhält man für die molekulare Strömung durch eine Lochblende unter der fiktiven Annahme, daß für Zweierstöße isotrope Streuwahrscheinlichkeit gilt, einen Ausdruck der Form (5,12) mit $\varkappa_- = -1/3$. [Diesmal ergeben sich 90% des Betrages für $\varkappa_-$ bereits, wenn man (5,10) nur bis zur oberen Grenze $|x| = 4a$ integriert. Auch hier haben also nur Zweierstöße in der näheren Umgebung der Lochblende einen Einfluß auf die Strömung.]

6. Kurze Röhren und poröse Medien

Es ist uns nunmehr möglich, allgemeine Überlegungen von Pollard und Present über die Wirkung von Zweierstößen auf die molekulare Strömung quantitativ zu fassen. Man kann bei dieser Wirkung zwei Anteile unterscheiden, einen hindernden und einen fördernden. Zur Definition und Abgrenzung dieser beiden Anteile dient die — für einheitliche Molekülmassen nur im Gedankenexperiment mögliche — Hilfsvorstellung einer Strömung, in der die Zweierstöße isotrope Streuverteilung aufweisen. Wir beschränken uns im folgenden auf Röhren mit kreisförmigem Querschnitt.

Die Ursache der *hindernden Wirkung* der Zweierstöße liegt in der Verkürzung der mittleren Weglänge bei der Diffusionsbewegung der Moleküle durch die Röhre und in der damit verbundenen Änderung der Richtungsverteilung. Bei langen Röhren ($l \gg \lambda \gg a$) ergibt sich eine komplizierte Druckabhängigkeit (2,1). Im Fall $\lambda \gg l$, der also insbesondere bei kurzen Röhren vorliegt, genügt es, den in der Ableitung von Pollard und Present auftretenden Exponentialausdruck nur bis zum linearen Glied zu entwickeln[31]; der Leitwert erscheint dann als linear abnehmende Funktion des Druckes: $F = F_0 (1 + \varkappa_- \cdot 2a/\bar{\lambda})$, $\varkappa_- < 0$.

Für die *fördernde Wirkung* der Zweierstöße gilt folgende Überlegung: In einer rein molekularen Strömung haben die Moleküle individuell keine Vorzugsrichtung, wohl jedoch — aus statistischen Gründen — in ihrer Gesamtheit. Bei Zweierstößen bleibt deshalb im Mittel ein Impuls in Strömungsrichtung erhalten; die Partner haben bis zum nächsten Aufprall auf die Wand eine mittlere „Triftgeschwindigkeit". Diese Triftgeschwindigkeit ist offensichtlich proportional dem *relativen* Druckgradienten. Die Zahl der Zweierstöße je sec wächst quadratisch mit dem Druck; infolgedessen ergibt sich bei konstantem *absolutem* Gradienten ein druckproportionaler Einfluß der Trift auf den Leitwert: $F = F_0 (1 + \varkappa_+ \cdot 2a/\bar{\lambda})$, $\varkappa_+ > 0$. Bei der langen Röhre ($l \gg \lambda \gg a$) ist gemäß (2,10) $\varkappa_+ = 0{,}6$; bei der Lochblende als dem Grenzfall einer extrem kurzen Röhre erhält man den wenig abweichenden Wert $\varkappa_+ = 0{,}45$, nämlich als Differenz von $\varkappa = 0{,}12$ und $\varkappa_- = -0{,}33$. Bei kurzen Röhren muß wegen der „abgestumpften" molekularen Richtungsverteilung die Triftgeschwindigkeit etwas herabgesetzt sein; das gleiche gilt für den rein molekularen Leitwert (Clausing[5]); so erscheint die Annahme plausibel, daß bei allen Röhren beliebiger Länge $\varkappa_+ \approx 0{,}6$ beträgt.

Ist die Länge einer geraden Röhre (oder der geraden Teilstücke einer geknickten Röhre) hinreichend groß, dann überwiegt die hindernde Wirkung der Zweierstöße auf die molekulare Strömung, und der Leitwert F weist im Übergangsgebiet zur laminaren Strömung ein Minimum auf. Bei sehr kurzen Röhren überwiegt jedoch die fördernde Wirkung, $\varkappa_+ > |\varkappa_-|$, und der Leitwert zeigt von $\bar{p} = 0$ ab lineare Druckzunahme. Es muß demnach eine Rohrlänge geben, bei der beide Wirkungen einander aufheben, bei der also $|\varkappa_-| = \varkappa_+ = 0{,}6$; F ist dann im molekularen Bereich in erster Ordnung von $a/\bar{\lambda}$ druckunabhängig. Diese relative Rohrlänge wurde in anderem Zusammenhang[31] zu $l/2a \approx 4$ ermittelt.

Auf Grund unserer Ergebnisse lassen sich experimentelle Befunde bei der Durchströmung *poröser Medien* nunmehr theoretisch verstehen. Für die theoretische Behandlung wird das poröse Medium im allgemeinen durch ein Modell von vielen parallelgeschalteten, gleichen Kapillaren ersetzt. Dieses Modell hat sich für das Druckgebiet der Laminarströmung bewährt. Unter der Voraussetzung $\bar{\lambda} \ll 2a$ ist der Leitwert des Porensystems nach Poiseuille gegeben durch

$$F_{\text{lam}} = \nu \frac{\pi a^4}{8 \eta l} \bar{p}_{\text{mbar}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}\right], \qquad (6{,}1)$$

(ν: Zahl der parallel geschalteten Poren, a: konstanter Kapillarenradius, η: Zähigkeit des Gases, l: mittlere Gesamtlänge einer durchgehenden Pore, $\bar{\lambda}$: m. fr. Weglänge bei $\bar{p} = (p_1 + p_2)/2$).

Setzt man nach Chapman $\eta = 0{,}499\, nm\bar{v}\lambda$ (n: molekulare Dichte, m: Molekülmasse), benutzt man die Beziehungen $n = p/kT$ und $kT = (\pi/8) m\bar{v}^2$ und berücksichtigt man die Gleitung durch Zufügen eines druckunabhängigen Gliedes g, so wird

$$F_{\text{lam}} = \frac{2\pi}{3} \nu \frac{a^3 \bar{v}}{l} \cdot 0{,}0738 \frac{2a}{\bar{\lambda}} + g \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}\right]. \qquad (6{,}2)$$

Im Hinblick auf die *molekulare Strömung* ist es wichtig, daß die Kapillaren des Modells nicht durchgehend gerade sind, sondern vielfältig gekrümmt oder geknickt. Bei einem Pulver liegt es nahe, an ein Bild von Hohlräumen zu denken, die durch Öffnungen miteinander in Verbindung stehen. Man hätte dann eine Hintereinander- und Parallelschaltung von vielen „Lochblenden" und könnte, entsprechend dem Meßergebnis von Knudsen, für $F(\bar{p})$ eine Gerade erwarten, die ihre Neigung auch bis in den laminaren Druckbereich hinein beibehält, — in diesem Fall sogar bis zu beliebig hohen Drucken, da wegen des minimalen Druckunterschiedes an jeder einzelnen Öffnung die Beschleunigungsarbeit stets gegen die Reibungsarbeit vernachlässigt werden kann. Wegen der Kleinheit der Hohlräume beiderseits einer Öffnung wären jedoch schwer abschätzbare Korrekturen anzubringen, so

[31] Wir haben die Rechnung a. a. O. durchgeführt: J. W. Hiby u. M. Pahl, „Ausmessung enger Strömungswege mittels fremdgasbehinderter Molekularströmung", erscheint in dieser Zeitschrift.

daß das Modell mit geknickten Kapillaren der mittleren Teilstücklänge l' doch wohl vorzuziehen ist. Die Neigung der Funktion $F(\bar{p})$ im molekularen Bereich muß dann vom Verhältnis $l'/2a$ abhängen. Für einen Wert $l'/2a = 3$, wie er wohl kaum unterschritten, aber bei ungeordneter Pulverstruktur ungefähr vorliegen wird, errechnet sich (l. c.[31]) ein Faktor $\varkappa = \varkappa_+ + \varkappa_- = 0{,}6 - 0{,}54 = 0{,}06$. Vergleicht man diesen Wert mit dem Faktor 0,0738 in (6,2), so sieht man, daß F/F_0 als Funktion von $2a/\bar{\lambda}$ im molekularen und laminaren Bereich ungefähr gleiche Neigung besitzt, also als durchgehende Gerade dargestellt werden kann; in diesem Fall stimmt das Gleitungsglied g mit dem rein molekularen Leitwert überein. Bereits bei einem Verhältnis $l'/2a \approx 4$ wird jedoch die Neigung im molekularen Bereich verschwinden, bei noch größeren Teilstücklängen negativ werden. Der Übergang zwischen molekularem und laminarem Bereich wird nicht als Knick, sondern vor allem wegen der Streuung der Porenabmessungen allmählich erfolgen. — Obwohl unsere Ableitungen nicht exakt sind, insbesondere hinsichtlich der Annahme des konstanten Wertes $\varkappa_+$, dürfte das Ergebnis doch im wesentlichen richtig sein, daß die Druckabhängigkeit des Leitwertes im molekularen Bereich in empfindlicher Weise vom Verhältnis $l'/2a$ und damit von der speziellen Struktur der Poren abhängen kann, bei einem Pulver z. B. von der Teilchenform und der Packungsart.

Tatsächlich ist auch der experimentelle Befund verschiedener Autoren bei der Durchströmung von Pulvern nicht einheitlich. Carman[26] fand bei der Strömung verschiedener Gase durch feines Al_2O_3-Polierpulver, daß die Funktion $F(\bar{p})$ ihre Neigung beim Übergang in den molekularen Bereich nur unwesentlich änderte, daß also praktisch die Poiseuille-Gerade bis zu $\bar{p} = 0$ verlängert werden konnte. Ähnliche Ergebnisse scheinen Mitarbeiter des Manhattan Project erzielt zu haben, die Pollard und Present am Schluß ihrer Veröffentlichung zitieren. Dagegen fanden Barrer und Grove[32] bei niedrigen Drucken ein Abflachen der Kurve $F(\bar{p})$ bis zur Waagerechten. Sie strebten bei dem verwendeten Pulver durch Siebung und Sedimentation eine möglichst homogene Teilchengröße an (etwa 50 μ); vielleicht wurde dies Ziel hier besser erreicht, als mit der Teilchengröße von 0,3 μ von Carman, so daß die geringere Neigung auf höheren Ordnungszustand zurückzuführen wäre.

Rechnet man Ergebnisse von Wilson und Mitarbeitern[33] (Meßpunkte ihrer Abb. 2 und 3) für die Strömung von Helium durch einen porösen Stahlpfropfen auf unser F-$\bar{p}$-Diagramm um, so findet sich bei den kleinsten Drucken eine *Zunahme* der Neigung angedeutet; allerdings zeigen die Meßpunkte hier erhebliche Streuung. Der Effekt ließe sich auch durch zunehmende Verunreinigung des Heliums durch schwere Fremdgase erklären. Bei porösen Medien muß stets mit der Fehlerquelle gerechnet werden, die durch Desorption von Gasen oder Dämpfen von der großen, meist nicht ausgeheizten inneren Oberfläche entsteht, wodurch die Leitwertmessung in verschiedenartiger Weise beeinflußt werden kann.

7. Selbstdiffusion

Pollard und Present[8] berechnen die Selbstdiffusion „markierter" Teilchen eines Gases in einer kreiszylindrischen Röhre ohne Gesamtdruckgradienten. Ihre Gleichung für den Selbstdiffusionskoeffizienten D ist abgeleitet für den gesamten Bereich $0 \leq 2a/\lambda \leq \infty$; sie geht bei hohem Druck asymptotisch in den von der elementaren Theorie her bekannten Ausdruck

$$D_{11} = \frac{1}{3}\,\bar{v}\,\lambda \qquad (7{,}1)$$

über. Die experimentell gemessenen Werte von D liegen jedoch bekanntlich um einen gewissen Faktor (im weiteren mit μ bezeichnet) höher, als Gl. (7,1) angibt.

Einführung der von Jeans[10] definierten und berechneten „Persistenz der Molekulargeschwindigkeiten" in die elementare Theorie ergibt den Wert $\mu = 1{,}768$. Eine exakte Rechnung nach einer Methode von Lorentz und Enskog[34], die sich nicht auf das Modell starrelastischer Kugeln mit freien Weglängen beschränkt, sondern einen beliebigen Exponenten n der intermolekularen Abstoßung zuläßt, führt auf die Beziehung

$$D_{11} = \alpha\,\eta/\varrho \qquad (7{,}2)$$

(η: Viskositätskoeffizient, ϱ: Dichte); hierin kann der dimensionslose Faktor α je nach dem Abstoßungsgesetz Werte annehmen zwischen $\alpha = 1{,}25$

[32] R. M. Barrer u. D. M. Grove, Trans. Faraday Soc. **47**, 826 [1951].

[33] L. H. Wilson, W. L. Sibbitt u. M. Jakob, J. appl. Physics **22**, 1027 [1951].

[34] Vgl. z. B. A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik, 3. Aufl. Bd. II, 1, S. 342 u. 345.

für $n = \infty$ (starrelastische Kugeln) und $\alpha = 1{,}543$ für $n = 5$. Die Behandlung der Selbstdiffusion in einer Röhre nach Pollard und Present verwendet jedoch das starrelastische Kugelmodell, und λ wird daher am besten nach Chapman aus $\eta = 0{,}499\varrho\bar{v}\lambda$ definiert; der richtige Wert für D_{11} ergibt sich dann nach (7,2) zu

$$D_{11} = \alpha \cdot 0{,}499\,\bar{v}\lambda = \frac{\mu}{3}\,\bar{v}\,\lambda\,. \qquad (7{,}3)$$

μ ist demnach ein Korrekturfaktor für die elementare Selbstdiffusionsgleichung im Gebiet höherer Drucke, in dem *nur Zweierstöße* auftreten. Je nach dem Abstoßungsexponenten ist $1{,}87 \leqq \mu \leqq 2{,}31$.

Man darf jedoch nicht erwarten, daß der Ausdruck von Pollard und Present für die Selbstdiffusion in einer Röhre auch bis in den *molekularen* Druckbereich hinein durch eine formale Vergrößerung von λ um den konstanten Faktor μ korrigiert werden kann. Die Ergebnisse unserer Abschn. 2 und 3 geben die Möglichkeit einer näherungsweisen Berechnung der „*Persistenzkorrektur*" für die Selbstdiffusion im molekularen Bereich. Die Streufunktion (2,3) erfaßt die beiden Partner eines Zweierstoßes mit je gleicher Wahrscheinlichkeit. Zur Selbstdiffusion trägt jedoch nur *eines* der gestreuten Teilchen (das markierte) bei. Der Selbstdiffusionsstrom im molekularen Bereich in einer Röhre ergibt sich demnach, indem man zu Gl. (2,1) von Pollard und Present die Hälfte unserer „Zusatzströmung" (2,10) addiert (in Molekülen/sec):

$$N_S \approx -\frac{2\pi}{3}\,a^3\,\bar{v}\,\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\left[1 - \frac{a}{\lambda}\left(0{,}6 + \frac{3}{4}\ln\frac{\lambda}{2\gamma a}\right)\right]. \qquad (7{,}4)$$

Diese Funktion läßt sich nicht aus (2,1) durch Multiplikation von λ mit einem konstanten Faktor μ gewinnen. Berechnet man nämlich in der vorhin beschriebenen Weise rein formal eine Persistenzkorrektur der mittleren freien Weglänge in (2,1) durch Vergleich mit (7,4), so ergibt sich für $\lambda/2a \to \infty$ der Wert $\mu = 1$, für $\lambda/2a = 10$ hingegen $\mu = 1{,}5$. Wie μ bei weiterer Druckerhöhung gegen den erwähnten, konstanten Wert strebt, kann nicht näher angegeben werden.

8. Bemerkung zur elementaren Kombination von Wandstoß- und Zweierstoßdiffusion

Jede molekulare Gasströmung in x-Richtung ist proportional zum Dichtegradienten $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ und deshalb formal als Diffusionsvorgang darstellbar:

$G = -A D\,\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$, ($A$: durchströmte Fläche). (8,1)

Zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der mittleren Stoßweglänge $\lambda = \bar{v}/Z$ (Z: mittlere Stoßzahl eines Moleküls pro sec) besteht eine Beziehung, die jeweils von der Art des Strömungswiderstandes abhängt. Den mathematisch einfachsten Fall stellt ein Diffusionswiderstand dar, der aus unregelmäßig im Raum verteilten, relativ schweren und infolgedessen isotrop streuenden, starrelastischen Kugeln besteht. Diese Annahme liegt bekanntlich der elementaren Ableitung der Selbstdiffusion in Gasen zugrunde; sie führt zu

$$D_{11} = \frac{1}{3}\,\bar{v}\,\lambda; \qquad (7{,}1)$$

dabei hängt λ in einfacher Weise mit dem Streuquerschnitt der Stoßpartner zusammen. Anders liegen die Verhältnisse, wenn der Diffusionswiderstand bei sehr niedrigem Druck durch eine Röhre gebildet wird, in der die Gasmoleküle nur gegen die Wand stoßen und dabei nach der Cosinusverteilung reflektiert werden. Bei einer solchen rein molekularen Strömung läßt sich λ_w als arithmetisches Mittel der Wandstoßweglängen definieren und ist durch die geometrischen Abmessungen der Röhre gegeben; durch Gleichsetzen der Wandstoßzahlen, die man einerseits für die Gesamtoberfläche O, andererseits für sämtliche nV Moleküle im beliebig geformten Röhrenvolumen V erwarten muß, ergibt sich die einfache Beziehung

$$\lambda_w = 4V/O. \qquad (8{,}2)$$

Die Beziehung zwischen D und λ_w ist jedoch bei einer Röhre nunmehr von der *Form* des Querschnitts abhängig und muß jeweils durch eine Integration über die Richtungsverteilung der Wandstoßweglängen gewonnen werden. Für kreisförmigen Querschnitt erhält man aus (1,1), (8,1) und (8,2) bemerkenswerterweise $D = \bar{v}\,2a/3 = \bar{v}\,\lambda_w/3$, also formal dieselbe Beziehung wie für die Diffusion durch unregelmäßig verteilte Streuzentren. Schon bei quadratischem Querschnitt tritt jedoch ein Faktor 1,115 hinzu; bei langgestreckten Querschnitten ist die Abweichung wesentlich größer (v. Smoluchowski[4]).

Pollard und Present stellen den Selbstdiffusionsstrom näherungsweise als „gemischten" Diffusionsvorgang dar, den sowohl Wandstöße als auch isotrop streuende Zweierstöße im Gasraum bestimmen. Auch hier hat es einen Sinn, von einer „gemischten" mittleren Stoßzahl und arithmetisch mittleren freien Weglänge zu sprechen:

$$Z_m = \bar{v}/\lambda_m. \qquad (8{,}3)$$

Die beiden „reinen" Stoßzahlen bleiben im kombinierten Mechanismus erhalten, ihre Summe ist Z_m; infolgedessen findet man die beiden „reinen" mittleren Weglängen auch beim „gemischten" Stoßvorgang unverändert wieder (nicht jedoch die *Weglängenverteilungen*):

$$Z_m = Z_w + Z_g = \frac{\bar{v}}{\lambda_w} + \frac{\bar{v}}{\lambda_g}\,. \qquad (8{,}4)$$

Dies gilt in einem abgeschlossenen Volumen mit Maxwell-Verteilung exakt und in einer Strömung mit an-

isotroper Richtungsverteilung in der gleichen Näherung, mit der für die Wandstoßzahl $n\bar{v}/4$ gesetzt werden kann. Aus (8,3) und (8,4) ist λ_m bekannt:

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_w} + \frac{1}{\lambda_g}. \tag{8,5}$$

Mit der Annahme, daß auch der „gemischte" Diffusionsvorgang einer Beziehung

$$D_m = \frac{1}{3}\,\bar{v}\,\lambda_m \tag{8,6}$$

gehorcht, wenn die gleiche Form für die beiden „reinen" Mechanismen gilt, gewann Bosanquet (zitiert nach [8], S. 770) eine einfache Möglichkeit, den Selbstdiffusionskoeffizienten D_m in einer Röhre durch die bekannten Größen D_w und D_g auszudrücken. Daß (8,6) genau gilt, ist von vornherein nicht zu erwarten, da sich ja ein Mechanismus mit *richtungsabhängiger* und einer mit *richtungsunabhängiger* mittlerer Stoßwahrscheinlichkeit zu einem neuen, komplizierten Vorgang vereinigen. Pollard und Present zeigen in Fig. 2 ihrer Arbeit durch Vergleich mit ihrer genaueren, kinetisch abgeleiteten Beziehung (die noch gemäß unserem Abschnitt 7 zu verbessern wäre), daß (8,6) bei kreiszylindrischen Röhren immerhin eine gute Näherung darstellt.

Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit reagierender fluider Mischungen

Von J. Meixner

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 553–559 [1952]; eingegangen am 12. März 1952)

Die Nernstsche Beziehung für die Wärmeleitfähigkeit dissoziierender Gase, welche die Diffusion der Dissoziationsenergie berücksichtigt, wird auf beliebige fluide Systeme, in denen eine chemische Reaktion möglich ist, verallgemeinert. Der Einfluß der Thermodiffusion, des Diffusionsthermoeffekts und der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit wird abgeschätzt.

Bei reagierenden fluiden Mischungen kann in gewissen Temperaturbereichen die Wärmeleitfähigkeit sehr hohe Werte annehmen. Betrachten wir etwa die stationäre Wärmeleitung in einer solchen Mischung vom binären Typ, beispielsweise in einem dissoziierenden Gas. Neben dem normalen Wärmeleitungsmechanismus sorgt dann noch ein anderer Mechanismus für einen Energietransport: da die Temperatur der Mischung von Ort zu Ort variiert, so ist auch der Dissoziationsgrad von Ort zu Ort verschieden und es besteht somit ein Konzentrationsgefälle sowohl des dissoziierten wie auch des undissoziierten Bestandteils. Im Fall der stationären Wärmeleitung bildet sich daher ein Gleichgewicht zyklischer Art aus, indem undissoziierte Moleküle nach Stellen geringerer Konzentration, d. h. höherer Temperatur diffundieren, dort dissoziieren und dabei Energie aufnehmen, im dissoziierten Zustand nach Stellen tieferer Temperatur zurückdiffundieren und dort unter Abgabe der Dissoziationsenergie wieder rekombinieren. Diese Diffusion bedeutet daher einen zusätzlichen Energietransport in Richtung abnehmender Temperatur und somit eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit.

Diesen Einfluß der Diffusion auf die Wärmeleitfähigkeit dissoziierender Gase hat schon Nernst[1] untersucht und formelmäßig dargestellt. Sein Ergebnis läßt sich leicht auf beliebige fluide Mischungen von reagierenden Substanzen verallgemeinern und in eine sehr anschauliche Gestalt bringen. Sie erinnert an eine Beziehung, welche Eucken[2] für die Wärmeleitfähigkeit von Gasen mit mehratomigen Molekülen angegeben hat und ist mit der Modifikation dieser Beziehung, welche Chapman und Cowling[3] hergeleitet haben, äquivalent. Auch der bisher nicht berücksichtigte Einfluß der Thermodiffusion auf die Wärmeleitfähigkeit solcher Mischungen läßt sich leicht abschätzen und schließlich läßt sich zeigen, welchen Einfluß die Rekombinationszeit auf die Wärmeleitfähigkeit hat.

Diese Probleme werden wir im folgenden behandeln; eine kritische Diskussion der Euckenschen Beziehung für die Wärmeleitfähigkeit soll in einer späteren Untersuchung durchgeführt werden.

[1] W. Nernst, Boltzmann-Festschrift, Leipzig, 1904, S. 904.

[2] A. Eucken, Physik. Z. **14**, 1, 324 [1913].

[3] S. Chapman u. T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge, 1939, S. 237.

isotroper Richtungsverteilung in der gleichen Näherung, mit der für die Wandstoßzahl $n\bar{v}/4$ gesetzt werden kann. Aus (8,3) und (8,4) ist λ_m bekannt:

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_w} + \frac{1}{\lambda_g}. \tag{8,5}$$

Mit der Annahme, daß auch der „gemischte" Diffusionsvorgang einer Beziehung

$$D_m = \frac{1}{3}\,\bar{v}\,\lambda_m \tag{8,6}$$

gehorcht, wenn die gleiche Form für die beiden „reinen" Mechanismen gilt, gewann Bosanquet (zitiert nach [8], S. 770) eine einfache Möglichkeit, den Selbstdiffusionskoeffizienten D_m in einer Röhre durch die bekannten Größen D_w und D_g auszudrücken. Daß (8,6) genau gilt, ist von vornherein nicht zu erwarten, da sich ja ein Mechanismus mit *richtungsabhängiger* und einer mit *richtungsunabhängiger* mittlerer Stoßwahrscheinlichkeit zu einem neuen, komplizierten Vorgang vereinigen. Pollard und Present zeigen in Fig. 2 ihrer Arbeit durch Vergleich mit ihrer genaueren, kinetisch abgeleiteten Beziehung (die noch gemäß unserem Abschnitt 7 zu verbessern wäre), daß (8,6) bei kreiszylindrischen Röhren immerhin eine gute Näherung darstellt.

Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit reagierender fluider Mischungen

Von J. Meixner

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 553–559 [1952]; eingegangen am 12. März 1952)

Die Nernstsche Beziehung für die Wärmeleitfähigkeit dissoziierender Gase, welche die Diffusion der Dissoziationsenergie berücksichtigt, wird auf beliebige fluide Systeme, in denen eine chemische Reaktion möglich ist, verallgemeinert. Der Einfluß der Thermodiffusion, des Diffusionsthermoeffekts und der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit wird abgeschätzt.

Bei reagierenden fluiden Mischungen kann in gewissen Temperaturbereichen die Wärmeleitfähigkeit sehr hohe Werte annehmen. Betrachten wir etwa die stationäre Wärmeleitung in einer solchen Mischung vom binären Typ, beispielsweise in einem dissoziierenden Gas. Neben dem normalen Wärmeleitungsmechanismus sorgt dann noch ein anderer Mechanismus für einen Energietransport: da die Temperatur der Mischung von Ort zu Ort variiert, so ist auch der Dissoziationsgrad von Ort zu Ort verschieden und es besteht somit ein Konzentrationsgefälle sowohl des dissoziierten wie auch des undissoziierten Bestandteils. Im Fall der stationären Wärmeleitung bildet sich daher ein Gleichgewicht zyklischer Art aus, indem undissoziierte Moleküle nach Stellen geringerer Konzentration, d. h. höherer Temperatur diffundieren, dort dissoziieren und dabei Energie aufnehmen, im dissoziierten Zustand nach Stellen tieferer Temperatur zurückdiffundieren und dort unter Abgabe der Dissoziationsenergie wieder rekombinieren. Diese Diffusion bedeutet daher einen zusätzlichen Energietransport in Richtung abnehmender Temperatur und somit eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit.

Diesen Einfluß der Diffusion auf die Wärmeleitfähigkeit dissoziierender Gase hat schon Nernst[1] untersucht und formelmäßig dargestellt. Sein Ergebnis läßt sich leicht auf beliebige fluide Mischungen von reagierenden Substanzen verallgemeinern und in eine sehr anschauliche Gestalt bringen. Sie erinnert an eine Beziehung, welche Eucken[2] für die Wärmeleitfähigkeit von Gasen mit mehratomigen Molekülen angegeben hat und ist mit der Modifikation dieser Beziehung, welche Chapman und Cowling[3] hergeleitet haben, äquivalent. Auch der bisher nicht berücksichtigte Einfluß der Thermodiffusion auf die Wärmeleitfähigkeit solcher Mischungen läßt sich leicht abschätzen und schließlich läßt sich zeigen, welchen Einfluß die Rekombinationszeit auf die Wärmeleitfähigkeit hat.

Diese Probleme werden wir im folgenden behandeln; eine kritische Diskussion der Euckenschen Beziehung für die Wärmeleitfähigkeit soll in einer späteren Untersuchung durchgeführt werden.

[1] W. Nernst, Boltzmann-Festschrift, Leipzig, 1904, S. 904.

[2] A. Eucken, Physik. Z. **14**, 1, 324 [1913].

[3] S. Chapman u. T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge, 1939, S. 237.

Als Methode verwenden wir die thermodynamische Theorie der irreversiblen Prozesse, welche für die vorliegenden Probleme wegen ihrer Einfachheit besonders geeignet ist.

1. Gedankengang und Ergebnisse

Wir nehmen an, das flüssige oder gasförmige Medium enthalte nur zwei Komponenten, zwischen denen eine Reaktion möglich ist. Ihre Grammkonzentrationen seien ξ und $1 - \xi$, wobei sich ξ auf die energiereichere Komponente beziehen möge. Als unabhängige Veränderliche zur Beschreibung des Zustandes der Mischung an einer Stelle x, y, z verwenden wir T, p, ξ. Im ganzen Wärmeleitungsgefäß sei annähernd chemisches Gleichgewicht, d. h. die Reaktion erfolge so schnell, daß an jeder Stelle die Abweichungen vom Gleichgewichtswert $\bar{\xi}\ (T, p)$ gering sind.

Es sei λ die Wärmeleitfähigkeit der Mischung bei gehemmter Reaktion, D der Diffusionskoeffizient für die Diffusion der beiden Reaktionspartner und α der Thermodiffusionsfaktor. Die Wärmeleitfähigkeit der Mischung bei ungehemmter Reaktion setzt sich dann aus vier Anteilen zusammen:

a) Der Wärmeleitfähigkeit bei gehemmter Reaktion,
b) der Wärmeleitfähigkeit durch Diffusion der Reaktionsenergie,
c) der Wärmeleitfähigkeit durch Thermodiffusion,
d) der Wärmeleitfähigkeit durch den Diffusions-Thermo-Effekt[4].

Der zweite Anteil ist gleich $\varrho D c_{pi}$; ϱ ist die Dichte und c_{pi} ist der Anteil der spezifischen Wärme bei konstantem Druck, welcher durch die Reaktion bedingt ist. Nennen wir $c_{p\xi}$ die spezifische Wärme bei konstantem Druck und konstanter Konzentration, d. h. bei gehemmtem Gleichgewicht und c_{pA} die spezifische Wärme bei konstantem Druck und währendem Gleichgewicht, so ist $c_{pi} = c_{pA} - c_{p\xi}$.

Infolge des Temperaturgefälles besteht ein zusätzlicher Diffusionsfluß, der sogenannte Thermodiffusionsfluß. Er ist $\alpha\xi\,(1 - \xi)\,\varrho D \cdot \operatorname{grad} \ln T$ und transportiert eine Energie, die sich aus diesem Ausdruck durch Multiplikation mit der Reaktionswärme pro Gramm $(\partial h/\partial \xi)_{T,p}$ ergibt, worin h die spezifische Enthalpie bedeutet.

Der Diffusionsthermoeffekt hat seine Ursache in einem zusätzlichen Energiefluß bei Bestehen eines Konzentrationsgradienten. Letzterer ist auf Grund des Onsagerschen Reziprozitätssatzes[5] gleich der durch Thermodiffusion transportierten Energie.

Als Wärmeleitfähigkeit der reagierenden Mischung ergibt sich so

$$\lambda_A = \lambda + 2\alpha\xi\,(1 - \xi)\,\frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p} \varrho D + c_{pi}\,\varrho D. \quad (1)$$

Für ein dissoziierendes Gas bestätigt man leicht, daß der Anteil $c_{pi}\varrho D$ an der Wärmeleitfähigkeit λ_A mit dem von Nernst angegebenen Ausdruck übereinstimmt. Unmittelbar sieht man auch, daß der Beitrag der Schwingungsenergie zur Wärmeleitfähigkeit, wie von Chapman und Cowling[3] hergeleitet wurde, gleich $c_{pi}\varrho D$ ist, wenn man c_{pi} gleich der Schwingungswärme setzt. Doch ist für dieses Beispiel erst noch zu begründen, was das von uns behandelte Problem mit dem Beitrag der Schwingungsenergie zur Wärmeleitfähigkeit in einem reinen Gas ohne chemische Reaktionen zu tun hat. Die Anwendbarkeit von (1) leuchtet jedoch sofort ein, wenn wir den Übergang zwischen dem Grundzustand der Schwingung und dem ersten angeregten Zustand (höher angeregte Zustände spielen bei normalen Temperaturen keine wesentliche Rolle) als eine chemische Reaktion in einem verallgemeinerten Sinn auffassen. Komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn wir den Beitrag der Rotationswärme zur Wärmeleitfähigkeit berechnen wollen; hier haben wir es, da bei normalen Temperaturen schon viele Rotationszustände angeregt sind, mit einem System mit vielen „chemischen Reaktionen" zu tun und für ein solches wäre (1) durch eine allgemeinere Beziehung zu ersetzen. Wie sich die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Wärmeleitfähigkeit in diesem Falle begründen lassen, soll, wie schon erwähnt, an anderer Stelle auseinandergesetzt werden.

Der Beitrag der Thermodiffusion und der Diffusionsthermik zur Wärmeleitfähigkeit ist im allgemeinen verhältnismäßig klein. Es gilt nämlich auf Grund des zweiten Hauptsatzes die Abschätzung[6,7]

$$\alpha\xi\,(1 - \xi)\,\frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p} \varrho D = \delta \cdot |\sqrt{c_{pi}\,\varrho D\lambda}|$$

$$\text{mit } |\delta| < 1\,. \quad (2)$$

[4] K. Clusius u. L. Waldmann, Naturwiss. **30**, 711 [1942].
[5] L. Onsager, Physic. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931].
[6] J. Meixner, Ann. Physik (5) **43**, 244 [1943].
[7] R. Haase, Z. Physik, **127**, 1 [1950]; Z. Elektrochem. **54**, 540 [1950].

Von diesem durch den zweiten Hauptsatz gelassenen Spielraum macht die Natur einen recht geringen Gebrauch. Für die Diffusion von H_2 in Ar, N_2 oder CO_2 mit den größten bekannten Thermodiffusionsfaktoren ist $|\delta| \lesssim 1/10$, für Paare ohne H_2 gilt sogar im allgemeinen $|\delta| \lesssim 1/50$ (vgl. die Zusammenstellung der Thermodiffusionsfaktoren bei Waldmann[8]). Für binäre reagierende Gasmischungen sind zwar keine Thermodiffusionsfaktoren bekannt, man wird aber keinen großen Fehler machen, wenn man auch bei solchen mit δ-Werten der angegebenen Größenordnungen rechnet. Mit (2) entsteht aus (1)

$$\lambda_A = \lambda + 2\sqrt{\lambda\, c_{pi}\, \varrho\, D} \cdot \delta + c_{pi}\, \varrho\, D\,. \tag{3}$$

Über das Vorzeichen von α bzw. δ läßt sich keine allgemeine Aussage machen; bei großem Unterschied in den Molekulargewichten der Komponenten kann man jedoch annehmen, daß durch Thermodiffusion die schweren Moleküle nach der kälteren Stelle diffundieren und daraus folgt $\delta < 0$.

Der Beitrag der Thermodiffusion und der Diffusionsthermik zur gesamten Wärmeleitfähigkeit ist relativ klein, wie aus den kleinen Werten von δ folgt. Immerhin beträgt er für das dissoziierende $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ mit $c_{pi}\varrho D \sim 10\lambda$ für $\xi = 0{,}5$ etwa 6%, wenn wir $\delta = 0{,}1$ und etwa 1%, wenn wir $\delta = 0{,}02$ annehmen. In dem anderen oben angeführten Beispiel des Beitrages der Schwingungswärme zur Wärmeleitfähigkeit ist $\lambda \approx 5\, R\eta/M$ (nach der Euckenschen Beziehung für Moleküle mit zwei Rotationsfreiheitsgraden), $c_{pi}\varrho D = 0{,}2\, R\eta/M$ mit $\varrho D = 1{,}2$ und $c_{pi} \sim 0{,}17\ R/M$, wie es den größeren bekannten Schwingungswärmen bei normalen Temperaturen entspricht. Mit $\delta = 0{,}1$ bzw. $\delta = 0{,}02$ ergeben sich somit 4% bzw. 1% für den Anteil der Thermodiffusion und Diffusionsthermik an der Wärmeleitfähigkeit. Wenn man auch kaum mit größeren Werten als $|\delta| = 0{,}02$ wird rechnen dürfen, so sind diese Effekte doch zu berücksichtigen oder zum wenigsten abzuschätzen, wenn man die Wärmeleitfähigkeiten auf wenigstens 1% genau berechnen will.

Was schließlich die Rekombinationszeit oder die Einstelldauer des chemischen Gleichgewichts betrifft, so dürfte ihr Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit geringer sein, als gelegentlich vermutet worden ist. Denken wir etwa wieder an das Beispiel des dissoziierenden Gases, so sollte es gleichgültig sein, ob ein und dasselbe Molekül seine Dissoziationsenergie über 100 freie Weglängen transportiert, oder ob es bei jedem Stoß die Energie an ein anderes Molekül zum Transport weitergibt, wobei die Weitergabe so erfolgt, daß es dissoziiert und dafür zwei andere dissoziierte Moleküle rekombinieren. Ein Einfluß der Einstelldauer sollte erst dann von Bedeutung werden, wenn sie so viel größer als die Stoßdauer ist, daß der während der Einstelldauer zurückgelegte Weg eines Moleküls mit den Gefäßdimensionen vergleichbar wird, also bei kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten oder bei kleinen Drukken oder bei kleinen Gefäßdimensionen. Dies wird auch durch eine Untersuchung von Ubbelohde[9] über den Einfluß der verzögerten Einstellung der Schwingungswärme auf die Wärmeleitfähigkeit von Gasen bestätigt.

2. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bei währendem Gleichgewicht

Wir leiten nun die Beziehung (1) ausführlich her. Es sei $\mathfrak{J}$ (in gr cm^{-2} sec^{-1}) der Diffusionsfluß der energiereicheren Komponente. Er bezieht sich auf einen mit der mittleren Massengeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ der Moleküle mitbewegten Beobachter. Sei ferner Γ der Reaktionsumsatz pro cm^3 und sec, dann gilt

$$\varrho \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{div}\mathfrak{J} + \Gamma, \tag{4}$$

d. h. die Konzentration ξ in der mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bewegten Masseneinheit ändert sich dadurch, daß die Menge div $\mathfrak{J}$ pro cm^3 und sec wegdiffundiert, während die Menge Γ pro cm^3 und sec neugebildet wird. Diffusionsfluß und Reaktionsumsatz der anderen Komponente sind $-\mathfrak{J}$ und $-\Gamma$. Die totale Differentiation bedeutet:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathfrak{v}\ \mathrm{grad}\,.$$

Die Energiegleichung

$$\varrho \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = -p \operatorname{div}\mathfrak{v} - \operatorname{div}\mathfrak{W} \tag{5}$$

besagt, daß sich die spezifische innere Energie u des mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bewegten Volumenelements einerseits durch die Kompressionsarbeit $-p \operatorname{div}\mathfrak{v}$, andererseits durch die wegfließende Energie div $\mathfrak{W}$ ändert. $\mathfrak{W}$ nennen wir den Energiefluß, der nicht mit dem „Wärmefluß" zu verwechseln ist, dem kein eindeutiger Sinn zukommt. Der

[8] L. Waldmann, Z. Naturforschg. **1**, 59 [1946].

[9] A. R. Ubbelohde, J. chem. Physics **3**, 219 [1935].

Erhaltungssatz der Materie drückt sich in der Kontinuitätsgleichung für die Dichte ϱ aus:

$$\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} + \varrho \operatorname{div} \mathfrak{v} = 0 . \tag{6}$$

Die Bewegungsgleichung werden wir nicht explicit anschreiben, da einerseits die Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}$ bei der reinen Wärmeleitung und Diffusion klein sind und da wir von der inneren Reibung bei so kleinen Geschwindigkeiten absehen dürfen. Wir können die Bewegungsgleichung in allen unseren Ergebnissen durch die Annahme $\operatorname{grad} p = 0$, d. h. örtlich konstanten Druckes ersetzen.

Während (4) bis (6) die dynamische Seite unseres Problems beschreiben, liegt seine Thermodynamik in der Gibbsschen Beziehung

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}v - A\mathrm{d}\xi . \tag{7}$$

s ist die spezifische Entropie, T die absolute Temperatur, p der Druck. Das spezifische Volumen v ist gleich $1/\varrho$. Die Zustandsfunktion $A(s, v, \xi)$ bzw. $A(T, v, \xi)$ bzw. $A(T, p, \xi)$, je nach dem Satz der gewählten unabhängigen Veränderlichen, ist die Differenz der spezifischen chemischen Potentiale der beiden Komponenten. Sie verschwindet im chemischen Gleichgewicht. Wichtiger als die innere Energie wird für uns die spezifische Enthalpie sein, da es sich bei der reinen Wärmeleitung um einen Vorgang bei praktisch konstantem Druck handelt. Ihr Differential ist

$$\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + v\mathrm{d}p - A\mathrm{d}\xi . \tag{8}$$

Aus der Energiegleichung (5) gewinnen wir, indem wir $u = h - pv$ einsetzen, $\operatorname{div}\mathfrak{v}$ mit Hilfe von (6) eliminieren und $\mathrm{d}\varrho = -\varrho^2\mathrm{d}v$ beachten,

$$\varrho\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{div}\mathfrak{W} . \tag{9}$$

Diese Gleichung nimmt verschiedene Gestalt an, je nachdem wir T, p, A oder T, p, ξ als unabhängige Veränderliche betrachten. Führen wir die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und während dem Gleichgewicht bzw. konstanter Konzentration, d. h. gehemmter Reaktion

$$c_{pA} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,A}, \quad c_{p\xi} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,\xi} \tag{10}$$

ein und beachten die thermodynamischen Relationen

$$\varrho\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T,A} - 1 = -\frac{T}{r}\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{p,A},$$
$$\varrho\left(\frac{\mathrm{d}h}{\partial p}\right)_{T,\xi} - 1 = -\frac{T}{r}\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{p,\xi}; \tag{11}$$

so ergeben sich aus (9) mit Hilfe von (4) die beiden Gleichungen

$$\varrho c_{pA}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - \frac{T}{r}\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{p,A}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} + \varrho\left(\frac{\partial h}{\partial A}\right)_{T,p}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{div}\mathfrak{W} , \tag{12}$$

$$\varrho c_{p\xi}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - \frac{T}{r}\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{p,\xi}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -\Gamma\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \mathfrak{J}\operatorname{grad}\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \operatorname{div}\left\{\mathfrak{W} - \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p}\mathfrak{J}\right\} . \tag{13}$$

Beide Gleichungen sind typische Wärmeleitungsgleichungen, die eine jedoch mit dem „Wärmefluß" $\mathfrak{W}$, die andere mit dem „Wärmefluß"

$$\mathfrak{W} - (\partial h/\partial \xi)_{T,p}\,\mathfrak{J},$$

woraus bereits die Mehrdeutigkeit des Begriffes Wärmefluß hervorgeht.

Die Wärmeleitungsgleichungen (12) bzw. (13) und die Diffusionsgleichung (4) sind nun noch durch die phänomenologischen Ansätze zu ergänzen, welche den Zusammenhang zwischen Energie- und Materieströmung einerseits, den Gradienten der Temperatur und der Affinität andererseits herstellen. Sie lauten in der für unser Problem zweckmäßigen Form[10, 6, 7] unter Berücksichtigung der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen[5]

$$\mathfrak{W} - \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p}\mathfrak{J} = -\frac{a}{T}\operatorname{grad}T + b\,(\operatorname{grad}A)_T , \tag{14}$$

$$\mathfrak{J} = -\frac{b}{T}\operatorname{grad}T + c\,(\operatorname{grad}A)_T . \tag{15}$$

$(\operatorname{grad}A)_T$ bedeutet den Gradienten von A hinsichtlich p und ξ, d. h. bei konstanter Temperatur. Die Bedeutung der Koeffizienten a, b, c erkennen wir, wenn wir (14) und (15) in (13) und (4) einsetzen. Wir erhalten so, wenn wir gleich die Voraussetzung $\operatorname{grad}p = 0$ mitverwenden und das bei kleinem $\mathfrak{J}$ von zweiter Ordnung kleine letzte Glied in (13) vernachlässigen,

$$\varrho c_{p\xi}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - \frac{T}{r}\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{p,\xi}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -\Gamma\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \operatorname{div}\left[\frac{a}{T}\operatorname{grad}T - b\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p}\operatorname{grad}\xi\right] , \tag{16}$$

$$\varrho\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \Gamma + \operatorname{div}\left[\frac{b}{T}\operatorname{grad}T - c\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p}\operatorname{grad}\xi\right] . \tag{17}$$

[10] J. Prigogine, Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles, Paris-Lüttich 1947.

Dies sind die üblichen Gleichungen zur Beschreibung von Wärmeleitung, Diffusion, Thermodiffusion und Diffusionsthermik, wenn wir gehemmte Reaktion, d. h. $\Gamma = 0$ voraussetzen. Der Vergleich mit den entsprechenden Gleichungen bei Waldmann[11] oder Haase[7] (das Vorzeichen von α ist hier so wie bei Waldmann festgelegt) zeigt, daß

$$a = T\lambda\,, \tag{18}$$

$$b = \alpha\xi\,(1-\xi)\,\varrho D\,, \tag{19}$$

$$c = -\left(\frac{\partial\xi}{\partial A}\right)_{T,p}\varrho D \tag{20}$$

ist. λ ist also die Wärmeleitfähigkeit bei örtlich konstanter Konzentration und gehemmter Reaktion, d. h. bei $\Gamma = 0$.

Setzen wir nun voraus, daß die Reaktion ungehemmt sei und so schnell ablaufe, daß überall annähernd Gleichgewicht zu der am betreffenden Ort vorhandenen Temperatur herrsche, d. h. daß $A \approx 0$, $\operatorname{grad} A = 0$ und $\mathrm{d}A/\mathrm{d}t \approx 0$. Dann ist

$$(\operatorname{grad} A)_T = -(\operatorname{grad} A)_{p,\xi} = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi}\operatorname{grad} T \tag{21}$$

und wegen der thermodynamischen Beziehung

$$T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi} - A = \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p} \tag{22}$$

folgt aus (12) unter Einsetzen von (14) und (15) nach einfachen Umrechnungen

$$\varrho\, c_{pA}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - \frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,A}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \operatorname{div}\lambda_A \operatorname{grad} T\,, \tag{23}$$

worin λ_A, die Wärmeleitfähigkeit bei annäherndem Gleichgewicht, gegeben ist durch

$$T\lambda_A = a + 2b\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p} + c\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)^2_{T,p}, \tag{24}$$

oder mit (18) bis (20)

$$\lambda_A = \lambda + 2\alpha\xi\,(1-\xi)\,\varrho\,\frac{D}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \frac{\varrho D}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial h}{\partial A}\right)_{T,\xi}. \tag{25}$$

Nun ist für $A = 0$

$$c_{pi} = c_{pA} - c_{p\xi} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,A} - \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,\xi} = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial h}{\partial A}\right)_{T,p}. \tag{26}$$

Damit ist die Beziehung (1) bewiesen.

[11] L. Waldmann, Z. Naturforschg. **4a**, 105 [1949].

3. Die Einstellung des Gleichgewichts

Bisher haben wir die Einstelldauer des chemischen Gleichgewichts nicht berücksichtigt und so gerechnet, als ob an jeder Stelle praktisch $A = 0$ sei; d. h. wir haben eine unendlich große Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichts angenommen oder genauer, eine Einstellzeit von der Größenordnung der Stoßzeit, wenn wir speziell an Gasgleichgewichte denken. Wir behandeln nun den Fall, daß die Einstellzeit viel größer als die Stoßzeit ist und wollen feststellen, wie die oben berechnete Wärmeleitfähigkeit λ_A dadurch modifiziert wird.

Wir betrachten die stationäre Wärmeleitung in einem reagierendem Gemisch zwischen zwei Platten bei $x = 0$ und $x = l$ mit den Temperaturen T_0 und T_1. Der Druck ist dann örtlich und zeitlich konstant und $\mathrm{d}A/\mathrm{d}t$ verschwindet. Nach (12), (14) und (15) wird daher, wenn die Abweichungen vom Gleichgewicht nicht zu groß sind (dies ist sicher der Fall, wenn sich T_0 und T_1 nur wenig unterscheiden, da man ja den Wärmeleitungsversuch hinreichend lange anlaufen lassen kann),

$$0 = -\operatorname{div}\mathfrak{W} = \operatorname{div}\left[\lambda_A \operatorname{grad} T - \left(b + c\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p}\right)\operatorname{grad} A\right]. \tag{27}$$

λ_A hat, bis auf Größen erster Ordnung in A [vgl. (22)], die in (24) angegebene Bedeutung. Die Diffusionsgleichung (4) lautet wegen $\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t = 0$ im stationären Fall unter Berücksichtigung von (15)

$$\operatorname{div}\left[\left(\frac{b}{T} + c\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi}\right)\operatorname{grad} T - c\operatorname{grad} A\right] + \varepsilon A = 0\,, \tag{28}$$

wenn wir für den Reaktionsumsatz Γ den phänomenologischen Ansatz

$$\Gamma = \varepsilon A \tag{29}$$

machen, welcher zum Ausdruck bringt, daß bei geringen Abweichungen vom Gleichgewicht der Reaktionsumsatz Γ proportional zu A ist; im Gleichgewicht ist ja $A = 0$. Der Koeffizient ε ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit, und wenn wir

$$\varepsilon = -\frac{\varrho}{\tau}\left(\frac{\partial \xi}{\partial A}\right)_{T,p} \tag{30}$$

setzen, so ist τ die isotherme Relaxationszeit bei konstantem Druck, d. h. die Zeit, nach der eine Störung des chemischen Gleichgewichts bei konstanter

Temperatur und konstantem Druck auf $1/e$ abgeklungen wäre[12,13].

Unsere Beschränkung auf kleine Temperaturdifferenzen $T_1 - T_0$ erlaubt uns, die Koeffizienten von grad T und grad A sowie die Größe ε in ausreichender Näherung als konstant anzunehmen. Dann folgt aus (27), (28) und (29)

$$0 = \lambda_A \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - T_0 \beta \frac{\partial^2 A}{\partial x^2}, \tag{31}$$

$$\varepsilon A = -\beta \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + c \frac{\partial^2 A}{\partial x^2}, \tag{32}$$

mit der Abkürzung

$$T_0 \beta = b + c \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \tag{33}$$

Die Integration der Differentialgleichungen (31) und (32) führt mit der Abkürzung σ, definiert durch

$$\sigma^2 \left(c - \frac{\beta^2 T_0}{\lambda_A}\right) = \varepsilon \tag{34}$$

auf

$$A = r e^{\sigma x} + s e^{-\sigma x}, \tag{35}$$

$$T - T_0 = \frac{\beta}{\lambda_A} T_0 \left(r e^{\sigma x} + s e^{-\sigma x}\right) + q x + p. \tag{36}$$

Für die vier Integrationskonstanten r, s, p, q haben wir zunächst nur zwei Bedingungen, nämlich $T = T_0$ für $x = 0$ und $T = T_1$ für $x = l$; damit ist gleichzeitig ein Temperatursprung an den Platten vernachlässigt. Zwei weitere Bedingungen ergeben sich aus der Wechselwirkung der an die Platten diffundierenden Reaktionspartner mit diesen Platten.

Wir setzen zunächst allgemein als Randbedingung

$$\text{grad}\, T = \varphi\, \text{grad}\, A + \psi A, \quad \text{für } x = 0 \text{ und } x = l. \tag{37}$$

Die Koeffizienten φ und ψ sind von der reagierenden Substanz und von der Plattenoberfläche abhängig und im übrigen Funktionen von T und p. Damit sind nun alle vier Integrationskonstanten in (35) und (36) bestimmt. Ferner folgt aus (27) und (37) für $x = 0$, und damit wegen $\text{div}\, \mathfrak{W} = 0$ auch für alle x,

$$-\mathfrak{W} = (\lambda_A \varphi - T\beta)\, \text{grad}\, A|_{x=0} + \lambda_A \psi A|_{x=0}. \tag{38}$$

Für die aus Energiefluß und Temperaturdifferenz definierte Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda^* = -\frac{l}{T - T_0} \mathfrak{W} \tag{39}$$

ergibt sich dann nach elementaren Rechnungen

$$\frac{\lambda_A}{\lambda^*} = 1 + \frac{2}{\sigma l} \mathfrak{Tg}\left(\frac{\sigma l}{2}\right) \cdot \left(\frac{\lambda_A}{\beta T} \varphi - 1\right) \left[1 - \frac{\lambda_A}{\beta T} \varphi + \frac{\lambda_A}{\beta T \sigma} \psi\right]^{-2}. \tag{40}$$

$\mathfrak{Tg}$ ist der hyperbolische Tangens, φ und ψ sind die beiden für die Akkommodation an den Plattenoberflächen charakteristischen Konstanten, β ist die in (33) erklärte Abkürzung, σ ist in (34) definiert. Wir formen σ um, indem wir (30) in (34) einsetzen und (20) heranziehen. Dann wird

$$\sigma^2 = \frac{1}{\tau D} \frac{(a + 2bQ + cQ^2)\, c}{ac - b^2} \sim \frac{1}{\tau D} \frac{\lambda_A}{\lambda}, \tag{41}$$

wenn wir zuletzt b^2 gegen ac mit einem Fehler der relativen Größe δ^2 ($< 1/100$) vernachlässigen. Q ist zur Abkürzung für $(\partial h/\partial \xi)_{T,p}$ gesetzt.

Wegen $\mathfrak{Tg}\, \sigma l/2 < 1$ wird für sehr großen Abstand l der Platten $\lambda^* = \lambda_A$ unabhängig von den speziellen Werten von φ und ψ in der Randbedingung (37), d. h. unabhängig von den Akkommodationseigenschaften der Platten. Die Einstelldauer des Gleichgewichts wirkt sich also dann auf die Wärmeleitfähigkeit nicht aus.

Wir beschränken uns nun, ohne bei der qualitativen Diskussion viel an Allgemeinheit einzubüßen, auf die spezielle Randbedingung verschwindenden Diffusionsflusses an den Plattenoberflächen, d. h. $\mathfrak{J} = 0$ für $x = 0$ und $x = l$. Das bedeutet nach (15) und (37) $\varphi = cT/(b + cQ)$ und $\psi = 0$, und physikalisch gesehen, daß an den Oberflächen kein Reaktionsumsatz vor sich geht. (40) nimmt dann die speziellere Form an

$$\frac{\lambda_A}{\lambda^*} = 1 + \frac{2}{\sigma l} \mathfrak{Tg}\left(\frac{\sigma l}{2}\right) \frac{(b + cQ)^2}{ac - b^2}. \tag{42}$$

Für $\sigma l \to 0$, d. h. sehr große Einstelldauer, wird $\mathfrak{Tg}\left(\frac{\sigma l}{2}\right) \Big/ \frac{\sigma l}{2} \to 1$ und damit

$$\lambda^* = \frac{1}{T}(a - b^2/c). \tag{43}$$

Dies ist die bekannte stationäre Wärmeleitfähigkeit einer Mischung indifferenter Komponenten, in der sich durch Thermodiffusion ein zeitlich konstanter Konzentrationsgradient eingestellt hat[14]. Wegen $b^2/ac = \delta^2 < 1/100$ kann man in diesem Grenzfall $\lambda^* \approx \lambda$ schreiben. Allgemein wird mit dieser Vernachlässigung von δ^2

$$\frac{\lambda_A}{\lambda^*} = 1 + \frac{2}{\sigma l} \mathfrak{Tg}\left(\frac{\sigma l}{2}\right) \frac{\lambda_A - \lambda}{\lambda}. \tag{44}$$

[12] J. Meixner, Z. Naturforschg. **4a**, 594 [1949].
[13] J. Meixner, Acustica, im Druck.
[14] J. Meixner, Ann. Physik (5) **40**, 165 [1941].

Zur qualitativen Diskussion dieser Beziehung drücken wird σl vermöge (41) aus und setzen den Diffusionskoeffizienten $D = \Lambda^2/3\,\tau_s$ (Λ = mittlere freie Weglänge, τ_s = Stoßzeit). Führen wir noch die Zeit $\tau_l = \tau_s\,(l/\Lambda)^2$ ein (sie ist gleich der Zeit, welche ein Molekül braucht, um im Zickzackweg die Entfernung l zurückzulegen, also etwa von einer Platte zur anderen zu gelangen, falls man die Persistenz der Geschwindigkeiten unberücksichtigt läßt), so wird

$$(\sigma l)^2 = 3\,\frac{\lambda_A}{\lambda}\,\frac{\tau_s}{\tau_l}\,\frac{l^2}{\Lambda^2} = 3\,\frac{\lambda_A}{\lambda}\,\frac{\tau_l}{\tau}\,. \qquad (45)$$

Hieran erkennt man besonders anschaulich die Bedeutung von σl. Diese Größe ist bis auf einen Zahlenfaktor, der stets größer als $\sqrt{3}$ ist, gleich der Wurzel aus τ_l/τ, d. h. der Zeit, welche ein Molekül braucht, um von einer Platte zur anderen zu gelangen, dividiert durch die mittlere Lebensdauer seines Zustandes.

Unter Normalbedingungen im Gaszustand mit $\Lambda \sim 10^{-4}$ cm ist, wenn wir etwa $\tau = 10\,000\,\tau_s$ und $l = 1$ cm annehmen,

$$\sigma l \approx 170\,\sqrt{\lambda_A/\lambda}\,. \qquad (46)$$

Unter solchen Verhältnissen, wie sie bei relativ schnellen Reaktionen und nicht zu geringen Drukken vorliegen, ist also $\mathfrak{Tg}\,\sigma l/2 = 1$ und somit

$$\frac{\lambda_A}{\lambda^*} - 1 \approx 1{,}2\,\sqrt{\frac{\tau}{\tau_l}}\,\frac{\lambda_A - \lambda}{\sqrt{\lambda\,\lambda_A}}\,. \qquad (47)$$

Diese Korrektur der Wärmeleitfähigkeit infolge der endlichen Einstelldauer des Gleichgewichts ist mit den oben genannten Zahlen bei der Relaxation der Schwingungswärme $< 0{,}1\%$, bei der Dissoziation von N_2O_4 für alle Temperaturen des Dissoziationsbereiches und 1 Atm. Druck $< 5\%$.

Durch Herabsetzen des Druckes, d. h. durch Verkleinerung von τ_l lassen sich ersichtlich leicht Bedingungen schaffen, unter denen die Korrektur der Wärmeleitfähigkeit erheblich wird.

Den Gedanken, daß die Einstelldauer der Schwingungswärme einen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit von Gasen besitzt, hat Ubbelohde[9] im Jahre 1935 ausgesprochen und für dieses spezielle Beispiel mit der speziellen Randbedingung grad $\xi = 0$ an den Platten [d. h. $\varphi = T/Q$ in (37)] mit etwas anderen Methoden, aber mit einem dem unseren entsprechenden Ergebnis, ausgeführt.

4. Schlußbemerkungen

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß jede theoretische Analyse von Wärmeleitfähigkeiten in Gasen oder Flüssigkeiten mit reagierenden Komponenten, aber auch schon in Gasen mit anregbaren Molekülen, wenn sie Genauigkeiten von der Größenordnung 1% anstrebt, auf die Thermodiffusion und auf die Einstelldauer des Gleichgewichts Rücksicht nehmen muß. Dadurch tritt natürlich eine Komplikation ein; denn selbst wenn man die thermodynamische Seite eines solchen fluiden Mediums, d. h. etwa die freie Energie als Funktion der Temperatur, des Volumens und der Konzentration, kennt, so ist man für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des gehemmten Systems, des Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten auf qualitativ durchaus brauchbare, quantitativ aber oft zu wenig genaue Ergebnisse der kinetischen Gastheorie angewiesen. Darüber hinaus fehlt aber wohl alles, was die Akkommodationseigenschaften betrifft. Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß man durch Kombination von allgemeinen Sätzen über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei gehemmter Reaktion und des Diffusionskoeffizienten und aus Messungen der Wärmeleitfähigkeit in einem größeren Temperatur- und Druckbereich, insbesondere bei Drucken unter 1 Atm., eventuell unter Heranziehung der Schallabsorption zur Messung der Einstelldauer des Gleichgewichts, Aufschlüsse über den Diffusionskoeffizienten (z. B. für die Diffusion von angeregten Molekülen gegen unangeregte Moleküle), über den einer direkten Messung bei reagierenden Mischungen kaum zugänglichen Thermodiffusionskoeffizienten und über die Verhältnisse hinsichtlich der Akkommodation gewinnen kann.

Der Isotopieeffekt der elektrolytischen Wanderung von Zink-Ionen in geschmolzenem Zinkbromid

Von ALFRED KLEMM*, EINAR LINDHOLM und ARNOLD LUNDÉN

Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforschg. **7a**, 560–564 [1952]; eingegangen am 15. Februar 1952)

An der Grenze zwischen $PbBr_2$ und $ZnBr_2$ wurden durch elektrolytische Überführung (Dauer 2,4 Tage, Stromstärke 140 mA, Stromdichte 2,75 A/cm², Verschiebung des Broms relativ zum Zink 2 m, Temperatur im Trennrohr 500°C) die leichten Zinkisotope angereichert. Der gefundene Masseneffekt $\mu = -0{,}111$ entspricht der Erwartung gemäß einer halbempirischen Formel. Es wird ein Überblick der Theorie und der bisherigen Messungen gegeben.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Isotopieeffekte der Kationenwanderung in zwei Salzen miteinander zu vergleichen, die sich nur durch das Anion unterscheiden. Dadurch sollte eine kürzlich aufgestellte Regel[1] geprüft werden, nach der der Isotopieeffekt der Kationenwanderung um so größer sein sollte, je schwerer das Anion ist. Da wir den Isotopieeffekt beim $ZnCl_2$ im vorigen Jahr gemessen hatten[2], wählten wir zum Vergleich $ZnBr_2$, für das wir die frühere Versuchsanordnung im wesentlichen beibehalten konnten.

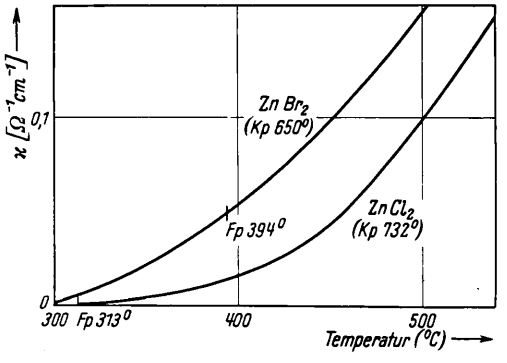


Abb. 1. Leitfähigkeiten, Schmelzpunkte (Fp) und Siedepunkte (Kp) von $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$.

In Abb. 1 sind die Leitfähigkeiten[3], die Schmelzpunkte und die Siedepunkte der beiden Salze eingetragen. Wenn man eine große Isotopenverschiebung erhalten will, muß man die Stromdichte möglichst hoch wählen. Auf Grund der Leitfähigkeit hätte man erwartet, daß $ZnBr_2$ stärker belastet werden kann als $ZnCl_2$. Dies war aber nicht der Fall. $ZnCl_2$ hatten wir mit 4,27 A/cm² elektrolysieren können, während wir im $ZnBr_2$ bei einem Vorversuch zwar 3,5 A/cm², beim Hauptversuch aber nur 2,75 A/cm² aufrechterhalten konnten. Ausschlaggebend ist offenbar der niedrigere Siedepunkt und die leichtere Zersetzlichkeit von $ZnBr_2$.

$ZnCl_2$ hatten wir in der Kette:
Kathodenkohle/Pb/$PbCl_2$/$ZnCl_2$/Anodenkohle + Cl_2
untersucht und wählten entsprechend für $ZnBr_2$ die Kette:
Kathodenkohle/Pb/$PbBr_2$/$ZnBr_2$/Anodenkohle+Br_2.
Die Grenze zwischen dem Blei- und dem Zinksalz befand sich wieder im Trennrohr, so daß die gesamte angereicherte Substanz im Diaphragma eingeschlossen blieb.

In Tab. 1 sind zum Vergleich die wichtigsten Daten des alten und des neuen Versuchs zusammengestellt.

Herstellung und Verhalten der Chemikalien

Das $PbBr_2$ wurde vor dem Gebrauch einmal in schwach HBr-saurem Wasser unter Verwendung eines heizbaren Büchner-Trichters mit Papierfilter umkristallisiert, gewaschen, getrocknet, unter Vakuum geschmolzen und im Porzellanmörser pulverisiert. In die Apparatur wurden 170 g des fast weißen Pulvers gefüllt und dann unter Vakuum zum Schmelzen ge-

* Als Gast in Göteborg; sonst Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

[1] A. Klemm, Z. Naturforschg. **6a**, 487 [1951].

[2] A. Klemm, H. Hintenberger u. A. Lundén, Z. Naturforschg. **6a**, 489 [1951].

[3] $ZnCl_2$ nach W. Biltz u. W. Klemm, Z. Anorg. Chem. **152**, 267 [1926]; $ZnBr_2$ nach Graetz, Wiedemanns Ann. **40**, 26 [1890], siehe auch Gmelin, Handbuch der anorg. Chem. 1924.

bracht. Das Trennrohr blieb durch die 2,5 mm dicke Schicht von geschmolzenem, rotbraunem $PbBr_2$ hindurch gut sichtbar, so daß später auch die Grenze zwischen $PbBr_2$ und $ZnBr_2$ mit dem Kathetometer beobachtet werden konnte. Nach dem Versuch zeigte das wieder erstarrte $PbBr_2$ auf der Seite des Laborfensters infolge Lichteinwirkung einen rosa Anflug.

	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$
Dauer (Tage)	3,0	2,4
Elektrolysestrom (mA)	230	140
Transportierte Ladung (Coulomb)	59600	29000
Abgeschiedenes Blei (g)	63,9	31,1
Stromdichte (A/cm^2)	4,27	2,75
Verschiebung der Anionen gegenüber den Zinkionen (m)	3,4	2,0
Elektrolysespannung (Volt)	250—350	400—430
Temperatur im Trennrohr (°C)	650	500
Molvolumen bei dieser Temp. (cm^3)	58,3	66,1
Trennrohr Länge (cm)	21,1	23,4
Innendurchmesser (mm)	4,1	3,75
Füllpulver (0,2—0,4 mm)	Supremax-glas	Quarz-glas
Freies Trennrohrvolumen (%)	41	46

Tab. 1. Versuchsdaten für $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$.

Die Oberflächen der Quarzglas-Körner aus dem Trennrohr waren nach der Elektrolyse nicht angegriffen.

Das $ZnBr_2$ wurde in einem Seitenarm der Apparatur bei 700° aus Zink und Brom dargestellt (Abb. 2).

Wenn die Verbrennung des Zink in vollem Gange ist, tritt leicht ein Mangel an Brom ein, was dann zur Folge hat, daß der bromfreie Stickstoff Zinkdämpfe mitführt. Der den Bromvorrat enthaltende Kolben mußte deshalb je nach Bedarf mit dem Brenner ordentlich erhitzt werden. Außerdem war zwischen dem Reaktionsrohr und der Apparatur eine Vorlage angebracht, in die das $ZnBr_2$ zunächst kondensierte. Von dort wurde es mit dem Gebläse bis auf einen durch Zink geschwärzten Rückstand in die schon vorher bis zur oberen Filterplatte mit $PbBr_2$ gefüllte Apparatur hinüberdestilliert. Der entweichende Stickstoffstrom führt $ZnBr_2$ mit, das sich an engen Stellen der Leitung absetzt und zum Verschluß führen kann. Deshalb mußten alle Leitungen genügend weit (1 cm) gehalten werden. Die Evakuierung des $ZnBr_2$ in der Apparatur zwecks Entfernung von eingeschlossenen Gasen gelang nicht vollständig, da $ZnBr_2$ offenbar im Vakuum siedet. Das $ZnBr_2$ sah in der Apparatur zunächst wasserklar aus und färbte sich später im Anodenraum durch Brom rötlich gelb.

Verlauf des Versuches

Die Grenze zwischen $PbBr_2$ und $ZnBr_2$ wurde wenige Minuten nach dem Einschalten des Elektrolysenstromes 10 cm unterhalb der oberen Filterplatte sichtbar. Sie wanderte dann im Laufe von 5 Stunden erst um 4 cm nach unten, dann wieder um 2 cm nach oben und stellte sich 6 Stunden nach Versuchsbeginn 12 cm unter der Filterplatte stationär ein. Im Laufe von 2 Tagen sank sie nun ganz langsam bis 13 cm unter die Filterplatte. 50 Min. vor Versuchsende setzte plötzlich ein rasches Abwandern der Grenze nach unten ein, und zwar mit der Geschwindigkeit der Ionenwanderung (3,5 cm pro Stunde). Als die Grenze 16 cm unter der Filterplatte angelangt war, wurde der Versuch abgebrochen. Es hatte sich offenbar bei der Filterplatte durch Gasausscheidung ein Engpaß gebildet, durch den die Bromionen nicht mehr nach oben, wohl aber die Zinkionen nach unten gelangen konnten.

Analyse

Das beim Erstarren von $ZnBr_2$ geplatzte Trennrohr wurde freigelegt und gemäß Abb. 3 zerschnitten. Die Stücke wurden wegen der Hygroskopie der $ZnBr_2$ sofort in Glasröhrchen eingeschmolzen und diese samt Inhalt gewogen. Dann wurden die Röhrchen zerbrochen, die Salze gelöst und das Glas gewogen. Durch Subtraktion ergaben sich die Salzgewichte. Aus den Lösungen wurde Blei als Sulfat abgetrennt und gewogen. Schließlich wurde in den Lösungen durch Zugabe von NaOH Zinkat gebildet, und das Zink anodisch auf Platinblechen niedergeschlagen.

Die Zinkproben wurden mit einem Massenspektrometer analysiert, das später ausführlich beschrieben werden soll. Bei diesem Massenspektrometer sind die Ionenquelle, der halbkreisförmige Permanentmagnet und die Elektrometerröhre unter einer großen, leicht abnehmbaren Vakuumglocke untergebracht. Das Zinkpulver wurde feucht in ein Rohr gelegt, das an dem Gehäuse der Ionenquelle befestigt war. Da die Tempe-

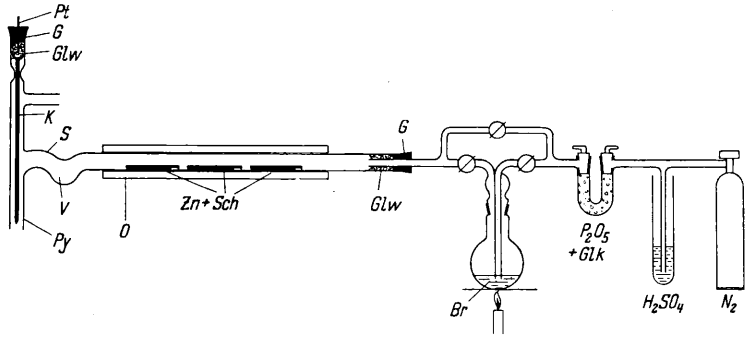


Abb. 2. Seitenarm der Apparatur zur Darstellung von $ZnBr_2$. (Glk. = Glaskugeln, Glw = Glaswolle, G = Gummi, Sch = Porzellanschiffchen, O = elektr. Ofen, V = Vorlage, S = Supremax, K = Kohle, Py = Pyrex.)

ratur des Rohres niedriger war als die des Gehäuses, und die Erhitzung vorsichtig geschah, konnte das Gedächtnis der Ionenquelle niedrig gehalten werden.

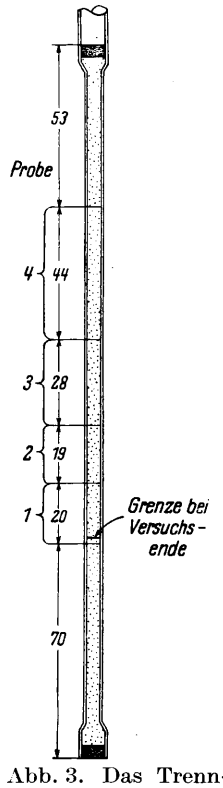


Abb. 3. Das Trennrohr und seine Zerlegung (Längen in mm).

Die Analysenergebnisse sind in Tab. 2 und 3 zusammengefaßt.

μ-Bestimmung

Aus den gemessenen Häufigkeitsverhältnissen ${}^{m}{}^{64}V$ in den 4 Proben wurden zunächst μf-Werte berechnet nach der Formel

$$\mu f = \ln \frac{{}^{m64}V}{{}^{m64}V^0} / \ln \frac{m}{64},$$

wobei für ${}^{m64}V^0$ die gemessenen Häufigkeitsverhältnisse von normalem Zink eingesetzt wurden. Für jede Probe wurde dann der Mittelwert $\overline{\mu f} = \mu f_n$ bestimmt, wobei die ${}^{m64}V^0$-Werte als Gewichtsfaktoren verwendet wurden. Dadurch war berücksichtigt, daß die Meßgenauigkeit ungefähr der Isotopenhäufigkeit proportional ist. Die errechneten μf_n-Werte sind in Tab. 2 verzeichnet. Sie liefern die Geraden in Abb. 4, in die auch die Meßpunkte eingetragen sind. Man erkennt, daß im Massenspektrometer keine ausgeprägten Störlinien vorhanden waren. Es wurden nun die in Tab. 3 eingetragenen korrigierten Häufigkeitsverhältnisse ${}^{m64}V_n$ ausgerechnet nach der Gleichung

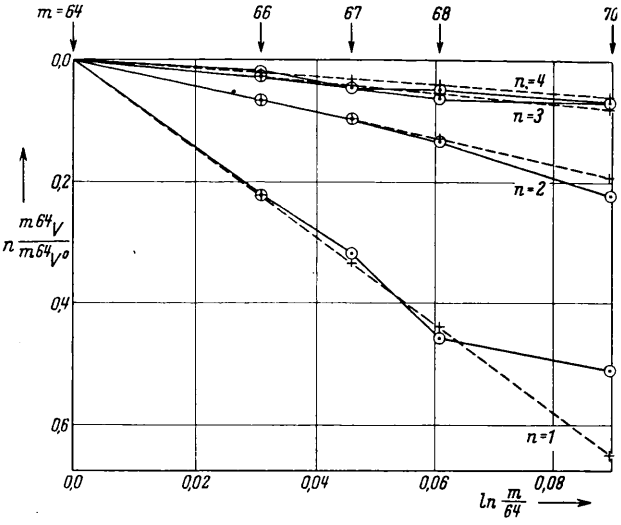


Abb. 4. Reduzierte Isotopenhäufigkeiten in Abhängigkeit von der relativen Massendifferenz in den Proben 1 bis 4. Kreise: Meßwerte, Kreuze: Ausgeglichene Werte.

$$ {}^{m64}V_n = {}^{m64}V^0 \exp\left(\mu f_n \ln \frac{m}{64}\right)$$

(n = Nummer der Probe), und weiterhin die absoluten Mengen ${}^{64,66}N$ an ${}^{64}ZnBr_2$ und ${}^{66}ZnBr_2$ in den Proben 1 bis 4 nach der Gleichung

$$ {}^{m}N_n = N_n \, {}^{m64}V_n / \sum_m {}^{m64}V_n$$

(N_n = Menge $ZnBr_2$ [g] gemäß Tab. 2). Die ursprünglich in den Proben vorhanden gewesenen Mengen ${}^{m}N_n^0$ wurden berechnet nach der Gleichung

$$ {}^{m}N_n^0 = N_n \, {}^{m64}V_n^0 / \sum_m {}^{m64}V_n^0 .$$

Probe Nr.	Länge (cm)	$ZnBr_2$ (mg)	$PbBr_2$ (mg)	Quarz (mg)	μf_n
1	2	279,9	67,9	275,1	7,25
2	1,9	312,8	0	250,8	2,13
3	2,8	477,9	0	354,1	0,873
4	4,4	840,5	0	603,6	0,713

Tab. 2.

Probe-Nr.	Masse	64	66	67	68	70
1	Meßwert	100	45,5	6,4	22,4	0,9
	Ausgeglichen	100	45,35	6,31	24,61	0,78
2	Meßwert	100	53,2	8,0	33,4	1,2
	Ausgeglichen	100	53,05	7,98	33,57	1,24
3	Meßwert	100	55,4	8,4	35,9	1,4
	Ausgeglichen	100	55,39	8,46	36,23	1,39
4	Meßwert	100	55,7	8,4	36,3	1,4
	Ausgeglichen	100	55,47	8,52	36,58	1,41
normal	Meßwert	100	56,7	8,8	38,2	1,5
	Tabellenwert	100	56,90	8,32	38,05	1,27

Tab. 3.

So ergaben sich schließlich die Gesamtmengen

$$^{64,66}N = \sum_{n=1}^{4} {}^{64,66}N_n, \quad {}^{64,66}N^0 = \sum_{n=1}^{4} {}^{64,66}N_n^0,$$

die in die Gleichung

$$^{64,66}\left(\frac{\Delta w}{w}\right) = \left(\frac{^{64}N}{^{64}N^0} - \frac{^{66}N}{^{66}N^0}\right)\frac{F N_{\mathrm{Br}}}{L}$$

eingesetzt wurden ($F = 96500$ Coulomb; $L = 29000$ Coulomb gemäß Tab. 1; $N_{\mathrm{Br}} = \frac{2}{225{,}2}\sum_{1}^{4} N_n = 0{,}01699$ [g]; 225,2 = Molekulargewicht von $ZnBr_2$; w = Wanderungsgeschwindigkeit.).

Wir fanden

$$^{64,66}\left(\frac{\Delta w}{w}\right) = 0{,}00343.$$

Da die relative Massendifferenz der beiden Isotope 3,08% ist, ergibt sich für den Masseneffekt der Zinkionen-Wanderung im $ZnBr_2$

$$\mu = -0{,}111.$$

Der Isotopieeffekt beim $ZnBr_2$ ist also tatsächlich größer als beim $ZnCl_2$ ($\mu = -0{,}078$). Abb. 5 zeigt, daß die eingangs erwähnte Regel sogar quantitativ bestätigt wird.

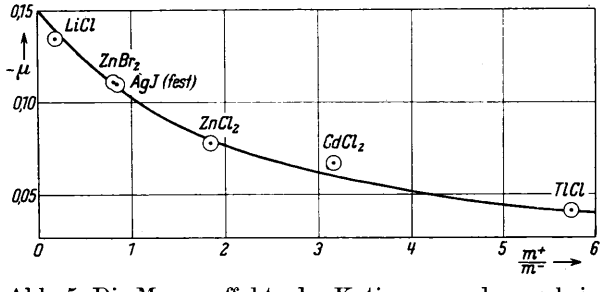


Abb. 5. Die Masseneffekte der Kationenwanderung bei den bisher gemessenen Halogeniden in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Kationen- zur Anionenmasse. (Literatur siehe[1]). Kurve gemäß

$$-\mu = 0{,}15\left(1 + \frac{1}{2{,}1}\frac{m^-}{m^+}\right)^{-1}.$$

Theorie des Isotopieeffekts und Zusammenstellung der Meßergebnisse

Es werde zunächst unter teilweiser Wiederholung schon früher mitgeteilter Überlegungen nochmals dargestellt, wie das Vorhandensein eines Isotopieeffektes der atomaren Beweglichkeiten in gewissen festen und flüssigen Stoffen verstanden werden kann.

In einem kristallgitterartigen Milieu sei z die Zahl der Platzwechsel (Sprünge), die ein Isotop pro Zeiteinheit macht. Um schon mit einfachen Überlegungen zu einer Möglichkeit zu kommen, die experimentellen Ergebnisse zu deuten, nehmen wir an, daß es zwei Arten von Sprüngen gibt:

1. Spontane Sprünge (z_s pro sec). z_s sei der Frequenz ν proportional, mit der das Isotop um seine Ruhelage schwingt. z_s sei deshalb eine Funktion der Masse des Isotops.
2. Induzierte Sprünge (z_i pro sec). Diese Sprünge seien durch Vorgänge in der Umgebung des Isotops, z. B. Sprünge von Nachbarn, veranlaßt, und ihre Häufigkeit sei deshalb nicht von der Masse des Isotops abhängig*.

Es sei also

$$z = z_s + z_i.$$

Wenn in die Diffusionskonstante D und in die Wanderungsgeschwindigkeit w als massenabhängige Größe nur z, und zwar als Faktor, eingeht, ist der Masseneffekt:

$$\mu = \frac{m}{D}\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}m} = \frac{m}{w}\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}m} = \frac{m}{z}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}m}.$$

Da nur z_s massenabhängig sein soll und zwar proportional ν, folgt

$$\mu = \frac{z_s}{z}\frac{m}{\nu}\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}m}.$$

ν ist die Frequenz, mit der das Isotop der Masse m relativ zu seiner Umgebung schwingt. Die Umgebung habe die Masse M und werde ebenfalls punktförmig angenommen. Wenn x und X die Koordinaten von Isotop und Umgebung sind, und wenn die rücktreibende Kraft eine beliebige Funktion f des Abstandes $x - X$ ist, so kann man ν aus den Bewegungsgleichungen

$$\ddot{x} = \frac{1}{m} f(x - X),$$

$$\ddot{X} = -\frac{1}{M} f(x - X),$$

berechnen. Durch Subtraktion der zweiten von der ersten Gleichung erhält man

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(x - X) = \frac{m + M}{m M} f(x - X).$$

* Mit 'induzierten Sprüngen' wird auch bei der Löcher-Theorie der Diffusion und Viskosität von Flüssigkeiten operiert. Vgl. z. B. J. Frenkel „Kinetic Theory of Liquids" (Oxford 1946) S. 203. Einleitend heißt es dort: „This motion can be pictured in such a way that the central particle should not play the role of the 'leader', but, on the contrary, should be 'led' by the surrounding ones, thus participating in the transition in a passive rather than in an active way".

Die reduzierte Masse $mM/(m+M)$ läßt sich in die Zeit t absorbieren. Also ist unabhängig vom Kraftgesetz

$$v \sim \left(\frac{mM}{m+M}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

und

$$\frac{m}{v}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}m} = -\frac{1}{2}\frac{M}{m+M}.$$

Für den Masseneffekt ergibt sich schließlich die Endformel

$$\mu = -\frac{1}{2}\frac{z_s}{z}\left(1+\frac{m}{M}\right)^{-1}.$$

Wenn unsere Interpretation richtig ist, kann man also durch Messung der Masseneffekte μ folgende zwei für Platzwechselvorgänge charakteristische Größen bestimmen:

1. Das Verhältnis der „spontanen" Sprünge z_s zur Gesamtzahl der Sprünge z.
2. Das Verhältnis der platzwechselnden Masse m zur Masse M derjenigen Umgebung, mit der sie vor dem Sprung eine gekoppelte Schwingung ausführt.

Am besten untersucht ist bis jetzt der Masseneffekt der elektrolytischen Wanderung von Metallionen in reinen Halogeniden. Die Experimente ergeben, daß in dieser Gruppe für M die Masse von 2,1 Halogenionen und für z_s/z der Wert 0,3 zu setzen ist. Wie Abb. 5 zeigt, liegen die 6 vorhandenen Meßpunkte einschließlich des neuen Meßpunktes für $ZnBr_2$ in der Tat nahe bei der Kurve

$$\mu = -0{,}15\left(1+\frac{1}{2{,}1}\frac{m^+}{m^-}\right)^{-1}.$$

(m^+ = Masse des Metallions, m^- = Masse des Halogenions). Wir können vorläufig nicht entscheiden, ob die Abweichungen der Meßpunkte von der theoretischen Kurve auf Meßfehlern beruhen, oder ob sie eine reelle Bedeutung haben. Es ist besonders merkwürdig, daß die Wertigkeit der Metallionen und der Unterschied fest-flüssig keinen deutlichen Einfluß auf den Isotopieeffekt zu haben scheint.

Im übrigen existieren noch 4 Messungen, die wesentlich größere μ-Werte ergeben haben, nämlich:

H	in Pd (fest, Diffusion)[4]	$: -\mu = 0{,}45$
Li	in Pb (flüssig, Diffusion)[5]	$: -\mu = 0{,}47$
Cu^+	in Ag_2S (fest, Diffusion)[6]	$: -\mu = 0{,}44$
K^+	in LiCl (flüssig, Elektrolyse)[7]	$: -\mu = 0{,}32.$

Gemeinsam ist diesen Versuchen, daß die untersuchten Teilchen meistens in verdünnter Verteilung vorlagen, so daß in ihrer Nachbarschaft keine gleichartigen Teilchen vorhanden waren. Vielleicht ist dies der Grund dafür, daß z_s/z näher bei 1 gefunden wurde als im Fall reiner Salze, wo die untersuchten Kationen nahe benachbart waren.

Für wässrige Lösungen gibt es die 2 Meßwerte:

K^+	in H_2O (flüssig, Elektrolyse)[8]	$-\mu = 0{,}077$
Cl^-	in H_2O (flüssig, Elektrolyse)[9]	$-\mu = 0{,}037.$

Wegen der komplexen Natur des Wassers ist die Deutung dieser Werte schwierig, und es wäre deshalb sehr wünschenswert, wenn noch weitere Versuche in Wasser durchgeführt würden.

Unser Dank gebührt vor allem Herrn Professor Dr. N. Ryde, der den einen von uns (A. K.) wieder nach Göteborg eingeladen und die Arbeit stets hilfsbereit unterstützt hat. Ferner danken wir den Herren Civiling. L. Brune und N.-H. Schöön für ihre Mitarbeit.

[4] W. Jost u. A. Widmann, Z. physik. Chem. Abt. B **45**, 285 [1940].
[5] J. Rasch, Dissertation Mainz 1952.
[6] A. Klemm, Z. physik. Chem. **193**, 29 [1943].
[7] A. Klemm, H. Hintenberger u. Ph. Hoernes, Z. Naturforschg. **2a**, 245 [1947].
[8] A. K. Brewer, S. L. Madorsky et al., J. Res.nat. Bur. Standards **38**, 137 [1947].
[9] S. L. Madorsky u. S. Strauß, J. Res. nat. Bur. Standards **38**, 185 [1947].

Über den Ursprung der Einzelspuren mit großer Korndichte von Höhenstrahlteilchen in photographischen Platten

Von H. GARSKI

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 565–570 [1952]; eingegangen am 13. Februar 1952)

Es wird über Messungen an den Bahnspuren einzelner Protonen und schwererer Teilchen in photographischen Platten berichtet und gezeigt, daß innerhalb der Versuchsfehler von 20% die Zahl der in der photographischen Schicht zur Ruhe kommenden Teilchen pro cm^3 Emulsion und Tag gleich der entsprechenden Zahl von Bahnanfängen verschiedenen Typs ist. Etwa 60% der Teilchen, die in der Schicht enden, sind in Sternen mit mindestens drei Spuren entstanden. Etwa 40% der Teilchen entstehen bei Kernzertrümmerungen, bei denen ein oder zwei ionisierende Teilchen auftreten oder werden bei der Streuung von Neutronen beschleunigt.

Ferner wurde die Winkelverteilung der Bahnenden untersucht. Es zeigt sich eine deutliche Bevorzugung der Vertikalrichtung. Die hier gefundene Winkelverteilung muß mit der Winkelverteilung der in Kernzertrümmerungen emittierten Teilchen und mit der der Protonen, die bei der Streuung von Neutronen beschleunigt werden, identisch sein. Ein direkter Vergleich ist zur Zeit nur in grober Näherung möglich. Soweit experimentelles Material vorliegt, besteht Übereinstimmung.

In einer photographischen Platte, die der kosmischen Strahlung ausgesetzt war, findet man neben den sogenannten Sternen noch eine Reihe von einzeln auftretenden Spuren, deren Ursprung meist außerhalb der photographischen Schicht liegt und deren hohe Korndichte und schwache Streuung auf Protonen und schwerere Teilchen schließen läßt.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, woher diese Teilchen stammen, insbesondere, wie weit Kernzertrümmerungen in der Umgebung der Platte als Entstehungsort in Frage kommen und ob ein merklicher Anteil von Primärteilchen vorhanden ist. Nach Perkins[1] ist das Verhältnis der Zahl der Einzelspuren zu der der Sterne unabhängig von der Höhe, in der die Platten exponiert wurden und hängt auch nicht von dem Material ab, das während der Exposition über den Platten lag. Damit liegt die Vermutung nahe, daß Sterne und Einzelspuren eine gemeinsame Ursache haben.

Genauere Schlüsse über die Herkunft der Einzelspuren lassen zwei Arbeiten von Lattimore[2, 3] zu. Lattimore[2] bestimmte zunächst Zahl und Winkelverteilung aller Einzelspuren in einer Ilford C_2-Emulsion. Daraus konnte er die Zahl der Quellen der Einzelspuren angeben. Da die meisten von allen Einzelspuren die Schicht ganz durchsetzen, kommen als Quellen hauptsächlich die schnelleren Teilchen in Frage, denn die Häufigkeit, mit der Bahnen einer bestimmten Reichweite zu den die Platte durchsetzenden Spuren beitragen, ist der Reichweite proportional.

Die Zahl dieser schnelleren Protonen hat Lattimore[3] in der zweiten Arbeit untersucht. Er bestimmte die Zahl der Bahnanfänge von Protonen mit einer Startenergie zwischen 30 und 350 MeV. 53% der gefundenen Bahnanfänge gehörten zu Sternen, 47% zu einzeln entstehenden Protonenbahnen. Die Gesamtzahl der Bahnanfänge ($53 \pm 6/cm^3 \cdot$Tag) entspricht etwa dem nach der ersten Arbeit zu erwartenden Wert ($62/cm^3 \cdot$Tag).

Man kann also annehmen, daß damit der Ursprung aller die Photoplatten durchsetzenden Bahnen erfaßt ist, da zu den Einzelspuren eine entsprechende Zahl von Bahnanfängen nachgewiesen ist. Allerdings ist dieser einfache Vergleich zwischen Bahnanfängen und Einzelspuren nur unter der Voraussetzung möglich, daß die Strahlenproduktion und -absorption in gleicher Weise materialabhängig sind, so daß die Zahl der Einzelspuren unabhängig ist davon, in welches Material die Platte eingebettet

[1] D. H. Perkins, Nature [London] **160**, 707 [1947].
[2] S Lattimore, Philos. Mag. **40**, 395 [1949].
[3] S. Lattimore, Philos. Mag. **41**, 819 [1950].

war. In die Berechnung der Zahl der Quellen aus Zahl und Winkelverteilung der Einzelspuren geht die sichtbare Maximalreichweite für Teilchen in der C_2-Emulsion ein, die nur ungenau anzugeben ist, wodurch der Lattimoresche Vergleich unsicher ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Frage nach der Herkunft der Einzelspuren mit einer ähnlichen Methode untersucht. Jedoch sind die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse von den Unsicherheiten frei, die bei der Methode von Lattimore vor allem durch die Unschärfe der beobachtbaren Maximalreichweite auftreten. Außerdem werden hier langsame und schnellere Teilchen gleichmäßig erfaßt.

Hier wird nur der kleine Bruchteil der Einzelspuren untersucht, der in der Emulsion endet. Die Zahl dieser Bahnenden ist weitgehend unabhängig von der Vorgeschichte und vom Entwicklungsgrad der Platte.

In einer unendlich ausgedehnten Emulsion muß die Zahl der Bahnenden gleich der Zahl der an der gleichen Stelle beobachteten Bahnanfänge sein, wenn sich die Produktion der Teilchen innerhalb der Reichweiten nicht wesentlich ändert. Wenn nun keine Abhängigkeit der Zahl der Bahnenden vom Material, das die Platte umgibt, festgestellt wird, so kann also ein direkter Vergleich der Zahl der Bahnenden mit der der in der Emulsion beginnenden Spuren durchgeführt werden.

Die Materialabhängigkeit der Bahnenden ist viel exakter zu erfassen als die der Zahl aller Einzelspuren, da letztere vom Entwicklungsgrad der Platte abhängig ist. Ferner ist hier ein Vergleich der Winkelverteilung von Bahnanfängen und Bahnenden möglich, was im Fall der die Schicht ganz durchsetzenden Spuren auf Schwierigkeiten stößt, da dort zwischen einem Winkel ϑ und $\pi - \vartheta$ nicht zu unterscheiden ist.

Meßmethodik

Die Messungen wurden durchgeführt mit Ilford G_5-Platten mit 200 μ dicken Emulsionen, die auf der Zugspitze (2968 m Höhe) 16—20 Tage exponiert waren. Jede Platte war vollkommen in das zu untersuchende Material eingebettet. Die Materialdicken betrugen bei Blei und Plexiglas je 1 cm bei Graphit 2 cm. Je eine Platte wurde vertikal aufgestellt, außerdem wurde zu Kontrollmessungen mit Blei und Plexiglas noch je eine Platte horizontal ausgelegt. Die Platten befanden sich im Innern des Turmes der Wetterstation direkt unter dem Dach. Eine weitere Platte, die nur von 1 mm Aluminium, also praktisch nur von Luft, umgeben war, wurde im Freien vertikal aufgestellt.

Die Durchmusterung der Platten erfolgte bei 300-facher Vergrößerung mit einem Gesichtsfelddurchmesser von 360 μ. Zwischen Protonen und schwereren Teilchen konnte wegen der großen Korndichte am Bahnende nicht unterschieden werden. Jedoch können Mesonenspuren an ihrer starken Streuung und an der Änderung der Korndichte längs der Spur erkannt werden, wenn ein genügend langes Bahnende zur Verfügung steht. Diese Spuren wurden nicht mitgezählt.

Um Verwechselungen mit α-Strahlenspuren aus radioaktiven Verunreinigungen in der Umgebung der Emulsion auszuschließen, wurden bei den Enden, die von außen in die Schicht eintreten, nur diejenigen aufgenommen, deren Länge größer als 70 μ war.

Zwischen den Enden, die vom Glas her und denen, die von der entgegengesetzten Seite in die Schicht eintraten, wurde nicht unterschieden, da die Untersuchung an 862 Enden in vertikal aufgestellten Platten zeigte, daß innerhalb der Versuchsfehler keine der beiden Seiten bevorzugt ist.

Zu jeder Spur wurde der Winkel ϑ gegen die Vertikalrichtung aus Messungen der Länge von Projektion und Tiefe der Spur sowie — bei den vertikal gestellten Platten — des Gesichtsfeldwinkels bestimmt. Die Unschärfe des so bestimmten Vertikalwinkels liegt je nach der Steilheit der Spur zwischen 5^0 und 8^0, ist also immer kleiner als das Winkelintervall von 15^0, in dem die Meßergebnisse zusammengefaßt wurden.

Spuren, die mit der Plattennormalen, also der Beobachtungsrichtung, nur einen kleinen Winkel bilden, werden bei der Durchmusterung leicht übersehen. Bei den vertikal gestellten Platten ist dies ein kleiner Teil derjenigen Spuren, die mit der Vertikalen einen Winkel von $\vartheta \approx 90^0$ bilden. Bei den horizontal ausgelegten Platten werden alle Spuren im Bereich kleiner Winkel ϑ leicht übersehen. Diejenigen mit Winkeln $\vartheta \approx 90^0$ werden dagegen dort mit Sicherheit erfaßt, so daß man kontrollieren kann, wieviele Spuren dieses Winkelbereiches bei den vertikal gestellten Platten übersehen wurden.

Ergebnisse

a) Die Zahl der Bahnenden

Die Ergebnisse der Auszählung an mehreren G_5-Platten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Bahnenden sind nach ihrer Herkunft in 3 Gruppen eingeteilt. Bei den Enden E_a liegt der Entstehungsort des zugehörigen Teilchens außerhalb der Emulsion. Mit E_g sind Spuren bezeichnet, bei denen Anfang und Ende der Spur in der Schicht liegen. Dies können entweder die Spuren von Protonen sein, die bei der Streuung von Neutronen entstanden sind oder aber die Spuren eines geladenen Teilchens aus einer Kernexplosion, bei der außer diesem einen geladenen Teilchen nur Neutronen emittiert wurden. Spuren, die von Sternen innerhalb der Emulsion ausgehen, werden mit E_s bezeichnet. Da eine Ma-

terialabhängigkeit nur bei den Spuren E_a und E_g von Interesse ist, sind in Tab. 1 nur für diese die Werte für die verschiedenen Platten aufgeführt.

a) vertikal gestellte Platten		
Material	E_a	E_g
Graphit	65 ± 5	12,4 ± 2,8
Blei	60,5 ± 5	21,8 ± 2,9
Plexiglas	75,5 ± 5	8,3 ± 1,8
Luft	73 ± 6	13,3 ± 0,8
b) horizontal ausgelegte Platten		
Material	E_a	E_g
Blei	56,4 ± 4,8	15,8 ± 2,5
Plexiglas	64,5 ± 5,4	7,7 ± 1,9

Tab. 1. Anzahl der Bahnenden pro cm³ und Tag in den untersuchten Platten.

Die Zahl der Spuren E_s lag bei allen Platten innerhalb der statistischen Schwankung von ± 1 bei 13,5 pro Tag und cm³. Ebenso ist die Zahl der Sterne innerhalb der statistischen Fehler unabhängig von dem Material, in das die Platten eingebettet waren, im Mittel 12,9 ± 1 pro cm³ Emulsion und Tag. Dieser Wert stimmt befriedigend mit anderen Messungen[4] überein, die Messungen sind also nicht durch merkliche Absorption der sternerzeugenden Komponente verfälscht.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist die Zahl der Bahnenden E_a innerhalb der statistischen Fehler unabhängig vom Material der Plattenumgebung.

Bei den Einzelspuren, die ganz in der Schicht verlaufen, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien größer. Blei zeigt erheblich höhere Werte als Graphit, Luft und Plexiglas. Als Erklärung hierfür könnte man vorschlagen, daß wegen des großen Neutronenüberschusses in Bleikernen von 50% die Zahl der in Kernzertrümmerungen entstehenden Neutronen im Blei größer ist als in anderen Fällen und damit auch die Zahl der Rückstoßprotonen, die in der wasserstoffhaltigen Emulsion ausgelöst werden. Daß hinter Blei die Neutronen-Zahl höher ist, zeigt eine Arbeit von Tobey und Montgomery[5]. Auf dieselbe Erscheinung dürfte zurückzuführen sein, daß die Zahl der ganz in der Schicht verlaufenden Spuren E_g hinter Plexiglas niedriger ist als in den anderen Fällen, denn in Plexiglas liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Da jedoch die Zahl der ganz in der Schicht verlaufenden Spuren relativ gering ist, sollen aus diesen Beobachtungen keine weiteren Schlüsse gezogen werden.

Im ganzen gesehen, ist die Zahl aller Enden pro cm³ und Tag innerhalb der Fehlergrenzen von etwa 20% unabhängig von dem Material, in das die Platte eingebettet war, d. h. wir haben ähnliche Verhältnisse wie in einer unendlich ausgedehnten Emulsion.

Im folgenden sollen stets die Mittelwerte der Angaben in Tab. 1 a benutzt werden. Die Angaben an den horizontal ausgelegten Platten dienen nur zur Kontrolle.

Um die wahre Zahl der Bahnenden in der photographischen Emulsion zu erhalten, mußten noch zwei Korrekturen angebracht werden, die beide die Zahl der Enden E_a betreffen, deren Startpunkt außerhalb der Platte liegt. Einmal wurden hier nur die Bahnenden gezählt, die länger als 70 μ sind, außerdem sind diese Spuren nicht von solchen zu unterscheiden, die ein langsames Teilchen hinterläßt, welches in der Platte ausgelöst wird und nach außen läuft. Werden beide Effekte durch eine Korrektur berücksichtigt, so erhält man als Gesamtergebnis

$$E = 104 \text{ Bahnenden/cm}^3 \text{ Emulsion} \cdot \text{Tag}.$$

Der Fehler dieses Wertes dürfte, vorsichtig geschätzt, nicht mehr als 20% betragen. Als Zahl der Bahnenden E_g, die zu ganz in der Schicht verlaufenden Spuren gehören, wurde dabei 13/cm³·Tag eingesetzt. Dieser Wert ist wegen der Materialabhängigkeit (s. Tab. 1) problematisch; die dadurch bedingte Unsicherheit von etwa 7% ist in der Angabe des Gesamtfehlers berücksichtigt.

b) Die Winkelverteilung der Bahnenden

Die Winkelverteilung der Bahnenden E_a und E_s ist in der ausgezogenen Kurve der Abb. 1 dargestellt. Die Werte sind aus insgesamt 855 Bahnenden aller vertikal gestellter Platten erhalten, wobei die Meßergebnisse der einzelnen Platten keine merklichen Unterschiede aufweisen. Die Richtungsverteilung der Spuren E_g ist hier aus technischen Gründen nicht berücksichtigt, wodurch das Endergebnis nicht wesentlich beeinflußt sein kann. Die gestrichelte Kurve in Abb. 1 gibt das gleiche Ergebnis, nur ist als Ordinate (rechts) die Zahl der Spuren pro cm³ Emulsion und Tag bezogen auf die Raumwinkeleinheit $1/4\pi$ angegeben.

[4] M. Teucher, Z. Naturforschg. **7a**, 61 [1952].

[5] A. R. Tobey u. C. G. Montgomery, Physic. Rev. **81**, 517 [1951].

Bei der experimentell gefundenen Winkelverteilung sind noch zwei Fehlerquellen zu berücksichtigen. Zunächst muß man beachten, daß diese Enden nur bei einer Länge von mindestens 70 μ gezählt wurden. Eine diesbezügliche Korrektur wurde durchgeführt. Eine weitere Fehlerquelle liegt darin,

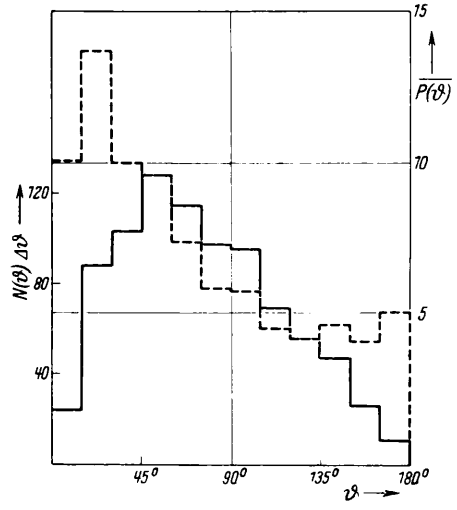


Abb. 1. Ausgezogene Kurve: Zenitwinkelverteilung der Bahnenden in vertikal gestellten Platten. Von den 855 eingetragenen Spuren treten 712 von außen in die Schicht ein, 143 entspringen in Sternen in der Emulsion. Auf der Abszisse ist der Winkel ϑ, den die Bahnspur mit der Vertikalrichtung bildet, aufgetragen, auf der Ordinate (links) ist die Zahl der Spuren $N(\vartheta)\,\Delta\vartheta$ in einem Winkelbereich von 15° angegeben. Gestrichelte Kurve: Auf der Ordinate (rechts) ist die Zahl der Bahnenden pro cm³·Tag und pro Raumwinkeleinheit in den betreffenden Zenitwinkelbereichen angegeben.

daß beim Durchmustern der Platten Spuren, die einen Winkel von weniger als 15° mit der Plattennormalen einschließen, leicht übersehen werden können. Von einer diesbezüglichen Korrektur wurde jedoch abgesehen, da die Korrektur ohnehin kleiner ist als der statistische Fehler der Anzahl der Spuren in diesem Winkelbereich. Dieses Vorgehen wird durch die Untersuchung der Winkelverteilung an den horizontal ausgelegten Platten gerechtfertigt.

In die korrigierte Winkelverteilung (Abb. 2) der Bahnenden in vertikal gestellten Platten ist das entsprechende Ergebnis an horizontal gelegten Platten gestrichelt eingetragen. In dem eingezeichneten Bereich stimmt — wie es zu erwarten ist — die an den vertikal gestellten Platten gewonnene Winkelverteilung mit der an horizontal ausgelegten Platten gemessenen innerhalb der statistischen Fehler überein. Wir dürfen also Abb. 2 als die wahre Zenitwinkelverteilung der Bahnenden in photographischen Emulsionen ansehen.

Die gestrichelte Kurve in Abb. 2 ist der Winkelverteilung aus je einer horizontal gelegten Platte, die von Blei bzw. Plexiglas umgeben war, entnommen. Es wurde nur der Bereich zwischen $\vartheta = 45^0$ und 135° berücksichtigt. Der Grund dafür liegt darin, daß einmal die steilen Spuren sich der Beobachtung zum großen Teil entziehen, außerdem beträgt bei Winkeln bis zu 45° bzw. über 135° der Anteil der Spuren mit Längen von weniger als 70 μ in diesem Fall etwa die Hälfte der überhaupt gezählten Spuren, wie leicht einzusehen ist. Da zudem die Gesamtzahl der Enden im Bereich bis zu 45° bzw. über 135° nur gering ist, wurde von einer Auswertung in diesem Bereich abgesehen.

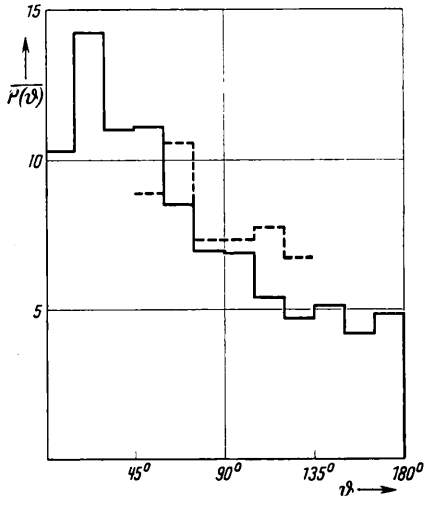


Abb. 2. Korrigierte Zenitwinkelverteilung der Bahnenden. Abszisse: Zenitwinkel ϑ; Ordinate: Zahl der Spuren pro cm³·Tag und pro Raumwinkeleinheit. Gegenüber der gestrichelten Kurve der Abb. 1 wurde der Beitrag der Bahnenden E_a mit weniger als 70 μ Länge berücksichtigt. Das Histogramm beruht auf Messungen an vertikal gestellten Platten. Zum Vergleich ist im mittleren Bereich das entsprechende Ergebnis an den horizontal ausgelegten Platten gestrichelt eingetragen.

Diskussion der Meßergebnisse

Mit den Ergebnissen der oben beschriebenen Messungen kann man wenigstens in groben Zügen die Frage beantworten, wo und auf welche Weise die Höhenstrahlteilchen entstehen, deren Bahnenden hier untersucht wurden und deren Spuren in Photoplatten stärker geschwärzt sind, als der 1½-fachen Minimumionisation entspricht. Es handelt sich dabei um Protonen bis zu Energien von 350 MeV und

schwerere Teilchen. Da ein Proton von 350 MeV in Luft eine Reichweite von 700 m hat, befindet sich die Zahl der durchgehenden Spuren innerhalb der Reichweiten im Gleichgewicht mit der Zahl der Bahnenden. Was im folgenden für die Bahnenden abgeleitet wird, gilt entsprechend auch für die „grauen" und „schwarzen" Spuren.

Die Untersuchung der Materialabhängigkeit hat gezeigt, daß innerhalb der Versuchsfehler, die bei vorsichtiger Schätzung 20% betragen, die Zahl der Bahnenden unabhängig vom umgebenden Material ist. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Messungen von Perkins[1] und Lattimore[3].

Wir haben also die gleiche Endenzahl wie bei der Untersuchung einer unendlich ausgedehnten Emulsion. Ein bestimmter Entstehungsmechanismus der Bahnen ist damit den Bahnenden mit der gleichen Häufigkeit zuzuordnen, mit der er bei den Anfängen beobachtet wird. Eine Differenz zwischen der Zahl der Enden und der der Bahnanfänge kann nur auftreten, wenn die Voraussetzungen über die Ortsunabhängigkeit der Produktion und die Reichweite der Teilchen verletzt ist, also wenn z. B. primäre Protonen in der Schicht zur Ruhe kommen und einen merklichen Beitrag zu den Bahnenden liefern würden.

Dem Wert von 104 Bahnenden/cm³·Tag ist also die Zahl der Bahnanfänge gegenüberzustellen.

Nach Teucher[4] beobachtet man auf der Zugspitze 13,5 Sterne/cm³·Tag mit im Mittel 4,64 Spuren, wenn die Spuren im Gebiet der Minimumionisation nicht mitgezählt werden. Die Zahl der damit pro cm³ Emulsion und Tag in Sternen mit mindestens 3 Spuren entstehenden Teilchen beträgt also 62,6 Teilchen.

Bei den hier beschriebenen Messungen wurden ferner 13 ganz in der Schicht verlaufende Spuren beobachtet. Eine einfache Rechnung ergibt, daß dazu weitere 13 Teilchen gehören, die in der Schicht entstehen und die Platte wieder verlassen*. Wir haben also zunächst 26 einzeln entspringende Teilchen pro cm³ und Tag. Bei der hier verwendeten Meßtechnik wurden jedoch Protonen mit einer Startenergie von mehr als 35 MeV nicht beobachtet. Die Zahl dieser Bahnanfänge wurde in 3650 m Höhe von Lattimore[3] untersucht. Nimmt man für die Umrechnung auf Zugspitzhöhe ein Absorptionsgesetz wie für die sternerzeugende Komponente (Absorptionslänge 130 gr/cm² [6]) an, so ergibt sich, daß zu den eben besprochenen Einzelanfängen noch weitere 18 Anfänge von schnelleren Protonen hinzukommen. Das ergibt insgesamt 44 einzeln entstehende Teilchen pro cm³ und Tag.

Für die Zahl der Kernzertrümmerungen, bei denen zwei ionisierende Teilchen emittiert werden, läßt sich kein Zahlenwert angeben, da sie im allgemeinen von einer starken Kernstreuung nicht zu unterscheiden sind. Solche Ergebnisse wurden also als ein Teilchen gezählt (ein Anfang, ein Ende).

Zählt man zu den 44 einzeln entspringenden Teilchen die Zahl der in Sternen entstehenden, so erhält man insgesamt

106 Bahnanfänge/cm³ Emulsion·Tag.

Der Gesamtfehler dieser Angabe dürfte nicht mehr als 20% betragen.

Damit können wir aus einer Gegenüberstellung der Zahl der Bahnanfänge mit der der Bahnenden schließen, daß etwa 60% der hier untersuchten

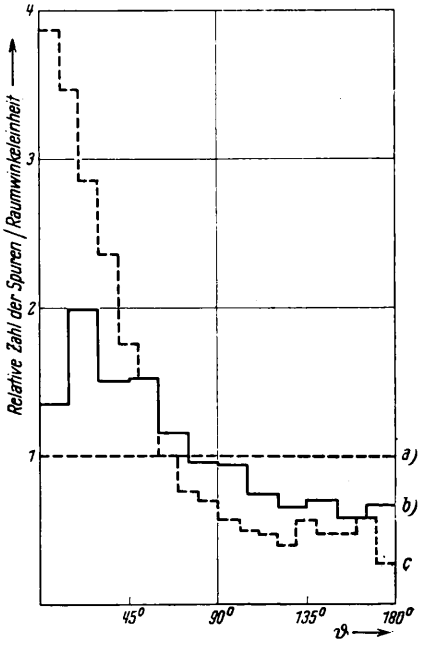


Abb. 3. Zenitwinkelverteilung für a) langsame Teilchen aus Sternen, b) Bahnenden und c) mittelschnelle Teilchen aus Sternen. Auf der Ordinate ist die Zahl der Spuren im Zenitwinkelbereich pro Raumwinkeleinheit relativ zu der Zahl der Spuren pro Raumwinkeleinheit bei isotroper Verteilung aufgetragen. Auf der Abszisse ist der Zenitwinkel angegeben.

* Eben diese 13 Spuren wurden bei der Korrektur der Zahl der Bahnenden als Anfänge abgezogen.

[6] C. Bernadini, G. Cortini u. A. Manfredini, Physic. Rev. **76**, 1792 [1949].

Bahnenden Teilchen zuzuordnen sind, die aus Sternen mit mindestens 3 Spuren stammen. Der Rest entsteht in „Einersternen", „Zweiersternen" und bei der Streuung von Neutronen, jedenfalls aber in der Nähe des Expositionsortes. Ein eventueller Anteil von Primärprotonen muß dabei kleiner sein als der Versuchsfehler, d. h. kleiner als 20% der beobachteten Bahnenden.

Wenn die meisten Bahnenden zu Teilchen gehören, die bei Kernzertrümmerungen emittiert werden, muß die Winkelverteilung der Bahnenden der Winkelverteilung der aus Sternen kommenden Protonen und schwereren Teilchen entsprechen. Für einen Vergleich stehen nur Messungen an Teilchen entweder im langsamen (Protonen bis zu 35 MeV)[7–11] oder nur im mittelschnellen Gebiet (35—350 MeV)[7, 12] zur Verfügung. Da nach Arbeiten der Bristoler Gruppe[7] die Anzahl der mittelschnellen Teilchen aus Sternen etwa ebenso groß ist wie die Zahl der langsamen Teilchen, muß die Winkelverteilung aller in Sternen entspringenden Partikel ungefähr gleich dem Mittel der beiden erwähnten Verteilungen sein.

In Abb. 3 sind die Richtungsverteilungen der langsamen bzw. mittelschnellen Teilchen aus Sternen zusammen mit der in dieser Arbeit ermittelten Richtungsverteilung der Bahnenden aufgetragen. Wie man sieht, hat die an den Bahnenden gewonnene Verteilung den Verlauf, wie er nach den oben angestellten Überlegungen für die Winkelverteilung aller in Sternen entspringenden Teilchen zu erwarten ist. Dies Ergebnis stützt die Ansicht, daß die meisten Bahnenden zu Teilchen gehören, die in Sternen entstanden sind.

Herrn Prof. Dr. O. Haxel danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen. Auch Herrn Prof. Dr. F. G. Houtermans, Herrn Prof. Dr. K. Wirtz und Herrn Dr. M. Teucher danke ich für das Interesse, das dieser Arbeit entgegengebracht wurde.

[7] R. H. Brown et. al., Philos. Mag. **40**, 863 [1949].
[8] J. B. Harding, S. Lattimore u. D. H. Perkins, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **196**, 325 [1949].
[9] J. B. Harding, Philos. Mag. **40**, 531 [1949].
[10] D. H. Perkins, Philos. Mag. **41**, 138 [1950].
[11] J. B. Harding, Philos. Mag. **42**, 63 [1951].
[12] C. Franzinetti, unveröffentlicht.

NOTIZEN

Beobachtung eines μ-Mesons mit kurzer Reichweite

Von W. Riezler und A. Rudloff

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **7a**, 570–571 [1952]; eingeg. am 14. Juli 1952)

In der letzten Zeit wurden verschiedene Beobachtungen[1–5] über abnorm kurze μ-Mesonenspuren aus π-μ-Zerfällen beschrieben. Dabei wurde angenommen, daß beim π-μ-Zerfall gelegentlich auch Photonen emittiert werden[6].

Bei der Durchmusterung von Ilford-C2-Platten, die auf der Zugspitze (2963 m) 3 Monate exponiert waren, haben wir 9 π-μ-Zerfälle vermessen, bei denen die ganzen Spuren des μ-Mesons in der Platte sichtbar waren. 8 μ-Spuren zeigten normale Reichweiten von $575 \pm 35\,\mu$, eine dagegen eine abnorm kurze Reichweite von $458\,\mu$. Bei allen 9 Spuren wurde die Korndichte längs der Bahn genau vermessen. Während bei den 8 normalen Spuren die Korndichten stetig gegen das Ende hin zunahmen (gestrichelte Kurve), zeigte sich bei der zu kurzen Spur eine deutliche Unstetigkeit (ausgezogene Kurve). Verschiebt man den zweiten Teil der abnormen Kurve um $117\,\mu$ nach rechts, so kommt er mit der normalen Kurve wieder zur Deckung. Die Kreise sind die Meßpunkte der abnormen Kurve. Die Kornzahl bis zum Sprungpunkt ist bei der abnormen Spur 96 auf $161\,\mu$, bei der normalen Spur im Durchschnitt 98 auf die gleiche Länge. Die Kornzahl für die letzten $297\,\mu$ ist für die abnorme Kurve 294, für die normale Kurve 288.

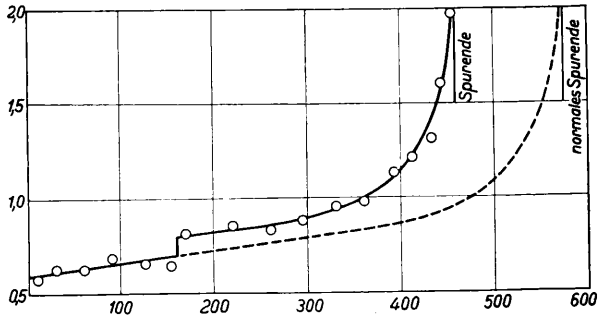


Abb. 1. Vergleich des abnormen Korndichteverlaufs mit dem Durchschnittswert der Normalspur. Ordinate: Korndichte dN/dr [μ^{-1}], Abszisse: Reichweite r [μ].

[1] W. F. Fry, Nuovo Cimento **8**, 590 [1951].
[2] W. F. Fry, Physic. Rev. **83**, 1268 [1951].
[3] W. F. Fry, Physic. Rev. **84**, 385 [1951].
[4] T. Eguchi, Physic. Rev. **85**, 943 [1952].
[5] W. F. Fry, Physic. Rev. **86**, 418 [1952].
[6] H. Primakoff, Physic. Rev. **84**, 1255 [1951].

Bahnenden Teilchen zuzuordnen sind, die aus Sternen mit mindestens 3 Spuren stammen. Der Rest entsteht in „Einersternen", „Zweiersternen" und bei der Streuung von Neutronen, jedenfalls aber in der Nähe des Expositionsortes. Ein eventueller Anteil von Primärprotonen muß dabei kleiner sein als der Versuchsfehler, d. h. kleiner als 20% der beobachteten Bahnenden.

Wenn die meisten Bahnenden zu Teilchen gehören, die bei Kernzertrümmerungen emittiert werden, muß die Winkelverteilung der Bahnenden der Winkelverteilung der aus Sternen kommenden Protonen und schwereren Teilchen entsprechen. Für einen Vergleich stehen nur Messungen an Teilchen entweder im langsamen (Protonen bis zu 35 MeV)[7–11] oder nur im mittelschnellen Gebiet (35—350 MeV)[7, 12] zur Verfügung. Da nach Arbeiten der Bristoler Gruppe[7] die Anzahl der mittelschnellen Teilchen aus Sternen etwa ebenso groß ist wie die Zahl der langsamen Teilchen, muß die Winkelverteilung aller in Sternen entspringenden Partikel ungefähr gleich dem Mittel der beiden erwähnten Verteilungen sein.

In Abb. 3 sind die Richtungsverteilungen der langsamen bzw. mittelschnellen Teilchen aus Sternen zusammen mit der in dieser Arbeit ermittelten Richtungsverteilung der Bahnenden aufgetragen. Wie man sieht, hat die an den Bahnenden gewonnene Verteilung den Verlauf, wie er nach den oben angestellten Überlegungen für die Winkelverteilung aller in Sternen entspringenden Teilchen zu erwarten ist. Dies Ergebnis stützt die Ansicht, daß die meisten Bahnenden zu Teilchen gehören, die in Sternen entstanden sind.

Herrn Prof. Dr. O. Haxel danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen. Auch Herrn Prof. Dr. F. G. Houtermans, Herrn Prof. Dr. K. Wirtz und Herrn Dr. M. Teucher danke ich für das Interesse, das dieser Arbeit entgegengebracht wurde.

[7] R. H. Brown et. al., Philos. Mag. **40**, 863 [1949].
[8] J. B. Harding, S. Lattimore u. D. H. Perkins, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **196**, 325 [1949].
[9] J. B. Harding, Philos. Mag. **40**, 531 [1949].
[10] D. H. Perkins, Philos. Mag. **41**, 138 [1950].
[11] J. B. Harding, Philos. Mag. **42**, 63 [1951].
[12] C. Franzinetti, unveröffentlicht.

NOTIZEN

Beobachtung eines μ-Mesons mit kurzer Reichweite

Von W. Riezler und A. Rudloff

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **7a**, 570–571 [1952]; eingeg. am 14. Juli 1952)

In der letzten Zeit wurden verschiedene Beobachtungen[1–5] über abnorm kurze μ-Mesonenspuren aus π-μ-Zerfällen beschrieben. Dabei wurde angenommen, daß beim π-μ-Zerfall gelegentlich auch Photonen emittiert werden[6].

Bei der Durchmusterung von Ilford-C2-Platten, die auf der Zugspitze (2963 m) 3 Monate exponiert waren, haben wir 9 π-μ-Zerfälle vermessen, bei denen die ganzen Spuren des μ-Mesons in der Platte sichtbar waren. 8 μ-Spuren zeigten normale Reichweiten von $575 \pm 35\,\mu$, eine dagegen eine abnorm kurze Reichweite von $458\,\mu$. Bei allen 9 Spuren wurde die Korndichte längs der Bahn genau vermessen. Während bei den 8 normalen Spuren die Korndichten stetig gegen das Ende hin zunahmen (gestrichelte Kurve), zeigte sich bei der zu kurzen Spur eine deutliche Unstetigkeit (ausgezogene Kurve). Verschiebt man den zweiten Teil der abnormen Kurve um $117\,\mu$ nach rechts, so kommt er mit der normalen Kurve wieder zur Deckung. Die Kreise sind die Meßpunkte der abnormen Kurve. Die Kornzahl bis zum Sprungpunkt ist bei der abnormen Spur 96 auf $161\,\mu$, bei der normalen Spur im Durchschnitt 98 auf die gleiche Länge. Die Kornzahl für die letzten $297\,\mu$ ist für die abnorme Kurve 294, für die normale Kurve 288.

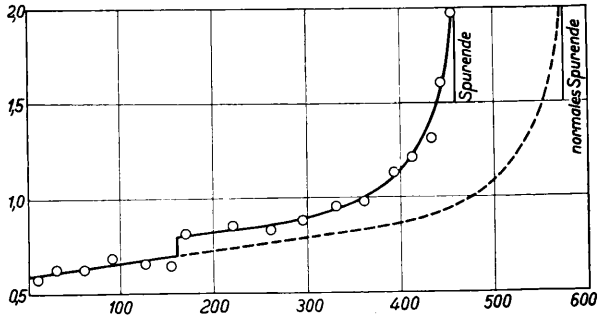


Abb. 1. Vergleich des abnormen Korndichteverlaufs mit dem Durchschnittswert der Normalspur. Ordinate: Korndichte dN/dr [μ^{-1}], Abszisse: Reichweite r [μ].

[1] W. F. Fry, Nuovo Cimento **8**, 590 [1951].
[2] W. F. Fry, Physic. Rev. **83**, 1268 [1951].
[3] W. F. Fry, Physic. Rev. **84**, 385 [1951].
[4] T. Eguchi, Physic. Rev. **85**, 943 [1952].
[5] W. F. Fry, Physic. Rev. **86**, 418 [1952].
[6] H. Primakoff, Physic. Rev. **84**, 1255 [1951].

Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß das von uns beobachtete μ-Meson beim π-μ-Zerfall eine normale Energie von 4,1 MeV mitbekommen hat, am Unstetigkeitspunkt aber bei einer Restenergie von 3,5 MeV 0,55 MeV verloren hat. Da keine nennenswerte Richtungsänderung eintrat, entspricht dies einer Impulsänderung von $1{,}2 \cdot 10^{-16}$ g cm sec^{-1}. Ein Photon oder Neutrino müßte bei diesem Impuls eine Energie von 2,25 MeV aufnehmen, kommt also als Stoßpartner nicht in Frage. Auch bei einem Elektron wäre die Energie noch 1,79 MeV, so daß auch diese Möglichkeit ausscheidet. Es bleibt also zur Erklärung des Energieverlustes nur noch die Anregung eines Kerns übrig. Falls ein Kern von der Masse ungefähr 100 den angegebenen Impuls aufnimmt, bedeutet das für ihn nur eine Rückstoßenergie in der Größenordnung 100 eV, die praktisch nicht bemerkbar ist. Derartige Anregungsprozesse durch μ-Mesonen sind zwar nirgends beschrieben, scheinen aber doch durch die elektrische Feld-Wechselwirkung durchaus möglich.

BESPRECHUNGEN

Einführung in die Festkörperchemie. Von A. Hedvall mit Beiträgen von R. Lindner. Bd. 106 der Sammlung „Die Wissenschaft". Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1952. 292 S. mit 82 Abb. Halbleinen DM 18.20.

Seit dem Erscheinen von Hedvalls Buch „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe" sind 14 Jahre vergangen. Die neue Monographie zeigt, wie intensiv dieses Gebiet, zu dessen markantesten Pionieren Hedvall zählt, inzwischen weiter bearbeitet worden ist. Das Buch gibt einen Überblick über die mannigfachen Ansätze und Erfolge der Theorie, die experimentellen Forschungsmethoden einschließlich der radioaktiven sowie die Anwendungen in Technik und Geologie. Zahlreiche Literaturzitate begleiten den Text. Am Schluß werden in einer Tabelle die über 400 bisher untersuchten Pulverreaktionen mit Reaktionstemperaturen, Ausbeuten usw. aufgeführt.

Aus dem Buch erkennt man die große Regsamkeit der Festkörperchemie gerade auch in den letzten Jahren, die mannigfachen Beziehungen zu den Nachbargebieten und die vielen noch offenen Probleme. Das Buch wirkt daher sehr anregend und wird viele veranlassen, sich ebenfalls mit diesem interessanten Gebiet zu befassen. A. Klemm, Mainz.

Grimsehl, Lehrbuch der Physik, Zweiter Band. Elektromagnetisches Feld. 12. Aufl. Unter Mitwirkung von R. Seeliger herausgegeben von W. Schallreuther. Verlag B. G. Teubner, Leipzig 1951. 552 S. mit 725 Abb.; Preis DM 17.60.

Das rühmlich bekannte Grimsehlsche Lehrbuch, das seit längerer Zeit vergriffen war, erscheint nun in Neubearbeitung durch Schallreuther unter Mitarbeit von Seeliger. Als erster der 4 Bände, in die sich das Lehrbuch künftig gliedern soll (Bd. I Mechanik, Akustik, Wärmelehre; Bd. II Elektromagnetisches Feld; Bd. III Optik; Bd. IV Struktur der Materie) ist der 2. Band herausgekommen.

Die Herausgeber bemühen sich, die alten Vorzüge der Grimsehlschen Darstellung ungeschmälert beizubehalten, sehen sich aber doch gegenüber früheren Auflagen zu einigen Änderungen genötigt. Sachlich sind im 2. Band verschiedene Ergänzungen eingefügt worden, so über Kontaktpotentiale, Elektrokapillarität, Gasentladungen, Strahlungen im Vakuum und lichtelektrischen Effekt. Das Buch ist dadurch dem heutigen Wissensstand angepaßt, wenn man auch da und dort den Eindruck gewinnt, daß überalterte Vorstellungen nicht überall in ausreichendem Maße durch die modernen ersetzt worden sind.

Die Vektorschreibweise ist gegenüber früher noch etwas weiter ausgebaut worden. Die leidige Maßsystem-Frage wird so behandelt, daß im Text vorzugsweise das VA-cm-sec-System, daneben auch das CGS-System verwendet wird. In einem Anhang sind die Beziehungen zwischen den verschiedenen Systemen angegeben und die Gleichungen im Sinne Cohns so geschrieben, daß sie durch geeignete Verfügung über Konstanten jedem Maßsystem angepaßt werden können. Gelegentlich finden sich aber im Text auch ganz ungebräuchliche Einheiten, wie etwa bei der Einführung des elektrischen Elementarquantums die Einheit dyn/Volt · cm für die elektrische Ladung.

Werner Braunbek, Tübingen.

Verständliche Elemente der Wellenmechanik. Von Karl Jellinek. Eine Einführung für experimentelle Naturwissenschaftler, I. Teil: Photonen, freie Elektronen, einelektronige Atome. Wepf & Co., Basel 1950. 304 S. mit 82 Abb. u. 1 Tab.; Preis DM 34.—.

Verf. behandelt: Wellen- und Korpuskulartheorie des Lichtes; Einführung der Schrödinger-Gleichung; Oszillator, Rotator und Wasserstoffatom, jeweils: klassisch, nach der älteren Bohrschen Quantentheorie und wellenmechanisch; Durchgang und Reflexion an Potentialschwellen.

Die mathematische Durchführung geschieht in aller Ausführlichkeit und Breite und unter Beschränkung auf die allernotwendigsten Elemente, die noch ausdrücklich erklärt werden. — Das Buch kann nützlich sein, um unmathematisch eingestellten Lesern einen Einblick in die Grundlagen der Wellenmechanik zu ermöglichen.

Völlig abzulehnen sind dagegen die — gleichfalls in

Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß das von uns beobachtete μ-Meson beim π-μ-Zerfall eine normale Energie von 4,1 MeV mitbekommen hat, am Unstetigkeitspunkt aber bei einer Restenergie von 3,5 MeV 0,55 MeV verloren hat. Da keine nennenswerte Richtungsänderung eintrat, entspricht dies einer Impulsänderung von $1{,}2 \cdot 10^{-16}$ g cm sec^{-1}. Ein Photon oder Neutrino müßte bei diesem Impuls eine Energie von 2,25 MeV aufnehmen, kommt also als Stoßpartner nicht in Frage. Auch bei einem Elektron wäre die Energie noch 1,79 MeV, so daß auch diese Möglichkeit ausscheidet. Es bleibt also zur Erklärung des Energieverlustes nur noch die Anregung eines Kerns übrig. Falls ein Kern von der Masse ungefähr 100 den angegebenen Impuls aufnimmt, bedeutet das für ihn nur eine Rückstoßenergie in der Größenordnung 100 eV, die praktisch nicht bemerkbar ist. Derartige Anregungsprozesse durch μ-Mesonen sind zwar nirgends beschrieben, scheinen aber doch durch die elektrische Feld-Wechselwirkung durchaus möglich.

BESPRECHUNGEN

Einführung in die Festkörperchemie. Von A. Hedvall mit Beiträgen von R. Lindner. Bd. 106 der Sammlung „Die Wissenschaft". Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1952. 292 S. mit 82 Abb. Halbleinen DM 18.20.

Seit dem Erscheinen von Hedvalls Buch „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe" sind 14 Jahre vergangen. Die neue Monographie zeigt, wie intensiv dieses Gebiet, zu dessen markantesten Pionieren Hedvall zählt, inzwischen weiter bearbeitet worden ist. Das Buch gibt einen Überblick über die mannigfachen Ansätze und Erfolge der Theorie, die experimentellen Forschungsmethoden einschließlich der radioaktiven sowie die Anwendungen in Technik und Geologie. Zahlreiche Literaturzitate begleiten den Text. Am Schluß werden in einer Tabelle die über 400 bisher untersuchten Pulverreaktionen mit Reaktionstemperaturen, Ausbeuten usw. aufgeführt.

Aus dem Buch erkennt man die große Regsamkeit der Festkörperchemie gerade auch in den letzten Jahren, die mannigfachen Beziehungen zu den Nachbargebieten und die vielen noch offenen Probleme. Das Buch wirkt daher sehr anregend und wird viele veranlassen, sich ebenfalls mit diesem interessanten Gebiet zu befassen. A. Klemm, Mainz.

Grimsehl, Lehrbuch der Physik, Zweiter Band. Elektromagnetisches Feld. 12. Aufl. Unter Mitwirkung von R. Seeliger herausgegeben von W. Schallreuther. Verlag B. G. Teubner, Leipzig 1951. 552 S. mit 725 Abb.; Preis DM 17.60.

Das rühmlich bekannte Grimsehlsche Lehrbuch, das seit längerer Zeit vergriffen war, erscheint nun in Neubearbeitung durch Schallreuther unter Mitarbeit von Seeliger. Als erster der 4 Bände, in die sich das Lehrbuch künftig gliedern soll (Bd. I Mechanik, Akustik, Wärmelehre; Bd. II Elektromagnetisches Feld; Bd. III Optik; Bd. IV Struktur der Materie) ist der 2. Band herausgekommen.

Die Herausgeber bemühen sich, die alten Vorzüge der Grimsehlschen Darstellung ungeschmälert beizubehalten, sehen sich aber doch gegenüber früheren Auflagen zu einigen Änderungen genötigt. Sachlich sind im 2. Band verschiedene Ergänzungen eingefügt worden, so über Kontaktpotentiale, Elektrokapillarität, Gasentladungen, Strahlungen im Vakuum und lichtelektrischen Effekt. Das Buch ist dadurch dem heutigen Wissensstand angepaßt, wenn man auch da und dort den Eindruck gewinnt, daß überalterte Vorstellungen nicht überall in ausreichendem Maße durch die modernen ersetzt worden sind.

Die Vektorschreibweise ist gegenüber früher noch etwas weiter ausgebaut worden. Die leidige Maßsystem-Frage wird so behandelt, daß im Text vorzugsweise das VA-cm-sec-System, daneben auch das CGS-System verwendet wird. In einem Anhang sind die Beziehungen zwischen den verschiedenen Systemen angegeben und die Gleichungen im Sinne Cohns so geschrieben, daß sie durch geeignete Verfügung über Konstanten jedem Maßsystem angepaßt werden können. Gelegentlich finden sich aber im Text auch ganz ungebräuchliche Einheiten, wie etwa bei der Einführung des elektrischen Elementarquantums die Einheit dyn/Volt · cm für die elektrische Ladung.

Werner Braunbek, Tübingen.

Verständliche Elemente der Wellenmechanik. Von Karl Jellinek. Eine Einführung für experimentelle Naturwissenschaftler, I. Teil: Photonen, freie Elektronen, einelektronige Atome. Wepf & Co., Basel 1950. 304 S. mit 82 Abb. u. 1 Tab.; Preis DM 34.- -.

Verf. behandelt: Wellen- und Korpuskulartheorie des Lichtes; Einführung der Schrödinger-Gleichung; Oszillator, Rotator und Wasserstoffatom, jeweils: klassisch, nach der älteren Bohrschen Quantentheorie und wellenmechanisch; Durchgang und Reflexion an Potentialschwellen.

Die mathematische Durchführung geschieht in aller Ausführlichkeit und Breite und unter Beschränkung auf die allernotwendigsten Elemente, die noch ausdrücklich erklärt werden. — Das Buch kann nützlich sein, um unmathematisch eingestellten Lesern einen Einblick in die Grundlagen der Wellenmechanik zu ermöglichen.

Völlig abzulehnen sind dagegen die — gleichfalls in

größter Breite angelegten Versuche des Verf., die Anschaulichkeit der Wellenmechanik im Sinne der klassischen Physik zu retten. Es wird zu diesem Zwecke — als ein „deus ex machina" — ein äußerst unklarer Begriff eines „Weltäthers" aus der Mottenkiste hervorgeholt, dessen Berechtigung der Verf. durch reichliches Zitieren von Autoritäten plausibel zu machen sucht. An dem Punkte jedoch, wo nun dieser „deus ex machina" in Aktion treten und sein Wunderwerk vollbringen sollte, muß der Verf. bekennen: „Diese Frage brauchen wir und können wir zur Zeit nicht entscheiden." (Vgl. S. 101.) — Daß es *notwendig* ist, Anschaulichkeit im Bereich des atomaren Geschehens so weit wie irgend möglich aufrecht zu erhalten, sei dem Verf. ausdrücklich zugestanden; daß dies *möglich* ist — und zwar im Rahmen der Bohrschen komplementären Betrachtungsweise —, darauf geht Verf. leider mit keinem Worte ein. G. Molière, Göttingen.

Empfangsprobleme im Ultrahochfrequenz-Gebiet. Von Herbert F. Mataré. Verlag R. Oldenbourg, München 1951, 264 S. mit 190 Abb.; Preis geb. DM 33.—.

Nach einführenden Betrachtungen über die Berechnung der Empfindlichkeiten und der Frequenzmischung im Kurzwellengebiet erfolgt im 5. und 6. Kapitel eine Diskussion der Diodenmischung und der Triodenmischung mit besonderer Berücksichtigung des Rauschens. Im 7. Kapitel wird die Hochfrequenzverstärkung behandelt und im 8. Kapitel der Zentimeterwellenempfang und der Detektor als Mischorgan. Das 9. Kapitel befaßt sich mit dem Detektor als Empfangsgleichrichter und das 10. Kapitel mit der Messung der Empfindlichkeit, mit dem Meßsenderbau und dem Eichverfahren.

Das Buch enthält viele Schaltschemata, experimentelle Kennlinien und ausgerechnete Kurvenblätter.

In einem Anhang sind Grundlagenfragen und Rechenmethoden behandelt (Zulässigkeitsgrenze der üblichen Methoden der Rauschbehandlung, quadratischer Mittelwert der Rauschspannung, Ersatzschaltbild des Spitzendetektors, Mischwirkungsgrad und Rückwirkung bei der Diode).

Für jeden, der mit der Empfangstechnik sehr kurzer Wellen zu tun hat, dürfte das Buch mit seinem reichhaltigen Inhalt unentbehrlich sein.

W. O. Schumann, München.

Theorie der Hochfrequenz-Schaltungen. Von Hans Heinrich Meinke. Verlag R. Oldenbourg, München 1951, 344 S. mit 383 Abb.; Preis geb. DM 36.—.

Wie der Verfasser im Vorwort schreibt, hat er sich nicht bemüht, die komplizierten exakten Theorien wiederzugeben, sondern den anschaulich-physikalischen Inhalt der Vorgänge klar zu machen und die praktisch erfolgenden Rechenmethoden und graphischen Lösungsverfahren zu erläutern. Dies ist ihm hervorragend gelungen. Das Buch ist in 8 Abschnitte gegliedert. Die ersten drei behandeln konzentrierte Blindwiderstände ohne und mit Verlusten. Der 4. bringt allgemeine komplexe Widerstände (Widerstandstransformation, Kompensationsschaltungen, Filterschaltungen, Breitbandtransformator, Phasenschieber, Vierpole). Der 5. und 6. Abschnitt bringen die homogene Leitung und die wichtigen Anwendungen von Leitungsteilen als Schaltelemente und Vierpole. Schließlich werden im 7. Abschnitt die inhomogenen Leitungen behandelt z. B. die Leitung veränderlichen Querschnitts, Leitungsverzweigungen und dielektrische Isolierteile. Schließlich werden im 8. Abschnitt die Hohlleiter behandelt und dort ebenfalls die Diskussion inhomogener Bauelemente in einem Rechteckhohlleiter durchgeführt (Blenden, Tauchstift, Filter, Drehung der Polarisationsebene, reflexionsfreier Übergang usw.). Am Schluß erfolgt eine Berechnung inhomogener Wellenfelder mit Hilfe einer vom Autor angegebenen Koordinatentransformation, die viele Fälle angenähert berechnen läßt, die nach den strengen Theorien nahezu hoffnungslos wären. Das Buch ist eine wichtige Erweiterung des Hochfrequenzschrifttums und die Erfüllung eines sehr lange bestehenden, dringenden Wunsches.

W. O. Schumann, München.

Internationale Bibliographie der Farbenlehre und ihrer Grenzgebiete. Von Manfred Richter. Verlag Musterschmidt, Göttingen 1952. XIII, 244 S.; Preis geb. DM 27. .

Der Verfasser hat, soweit das die erschwerten Umstände zuließen, die Titel der zahlreichen in den Jahren 1940—1949 auf dem Gebiete der Farbenlehre erschienenen und größtenteils kaum bekannten Arbeiten und Bücher, insbesondere aus dem Auslande, gesammelt und sie, zu einem ansehnlichen Teile mit Inhaltsangaben versehen, in 1668 Zitaten als „Folge I" der Öffentlichkeit bekannt gemacht. Das in jeder Beziehung neuzeitlich gestaltete Werk (Verwendung des DK-Systems und der neuesten Farbnomenklatur) hilft eine seit Jahren fühlbare Lücke auf dem Gebiete des bibliographischen Fachschrifttums schließen.

Der Verlag hat das reichhaltige Werk in Satz, Material und äußerem Gewand bestens ausgestattet.

G. Hellmig, Leverkusen.

Industrial High Vacuum. Von J. R. Dacy, Verlag Isaac Pitman & Sons, Ltd., London, 1951. 243 S. mit 82 Abb.; Preis sh 25.—.

Eine gute Übersicht über die industrielle Anwendung der Vakuumtechnik mit besonderem Gewicht auf die Verdampfungsanlagen im Vakuum zur Herstellung von Spiegeln und reflexmindernden Schichten. Pumpen und Hilfsgeräte werden nicht sehr ausführlich behandelt. Interessant sind die in der angelsächsischen Literatur schon mehrfach beschriebenen doppelten Dichtungen, bei denen der Raum zwischen ihnen mit einer rotierenden Hilfspumpe evakuiert wird. Die optischen (und elektrischen) Eigenschaften der aufdampfbaren Materialien und ihre Verarbeitungsweise werden geschildert. Außerdem sind die Vakuumdestillation organischer Stoffe und die Trocknung im Vakuum kurz dargestellt. E. Menzel, Tübingen.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck H. Laupp jr Tübingen

Die Bindungsenergien und Massen der Atomkerne A = 17 bis A = 32

Von U. CAPPELLER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **7a**, 573–579 [1952]; eingegangen am 8. Mai 1952)

Aus dem derzeit vorliegenden Beobachtungsmaterial über die Energietönung von Kernreaktionen werden in Anlehnung an die Ewaldsche Massenleiter die Bindungsenergien und Massen der Atomkerne $A = 17$ bis $A = 32$ neu berechnet.

Die Bindungsenergie (BE) eines Atomkernes läßt sich entweder aus massenspektrographischen Aufnahmen (msp) oder aus der Energietönung von Kernprozessen (react) bestimmen.

Bei dem ersten Verfahren vergleicht man die Masse M eines Kernes ${}^{A}_{Z}\mathrm{K}$ mit der Masse seiner Protonen ZM_p und Neutronen NM_N und deutet den dabei zu beobachtenden Massendefekt als Bindungsenergie:

$$B = c^2[M - (ZM_\mathrm{p} + NM_\mathrm{N})]. \qquad (1)$$

M und M_p können hierbei unmittelbar msp gemessen werden; M_N läßt sich dagegen nur indirekt, in Verbindung mit andersartigen Meßverfahren festlegen. Ist jedoch M_N bekannt, so wird nach (1) die BE jedes beliebigen Kerns der direkten Bestimmung zugänglich.

Nach diesem Verfahren sind im Verlauf der Jahre die BEn einer großen Anzahl von Kernen mit ständig zunehmender Genauigkeit bestimmt worden. Präzisionsmessungen liegen von Ewald[1], Bainbridge[2], Duckworth[3], Nier[4] u. a.[5] vor. Ihre Ergebnisse weichen mehr oder weniger voneinander ab. Eine systematische Übersicht über das vorliegende neuere Material hat Ewald[1] gegeben.

Bei dem zweiten Verfahren kann die Bindungsenergie eines Kernes nicht direkt festgelegt werden; dafür läßt sich jedoch der BE-Unterschied zwischen zwei Kernen unmittelbar und mit größerer Genauigkeit als beim msp Verfahren bestimmen. Gilt z. B. für die Energietönung Q_0 eines Kernprozesses mit der Reaktionsgleichung

$$\mathrm{K}_1\,(\mathrm{K}_2, \mathrm{K}_3)\,\mathrm{K}_4 \qquad (2)$$

die Beziehung

$$B_1 + B_2 = B_3 + B_4 + Q_0, \qquad (3)$$

so ist hieraus bei bekannter Bindungsenergie des Geschoßteilchens (B_2) und des Folgeteilchens (B_3) der BE-Unterschied $B_1 - B_4$ zwischen dem Ausgangs- und Endkern der Reaktion direkt zu entnehmen.

Weitere Angaben über den BE-Unterschied zwischen zwei Kernen können aus β-Zerfallsprozessen, den Energien der bei einem Einfangprozeß auftretenden γ-Strahlen, Schwellenwertbeobachtungen und aus ähnlichen energetischen Beobachtungen abgeleitet werden[6].

Aus den direkt gemessenen BE-Differenzen lassen sich im fortlaufenden Anschluß auch die BE-Unterschiede weiter auseinanderliegender, durch eine Folge von Kernreaktionen verknüpfter Massen festlegen. Diese Festlegung birgt allerdings in hohem Maße die Gefahr sich fortpflanzender Fehler in sich. Um ihr zu begegnen, muß angestrebt werden, den BE-Unterschied zwischen zwei weiter auseinanderliegenden Kernen nicht nur aus den Energietönungen einer einzigen Folge von Reaktionen, sondern nach Möglichkeit aus den Energietönungen mehrerer verschiedener Reaktionsfolgen abzuleiten, so daß das Ergebnis eines Anschlusses durch die Ergebnisse anderer Anschlüsse kontrolliert werden kann.

1. Das vorliegende Material

Auf die soeben beschriebene Weise können im fortlaufenden Anschluß an die BE der leichtesten Kerne auch *Absolutwerte* der BE abgeleitet werden; jedoch liegen bisher nur im Bereich der Massen

[1] H. Ewald, Z. Naturforschg. **6a**, 293 [1951].
[2] K. T. Bainbridge, Physic. Rev. **51**, 384 [1937]; **81**, 146 [1951].
[3] H. E. Duckworth u. a., Physic. Rev. **79**, 188, 402 [1950].
[4] A. O. Nier, Physic. Rev. **81**, 507, 624 [1950].
[5] Siehe auch J. Mattauch u. A. Flammersfeld, Isotopenbericht, Sonderheft der Z. Naturforschg. Tübingen 1949 u. Nuclear Data, United States Department of Commerce, National Bureau of Standards.
[6] Siehe z. B. U. Cappeller, Ergebn. exakt. Naturwiss. **25**, 545 [1951].

1	2	3	4	5
	B_{react}	B_{msp}	ΔM_{react}	ΔM_{msp}
	Li, Whaling u. a.	Ewald	Li, Whaling u. a.	Ewald
	MeV	MeV	TME	TME
n			8,982 3	8,981 3
^{1}H			8,142 3	8,141 2
^{2}H	2,23	2,225	14,735 6	14,732 4
^{3}H	8,48		16,997 11	
^{3}He	7,71		16,977 11	
^{4}He	28,28	28,29	3,873 15	3,860 12
^{6}He	29,55		20,474 27	
^{6}Li	31,98		17,021 22	
^{7}Li	39,22		18,223 26	
^{8}Li	41,26		25,018 30	
^{7}Be	37,58		19,150 26	
^{8}Be	56,46		7,850 29	
^{9}Be	58,12		15,043 30	
^{10}Be	64,93		16,711 28	
^{9}Be	56,27		16,190 31	
^{10}B	64,71		16,114 28	
^{11}B	76,17		12,789 23	
^{12}B	79,53		18,162 22	
^{11}C	73,40		14,916 24	
^{12}C	92,11	92,11	3,804 17	3,807 11
^{13}C	97,06	97,00	7,473 14	
^{14}C	105,23		7,682 11	

Tab. 1.

Die Bindungsenergien und Massen der leichtesten Kerne $A = 2$ bis $A = 19$.
Spalte 2: react Werte nach Li, Whaling, Fowler und Lauritsen.
Spalte 3: msp-Werte nach Ewald.
Spalte 4: ΔM-Werte nach Li, Whaling, Fowler und Lauritsen.
Spalte 5: ΔM-Werte nach Ewald.
Die untergestellten Ziffern geben die Fehlergrenzen an.

1	2	3	4	5
	B_{react}	B_{msp}	ΔM_{react}	ΔM_{msp}
	Li, Whaling u. a.	Ewald	Li, Whaling u. a.	Ewald
	MeV	Mev	TME	TME
^{13}N	94,05		9,858 14	
^{14}N	104,60	104,59	7,515 11	7,525 15
^{15}N	115,43	115,37	4,863 12	4,928 20
^{16}N				
^{15}O	111,94		7,768 15	
^{16}O	127,54	127,54 1	0,000	0,000
^{17}O	131,68	131,70 4	4,533 7	4,507 15
^{18}O		139,72		4,875 13
^{17}F	128,15		7,486 11	
^{18}F				
^{19}F	147,69	147,73 2	4,456 15	4,414 17
^{20}F	154,29		6,352 19	

Tab. 1 (Fortsetzung).

$A = 2$ bis $A = 19$ Meßdaten in geeigneter Zahl und Genauigkeit vor, um hieraus eine in sich geschlossene Reihe von BE-Werten ableiten zu können, welche eine der msp Reihe vergleichbare Genauigkeit besitzt. Eine solche Auswertung des vorliegenden Beobachtungsmaterials ist in jüngster Zeit von Li, Whaling, Fowler und Lauritsen[7] vorgenommen worden. Tab. 1, Spalte 2 enthält diese BE-Werte. Neben diesen react BE-Werten sind in Tab. 1, Spalte 3 die msp Werte, wie man sie aus den Ewaldschen Messungen[1] ableitet, aufgeschrieben*. Die Werte beider Spalten stimmen in Anbetracht der grundsätzlich verschiedenen Meßverfahren außerordentlich gut überein.

Eine gleich gute Übereinstimmung würde man nicht erhalten, wenn man zu den Ewaldschen auch die anderen Präzisionsbestimmungen hinzunehmen würde, weil die einzelnen msp Messungen — wohl infolge Verschiedenheit der Auswerteverfahren und

[7] C. W. Li, C. W. Whaling, W. A. Fowler u. C. C. Lauritsen, Physic. Rev. **83**, 512 [1951].

* Bei dieser Umrechnung wurden folgende Werte benutzt: $\Delta M_p = 8{,}141$ TME, $\Delta M_N = 8{,}981$ TME und 1 TME = 0,9311 MeV.

apparativer Unvollkommenheit — Abweichungen voneinander zeigen, welche außerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Die gute Übereinstimmung zwischen den react Werten und den Ewaldschen msp Werten im Bereich $A = 2$ bis $A = 19$ legt aber den Gedanken nahe, die Ewaldsche, in sich konsistente Leiter von Massenwerten auch im anschließenden Bereich $A = 20$ bis $A = 32$ zur genauen Festlegung der BEn heranzuziehen. Die bisher bekannt gewordenen Energietönungen sind nämlich in diesem Bereich — obwohl zahlreiche, sich vielfach recht gut stützende Einzelangaben vorliegen — in ihrer Gesamtheit nicht genau genug, um die BEn der einzelnen Kerne im fortlaufenden Anschluß über den ganzen Massenbereich hin endgültig festlegen zu können. Greift man jedoch zwischendurch auf msp Werte zurück, so lassen sich auch in diesem Massenbereich BE-Werte mit einer den Angaben im Bereich der leichtesten Kerne vergleichbaren Genauigkeit festlegen, und zwar auch dann, wenn einzelne Teilgebiete des Bereichs nur durch eine oder zwei Reaktionsfolgen überbrückt sind. Dies ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

In ähnlicher Weise abgeleitete BE-Werte sind im Verlauf der Jahre schon mehrfach veröffentlicht worden[8–12]; doch dürfen die dort zusammengestellten Werte nur eine geringere Genauigkeit beanspruchen, teils weil die ihnen zugrunde liegenden Daten — unter ihnen die BE des Deuterons und damit auch die Masse des Neutrons — noch ungenau waren, teils aber auch, weil früher nur eine zu geringe Anzahl von Energietönungen vorlag, um den BE-Unterschied zwischen zwei Kernen unabhängig vom Weg der Festlegung zu kontrollieren.

2. Die Bindungsenergien der Kerne $A = 17$ bis $A = 32$

Zur Festlegung von BE-Werten im Bereich der Massenzahlen $A = 17$ bis $A = 32$ kann man z. Zt. 77 Kernprozesse heranziehen; sie sind — nach Endkernen geordnet — in Tab. 2 in der Spalte 2

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Reaktion	Q_0	ΔB_{exp}	ΔB_{ausgl}	$\Delta\Delta B$	
1)	^{19}F (p, α) ^{16}O	8,12 1	10,16 1	10,18	0,02 1	S 6
2)	^{17}F (β+) ^{17}O	1,77 3	3,56 3	3,56	0,00 3	K3,P5
3)	^{16}O (d, p) ^{17}O	1,92 1	4,14 1	4,17	0,03 1	S 6
4)	^{19}F (d, α) ^{17}O	10,05 1	16,01 1	16,01	0,00 1	S 6
5)	^{20}Ne (n, α) ^{17}O	0,80 5	29,09 5	28,95	0,14 5	J 2
6)	^{16}O (d,n) ^{17}F	1,62 (5)	0,60 (5)	0,61	0,61 (5)	H 3
7)	^{18}F (β+) ^{18}O	0,65 1	2,44 1	2,44	0,00 1	R 2
8)	^{18}O (p, n) ^{18}F	2,46 (2)		2,44	0,02 (2)	R 1
9)	^{19}O (β—) ^{19}F	4,5 3	3,8 3	*	—	B 5
10)	^{11}Ne (β+) ^{19}F	2,16	3,98	*	—	S1,B3
11)	^{19}F (d, p) ^{20}F	4,37 1	6,59 1	6,60	0,01 1	S 6
12)	^{19}F (n, γ) ^{20}F	6,63 3	—	6,59	0,04 3	K 2
13)	^{20}F (β—) ^{20}Ne	~7,00	~6,3	6,35	~0,1	P7,L2
14)	^{19}F (d, n) ^{20}Ne	10,80 20	13,02 20	12,94	0,08 20	B 6
15)	^{23}Na (p, α) ^{20}Ne	2,37 1	25,91 1	25,92	0,01 1	P8,F1
16)	^{21}Na (β+) ^{21}Ne	2,50	4,33	*	—	S 1
17)	^{20}Ne (d, p) ^{21}Ne	4,53 1	6,76 1	6,75	0,01 1	P8,Z1
18)	^{23}Na (d, α) ^{21}Ne	6,90 1	19,16 1	19,17	0,01 1	S 6
19)	^{22}Na (β+) ^{22}Ne	0,54	3,61	*		A 2, M 5, M 8
20)	^{21}Ne (d, p) ^{22}Ne	8,16 10	10,38 10	10,25	0,13 10	Z 1
21)	^{19}F (α, p) ^{22}Ne	1,67 10	29,96 10	29,95	0,01 10	C 1

Bei den mit * bezeichneten ΔB-Werten stand nur die eine hier angegebene Reaktion zur Verfügung. Eine Kontrolle durch andere Kernreaktionen war daher nicht möglich.

Tab. 2.

Energietönungen von Kernreaktionen im Bereich der Kerne $A = 17$ bis $A = 32$.

Spalte 2: Umwandlungsreaktion.
Spalte 3: Energietönung.
Spalte 4: BE-Differenz, experimentell.
Spalte 5: BE-Differenz der ausgl. Werte aus Tab. 3.
Spalte 6: Abweichung zwischen Spalte 4 und Spalte 5.
Spalte 7: Literatur (siehe besonderes Verzeichnis zu dieser Tabelle).

Q_0- und ΔB-Werte sind nur ihrem Absolutwert nach angegeben.
Die untergestellten Ziffern geben die Fehlergrenzen an.

[8] S. Flügge u. J. Mattauch, Physik. Z. **44**, 181 [1943].
[9] H. A. Bethe, Elementary Nuclear Theory, J. Wiley, London 1947.
[10] L. Rosenfeld, Nuclear Forces, Amsterdam 1948.
[11] A. H. Wapstra, Physica **15**, 380 [1949]; Physic. Rev. **82**, 756 [1951].
[12] D. R. Alburger u. E. M. Hafner, Nuclear Energy Levels, AECU 549 BNL-T-9 Juli 1949; Rev. mod. Physics **22** [1950].

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Reaktion	Q_0	ΔB_{exp}	ΔB_{ausgl}	$\Delta\Delta B$	
22)	^{22}Ne (d, p) ^{23}Ne	2,961	5,191	5,19	0,001	P8,Z1
23)	^{23}Na (n, p) ^{23}Ne	3,68	—	3,8	0,28	J 1
24)	^{23}Ne ($\beta-$) ^{23}Na	4,211	3,431	3,72	0,291	B 7
25)	^{23}Mg ($\beta+$) ^{23}Na	2,82	4,61	*	—	W 1
26)	^{20}Ne (α, p) ^{23}Na	2,5420	25,7520	25,92	0,1720	P 6
26a)	^{25}Mg (d, α) ^{23}Na	7,021	19,031	19,04	0,011	P 8
27)	^{23}Na (d, p) ^{24}Na	4,693	6,913	6,95	0,043	W 3
28)	^{23}Na (n, γ) ^{24}Na	6,961		6,95	0,011	K 2
29)	^{24}Na ($\beta-$) ^{24}Mg	5,531	4,751	4,76	0,011	S 3
30)	^{23}Na (d,n) ^{24}Mg	9,2310	11,5510	11,71	0,1610	M 1
31)	^{27}Al (p, α) ^{24}Mg	1,582	26,712	26,75	0,042	F2,P8
32)	^{24}Mg (n, γ) ^{25}Mg	7,3392	—	7,33	0,000	K 2
33)	^{24}Mg (d, p) ^{25}Mg	5,091	7,331	7,33	0,001	S6, A 1, P 8
34)	^{22}Ne (α, n) ^{25}Mg	0,924	27,377	27,95	0,407	O 1
35)	^{27}Al (d, α) ^{25}Mg	6,691	19,371	19,35	0,021	S6,E2
36)	^{25}Na ($\beta+$) ^{25}Mg	3,73	5,53	*	—	B 4
37)	^{25}Mg (n, γ) ^{26}Mg	10,9310	10,93	10,89	0,0410	K 2
37a)	^{25}Mg (d, p) ^{26}Mg	8,881	11,111	11,11	0,001	P 8
38)	^{23}Na (α, p) ^{26}Mg	1,44	29,73	29,93	0,20	M 6
39)	^{26}Al ($\beta+$) ^{26}Mg	2,8	4,6	3,3	1,3	A 1
40)	^{25}Mg (d, n) ^{26}Al	5,5810	7,8010	7,80	0,0010	S 7
41)	^{26}Mg (d, p) ^{27}Mg	4,21	6,441	6,44	0,001	P8,A1
42)	^{27}Mg ($\beta-$) ^{27}Al	2,64(5)	1,88(5)	1,88	0,00(5)	B 2
43)	^{29}Si (d, α) ^{27}Al	5,9920	20,0720	19,88	0,1920	P2,P8
44)	^{26}Mg (d, n) ^{27}Al	5,685	7,905	8,48	0,585	S 7
45)	^{24}Mg (α, p) ^{27}Al	1,62(5)	26,67(5)	26,76	0,03(5)	K 1
46)	^{27}Si ($\beta+$) ^{27}Al	3,5	5,3	5,3	0,0010	B 1

Tab. 2 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Reaktion	Q_0	ΔB_{exp}	ΔB_{ausgl}	$\Delta\Delta B$	
47)	^{27}Al (d, p) ^{28}Al	5,491	7,711	7,72	0,011	S6,E2
48)	^{27}Al (n, γ) ^{28}Al	7,721			0,001	K 2
49)	^{30}Si (d, α) ^{28}Al	3,121	22,941	22,94	0,001	S 6
50)	^{25}Mg (α, p) ^{28}Al	1,05(20)	27,24(20)	27,09	0,15(20)	D 1
51)	^{27}Al (p, n) ^{27}Si	5,81		5,3	0,51	C 2
52)	^{28}Al ($\beta-$) ^{28}Si	4,614	3,834	3,68	0,154	M 7, B,2, B 5
53)	^{27}Al (d, n) ^{28}Si	9,0813	11,3013	11,40	0,1013	P 4
54)	^{31}P (p, α) ^{28}Si	1,911	26,361	26,35	0,011	P8,F2
55)	^{29}Al ($\beta-$) ^{29}Si	3,7525	3,0025	*	—	S 2
56)	^{28}Si (d, p) ^{29}Si	6,251	8,471	8,48	0,011	S 6
57)	^{28}Si (n, γ) ^{29}Si	8,514	—	—	0,034	K 2
58)	^{31}P (d, α) ^{29}Si	8,172	17,892	17,89	0,002	S6,P8
59)	^{29}P ($\beta+$) ^{29}Si	3,637	5,417	5,41	0,007	W 2
60)	^{32}S (n, α) ^{29}Si	1,1615	27,1315	26,70	0,4315	S 5
61)	^{28}Si (d, n) ^{29}P	0,7113	2,9313	3,07	0,1413	P 3
62)	^{30}P ($\beta+$) ^{30}Si	3,5	5,3	5,24	0,08	M 2
63)	^{29}Si (d, p) ^{30}Si	8,391	10,611	10,58	0,031	P8,P2
64)	^{29}Si (n, γ) ^{30}Si	10,555	—	—	0,035	K 2
65)	^{27}Al (α, p) ^{30}Si	2,3010	30,5810	30,46	0,1210	S 4
66)	^{29}Si (d, n) ^{30}P	3,60	5,82	5,82	0,00	P3,P8
67)	^{27}Al (α, n) ^{30}P	2,9317	25,3617	25,70	0,3417	P 3
68)	^{30}Si (d, p) ^{31}Si	4,361	6,581	6,58	0,001	P1,S6
69)	^{31}P (n, p) ^{31}Si	0,9713	—	0,71	0,2613	M 4
70)	^{31}Si ($\beta-$) ^{31}P	1,8	1,1	0,7	0,3	K 3
71)	^{31}S ($\beta+$) ^{31}P	3,8715	5,6715	*	—	E 1
72)	^{30}Si (d, n) ^{31}P	4,5613	6,7813	7,31	0,5313	P 3
73)	^{28}Si (α, p) ^{31}P	2,2320	26,0620	26,35	0,3020	H2

Tab. 2 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Reaktion	Q_0	ΔB_{exp}	ΔB_{ausgl}	$\Delta\Delta B$	
74)	^{31}P (d, p) ^{32}P	5,70 1	7,92 1	7,92	0,00 1	S6,P8
75)	^{35}Cl (n, α) ^{32}P	0,44 20	27,85 20	27,93	0,08 20	M 3
76)	^{32}S (n, p) ^{32}P	0,93 10	—	0,91	0,02 10	G 1
77)	^{32}P (β—) ^{32}S	1,69 1	0,91 1	0,92	0,01 1	L 1

Tab. 2 (Fortsetzung).

Literatur zur Tab. 2

A 1: H. R. Allan u. C. A. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **194**, 131 [1948].
A 2: D. R. Alburger, Physic. Rev. **76**, 435 [1949].
B 1: W. H. Barkas u. a., Physic. Rev. **58**, 194, 383 [1940].
B 2: J. Benes, A. Hedgran u. N. Hole, Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A **35**, Nr. 12 [1947].
B 3: E. Bleuler u. W. Zünti, Helv. physica Acta **19**, 375 [1946].
B 4: E. Bleuler u. W. Zünti, Helv. physica Acta **19**, 421 [1946].
B 5: E. Bleuler u. W. Zünti, Helv. physica Acta **20**, 195 [1947].
B 6: T. W. Bonner, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **174**, 339 [1940].
B 7: H. Brown u. V. Perez Mendez, Physic. Rev. **78**, 812 [1950].
C 1: J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **135**, 48 [1931].
C 2: R. L. McCreary, G. Kuerti u. S. N. van Voorhis, Physic. Rev. **57**, 351 [1940].
D 1: W. E. Duncanson u. H. Miller, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **146**, 396 [1934].
E 1: D. R. Elliot u. L. D. P. King, Physic. Rev. **59**, 108, 403 [1941]; **60**, 489 [1941].
E 2: H. Enge, W. W. Buechner, A. Sperduto u. D. M. Van Patter, Physic. Rev. **83**, 30 [1951].
F 1: J. M. Freeman, Proc. physic. Soc. Ser. A **63**, 668 [1950].
F 2: J. M. Freeman, Proc. physic. Soc. Ser. A **64**, 313 [1951].
G 1: P. C. Gugelot u. P. Huber u. P. Scherrer, Helv. physica Acta **20**, 236 [1947].
H 1: O. Haxel, Z. Physik **83**, 323 [1933]; **88**, 466 [1934].
H 2: O. Haxel, Physik. Z. **36**, 804 [1935].
H 3: N. P. Heydenburg u. D. R. Inglis, Physic. Rev. **73**, 230 [1948].
J 1: J. V. Jelley u. E. B. Paul, Proc. physic. Soc. Ser. A **63**, 112 [1950].
J 2: C. H. Johnson, C. K. Boeckelman u. H. H. Barschall, Physic. Rev. **82**, 117 [1951].
K 1: S. G. Kaufmann, F. P. Mooring, L. S. Koester u. E. Goldberg, Physic. Rev. **81**, 317 [1951].
K 2: B. B. Kinsey, G. A. Bartholomew u. W. H. Walker, Physic. Rev. **83**, 519 [1951].
K 3: F. N. D. Kürie, J. R. Richardson u. H. C. Paxton, Physic. Rev. **49**, 368 [1936].
L 1: L. M. Langer u. H. C. Price, Physic. Rev. **75**, 1109 [1949]; **76**, 186 [1949].
L 2: Littauer, Philos. Mag. J. Sci. (7) **41**, 1214 [1950].
M 1: C. E. Mandeville, Physic. Rev. **76**, 436 [1949].
M 2: C. Magnan, Ann. Physique Radium **15**, 5 [1941].
M 3: F. Metzger, P. Huber u. F. Alder, Helv. physica Acta **20**, 236 [1947].
M 4: F. Metzger, F. Alder u. P. Huber, Helv. physica Acta **21**, 278 [1948].
M 5: K. H. Morganstern u. K. P. W. Wolf, Physic. Rev. **76**, 1261 [1949].
M 6: H. F. Motz u. R. F. Humphreys, Physic. Rev. **74**, 1332 [1948].
M 7: H. F. Motz, Physic Rev. **83**, 215 [1951].
M 8: P. A. Macklin, L. J. Lidowski u. C. S. Wu, Physic. Rev. **78**, 318 [1950].
O 1: Ollano, Roy. Bull. Centre phys. Bruxelles No. **23**, 1 [1950].
P 1: D. M. v. Patter, H. Enge u. W. W. Buechner, Physic. Rev. **82**, 304 [1951].
P 2: D. M. v. Patter, A. Sperduto u. H. Enge, Physic. Rev. **83**, 212 [1951].
P 3: R. A. Peck, Physic. Rev. **73**, 947 [1948].
P 4: R. A. Peck, Physic. Rev. **76**, 1279 [1949].
P 5: V. Perez Mendez, u. P. Lindenfeld, Physic. Rev. **80**, 1097 [1950].
P 6: E. Pollard u. C. J. Brasefield, Physic. Rev. **51**, 8 [1937].
P 7: B. T. Price, Proc. physic. Soc. Ser. A **63**, 692 [1950].
P 8: D. M. v. Patter u. a., Physic. Rev. **85**, 142 [1952].
R 1: H. F. Richards, R. V. Smith u. C. P. Browne, Physic. Rev. **80**, 524 [1950].
R 2: L. Ruby u. J. R. Richardson, Physic. Rev. **83**, 698 [1951].
S 1: G. E. Schrank u. J. Richardson, Physic. Rev. **83**, 891 [1951].
S 2: L. Seydlitz, E. Bleuler u. D. J. Tendam, Physic. Rev. **76**, 453, 861 [1949].
S 3: R. Siegbahn, Physic. Rev. **70**, 127 [1946].
S 4: H. Slatis, Physic. Rev. **81**, 641 [1951].
S 5: A. Stebler u. P. Huber, Helv. physica Acta **21**, 59 [1948].
S 6: E. N. Strait, D. M. van Patter, W. W. Buchner u. A. Sperduto, Physic. Rev. **81**, 747 [1950].
S 7: C. P. Swann, C. E. Mandeville u. W. D. Whitehead, Physic. Rev. **79**, 598 [1950].
S 8: C. P. Swann u. C. E. Mandeville, Physic. Rev. **82**, 772 [1951]; **83**, 212 [1951].
W 1: M. G. White, L. A. Delsasso u. a., Physic. Rev. **56**, 512 [1939].
W 2: M. G. White u. a., Physic. Rev. **59**, 63 [1941].
W 3: W. D. Whitehead u. N. D. Heydenburg, Physic. Rev. **78**, 338 [1950]; **79**, 99 [1950].
Z 1: A. Zucker u. W. W. Watson, Physic. Rev. **78**, 14 [1949].

zusammengestellt. Spalte 3 gibt die dazugehörenden Energietönungen. Die hieraus abgeleiteten BE-Unterschiede von Ausgangs- und Endkern — mit ΔB_{exp} bezeichnet — sind in Spalte 4 aufgeschrieben.

Zu ihrer Berechnung wurden folgende Werte verwendet: BE des Deuterons 2,23 MeV; BE des α-Teilchens 28,28 MeV; bei β-Prozessen: Massendifferenz Neutron-Proton 0,78 MeV, Ruhemasse des Elektrons 0,51 MeV. Bei der folgenden Ausgleichung der Werte ist die zweite Stelle dieser vier Werte als sicher angenommen; auf die Benutzung weiterer Stellen wurde in allen Tabellen konsequent verzichtet, weil die Genauigkeit der einzelnen Q_0-Meßwerte den Betrag von 10 keV nur in den seltensten Fällen erreicht oder überschreitet.

Aus den so aus dem experimentellen Material abgeleiteten BE-Differenzen wurde nunmehr nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren unter Anlehnung an die Ewaldsche Massenleiter eine Leiter von in sich ausgeglichenen BE-Werten — mit B_{ausgl} bezeichnet — abgeleitet. Diese ausgl. BE-Werte sind zusammen mit den bei ihrer Herleitung benutzten Ewaldschen Werten in den Spalten 2 und 3 der Tab. 3 zusammengefaßt.

Um diese ausgl. BE-Werte herzuleiten, wurde zunächst eine Serie von Werten B^{*}_{ausgl} mit nur einer Stelle hinter dem Komma angenommen; dann wurden die Differenzen ΔB^{*}_{ausgl} gebildet und diese mit ΔB_{exp} (Tab. 2 Spalte 4) verglichen. In einem sukzessiven Probierverfahren wurden die B^{*}_{ausgl}-Werte dann so verschoben, daß die Abweichungen $\Delta B^{*}_{ausgl} - \Delta B_{exp}$ möglichst kleine Beträge aufwiesen. Dabei wurde darauf geachtet, daß die B^{*}_{ausgl}-Werte mit den B_{msp}-Werten — soweit bekannt — in möglichst guter Übereinstimmung blieben. Dieses Verfahren lieferte eine zweite Serie von Werten B^{**}_{ausgl} mit zwei Stellen hinter dem Komma, aus welcher auf dieselbe Weise eine dritte Serie von ausgeglichenen BE-Werten abgeleitet wurde. Diese dritte Serie ist in Tab. 3 Spalte 2 eingetragen.

1	2	3	4	5	6
Kern	B_{ausgl}	B_{msp}	ΔM_{ausgl}	ΔM_{msp}	
	diese Arbeit	Ewald	diese Arbeit	Ewald	andere Beobachter
	MeV	MeV	TME	TME	TME
^{16}O	127,55	127,54 1	+ 0,01	0,000 (Standard)	—
^{17}O	131,72	131,70 4	+ 4,49	+ 4,507 15	
^{18}O	—	139,72	—	+ 4,875 13	
^{19}O	144,0	—	+ 9,3		
^{17}F	128,6		+ 7,47		
^{18}F	137,28		+ 6,66		
^{19}F	147,73	147,73 2	+ 4,42	+ 4,414 17	
^{20}F	154,32		+ 6,32		
^{19}Ne	143,75		+ 7,85		
^{20}Ne	160,67	160,58 1	— 1,34	— 1,229 12	
^{21}Ne	167,42	167,42 2	+ 0,39	+ 0,393 22	
^{22}Ne	177,68	177,70 2	— 1,65	— 1,671 19	
^{23}Ne	182,87		+ 1,86		
^{21}Na	163,09		+ 4,20		
^{22}Na	174,07		+ 1,39		
^{23}Na	186,59	(186,87)	— 3,07		— 3,35[13]
^{24}Na	193,54		— 1,56		
^{23}Mg	181,98		+ 1,04		
^{24}Mg	198,30		— 7,51		
^{25}Mg	205,63		— 6,41		
^{26}Mg	216,74		— 9,35		
^{27}Mg	223,18		— 7,29		
^{26}Al	213,43		— 6,64		
^{27}Al	225,00		—10,08		—10,20[8]
^{28}Al	232,72		— 9,39		
^{29}Al	241,88		—10,25		
^{27}Si	219,7		— 5,2		
^{28}Si	236,40	236,42 3	—14,19	—14,208 32	—14,19[3] 8
^{29}Si	244,88		—14,31		—14,23[3] 14
^{30}Si	255,46		—16,69		—17,10[3] 15
^{31}Si	262,04		—14,78		

Tab. 3.

Die Bindungsenergien und Massen der Kerne A = 17 bis A = 32.
Spalte 2: ausgl Werte, diese Arbeit;
Spalte 3: msp Werte nach Ewald;
Spalte 4: ausgl ΔM diese Arbeit;
Spalte 5: msp ΔM nach Ewald;
Spalte 6: msp ΔM nach anderen Beobachtern.
Die untergestellten Ziffern geben die Fehlergrenzen an.

1	2	3	4	5	6
Kern	B_{ausgl}	B_{msp}	ΔM_{ausgl}		ΔM_{msp}
	diese Arbeit	Ewald	diese Arbeit	Ewald	andere Beobachter
	MeV	MeV	TME	TME	TME
^{29}P	239,47		— 9,34		
^{30}P	250,70		—12,42		
^{31}P	262,75	262,75 2	—16,38	—16,378 23	
^{32}P	270,67		—15,91		
^{31}S	257,0		—11,0		
^{32}S	271,58	271,58 2	—17,72	—17,728 19	—17,63[3] 9
					—17,74[14] 7

Tab. 3 (Fortsetzung).

Die Genauigkeit der so gewonnenen Werte dürfte im allgemeinen etwa 50 keV betragen; sie überschreitet damit die Angaben früherer Tabellen erheblich. Wenn die hier benutzte Ziffernzahl trotzdem dieselbe wie die der früheren Tabellen ist, so hat dies seinen Grund darin, daß die älteren Tabellen für die manchmal relativ genau bekannten BE-*Unterschiede* die volle Ziffernzahl benutzen, ohne für die *Absolutwerte* dieselbe Genauigkeit beanspruchen zu können.

Die zu der Werteserie Tab. 3 Spalte 2 gehörigen BE-Unterschiede ΔB_{ausgl} sind in Tab. 2 Spalte 5 neben die experimentell gewonnenen Werte ΔB_{exp} gestellt. Das Zeichen * bedeutet, daß nur der Wert ΔB_{exp} der betreffenden Reaktion zur Verfügung stand, ohne daß andere Angaben zur Kontrolle herangezogen werden konnten.

Spalte 6 der Tab. 2 gibt dann schließlich die Differenz $\Delta\Delta B = \Delta B_{exp} - \Delta B_{ausgl}$ an. Man erkennt, daß diese Differenz im allgemeinen kleiner als diese durch die untergestellten Ziffern angegebene Fehlergrenze bleibt. Im einzelnen treten zwischen den experimentell bestimmten und den aus den Nennwerten abgeleiteten Energietönungen gelegentlich größere Abweichungen auf. Hierzu ist folgendes zu sagen:

13) Die vorliegenden Angaben sind teilweise genauer, jedoch nicht widerspruchsfrei.
24) Wenn kein grober Fehler vorliegt, deutet diese Diskrepanz auf einen tief liegenden Term in ^{23}Na.
34) Nicht aufzuklären.

[13] A. Henglein, Z. Naturforschg. **6a**, 745 [1951].
[14] T. L. Collins, A. O. Nier u. W. H. Johnsen, Physic. Rev. **84**, 717 [1952].

39) Für diese Reaktion sind keine anderen Angaben in der Literatur zu finden, so daß die Diskrepanz ungeklärt bleiben muß.
44) Dem Anschein der Meßkurven nach ist es durchaus möglich, daß noch eine um etwa 0,5 MeV energiereichere Neutronengruppe existiert.
51) Ältere Arbeit.
52) E_β könnte zu groß bestimmt sein, falls doch noch ein direkter Übergang zum Grundzustand existiert.
60) Die Abweichung ist nicht aufzuklären.
61) Die von Peck gegebene Zuordnung dürfte falsch sein, der hier benutzte Q-Wert wird dort der Reaktion ^{29,30}Si (d, n) ^{30,31}P zugeordnet.
67) Reichweite-Messungen von Rückstoßprotonen in Photoplatten; die Auswertung der Meßkurven erscheint fragwürdig.
72) In der Arbeit von Peck (Fig. 5) ist noch eine weitere Gruppe angedeutet, die zu einem höheren Q-Wert führen würde.
73) Ältere Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Walcher danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und zahlreiche fördernde Diskussionen.

Der radioaktive Zerfall des ^{131}Tellur

Von Klaus Geiger

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 579–583 [1952]; eingegangen am 15. Mai 1952)

Tellursäure wird mit thermischen Neutronen bestrahlt und die Aktivität durch eine Szilard-Chalmers-Abtrennung angereichert. Die Halbwertszeit des ^{131}Te bestimmt sich zu (24,8 ± 0,5) min. Eine γ-Strahlung wird neu aufgefunden. Absorptions- und Koinzidenz-Untersuchungen zeigen, daß der β-Zerfall des ^{131}Te komplex ist, und erlauben die Aufstellung eines Zerfallsschemas. Zwei β-Spektren mit den Maximalenergien (1,35 ± 0,1) MeV und (2,0 ± 0,1) MeV und dem Intensitätsverhältnis 4:5 werden ausgesandt, außerdem zwei γ-Linien von 0,16 und 0,7 MeV. Das Ergebnis wird mit den Aussagen des Schalenmodells der Atomkerne verglichen.

Durch Bestrahlung von Tellur mit thermischen Neutronen entstehen durch Anlagerung an 3 von insgesamt 9 stabilen Isotopen, an ^{126}Te, ^{128}Te und ^{130}Te, 6 instabile Kerne, deren bisher bekannte Zerfallseigenschaften[1] nachstehend aufgeführt sind:

^{127}Te β^--Zerfall in ^{127}J (stabil)	T = 9,3 h	E_β = 0,8 MeV	kein γ
^{127}Te* Isomerer Übergang	90 d		E_γ = 0,086 MeV
^{129}Te β^--Zerfall in ^{129}J ($T \geqq 10^8$a)	1,15 h	1,8 MeV	0,8; 0,3 MeV
^{129}Te* Isomerer Übergang	35,5 d		0,102 MeV
^{131}Te β^--Zerfall in ^{131}J (T = 8 d)	(25 ± 5) min	> 1,8 MeV	?
^{131}Te* Isomerer Übergang	1,2 d		0,177 MeV

Die genetischen Zusammenhänge und Massenzuordnungen wurden eingehend von Seaborg, Livingood und Kennedy[2] studiert; außer bei den isomeren Übergängen liegen jedoch bisher, wahrscheinlich wegen der zahlreichen gleichzeitig auftretenden Aktivitäten, wenig Einzelheiten über die Zerfälle selbst vor. Es wurde deshalb versucht, Näheres über den Zerfall des ^{131}Te zu erfahren. Wie aus obiger Aufstellung ersichtlich, zerfällt dieses Isotop durch β^--Strahlung in das instabile ^{131}J (8d) und weiter in das stabile ^{131}Xe. Die Halbwertszeit des ^{131}Te wird zu (25 ± 5) min angegeben[2], über die maximale Energie der β-Strahlung liegt nur eine Angabe von Williams[3] mit > 1,8 MeV vor. Über eine γ-Strahlung war nichts bekannt.

Da sich eine β-Strahlung nur an genügend dünnen und intensiven Präparaten untersuchen läßt, mußte das aktive Tellur durch ein Szilard-Chalmers-Verfahren angereichert werden. Auf diese Weise ließen sich auch Verunreinigungen am besten ausschalten. Es lag nahe, wie bei der Abtrennung der Tochterprodukte nach isomeren Übergängen beim Tellur[2] einen durch den (n, γ)-Prozeß hervorgerufenen Übergang der akti-

[1] Siehe z. B. J. Mattauch u. A. Flammersfeld, Isotopenbericht, Sonderheft der Z. Naturforschg. Tübingen 1949.

[2] G. T. Seaborg, J. J. Livingood u. J. W. Kennedy, Physic. Rev. **57**, 363 [1940].

[3] R. R. Williams, jr., J. chem. Physics **16**, 513 [1948].

39) Für diese Reaktion sind keine anderen Angaben in der Literatur zu finden, so daß die Diskrepanz ungeklärt bleiben muß.
44) Dem Anschein der Meßkurven nach ist es durchaus möglich, daß noch eine um etwa 0,5 MeV energiereichere Neutronengruppe existiert.
51) Ältere Arbeit.
52) E_β könnte zu groß bestimmt sein, falls doch noch ein direkter Übergang zum Grundzustand existiert.
60) Die Abweichung ist nicht aufzuklären.
61) Die von Peck gegebene Zuordnung dürfte falsch sein, der hier benutzte Q-Wert wird dort der Reaktion ^{29,30}Si (d, n) ^{30,31}P zugeordnet.
67) Reichweite-Messungen von Rückstoßprotonen in Photoplatten; die Auswertung der Meßkurven erscheint fragwürdig.
72) In der Arbeit von Peck (Fig. 5) ist noch eine weitere Gruppe angedeutet, die zu einem höheren Q-Wert führen würde.
73) Ältere Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Walcher danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und zahlreiche fördernde Diskussionen.

Der radioaktive Zerfall des ^{131}Tellur

Von Klaus Geiger

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 579–583 [1952]; eingegangen am 15. Mai 1952)

Tellursäure wird mit thermischen Neutronen bestrahlt und die Aktivität durch eine Szilard-Chalmers-Abtrennung angereichert. Die Halbwertszeit des ^{131}Te bestimmt sich zu (24,8 ± 0,5) min. Eine γ-Strahlung wird neu aufgefunden. Absorptions- und Koinzidenz-Untersuchungen zeigen, daß der β-Zerfall des ^{131}Te komplex ist, und erlauben die Aufstellung eines Zerfallsschemas. Zwei β-Spektren mit den Maximalenergien (1,35 ± 0,1) MeV und (2,0 ± 0,1) MeV und dem Intensitätsverhältnis 4:5 werden ausgesandt, außerdem zwei γ-Linien von 0,16 und 0,7 MeV. Das Ergebnis wird mit den Aussagen des Schalenmodells der Atomkerne verglichen.

Durch Bestrahlung von Tellur mit thermischen Neutronen entstehen durch Anlagerung an 3 von insgesamt 9 stabilen Isotopen, an ^{126}Te, ^{128}Te und ^{130}Te, 6 instabile Kerne, deren bisher bekannte Zerfallseigenschaften[1] nachstehend aufgeführt sind:

^{127}Te β^--Zerfall in ^{127}J (stabil)	T = 9,3 h	E_β = 0,8 MeV	kein γ
^{127}Te* Isomerer Übergang	90 d		E_γ = 0,086 MeV
^{129}Te β^--Zerfall in ^{129}J ($T \geqq 10^8$a)	1,15 h	1,8 MeV	0,8; 0,3 MeV
^{129}Te* Isomerer Übergang	35,5 d		0,102 MeV
^{131}Te β^--Zerfall in ^{131}J (T = 8 d)	(25 ± 5) min	> 1,8 MeV	?
^{131}Te* Isomerer Übergang	1,2 d		0,177 MeV

Die genetischen Zusammenhänge und Massenzuordnungen wurden eingehend von Seaborg, Livingood und Kennedy[2] studiert; außer bei den isomeren Übergängen liegen jedoch bisher, wahrscheinlich wegen der zahlreichen gleichzeitig auftretenden Aktivitäten, wenig Einzelheiten über die Zerfälle selbst vor. Es wurde deshalb versucht, Näheres über den Zerfall des ^{131}Te zu erfahren. Wie aus obiger Aufstellung ersichtlich, zerfällt dieses Isotop durch β^--Strahlung in das instabile ^{131}J (8d) und weiter in das stabile ^{131}Xe. Die Halbwertszeit des ^{131}Te wird zu (25 ± 5) min angegeben[2], über die maximale Energie der β-Strahlung liegt nur eine Angabe von Williams[3] mit > 1,8 MeV vor. Über eine γ-Strahlung war nichts bekannt.

Da sich eine β-Strahlung nur an genügend dünnen und intensiven Präparaten untersuchen läßt, mußte das aktive Tellur durch ein Szilard-Chalmers-Verfahren angereichert werden. Auf diese Weise ließen sich auch Verunreinigungen am besten ausschalten. Es lag nahe, wie bei der Abtrennung der Tochterprodukte nach isomeren Übergängen beim Tellur[2] einen durch den (n, γ)-Prozeß hervorgerufenen Übergang der akti-

[1] Siehe z. B. J. Mattauch u. A. Flammersfeld, Isotopenbericht, Sonderheft der Z. Naturforschg. Tübingen 1949.

[2] G. T. Seaborg, J. J. Livingood u. J. W. Kennedy, Physic. Rev. **57**, 363 [1940].

[3] R. R. Williams, jr., J. chem. Physics **16**, 513 [1948].

vierten Tellur-Atome vom 6- in den 4- wertigen Zustand auszunützen. Zur Trennung des Te^{4+} vom Te^{6+} erwies sich der folgende Weg als der bequemste und schnellste:

Es wurde 2,5 bis 40 g (je nach erforderlicher Aktivität) reinste Tellursäure, $Te(OH)_6$, bestrahlt und diese in 5-proz. heißer HCl gelöst, ca. 10 mg Te^{4+} in Form von $TeCl_4$ als Träger zugegeben, und Te^{4+} mit SO_2 durch Zugeben von $NaHSO_3$-Lösung als metallisches Tellur gefällt. Der Niederschlag wurde nach 1 min abfiltriert und gemessen. Unter diesen Bedingungen fallen keine nennenswerten Mengen von Te^{6+}. Die Abtrennung konnte in 3 min bewerkstelligt werden, die Ausbeute betrug ca. 50%.

I. β- und γ-Strahlung des ^{131}Te

Für die Untersuchung der β-Strahlung wurden die Präparate mit einem 100 μ-Aluminium-Zählrohr gemessen. Bestrahlt wurde im allgemeinen 10 min mit durch Paraffin verlangsamten (Be + D)-Neutronen der Hochspannungsanlage des Institutes. Die 4 folgenden, bereits oben erwähnten Halbwertszeiten traten auf: $T = 25$ min (^{131}Te), $T = 1{,}15$ h (^{129}Te), $T = 9{,}3$ h (^{127}Te) und $T = 8$d des ^{131}J, welches durch den Zerfall des ^{131}Te entsteht. Die Aktivitäten der Tellur-Isomeren waren nicht nachweisbar, da einmal die Wirkungsquerschnitte gegenüber thermischen Neutronen für ihre Entstehung sehr klein und die Halbwertszeiten lang sind, zum andern ihre γ-Strahlung einer starken inneren Umwandlung unterliegt[3], so daß ein 100-μ-Zählrohr die weiche Elektronenstrahlung vollständig absorbiert.

Die Anfangsaktivität des 25-min-Körpers zu der der übrigen Aktivitäten verhielt sich wie 1:1, eine exakte Bestimmung der Halbwertszeit des ^{131}Te ist demnach unmöglich. Bringt man jedoch vor das β-Zählrohr 1,8 mm Aluminium als Absorber, so erhält man wesentlich günstigere Verhältnisse: dies zeigt die Abfallskurve der Abb. 1. Die 9,3-h-Aktivität verschwindet völlig, da ihre β-Strahlung mit $E_{max} = 0{,}8$ MeV absorbiert wird, die 8-d-Aktivität des ^{131}J geht auf 0,1% der Anfangsaktivität zurück und nur die 1,15-h-Aktivität des ^{129}Te liefert noch einen nennenswerten Anteil (4%) der Anfangsaktivität. Aus mehreren Messungen ergab sich eine Halbwertszeit von $(24{,}8 \pm 0{,}5)$ min für das ^{131}Te.

Die β-Absorptionskurve zeigt Abb. 2. Sie läuft in einen γ-Untergrund von 0,2% aus. Der glatte Verlauf der Kurve läßt vorerst nicht auf ein komplexes

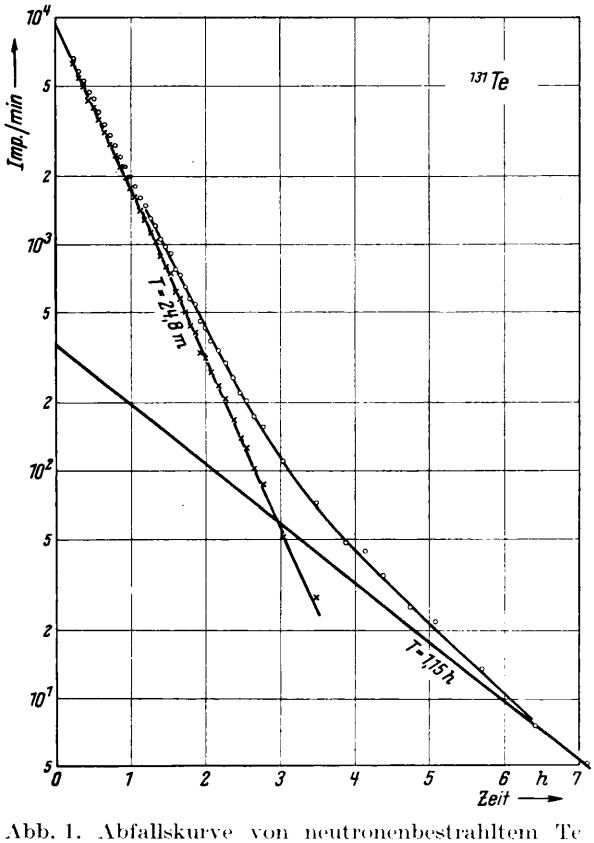


Abb. 1. Abfallskurve von neutronenbestrahltem Te hinter 1,8 mm Aluminium gemessen. Die Aktivität des 8-d-J (9 Imp./min) ist bereits subtrahiert.

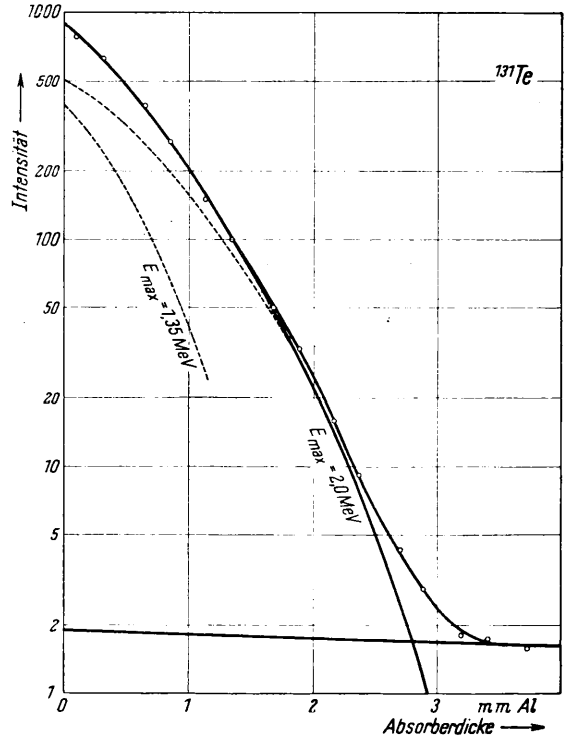


Abb. 2. β-Absorptionskurve des ^{131}Te.

Spektrum schließen. Wie in einer früheren Arbeit[4] wurde die Maximalenergie durch Vergleich mit der Absorptionskurve eines Spektrums ähnlicher, durch spektrographische Messungen bekannter Maximalenergie, hier der des ^{32}P, bestimmt. Es ergab sich $E_{\beta_1} = (2{,}0 \pm 0{,}1)$ MeV. Nach Subtraktion der phosphorähnlichen Absorptionskurve verbleibt ein Überschuß langsamer Elektronen, was die Existenz mindestens eines weiteren β-Spektrums anzeigt. Da dieses aber nicht sehr intensiv ist und außerdem der Anfangsteil der Absorptionskurve des ^{131}Tellur wegen der Vielzahl der abzuziehenden Aktivitäten nur mit begrenzter Genauigkeit wiedergegeben werden kann, läßt sich über die Maximalenergie eines weiteren Spektrums noch nichts aussagen. Die γ-Strahlung wurde, um eine ausreichende Nachweiswahrscheinlichkeit zu erhalten, mit einem Bleizählrohr untersucht (0,2 mm Bleifolie in einem Aluminiumrohr). Messungen mit Blei und Messing als Absorber ergaben 2 γ-Linien von 0,16 und 0,7 MeV und dem Intensitätsverhältnis 1,5:1. Die wegen der nicht idealen Geometrie notwendige Korrektion wurde durch Aufnahme der Absorptionskurve der 0,411 MeV-γ-Linie des ^{198}Au gefunden. Vergleich mit der β-Intensität ergab unter Berücksichtigung der Zählrohrempfindlichkeit für γ-Quanten[5], daß auf 1 β-Teilchen etwa 1 γ-Quant ausgesandt wird. Die Existenz einer γ-Strahlung legt es nahe, nach einer Kopplung zwischen β-Teilchen und γ-Quanten zu suchen, mit dem Ziel, das Zerfallsschema des ^{131}Te aufzustellen.

II. Koinzidenzuntersuchungen

Eine solche Kopplung kann durch Koinzidenzuntersuchungen gefunden werden. Das Präparat befindet sich in der Mitte zwischen 2 Zählrohren, Einzelheiten über den experimentellen Aufbau sind der oben erwähnten Arbeit[4] zu entnehmen. Für den γ- bzw. β-Nachweis kamen die in Abschnitt I erwähnten Zählrohre zur Verwendung.

$\gamma\gamma$-Koinzidenzen: Die Anzahl der $\gamma\gamma$-Koinzidenzen je nachgewiesenes γ-Quant ergab sich zu $(0{,}5 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-3}$, daraus konnte nach einer Geometrie-Eichung mit ^{198}Au geschlossen werden, daß bei Annahme von 2 γ-Linien beim Zerfall des ^{131}Te $\approx 70\%$ der γ-Quanten zu einer Kaskade gehören. Nach Vorschalten von 1,5 mm Blei vor beide γ-Zählrohre, wodurch die 0,16 MeV-γ-Linie stark absorbiert wird, ergab sich obiger Wert zu $< 0{,}15 \cdot 10^{-3}$, was darauf hindeutet, daß wahrscheinlich keine Kopplung innerhalb der harten γ-Komponente vorhanden ist.

β-γ-Koinzidenzen: Abb. 3 zeigt die Anzahl der β-γ-Koinzidenzen je gezähltes β-Teilchen in Abhängigkeit von der Absorberdicke vor dem β-Zählrohr. Dabei sind bereits die im β-Zählrohr registrierten γ-Quanten subtrahiert. Die Kurve sinkt

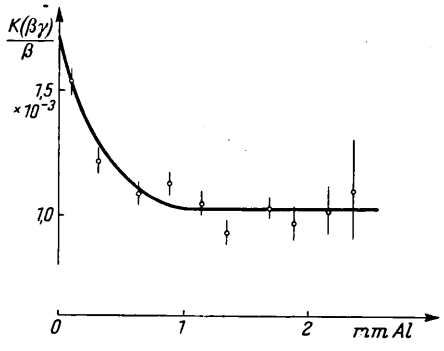


Abb. 3. $\beta\gamma$-Koinzidenzen je β-Teilchen in Abhängigkeit von der Absorberdicke vor dem β-Zählrohr.

bis auf einen konstanten Wert ab, d. h. es sind eine weiche und eine harte β-Komponente vorhanden, die mit γ-Strahlung gekoppelt sind. Da weiterhin kein Abfall auf Null stattfindet, bedeutet dies, daß keine β-Zerfälle (genauer: wegen der statistischen Fehler weniger als 10% aller Zerfälle) in den Grundzustand führen, andernfalls könnte nicht wie hier die Anzahl der Koinzidenzen derjenigen der β-Teilchen bei Größerwerden der Absorberdicke proportional sein. Über die Maximalenergie dieser β-Spektren läßt sich Genaueres aussagen, wenn das Verhältnis der Koinzidenzen zur Anzahl der γ-Quanten aufgetragen wird; damit erhält man den Verlauf der Absorptionskurve für die gekoppelten β-Spektren (Abb. 4, Kurve A). Die Kurve läuft in den $\gamma\gamma$-Untergrund aus, welcher in B subtrahiert ist; es läßt sich wieder ein phosphorähnlicher Anteil mit $E_{\max} = 2{,}0$ MeV einzeichnen, übrig bleibt die jetzt wesentlich deutlicher als in Abb. 2 hervortretende Absorptionskurve eines Spektrums der Maximalenergie $E_{\beta_2} = (1{,}35 \pm 0{,}1)$ MeV. Die Intensitätszunahme gegenüber Abb. 2 läßt darauf schließen, daß dem energiearmen β-Übergang 2 γ-Quanten folgen. Die gemessenen Intensitäten verhalten sich wie $\beta_1 : \beta_2 = 49 : 77$, dann verhalten sich unter Berück-

[4] K. Geiger, Ann. Physik (6) **9**, 293 [1951].

[5] H. Maier-Leibnitz, Z. Naturforschg. **1**, 243 [1946].

sichtigung, daß die Zählrohrempfindlichkeit für beide γ-Linien etwa gleich ist (0,9%)[5] die tatsächlichen Intensitäten wie 56:44. Dies stimmt gut mit der β-Absorptionskurve der Abb. 2 überein, wo nach Einzeichnung der 1,35 MeV-Kurve ein Verhältnis von 57:43 folgt. In abgerundeten Zahlen kann demnach ein Verzweigungsverhältnis der β-Spektren von $\beta_1:\beta_2 = 5:4$ angegeben werden.

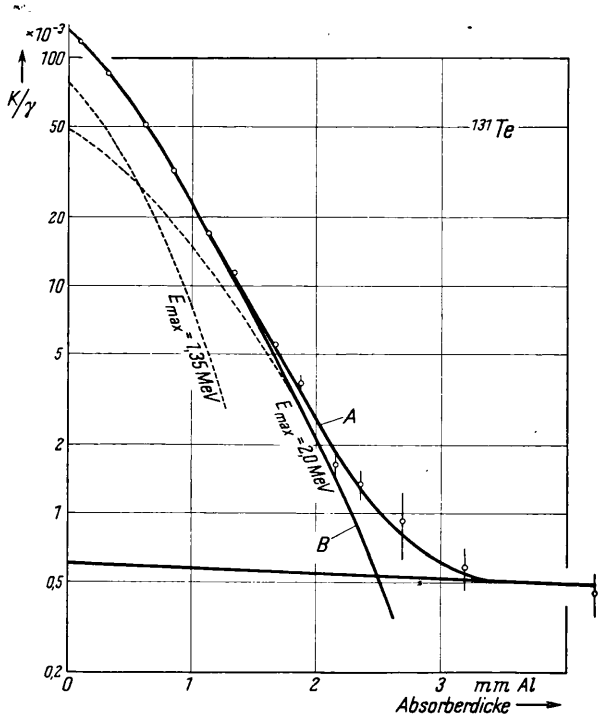


Abb. 4. A: $\beta\gamma$-Koinzidenzen je γ-Quant in Abhängigkeit von der Absorberdicke vor dem β-Zählrohr. B: $\gamma\gamma$-Untergrund subtrahiert und Zerlegung in zwei phosphorähnliche Absorptionskurven.

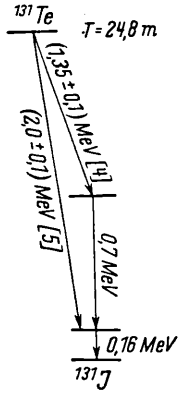


Abb. 5. Zerfallsschema ^{131}Te.

Diese Ergebnisse legen die Aufstellung eines Zerfallsschemas der Abb. 5 nahe. Die γ-Linie von 0,7 MeV paßt innerhalb der Fehlergrenzen gut zu der Differenz der Maximalenergien der beiden β-Spektren. Die in Abb. 5 angegebene Reihenfolge der γ-Niveaus des ^{131}J konnte durch einen weiteren Versuch erhärtet werden: Zwischen Präparat und γ-Zählrohr wurden unter Beibehaltung der Geometrie 1,5 mm Blei gebracht, damit wird die Intensität der 0,16 MeV-γ-Linie von 60% ohne Blei auf 11% der Gesamt-γ-Intensität herabgedrückt. Unter Berücksichtigung des Zerfallsschemas der Abb. 5 sollten dann nur noch wenig Koinzidenzen des 2,0 MeV-β-Spektrums mit γ-Quanten auftreten. Daß dies der Fall ist, zeigt Abb. 6: das Verhältnis $\beta_1:\beta_2$ beträgt jetzt 20:80.

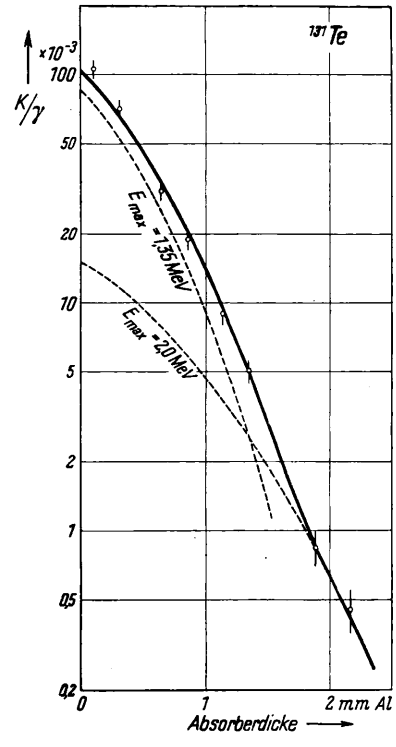


Abb. 6. $\beta\gamma$-Koinzidenzen je γ-Quant in Abhängigkeit von der Absorberdicke vor dem β-Zählrohr. Vor dem γ-Zählrohr befinden sich 1,5 mm Blei.

Nach dem Zerfallsschema der Abb. 5 muß das Verhältnis der γ-Intensität der harten zu der der weichen Linie $\approx 1:2{,}2$ betragen, gefunden war 1:1,5. Für diese Diskrepanz sind 2 Ursachen denkbar: Erstens kann noch ein intensitätsarmer direkter γ-Übergang vom obersten Niveau in den Grundzustand stattfinden, welcher mit der Absorptionsmethode nicht erfaßt werden kann. Zweitens besteht die Möglichkeit, daß die 0,16 MeV-γ-Linie teilweise konvertiert ist. Es wurde mit einem 10-μ-Fensterzählrohr nach Konversions-Elektronen gesucht, jedoch konnte wegen der zahlreichen gleichzeitig auftretenden Aktivitäten kein definitives Ergebnis gefunden werden. — Es sei noch erwähnt, daß wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des ^{131}Te und der Notwendigkeit, die übrigen Aktivitäten richtig zu

berücksichtigen, jeder Meßpunkt der Abb. 3, 4 und 6 eine gesonderte Meßreihe mit Bestrahlung und chemischer Abtrennung notwendig machte.

III. Einordnung in die Systematik des β-Zerfalls

Nach dem Leuchtnukleonmodell des Schalenbaues der Atomkerne sollte der Grundzustand des ^{131}Te ein $d_{3/2}$-Term, der des ^{131}J ein $g_{7/2}$-Term sein[6]. Der β-Übergang $d_{3/2} - g_{7/2}$ in den Grundzustand des ^{131}J ist demnach hoch verboten ($\Delta I = 2, \Delta l = 2$), die $\log fT$-Werte für derartige Übergänge sind nach dem bisher vorliegenden empirischen Material stets größer als 12[6]. Für die $\log fT$-Werte der hier gefundenen Übergänge in angeregte Niveaus des ^{131}J errechnen sich unter Berücksichtigung der Verzweigung für $\beta_2 = 1{,}35$ MeV: $\log fT = 5{,}6$, für $\beta_1 = 2{,}0$ MeV: $\log fT = 6{,}2$. Es sollte sich hierbei nach[6] um einen erlaubten und einen einfach verbotenen Übergang handeln. Nach dem Schalenmodell ist es also durchaus verständlich, daß kein direkter β-Übergang in den Grundzustand des ^{131}J nachgewiesen werden konnte.

Herrn cand. chem. G. Herrmann danke ich herzlich für die Ausarbeitung des Szilard-Chalmers-Verfahren für Tellur und Herrn Priv. Doz. Dr. A. Flammersfeld für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

[6] M. G. Mayer, S. A. Moszkowski u. L. W. Nordheim, Rev. mod. Physics **23**, 315 [1951].

Zur Theorie des Elektrons III

Von Walter Wessel

USAF Institute of Technology, Wright Field, Dayton Ohio USA

(Z. Naturforschg. **7a**, 583–593 [1952]; eingegangen am 20. Februar 1952)

Die Methode der Differenzenoperatoren wird voll entwickelt unter Benutzung eines Modells des Spinelektrons von Rosen, das sich dem unsern als kinematisch äquivalent erweist. Zur Beseitigung einer Realitätsschwierigkeit in der Interpretation der Invarianten K wird eine Abänderung der Theorie (Vertauschung der Operatoren ι_k und $\varkappa_k$) vorgenommen. Danach läßt sich zeigen, daß der kürzlich auf Grund klassischer Betrachtungen vorgeschlagene Massenoperator ein zusätzliches magnetisches Moment des Elektrons von der Größenordnung 1/137 eines Bohrschen Magnetons ergibt. Seine genaue Bestimmung hat noch mathematische Schwierigkeiten, hauptsächlich wegen der unendlichen Matrizen in der ungestörten Gleichung. Beim Einsetzen einer endlichen und nicht ganz äquivalenten Darstellung der Kommutatoralgebra ergibt sich die Dirac-Gleichung genau, jedoch das Zusatzmoment um einen Faktor 16/3 zu groß.

Das Ziel der vorliegenden Theorie ist öfter beschrieben worden[1]. Es handelt sich darum, von den für die Rückwirkung der Strahlung auf ein bewegtes Elektron charakteristischen Effekten, der natürlichen Breite der Quantenzustände einerseits, der als Lambshift bekannten Termverschiebung andererseits, mindestens den zweiten ohne Heranziehung der Feldquantelung durch eine beschränkte Vermehrung der Zahl der Freiheitsgrade zu beschreiben. Während man in der Quantenelektrodynamik mit endlichen (z. B. Diracschen) Teilchenmatrizen und unendlich vielen Strahlungsfreiheitsgraden arbeitet, versuchen wir die Teilchen durch unendliche Matrizen zu beschreiben, um damit der Feldquantelung, wenigstens für das Einelektronen-Problem, ganz zu entgehen.

Beide oben genannten Effekte liegen beim Wasserstoffproblem in der Größenordnung von 1/137 der Feinstrukturaufspaltung. Es waren auch schon auf einer weiter zurückliegenden Stufe dieser Theorie[2], als es noch nicht gelungen war, alle Vertauschungsrelationen widerspruchsfrei zu machen, Gesichtspunkte dafür aufgetreten, daß sie Abweichungen von der Dirac-Gleichung in dieser Größenordnung liefern sollte. Die Widerspruchsfreiheit wurde später hergestellt durch Einführung des Momentes des Elektrons als einer selbständigen Variablen[3], und man hätte schon damals erwarten

[1] Eine kurze Zusammenfassung der bisher verfolgten Gedankengänge findet man Physic. Rev. **83**, 1031 [1951].

[2] W. Wessel, Ann. Physik **43**, 565 [1943].

[3] W. Wessel, Z. Naturforschg. **1**, 622 [1946].

berücksichtigen, jeder Meßpunkt der Abb. 3, 4 und 6 eine gesonderte Meßreihe mit Bestrahlung und chemischer Abtrennung notwendig machte.

III. Einordnung in die Systematik des β-Zerfalls

Nach dem Leuchtnukleonmodell des Schalenbaues der Atomkerne sollte der Grundzustand des ^{131}Te ein $d_{3/2}$-Term, der des ^{131}J ein $g_{7/2}$-Term sein[6]. Der β-Übergang $d_{3/2} - g_{7/2}$ in den Grundzustand des ^{131}J ist demnach hoch verboten ($\Delta I = 2, \Delta l = 2$), die log fT-Werte für derartige Übergänge sind nach dem bisher vorliegenden empirischen Material stets größer als 12[6]. Für die log fT-Werte der hier gefundenen Übergänge in angeregte Niveaus des ^{131}J errechnen sich unter Berücksichtigung der Verzweigung für $\beta_2 = 1{,}35$ MeV: log $fT = 5{,}6$, für $\beta_1 = 2{,}0$ MeV: log $fT = 6{,}2$. Es sollte sich hierbei nach[6] um einen erlaubten und einen einfach verbotenen Übergang handeln. Nach dem Schalenmodell ist es also durchaus verständlich, daß kein direkter β-Übergang in den Grundzustand des ^{131}J nachgewiesen werden konnte.

Herrn cand. chem. G. Herrmann danke ich herzlich für die Ausarbeitung des Szilard-Chalmers-Verfahren für Tellur und Herrn Priv. Doz. Dr. A. Flammersfeld für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

[6] M. G. Mayer, S. A. Moszkowski u. L. W. Nordheim, Rev. mod. Physics **23**, 315 [1951].

Zur Theorie des Elektrons III

Von Walter Wessel

USAF Institute of Technology, Wright Field, Dayton Ohio USA

(Z. Naturforschg. **7a**, 583–593 [1952]; eingegangen am 20. Februar 1952)

Die Methode der Differenzenoperatoren wird voll entwickelt unter Benutzung eines Modells des Spinelektrons von Rosen, das sich dem unsern als kinematisch äquivalent erweist. Zur Beseitigung einer Realitätsschwierigkeit in der Interpretation der Invarianten K wird eine Abänderung der Theorie (Vertauschung der Operatoren ι_k und $\varkappa_k$) vorgenommen. Danach läßt sich zeigen, daß der kürzlich auf Grund klassischer Betrachtungen vorgeschlagene Massenoperator ein zusätzliches magnetisches Moment des Elektrons von der Größenordnung 1/137 eines Bohrschen Magnetons ergibt. Seine genaue Bestimmung hat noch mathematische Schwierigkeiten, hauptsächlich wegen der unendlichen Matrizen in der ungestörten Gleichung. Beim Einsetzen einer endlichen und nicht ganz äquivalenten Darstellung der Kommutatoralgebra ergibt sich die Dirac-Gleichung genau, jedoch das Zusatzmoment um einen Faktor 16/3 zu groß.

Das Ziel der vorliegenden Theorie ist öfter beschrieben worden[1]. Es handelt sich darum, von den für die Rückwirkung der Strahlung auf ein bewegtes Elektron charakteristischen Effekten, der natürlichen Breite der Quantenzustände einerseits, der als Lambshift bekannten Termverschiebung andererseits, mindestens den zweiten ohne Heranziehung der Feldquantelung durch eine beschränkte Vermehrung der Zahl der Freiheitsgrade zu beschreiben. Während man in der Quantenelektrodynamik mit endlichen (z. B. Diracschen) Teilchenmatrizen und unendlich vielen Strahlungsfreiheitsgraden arbeitet, versuchen wir die Teilchen durch unendliche Matrizen zu beschreiben, um damit der Feldquantelung, wenigstens für das Einelektronen-Problem, ganz zu entgehen.

Beide oben genannten Effekte liegen beim Wasserstoffproblem in der Größenordnung von 1/137 der Feinstrukturaufspaltung. Es waren auch schon auf einer weiter zurückliegenden Stufe dieser Theorie[2], als es noch nicht gelungen war, alle Vertauschungsrelationen widerspruchsfrei zu machen, Gesichtspunkte dafür aufgetreten, daß sie Abweichungen von der Dirac-Gleichung in dieser Größenordnung liefern sollte. Die Widerspruchsfreiheit wurde später hergestellt durch Einführung des Momentes des Elektrons als einer selbständigen Variablen[3], und man hätte schon damals erwarten

[1] Eine kurze Zusammenfassung der bisher verfolgten Gedankengänge findet man Physic. Rev. **83**, 1031 [1951].

[2] W. Wessel, Ann. Physik **43**, 565 [1943].

[3] W. Wessel, Z. Naturforschg. **1**, 622 [1946].

können, daß es mit einem Betrage von der Größenordnung 1/137 eines Bohrschen Magnetons in Erscheinung treten werde. Wir konnten aber zunächst nur seine Poisson-Klammern bzw. Vertauschungsrelationen angeben und Operatoren aufstellen, die ihnen genügten; dagegen war es lange Zeit nicht möglich, über seinen Erwartungswert etwas auszusagen, weil es nicht gelingen wollte, den Massenoperator in der Wellengleichung festzulegen, und daher keine Eigenfunktionen berechnet werden konnten.

Inzwischen wurden durch die Vervollkommnung der experimentellen Technik die lange vermuteten Abweichungen von der Dirac-Gleichung mit großer Sicherheit nachgewiesen[4]; zugleich machte die Quantenelektrodynamik Fortschritte, und Schwinger konnte zeigen[5], daß sich der stationäre Anteil der Strahlungskorrektion in Übereinstimmung mit der beobachteten Termverschiebung durch ein zusätzliches magnetisches Moment des Elektrons in Höhe von $1/2\pi \cdot 1/137$ eines Bohrschen Magnetons beschreiben läßt. Schließlich gelangte auch der Verfasser in zwei vorangehenden Arbeiten[6] zu einer durch klassische und quantentheoretische Argumente gestützten Form des Massenoperators, nämlich der Funktion

$$m\,(I,K) = m_0\,\mathfrak{Cof}\,(I'K + \text{const.}), \tag{1}$$

wobei

$$I' = \frac{3}{2}\,\frac{\hbar c}{e^2} \simeq \frac{3}{2}\cdot 137 \tag{2}$$

und K die für dies ganze Problem charakteristische eine Invariante des Momententensors ist. Die andere, I, ist hier in die Konstanten eingeschlossen zu denken; die Abhängigkeit davon tritt erst später hervor.

Es ist der sowohl im mathematischen wie im physikalischen Sinne „wesentlich" singulären Funktion (1) gewiß nicht leicht anzusehen, daß sie nur zu einer Feinstrukturstörung von der Größenordnung $1/I'$ führen soll, und doch wird man sehen, daß das der Fall ist. Wir zeigen es im folgenden in den vier bereits in der vorangedruckten Einleitung gekennzeichneten Schritten. Der Nachweis des Zusatzmomentes und seine näherungsweise Auswertung gestalten sich mit den bisher entwickelten Hilfsmitteln sehr einfach und beinahe anschaulich. Die Schwierigkeit liegt bei der ungestörten Gleichung, deren Integrationstheorie wir mit Hinblick auf die Schwierigkeit mit dem Massenoperator immer noch zurückgestellt haben. Es wird natürlich angenommen, und wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß sie der Diracschen in den ersten Näherungen äquivalent ist, doch ist das wegen der in den unendlichen Darstellungen bestehenden (und in der vorliegenden Fassung wahrgenommenen) Möglichkeit eines Ansatzes mit rein positiver Energie nicht leicht zu zeigen. Um zu einem vorläufigen Überblick zu kommen, setzen wir im letzten Abschnitt eine endliche und (in einer Nebenbedingung) nicht ganz äquivalente Darstellung ein, was zu den am Schluß der Zusammenfassung genannten Ergebnissen führt.

1. Die „Wellengleichung" lautete in der bisher angenommenen Form[1]

$$\iota_k\, g^k = -\,m\,(I,K)\,c\cdot\mathfrak{l}\; I^2 - K^2, \tag{1.1}$$

wobei

$$g^k = p^k + \frac{e}{c}A^k \tag{1.2}$$

(p_k = Energie-Impulsvektor, A_k = Viererpotential) ist. Die ι-Komponenten wurden bisher durchweg in einer ι^4-Darstellung gegeben, d. h. in einer solchen, in der ι^4 Diagonalmatrix ist. Wie ausführlich gezeigt wurde[1], ist diese Darstellung für einen Massenoperator der Form (1) nicht mehr möglich, weil seine Matrixelemente divergieren; man kann aber sehr übersichtlich in einer K-Darstellung arbeiten. Bisher wurde diese Darstellung nur für das Schwerpunktssystem, d. h. für eine kräftefreie Partikel mit $\mathfrak{p} = 0$, ausgearbeitet[6a], wobei ι^4 und der korrespondierende Operator $\varkappa^4$ die Form von Differenzenoperatoren annehmen. Wir verallgemeinern zunächst diese Darstellung für alle ι- bzw. $\varkappa$-Komponenten. Das gelingt am einfachsten und anschaulichsten, wenn man auf die alten, kanonisch konjugierten p_k, q_k, $k = 1 \ldots 4$ zurückgeht, mit denen diese unendlichen Darstellungen zuerst entwickelt wurden[7], und diese durch geeignete Polarkoordinaten ausdrückt. Man kommt dann zu einer Quantelung des Spins im Raume von Eulerschen Parametern, deren Möglichkeit schon von Bopp erkannt[8] und die in einer für unsere Zwecke besonders

[4] W. E. Lamb u. R. C. Retherford, Physic. Rev. **79**, 549 [1950]; **81**, 222 [1951].

[5] J. Schwinger, Physic. Rev. **73**, 416 [1948]; **76**, 790 [1949].

[6] W. Wessel, Z. Naturforschg. **6a**, 173, 178 [1951]. Im folgenden als [6a] und [6b] zitiert.

[7] W. Wessel, Physic. Rev. **76**, 1512 [1949].

[8] F. Bopp u. R. Haag, Z. Naturforschg. **5a**, 644 [1951].

geeigneten Form von Rosen[9] angegeben wurde. Bekanntlich[10] läßt sich die Rotation einer starren Kugel um ihren Mittelpunkt in homogener Form durch die Bewegung eines Punktes mit vier Koordinaten auf einer Einheitskugel

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + \chi^2 = 1 \tag{1.3}$$

beschreiben, wobei die $\xi \ldots \chi$ die folgenden Funktionen der Eulerschen Winkel θ, ψ, φ sind:

$$\begin{aligned} \xi &= \sin\frac{1}{2}\theta \sin\frac{1}{2}(\psi - \varphi), \\ \eta &= \sin\frac{1}{2}\theta \cos\frac{1}{2}(\psi - \varphi), \\ \zeta &= \cos\frac{1}{2}\theta \sin\frac{1}{2}(\psi + \varphi), \\ \chi &= \cos\frac{1}{2}\theta \cos\frac{1}{2}(\psi + \varphi). \end{aligned} \tag{1.4}$$

Die Quantelung der Rotation in diesem Raume ist im Gegensatz zur Quantelung des Bahndrehimpulses einer punktförmigen Partikel in ganzen und halbganzen Vielfachen von $\hbar$ möglich. Rosen führt nun einen weiteren Freiheitsgrad ein — ein eigentümlicher kinematischer Trick, der noch genauer untersucht werden sollte — indem er der Kugel, auf der sich der Bildpunkt bewegt, einen willkürlichen Radius ϱ gibt. Man gewinnt dann, wenn man noch der Kürze halber die Eulerschen Winkel zu

$$\alpha = \frac{\theta}{2}, \quad \beta = \frac{1}{2}(\varphi - \psi + \pi), \quad \gamma = \frac{1}{2}(\varphi + \psi) \tag{1.5}$$

zusammenfaßt, vier *unabhängige* Koordinaten

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \varrho \sin\alpha \cos\beta, \\ \xi_2 &= \varrho \sin\alpha \sin\beta, \\ \xi_3 &= \varrho \cos\alpha \sin\gamma, \\ \xi_4 &= \varrho \cos\alpha \cos\gamma \end{aligned} \tag{1.6}$$

mit $0 \le \alpha \le \pi/2$, $0 \le \beta \le 2\pi$, $0 \le \gamma \le 2\pi$, zu denen sich auf die übliche Weise über die kinetische Energie der Rotation vier Impulse $\pi_1 \ldots \pi_4$ einführen lassen. Unser Elektron verhält sich nun, zunächst was den Drehimpuls anbelangt, genau wie diese Rosensche Partikel. Man braucht nur unsere p_k, q_k a. a. O.[7] mit den π_k, ξ_k Rosens zu identifizieren, um die Rosenschen M_k, Formeln (14) und (13) l. c.[9], mit unsern M_k, Formel (13) l. c.[7] in Übereinstimmung zu finden. Dabei treten, da es sich um eine reine Rotation handelt, die Koordinate ϱ und der dazu konjugierte Impuls nicht in Erscheinung. Aber mit vier unabhängigen Koordinaten und Impulsen kann man natürlich mehr darstellen als eine reine Rotation und alle unsere 16 Operatoren aus der p, q-Darstellung in eine Darstellung im Raume der $\varrho, \alpha, \beta, \gamma$ umrechnen. Beginnen wir wieder mit den Vierervektorkomponenten ι^4 und $\varkappa^4$. Nach[7] lauten sie

$$\left.\begin{matrix} \iota^4 \\ \varkappa^4 \end{matrix}\right\} = \frac{1}{4}\sum_{k=1}^{4}(p^2{}_k \mp q^2{}_k). \tag{1.7}$$

Indem man hier die q_k durch die ξ_k und die p_k durch $-i\partial/\partial\xi_k$ ersetzt und alles nach (1.6) auf die $\varrho, \alpha, \beta, \gamma$ umrechnet, findet man mit Benutzung der Formeln (24) und (31) a. a. O.[9] und mit unserer Bezeichnung σ für S:

$$\left.\begin{matrix} \iota^4 \\ \varkappa^4 \end{matrix}\right\} = -\frac{1}{4}\frac{1}{\varrho^3}\frac{\partial}{\partial\varrho}\varrho^3\frac{\partial}{\partial\varrho} + \frac{\sigma(\sigma+1)}{\varrho^2} \mp \frac{\varrho^2}{4}. \tag{1.8}$$

Mit Hilfe der Vertauschungsrelation[7]

$$[\iota^4 \varkappa^4] = iK \tag{1.9}$$

ergibt sich daraus sofort

$$K = \frac{1}{2i}\left(\varrho\frac{\partial}{\partial\varrho} + 2\right). \tag{1.10}$$

Die Formeln (1.8), (1.10) treten an die Stelle der Formeln (3.2), (3.6), (3.7) a. a. O.[6a] und verallgemeinern sie für den Fall beliebigen Spins[11]. Wie man sieht, drückt sich die wichtige Invariante K in schönster Einfachheit nur noch durch ϱ und $\partial/\partial\varrho$ aus. Es ist interessant zu sehen, daß auch die andere Invariante, I, die die ganze Darstellung bestimmt, indem sie den Wert der Spinquantenzahl nach unten begrenzt[12], sich sehr einfach und anschaulich in diesen Polarkoordinaten ausdrückt. Wenn man K kennt, führt der übersichtlichste Weg dazu über die Formel

$$\vec{M}\vec{\Pi} = IK. \tag{1.11}$$

Wir bestimmen daher zunächst die M- und Π-Komponenten. Die ersten wurden schon von Rosen, Formeln (44) a. a. O.[9], angegeben. Die Π-Komponenten lauten nach[7] (sie sind dort in einer P, Q-Darstellung angegeben und müssen erst in die p, q-Darstellung zurückübertragen werden):

[9] N. Rosen, Physic. Rev. **82**, 621 [1951].

[10] Vgl. z. B. E. T. Whittaker, Analytical Dynamics, London 1937.

[11] Die alten Formeln gehen aus den neuen durch $\sigma = 0$, $N = 4$ hervor. Die Verallgemeinerung darf also nicht wie a. a. O.[6a] durch Erhöhung der Dimensionszahl, sondern muß durch Einführung des Spins in (1.8) erfolgen; d. h. die alten Formeln geben zwar eine Darstellung der Vertauschungsrelationen (1.2) a. a. O., die auch (1.3) a. a. O. genügt, aber sie lassen sich nicht in eine Darstellung der vollen 16-gliedrigen Algebra einfügen.

[12] W. Wessel, Z. Naturforschg. **4a**, 645 [1949].

$$\Pi_1 = -\frac{1}{2}(p_1 q_3 + p_2 q_4 + p_3 q_1 + p_4 q_2),$$
$$\Pi_2 = \frac{1}{2}(p_1 q_4 - p_2 q_3 - p_3 q_2 + p_4 q_1), \quad (1.12)$$
$$\Pi_3 = -\frac{1}{2}(p_1 q_1 + p_2 q_2 - p_3 q_3 - p_4 q_4),$$

woraus sich z. B.

$$\Pi_3 = \frac{1}{2i}\left(\cos 2\alpha \cdot \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} - \sin 2\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha}\right) \quad (1.13)$$

und ähnliche, etwas kompliziertere Formeln für Π_1 und Π_2 ergeben. Mit alledem erhält man nach (1.11) mit Benutzung von (1.10)

$$I = \frac{1}{2i}\left(\frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{\partial}{\partial \beta}\right). \quad (1.14)$$

Das stimmt überein (bis auf den aus unsern Vertauschungsrelationen eliminierten Faktor $\hbar$) mit dem Operator M_z', Formel (44) bei Rosen, d. h. *der Minimalspin ist die z-Komponente des Drehimpulses im körperfesten Bezugssystem.*

Die noch ausstehenden Komponenten des Vierervektors ι_k, den wir für die Gl. (1.1) brauchen, sowie des Vektors $\varkappa_k$, an dem wir nachher noch mehr interessiert sein werden, ergeben sich nun nach[7] durch

$$\iota_k = i[\iota_4 \Pi_k], \quad \varkappa_k = i[\varkappa_4 \Pi_k], \quad k = 1, 2, 3. \quad (1.15)$$

Um diese Operationen auszuführen, gehen wir besser von der Polardarstellung (1.13) wieder zu einer Darstellung zurück, in der die Π_k als Matrizen nach den Eigenwerten des Drehimpulses σ und seiner dritten Komponente μ beziffert sind. Mit Rücksicht auf den Massenoperator (1) können wir jedoch ι^4 als dritten Index nicht mehr brauchen, sondern wir müssen auch hier zu einer K-Darstellung übergehen. Erfreulicherweise führt das zu einer großen Vereinfachung. In einer Darstellung, in der K selbst diagonal ist, fällt der Index σ, den wir in Formel (3.13) a. a. O.[12] hinzufügen mußten (er ist dort noch als $\varkappa$ bezeichnet) fort; in der Tat erscheint σ in unserer gegenwärtigen Formel (1.10) nicht mehr. Die a_σ, a_σ^+ (bzw. $a_\varkappa$, $a_\varkappa^+$) in der eben erwähnten Formel (3.13) können daher als vertauschbar behandelt werden. Man entgeht dadurch ganz den beträchtlichen Komplikationen, die ihre Bestimmung in der ι^4-Darstellung macht (vgl. [1], Anhang I). Da die a_σ, a_σ^+ unbeschadet der Hermitezität der Π-Matrizen auch nicht reell zu sein brauchen, kann man in Auflösung von (3.13) a. a. O.[12] direkt setzen

$$\left.\begin{matrix} a_\sigma \\ a_\sigma^+ \end{matrix}\right\} = c_\sigma (K \pm i\sigma), \quad (1.16)$$

wobei c_σ die früher schon benutzte Abkürzung

$$c_\sigma = \frac{\sqrt{1 - I^2/\sigma^2}}{\sqrt{(2\sigma - 1)(2\sigma + 1)}} \quad (1.17)$$

bedeutet. Danach lassen sich die Formeln (3.9) a. a. O.[12] in der übersichtlichen Vektorform

$$\vec{\Pi} = c_\sigma (K + i\sigma)\vec{\Lambda} + IK\vec{M}/\sigma(\sigma + 1) + \vec{\Lambda}^+ (K - i\sigma) c_\sigma \quad (1.18)$$

zusammenfassen. Der Vektor $\vec{M}$ steht für die gewöhnliche Drehimpulsmatrix zum Eigenwerte σ, d. h. in dem mittleren Term ist $\vec{\Pi}$ hinsichtlich σ diagonal, und die Komponenten der Vektoren $\vec{\Lambda}$ und $\vec{\Lambda}^+$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned}
\Lambda_1 + i\Lambda_2 &= -\sqrt{(\sigma+\mu)(\sigma+\mu-1)}\,\delta_{\sigma,\sigma'+1}\,\delta_{\mu,\mu'+1}, \\
\Lambda_1 - i\Lambda_2 &= \sqrt{(\sigma-\mu-1)(\sigma-\mu)}\,\delta_{\sigma,\sigma'+1}\,\delta_{\mu,\mu'-1}, \\
\Lambda_3 &= \sqrt{(\sigma+\mu)(\sigma-\mu)}\,\delta_{\sigma,\sigma'+1}\,\delta_{\mu\mu'} \\
\Lambda_1^+ + i\Lambda_2^+ &= \sqrt{(\sigma-\mu+1)(\sigma-\mu+2)}\,\delta_{\sigma,\sigma'-1}\,\delta_{\mu,\mu'+1} \\
\Lambda_1^+ - i\Lambda_2^+ &= -\sqrt{(\sigma+\mu+1)(\sigma+\mu+2)}\,\delta_{\sigma,\sigma'-1}\,\delta_{\mu,\mu'-1}, \\
\Lambda_3^+ &= \sqrt{(\sigma+\mu+1)(\sigma-\mu+1)}\,\delta_{\sigma,\sigma'-1}\,\delta_{\mu,\mu'}.
\end{aligned} \quad (1.19)$$

Es folgt daraus für die Vertauschung von Λ bzw. Λ^+ mit einer Funktion von σ

$$\vec{\Lambda} f(\sigma) = f(\sigma - 1)\vec{\Lambda}, \quad \vec{\Lambda}^+ f(\sigma) = f(\sigma + 1)\vec{\Lambda}^+. \quad (1.20)$$

Um nun die Operationen (1.15) durchzuführen, müssen wir entweder in (1.18) den Operator K aus (1.10) einsetzen oder umgekehrt in (1.8) zu einer K-Darstellung übergehen. Da wir an dieser interessiert sind, setzen wir wieder wie a. a. O.[6a]

$$\varrho = e^{\frac{2}{i}\frac{\partial}{\partial K}}. \quad (1.21)$$

Die ι^4, $\varkappa^4$ von (1.8) erscheinen dann wieder als Differenzenoperatoren:

$$\left.\begin{matrix}\iota^4\\ \varkappa^4\end{matrix}\right\} f(K) = (\sigma - iK)(\sigma + iK + 1) f(K - i) \pm \frac{1}{4} f(K + i), \quad (1.22)$$

und damit ergeben sich die räumlichen Komponenten nach (1.15) mit (1.18) unter Rücksicht auf (1.20) — die Größen K und σ kommutieren — zu

$$\left.\begin{matrix}\vec{\iota}\\ \vec{\varkappa}\end{matrix}\right\} f(K) = \left\{ c_\sigma (\sigma - iK)(\sigma - 1 - iK)\vec{\Lambda} + \vec{\Lambda}^+ (\sigma + iK)(\sigma + 1 + iK) c_\sigma - I\vec{M}(\sigma - iK)(\sigma + iK + 1)/\sigma(\sigma + 1) \right\} f(K - i) \pm \frac{1}{4} \left\{ c_\sigma \vec{\Lambda} + \vec{\Lambda}^+ c_\sigma + I\vec{M}/\sigma(\sigma + 1) \right\} f(K + i). \quad (1.23)$$

Hiermit haben wir unsern ganzen Operatorenapparat einheitlich in eine K-Darstellung umgerechnet, in der neben K noch I, σ und μ diagonal sind. Das Spektrum von K ist, wie oft bemerkt wurde und übrigens aus (1.10) sofort zu ersehen ist, kontinuierlich von $-\infty$ bis $+\infty$. Die Invariante I ist ganz oder halbganz; σ läuft von I bis Unendlich in Schritten von einer Einheit, und $-\sigma \leq \mu \leq \sigma$. Der hermitesch reelle Charakter von $\vec{\Pi}$ ist aus (1.18) unmittelbar ersichtlich, wenn man bedenkt, daß beim Übergang zu $\vec{\Pi}^+$ sich $c_\sigma (K + i\sigma)\vec{\Lambda}$ in $\vec{\Lambda}^+ (K - i\sigma) c_\sigma$ verwandelt. Die Abhängigkeit von K ist linear — es handelt sich um keinen Differenzenoperator —; wir können z. B. weiter unten nach K integrieren. Die Hermitezität der ι- und $\varkappa$-Komponenten ist aus ihrer Differenzendarstellung nicht so unmittelbar ersichtlich, folgt aber aus ihrer Ableitung.

2. Nach diesen Vorbereitungen können wir uns der Wellengleichung zuwenden, die wir vorläufig weiter in der l. c.[3] begründeten Form (1.1), jedoch mit nicht-konstantem m, annehmen, also in Verbindung mit (1) als

$$\iota_k g^k = -m_0 c (I^2 + K^2)^{\frac{1}{2}} \mathfrak{Cof}(\Gamma K + \text{const.}). \quad (2.1)$$

Sie ist in dieser Form klassisch zu verstehen. Unsere K-Darstellung erlaubte an und für sich, sie unverändert in die Quantentheorie zu übernehmen, doch spricht außer dem Gesichtspunkte mathematischer Einfachheit, der uns schon früher[6b] eine Linearisierung der Quadratwurzel rechter Hand hatte in Aussicht nehmen lassen, auch ein mehr physikalischer Gesichtspunkt dafür. Die Quadratwurzel rührt daher, daß in der klassischen Theorie $\iota_k / \sqrt{I^2 + K^2}$ die Vierergeschwindigkeit darstellt, d. h. es ist klassisch $\iota_k \iota^k = -(I^2 + K^2)$. Diese letzte Beziehung ist durch die quantentheoretischen Darstellungen nicht mehr erfüllt; es gilt vielmehr, wie man am einfachsten mit der alten Darstellung[7] nachrechnet

$$\iota_k \iota^k = -I^2 - K^2 + 1 \quad (2.2)$$

und übrigens

$$\varkappa_k \varkappa^k = I^2 + K^2 - 1. \quad (2.3)$$

Diese Invarianten sind also quantentheoretisch nicht mehr definit. In gewissem Sinne kehren sich für ein Elektron mit $I = 1/2$ die Verhältnisse sogar um. Die Hauptbeiträge für die Observablenmatrizen werden nämlich durch kleine K beigesteuert; dies in Verbindung mit dem Werte $I^2 = 1/4$ macht dann ι „meistens" raumartig und $\varkappa$ „meistens" zeitartig. Nun hat die Vierergeschwindigkeit schon bei Dirac und ebenso bei uns nicht den Charakter einer Schwerpunktsgeschwindigkeit und mag daher ganz wohl auch größer als die Lichtgeschwindigkeit sein, doch kann man ohne Störung der Hermitezität den Radikanden in (2.1) nicht durch $I^2 + K^2 - 1$ ersetzen. Man wird daher trachten, die Quadratwurzel zu linearisieren bzw. den Ausdruck in (2.1) zu rationalisieren. Das letzte Wort kann dazu nur von der Erfahrung gesprochen werden. Wir wiederholen hier ein schon geübtes Verfahren[6b] lediglich mit den Abwandlungen, die sich aus der veränderten Form von ι_k und $\varkappa_k$ ergeben. Da es sich um ein reines Massenproblem handelt, gehen wir zur kräftefreien Bewegung und zum Schwerpunktssystem: $\mathfrak{g} = \mathfrak{p} = 0$, $g^4 = p^4 = mc$ über. Die Integrationskonstante wird sich nachher als ganz unwesentlich erweisen und möge gleich fortgelassen werden. Das Ruhmassenproblem lautet dann also mit Einführung einer ψ-Funktion:

$$m\iota^4 \psi(K) = m_0 (I^2 + K^2)^{\frac{1}{2}} \mathfrak{Cof}\, \Gamma K \cdot \psi(K), \quad (2.4)$$

wobei ι^4 der eine Differenzenoperator (1.22) ist. Wie früher ist der wesentliche Bestandteil der Lösung ein Faktor

$$U = e^{i\frac{\Gamma}{2}K^2}. \quad (2.5)$$

Wir führen damit eine unitäre Transformation durch, d. h. wir setzen

$$\psi = U\chi \quad (2.6)$$

und multiplizieren von links mit

$$U^{+} = e^{-i\frac{\Gamma}{2}K^2}. \tag{2.7}$$

Es ergibt sich linkerhand auf Grund von (1.22)

$$U^{+}\iota^4 U\chi = e^{-i\frac{\Gamma}{2}}\left\{\mathfrak{Cof}\,\Gamma K\cdot\iota^4 + \mathfrak{Sin}\,\Gamma K\cdot\varkappa^4\right\}\chi, \tag{2.8}$$

wobei ι^4 und $\varkappa^4$ wieder die Operatoren (1.22), jetzt in Anwendung auf χ sind. Die rechte Seite von (2.4) geht in sich über, weil sie außer von K nur von I abhängt, das mit allen Variablen kommutiert. Wir setzen nun weiter (Π ist hier die Π-Funktion)

$$\chi(K) = 2^{-iK}\,\Pi(\sigma - iK)\,\varphi(K) \tag{2.9}$$

und erhalten damit nach (1.22)

$$\left.\begin{matrix}\iota^4\\ \varkappa^4\end{matrix}\right\}\chi(K) = \frac{\chi(K)}{\varphi(K)}\cdot\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}(\sigma+1+iK)\,\varphi(K-i)\\ \pm(\sigma+1-iK)\,\varphi(K+i).\end{matrix}\right. \tag{2.10}$$

Offenbar erhält man zwei besonders einfache Ausdrücke für

$$\varphi(K) = \text{const.} = C_\sigma, \tag{2.11}$$

nämlich

$$\begin{aligned}\iota^4\chi(K) &= (\sigma+1)\,\chi(K),\\ \varkappa^4\chi(K) &= iK\cdot\chi(K).\end{aligned} \tag{2.12}$$

Das ergibt nach (2.8)

$$U^{+}\iota^4 U\chi = e^{-i\frac{\Gamma}{2}}\left\{(\sigma+1)\,\mathfrak{Cof}\,\Gamma K + iK\,\mathfrak{Sin}\,\Gamma K\right\}\chi. \tag{2.13}$$

Die rechte Seite ist noch keine Invariante, doch wird sie es, wenn man σ durch seinen kleinsten Wert $|I|$ ersetzt. (Wir verstehen weiterhin unter I immer diesen Absolutwert.) Führt man also in (2.4) an Stelle der irrationalen rechten Seite die Funktion

$$m_I(K) = m_0 e^{-i\frac{\Gamma}{2}}\left\{(I+1)\,\mathfrak{Cof}\,\Gamma K + iK\,\mathfrak{Sin}\,\Gamma K\right\} \tag{2.14}$$

ein, die bis auf den Ersatz von I durch $I+1$ fast den gleichen Absolutbetrag hat, so hat man eine Differenzengleichung, die jedenfalls den einen Eigenwert $m = m_0$ gehörig zum Zustande $\sigma = I$ hat. Die zugehörige Eigenfunktion, d. i. nach (2.5), (2.6), (2.9) und (2.11)

$$\psi(K) = C_I e^{i\frac{\Gamma}{2}K^2} 2^{-iK}\,\Pi(I - iK) \tag{2.15}$$

ist stetig und normierbar; z. B. gilt für $I = \frac{1}{2}$

$$\Pi\left(\frac{1}{2} - iK\right)\Pi\left(\frac{1}{2} + iK\right) = \pi\frac{\frac{1}{4} + K^2}{\mathfrak{Cof}\,\pi K}, \tag{2.16}$$

daher

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi_{\frac{1}{2}}|^2\,dK = \frac{\pi}{2}\,|C_{\frac{1}{2}}|^2. \tag{2.17}$$

Die Differenzengleichung für die Masse lautet also jetzt

$$m\,\iota^4\psi(K) = m_I(K)\,\psi(K), \tag{2.18}$$

wobei ι^4 der Operator (1.22) und m_I die Funktion (2.14) ist. Zu der Frage, ob sie außer $m = m_0$ noch weitere Eigenwerte hat, konnten wir noch keine Fortschritte machen. Erinnert sein möge noch, daß jede Lösung einer solchen Differenzengleichung nur bis auf Multiplikation mit einer willkürlichen Funktion von K mit der Periode i, z. B. mit $1/\mathfrak{Cof}\,2\pi n K$, n ganz, festgelegt ist. Jeder Eigenwert ist also unendlich vielfach entartet, und durch halbganze n könnte man auch Funktionen zum Eigenwerte $m = -m_0$ herstellen. Diese ziemlich triviale Eigenschaft der Differenzengleichung dürfte aber physikalisch ohne Belang sein, denn sie tritt in der ι^4-Darstellung, von der wir ausgingen, nicht auf. Da die Möglichkeit wesentlich positiver Energieeigenwerte in unsern Darstellungen von besonderem Interesse ist, möge genauer gezeigt werden, daß ihr Erfülltsein auch durch die Umdeutung von (2.4) in (2.18) nicht aufgehoben wird. Wir gehen dazu aus von (2.18), führen wieder die unitäre Transformation (2.5) durch und dividieren danach von links mit $\mathfrak{Cof}\,\Gamma K$, was in der K-Darstellung möglich ist. Es ergibt sich

$$(m\,\iota^4 - (I+1)\,m_0)\,\chi + \mathfrak{Tg}\,\Gamma K\,(m\,\varkappa^4 - iK m_0)\,\chi = 0. \tag{2.19}$$

Hier kann man zur ι^4-Darstellung übergehen, weil $\mathfrak{Tg}\,\Gamma K$ integrabel ist und auch die Produkte mit $\varkappa^4$ und K endlich sind. Die Transformationsfunktionen wurden früher[1] ausführlich bestimmt. Die χ-Funktion ist dementsprechend von einem $\chi(K)$ in ein $\chi_{\iota'}$ umgerechnet zu denken. Eine Lösung von (2.19) erhalten wir offenbar, wenn gleichzeitig

$$\begin{aligned}m\,\iota^4\chi_{\iota'} &= m_0\,(I+1)\,\chi_{\iota'}\\ m\,\varkappa^4\chi_{\iota'} &= m_0\cdot iK\chi_{\iota'}\end{aligned} \tag{2.20}$$

ist. Die Matrix ι^4 hat die wesentlich positiven Eigenwerte (vgl. [7] oder [12]) $\iota^4 = I+1, I+2, \ldots$; man erhält also aus der ersten Gleichung (2.20)

$$m = m_0, \tag{2.21}$$

alle χ gleich Null außer χ_{I+1}, und damit ist auch die zweite Gleichung erfüllt. Man hat nämlich wegen

$$\varkappa^4 = i\,[\iota^4 K] \tag{2.22}$$

in ι^4-Darstellung

$$\langle \iota^4 | \varkappa^4 | \iota^{4'} \rangle = i\,(\iota^4 - \iota^{4'})\,\langle \iota^4 | K | \iota^{4'} \rangle. \quad (2.23)$$

Diese Matrixelemente sind von Null verschieden nur für $\iota^4 = \iota^{4'} \pm 1$; wenn also ι^4 seinen tiefsten Wert $I + 1$ hat, so hat man

$$\langle I+2 | \varkappa^4 | I+1 \rangle \chi_{I+1} = i \langle I+2 | K | I+1 \rangle \chi_{I+1}, \quad (2.24)$$

und das ist eben die einzige Komponente der zweiten Gleichung (2.20) mit nichtverschwindendem χ. Der Eigenwert (2.21) tritt also nicht zugleich negativ auf.

Bevor wir zur Anwendung der nun mathematisch völlig festgelegten Wellengleichung übergehen, möchten wir noch eine physikalische Abänderung vornehmen, die durch klassische und quantentheoretische Gesichtspunkte nahegelegt wird und den bisherigen Annahmen nicht widerspricht. Wir sagten schon im Hinblick auf (2.2) und (2.3), daß man quantentheoretisch einige Ursache habe, die Vektoren ι_k und $\varkappa_k$ zu vertauschen. Dies führt klassisch zu einer wesentlich besseren bzw. erst wirklich sinnvollen Bestimmung von K. Wir hatten nämlich früher [vgl. [6b], Formel (2.5)] die Bewegungsgleichung

$$K' = \frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}s} = \frac{1}{\hbar} Mc, \quad (2.25)$$

wobei Ableitung nach der Weltlinie gemeint ist, und die Hilfsmasse M mit dem Massenoperator m im kräftefreien Falle [vgl. ebendort Formel (3.9)] gemäß

$$M^2 = m^2 - m_0^2 \quad (2.26)$$

zusammenhängt. Setzt man nun wie bisher

$$m = m_0 \mathfrak{Cof}\, \Gamma K, \quad (2.27)$$

so folgt

$$M = m_0 \mathfrak{Sin}\, \Gamma K \quad (2.28)$$

und aus (2.25) durch Integration

$$\mathfrak{Tg}\, \frac{\Gamma K}{2} = \text{const.}\, e^{2\pi \Gamma s/\Lambda}, \quad (2.29)$$

$$\Lambda = h/m_0 c, \quad (2.30)$$

was nicht allgemein durch reelle K und s erfüllbar ist.

Diese Mißhelligkeit würde behoben sein, wenn m und M vertauscht wären. Man hätte dann

$$\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}s} = \frac{m_0 c}{\hbar} \mathfrak{Cof}\, \Gamma K, \quad (2.31)$$

und daraus würde folgen

$$\mathfrak{Tg}\, \Gamma K = \sin 2\pi\, \Gamma\, (s - s_0)/\Lambda, \quad (2.32)$$

so daß nun jedem Werte von s ein reeller Wert von K und jedem Werte von K reelle Werte von s entsprechen. Die Invariante K wird damit wie in einer sehr ähnlichen Betrachtung bei Bopp[13] einfach ein Art von Zeitmaß für das Teilchen, und es wird unmittelbar verständlich, warum sie ein kontinuierliches Eigenwertspektrum hat.

Überlegt man, was man ändern muß, um M und m zu vertauschen, so findet man, daß es genügt, statt wie bisher [Formeln (1.5) und (1.7) l. c.[6b]] die Geschwindigkeit u_k durch ι_k und ihre Zugeordnete U_k durch $\varkappa_k$ auszudrücken, vielmehr zu setzen

$$u_k = \frac{i\,\varkappa_k}{\sqrt{I^2 + K^2}}, \quad (2.33)$$

$$U_k = \frac{i\,\iota_k}{\sqrt{I^2 + K^2}}. \quad (2.34)$$

Die Vektoren bleiben dabei orthogonal und zeit- bzw. raumartig, d. h. es gilt weiter (klassisch)

$$\begin{aligned} u_k u^k &= -1, \\ U_k U^k &= +1, \\ u_k U^k &= 0. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Sie erfüllen auch, wie eine Überprüfung zeigt, die für die u_k und U_k geltenden Poisson-Klammern und haben daher, wenn man an der Hamilton-Funktion festhält, auch dieselben Bewegungsgleichungen. Wir haben also nur eine, allerdings nicht reelle, kanonische Transformation ausgeführt. In der Quantenmechanik entspricht dem eine — nichtunitäre — Ähnlichkeitsformation. Aus den Darstellungen (1.22), (1.23) berechnet man nämlich

$$\begin{aligned} e^{\frac{\pi}{2}K}\, \iota_k\, e^{-\frac{\pi K}{2}} &= i\varkappa_k, \\ e^{\frac{\pi}{2}K}\, \varkappa_k\, e^{-\frac{\pi K}{2}} &= i\iota_k. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Die Formeln (2.33), (2.34) entsprechen offenbar dem Gebrauch eines imaginären Weltlinienelementes. Wir brauchen das nicht besonders zum Ausdruck zu bringen, wenn wir nur, ähnlich wie in der „pseudoeuklidischen" Metrik alle *vierten* Vektorkomponenten, so hier *alle* Vektorkomponenten als rein imaginär behandeln, insbesondere im Schwerpunktssystem $g^4 = p^4 = im_0 c$ setzen. Die Differentialgleichung für den Massenoperator geht dann über in

$$\frac{\partial m}{\partial K} = \frac{3}{2} \frac{\hbar c}{e^2} \sqrt{m^2 + m_0^2}, \quad (2.37)$$

[13] F. Bopp u. L. Bauer, Z. Naturforschg. **4a**, 611 [1949].

was nunmehr

$$m(I,K) = m_0 \,\mathfrak{Sin}\, \Gamma K \tag{2.38}$$

nach sich zieht. Die Hilfsmasse M, Formel (3.8) a. a. O.[6]) wird dann zu $m_0 \,\mathfrak{Cof}\, \Gamma K$, und damit geht unsere gegenwärtige Beziehung (2.29) in die gewünschte Form (2.32) über. Wie man sieht, würde eine Integrationskonstante in (2.38) nur den Nullpunkt s_0 der Zeitzählung verschieben.

Die Transformation (2.36) vertauscht jeweils Matrizen mit diskretem und mit Streckenspektrum. Während die $\iota_1, \iota_2, \iota_3$ kontinuierliche Eigenwerte haben und ι^4 diskontinuierlich ist, ist es bei den $\varkappa_k$ umgekehrt, d. h. $\varkappa_1, \varkappa_2, \varkappa_3$ sind Stufenmatrizen, und $\varkappa^4$ ist eine irreduzible unendliche Matrix.

3. Als grundlegende Wellengleichung soll also jetzt

$$\varkappa_k g^k = -M_I(K)\, c \tag{3.1}$$

angenommen werden. Das Rationalisierungsverfahren, das im vorangehenden Abschnitt den Massenoperator (2.14) lieferte, führt, auf (3.1) angewandt, auf

$$M_I(K) = m_0 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} \{(I+1)\,\mathfrak{Sin}\,\Gamma K + iK\,\mathfrak{Cof}\,\Gamma K\}. \tag{3.2}$$

Wir führen nun wieder die unitäre Transformation (2.5) durch. An Hand von (1.22) und (1.23) ist leicht zu übersehen, daß sich *alle* Komponenten von ι_k und $\varkappa_k$ nach Formel (2.8) transformieren. Das folgt übrigens auch daraus, daß die U-Transformation mit einer Lorentz-Transformation vertauschbar ist. Diese wird bekanntlich durch die Π-Matrizen vermittelt, und K ist mit allen M und Π vertauschbar. Wenn wir nach der Transformation wieder mit $\mathfrak{Cof}\,\Gamma K$ dividieren, erhalten wir in Verallgemeinerung von (2.19), jetzt mit Vertauschung der ι- und $\varkappa$-Anteile (die Vorzeichenumkehr rührt von $\iota_4 = -\iota^4$):

$$(\varkappa_k g^k + iKm_0 c) + \mathfrak{Tg}\,\Gamma K\,(\iota_k g^k + (I+1)\,m_0 c) = 0. \tag{3.3}$$

Diese Gleichung ist also der Grundgleichung gleichwertig. Ihre Lorentz-Invarianz ist augenscheinlich. Die Gleichung ist auch, was für das folgende eine gewisse Rolle spielt, spiegelungsinvariant. Zum Beweise muß man zeigen, daß, wenn die g^k, $k = 1, 2, 3$, in $-g^k$ verwandelt werden, die Gleichung durch eine unitäre Transformation, sagen wir mit einer Matrix R, wiederhergestellt werden kann. Eine solche Matrix ist in ι^4-Darstellung, die in (3.3), wie gesagt, anwendbar ist, gegeben (z. B. für halbganze ι^4) durch

$$R = (-1)^{\iota^4 + \frac{1}{2}}, \tag{3.4}$$

d. h. durch eine Diagonalmatrix, die für die zu den verschiedenen ι^4-Werten gehörigen Teilmatrizen abwechselnd gleich $+1$ und -1 ist. Die Matrizen $\varkappa_k$, $k = 1, 2, 3$, sind selber diagonal in ι^4 und kommutieren daher mit R:

$$R\varkappa_k R = \varkappa_k, \qquad k = 1, 2, 3; \tag{3.5}$$

dasselbe gilt natürlich für ι^4 selbst sowie für I, das ein Multiplum der Einheitsmatrix ist. Dagegen verhalten sich die Matrixen $\varkappa^4$ und K auf Grund ihres im Anschluß an (2.23) angedeuteten Baues antikommutativ:

$$RKR = -K. \tag{3.6}$$

Dasselbe gilt für $\iota^1, \iota^2, \iota^3$. Bei der R-Transformation wechseln also alle die Operatoren in (3.3) das Zeichen, die mit spiegelungsinvarianten Größen multipliziert sind und umgekehrt, und da die rechte Seite der Gleichung Null ist, geht sie damit in sich über.

Bei kräftefreier Bewegung sind beide Teile der Gl. (3.3) getrennt auf Null transformierbar durch eine unitäre (Lorentz)-Transformation

$$\mathfrak{L} = e^{-i\vartheta(\mathfrak{p}\vec{H})} \tag{3.7}$$

mit geeignet gewähltem ϑ. Man erhält mit $|\mathfrak{p}| = p$:

$$\begin{aligned}\mathfrak{L}^{\dagger}\,(\iota_k p^k)\,\mathfrak{L} = {} & \vec{\iota}\mathfrak{p}\,(\mathfrak{Cof}\,\vartheta p - \frac{p^4}{p}\,\mathfrak{Sin}\,\vartheta p) \\ & + \iota_4 p^4 (\mathfrak{Cof}\,\vartheta p - \frac{p}{p^4}\,\mathfrak{Sin}\,\vartheta p)\end{aligned} \tag{3.8}$$

und kann die Glieder mit $\mathfrak{p}$ zum Verschwinden bringen durch

$$\vartheta = \frac{1}{p}\,\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Tg}\,\frac{p}{p^4}, \tag{3.9}$$

womit man auf (2.20), (2.21) mit

$$\frac{p^4}{c} = +\sqrt{(m_0 c)^2 + (p/c)^2} \tag{3.10}$$

an Stelle von $m = m_0$ zurückkommt. Entsprechendes gilt für die Glieder mit $\varkappa_k$. Es ist wohl nicht ganz trivial zu bemerken, daß sich trotz des kontinuierlichen Spektrums von ι_1, ι_2, ι_3 und $\varkappa^4$ nur jeweils ein Eigenwert p^4 für jedes p ergibt und nicht etwa ein Kontinuum.

Denken wir uns danach ein nicht zu starkes Kraftfeld eingeschaltet, so werden die beiden Klammern in (3.3) ein wenig von Null verschieden sein. Wir erinnern uns nun, daß für die kräftefreie Bewegung der hyperbolische Tangens in (3.3) nach (2.32) durch einen sinus ersetzt werden kann, der sich wegen des großen Wertes von Γ längs der Weltlinie sehr schnell ändert. (Der Maßstabsfaktor ist die Compton-Wellenlänge.) Für nicht zu schnell veränderliche Kraftfelder werden wir also den zweiten Term in (3.3) längs der Weltlinie *mitteln* dürfen. Dabei verschwindet der Term mit $I+1$ ohne weiteres. Den Rest formen wir durch eine partielle Integration um. Da der $\mathfrak{Tg}$ für jede Periode des sin zweimal von -1 bis $+1$ läuft, genügt es, über eine Halbperiode zu mitteln:

$$\frac{2\Gamma}{\Lambda}\int_{-\Lambda/4\Gamma}^{\Lambda/4\Gamma}\sin 2\pi\Gamma s/\Lambda\cdot(\iota_k g^k)\,\mathrm{d}s = \frac{1}{\pi}\int_{-\Lambda/4\Gamma}^{\Lambda/4\Gamma}\cos 2\pi\Gamma s/\Lambda\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\iota_k g^k)\,\mathrm{d}s. \quad (3.11)$$

Nach (2.32) ist

$$\cos 2\pi\Gamma s/\Lambda\cdot\mathrm{d}s = \Lambda\mathrm{d}K/2\pi\,\mathfrak{Coj}^2\Gamma K; \quad (3.12)$$

bei der Integration geben also nur die in K geraden Anteile der Ableitung von $\iota_k g^k$ einen Beitrag. Da offenbar das Integral von der Größenordnung $1/\Gamma$ wird, berechnen wir diese Ableitung nach den klassischen Bewegungsgleichungen. Nach (2.34) haben wir zunächst (die Striche bedeuten Ableitungen nach der Weltlinie):

$$\iota'_k = -i\,(I^2+K^2)^{\frac{1}{2}}\{U'_k + U_k KK'/(I^2+K^2)\}. \quad (3.13)$$

Hier können wir die Ableitungen unmittelbar aus den Bewegungsgleichungen l. c.[6b], Formeln (2.4) und (2.5) entnehmen, die ja erhalten bleiben. Wir bilden unter Beachtung von (2.1) und (2.2) a. a. O. sogleich

$$U'_k g^k = \frac{K}{\hbar\,(I^2+K^2)}\left\{-(mc)^2+(Mc)^2-g_k g^k\right\} - \frac{mc}{\hbar}\frac{\partial mc}{\partial K}, \quad (3.14)$$

$$U_k g^k KK'/(I^2+K^2) = -\frac{K}{\hbar\,(I^2+K^2)}(Mc)^2$$

und so schließlich

$$\iota'_k g^k = \frac{iK}{\hbar\,(I^2+K^2)^{1/2}}\left\{(mc)^2+g_k g^k\right\} + i\frac{mc}{\hbar}\frac{\partial mc}{\partial K}(I^2+K^2)^{1/2}. \quad (3.15)$$

Die Invariante $g_k g^k$ ist von K unabhängig; m ist nach (2.38) ungerade, m^2 und die Ableitung gerade; daher ist der ganze Ausdruck ungerade in K und wegzulassen.

Anderseits haben wir für die verallgemeinerten Impulse g_k die gewöhnliche [a. a. O.[6b] nicht angegebene, aber l. c.[3] Formel (6.13), zu findende] Bewegungsgleichung

$$g^{i\prime} = -\frac{e}{c}F^{ik}u_k, \quad (3.16)$$

wo die F^{ik} die Komponenten eines äußeren Feldes sind. Mit Rücksicht auf (2.33) und die Antisymmetrie von F^{ik} folgt daraus

$$\iota_i g^{i\prime} = -i\frac{e}{2c}F^{ik}(\iota_i\varkappa_k - \iota_k\varkappa_i)/(I^2+K^2)^{1/2}. \quad (3.17)$$

Diese Schreibweise, die zunächst klassisch zu verstehen ist, ist auch quantenmechanisch willkürfrei. Es ist nämlich $[\iota_i\varkappa_k]=0$ für $i\neq k$; der Ausdruck $\iota_i\varkappa_k - \iota_k\varkappa_i$ ist also ein hermitesch reeller, schiefsymmetrischer Tensor. Man überzeugt sich ferner unschwer, daß er mit K vertauschbar ist; daher ist auch die Stellung der Wurzel beliebig. Diese Vertauschbarkeit deutet schon darauf hin, daß sich der Tensor durch den Momententensor ausdrücken läßt. In der Tat ist

$$\iota_i\varkappa_k - \iota_k\varkappa_i = -KM_{ik} + iIM^*_{ik}, \quad (3.18)$$

wo M^*_{ik} die zu M_{ik} dualen Komponenten bedeuten. Man kann diese Formel, wenn einer der Indizes gleich 4 ist, ohne allzugroße Mühe, nämlich nur unter Benutzung der Regeln (1.20), aus (1.22) und (1.23) herleiten. Der allgemeine Ausdruck folgt dann ohne Bezugnahme auf eine bestimmte Darstellung durch Vertauschen der erstgewonnenen mit geeigneten Π-Komponenten. Ausführlicher ist

$$\begin{aligned}\iota_1\varkappa_2 - \iota_2\varkappa_1 &= -KM_3 + I\Pi_3, \quad (3.19)\\ \iota_1\varkappa_4 - \iota_4\varkappa_1 &= -K\Pi_1 - IM_1,\\ &\text{usw.}\end{aligned}$$

Zusammenfassend haben wir also bis auf ungerade Glieder in K:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\iota_k g^k) &= i\frac{e}{2c}\left\{KM_{ik}F^{ik} - iIM^*_{ik}F^{ik}\right\}/(I^2+K^2)^{\frac{1}{2}}+\ldots\\ &= i\frac{e}{c}\left\{K(\mathfrak{B}\vec{M}-\mathfrak{E}\vec{\Pi}) - I(\mathfrak{B}\vec{\Pi}-\mathfrak{E}\vec{M})\right\}/(I^2+K^2)^{\frac{1}{2}}+\ldots,\end{aligned} \quad (3.20)$$

wobei die elektrischen und magnetischen Feldkomponenten durch $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ersetzt wurden. Das erste Glied in der Klammer kann wieder vernachlässigt werden, denn $\mathfrak{H}\vec{M}$ ist überhaupt von K unabhängig, und die zufolge von (1.18) in $\vec{H}$ auftretenden Glieder mit K liefern nur Beiträge zum Mittelwert proportional I'^{-2}. Auch von der Quadratwurzel im Nenner braucht nur das Glied mit I beibehalten zu werden. Im zweiten Gliede liefert der von K freie Anteil von $\vec{H}$ einen Beitrag; wir wollen uns jedoch für das folgende auf ein rein elektrisches Feld beschränken und haben dann in dieser Näherung einfach

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\iota_k g^k) \simeq i\frac{e}{c}(\mathfrak{E}\vec{M}). \tag{3.21}$$

In (3.11) kann dieser Faktor vor das Integral gezogen werden, und wir haben dann für den gewünschten Mittelwert mit (3.12):

$$\frac{A}{2\pi^2}\int_{-\varkappa}^{\varkappa}\frac{\mathrm{d}K}{\mathfrak{Co}\mathfrak{j}^2\, I'K}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\iota_k g^k) = \frac{i}{\pi^2}\frac{A}{I'}\frac{e}{c}(\mathfrak{E}\vec{M}). \tag{3.22}$$

Drückt man hier noch Ae durch das Bohrsche Magneton μ_B als $4\pi\mu_B$ und I' nach (2) durch die Feinstrukturkonstante aus, und führt man dann (3.22) für das zweite Glied in (3.3) ein, so lautet die Grundgleichung

$$\vec{\varkappa}\mathfrak{p} + \varkappa_4\left(p^4 + \frac{e}{c}A^4\right) + iKm_0c + \frac{16}{3}\frac{i}{2\pi\cdot 137}\cdot\frac{\mu_B}{c}(\mathfrak{E}\vec{M}) = 0. \tag{3.23}$$

Sie sieht in dieser Form noch recht befremdend aus. Erstens sind die Realitätsverhältnisse scheinbar falsch, weil der Faktor i neben sonst hermiteschen Matrizen auftritt; zweitens ist das magnetische Moment mit dem elektrischen Feld und nicht mit dem relativistischen Magnetfeld verknüpft, so daß sein Beitrag scheinbar viel zu groß wird, und drittens sind die eingehenden Matrizen unendlich und haben nur in den ersten Zeilen und Kolonnen einige Ähnlichkeit mit den Diracschen.

Was die an zweiter Stelle genannte Verknüpfung betrifft, so ist sie jedenfalls insofern richtig, als der erste Teil der Gleichung bei einer Reflexion sein Zeichen verkehrt. Damit das für die ganze Gleichung zutrifft, muß sich also das Zusatzglied wie ein Pseudoskalar transformieren, und das tut $\mathfrak{E}\vec{M}$. Im übrigen ist die Gleichung nicht weiter reduzierbar, als es die Darstellungen (1.22), (1.23) ergeben, und man muß eben versuchen, das Eigenwertproblem entweder als Differential-Differenzengleichung oder mit Hilfe der unendlichen Matrizen zu lösen. Wir sind davon noch ziemlich weit entfernt, doch läßt sich wenigstens zeigen, daß mit einer *endlichen* Darstellung, deren Gebrauch sich physikalisch einigermaßen rechtfertigen läßt, die Realitäts- und Größenordnungsverhältnisse richtig werden.

4. Die in (3.23) eingehenden $\varkappa$-Matrizen haben, wie gesagt, einige Ähnlichkeit mit den Diracschen. Das tritt besonders hervor, wenn man sie in der von uns zuerst angegebenen Darstellung[7] für $I = 1/2$ aufschreibt und von den zu den beiden niedersten Eigenwerten von ι^4 gehörigen Teilmatrizen nur die zu den kleinsten Absolutwerten von $\varkappa_3$ und M_3 gehörigen Elemente beibehält. Man erhält dann zufällig einen Satz von hermiteschen „Einsermatrizen", die den Anschein erwecken, als wenn man daraus eine Darstellung der Diracschen Algebra bilden könnte. Das ist aber nicht der Fall; viel weniger bilden sie eine Darstellung der vollständigen Kommutator-Algebra, denn diese ist ja, wenn endlich, notwendig nicht-unitär. Man kann aber wohl daran denken, in (3.23) einmal eine solche endliche Darstellung einzusetzen. Der Gebrauch der unendlichen Matrizen war ja damit begründet, daß das Elektron in Wechselwirkung mit der Strahlung ein System von unendlich vielen Freiheitsgraden bildet. Nachdem dieser Umstand berücksichtigt ist, wobei in der Auswertung der kontinuierliche Charakter von K wesentlich benutzt wurde, erscheint der weitere Gebrauch der unendlichen Matrizen modellmäßig nicht mehr nötig; man muß nur damit rechnen, zahlenmäßig Fehler zu machen, wenn man sie durch endliche ersetzt.

Eine Darstellung unserer Vertauschungsrelationen durch endliche Matrizen läßt sich folgendermaßen gewinnen. Wir gehen aus von einer Darstellung der Lorentz-Transformation

$$\vec{M} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\vec{\sigma} & 0\\ 0 & \vec{\sigma}\end{pmatrix},\quad \vec{H} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & -\vec{\sigma}\\ \vec{\sigma} & 0\end{pmatrix}, \tag{4.1}$$

wo die $\vec{\sigma}$ die gewöhnlichen zweizeiligen Spinmatrizen sind. Wegen der Endlichkeit der Darstellung ist $\vec{H}$ schiefhermitesch. Wir bilden nun zunächst die I und K definierenden Relationen

$$\vec{M}^2 - \vec{H}^2 = I^2 - K^2 - 1, \qquad \vec{M}\vec{H} = IK \tag{4.2}$$

und finden mit Hinblick darauf, daß I mit allen Matrizen der Darstellung kommutieren muß,

$$K = \frac{3}{4I}\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad I = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}. \tag{4.3}$$

Nun sollen[1,7] K, ι^4 und $\varkappa^4$ eine Subalgebra

$$[K\iota_4] = i\varkappa_4, \; [\iota_4\varkappa_4] = iK, \; [\varkappa_4 K] = -i\iota_4 \tag{4.4}$$

darstellen. Das ist nur möglich, wenn

$$|I| = 3/2 \tag{4.5}$$

gewählt wird. Man hat dann (z. B.)

$$K = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \iota_4 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \varkappa_4 = \frac{1}{2i}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.6}$$

Diese Größen genügen auch der Identität[6])

$$K^2 + (\varkappa^4)^2 - (\iota^4)^2 + \vec{M}^2 = 0. \tag{4.7}$$

Die noch ausstehenden Matrizen folgen dann sofort aus (1.15):

$$\vec{\iota} = i[\iota_4\vec{\Pi}] = \frac{1}{2i}\begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \qquad \vec{\varkappa} = i[\varkappa_4\vec{\Pi}] = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & -\vec{\sigma} \end{pmatrix}. \tag{4.8}$$

Der durch (4.1), (4.3), (4.6) und (4.8) gegebene Matrizenapparat erfüllt alle Vertauschungsrelationen unserer 16-gliedrigen Lie-Algebra. Die Matrizen mit kontinuierlichem Spektrum sind durch schiefhermitesche ersetzt. Es sind auch die Regeln (2.2), (2.3) erfüllt. Die einzige wesentliche Inkonsistenz, die wir beim Gebrauch dieser endlichen Darstellung in Kauf zu nehmen haben, ist also der Wert 3/2 für I statt des in den unendlichen Darstellungen für ein Elektron zu wählenden $I = 1/2$.

Setzen wir diese Matrizen in (3.23) ein, so erhalten wir, wenn wir noch von links mit $(\varkappa_4)^{-1}$ multiplizieren:

$$\begin{pmatrix} 0 & -i\vec{\sigma}\mathfrak{p} \\ i\vec{\sigma}\mathfrak{p} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\left(p^4 + \frac{e}{c}A^4\right) - \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} m_0 c - \frac{16}{3}\frac{\mu_B}{2\pi\cdot 137}\begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma}\mathfrak{E} \\ \vec{\sigma}\mathfrak{E} & 0 \end{pmatrix} = 0. \tag{4.9}$$

Das ist eine mögliche Form der Dirac-Gleichung — um auf die in der Literatur übliche Form zu kommen, hätte man noch eine unitäre Transformation mit der Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{4.10}$$

auszuführen — die ein Elektron mit einem magnetischen Zusatzmoment von $(16/3)\cdot(1/2\pi)\cdot(1/137)$ eines Bohrschen Magnetons darstellt. Die zugehörige Matrix erscheint richtig als Verknüpfung des elektrischen Feldes mit dem elektrischen Moment. Unser Massenoperator, der durch Betrachtungen über Strahlungsrückwirkung gewonnen wurde, zieht also tatsächlich ein solches Zusatzmoment nach sich. Sein Betrag ist allerdings gegenüber dem sehr gut mit der Erfahrung übereinstimmenden Werte Schwingers um einen Faktor 16/3 zu groß. Bei dem Ersatz einer unendlichen durch eine endliche Darstellung, in der überdies der Wert von I dreimal zu groß ist, besagt das aber nicht allzuviel; man kann eben auf diese Weise numerisch nichts Genaues aussagen.

Die weitere Untersuchung sollte sich also vor allem der weiteren Durcharbeitung der unendlichen Matrizen zuwenden, um festzustellen, welches die wahren Eigenwerte der Gl. (3.1) sind. Daneben wäre es sehr wünschenswert, den Zusammenhang mit der Schwingerschen Theorie, der bisher nur im Endergebnis erkennbar ist, auch in der Herleitung zu verfolgen. Abgesehen von einigen wenigen Schlüssen, wie der Einführung und quantenmechanischen Umdeutung des Massenoperators, bei der heuristische Gesichtspunkte aushelfen müssen, und abgesehen von der Endlichkeit von I, die sich bisher klassisch nicht deuten ließ[12], haben wir ja keinerlei Vorstellungen eingeführt, die nicht auch der gewöhnlichen Elektrodynamik und Quantenmechanik zugrunde lägen. In der Tat hat Schwingers Theorie in ihrer letzten Fassung[14] schon mancherlei formale Ähnlichkeit mit der unsern. Ein sehr wesentlicher Unterschied ist jedoch, daß bei uns schon der gewöhnliche Spin und nicht erst das Zusatzmoment aus der klassischen Theorie folgen.

[14] J. Schwinger, Physic. Rev. **82**, 664 [1951].

Die Berechnung der Lichtabsorption der Acene mit Hilfe des verzweigten Elektronengasmodells von H. Kuhn

Von HEINZ-HELMUTH PERKAMPUS

Aus dem Insitut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **7 a**, 594–602 [1952]; eingegangen am 15. April 1952)

Das verzweigte Elektronengasmodell von H. Kuhn[1] gestattet auf einfache Weise die Berechnung der Lage der langwelligen Absorptionsbanden des Naphthalins und seiner Homologen; in ihm sind die kanonischen Grundstrukturen anschaulich zu erkennen. Die bei diesem Ansatz erhaltenen Werte stehen mit den beobachteten in guter Übereinstimmung.

In zahlreichen Arbeiten von H. Kuhn[2] wurde zur Berechnung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe ein eindimensionales Elektronengasmodell mit gutem Erfolg angewandt. Die hierbei eingeführte Zusammenfassung der π-Elektronen zu einem gemeinsamen Elektronengas führte bei der quantenmechanischen Durchrechnung zu einer Anordnung der π-Elektronen in einem Energie-Termschema, aus dessen Energiestufen der langwelligste Übergang berechnet werden konnte. Es lag nahe, dieses Modell auf die aromatischen, linear anellierten Kohlenwasserstoffe zu übertragen, bei denen wir ein ringförmig geschlossenes Elektronengas vor uns haben. Unter Zugrundelegung dieses einfachen Modells führt die Durchrechnung aber zu Werten, die mit den beobachteten in schlechter Übereinstimmung stehen. Dagegen erhalten wir bei Anwendung eines *verzweigten* Elektronengases, wie es kürzlich von H. Kuhn[1] zur Berechnung der Lichtabsorption von Dipyridylviolett und ähnlichen Verbindungen angesetzt worden ist, eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Dies geht schon rein anschaulich daraus hervor, daß sich bei diesem Modell die sog. kanonischen Formeln ergeben, was bei der Annahme eines einfachen ringförmig geschlossenen Elektronengases nicht der Fall war. Beispielsweise ist beim Naphthalin die Bindung zwischen den C-Atomen 9 und 10 nur bei Anwendung eines verzweigten Elektronengases berücksichtigt, während im anderen Falle diese Bindung und die dadurch bedingte weitere Grundstruktur unberücksichtigt bleibt. Dies gilt weiterhin für alle höheren Homologen des Naphthalins.

[1] H. Kuhn, Helv. chim. Acta **32**, 2247 [1949].
[2] H. Kuhn, Helv. chim. Acta **31**, 1441 [1948]; J. chem. Physics **16**, 840 [1948]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 165 [1946].

II. Durchführung der Berechnungen

1. Naphthalin

Eine Behandlung des Naphthalins wollen wir an dieser Stelle übergehen, da diese im Zusammenhang mit der des Azulens und Fulvens von H. Kuhn[3] in Kürze erfolgen wird. Es sei daher zum Schluß lediglich das Ergebnis der Berechnung in einer zusammenfassenden Tabelle angeführt.

2. Anthracen

Bei der Berechnung des Anthracens nehmen wir an, daß sich die 14 π-Elektronen des Moleküls im gesamten Molekülgerüst entlang der Bindungen ausbreiten können und daß ihre potentielle Energie konstant gleich Null sei.

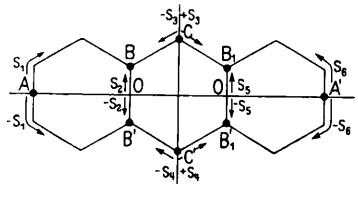


Abb. 1. Verzweigungen des Elektronengases in Anthracen.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß sich die π-Elektronen auf den folgenden Teilstrecken ausbreiten können:

1. Weg:	$B' \to A \to B$	$(-5/2\,l \to 0 \to +5/2\,l)$
2. Weg:	$B' \to O \to B$	$(-l/2 \to 0 \to +l/2)$
3. Weg:	$B \to C \to B_1$	$(-l \to 0 \to +l)$
4. Weg:	$B' \to C' \to B_1'$	$(-l \to 0 \to +l)$
5. Weg:	$B_1' \to O \to B_1$	$(-l/2 \to 0 \to +l/2)$
6. Weg:	$B_1' \to A' \to B_1$	$(-5/2\,l \to 0 \to +5/2\,l)$

[3] Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. H. Kuhn.

d. h. durch die 4 Verzweigungspunkte B, B′, B_1 und B'_1 im Molekül ergeben sich 6 Möglichkeiten für die Ausbreitung der π-Elektronen. Für diese 6 Teilstrecken im Anthracenmolekül gelten dann die folgenden eindimensionalen Schrödinger-Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\Psi}{ds_1^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\Psi &= 0,\\
\frac{d^2\Psi}{ds_2^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\Psi &= 0,\\
\frac{d^2\Psi}{ds_3^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\Psi &= 0,\\
\frac{d^2\Psi}{ds_4^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\Psi &= 0,\\
\frac{d^2\Psi}{ds_5^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\Psi &= 0,\\
\frac{d^2\Psi}{ds_6^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\Psi &= 0.
\end{aligned} \qquad (1a-1f)$$

Wir setzen zur Abkürzung:

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} \equiv k\,. \qquad (2)$$

Die allgemeine reelle Lösung dieser Gleichungen lautet:

$$\begin{aligned}
\Psi_{s_1} &= A_1 \sin\sqrt{kE}\, s_1 + B_1 \cos\sqrt{kE}\, s_1,\\
\Psi_{s_2} &= A_2 \sin\sqrt{kE}\, s_2 + B_2 \cos\sqrt{kE}\, s_2,\\
\Psi_{s_3} &= A_3 \sin\sqrt{kE}\, s_3 + B_3 \cos\sqrt{kE}\, s_3,\\
\Psi_{s_4} &= A_3 \sin\sqrt{kE}\, s_4 + B_3 \cos\sqrt{kE}\, s_4,\\
\Psi_{s_5} &= A_2 \sin\sqrt{kE}\, s_5 + B_2 \cos\sqrt{kE}\, s_5,\\
\Psi_{s_6} &= A_1 \sin\sqrt{kE}\, s_6 + B_1 \cos\sqrt{kE}\, s_6.
\end{aligned} \qquad (2a-2f)$$

Die hierbei auftretenden Konstanten A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3, lassen sich aus den folgenden Grenzbedingungen ermitteln.

a) Anschlußbedingung für die Punkte B, B′ und B_1, B'_1

$$\mathrm{B};\ \mathrm{B}':\ \Psi_{s_1(\pm\frac{3}{2}l)} = \Psi_{s_2(\pm l/2)} = \Psi_{s_3(-l)} \qquad (3)$$

$$\mathrm{B}_1;\ \mathrm{B}'_1:\ \Psi_{s_6(\pm\frac{3}{2}l)} = \Psi_{s_5(\pm l/2)} = \Psi_{s_4(+l)}\,. \qquad (4)$$

b) Kontinuitätsbedingung für die Punkte B, B′, B_1, B'_1

$$\mathrm{B};\ \mathrm{B}':\ \pm\left(\frac{\partial\Psi_{s_1}}{\partial s_1}\right)_{(\pm\frac{3}{2}l)} \pm \left(\frac{\partial\Psi_{s_2}}{\partial s_2}\right)_{(\pm l/2)} - \left(\frac{\partial\Psi_{s_3}}{\partial s_3}\right)_{(-l)} = 0, \qquad (5)$$

$$\mathrm{B}_1;\ \mathrm{B}'_1:\ \pm\left(\frac{\partial\Psi_{s_6}}{\partial s_6}\right)_{(\pm\frac{3}{2}l)} \pm \left(\frac{\partial\Psi_{s_5}}{\partial s_5}\right)_{(\pm l/2)} + \left(\frac{\partial\Psi_{s_4}}{\partial s_4}\right)_{(+l)} = 0. \qquad (6)$$

c) Normierungsbedingung

$$\int_{-\frac{3}{2}l}^{+\frac{3}{2}l}\Psi_{s_1}^2\,ds_1 + \int_{-l/2}^{+l/2}\Psi_{s_2}^2\,ds_2 + \int_{-l}^{+l}\Psi_{s_3}^2\,ds_3 + \int_{-l}^{+l}\Psi_{s_4}^2\,ds_4 + \int_{-l/2}^{+l/2}\Psi_{s_5}^2\,ds_5 + \int_{-\frac{3}{2}l}^{+\frac{3}{2}l}\Psi_{s_6}^2\,ds_6 = 1\,. \qquad (7)$$

Auf Grund dieser Nebenbedingungen erhalten wir eine Aufspaltung der allgemeinen reellen Lösungen in 4 Lösungsgruppen, und zwar in symmetrisch und antisymmetrisch zur Längs- und Querachse des Moleküls stehende Eigenfunktionen:

I. Eigenfunktionen symmetrisch zur Längs- und Querachse:

$$\begin{aligned}
\Psi_{s_1} &= B_1 \cos\sqrt{kE}\, s_1\\
\Psi_{s_2} &= B_2 \cos\sqrt{kE}\, s_2\\
\Psi_{s_3} &= B_3 \cos\sqrt{kE}\, s_3\\
\Psi_{s_4} &= B_4 \cos\sqrt{kE}\, s_4\\
\Psi_{s_5} &= B_2 \cos\sqrt{kE}\, s_5\\
\Psi_{s_6} &= B_1 \cos\sqrt{kE}\, s_6
\end{aligned} \qquad (8a-8f)$$

II. symmetrisch zur Längsachse, antisymmetrisch zur Querachse:

$$\begin{aligned}
\Psi_{s_1} &= B_1 \cos\sqrt{kE}\, s_1\\
\Psi_{s_2} &= B_2 \cos\sqrt{kE}\, s_2\\
\Psi_{s_3} &= A_3 \sin\sqrt{kE}\, s_3\\
\Psi_{s_4} &= A_3 \sin\sqrt{kE}\, s_4\\
\Psi_{s_5} &= -B_2 \cos\sqrt{kE}\, s_5\\
\Psi_{s_6} &= -B_1 \cos\sqrt{kE}\, s_6
\end{aligned} \qquad (9a-9f)$$

III. antisymmetrisch zur Längsachse, symmetrisch zur Querachse:

$$\begin{aligned}
\Psi_{s_1} &= \quad A_1 \sin \sqrt{kE}\, s_1 \\
\Psi_{s_2} &= \quad A_2 \sin \sqrt{kE}\, s_2 \\
\Psi_{s_3} &= \quad B_3 \cos \sqrt{kE}\, s_3 \\
\Psi_{s_4} &= -B_3 \cos \sqrt{kE}\, s_4 \\
\Psi_{s_5} &= -A_2 \sin \sqrt{kE}\, s_5 \\
\Psi_{s_6} &= -A_1 \sin \sqrt{kE}\, s_6
\end{aligned} \qquad (10a-10f)$$

IV. antisymmetrisch zur Längs- und Querachse:

$$\begin{aligned}
\Psi_{s_1} &= \quad A_1 \sin \sqrt{kE}\, s_1 \\
\Psi_{s_2} &= \quad A_2 \sin \sqrt{kE}\, s_2 \\
\Psi_{s_3} &= \quad A_3 \sin \sqrt{kE}\, s_3 \\
\Psi_{s_4} &= -A_3 \sin \sqrt{kE}\, s_4 \\
\Psi_{s_5} &= -A_2 \sin \sqrt{kE}\, s_5 \\
\Psi_{s_6} &= -A_1 \sin \sqrt{kE}\, s_6
\end{aligned} \qquad (11a-11f)$$

Für die Lösungsgruppe I ergibt sich unter Anwendung der Gln. (3) oder (4) und (5) oder (6) die folgende Bedingungsgleichung für die uns interessierende Energie E. Die Konstanten A_1, A_2, A_3 und B_1, B_2, B_3 fallen bei der Anwendung der oben genannten Gleichungen fort.

$$\operatorname{tg} 5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{tg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{tg} 2\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] = 0. \qquad (12)$$

Auf numerischem Wege finden wir für diese Bedingungsgleichung die folgenden Lösungen:

$$\sqrt{kE}\,\frac{l}{2} = \mu_1 \pi \qquad (13)$$

mit $\mu = 0{,}000 : 0{,}1362 : 0{,}2835 : 0{,}356 : 0{,}642 : 0{,}7275 ; 0{,}837 ; 1{,}000$. Indem wir (13) nach E auflösen, erhalten wir unter Anwendung der eingeführten Vereinfachung (2) die folgende Beziehung für E:

$$E = \frac{h^2}{2\,m\,l^2}\,\mu_1^2. \qquad (14)$$

Auf die gleiche Weise, Anwendung der Beziehungen (3) oder (4) und (5) oder (6), erhalten wir Bedingungsgleichungen für die Lösungsgruppen II, III und IV, die wiederum numerisch zu lösen sind und die Energie zu berechnen gestatten:

$$\text{II.}\quad \operatorname{tg} 5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{tg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] - \operatorname{ctg} 2\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] = 0, \qquad (15)$$

$$\text{III.}\quad \operatorname{ctg} 5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{ctg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] - \operatorname{tg} 2\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] = 0, \qquad (16)$$

$$\text{IV.}\quad \operatorname{ctg} 5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{ctg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{ctg} 2\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] = 0. \qquad (17)$$

Für (15) ergeben sich Lösungen für:

$$\sqrt{kE}\,\frac{l}{2} = \mu_{\text{II}}\,\pi \qquad (18)$$

mit $\mu = 0{,}0667 ; 0{,}1862 ; 0{,}3275 ; 0{,}6710 ; 0{,}8140 ; 0{,}9350$ und damit für E der Ausdruck:

$$E = \frac{h^2}{2\,m\,l^2}\,\mu_{\text{II}}^2. \qquad (19)$$

Für (16) ergeben sich Lösungen für:

$$\sqrt{kE}\,\frac{l}{2} = \mu_{\text{III}}\,\pi \qquad (20)$$

mit $\mu = 0{,}1418 ; 0{,}2186 ; 0{,}3560 ; 0{,}500 ; 0{,}6360 ; 0{,}7840 \ldots$ und damit für E:

$$E = \frac{h^2}{2\,m\,l^2}\,\mu_{\text{III}}^2. \qquad (21)$$

Für (17) ergeben sich Lösungen für:

$$\sqrt{kE}\,\frac{l}{2} = \mu_{\text{IV}}\,\pi$$

mit $\mu = 0{,}1725 ; 0{,}3145 ; 0{,}4230 ; 0{,}5670 ; 0{,}6860 ; 0{,}8310$ und damit für E:

$$E = \frac{h^2}{2\,m\,l^2}\,\mu_{\text{IV}}^2. \qquad (23)$$

Wir erhalten also für jede Lösungsgruppe eine Anzahl Energiewerte, die durch den Parameter μ gekennzeichnet sind. Tragen wir den Ausdruck $E\,\frac{2\,m\,l^2}{h^2}$ gegen μ^2 graphisch auf, so erhalten wir ein Energietermschema, welches nun nach dem Pauli-Prinzip mit den zur Verfügung stehenden 14 π-Elektronen des Anthracenmoleküls zu besetzen ist. Da jede Energiestufe mit 2 π-Elektronen besetzt wird, müssen also die 7 niedrigsten Niveaus besetzt werden. Auf Grund der Bohrschen Frequenzbeziehung kann die Energie nun leicht in die Wellenlänge umgerechnet werden:

$$\lambda = \frac{h\,c}{1\,E}. \qquad (24)$$

ΔE ist aber aus (14), (19), (21) oder (23) gebildet:

$$\Delta E = E_{\mu_2} - E_{\mu_1} = \frac{h^2}{2\,m\,l^2}\,(\mu_2{}^2 - \mu_1{}^2), \quad (25\,a)$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{2\,m\,l^2}\,\Delta(\mu^2). \quad (25\,b)$$

(25b) in (24) eingeführt ergibt:

$$\lambda = \frac{2\,m\,c\,l^2}{h}\,[\Delta(\mu^2)]^{-1}, \quad (26)$$

und unter Zusammenfassung sämtlicher Konstanten mit $l = 1{,}39$ Å (den Wert einer $1^1/_2$-fach Bindung[4], ergibt sich aus (26):

$$\lambda = 159{,}3\,[\Delta(\mu^2)]^{-1}\ \text{Å}. \quad (26\,a)$$

In der Tab. 1 sind die Parameter μ für die 4 Lösungsgruppen zusammengefaßt.

1. λ_1: $\mu_{\mathrm{I}} = 0{,}2825 \rightarrow \mu_{\mathrm{II}} = 0{,}1862$; $\Delta(\mu^2) = 0{,}0449$, $\lambda_1 = 3565$ Å.
2. λ_2: $\mu_{\mathrm{IV}} = 0{,}3145 \rightarrow \mu_{\mathrm{III}} = 0{,}2186$; $\Delta(\mu^2) = 0{,}0511$, $\lambda_2 = 3130$ Å.
3. λ_3: $\mu_{\mathrm{II}} = 0{,}3275 \rightarrow \mu_{\mathrm{III}} = 0{,}2186$; $\Delta(\mu^2) = 0{,}0593$, λ_3: 2700 Å.

Die beobachteten Werte der Bandenmaxima liegen bei: 3745, 3545, 3080 und 2515 Å [5].

3. Tetracen

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, haben wir folgende Teilstrecken für die π-Elektronen zu berücksichtigen:

1. Weg: B′ → A → B $\quad (-5/2\,l \rightarrow 0 \rightarrow +5/2\,l)$
2. Weg: B′ → O → B $\quad (-l/2 \rightarrow 0 \rightarrow +l/2)$

I		II		III		IV	
0,0000	0,0000	0,0667	0,0044	0,1418	0,0202	0,1725	0,0298
0,1362	0,0186	0,1862	0,0347	0,2186	0,0477	0,3145	0,0988
0,2825	0,0796	0,3275	0,1070	0,3560	0,1265	0,4230	0,1790
0,3560	0,1260	0,6710	0,4490	0,5000	0,2500	0,5670	0,3220
0,6420	0,4110	0,8140	0,6610	0,6360	0,4040	0,6860	0,4720
0,7275	0,5300	0,9350	0,8750	0,7840	0,6130	0,8310	0,6910

Tab. 1.

In der Abb. 2 ist das Termschema des Anthracenmoleküls dargestellt, aus welchem nun die langwelligsten Übergänge abzulesen sind. Wir finden folgende eingezeichneten Übergänge:

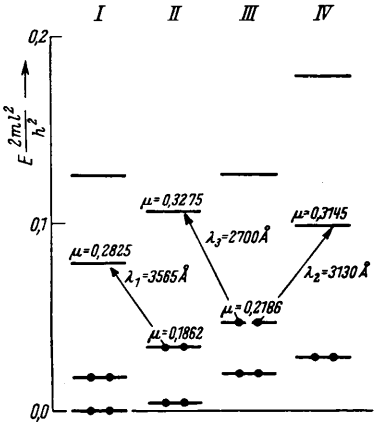


Abb. 2. Termschema des Anthracens.

3. Weg: B → C → B_1 $\quad (-2\,l \rightarrow 0 \rightarrow +2\,l)$
4. Weg: C′ → O → C $\quad (-l/2 \rightarrow 0 \rightarrow +l/2)$
5. Weg: B′ → C′ → B'_1 $\quad (-2\,l \rightarrow 0 \rightarrow +2\,l)$
6. Weg: B'_1 → O → B_1 $\quad (-l/2 \rightarrow 0 \rightarrow +l/2)$
7. Weg: B'_1 → A′ → B_1 $\quad (-{}^5/_2\,l \rightarrow 0 \rightarrow +{}^5/_2\,l)$

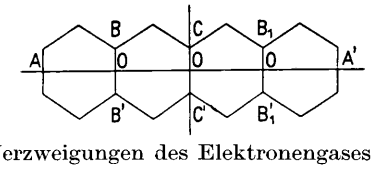


Abb. 3. Verzweigungen des Elektronengases in Tetracen.

In Analogie zu (1a—1f) setzen wir für die Teilstrecken die zugehörigen Schrödinger-Gleichungen an. Deren allgemeine reelle Lösungen ergeben sich analog zu (2a—2f). Aus diesen ergibt sich unter Einführung der Nebenbedingungen wieder eine Aufspaltung in 4 Lösungsgruppen:

a) Anschlußbedingungen

im Punkt B und B_1: $\Psi_{s_1(\pm 5/2\,l)} = \Psi_{s_2(\pm l/2)} = \Psi_{s_3(-2\,l)}$, (27)

im Punkt B_1 und B'_1: $\Psi_{s_7(\pm 5/2\,l)} = \Psi_{s_6(\pm l/2)} = \Psi_{s_5(+2\,l)}$, (28)

im Punkt C und C′: $\Psi_{s_3(0)} = \Psi_{s_4(\pm l/2)}$. (29)

[4] H. Kuhn, Z. Elektrochem. **53**, 167 [1949].

[5] E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1941, S. 123.

b) Kontinuitätsbedingungen

$$\text{im Punkt B und B}': \pm\left(\frac{\partial \Psi_{s_1}}{\partial s_1}\right)_{(\pm \frac{5}{2} l)} \pm\left(\frac{\partial \Psi_{s_2}}{\partial s_2}\right)_{(\pm l/2)} - \left(\frac{\partial \Psi_{s_{3/5}}}{\partial s_3}\right)_{(-2l)} = 0, \tag{30}$$

$$\text{im Punkt B}_1 \text{ und B}_1': \pm\left(\frac{\partial \Psi_{s_7}}{\partial s_7}\right)_{(\pm \frac{5}{2} l)} \pm\left(\frac{\partial \Psi_{s_6}}{\partial s_6}\right)_{(\pm l/2)} + \left(\frac{\partial \Psi_{s_{3/5}}}{\partial s_{3/5}}\right) = 0, \tag{31}$$

$$\text{im Punkt C und C}': \left(\frac{\partial \Psi_{s_{3/5}}}{\partial s_{3/5}}\right)_0 \pm\left(\frac{\partial \Psi_{s_4}}{\partial s_4}\right)_{(\pm l/2)} = 0. \tag{32}$$

c) Normierungsbedingung

$$\int_{-\frac{5}{2}l}^{+\frac{5}{2}l} \Psi_{s_1}^2 \, ds_1 + \int_{-l/2}^{+l/2} \Psi_{s_2}^2 \, ds_2 + \int_{-2l}^{+2l} \Psi_{s_3}^2 \, ds_3 + \int_{-l/2}^{+l/2} \Psi_{s_4}^2 \, ds_4 + \int_{-2l}^{+2l} \Psi_{s_5}^2 \, ds_5 + \int_{-l/2}^{+l/2} \Psi_{s_6}^2 \, ds_6 + \int_{-\frac{5}{2}l}^{+\frac{5}{2}l} \Psi_{s_7}^2 \, ds_7 = 1. \tag{33}$$

So erhalten wir wiederum bei Anwendung der Bedingungen (27) bis (32) die Aufspaltung in Eigenfunktionen, die symmetrisch und antisymmetrisch zur Längs- und Querachse stehen:

I. Symmetrisch zur Längs- und Querachse:

$$\begin{aligned}
\Psi_{s_1} &= B_1 \cos \sqrt{kE}\, s_1 \\
\Psi_{s_2} &= B_2 \cos \sqrt{kE}\, s_2 \\
\Psi_{s_3} &= B_3 \cos \sqrt{kE}\, s_3 \\
\Psi_{s_4} &= B_4 \cos \sqrt{kE}\, s_4 \\
\Psi_{s_5} &= B_3 \cos \sqrt{kE}\, s_5 \\
\Psi_{s_6} &= B_2 \cos \sqrt{kE}\, s_6 \\
\Psi_{s_7} &= B_1 \cos \sqrt{kE}\, s_7
\end{aligned} \tag{34a–34g}$$

II. Symmetrisch zur Längs-, antisymmetrisch zur Querachse:

$$\begin{aligned}
\Psi_{s_1} &= B_1 \cos \sqrt{kE}\, s_1 \\
\Psi_{s_2} &= B_2 \cos \sqrt{kE}\, s_2 \\
\Psi_{s_3} &= A_3 \sin \sqrt{kE}\, s_3 \\
\Psi_{s_4} &= 0 \\
\Psi_{s_5} &= A_3 \sin \sqrt{kE}\, s_5 \\
\Psi_{s_6} &= -B_2 \cos \sqrt{kE}\, s_6 \\
\Psi_{s_7} &= -B_1 \cos \sqrt{kE}\, s_7
\end{aligned} \tag{35a–35g}$$

III. Antisymmetrisch zur Längs-, symmetrisch zur Querachse:

$$\begin{aligned}
\Psi_{s_1} &= A_1 \sin \sqrt{kE}\, s_1 \\
\Psi_{s_2} &= A_2 \sin \sqrt{kE}\, s_2 \\
\Psi_{s_3} &= B_3 \cos \sqrt{kE}\, s_3 \\
\Psi_{s_4} &= A_4 \sin \sqrt{kE}\, s_4 \\
\Psi_{s_5} &= -B_3 \cos \sqrt{kE}\, s_5 \\
\Psi_{s_6} &= A_2 \sin \sqrt{kE}\, s_6 \\
\Psi_{s_7} &= A_1 \sin \sqrt{kE}\, s_7
\end{aligned} \tag{36a–36g}$$

IV. Antisymmetrisch zur Längs- und Querachse:

$$\begin{aligned}
\Psi_{s_1} &= A_1 \sin \sqrt{kE}\, s_1 \\
\Psi_{s_2} &= A_2 \sin \sqrt{kE}\, s_2 \\
\Psi_{s_3} &= A_3 \sin \sqrt{kE}\, s_3 \\
\Psi_{s_4} &= 0 \\
\Psi_{s_5} &= -A_3 \sin \sqrt{kE}\, s_5 \\
\Psi_{s_6} &= -A_2 \sin \sqrt{kE}\, s_6 \\
\Psi_{s_7} &= -A_1 \sin \sqrt{kE}\, s_7
\end{aligned} \tag{37a–37g}$$

Unter Anwendung der Nebenbedingungen (27), (28) oder (29) und (30), (31) oder (32) erhalten wir wieder für jede Lösungsgruppe eine Bedingungsgleichung, aus welcher die Energie berechnet werden kann.

$$\text{I. } \operatorname{tg} 5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{tg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{tg} 4\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] = 0, \tag{38}$$

$$\text{II. } \operatorname{tg} 5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{tg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] - \operatorname{ctg} 4\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] = 0, \tag{39}$$

$$\text{III. } \operatorname{ctg} 5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{ctg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] - \operatorname{tg} 4\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] = 0, \tag{40}$$

$$\text{IV. } \operatorname{ctg} 5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{ctg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] + \operatorname{ctg} 4\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right] = 0. \tag{41}$$

Bei der numerischen Auswertung dieser Bedingungsgleichungen für E finden wir analog zu (13), (14), (18) bis (23) die in Tab. 2 zusammengestellten μ-Werte, sowie deren Quadrate.

Für die Durchrechnung gilt das bereits beim Anthracen und Tetracen gezeigte Schema. Auch hier ergibt sich für jedes Acen wieder ein Termschema, welches die langwelligsten Übergänge zu berechnen

I		II		III		IV	
0,0000	0,0000	0,0500	0,0025	0,1000	0,0100	0,1500	0,0225
0,1070	0,0116	0,1550	0,0242	0,1790	0,0320	0,2270	0,0517
0,2000	0,0400	0,2730	0,0745	0,3000	0,0900	0,3430	0,1150
0,3280	0,1075	0,3430	0,1180	0,5000	0,2500	0,4500	0,2030
0,4000	0,1600						

Tab. 2.

Tragen wir die Abhängigkeit der Energie E gegen den Parameter für jede Lösungsgruppe auf, so erhalten wir ein Energietermschema des Tetracens, welches nun mit den zur Verfügung stehenden 18 π-Elektronen des Tetracens zu besetzen ist und nach (26a) die eingezeichneten Übergänge liefert.

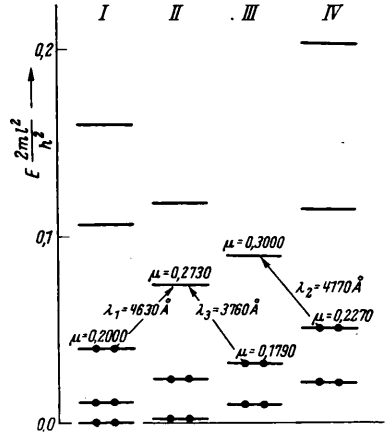


Abb. 4. Termschema des Tetracens.

Danach erhalten wir die folgenden langwelligsten Übergänge:

$$\lambda_1 = 4630;\ \lambda_2 = 4170;\ \lambda_3 = 3760\ \text{Å},$$

die entsprechenden beobachteten Werte liegen bei:

$$\lambda_1 = 4735;\ \lambda_2 = 4160;\ \lambda_3 = 3740\ \text{Å}^6$$

4. Pentacen und Hexacen

Abb. 5 zeigt schematisch die Verzweigungen, die wir bei diesen beiden Acenen vor uns haben, und innerhalb deren sich die 22 π-Elektronen des Pentacens sowie die 26 π-Elektronen des Hexacens bewegen können.

[6] E. Clar[5], S. 170.

gestattet. Eine beim Hexacen eingeführte Vereinfachung ist noch wesentlich. Diese besteht in der Vernachlässigung der der Querachse benachbarten Teilstrecken C — C′ und $C_1 - C'_1$. Damit fallen rein äußerlich 2 Teilstrecken aus, was auch gleichzeitig eine Verringerung der Anzahl der Grundstrukturen bedeutet. Jedoch zeigt das Ergebnis, daß diese Vereinfachung durchaus zulässig ist.

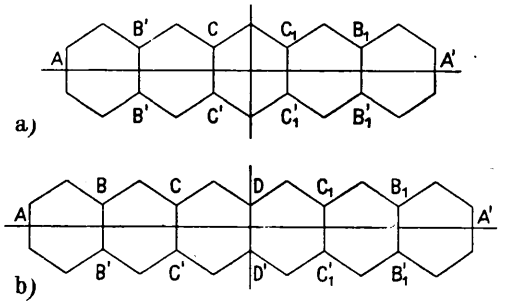


Abb. 5a. Verzweigungen des Elektronengases in Pentacen.

Abb. 5b. Verzweigungen des Elektronengases in Hexacen.

Die Bedingungsgleichungen, die sich in analoger Weise wie unter 2. und 3. ergeben, zeigen eine klare Gesetzmäßigkeit zu den vorhergehenden. In der Tab. 3 sind die neuen Bedingungsgleichungen den bereits gewonnenen gegenübergestellt.

Die fortschreitende Anellierung eines Ringes macht sich demnach im dritten Glied der sich ergebenden Gleichungen bemerkbar und zwar von $2\left[\sqrt{kE}\frac{l}{2}\right]$ in der I. Gruppe für Anthracen bis $8\left[\sqrt{kE}\frac{l}{2}\right]$ für Hexacen in der I. Gruppe. Auf Grund der Bedingungsgleichungen für Pentacen und Hexacen ergeben sich die Energieparameter, die in den Tab. 4 und 5 zusammengestellt sind.

	I symmetrische Gruppe	II symmetrisch-antisymmetrische Gruppe
Naphthalin	$2\,\mathrm{tg}\,5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right]=0$	$\cos 5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right]=0$
Anthracen	$\mathrm{tg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\,2\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$	$\mathrm{tg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]-\mathrm{ctg}\,2\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$
Tetracen	$\mathrm{tg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\,4\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$	$\mathrm{tg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]-\mathrm{ctg}\,4\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$
Pentacen	$\mathrm{tg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\,6\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$	$\mathrm{tg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]-\mathrm{ctg}\,6\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$
Hexacen	$\mathrm{tg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\,8\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$	$\mathrm{tg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{tg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]-\mathrm{ctg}\,8\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$
	III antisymmetrisch-symmetrische Gruppe	IV antisymmetrische Gruppe
Naphthalin	$2\,\mathrm{ctg}\,5\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right]=0$	$\sin 5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$
Anthracen	$\mathrm{ctg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]-\mathrm{tg}\,2\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$	$\mathrm{ctg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\,2\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$
Tetracen	$\mathrm{ctg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]-\mathrm{tg}\,4\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$	$\mathrm{ctg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\,4\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$
Pentacen	$\mathrm{ctg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]-\mathrm{tg}\,6\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$	$\mathrm{ctg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\,6\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$
Hexacen	$\mathrm{ctg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]-\mathrm{tg}\,8\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$	$\mathrm{ctg}\,5\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]+\mathrm{ctg}\,8\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]=0$

Tab. 3. $\left[\sqrt{\quad}\frac{l}{2}\right]\equiv\left[\sqrt{kE}\,\frac{l}{2}\right]$

I	II	III	IV
0,0000	$0{,}0019_7$	$0{,}0044_3$	0,0209
0,0084	0,0178	0,0276	0,0337
0,0277	0,0442	0,0510	0,0835
0,0716	0,0989	0,1110	0,1360
0,1840		0,2500	

Tab. 4. μ^2-Werte des Pentacens.

I	II	III	IV
0,0000	$0{,}0013_5$	$0{,}0031_3$	$0{,}0123_5$
0,0058	$0{,}0132_5$	$0{,}0234_5$	0,0295
0,0216	0,0314	0,0372	0,0503
0,0472	0,0761	0,0793	0,1040
0,0945	0,1075	0,1255	0,1520
0,1210	0,1530	0,1795	0,2140

Tab. 5. μ^2-Werte des Hexacens.

Tragen wir nun den Ausdruck $E\cdot 2ml^2/h^2$ gegen μ^2 auf, so erhalten wir in der gewohnten Weise die Termschemen des Pentacens und Hexacens, die mit 22 bzw. 26 π-Elektronen zu besetzen sind (s. Abb. 6 und 7).

Wir erhalten dann die folgenden Werte der langwelligsten Übergänge:

Pentacen:

$\lambda_1=5830$ Å; $\lambda_2=4920$ Å; $\lambda_3=3345$ Å,

die beobachteten Werte liegen bei:

$\lambda_3=5800$ Å; $\lambda_2=4950$ Å; $\lambda_3=3300$ Å[7].

Hexacen:

$\lambda_1=6990$ Å; $\lambda_2=5520$ Å.

Die Übereinstimmung der theoretischen Werte beim Hexacen mit der Beobachtung ist nur durch Angabe der Farbe zu prüfen, da hier zur Zeit noch keine Absorptionskurven vorliegen[8].

[7] E. Clar[5], S. 182.

[8] E. Clar[5], S. 27; Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1819 [1939]; Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 498 [1949].

5. Benzol

Die Behandlung des Benzols soll, um der Vollständigkeit zu genügen, zum Schluß ebenfalls diskutiert werden. Sie liefert für das Benzol ein Termschema, das sich von den bisher diskutierten dadurch unterscheidet, daß je zwei Niveaus auf gleicher Höhe liegen, s. Abb. 8. Darin ist rein äußerlich die hohe Symmetrie des Benzols zu erkennen. Der aus diesem Termschema berechnete langwelligste Übergang liegt bei 1920 Å und entspricht damit der Lage der p-Banden bei 2000 Å nach Clar[9]. Der verbotene Übergang bei 2550 Å[10], der nach der bond orbital und molecular orbital Methode von Sklar und Förster[11] berechnet wurde, ist aus diesem Termschema nicht konstruierbar. Jedoch läßt sich einsehen, daß bei einer nur kleinen asymmetrischen Schwingung des Benzolkerns[12] das Termschema sich verschieben wird, so daß die Niveaus $\mu = 0{,}166$ und $\mu = 0{,}333$ dann eine andere Lage annehmen werden.

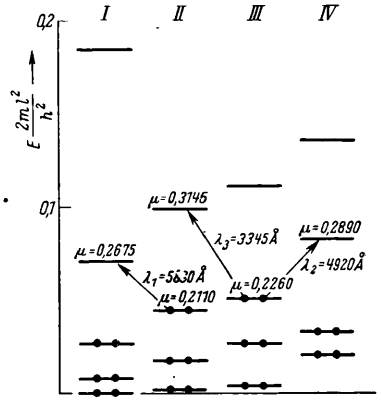


Abb. 6. Termschema des Pentacens.

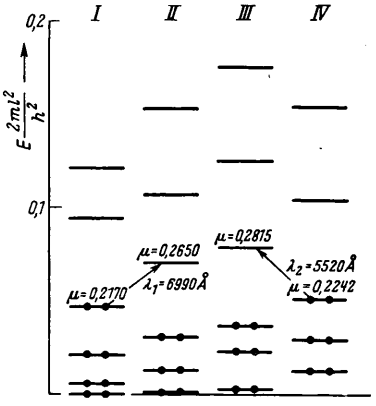


Abb. 7. Termschema des Hexacens.

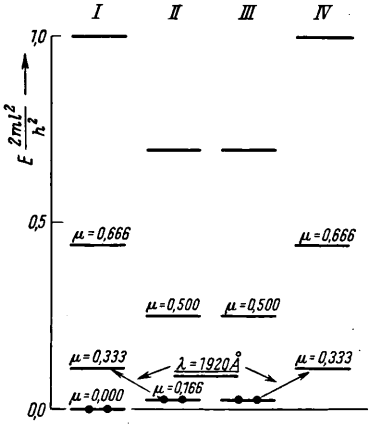


Abb. 8. Termschema des Benzols.

Der nach der vorliegenden Methode erhaltene Wert steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis, das Rüdenberg und Parr[13] vor kurzem erhielten, welche die Berechnung unter Annahme eines freien Elektronenmodells durchführten. Sie erhielten

$$52300\ \mathrm{cm}^{-1} \cong 1910\ \text{Å},$$

damit auch den Wert, welche der Lage der p-Banden im Benzol entspricht.

III. Zusammenfassung

	theoret.	beobachtet
Benzol	1920	2068, 2034, 1978
Naphthalin	3190	3190
	2790	2750
	2540	2570
	2310	2210
Anthracen	3565	3745 u. 3545
	3130	3080
	2700	2515
Tetracen	4630	4735
	4170	4160
	3760	3740
Pentacen	5830	5800
	4920	4950
	3345	3300
Hexacen	6990	
	5520	

Tab. 6. Gegenüberstellung der theoretischen und beobachteten λ-Werte der Acene in Å.

Die Gesamtübersicht, die wir der Tab. 6 entnehmen, zeigt, daß das verzweigte Elektronengasmodell von H. Kuhn in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung die Verhältnisse der Lichtabsorption für die langwelligsten Banden wiedergibt. Dabei zeigt sich, daß jeweils, mit Ausnahme des Anthracens, das erste starke Maximum sowie das übernächste deutbar sind. Die stärkere Struktur dieser Banden namentlich bei Naphthalin wird durch die Schwingung bedingt sein, da die Maxima dicht zu-

[9] E. Clar, [5]S. 22; Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 495 [1949].
[10] A. L. Sklar, J. chem. Physics **5**, 669 [1937].
[11] A. L. Sklar, J. chem. Physics **6**, 645 [1938]; Th. Förster, Z. physik. Chem. Abt. B **41**, 287 [1938].
[12] S. auch Th. Förster, Z. Naturforschg. **2a**, 149 [1947]. S. auch B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948, S. 154.
[13] K. Rüdenberg u. R. G. Parr, J. chem. Physics **19**, 1268 [1951].

sammenliegen, während die Maxima bei den höheren Acenen vom Anthracen ab weiter auseinander liegen. Jedoch kann auch hier das zwischen den beiden deutbaren Maxima liegende Maximum auf Schwingungsstruktur zurückzuführen sein.

Im weiteren würde dieses Modell noch mehr Schlüsse zulassen, wenn die noch fehlenden Intensitäten der Übergänge berechnet werden.[14]

Herrn Prof. Suhrmann möchte für das stete Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

[14] Die Berechnung erfolgt später im Zusammenhang mit der Berechnung der Polarisationsrichtung im Vergleich zu Arbeiten von Coulson (Proc. pysic. Soc. [London] **60**, 257 [1948]) nach der molecular orbital Methode.

Über die Störstellen- und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen II*

Von E. Justi und G. Lautz

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **7a**, 602–613 [1952]; eingegangen am 26. Mai 1952)

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde von den Autoren über Messungen der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl im System Cd-Sb in Abhängigkeit von der Konzentration in einer engen Umgebung um die intermetallische Verbindung CdSb berichtet. Das für CdSb aufgefundene extrem hohe Maximum ließ vermuten, daß sich diese Verbindung wie ein Halbleiter benimmt. Im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle haben die Autoren sodann eine theoretische Deutung dieser Experimente versucht und gezeigt, daß die 7. Brillouin-Zone gerade mit allen Außenelektronen des CdSb aufgefüllt ist und somit zu einem halbleiterähnlichen Energiebändermodell führen kann.

In dem nun vorliegenden 2. Teil werden experimentelle Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, die Widerstandsänderung im magnetischen Querfeld, die differentielle Thermokraft und über die Gleichrichtereigenschaften des CdSb mitgeteilt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß CdSb im ideal stöchiometrischen Zustand ein Eigenhalbleiter ist, wie es nach der vorgeschlagenen theoretischen Deutung erwartet wurde.

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zwischen 10^0 abs. und 720^0 abs. ergibt einen negativen Temperaturkoeffizienten, wie man ihn auch bei anderen Halbleitern findet. Aus den Leitfähigkeitskurven von Proben unterschiedlicher Störstellenkonzentration lassen sich, infolge der hohen Meßgenauigkeit, mehrere Aktivierungsenergien von z. B. $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ eV, 0,0210 eV und 0,0418 eV bestimmen. Bei Temperaturen oberhalb 100°C gehen alle Kurven in den einheitlichen Eigenleitungsast über, dessen Aktivierungsenergie von 0,522 eV dem Bandabstand im Energiebändermodell des CdSb entspricht.

Da die Bearbeitbarkeit der Versuchsproben sehr schlecht ist und sich daher keine hinreichend dünnen Platten herstellen lassen, um den Hall-Effekt messen zu können, haben die Autoren die Beweglichkeit der Ladungsträger aus den Messungen der magnetischen Widerstandsänderung bis zu Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs hinab ermittelt. Dabei ergeben sich Werte, die etwa denen des Si vergleichbar sind und je nach der Genauigkeit, mit der die Stöchiometrie eingehalten ist, 300—700 $cm^2/Volt \cdot sec$ betragen. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wird im Zusammenhang mit dem Leitungsmechanismus diskutiert. Die von anderen Halbleitern her bekannte Veränderlichkeit der Beweglichkeit mit $T^{-3/2}$ kann bei den untersuchten Proben nicht bestätigt werden.

Hall-Konstante und differentielle Thermokraft deuten durch ihr positives Vorzeichen auf eine Defektleitung hin. Da aber ein Überschuß der einen oder anderen Metallkomponente beim CdSb stets Überschußleitung bedingen muß, wird die tatsächlich beobachtete Defektleitung auf die im „spektroskopisch reinen" Antimon stets noch vorhandenen Bleiverunreinigungen zurückgeführt.

Gleichrichteruntersuchungen zeigen n- und p-Charakteristiken. Diese Inhomogenität des elektrischen Leitungsmechanismus ungetemperter Proben steht mit der theoretischen Deutung in Einklang.

Aus dem vorliegenden experimentellen Versuchsmaterial folgt damit eindeutig, daß das aus reinen Metallen lediglich durch Legierungsbildung erhaltene CdSb ein echter Halbleiter ist, der durch Abweichungen von der Stöchiometrie oder durch einen Einbau von Zusatzmetallen in das Gitter zu einem Störstellenhalbleiter gemacht werden kann. Der Leitungsmechanismus dieses neuen Halbleitertyps ist hier erstmals in aller Vollständigkeit experimentell untersucht und theoretisch gedeutet worden.

sammenliegen, während die Maxima bei den höheren Acenen vom Anthracen ab weiter auseinander liegen. Jedoch kann auch hier das zwischen den beiden deutbaren Maxima liegende Maximum auf Schwingungsstruktur zurückzuführen sein.

Im weiteren würde dieses Modell noch mehr Schlüsse zulassen, wenn die noch fehlenden Intensitäten der Übergänge berechnet werden.[14]

Herrn Prof. Suhrmann möchte für das stete Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

[14] Die Berechnung erfolgt später im Zusammenhang mit der Berechnung der Polarisationsrichtung im Vergleich zu Arbeiten von Coulson (Proc. pysic. Soc. [London] **60**, 257 [1948]) nach der molecular orbital Methode.

Über die Störstellen- und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen II*

Von E. Justi und G. Lautz

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **7a**, 602–613 [1952]; eingegangen am 26. Mai 1952)

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde von den Autoren über Messungen der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl im System Cd-Sb in Abhängigkeit von der Konzentration in einer engen Umgebung um die intermetallische Verbindung CdSb berichtet. Das für CdSb aufgefundene extrem hohe Maximum ließ vermuten, daß sich diese Verbindung wie ein Halbleiter benimmt. Im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle haben die Autoren sodann eine theoretische Deutung dieser Experimente versucht und gezeigt, daß die 7. Brillouin-Zone gerade mit allen Außenelektronen des CdSb aufgefüllt ist und somit zu einem halbleiterähnlichen Energiebändermodell führen kann.

In dem nun vorliegenden 2. Teil werden experimentelle Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, die Widerstandsänderung im magnetischen Querfeld, die differentielle Thermokraft und über die Gleichrichtereigenschaften des CdSb mitgeteilt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß CdSb im ideal stöchiometrischen Zustand ein Eigenhalbleiter ist, wie es nach der vorgeschlagenen theoretischen Deutung erwartet wurde.

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zwischen 10^0 abs. und 720^0 abs. ergibt einen negativen Temperaturkoeffizienten, wie man ihn auch bei anderen Halbleitern findet. Aus den Leitfähigkeitskurven von Proben unterschiedlicher Störstellenkonzentration lassen sich, infolge der hohen Meßgenauigkeit, mehrere Aktivierungsenergien von z. B. $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ eV, 0,0210 eV und 0,0418 eV bestimmen. Bei Temperaturen oberhalb 100°C gehen alle Kurven in den einheitlichen Eigenleitungsast über, dessen Aktivierungsenergie von 0,522 eV dem Bandabstand im Energiebändermodell des CdSb entspricht.

Da die Bearbeitbarkeit der Versuchsproben sehr schlecht ist und sich daher keine hinreichend dünnen Platten herstellen lassen, um den Hall-Effekt messen zu können, haben die Autoren die Beweglichkeit der Ladungsträger aus den Messungen der magnetischen Widerstandsänderung bis zu Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs hinab ermittelt. Dabei ergeben sich Werte, die etwa denen des Si vergleichbar sind und je nach der Genauigkeit, mit der die Stöchiometrie eingehalten ist, 300—700 $cm^2/Volt \cdot sec$ betragen. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wird im Zusammenhang mit dem Leitungsmechanismus diskutiert. Die von anderen Halbleitern her bekannte Veränderlichkeit der Beweglichkeit mit $T^{-3/2}$ kann bei den untersuchten Proben nicht bestätigt werden.

Hall-Konstante und differentielle Thermokraft deuten durch ihr positives Vorzeichen auf eine Defektleitung hin. Da aber ein Überschuß der einen oder anderen Metallkomponente beim CdSb stets Überschußleitung bedingen muß, wird die tatsächlich beobachtete Defektleitung auf die im „spektroskopisch reinen" Antimon stets noch vorhandenen Bleiverunreinigungen zurückgeführt.

Gleichrichteruntersuchungen zeigen n- und p-Charakteristiken. Diese Inhomogenität des elektrischen Leitungsmechanismus ungetemperter Proben steht mit der theoretischen Deutung in Einklang.

Aus dem vorliegenden experimentellen Versuchsmaterial folgt damit eindeutig, daß das aus reinen Metallen lediglich durch Legierungsbildung erhaltene CdSb ein echter Halbleiter ist, der durch Abweichungen von der Stöchiometrie oder durch einen Einbau von Zusatzmetallen in das Gitter zu einem Störstellenhalbleiter gemacht werden kann. Der Leitungsmechanismus dieses neuen Halbleitertyps ist hier erstmals in aller Vollständigkeit experimentell untersucht und theoretisch gedeutet worden.

In vorhergehenden Arbeiten haben wir über intermetallische Verbindungen, insbesondere CdSb, berichtet[1, 2, 3], die sich völlig anders verhalten als die bekannten binären Legierungen aus Cu und Au. Die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl zeigt in Abhängigkeit von der Konzentration im System Cd-Sb bei der Zusammensetzung des CdSb statt eines Minimums ein scharf ausgeprägtes Maximum, dessen Wert die Größenordnung der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahlen von Halbleitern erreicht. Dadurch entstand die Vermutung, daß diese intermetallischen Verbindungen als Halbleiter aufgefaßt werden können. Eine Berechnung der Brillouin-Zonenstruktur des CdSb ergab, daß die 7. Zone mit allen Außenelektronen der Cd- und Sb-Atome gerade voll aufgefüllt ist und so zu einem Halbleitermechanismus führen kann. Darüber haben wir bereits ausführlich im ersten Teil der Arbeit berichtet[2].

Im folgenden werden wir weitere experimentelle Ergebnisse mitteilen, die eindeutig zeigen, daß das CdSb ein Halbleiter ist. Alle dabei beobachteten elektrischen Effekte sind im Rahmen unserer theoretischen Deutung verständlich. So wird über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, die Widerstandsänderungen im magnetischen Querfeld, die differentielle Thermokraft und über die Gleichrichtereigenschaften des CdSb berichtet.

1. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

a) Meßverfahren

Bevor wir auf einzelne Meßergebnisse hinsichtlich des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur eingehen, soll zunächst die experimentelle Methodik erläutert werden. Die Versuchsstäbchen haben annähernd quadratischen Querschnitt von 30 bis 40 mm² und sind meist aus einem größeren Regulus herausgeschnitten. Anschließend erfolgt eine dreistündige Temperung im Hochvakuum bei 200°C. Diese Bedingungen stellen nach unseren Ergebnissen ein Optimum dar.

Für die spätere Auswertung der Meßresultate sind einige Vorversuche erforderlich. So müssen alle Proben außer acht gelassen werden, die bei einer Verschiebung der Potentialsonden infolge von Inhomogenitäten größere Abweichungen des spezifischen elektrischen Widerstandes zeigen. Ferner sind alle Proben auszuschließen, die durch äußere oder innere Sperrschichten ein unohmisches Verhalten aufweisen. Diese Vorproben werden mit großer Sorgfalt ausgeführt, um unkontrollierbare Störungen der Meßresultate zu vermeiden.

Besondere Schwierigkeiten bereitet die gute Kontaktierung der Versuchsstäbchen. Für die Stromzuführungen haben wir die Enden galvanisch in einem cyanidischen Kupferbad verkupfert und die Anschlußdrähte aufgelötet. Bei den Potentialsonden hat es sich als zweckmäßig erwiesen, feine Drahtschleifen aus einem $^4/_{100}$ mm dicken verzinnten Kupferdraht fest um die Versuchsstäbchen zu legen und die Thermoelementdrähte oder Potentialdrähte später an diese dünnen Schleifen mit einer niedrig schmelzenden In-Sn-Legierung (Schmp. 117°C) anzulöten. Besonders bei Temperaturen unter 100°C ziehen sich diese Schleifen infolge des großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer stark zusammen, so daß man auf kleine Zugfedern zum Spannen verzichten kann. Der thermische Kontakt reicht für Temperaturmessungen in der Umgebung von Zimmertemperatur aus, um noch auf ± 0,1°C genau messen zu können. Elektrische Kontaktwiderstände gehen in unsere Messungen nicht ein, weil alle Potentialmessungen mit dem fünfstufigen thermokraftfreien Dießelhorst-Kompensator durchgeführt werden.

Da der thermische Ausdehnungskoeffizient des CdSb oberhalb 100°C außerordentlich rasch mit der Temperatur ansteigt, ist es möglich, die beschriebenen Potentialschleifen auch bei höherer Temperatur (bis 250°C) beizubehalten, wenn die Lötungen mit reinem Blei erfolgen.

Für die Messungen bei Temperaturen unter 20° abs. hängen wir die Stäbchen direkt in den flüssigen Wasserstoff. Mit Hilfe einer zweistufigen rotierenden Pumpe von 5 m³/h Saugleistung kann der Dampfdruck bis auf 2 Torr, entsprechend einer Temperatur von 10° abs., gesenkt werden, wenn man das Dewar-Gefäß von außen her mit flüssiger Luft vorkühlt. Auf diese Weise erhält man beim Abpumpen zunächst am Tripelpunkt des Wasserstoffs (14,0° abs.) einen gut definierten Haltepunkt. Die weitere Temperatursenkung erfolgt so langsam, daß eine messende Verfolgung des Widerstandes mit dem Wasserstoffdruck im Dewar-Gefäß ohne Mühe möglich ist.

Um im Temperaturbereich unter 90° abs. die Widerstandswerte bestimmen zu können, benutzen wir einen Kryostaten nach Justi[4]. Dieser besteht im wesentlichen aus zwei ineinander gesetzten Dewar-Gefäßen, die durch ein Ventil miteinander verbunden sind und von denen das innere abgepumpt werden kann. Füllt man beide Gefäße mit flüssiger Luft und schließt das Zwischenventil, so kann man im Innern des zweiten Gefäßes 50,1° abs. bei dem eutektischen N_2-O_2-Gemisch erreichen. Die Versuchsprobe befindet sich im

* 2. Teilauszug aus der Dissertation von G. Lautz, Braunschweig 1952.

[1] G. Lautz, Dissertation, Braunschweig 1952.

[2] E. Justi u. G. Lautz, Z. Naturforschg. **7a**, 191 [1952].

[3] E. Justi u. G. Lautz, Abh. Braunschweiger Wiss. Ges. **4**, [1952], im Druck.

[4] E. Justi, Z. Naturforschg. **7a**, [1952], im Erscheinen.

Vakuum und wird mit einem Ende an einen dicken Kupferstab gelötet, der in das Innere des abgepumpten Gefäßes hineinragt und so annähernd die Temperatur der festen Luft annehmen kann. Die Temperaturkontrolle erfolgt mit einem Bleiwiderstandsthermometer, das an der gleichen Stelle wie die Versuchsprobe an den Kupferklotz gelötet ist. Mit der so beschriebenen Versuchsanordnung kann der ganze Temperaturbereich zwischen 90° abs. und 50° abs. erfaßt werden.

Das nächst höhere Temperaturintervall, in dem wir Meßpunkte von 2° zu 2° aufgenommen haben, liegt zwischen 0° und — 80°C, reicht also bis zur Temperatur der festen Kohlensäure herunter. Glücklicherweise zeigen die nachfolgend mitgeteilten Meßergebnisse, daß man in dem nicht durch Messungen erfaßten Zwischengebiet zwischen — 80°C und — 183°C gut aus den Nachbarbereichen her extrapolieren kann. Die Temperaturmessung bis zum Fixpunkt der festen Kohlensäure erfolgt mit einem 1/10°-Pentanthermometer. Die Versuchsprobe wird bei diesen Messungen in einen Henningschen Thermostaten[5] gebracht, bei dem die Abkühlung eines Alkoholbades durch die in einer Kupferspirale in regulierbarem Strom verdampfende flüssige Luft erfolgt.

Oberhalb Zimmertemperatur bis 250°C werden die Leitfähigkeiten im Paraffinölbad gemessen. Die Temperaturbestimmung erfolgt mit Quecksilberthermometern. Bei diesen Temperaturen wirken sich kleine T-Schwankungen im Bad stärker aus als bei tieferen Temperaturen, da die differentiellen Thermokräfte der Proben sehr hoch sind und mit der Temperatur rasch ansteigen. Doch läßt sich diese Fehlerquelle bei Benutzung eines Ofens mit sehr langer und gleichmäßiger Glühzone stark herabdrücken.

Über 300°C nehmen wir die Leitfähigkeitsmessungen in KNO_3- oder KCl-LiCl-Schmelzen vor. Dabei wird die Probe durch ein eng anliegendes Glasröhrchen vor dem unmittelbaren Angriff der Schmelze geschützt. Hier machen sich aber bereits irreversible Änderungen in der Legierung bemerkbar.

b) Meßergebnisse

Die bei der intermetallischen Verbindung CdSb auftretenden hohen Werte der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl[2] ließen vermuten, daß das CdSb sich wie ein Halbleiter benimmt. Diese Behauptung wird durch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes eindeutig bestätigt. Im ganzen Temperaturbereich von einigen Grad abs. bis zum Schmelzpunkt (456°C) bleibt der Widerstandstemperaturkoeffizient wie bei den echten Halbleitern negativ, wenn die Stöchiometrie innerhalb 0,5% gewahrt ist. In der Abb. 1 sind die Meßwerte der elektrischen Leitfähigkeit von drei verschiedenen Proben unterschiedlicher Störstellenkonzentration als Funktion der Temperatur zwischen — 263° und + 420°C dargestellt worden. Die zur Platzersparnis untereinander angeordneten Kurvenstücke sind entsprechend ihren Abszissenwerten nebeneinander gezeichnet zu denken. Über 100° abs. konnte die Vielzahl der Meßpunkte bei dem gewählten kleinen Abszissenmaßstab nicht mehr eingezeichnet werden. Zu diesem Zweck ist der durch die Schraffur gekennzeichnete Abszissenbereich in der Abb. 2 in vergrößertem Maßstab noch einmal mit allen Meßpunkten wiedergegeben worden. Auch hier sind die einzelnen Kurvenzweige wie in der Abb. 1 mit schiefstehendem Koordinatensystem zur Platzer-

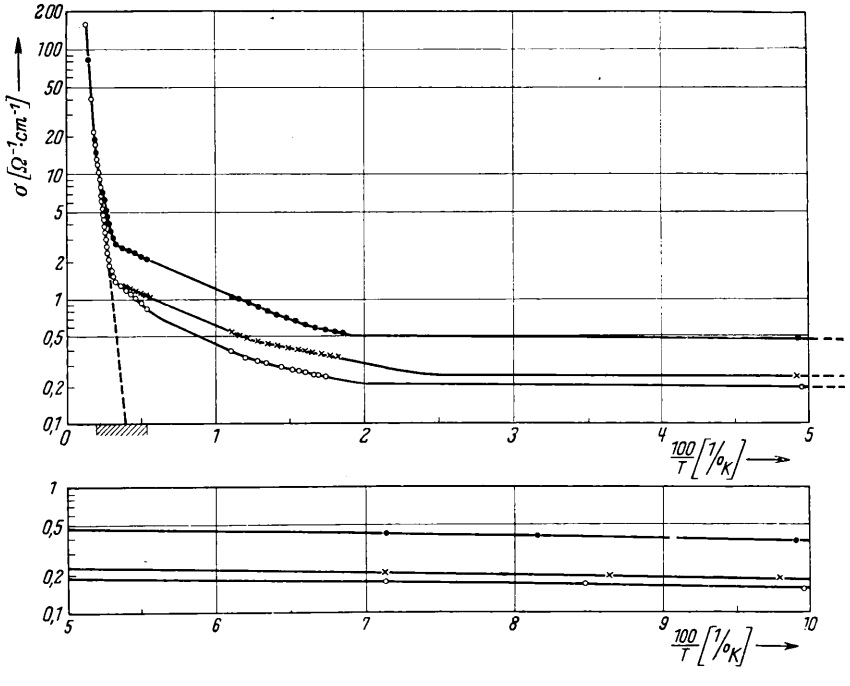


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von drei verschiedenen CdSb-Proben zwischen — 263°C und + 420°C. • Probe Nr. 232, o Probe Nr. 252, × Probe Nr. 292.

[5] F. Henning, Z. Instrumentenkunde **33**, 33 [1913].

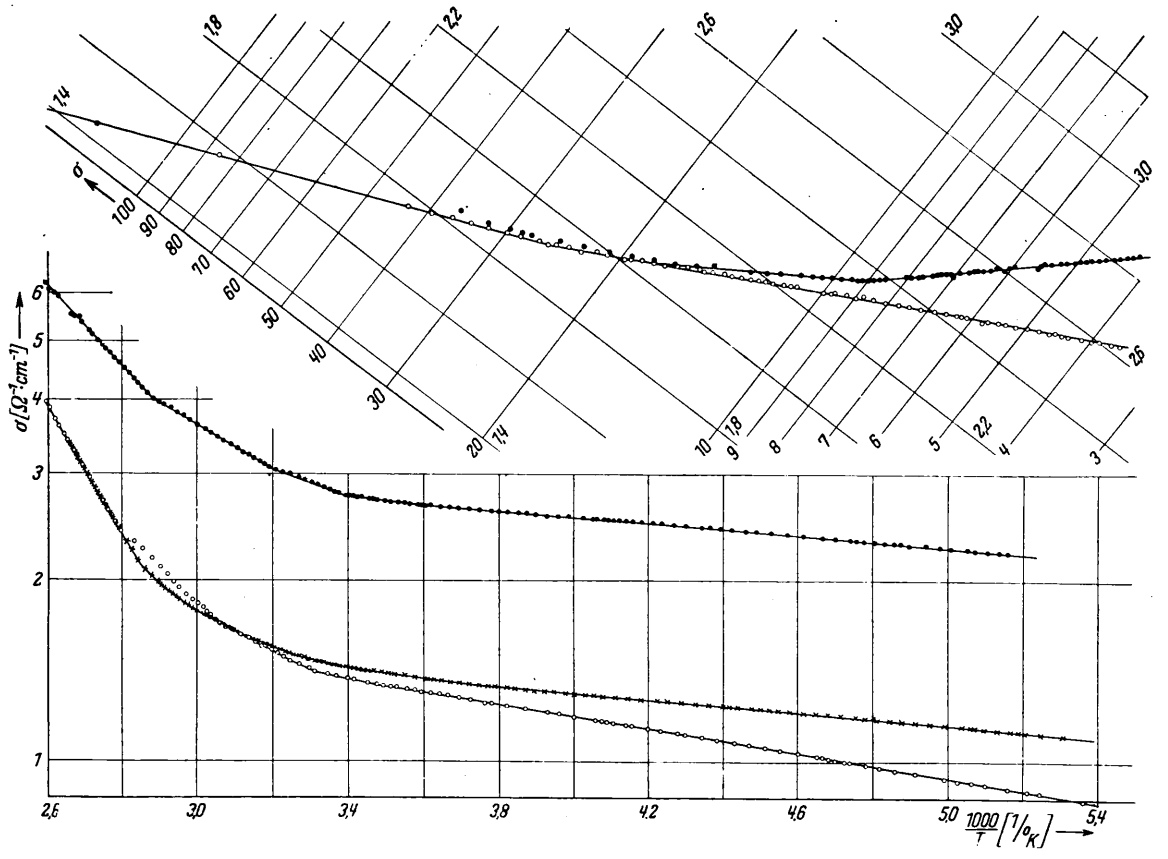


Abb. 2. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der reziproken absoluten Temperatur von drei verschiedenen CdSb-Proben zwischen — 80°C und + 250° C. • Probe Nr. 232, o Probe Nr. 252, × Probe Nr. 292.

sparnis übereinander angeordnet worden. Sie sind entsprechend gedreht und nebeneinander gezeichnet zu denken.

Die Leitfähigkeitskurven bestehen in großen Temperaturbereichen aus Geradenstücken, wie man sie bei einem nicht entarteten Halbleiter erwartet. Charakteristisch sind auch die infolge der großen Meßgenauigkeit deutlich hervortretenden Knicke im Kurvenverlauf. Qualitativ entspricht die Abb. 1 vollständig dem bekannten Verhalten eines Halbleitersystems, bei dem sich die einzelnen Proben nur durch die Störstellenkonzentration unterscheiden. Dabei entsprechen die getrennten Kurvenstücke den Störleitungsästen, die bis zu um so höheren Temperaturen heraufreichen, je größer die Störstellenkonzentration ist. Schließlich gehen aber die Leitfähigkeiten aller Proben in den einheitlichen Eigenleitungsast über. Die vorliegende intermetallische Verbindung zeigt also ein echtes Halbleiterverhalten, obschon sie durch Legierungsbildung aus reinen, gut leitenden Metallen entstanden ist.

Bei tieferen Temperaturen findet man das für Halbleiter charakteristische Exponentialgesetz der Form

$$\sigma = A e^{-\varepsilon/2kT} \qquad (1)$$

mit einer kleinen Aktivierungsenergie ε, die bei allen drei Proben gleich ist und $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ eV beträgt. Im Gebiet zwischen flüssigem Sauerstoff und dem Eispunkt scheint ein weiteres Störniveau zu existieren. Das geht besonders deutlich aus der Abb. 2 hervor. Offensichtlich zeigt die Probe Nr. 252 noch ein drittes Niveau, so daß man in mittleren Temperaturbereichen zu den ε-Werten 0,0210 eV und 0,0418 eV kommt. Diese verschiedenen Niveaus können auf verschiedene Donatoren und Akzeptoren im Kristallgitter zurückgeführt werden. Es ist aber auch möglich und nach den Gleichrichteruntersuchungen

sehr wahrscheinlich, daß kleine Bereiche verschiedenen Störstellengehalts und unterschiedlicher Störstellenart nebeneinander existieren. Dabei können diese Zonen mit verschiedenen Störstellenkonzentrationen an sich noch den gleichen Leitungstyp zeigen. Doch könnte hier auch eine Anisotropie der Brillouin-Zonen zur Erklärung herangezogen werden.

Über 100°C beginnen die ersten Proben in den Eigenleitungsast einzumünden. Die Aktivierungsenergie in diesem Bereich ist unter gewissen Vorbehalten der Abstand des oberen Randes des voll besetzten Valenzbandes vom unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes. Sie beträgt 0,477 eV. Der Bandabstand ist also etwas kleiner als beim Ge. Eine Extrapolation der Eigenleitung bis zu Zimmertemperatur herunter ergibt einen spezifischen Widerstand von 2,4 Ohm · cm.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß man den Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit wenigstens bei den Proben 232 und 292 durch einen dreigliedrigen Ausdruck

$$\sigma = A_1\, e^{-\varepsilon_1/2kT} + A_2\, e^{-\varepsilon_2/2kT} + A_3\, e^{-\varepsilon_3/2kT} \qquad (2)$$

mit

$$\varepsilon_1 = 8{,}4 \cdot 10^{-4}\ \text{eV}$$
$$\varepsilon_2 = 0{,}0210\ \text{eV}$$
$$\varepsilon_3 = 0{,}477\ \text{eV}$$

darstellen kann. Bei dieser empirischen Auswertung der Meßergebnisse ist die Temperaturabhängigkeit der Mengenkonstanten neben der Exponentialfunktion außer acht gelassen worden. Doch werden wir im Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Ladungsträger noch einmal auf diese Frage zurückkommen.

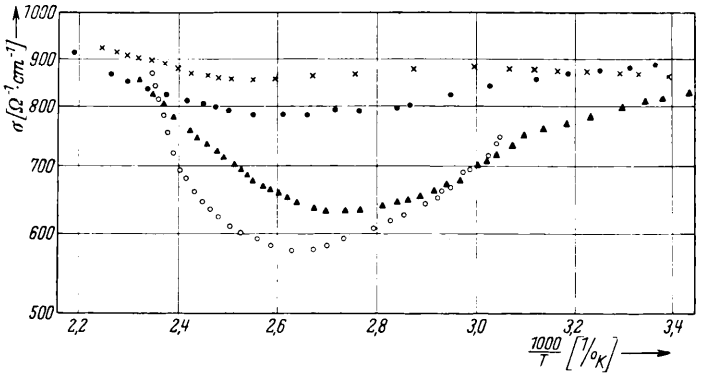


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener (CdSb — Sb)-Proben zwischen 20° C und 180° C. ○ Probe Nr. 70, ▲ Probe Nr. 71, ● Probe Nr. 72, Probe Nr. 73.

Bei einer genaueren Betrachtung der Abb. 1 bemerkt man in der Nähe von 300°C ein leichtes Abknicken des Eigenleitungsastes zu scheinbar höheren Aktivierungsenergien hin. Dieser Effekt ist mit irreversiblen Änderungen innerhalb der Versuchsproben verknüpft. Scheinbar beginnt hier eine geringe Ionenleitfähigkeit, die sich der Elektronenleitung überlagert, aber zu einer allmählichen Entmischung der Legierung führt. Bei 300°C sind die Cd-Atome im Kristallgitter bereits so beweglich, daß mit einer Aktivierungsenergie von 0,5—0,8 eV schon eine erhebliche Diffusion einsetzen kann. Dieser Vorgang wird durch das elektrische Feld noch unterstützt, da nach unserer Deutung der Experimente sowohl die Cd- als auch die Sb-Atome alle Außenelektronen an das Elektronengas abgeben und so 2- bzw. 5-fach positiv geladen zurückbleiben[1,2]. Dadurch kann das elektrische Feld mit unterschiedlichen Kräften auf die beiden Legierungspartner einwirken und so eine Ionenleitung hervorrufen. Außerdem wird an den Stellen, wo die Cd-Atome aus dem Gitter heraustreten, die Stöchiometrie so weit gestört, daß in diesen Bereichen auch eine erhöhte Elektronenleitung einsetzt. Beide Mechanismen können so den irreversiblen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in Verbindung mit einer verminderten Homogenität der Legierung erklären.

Während die Abb. 1 und 2 das Widerstands-Temperatur-Verhalten eines Halbleiters mit kleinen Elektronenkonzentrationen zeigen, werden in der Abb. 3 Meßergebnisse dargestellt, die an Proben mit 55,3—55,5 Gew.-% Sb erhalten wurden. Hier dürfte durch den gegenüber der Zusammensetzung des CdSb stark erhöhten Sb-Gehalt die jeweilige Elektronenkonzentration so hoch werden, daß man nicht mehr wie beim „klassischen" Halbleiter mit der Boltzmann-Statistik rechnen darf, sondern wie bei Metallen Entartungserscheinungen im Elektronengas berücksichtigen muß. Tatsächlich zeigt Abb. 3 ein Widerstands-Temperatur-Verhalten, wie es von verunreinigten Ge-Proben, also entarteten Halbleitern, her bekannt ist. Dabei steigt der Sb-Gehalt und damit die Störstellenkonzentration in der Reihenfolge der Probenbezifferung an. Für die theoretische Deutung wird das bei den Proben 72 und 73 auftretende Maximum der elektrischen Leitfähigkeit besonders wichtig sein. Die Temperaturen, bei denen diese Maxima angenommen

werden, liegen bei 25°C für Probe 72 und 50°C für Probe 73. Die Stäbchen 70 und 71 weisen ihr Maximum bei tieferen Temperaturen auf. Qualitativ gilt hierbei, daß diese Maximumstemperaturen mit zunehmendem Störstellengehalt wachsen. Der dargestellte Temperaturbereich erfaßt gerade den Übergang von der Störstellenleitung bzw. dem metallischen Verhalten zur Eigenhalbleitung hin. Ganz analoge Ergebnisse sind beim Ge von Putley[6] und beim Si von Pearson und Bardeen[7] ausführlich diskutiert worden.

2. Die Widerstandsänderung im magnetischen Querfeld

Um entscheiden zu können, ob es sich bei den Störniveaus um Donatoren oder Akzeptoren handelt, werden im allgemeinen Hall-Effektmessungen herangezogen. Gerade diese Untersuchungen gestalten sich bei den vorliegenden Proben aber sehr schwierig, da die Bearbeitbarkeit so schlecht ist, daß man keine genügend dünnen Platten in einfacher Weise herstellen kann; außerdem überlagern sich dem Hall-Effekt in unkontrollierbarer Weise thermomagnetische und galvanomagnetische Effekte, die in Verbindung mit der hohen differentiellen Thermokraft die Messung der Hall-Konstanten erheblich fälschen können.

Einige orientierende Versuche zeigen, daß die Hall-Konstante positiv ist. Da es uns zunächst nur auf das Vorzeichen ankommt, begnügen wir uns mit diesem Ergebnis. Ebenso ist die Thermokraft im gesamten Konzentrationsbereich der Cd-Sb-Legierungen auch bei tieferen Temperaturen positiv. Daher müssen wir annehmen, daß unsere CdSb-Proben Defekthalbleiter sind, deren Akzeptorterme durch die auch in den „spektroskopisch reinen" Ausgangssubstanzen enthaltenen Spuren anderer Metalle, wie z. B. Pb, bedingt sind.

Außer dem Vorzeichen der Ladungsträger liefert die Hall-Konstante in Verbindung mit der elektrischen Leitfähigkeit noch eine Aussage über die Trägerbeweglichkeit. Um auch hier von den Hall-Effektmessungen aus den bereits genannten Gründen unabhängig zu werden, ermitteln wir die Beweglichkeit der Ladungsträger aus der Widerstandsänderung im magnetischen Querfeld.

Zur Messung benutzen wir einen großen Boas-Magneten[8], der bei 12 mm Polschuhabstand und 60 mm Polschuhdurchmesser noch Induktionen bis zu 25 000 Gauß liefert. Um Störungen durch eine Erwärmung der Proben im Magnetfeld zu vermeiden, haben wir die Messungen zunächst nur bei Zimmertemperatur und konstant siedenden Flüssigkeitsbädern vorgenommen. Dabei scheidet der flüssige Sauerstoff als paramagnetische Substanz aus. Die in den folgenden Abb. 4 und 5 dargestellten Messungen sind daher bei Zimmertemperatur, stark stickstoffhaltiger flüssiger Luft (89% N_2) und flüssigem Wasserstoff ausgeführt worden. Bei den Messungen in flüssiger Luft treten durch Schwankungen im Temperaturbad stärkere Streuungen der Ergebnisse auf. Eine langsame Erwärmung der Badflüssigkeit wird hier durch dauernde Nullpunktskontrolle während der Messung weitgehend ausgeschaltet.

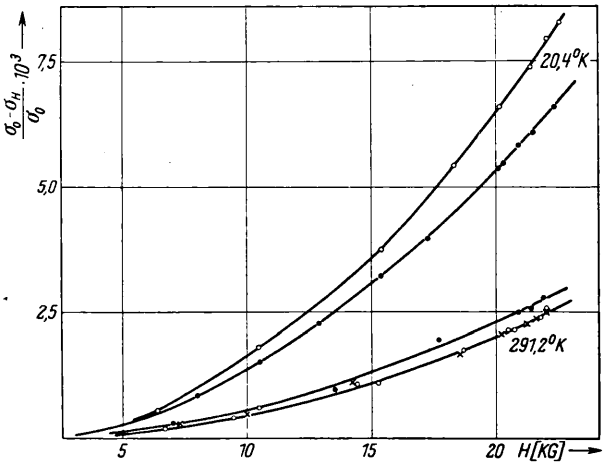


Abb. 4. Widerstandsänderung verschiedener CdSb-Proben im magnetischen Querfeld bei 20,4° abs. und 291,2° abs. Probe Nr. 232, o Probe Nr. 252, × Probe Nr. 292.

Die so gewonnenen Meßergebnisse sind in der Abb. 4 als Funktion der magnetischen Feldstärke aufgetragen. Dabei ist die für 20,4° abs. gemessene Kurve der Probe 292 der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen worden. Sie liegt zwischen den Kurven der beiden anderen Proben. Die Abb. 5 zeigt die Widerstandsänderung der Probe 252 in Abhängigkeit von H^2 bei verschiedenen Temperaturen. Das quadratische Gesetz ist bei allen Proben und Temperaturen sehr gut erfüllt. Auffallend sind die hohen Werte der Widerstandsänderung bei Zimmertemperatur und die im Vergleich zu den Metallen schwache

[6] H. Putley, Proc. physic. Soc., Ser. A **62**, 284 [1949].
[7] G. L. Pearson u. J. Bardeen, Physic. Rev. **75**, 865 [1919].
[8] E. Justi u. H. Scheffers, Physik. Z. **38**, 891 [1937].

Temperaturabhängigkeit. Eine Sättigung konnte in keinem Falle beobachtet werden.

3. Die Gleichrichtereigenschaften

Neben dem Hall-Effekt und der differentiellen Thermokraft können auch Gleichrichteruntersuchungen Aufschluß über die Art der Ladungsträger in einem Halbleiter geben. Aus diesem Grunde haben wir zunächst einige orientierende Handversuche vorgenommen und in einem gewöhnlichen Rundfunkdetektor den Kristall durch CdSb-Proben ersetzt und die Oberfläche mit einer W- oder Ag-Spitze abgetastet.

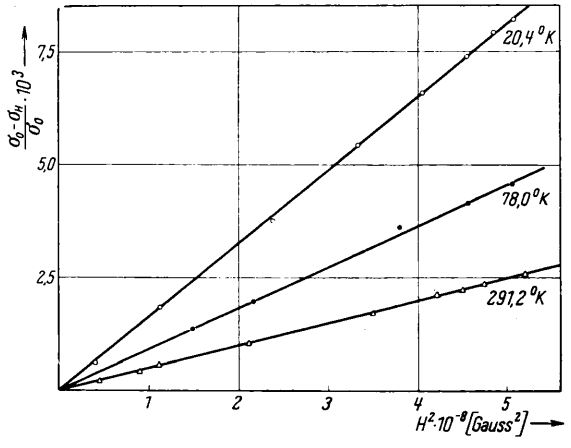


Abb. 5. Widerstandsänderung des CdSb als Funktion des Quadrates der magnetischen Querfeldstärke bei 20,4° abs., 78,0° abs. und 291,2° abs. Probe Nr. 252.

Die an den Detektor gelegte 50-Hz-Wechselspannung wird gemäß Abb. 6 an die waagerechten Ablenkplatten eines Kathodenstrahloszillographen (K.-O.) gegeben, während die senkrechten Platten über den K.O.-Verstärker eine dem fließenden Strom proportionale Spannung aufnehmen. So können mit Fremdsynchronisation Gleichrichterkennlinien photographiert werden.

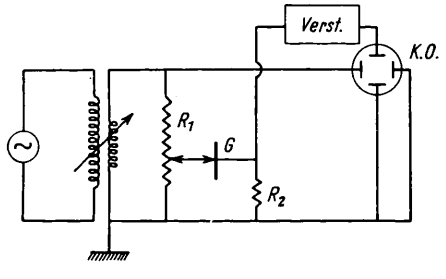


Abb. 6. Schaltanordnung zur Aufnahme von Gleichrichterkennlinien.

Die Abb. 7 und 8 zeigen zwei an der gleichen Probe aufgenommene Oszillogramme. Während die erste Kennlinie vom n-Typ ist, zeigt die zweite Charakteristik p-Leitung. Diese p-leitenden Bereiche sind weitaus in der Überzahl vorhanden, wie es dem Vorzeichen von Hall-Effekt und differentieller Thermokraft entspricht. Offensichtlich gibt es aber in dem benutzten Kristall p- und n-leitende Bereiche nebeneinander, wie man sie auch in den ersten Anfangsstadien der Entwicklung von Ge-Dioden ermittelte. Die in den Abb. 7 und 8 angegebenen Strom- und Spannungswerte sind Effektivwerte. Daß namentlich in der Abb. 7 am rechten Ende ein

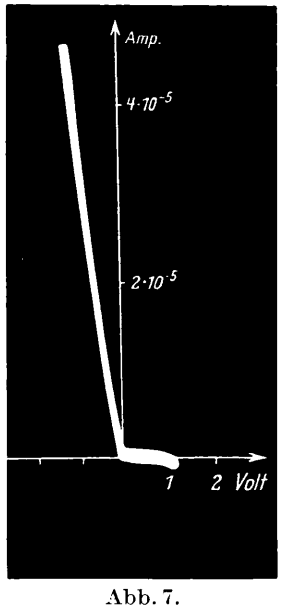


Abb. 7.

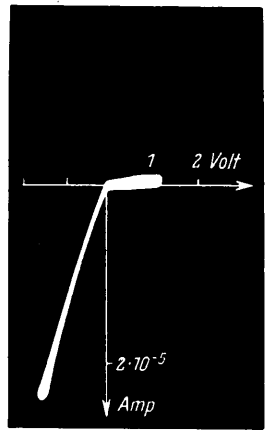


Abb. 8.

Abb. 7. Gleichrichterkennlinie einer CdSb-Probe. Richtverhältnis 1:73. n-Typ.

Abb. 8. Gleichrichterkennlinie einer CdSb-Probe. Richtverhältnis 1:20. p-Typ.

leichtes Abknicken der Sperrkennlinie zu beobachten ist, liegt an der Unvollkommenheit der Meßanordnung, bei der die 50-Hz-Störspannungen nicht vollständig kompensiert waren. Dadurch resultierte schon vor der Messung die im rechten Kurventeil sichtbare kleine Wellung. Die erzielten Impedanzverhältnisse in Fluß- und Sperrichtung sind unter den Abb. angegeben.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse reichen natürlich noch nicht ganz an die der Ge-Dioden heran. Doch lassen sich zweifellos noch höhere Richtverhältnisse erzielen, wenn man feinere Spitzen wie bei den Ge-Dioden verwendet, so daß nicht wie hier allzu dicke

Drähte gleichzeitig p- und n-leitende Bereiche berühren und Mittelwerte bilden.

4. Die differentielle Thermokraft

Die Messungen der differentiellen Thermokraft φ werden gegen Kupfer im Hochvakuum vorgenommen. Die durchschnittlichen Temperaturdifferenzen zwischen warmer und kalter Lötstelle betragen 4° bis 8°C. Eine Änderung der Thermospannung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz konnte nicht beobachtet werden. Die gewählten ΔT-Intervalle sind klein genug, um noch linear von der integralen auf die differentielle Thermokraft interpolieren zu können, und zum anderen groß genug, um noch eine ausreichende Meßgenauigkeit zu gewährleisten.

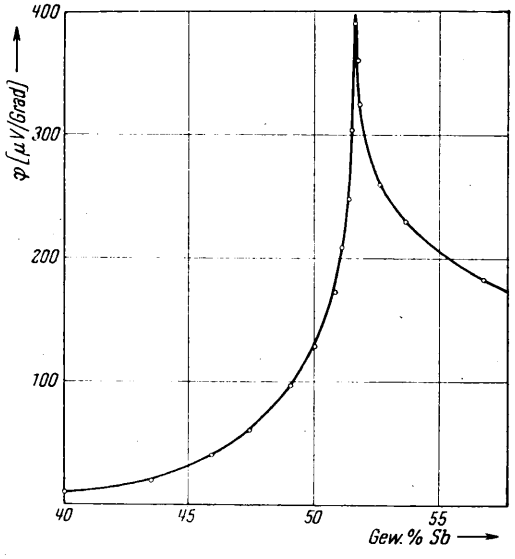


Abb. 9. Die differentielle Thermokraft im System CdSb als Funktion der Sb-Konzentration.

Der in Abb. 9 dargestellte Kurvenverlauf zeigt qualitativ die gleiche Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung wie die Wiedmann-Franz-Lorenzsche Zahl. Beim CdSb existiert ein außerordentlich hohes und scharfes Maximum, dessen Betrag den von Halbleitern her bekannten hohen Werten vergleichbar ist. Der Kurvenabfall nach beiden Seiten dieser Spitze ist wie bei der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl deutlich unsymmetrisch. Auffallend ist die starke Abhängigkeit der Thermokraft von kleinsten Abweichungen von der Stöchiometrie der Verbindung CdSb, insbesondere auf der an Cadmium reichen Seite. Der Anstieg ist hier so steil, daß eine Messung der differentiellen Thermokraft weitaus genaueren Aufschluß über die Zusammensetzung der Legierung geben kann als die quantitative chemische Analyse.

5. Theoretische Deutung und Diskussion der Meßergebnisse

Die hier zusammengestellten experimentellen Befunde über das elektrische Verhalten der intermetallischen Verbindung CdSb sind im Rahmen unserer Konzeption einer voll aufgefüllten Brillouin-Zone, die von der nächst höheren durch eine endliche Aktivierungsenergie getrennt ist, erklärbar. Wie wir bereits in unserer vorhergehenden Arbeit[2] diskutiert haben, können Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung und kleine Fremdzusätze das CdSb zu einem echten Störstellenhalbleiter machen. Hierbei interessiert besonders das in relativ großer Menge als Verunreinigung in den Ausgangssubstanzen, insbesondere im Sb, enthaltene Pb, das sich chemisch kaum beseitigen läßt[9]. Blei hat 4 Außenelektronen und damit ein Elektron weniger als das Sb-Atom. Wird nun ein Pb-Atom auf einem Sb-Platz eingebaut, fehlt ein Elektron, und es entsteht eine Lochleitung. Diese Pb-Verunreinigungen sind nach unserer Auffassung die Ursache für das Überwiegen der Defektleitung bei den bisher untersuchten Proben. Das erscheint plausibel, da die Stöchiometrie nach den chemischen Analysenergebnissen und den Thermokraftwerten weit unter 0,1% gewahrt ist. Daß tatsächlich auch an einzelnen Stellen ungetemperter Proben Donatoren ausschlaggebend sind, beweisen die n-Typ-Charakteristiken der Gleichrichteruntersuchungen.

Bei einer weiteren Diskussion des Leitungsmechanismus können wir die Wilsonsche Theorie[10] heranziehen, da die Ladungsträgerkonzentrationen sich im folgenden als hinreichend klein für die Anwendung der klassischen Statistik ergeben werden. Die Leitfähigkeit eines Mangelhalbleiters wird dann durch

$$\sigma = A\,(T)\,e^{-\frac{1}{2}E_A/2kT} \tag{3}$$

dargestellt, wobei die Mengenkonstante A durch

$$A = \frac{1}{2}\left(\frac{2m^* kT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/4} {n_A}^{1/2}\, e\,\mu_L\,(T) \tag{4}$$

[9] K. A. Hofmann u. U. R. Hofmann, Anorg. Chemie, Vieweg, Braunschweig 1945, S. 264.

[10] A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **133**, 458 [1931]; **134**, 277 [1931]; **136**, 487 [1932].

gegeben ist. Hier bedeuten m^* die scheinbare Defektelektronenmasse im fast vollen Band, n_A die Zahl der Akzeptoren je cm³, ΔE_A die thermische Aktivierungsenergie der Akzeptoren und μ_p die Beweglichkeit der Defektelektronen im Valenzband. Dabei braucht ΔE_A nicht gleich der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie zu sein, wie Busch in seinen grundlegenden Halbleiterarbeiten aufgezeigt hat[11].

Wie wir bei der Erläuterung der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen bereits angedeutet haben, ist bei einer genaueren Auswertung der Versuchsergebnisse noch die Temperaturabhängigkeit der Mengenkonstanten zu berücksichtigen. Da hierbei die Beweglichkeiten der Ladungsträger maßgebend eingehen, wird diese Temperaturfunktion je nach dem Temperaturgebiet, in dem die Messungen ausgeführt werden, und je nach Anzahl und Art der Kristallgitterstörungen unterschiedlich ausfallen. Bei hohen Temperaturen werden die Elektronen besonders durch die stark angeregten Gitterschwingungen behindert werden, bei sehr tiefen Temperaturen werden sich die Fehlstellen als Störungen im periodischen Potentialverlauf besonders auswirken. Für beide Extremfälle kann man gute Näherungsformeln angeben.

Bekanntlich ist die Beweglichkeit μ_L der Relaxationszeit τ und diese der Streuwahrscheinlichkeit reziprok proportional. In erster Näherung gilt daher

$$\frac{1}{\mu_L} = \left(\frac{1}{\mu_L}\right)_G + \left(\frac{1}{\mu_L}\right)_S, \qquad (5)$$

wobei die Indizes G auf den Gitteranteil und S auf die Fehlstellen hinweisen. Dabei setzt sich der mit den Störstellen verbundene Anteil der Streuung aus dem der ionisierten Fehlstellen und dem der neutralen Störstellen zusammen. Nach dem Einsetzen der für die Einzelfälle bestimmbaren Formeln für die Beweglichkeit erhält man schließlich[12,7]:

$$\frac{1}{\mu_L} = \alpha_G\, T^{3/2} + \alpha_I\, T^{-3/2} + \alpha_N\, T^{1/2}\, \alpha\,(T), \qquad (6)$$

wo α_G, α_I, α_N Konstanten sind und $\alpha\,(T)$ eine im allgemeinen sehr schwer berechenbare Temperaturfunktion darstellt. Die Indizes I und N beziehen sich auf die ionisierten bzw. neutralen Störstellen. Diese an sich schon sehr unübersichtliche Temperaturabhängigkeit von μ_L wird noch wesentlich komplizierter, wenn man Wechselwirkungsglieder zwischen den einzelnen Summanden berücksichtigen will. Daß diese ziemlich beträchtliche Werte erreichen können und die obige Formel nur eine sehr grobe Näherung darstellt, ist von Messungen am Ge her bekannt.

Da sich an der Temperaturabhängigkeit der Mengenkonstanten A nichts ändert, wenn man die entsprechenden Beziehungen für den Eigenhalbleiter aufstellt, gilt (6) mit anderen Konstanten näherungsweise auch in diesem Bereich. Qualitativ werden wir daher erwarten, daß bei hohen Temperaturen die Gitterschwingungen den ausschlaggebenden Faktor darstellen und die Beweglichkeit im Eigenleitungsgebiet durch

$$\frac{1}{\mu} = \alpha'_G\, T^{3/2} \qquad (7)$$

darzustellen ist. Damit wird

$$A\,(T) \sim T^{-3/4}.$$

In der Tat zeigen unsere Messungen, daß eine solche Temperaturabhängigkeit der Mengenkonstanten zu einer noch besseren Anpassung der Meßergebnisse an einen geradlinigen Eigenleitungsast führt. Berücksichtigt man diesen Sachverhalt bei der Auswertung der Versuche, so erhält man für die Eigenhalbleitung eine Aktivierungsenergie von 0,522 eV. Diese Erhöhung gegenüber dem Wert von 0,477 eV rührt daher, daß sich die Temperaturfunktion der Mengenkonstanten zunächst sehr stark als lineare Überlagerung der Meßkurve auswirkt. Doch dürfte der Wert von 0,522 eV besser mit den Meßergebnissen verträglich sein.

Zu tieferen Temperaturen hin können wir über die Temperaturabhängigkeit von A theoretisch keine Aussage machen. Vielmehr läßt sich hier dem Experiment entnehmen, daß eine Proportionalität zu T^0 bis $T^{1/4}$ besteht. Das bedeutet für die Beweglichkeit

$$\mu_L \sim T^{-3/4} \text{ bis } T^{-1/2}.$$

Hier dürfte also die Gitterstreuung ihre dominierende Rolle bereits aufgegeben haben. Wahrscheinlich befinden wir uns noch im Übergangsgebiet zur Elektronenstreuung an Fehlstellen. Dabei könnten insbesondere neutrale Einlagerungen den wesentlichen Anteil an der Beweglichkeitsbegrenzung bedingen. Damit würde die Temperaturabhängigkeit in gutem Einklang stehen.

[11] G. Busch u. H. Labhart, Helv. physica Acta **19**, 463 [1946].

[12] G. Busch, Z. angew. Math. Physik **1**, 3, 81 [1950].

Im Zwischengebiet scheint für $A(T)$ nach den vorliegenden Messungen keine Aussage möglich zu sein. Unter diesen Voraussetzungen sind die Aktivierungsenergien, die sich aus den experimentell bestimmten Leitfähigkeitskurven ermitteln lassen, in der Tab. 1 für die einzelnen Proben zusammengestellt worden. Gleichzeitig werden die Exponenten der T-Funktion der Mengenkonstanten

$$A = a\,T^{n} \tag{8}$$

und der Betrag von A angegeben, wenn $n = 0$ ist.

Probe Nr.	ε [eV]	n	A [Ohm^{-1}·cm^{-1}]
232	0,00084	0—1/4	0,498
	0,0210		3,57
	0,522	—3/4	
252	0,00084	0—1/4	0,204
	0,0418		2,92
	0,522	—3/4	
292	0,00084	0—1/4	0,241
	0,0210		1,80
	0,522	—3/4	

Tab. 1.

sofern die Gitterschwingungen für die Streuung ausschlaggebend sind. Andernfalls ist der Faktor $3\pi/8$ geringfügig abzuändern, doch können wir von dieser Korrektur hier absehen. Da wir nach dem Temperaturverhalten der elektrischen Leitfähigkeit keine eindeutige Aussage darüber machen können, ob eine reine Mangelhalbleitung vorliegt, oder nicht vielmehr zwei Bänder, entsprechend den beiden Störtermen, an dem Leitungsmechanismus mit verschiedenen Freiheitszahlen beteiligt sind, berechnen wir zunächst das Produkt $A_{\mathrm{H}}\sigma_0$ für die Proben 232, 252 und 292 bei 20,4° abs., 78,0° abs. und 291,2° abs. Die Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt worden. Gleichzeitig sind dort die mit Hilfe der Leitfähigkeiten berechenbaren Hall-Konstanten angegeben. Diese Zahlenwerte sind von der Annahme eines Einbänder- oder Zweibändermechanismus unabhängig. Die $(A_{\mathrm{H}}\sigma_0)$-Werte nehmen mit abnehmender Temperatur zu, ohne daß jedoch das für den Gitterleitungsanteil gültige $T^{-3/2}$-Gesetz erfüllt ist. Die Zunahme erfolgt wesentlich langsamer. Qualitativ gilt, daß die $(A_{\mathrm{H}}\sigma_0)$-Werte um so größer bleiben, je kleiner die Störstellenkonzentrationen der Versuchsproben sind. Letztere nehmen in der Reihenfolge

Probe Nr.	T [°abs.]	$A_{\mathrm{H}}\sigma_0$ [cm^2/Volt·sec]	σ_0 [Ohm^{-1}·cm^{-1}]	A_{H} [cm^{-3}/Amp·sec]
232	20,4	696	0,472	1480
	78,0	540	1,039	521
	291,2	454	3,11	146
252	20,4	776	0,205	3800
	78,0	575	0,389	1480
	291,2	426	1,70	251
292	20,4	725	0,267	2713
	78,0	552	0,480	1150
	291,2	426	1,70	251

Tab. 2.

Zur expliziten Berechnung der Beweglichkeiten bei verschiedenen Temperaturen benutzen wir die Messungen der magnetischen Widerstandsänderungen. Dabei gilt allgemein:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_{\mathrm{H}}}{\sigma_0} = \frac{4 - \pi}{\pi}(A_{\mathrm{H}}\sigma_0)^2 H^2, \tag{9}$$

wo A_{H} die Hall-Konstante und σ_{H} die Leitfähigkeit im Magnetfeld H bedeuten. Nur im Falle eines reinen Überschuß- oder Mangelhalbleiters wird

$$(A_{\mathrm{H}}\sigma_0)_{\mathrm{E}} = -\frac{3\pi}{8}\mu_{\mathrm{E}}$$
$$(A_{\mathrm{H}}\sigma_0)_{\mathrm{L}} = +\frac{3\pi}{8}\mu_{\mathrm{L}}, \tag{10}$$

der Proben 252, 292, 232 zu. Damit ist evident, daß bei tieferen Temperaturen der Störstellenstreuungsanteil bei der Beweglichkeit der Ladungsträger stärkere Bedeutung erlangt. Doch bleibt ungeklärt, warum das $T^{-3/2}$-Gesetz nicht wenigstens bis zu Temperaturen der flüssigen Luft herunter erfüllt ist.

Um eine in weitere Einzelheiten gehende Erforschung des Leitungsmechanismus des CdSb vornehmen zu können, muß die Temperaturabhängigkeit der $(A_{\mathrm{H}}\sigma_0)$-Werte bekannt sein. Dann lassen sich auch nähere Aussagen über die Lage der Störterme, die Zahl der jeweils beteiligten Leitungselektronen und insbesondere über ihre Freiheitszahlen gewin-

nen. Darüber wollen wir in einer folgenden Arbeit berichten.

Nur in dem Fall, daß die beiden Störniveaus vom gleichen Typ sind (z. B. Akzeptorterme), wird die Aufklärung des Leitungsmechanismus wesentlich vereinfacht. Dann müssen die Ladungsträger unabhängig von dem Störniveau, aus dem sie stammen, die gleichen Freiheitszahlen und Relaxationszeiten haben. Dann gilt:

$$A_H \sigma_0 = \frac{3\pi}{8} \mu_L .$$

Die so bestimmbaren μ_L-Werte sind in der Tab. 3 für die untersuchten Proben angegeben. Ebenso werden dort die aus den Hall-Konstanten für diesen Spezialfall berechneten Trägerkonzentrationen mitgeteilt. Sie liegen zwischen 10^{15} und 10^{16} cm^{-3}. Da-

Probe Nr.	T [^{0}abs.]	μ_L [cm^2/Volt·sec]	$n_L \cdot 10^{-15}$ [cm^{-3}]
232	20,4	592	4,98
	78,0	459	14,1
	291,2	386	50,4
252	20,4	660	1,94
	78,0	489	4,98
	291,2	362	29,3
292	20,4	615	2,71
	78,0	468	6,41
	291,2	362	29,3

Tab. 3.

mit können die im folgenden Abschnitt noch diskutierten Entartungserscheinungen bei diesen Proben keine praktische Bedeutung erlangen.

Alle bisherigen Betrachtungen basieren auf der Gültigkeit der Wilsonschen Theorie, d. h. auf der Anwendbarkeit der klassischen Boltzmann-Statistik. Diese Voraussetzung ist aber bei den Proben mit höherem Sb-Gehalt, als dem CdSb entspricht, nicht mehr erfüllt. Hier werden die Elektronenkonzentrationen so groß, daß Entartungserscheinungen im Elektronengas merklich werden. Diese bedürfen einer besonderen theoretischen Behandlung, wobei man die klassischen durch quantenstatistische Rechnungen ersetzen muß. Dabei existiert eine gewisse Elektronenkonzentration $n_{krit.}(T)$ derart, daß für $n \ll n_{krit.}$ die Wilsonsche Theorie und für $n \gg n_{krit.}$ die Sommerfeldschen Formeln gelten. Im Zwischengebiet gibt es Näherungslösungen nach Shifrin[13].

[13] K. Shifrin, J. Physik USSR, 8, 242 [1944].

Von den vorstehend mitgeteilten Meßergebnissen erreichen die Versuchsproben 70—73 (Abb. 3) das Entartungsgebiet. Dabei ist das auffallendste experimentelle Ergebnis das Auftreten von Maxima im Leitfähigkeits-Temperaturverlauf, wobei die Lage dieser Maxima eine Funktion des Störstellengehalts der Einzelprobe ist. In Analogie zur Auswertung der Meßergebnisse am Ge nach Putley[6] können wir die Leitfähigkeit durch

$$\sigma = \sigma_0 \ln (1 + e^{-\zeta/kT}) \tag{11}$$

darstellen, wo

$$\sigma_0 = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{m^* e^2}{h^3} \right) l_0 \tag{12}$$

mit $l = l_0/kT$ ist (l = mittlere freie Weglänge der Ladungsträger). Dabei bedeutet ζ die bei 0^0 abs. in der Mitte zwischen dem oberen Rand des Valenzbandes und dem Störniveau liegende Fermi-Energie. Als Nullpunkt der Energieskala ist hier der obere Rand des voll besetzten Bandes gewählt worden, da wir die folgenden Betrachtungen auf einen Mangelhalbleiter anwenden wollen. Das anomale Leitfähigkeits-Temperaturverhalten ist nun auf die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie zurückzuführen. Der kleinstmögliche Abstand zwischen Fermi-Grenze und Bandrand läßt sich aus

$$\left(\frac{\zeta}{kT}\right)_{min} = \ln\left(\frac{2\varepsilon}{3kT_{max}} - 1\right) + \frac{\varepsilon}{kT_{max}} \tag{13}$$

berechnen, wenn T_{max} die Temperatur des Leitfähigkeitsmaximums und ε die bei etwa 0,042 eV liegende Aktivierungsenergie bedeuten. Für die Proben 72 und 73 ergibt sich dann

$$\left(\frac{\zeta}{kT}\right)_{min} = -2{,}0 \text{ bei } 298^0 \text{ abs. bzw.}$$
$$\left(\frac{\zeta}{kT}\right)_{min} = -6{,}8 \text{ bei } 323^0 \text{ abs.}$$

Beide Proben sind also schon außerordentlich stark entartet, da negative ζ-Werte bei unserer Energiezählung bedeuten, daß die Fermi-Energie unterhalb des oberen Randes des bei 0^0 abs. voll besetzten Bandes liegt. Bei diesen Temperaturen ergeben sich die Trägerkonzentrationen dann aus

$$n = \frac{4\pi (2 m^* kT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\eta^{1/2}\, d\eta}{1 + e^{\eta - \eta^*}} \tag{14}$$

$$\text{mit } \eta^* = -\frac{\zeta}{kT} \text{ und } \eta = -\frac{E}{kT} \tag{15}$$

unter der Annahme $m = m^*$ zu

$$n = 5{,}47 \cdot 10^{15}\, T^{3/2} F_{1/2}(\eta^*) \tag{14a}$$

Probe 72:

$n = 3{,}6 \cdot 10^{19}\ \mathrm{cm}^{-3}$ bei 298^0 abs.

Probe 73:

$n = 2{,}0 \cdot 10^{20}\ \mathrm{cm}^{-3}$ bei 323^0 abs.

Die Werte für $F_{1/2}(\eta^*)$ sind der Arbeit von Shifrin entnommen bzw. für $\eta^* = 6{,}8$ schon nach der Sommerfeldschen Theorie berechnet worden.

In dieser Weise können an ein und derselben intermetallischen Verbindung die Eigenschaften des klassischen und des entarteten Halbleiters ohne Fremdzusätze messend und rechnend verfolgt werden. So eröffnet sich mit diesem neuen Halbleitertypus ein neuer Weg für die Grundlagenforschung hinsichtlich des Leitungsmechanismus in Festkörpern.

Abschließend wollen wir hier diejenigen intermetallischen Verbindungen zusammenstellen, bei denen bisher ähnliche Effekte beobachtet worden sind, ohne daß jedoch bei den einzelnen Autoren eine vollständige Diskussion des Leitungsmechanismus gegeben wird. So beschränken sich die meisten Untersuchungen allein auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes. Ein halbleiterähnliches Verhalten wurde beim Mg_2Sn von Boltaks[14] gefunden. Ebenso liegen einige experimentelle Untersuchungen von ZnSb, Zn_3Sb_2[15] und Mg_3Sb_2[16] vor. Zum Teil sind hier auch die magnetischen Permeabilitäten und die differentiellen Thermokräfte bestimmt worden. Weitere Untersuchungen liegen von den Alkali-Antimon-Legierungen vor (z. B. Cs_3Sb[17]).

Auch hier möchten wir Herrn Prof. Dr. M. Kohler für seine theoretischen Beratungen und sein förderndes Interesse herzlichst danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung des großen Boas-Magneten und anderer apparativer Hilfsmittel, insbesondere von Präzisionswiderständen.

[14] I. B. Boltaks, J. techn. Physik USSR **20**, 180 [1950].
[15] I. V. Mochan, J. techn. Physik USSR **18**, 1485 [1948].
[16] I. B. Boltaks u. V. P. Zhuze, J. techn. Physik USSR **18**, 1459 [1948].
[17] A. Sommer, Proc. physic. Soc. [London] **55**, 145 [1943].

Statistische Mechanik der Phasenumwandlungen II

Umwandlungen höherer Ordnung

Von Arnold Münster

Aus dem Metall-Laboratorium der Metall-Gesellschaft A.G. Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **7a**, 613–619 [1952]; eingegangen am 6. Mai 1952)

Es wird gezeigt, daß das statistische Analogon einer Umwandlung r-ter Ordnung darin besteht, daß die relativen Schwankungsgrößen der Ordnung $r+1$ einer Großen Gesamtheit groß werden. Im besonderen ergibt sich allgemein die Möglichkeit von Umwandlungen II. Ordnung nach Ehrenfest und vom Onsagerschen Typus. An der Stelle einer Umwandlung r-ter Ordnung hat die molekulare Verteilungsfunktion der Ordnung $r+1$ eine Singularität derart, daß das Integral über dieselbe nicht konvergiert. In Gasen können Umwandlungen höherer Ordnung in hinreichender Entfernung vom kritischen Punkt nicht auftreten.

Wie in der vorhergehenden Arbeit[1] gezeigt wurde, besteht das statistische Analogon einer Umwandlung I. Ordnung darin, daß die mittleren relativen Schwankungsquadrate einer Großen Gesamtheit sehr groß werden. Es soll jetzt untersucht werden, ob auch den relativen Schwankungsgrößen höherer Ordnung, denen bisher nur ein formales Interesse zugeschrieben wurde[2], in diesem Zusammenhang eine Bedeutung zukommt.

1. Umwandlungen II. Ordnung

Wir betrachten zunächst die relativen Schwankungsgrößen III. Ordnung für die molekularen Dichten ϱ_i. Dafür ergibt sich aus Gl. (I 28)

$$\frac{\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^3}}{\bar{\varrho}_i^3} = \frac{1}{\bar{N}_i^2}\,\frac{\Theta^2}{\bar{\varrho}_i}\left(\frac{\partial^2 \bar{\varrho}_i}{\partial \mu_i^2}\right)_{\Theta,\,\mu_j} \qquad (1)$$

(Θ = Verteilungsmodul, N_i = Molekülzahl, μ_i = chemisches Potential der Komponente i). Die frag-

[1] A. Münster, Z. Naturforschg. **6a**, 139 [1951]. Die Gleichungen dieser Arbeit werden mit einer vorgesetzten I zitiert, z. B. Gl. (I 28).
[2] z. B.: R. H. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge 1936.

Probe 72:

$n = 3{,}6 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} bei 298° abs.

Probe 73:

$n = 2{,}0 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} bei 323° abs.

Die Werte für $F_{1/2}(\eta^*)$ sind der Arbeit von Shifrin entnommen bzw. für $\eta^* = 6{,}8$ schon nach der Sommerfeldschen Theorie berechnet worden.

In dieser Weise können an ein und derselben intermetallischen Verbindung die Eigenschaften des klassischen und des entarteten Halbleiters ohne Fremdzusätze messend und rechnend verfolgt werden. So eröffnet sich mit diesem neuen Halbleitertypus ein neuer Weg für die Grundlagenforschung hinsichtlich des Leitungsmechanismus in Festkörpern.

Abschließend wollen wir hier diejenigen intermetallischen Verbindungen zusammenstellen, bei denen bisher ähnliche Effekte beobachtet worden sind, ohne daß jedoch bei den einzelnen Autoren eine vollständige Diskussion des Leitungsmechanismus gegeben wird. So beschränken sich die meisten Untersuchungen allein auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes. Ein halbleiterähnliches Verhalten wurde beim Mg_2Sn von Boltaks[14] gefunden. Ebenso liegen einige experimentelle Untersuchungen von ZnSb, Zn_3Sb_2[15] und Mg_3Sb_2[16] vor. Zum Teil sind hier auch die magnetischen Permeabilitäten und die differentiellen Thermokräfte bestimmt worden. Weitere Untersuchungen liegen von den Alkali-Antimon-Legierungen vor (z. B. Cs_3Sb[17]).

Auch hier möchten wir Herrn Prof. Dr. M. Kohler für seine theoretischen Beratungen und sein förderndes Interesse herzlichst danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung des großen Boas-Magneten und anderer apparativer Hilfsmittel, insbesondere von Präzisionswiderständen.

[14] I. B. Boltaks, J. techn. Physik USSR **20**, 180 [1950].
[15] I. V. Mochan, J. techn. Physik USSR **18**, 1485 [1948].
[16] I. B. Boltaks u. V. P. Zhuze, J. techn. Physik USSR **18**, 1459 [1948].
[17] A. Sommer, Proc. physic. Soc. [London] **55**, 145 [1943].

Statistische Mechanik der Phasenumwandlungen II

Umwandlungen höherer Ordnung

Von Arnold Münster

Aus dem Metall-Laboratorium der Metall-Gesellschaft A.G. Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **7a**, 613–619 [1952]; eingegangen am 6. Mai 1952)

Es wird gezeigt, daß das statistische Analogon einer Umwandlung r-ter Ordnung darin besteht, daß die relativen Schwankungsgrößen der Ordnung $r + 1$ einer Großen Gesamtheit groß werden. Im besonderen ergibt sich allgemein die Möglichkeit von Umwandlungen II. Ordnung nach Ehrenfest und vom Onsagerschen Typus. An der Stelle einer Umwandlung r-ter Ordnung hat die molekulare Verteilungsfunktion der Ordnung $r + 1$ eine Singularität derart, daß das Integral über dieselbe nicht konvergiert. In Gasen können Umwandlungen höherer Ordnung in hinreichender Entfernung vom kritischen Punkt nicht auftreten.

Wie in der vorhergehenden Arbeit[1] gezeigt wurde, besteht das statistische Analogon einer Umwandlung I. Ordnung darin, daß die mittleren relativen Schwankungsquadrate einer Großen Gesamtheit sehr groß werden. Es soll jetzt untersucht werden, ob auch den relativen Schwankungsgrößen höherer Ordnung, denen bisher nur ein formales Interesse zugeschrieben wurde[2], in diesem Zusammenhang eine Bedeutung zukommt.

1. Umwandlungen II. Ordnung

Wir betrachten zunächst die relativen Schwankungsgrößen III. Ordnung für die molekularen Dichten ϱ_i. Dafür ergibt sich aus Gl. (I 28)

$$\frac{\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^3}}{\bar{\varrho}_i^3} = \frac{1}{\bar{N}_i^2} \frac{\Theta^2}{\bar{\varrho}_i} \left(\frac{\partial^2 \bar{\varrho}_i}{\partial \mu_i^2} \right)_{\Theta, \mu_j} \qquad (1)$$

(Θ = Verteilungsmodul, N_i = Molekülzahl, μ_i = chemisches Potential der Komponente i). Die frag-

[1] A. Münster, Z. Naturforschg. **6a**, 139 [1951]. Die Gleichungen dieser Arbeit werden mit einer vorgesetzten I zitiert, z. B. Gl. (I 28).
[2] z. B.: R. H. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge 1936.

lichen Größen sind somit für makroskopische Systeme sehr klein und verschwinden asymptotisch für $\bar{N}_i \to \infty$, wenn nicht $\partial^2\bar{\varrho}_i/\partial\mu_i^2$ von höherer Ordnung als $\bar{N}_i^2$ gegen Unendlich geht. Um diesen Fall zu untersuchen, nehmen wir an, daß zwischen μ_i' und μ_i'' etwa

$$\frac{\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^3}}{\bar{\varrho}_i^3} > \bar{N}_i^{-\frac{3}{2}} \tag{2}$$

ist. Dann folgt mit Gl. (1) durch Integration zwischen diesen Grenzen

$$\Theta^2 \int_{\zeta_i''}^{\zeta_i'} \bar{N}_i^{-\frac{3}{2}}\, \mathrm{d}\zeta_i > \mu_i' - \mu_i'', \tag{3}$$

wo zur Abkürzung $\zeta_i \equiv \partial\bar{\varrho}_i/\partial\mu_i$ gesetzt ist und für die Integration Θ und alle μ_j konstant zu halten sind. Für Gl. (3) können wir schreiben

$$\Theta^2 \left(\zeta_i'\, \bar{N}_i'^{-\frac{3}{2}} - \zeta_i''\, \bar{N}_i''^{-\frac{3}{2}}\right) + \frac{3}{2}\,\Theta^2 \int_{\bar{N}_i''}^{\bar{N}_i'} \zeta_i\, \bar{N}_i^{-\frac{5}{2}}\, \mathrm{d}\bar{N}_i > \mu_i' - \mu_i''. \tag{3a}$$

Setzen wir voraus, daß in dem betrachteten Intervall die ersten Ableitungen der früher eingeführten Funktion

$$\varphi = \varphi(\Theta, \mu_i) \tag{4}$$

endlich und stetig, die zweiten Ableitungen endlich sind, so folgt für $\bar{N}_i \to \infty$, daß

$$\mu_i' = \mu_i'' \tag{5}$$

sein muß. Die Größe $\partial^2\bar{\varrho}_i/\partial\mu_i^2$ kann somit im Grenzfalle $\bar{N}_i \to \infty$ nur für singuläre Werte von μ_i von höherer Ordnung als $\bar{N}_i^2$ gegen Unendlich gehen. Für die relative Schwankungsgröße III. Ordnung der Energiedichte ε erhalten wir aus Gl. (I 31)

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^3}}{\bar{\varepsilon}_p^3} = \frac{2\Theta^3}{x^2\bar{\varepsilon}_p^3}\left(\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta}\right)_{\mu_i,\,\Theta} + \frac{\Theta^4}{x^2\bar{\varepsilon}_p^3}\left(\frac{\partial^2\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta^2}\right)_{\mu_i,\,\Theta} \tag{6}$$

(ε_p Dichte der kinetischen Energie, x = äußerer Parameter = Volumen.) Mit Benutzung des Äquipartitionstheorems [Gl. (I 40)] können wir dafür schreiben (n = Zahl der Freiheitsgrade)

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^3}}{\bar{\varepsilon}_p^3} = \frac{8\Theta}{n^2\bar{\varepsilon}_p}\left(\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta}\right)_{\mu_i,\,\Theta} + \frac{4\Theta^2}{n^2\bar{\varepsilon}_p}\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\Theta^2}\right)_{\mu_i,\,\Theta}. \tag{6a}$$

Die auf der linken Seite dieser Gleichung stehende Größe ist für makroskopische Systeme sehr klein und verschwindet asymptotisch für $\bar{n} \to \infty$, wenn nicht $\partial\bar{\varepsilon}/\partial\Theta$ oder $\partial^2\varepsilon/\partial\Theta^2$ von höherer Ordnung als $\bar{n}^2$ gegen Unendlich geht. Wir setzen wieder voraus, daß die ersten Ableitungen von φ endlich und stetig, die zweiten Ableitungen endlich sind und nehmen an, daß zwischen Θ' und Θ'' etwa

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^3}}{\bar{\varepsilon}_p^3} > \bar{n}^{-\frac{3}{2}} \tag{7}$$

ist. Auf Grund der Voraussetzung können wir dann das erste Glied der rechten Seite von Gl. (6a) vernachlässigen und erhalten durch Integration von Θ'' bis Θ'

$$\left(\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta}\right)' - \left(\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta}\right)'' > \int_{\Theta''}^{\Theta'} \frac{\bar{n}^{\frac{1}{2}}\bar{\varepsilon}_p}{4\Theta^2}\,\mathrm{d}\Theta. \tag{8}$$

Da die linke Seite nach Voraussetzung endlich ist, muß für endliches Θ und $\bar{n} \to \infty$ gelten

$$\Theta' = \Theta''. \tag{9}$$

Die Größe $\partial^2\bar{\varepsilon}/\partial\Theta^2$ kann daher nur für singuläre Werte von Θ von höherer Ordnung als $\bar{n}^2$ gegen Unendlich gehen.

Wenn in den dritten Ableitungen von φ eine Unendlichkeitsstelle auftritt, können die zweiten Ableitungen dort unstetig sein oder ebenfalls eine Unendlichkeitsstelle haben oder stetig sein. Wir wollen uns hier auf die beiden ersten Fälle beschränken. Die genannten Eigenschaften müssen nicht notwendig bei allen zweiten Ableitungen von φ auftreten; wir setzen aber voraus, daß die Determinante der zweiten Ableitungen die fragliche Eigenschaft besitzt. Dann läßt sich leicht übersehen, unter welchen Bedingungen einzelne zweite Ableitungen nicht singulär werden.

Nach Gl. (I 16) ist

$$s = \frac{\partial\varphi}{\partial\Theta}, \quad \bar{\varrho}_i = \frac{\partial\varphi}{\partial\mu_i}, \tag{10}$$

wo s das statistische Analogon der Entropiedichte ist. Wir haben daher

$$\mathrm{d}s = \frac{\partial^2\varphi}{\partial\Theta^2}\,\mathrm{d}\Theta + \sum_i \frac{\partial^2\varphi}{\partial\mu_i\partial\Theta}\,\mathrm{d}\mu_i, \tag{11}$$

$$\mathrm{d}\bar{\varrho}_i = \frac{\partial^2\varphi}{\partial\Theta\,\partial\mu_i}\,\mathrm{d}\Theta + \sum_i \frac{\partial^2\varphi}{\partial\mu_i^2}.$$

Bezeichnen wir mit $\boldsymbol{a}$ den Vektor der Differentiale der ersten Ableitungen von q, mit $\boldsymbol{A}$ die Matrix der zweiten Ableitungen und mit $\boldsymbol{b}$ den Vektor der Variablen $\mathrm{d}\Theta$, $\mathrm{d}\mu_i$, so können wir die Gl. (11) schreiben

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{A}\,\boldsymbol{b}. \tag{12}$$

Es sei

$$|A| \neq 0. \tag{13}$$

Dann folgt aus (12)

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{B}\,\boldsymbol{a}, \tag{14}$$

wo $\boldsymbol{B} \equiv \boldsymbol{A}^{-1}$ die zu $\boldsymbol{A}$ reziproke Matrix ist. Ihre Elemente sind nach (12)

$$B_{mn} = \frac{|\,A\,|_{mn}}{|\,A\,|}, \tag{15}$$

wo $|\,A\,|_{mn}$ der Kofaktor des Matrixelementes A_{mn} ist. Entsprechend ist

$$A_{mn} = \frac{|\,B\,|_{mn}}{|\,B\,|}. \tag{16}$$

Für ein Einkomponentensystem lautet die Matrix $\boldsymbol{B}$

$$\boldsymbol{B} = \begin{Vmatrix} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial s}\right)_{\bar{\varrho}} & \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \bar{\varrho}}\right)_{s} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial s}\right)_{\bar{\varrho}} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{\varrho}}\right)_{s} \end{Vmatrix}. \tag{15a}$$

Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß ein Matrixelement nicht singulär wird, ist daher, daß der Kofaktor des Elementes B_{mn} der Matrix B von gleicher oder höherer Ordnung verschwindet als $|\,B\,|$ selbst. Analoges gilt für Unstetigkeit. Wir werden diese Sonderfälle nicht weiter berücksichtigen. Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf Einkomponentensysteme und betrachten zunächst den Fall, daß die zweiten Ableitungen von φ unstetig sind. Aus dem Vorhergehenden folgt, daß dies nur für bestimmte Wertepaare Θ^*, μ^* zutreffen kann. Wir wollen nun zeigen, daß diese Wertepaare Kurven in der Θ, μ-Ebene definieren, indem wir die Differentialgleichung dieser Kurven ableiten. Die Grenzwerte der zweiten Ableitungen an der Unstetigkeitsstelle bezeichnen wir durch die Indizes α und β. Für beide Klassen von Grenzwerten müssen die Gl. (11) erfüllt sein. Da nach der Voraussetzung die ersten Ableitungen von φ auf den fraglichen Kurven stetig sind, folgt für eine Änderung entlang einer solchen Kurve

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \Theta}\right)_{\alpha} \mathrm{d}\Theta^* + \left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{\alpha} \mathrm{d}\mu^* = \left(\frac{\partial s}{\partial \Theta}\right)_{\beta} \mathrm{d}\Theta^* + \left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{\beta} \mathrm{d}\mu^* \tag{17}$$

und

$$\left(\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \Theta}\right)_{\alpha} \mathrm{d}\Theta^* + \left(\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \mu}\right)_{\alpha} \mathrm{d}\mu^* = \left(\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \Theta}\right)_{\beta} \mathrm{d}\Theta + \left(\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \mu}\right)_{\beta} \mathrm{d}\mu^*. \tag{18}$$

Daraus folgt

$$\frac{\mathrm{d}\mu^*}{\mathrm{d}\Theta^*} = -\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial \Theta}\right)_{\alpha} - \left(\frac{\partial s}{\partial \Theta}\right)_{\beta}}{\left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{\alpha} - \left(\frac{\partial s}{\partial \mu}\right)_{\beta}} \tag{19}$$

bzw.

$$\frac{\mathrm{d}\mu^*}{\mathrm{d}\Theta^*} = -\frac{\left(\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \Theta}\right)_{\alpha} - \left(\frac{\partial \varrho}{\partial \Theta}\right)_{\beta}}{\left(\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \mu}\right)_{\alpha} - \left(\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \mu}\right)_{\beta}}. \tag{20}$$

Dies ist bereits die gesuchte Differentialgleichung in zwei verschiedenen Formen. Eine analoge Betrachtung läßt sich auch für die φ, Θ-Ebene durchführen. Die zu Gl. (11) analogen Beziehungen lauten hier

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\left(\frac{\partial \mu}{\partial \Theta}\right) &= \frac{\partial^2 \mu}{\partial \Theta^2}\,\mathrm{d}\Theta + \frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi\,\partial \Theta}\,\mathrm{d}\varphi, \\ \mathrm{d}\left(\frac{\partial \mu}{\partial \varphi}\right) &= \frac{\partial^2 \mu}{\partial \Theta\,\partial \varphi}\,\mathrm{d}\Theta + \frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi^2}\,\mathrm{d}\varphi. \end{aligned} \tag{21}$$

Der Zusammenhang der hier auftretenden zweiten Ableitungen mit denen der Gl. (11) läßt sich wieder mit Hilfe der Jakobischen Determinanten formulieren. Man kann ihn einfacher in folgender Weise überblicken. Gehen wir aus von der inneren Energie U als Funktion der generalisierten Koordinaten (extensiven Parameter) X_k wie Entropie, Volumen, Molzahlen usw., so gelangt man bekanntlich durch die Legendre-Transformation

$$\Phi_s = U - \sum_{k=1}^{s} P_k X_k \tag{22}$$

zu einem thermodynamischen Potential, in dem s generalisierte Kräfte P_k (Intensitätsparameter, Temperatur, Druck, chemische Potentiale usw.) als unabhängige Variable auftreten. Sind P_i und P_j zwei generalisierte Kräfte, die sowohl in Φ_r wie in Φ_s als unabhängige Variable auftreten, so gilt

$$\frac{\partial^2 \Phi_r}{\partial P_i\,\partial P_j} = \frac{\partial^2 \Phi_s}{\partial P_i\,\partial P_j}. \tag{23}$$

Daraus folgt etwa, daß $\partial^2\mu/\partial\Theta^2$ an der gleichen Stelle unstetig sein muß wie $\partial^2\varphi/\partial\Theta^2$. Dies Ergebnis läßt sich dann unter analogen Voraussetzungen wie oben für alle zweiten Ableitungen in den Gl. (I 21) verallgemeinern. Die Differentialgleichung der Kurven, auf denen diese Unstetigkeiten liegen, lautet dann

$$\frac{\mathrm{d}\varphi^*}{\mathrm{d}\Theta^*} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \Theta^2}\right)_{\alpha} - \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \Theta^2}\right)_{\beta}}{\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \Theta\,\partial \varphi}\right)_{\alpha} - \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \Theta\,\partial \varphi}\right)_{\beta}}, \tag{24}$$

oder

$$\frac{\mathrm{d}\varphi^*}{\mathrm{d}\Theta^*} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi\,\partial \Theta}\right)_{\alpha} - \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi\,\partial \Theta}\right)_{\beta}}{\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi^2}\right)_{\alpha} - \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi^2}\right)_{\beta}}. \tag{25}$$

Führen wir jetzt die thermodynamischen Größen ein, so ist

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial \Theta^2} = -\frac{c_p}{T}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial \Theta \, \partial \varphi} = V_m \gamma, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi^2} = -V_m \varkappa \tag{26}$$

(c_p = Molwärme bei konstantem Druck, V_m = Molvolumen, γ = kubischer thermischer Ausdehnungskoeffizient, $\varkappa$ = isotherme Kompressibilität). Damit wird aus (24)

$$\frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}P^*} = \frac{V_m T^* (\gamma_\alpha - \gamma_\beta)}{c_{p\alpha} - c_{p\beta}} \tag{27}$$

und aus (25)

$$\frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}P^*} = \frac{\varkappa_\alpha - \varkappa_\beta}{\gamma_\alpha - \gamma_\beta}. \tag{28}$$

Das sind aber die bekannten Ehrenfestschen Gleichungen[3] für Umwandlungen II. Ordnung. Es gilt somit der Satz: Das statistische Analogon einer Umwandlung II. Ordnung besteht darin, daß die relativen Schwankungsgrößen III. Ordnung einer Großen Gesamtheit sehr groß werden.

Justi und v. Laue[4] haben versucht, nachzuweisen, daß Umwandlungen II. Ordnung prinzipiell unmöglich sind. Ihre Argumente sind bereits von Mayer und Streeter[5] widerlegt worden. Die vorstehende Ableitung zeigt darüber hinaus, daß die Möglichkeit von Umwandlungen II. Ordnung eine Folge der allgemeinsten Prinzipien der Statistischen Mechanik ist. Weiter ergibt sich, daß auch Umwandlungen II. Ordnung sich nur asymptotisch für unendlich große Systeme definieren lassen und daß sie nur in kooperativen Systemen auftreten können.

Es wurde bereits erwähnt, daß an der Stelle, an der die dritten Ableitungen von φ unendlich werden, auch die zweiten Ableitungen eine Unendlichkeitsstelle besitzen können, während nach der Voraussetzung die ersten Ableitungen endlich und stetig sind. Ein solcher Fall liegt z. B. vor, wenn

$$\bar{\varepsilon} = A + B\,(T - T_c)\,[\ln (T - T_c) - 1] \tag{29}$$

ist, wo A und B von T unabhängige Größen sind und T_c die Temperatur der Unendlichkeitsstelle bezeichnet. Eine Umwandlung dieses Typs tritt, wie Onsager[6] streng bewiesen hat, in dem zweidimensionalen Ising-Modell auf. Sie läßt sich, wie Tisza[7] betont hat, nicht in das Ehrenfestsche Schema der Umwandlungen höherer Ordnung eingliedern, während sie sich zwanglos in die hier entwickelte allgemeine Theorie einfügt. Da in diesem Falle die mittleren relativen Schwankungsquadrate sehr groß werden, könnte man von einer anomalen Umwandlung I. Ordnung sprechen.

Die bisherigen Überlegungen lassen sich auf Schwankungsgrößen beliebiger Ordnung ausdehnen. Da Umwandlungen von höherer als der II. Ordnung physikalisch kaum Interesse besitzen, verzichten wir auf eine explizite Darstellung. In allgemeiner Form läßt sich das Ergebnis aussprechen in dem Satz:

Das statistische Analogon einer Umwandlung r-ter Ordnung besteht darin, daß die relativen Schwankungsgrößen $(r+1)$-ter Ordnung sehr groß werden.

2. Schwankungsgrößen und molekulare Verteilungsfunktionen

Wir wollen jetzt die allgemeine physikalische Bedeutung der Schwankungsgrößen beliebiger Ordnung näher untersuchen. Dazu führen wir einige neue Bezeichnungen und Definitionen ein. Zunächst werden wir von jetzt ab die statistischen Parameter konsequent durch die thermodynamischen Größen ersetzen ($\Theta = kT$, $\varphi = P$ usw.). Ferner setzen wir fest, daß die auf die einzelnen Komponenten bezogenen Größen (N_i, ϱ_i, μ_i usw.) bzw. Funktionen dieser Größen, wenn sie ohne Index auftreten, den ganzen Satz dieser Größen bzw. das Produkt der Funktionen darstellen sollen. Es ist also

$$\begin{aligned} N &\equiv N_1, N_2, \ldots, N_m, \\ N! &\equiv N_1!\, N_2! \ldots N_m!, \\ \varrho^N &\equiv \varrho_1^{N_1} \varrho_2^{N_2} \ldots \varrho_m^{N_m}. \end{aligned} \tag{30}$$

Dementsprechend bezeichnet q den Satz aller Koordinaten für alle vorhandenen Moleküle und $\mathrm{d}q$ das Volumenelement des Konfigurationsraumes, gegebenenfalls mit Einschluß der Jakobischen Determinante. Die Größe r soll einen herausgegriffenen Teilsatz von Molekülen $n_1, n_2, \ldots n_r$ bezeichnen, q_r den Satz der Koordinaten dieser Moleküle.

[3] P. Ehrenfest, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden Suppl. **75b** [1933].

[4] E. Justi u. M. v. Laue, Z. techn. Physik **15**, 521 [1934].

[5] J. E. Mayer u. S. F. Streeter, J. chem. Physics **7**, 1019 [1939].

[6] L. Onsager, Physic. Rev. **65**, 117 [1944].

[7] L. Tisza, On the General Theory of Phase Transitions in Smoluchowski, Mayer u. Weyl, Phase Transformations in Solids, p. 1, New York 1951.

Die chemischen Potentiale werden wir im folgenden durch die bereits in Gl. (I A 10) eingeführten Fugazitäten

$$Z_i = \frac{f_i(T)}{V} \exp(\mu_i/kT) \tag{31}$$

ersetzen. Diese sind in der Weise normiert, daß

$$Z_i \to \bar{\varrho}_i \text{ für } \bar{\varrho}_i \to 0 \tag{32}$$

gilt*.

Im Anschluß an Mc Millan und Mayer[8] definieren wir nun molekulare Verteilungsfunktionen (distribution functions) $F_r(Z, q)$ durch die Festsetzung, daß

$$\bar{\varrho}^r F_r(Z, q)\, \mathrm{d}q_r \tag{33}$$

die Wahrscheinlichkeit ist, den Teilsatz r der Moleküle bei den Koordinaten q_r im Volumenelement $\mathrm{d}q_r$ zu finden. Wenn im Mittel alle Molekularabstände sehr groß sind, muß diese Wahrscheinlichkeit nach Integration über die inneren Koordinaten aller Moleküle im $3r$-dimensionalen cartesischen Raum der Molekülschwerpunkte den Wert $\bar{\varrho}^r$ pro Volumeneinheit haben. Es gilt daher die Normierung

$$\lim_{V\to\infty} \left[V^{-r} \int \ldots \int F_r(Z, q_r)\, \mathrm{d}q_r\right] = 1\,. \tag{34}$$

Betrachten wir die Moleküle als Massenpunkte, so ist für ungeordnete Phasen (Gase, Flüssigkeiten, Gläser) $F_{1_i}(Z, q_{1_i}) = 1$; für Moleküle mit inneren Freiheitsgraden ist damit F_1 unabhängig von den Schwerpunktskoordinaten. Für Kristalle ist diese Funktion in den Schwerpunktskoordinaten dreifach periodisch mit der Periodizität des Gitters. Für zwei Moleküle, die wieder Massenpunkte seien, ist bei ungeordneten Phasen $F_{2_i}(Z, q_{2_i})$ nur eine Funktion des Molekülabstandes r_{12}. Diese Funktion (bzw. im Falle innerer Freiheitsgrade die nach Integration über dieselben erhaltene Funktion) ist identisch mit der aus der Röntgenographie der Flüssigkeiten bekannten radialen Verteilungsfunktion für Paare.

Es gilt

$$\lim_{r_{12}\to\infty} F_{2i}(Z, q_{2i}) = [F_{1i}(Z, q_{1i})]^2\,. \tag{35}$$

Entsprechend verhalten sich die höheren molekularen Verteilungsfunktionen. Die Funktionen F_r hängen unmittelbar zusammen mit der mittleren Wechselwirkungsenergie W_r eines Satzes von r Molekülen. Es ist, wie Mc Millan und Mayer[8] gezeigt haben,

$$W_r(Z, q_r) = -kT \ln F_r(Z, q_r)\,. \tag{36}$$

Der Zusammenhang zwischen dem Druck P und den Fugazitäten Z_i ist gegeben durch die Gleichung[8]

$$P(Z + \Delta Z) = P(Z) + kT \sum_{l\geq 0} b_l(Z) \left[\frac{\bar{\varrho}(Z)\,\Delta Z}{Z}\right]^l. \tag{37}$$

Der Druck bei dem Fugazitätensatz $Z + \Delta Z$ wird also ausgedrückt durch den Druck beim Fugazitätensatz Z (der einem Normalzustand im Sinne der Thermodynamik entspricht) und eine Potenzreihe in ΔZ, deren Koeffizienten aus dem Normalzustand berechnet werden. Diese Koeffizienten können ihrerseits durch die molekularen Verteilungsfunktionen ausgedrückt werden. Ein Teilsatz r der Moleküle läßt sich auf verschiedene Weisen in jeweils s „Unter-Sätze" (subsets) ν_i zerlegen, derart, daß jedes Molekül des Teilsatzes r einmal und nur einmal in einem der Unter-Sätze vorkommt. s kann somit alle Werte von 1 bis r annehmen und i alle Werte von 1 bis s. Die ν_i müssen der Bedingung

$$\sum_{i=1}^{s} \nu_i = r \tag{38}$$

genügen. Dann gilt nach Mc Millan und Mayer[8]

$$b_l(Z) = (\Pi_i \nu_i!)^{-1} V^{-1} \int \ldots \int \sum_{s=1}^{s=l} (-1)^{s-1} (s-1)! \prod_{i=1}^{i=s} F_{\nu_i}(Z, q_{\nu_i})\, \mathrm{d}q_l\,, \tag{39}$$

wobei die Summierung über alle möglichen Zerlegungen in Unter-Sätze zu erstrecken ist. Für $s = l$ reduziert sich das Produkt auf die Größe F_l. Insgesamt enthält der Integrand somit alle molekularen Verteilungsfunktionen mit $\nu_i \leq l$. Der Vergleich von Gl. (39) und (36) mit Gl. (I A 5) zeigt, daß die durch Gl. (I 39) definierten Größen einer Verallgemeinerung der aus der Gastheorie bekannten cluster-Integrale darstellen. Im besonderen ist

$$b_1(Z) = \frac{1}{V} \int F_1\, \mathrm{d}q_1\,, \tag{40}$$

$$b_2(Z) = \frac{1}{2V} \int\int (F_2 - F_1^2)\, \mathrm{d}q_2\,, \tag{41}$$

$$b_3(Z) = \frac{1}{6V} \int\int\int (F_3 - 3F_2F_1 + 2F_1^3)\, \mathrm{d}q_3\,. \tag{42}$$

* Die von Lewis und Randall (Thermodynamics, New York 1923) eingeführten Fugazitäten f_i unterscheiden sich von den obigen durch die Normierung $f_i \to p_i$ für $\bar{\varrho}_i \to 0$, wo p_i der Partialdruck ist. Es ist daher $f_i = kTZ_i$.

[8] W. G. Mc Millan u. J. E. Mayer, J. chem. Physics **13**, 276 [1945].

Für Gase erhält man, wenn $Z \to 0$ als Normalzustand gewählt wird, aus (40) und (41) die bekanten Formeln

$$b_1 = 1\,, \tag{40a}$$

$$b_2 = \frac{1}{2V}\int\int\left[e^{-\frac{u(r_{12})}{kT}} - 1\right]dq_2\,, \tag{41a}$$

wo $u(r_{12})$ die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen zwei isolierten Molekülen als Funktion des Molekülabstandes bezeichnet.

Wir definieren nun einen Operator

$$\frac{\partial^r}{\partial(\Delta Z)^r} \equiv \frac{\partial^{r_1}}{\partial Z_1^{r_1}} \cdots \frac{\partial^{r_\sigma}}{\partial Z_\sigma^{r_\sigma}}\,, \tag{43}$$

wo σ die Zahl der in dem Teilsatz r vorkommenden Komponenten bedeutet. Lassen wir diesen Operator auf die Funktion (37) an der Stelle $\Delta Z = 0$ wirken, so folgt

$$\frac{\partial^r P}{\partial Z^r} = kTr!\; b_r(Z)\left(\frac{\bar{\varrho}}{Z}\right)^r. \tag{44}$$

Wir kehren jetzt zur Betrachtung der Schwankungsgrößen zurück und drücken dieselben zunächst durch die Ableitungen von P nach Z_i aus. Das ergibt

$$\bar{\varrho}_i = \frac{Z_i}{kT}\frac{\partial P}{\partial Z_i}\,, \tag{45}$$

$$\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^2} = \frac{Z_i}{VkT}\left(Z_i\frac{\partial^2 P}{\partial Z_i^2} + \frac{\partial P}{\partial Z_i}\right), \tag{46}$$

$$\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^3} = \frac{Z_i}{V^2kT}\left(Z_i^2\frac{\partial^3 P}{\partial Z_i^3} + 2Z_i\frac{\partial^2 P}{\partial Z_i^2} + \frac{\partial P}{\partial Z_i}\right), \tag{47}$$

usw.

Mit Hilfe von Gl. (44) können wir in die vorstehenden Gleichungen zunächst die verallgemeinerten cluster-Integrale einführen, z. B.

$$\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^2} = \frac{2\bar{\varrho}_i^2}{V}b_2(Z) + \frac{\bar{\varrho}_i}{V}b_1(Z)\,. \tag{48}$$

Mit Gl. (I 39) folgt dann für die relativen Schwankungsgrößen

$$\frac{\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^2}}{\bar{\varrho}_i^2} = \frac{1}{\bar{N}_i}\left[\frac{\bar{\varrho}_i}{V}\int\int(F_{2i} - F_{1i}^2)\,dq_{2i} + \frac{1}{V}\int F_{1i}\,dq_{1i}\right], \tag{49}$$

$$\frac{\overline{(\varrho_i - \bar{\varrho}_i)^3}}{\varrho_i^3} = \frac{1}{\bar{N}_i^2}\left[\frac{\bar{\varrho}_i^2}{V}\int\int\int(F_{3i} - 3F_{2i}F_{1i} + 2F_{1i}^3)\,dq_{3i} + \frac{2\bar{\varrho}_i}{V}\int\int(F_{2i} - F_{1i}^2)\,dq_{2i} + \frac{1}{V}\int F_{1i}\,dq_{1i}\right]. \tag{50}$$

usw.

Nachträglich wurde in Erfahrung gebracht, daß Gl. (I 49) auf einem anderen Wege von Yvon[9] sowie Kirkwood und Buff[10] abgeleitet worden ist. Die vorstehenden Gleichungen zeigen, daß allgemein die Schwankungsgröße der Ordnung r eine Summe von Integralen über die molekularen Verteilungsfunktionen bis zur Ordnung r darstellt. Für das Problem der Phasenumwandlungen folgt daraus, daß an der Stelle einer Umwandlung r-ter Ordnung die molekulare Verteilungsfunktion der Ordnung $r+1$ eine Singularität besitzt, welche die Konvergenz des betreffenden Integrals verhindert. An dieser Stelle ist somit das System statistisch unbestimmt im Hinblick auf die Verteilung von Gruppen aus $r+1$ und mehr Molekülen. Im Rahmen der Ehrenfestschen Systematik besitzt dann die molekulare Verteilungsfunktion r-ter Ordnung eine Unstetigkeit. Dieses speziellere Ergebnis ist bereits vor einiger Zeit von J. E. Mayer[11] abgeleitet worden.

Aus Gl. (I 50) ergibt sich eine bemerkenswerte Folgerung. Wir beschränken uns dabei wieder auf Einkomponentensysteme. Zwischen den molekularen Verteilungsfunktionen für die Fugazitäten Z und Z^* besteht, wie Mc Millan und Mayer[8] gezeigt haben, die Beziehung

$$\exp[VP(Z)/kT]\,F_r(Z, q_r)/[\gamma(Z)]^r = \exp[VP(Z^*)/kT]\,F_r(Z^*, q_r)/[\gamma(Z^*)]^r \cdot \exp\left\{\sum_{l\geq 0} Vb_l(Z^*)\left[\frac{Z - Z^*}{\gamma(Z^*)}\right]^l\right\}, \tag{51}*$$

wo $\gamma(Z) = Z/\bar{\varrho}(Z)$ den Aktivitätskoeffizienten für die Fugazität Z bezeichnet. Verstehen wir jetzt unter der Fugazität Z^* den idealen Gaszustand ($P \to 0$), so können wir Gl. (I 51) schreiben

$$\exp(PV/kT)\,F_r(Z, q_r)/[\gamma(Z)]^r = F_r(q_r)\exp\{Vb_lZ^l\}\,, \tag{52}$$

wo $F_r(q_r)$ die molekularen Verteilungsfunktionen, b_l die cluster-Integrale der Gastheorie[1] sind.

[9] J. Yvon, Fluctuations en densité, Paris 1937.
[10] J. G. Kirkwood u. F. Buff, J. chem. Physics **19**, 774 [1951].
[11] J. E. Mayer, J. chem. Physics **16**, 665 [1948].

* Die für das hier behandelte Problem bedeutungslose Korrektur durch „cluster-Integrale II" Art" [l. c. Gl. (53)] ist fortgelassen.

Nach Gl. (I A 14) ist

$$P = kT \Sigma b_l Z^l , \tag{53}$$

was auch unmittelbar aus (52) folgt. Es wird somit

$$F_r (Z, q_r) = [\gamma (Z)]^r F_r (q_r) . \tag{54}$$

Der auf der rechten Seite stehende Ausdruck ist frei von Singularitäten, so daß nach Einsetzen in Gl. (I 50) die dortigen Integrale sicherlich konvergieren. Die vorstehenden Beziehungen gelten innerhalb des Konvergenzkreises der Reihe $\Sigma l b_l z^l$ (vgl.[1], Anhang). Solange die den Konvergenzkreis bestimmende Singularität auf der positiven reellen Achse liegt, wird dadurch der Kondensationspunkt definiert. Es folgt daher, daß in diesem Gebiet (d. h. praktisch in hinreichender Entfernung vom kritischen Punkt) in Gasen keine Umwandlungen höherer Ordnung auftreten können.

Die Tatsache, daß auch Umwandlungen höherer Ordnung sich auf Dichteschwankungen zurückführen lassen, erscheint vielleicht zunächst überraschend. Indessen hat bereits J. E. Mayer[11] bemerkt, daß an der Stelle einer Umwandlung II. Ordnung die Verteilungsfunktion der Schwerpunkte von Molekülpaaren eine Unstetigkeit besitzt. Für den Fall einer binären Lösung ist in einer früheren Arbeit[12] explizit gezeigt worden, daß die Verteilung der Molekülschwerpunkte durch kooperative Orientierung einer Komponente beeinflußt wird.

[12] A. Münster, Z. physik. Chem. **196**, 106 [1950].

Die Bestimmung von Relaxationszeiten aus der Rückprallelastizität

Von E. Jenckel und E. Klein

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7a**, 619–630 [1952]; eingegangen am 3. März 1952)

Es wurde die Rückprallelastizität an den Stoffen Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester (unvernetzt und vernetzt), Polyvinylchlorid und Polyurethan in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, wobei sich ein charakteristisches Maximum der inneren Dämpfung ergibt.

Weiter wird eine theoretische Behandlung der Rückprallelastizität unter Bezug auf eine frühere Arbeit von Klein und Jenckel[11] entwickelt. Die Gleichungen für die Rücksprunghöhe verschiedener Kombinationen plastisch-elastischer Zusammenhaltsmechanismen werden abgeleitet.

Die Versuchsergebnisse werden mit Hilfe der Theorie zur Bestimmung der Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur ausgewertet. Schließlich wird eine Methode zur Abschätzung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten angegeben.

Die Bestimmung der Rückprallelastizität in Abhängigkeit von der Temperatur stellt ein sehr einfaches und schnelles Verfahren dar, Auskunft über die innere Dämpfung eines Materials zu erhalten.

In der Literatur sind einige Meßmethoden angegeben. So beschreiben Breuil[1] und Hock[2] ein „Elastometer", das auf dem Prinzip beruht, die Rücksprunghöhe einer Kugel zu bestimmen, die man aus festgelegter Höhe auf den Probekörper fallen läßt. Schob[3,4] gibt einen Pendelhammer an, der an einer Achse befestigt ist und aus bestimmter Höhe auf den zu untersuchenden Stoff trifft.

Mit diesen Methoden wurde vor allem an Kautschuk[5–8] sowie an einigen synthetischen Hochpolymeren[9,10] die Rückprallelastizität bestimmt. Es wurde gezeigt, daß Minima der Rückprallelastizität auftreten, entsprechend einem Maximum der inneren Dämpfung. Die entwickelten theoretischen Vorstellungen reichen nur zur qualitativen Deutung der Meßergebnisse aus.

[1] P. Breuil, Caoutchouc et Guttapercha **5**, 2186 [1908].
[2] L. Hock, Kautschuk **1**, 19. Sept. [1925].
[3] A. Schob, Gummi-Ztg. **1920**, 995.
[4] K. Memmler, „Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft", Berlin 1930.
[5] B. B. S. T. Boonstra, J. Rubber Ind. **119**, 4 [1950]; vgl. Chem. Zbl. **1950** II, 2860.
[6] R. G. Labbe, India Rubber World **12**, Nr. 2, 547 [1950].
[7] L. Mullins, Trans. Instn. Rubber Ind. **22**, 235 [1947].
[8] P. Stöcklin, Kautschuk **15**, 118 [1938].
[9] H. Jones, J. Soc. chem. ind. **67**, 415 [1948].
[10] P. Stöcklin, Kautschuk **18**, 151 [1942]; **19**, 3 [1943].

Nach Gl. (I A 14) ist

$$P = kT \Sigma b_l Z^l , \qquad (53)$$

was auch unmittelbar aus (52) folgt. Es wird somit

$$F_r (Z, q_r) = [\gamma (Z)]^r F_r (q_r) . \qquad (54)$$

Der auf der rechten Seite stehende Ausdruck ist frei von Singularitäten, so daß nach Einsetzen in Gl. (I 50) die dortigen Integrale sicherlich konvergieren. Die vorstehenden Beziehungen gelten innerhalb des Konvergenzkreises der Reihe $\Sigma l b_l z^l$ (vgl.[1], Anhang). Solange die den Konvergenzkreis bestimmende Singularität auf der positiven reellen Achse liegt, wird dadurch der Kondensationspunkt definiert. Es folgt daher, daß in diesem Gebiet (d. h. praktisch in hinreichender Entfernung vom kritischen Punkt) in Gasen keine Umwandlungen höherer Ordnung auftreten können.

Die Tatsache, daß auch Umwandlungen höherer Ordnung sich auf Dichteschwankungen zurückführen lassen, erscheint vielleicht zunächst überraschend. Indessen hat bereits J. E. Mayer[11] bemerkt, daß an der Stelle einer Umwandlung II. Ordnung die Verteilungsfunktion der Schwerpunkte von Molekülpaaren eine Unstetigkeit besitzt. Für den Fall einer binären Lösung ist in einer früheren Arbeit[12] explizit gezeigt worden, daß die Verteilung der Molekülschwerpunkte durch kooperative Orientierung einer Komponente beeinflußt wird.

[12] A. Münster, Z. physik. Chem. **196**, 106 [1950].

Die Bestimmung von Relaxationszeiten aus der Rückprallelastizität

Von E. Jenckel und E. Klein

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7a**, 619–630 [1952]; eingegangen am 3. März 1952)

Es wurde die Rückprallelastizität an den Stoffen Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester (unvernetzt und vernetzt), Polyvinylchlorid und Polyurethan in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, wobei sich ein charakteristisches Maximum der inneren Dämpfung ergibt.

Weiter wird eine theoretische Behandlung der Rückprallelastizität unter Bezug auf eine frühere Arbeit von Klein und Jenckel[11] entwickelt. Die Gleichungen für die Rücksprunghöhe verschiedener Kombinationen plastisch-elastischer Zusammenhaltsmechanismen werden abgeleitet.

Die Versuchsergebnisse werden mit Hilfe der Theorie zur Bestimmung der Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur ausgewertet. Schließlich wird eine Methode zur Abschätzung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten angegeben.

Die Bestimmung der Rückprallelastizität in Abhängigkeit von der Temperatur stellt ein sehr einfaches und schnelles Verfahren dar, Auskunft über die innere Dämpfung eines Materials zu erhalten.

In der Literatur sind einige Meßmethoden angegeben. So beschreiben Breuil[1] und Hock[2] ein „Elastometer", das auf dem Prinzip beruht, die Rücksprunghöhe einer Kugel zu bestimmen, die man aus festgelegter Höhe auf den Probekörper fallen läßt. Schob[3,4] gibt einen Pendelhammer an, der an einer Achse befestigt ist und aus bestimmter Höhe auf den zu untersuchenden Stoff trifft.

Mit diesen Methoden wurde vor allem an Kautschuk[5–8] sowie an einigen synthetischen Hochpolymeren[9,10] die Rückprallelastizität bestimmt. Es wurde gezeigt, daß Minima der Rückprallelastizität auftreten, entsprechend einem Maximum der inneren Dämpfung. Die entwickelten theoretischen Vorstellungen reichen nur zur qualitativen Deutung der Meßergebnisse aus.

[1] P. Breuil, Caoutchouc et Guttapercha **5**, 2186 [1908].
[2] L. Hock, Kautschuk **1**, 19. Sept. [1925].
[3] A. Schob, Gummi-Ztg. **1920**, 995.
[4] K. Memmler, „Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft", Berlin 1930.
[5] B. B. S. T. Boonstra, J. Rubber Ind. **119**, 4 [1950]; vgl. Chem. Zbl. **1950** II, 2860.
[6] R. G. Labbe, India Rubber World **12**, Nr. 2, 547 [1950].
[7] L. Mullins, Trans. Instn. Rubber Ind. **22**, 235 [1947].
[8] P. Stöcklin, Kautschuk **15**, 118 [1938].
[9] H. Jones, J. Soc. chem. ind. **67**, 415 [1948].
[10] P. Stöcklin, Kautschuk **18**, 151 [1942]; **19**, 3 [1943].

Im folgenden wird nun über Messungen mit Hilfe der Kugelfallmethode an vernetzten synthetischen Hochpolymeren berichtet. Es gelingt, theoretische Aussagen zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse zu machen und die Abhängigkeit der inneren Dämpfung von der Temperatur zur Berechnung von Relaxationszeiten auszuwerten.

I. Die Rücksprunghöhe nach dem Maxwellschen Ansatz

1. Das plastisch-elastische Verhalten nach Maxwell

Die Rückprallelastizität ist bekanntlich nicht ein Maß für die Elastizität, sondern für die innere Dämpfung eines Stoffes. Beim Aufprall einer Kugel oder dergleichen wird der Probekörper elastisch verformt; gleichzeitig geht aber die elastische Anspannung in mehr oder weniger großem Umfang in eine plastische Verformung über, so daß die Kugel nicht wieder auf die alte Höhe geschleudert wird.

Das plastisch-elastische Verhalten eines Stoffes, auf das es hier ankommt, läßt sich nun nach Maxwell im einfachsten Falle durch die Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = E\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} - \frac{s}{\tau} \qquad (1)$$

beschreiben (s = Spannung, t = Zeit, E = E-Modul, $\gamma = \Delta l/l_0$ = Verformung, τ = Relaxationszeit).

Das Verhalten eines Stoffes, der dieser Gleichung gehorcht, läßt sich modellmäßig durch eine Feder mit der Direktionskraft D und einem dahintergeschalteten Kolben mit einer durch die Relaxationszeit τ gekennzeichneten Beweglichkeit darstellen. Um das plastisch-elastische Verhalten hochmolekularer Stoffe wiedergeben zu können, muß man aber mindestens 2 E-Moduli und 2 Relaxationszeiten verwenden. Ein Modell hierfür entsteht durch Parallelschaltung von zwei der eben geschilderten einfachen Maxwell-Modelle. In einer früheren Arbeit[11], auf die hier verwiesen werden muß, wurde nun das Verhalten der erwähnten und auch komplizierterer Modelle berechnet, wenn man sie zu einer freien Schwingung anstößt, die infolge ihrer inneren Dämpfung allmählich abklingt.

2. Voraussetzungen zur Berechnung der Rücksprunghöhen

Wie früher[11] gezeigt wurde, hängt die Rücksprunghöhe h_r von der Geschwindigkeit $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = \dot{x}$, mit der sich die Kugel vom Material löst, nach der Beziehung

$$h_r = \frac{\dot{x}^{2\,(t=t_a)}}{2\,g} \qquad (2)$$

ab (g = Erdbeschleunigung). Hierin bedeutet $x = f(t)$ die Änderung in der Dicke der Probe beim Aufschlag, also die Eindringtiefe der Kugel, die sich mit der Zeit ändert. Faßt man nun, wie schon ausgeführt[11], den Aufprall der Kugel als Anstoß zu einer freien Schwingung auf, die ihrerseits durch die Maxwellsche Gleichung (1) oder eine der erweiterten Gleichungen bestimmt ist, so kann man $\dot{x}$ als Funktion von E und τ berechnen. Um jedoch hierbei transzendente Gleichungen zu vermeiden, wurden gewisse Vereinfachungen eingeführt.

a) Als Bestimmungsgleichung für die Ablösezeit t_a, das ist die Zeit, die die Kugel insgesamt mit der Probe in Berührung bleibt, gilt streng: $\ddot{x} = -g$. Diese Beziehung führt schon für das einfachste Modell Abb. 1*, Gl. 6* auf eine transzendente Gleichung*. Auch mit der naheliegenden Näherung $\ddot{x} = 0$ gilt für kompliziertere Maxwell-Körper das gleiche. Es wird daher hier mit der Näherung gearbeitet, daß sich die Masse nach einer halben Schwingungsdauer π/ω (ω = Kreisfrequenz) vom Material lösen soll. Diese Näherung gilt streng, wenn das einfache Modell Abb. 1* im schwerelosen Feld beansprucht wird.

b) Die Ableitung der Schwingungsgleichungen erfolgte in der früheren Arbeit für masselose Modelle. Zweifellos ist aber nicht nur die Kugel, sondern auch das Probematerial selbst mit einer bestimmten Masse an der Schwingung beteiligt; diese Eigenmasse wird eine Fortsetzung der Schwingung in der Probe nach Ablösen der Kugel und damit Energieverluste bewirken (vgl. Abschn. III, 3). Der Rücksprung auf die Fallhöhe h_0 ist somit theoretisch unmöglich. Da diese Verluste bisher der Berechnung unzugänglich sind, wurde näherungsweise die Masse des Materials vernachlässigt, also nur die Masse der Kugel als an der Schwingung beteiligt angenommen. Dafür wurde als h_0 nicht die wirkliche Fallhöhe, sondern die temperaturunabhängige Rücksprunghöhe eingesetzt; diese ist bei tiefen Temperaturen (linker Kurventeil) dem Experiment leicht zu entnehmen, bei hohen Temperaturen (rechter Kurventeil) nur für hochvernetzte Stoffe.

c) Der Berechnung der Schwingung liegt die Versuchsanordnung Abb. 6* zugrunde: Die Masse m beansprucht beim Aufschlag mit ebener Fläche den

[11] E. Klein u. E. Jenckel, Z. Naturforschg. **7a**, 305, [1952].

* Die mit * versehenen Bezeichnungen beziehen sich auf die angeführte Arbeit[11].

ganzen Probenquerschnitt q und verformt die Probe über ihre gesamte Dicke l_0. In dem tatsächlichen Versuch schlägt die Masse mit einer kleinen Kugelfläche auf eine Probe mit viel größerer Oberfläche auf; diese war so groß gewählt, daß eine weitere Vergrößerung sowohl der Oberfläche als auch der Dicke keinen Einfluß mehr hatte. Der Querschnitt q und die Tiefe l_0 des wirklich verformten Raumes sind also nicht genau anzugeben. In die abgeleiteten Schwingungsgleichungen gehen aber die Direktionskräfte D ein; diese stehen mit den entsprechenden E-Moduli in der Beziehung $D = qE/l_0$. Es wird nun die Annahme gemacht, daß das Verhältnis q/l_0 in der deformierten Zone für alle Kugelgrößen und Temperaturen konstant bleibt, so daß die in der folgenden Auswertung eingeführten E-Moduli sich von den Direktionskräften nur um einen konstanten Faktor unterscheiden, den wir näherungsweise zu 1 annehmen. Diese Schwierigkeit ist nur auszuschalten, wenn eine Berechnung der deformierten Zone möglich ist.

3. Ein einziger plastisch-elastischer Mechanismus

Für das einfache Maxwellsche Modell nach Abb. 1* erhält man die Schwingungsgleichung

$$x = C\, e^{-t/2\tau} \sin(\omega t + \varphi) + \frac{m \dot{x}_0}{D\tau} \qquad (6^*)$$

($\dot{x}_0$ = Geschwindigkeit der Kugel beim Auftreffen). Hieraus folgt mit den Anfangsbedingungen $t = 0$, $x = 0$, $\dot{x} = \dot{x}_0$ sofort:

$$\dot{x}_{\left(t=\frac{\pi}{\omega}\right)} = -\dot{x}_0\, e^{-\pi / \sqrt{\frac{4 D_1 \tau^2}{m} - 1}},$$

wenn man auf die Nullage $-m\dot{x}_0/D\tau$ bezieht, und somit

$$h_r = h_0\, e^{-2\pi / \sqrt{\frac{4 D_1 \tau^2}{m} - 1}}, \qquad (3)$$

wenn man noch nach den Gesetzen des freien Falls $h_0 = \dot{x}_0^2/2g$ einführt. Diese Gleichung liefert für kleiner werdendes τ (steigende Temperatur) einen einmaligen Abfall der Rücksprunghöhe.

4. Ein plastisch-elastischer und ein rein elastischer Mechanismus

Für das Doppelmodell nach Abb. 3* gilt unter Vernachlässigung des Einschwinggliedes:

$$x = e^{\alpha t}\,(C_1 \sin \omega t + C_2 \cos \omega t)\,. \qquad (8^*)$$

Mit den Anfangsbedingungen $t = 0$; $x = 0$, $\dot{x} = \dot{x}_0$ folgt für die Konstanten:

$$C_1 = \dot{x}_0/\omega;\; C_2 = 0\,,$$

womit dann gilt:

$$x = \frac{\dot{x}_0}{\omega}\, e^{\alpha t} \sin \omega t\,.$$

Hieraus folgt wieder:

$$\dot{x}_{\left(t=\frac{\pi}{\omega}\right)} = -\dot{x}_0\, e^{\alpha\pi/\omega},$$

und somit

$$h_r = h_0\, e^{2\pi\alpha/\omega}. \qquad (4)$$

Wie l. c.[11] abgeleitet wurde, ist der Exponent in sehr verwickelter Weise von den Größen D_1, D_2, m und τ abhängig. Da im folgenden Gl. (4) zur Berechnung der Relaxationszeiten verwandt wurde, seien diese Beziehungen kurz angeführt.

Mit $\alpha = -\frac{u+v}{2} - \frac{v}{3}$ und $\omega = \frac{\sqrt{3}}{2}(u - v)$ wird der Exponent:

$$\frac{2\pi\alpha}{\omega} = -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}}\,\frac{3u + 3v + 2v}{u - v},$$

wobei

$$u, v = \sqrt[3]{-q \pm \sqrt[2]{q^2 + p^3}},$$

und

$$p = \left(\frac{\xi}{3} - \frac{v^2}{9}\right);\; q = \left(\frac{v^3}{27} - \frac{\xi v}{6} + \frac{\varrho}{2}\right),$$

und schließlich

$$\xi = \frac{D_1 + D_2}{m};\; v = \frac{1}{\tau};\; \varrho = \frac{D_2}{\tau m}.$$

Gl. (4) liefert, wie später an einem praktischen Beispiel gezeigt wird, mit kleiner werdendem τ (steigende Temperatur) einen Abfall und Wiederanstieg der Rücksprunghöhe.

Man erhält nach den Näherungsgleichungen (8a*) bzw. (8b*) für hinreichend große bzw. kleine Relaxationszeiten (entsprechend tiefen und hohen Temperaturen) die Näherungen:

$$h_r = h_0\, e^{-\pi/3\tau \sqrt{\frac{D_1 + D_2}{m}}} \qquad (4a)$$

$$h_r = h_0\, e^{-2\pi\tau \sqrt{D_2}/\sqrt{m}} \qquad (4b)$$

Diese Gln. (4a) und (4b) gelten nur für die Bereiche 90—100-proz. Rücksprunghöhe in beiden Kurventeilen (bezogen auf die temperaturunabhängige Rücksprunghöhe).

Als bessere Näherung für Gl. (4) bewährte sich für den gesamten abfallenden (linken) Kurvenast das einfache Modell nach Gl. (3).

Eine bessere Näherung für den Wiederanstieg der Rücksprunghöhe nach Gl. (4) erhält man auf die folgende Weise: Die Differentialgleichung der Schwingung für das Modell nach Abb. 3* lautet:

$$m\ddot{x} = -D_1 x_F - D_2 x,$$

oder unter Verwendung von Gl. (III*)

$$m\ddot{x} = -D_1 \tau \dot{x}_K - D_2 x.$$

Bei hohen Temperaturen gilt mit steigender Beweglichkeit des Kolbens die Näherung $x_K \approx x$; $\dot{x}_K \approx \dot{x}$, womit die Lösung der Gleichung lautet:

$$x = \frac{\dot{x}_0}{\omega} e^{-D_1 \tau t/2m} \sin \omega t \text{ mit } \omega = \sqrt{\frac{D_2}{m} - \frac{D_1^2 \tau^2}{4m^2}}.$$

Hieraus folgt wieder in bekannter Weise

$$h_r = h_0 e^{-2\pi / \sqrt{\frac{4 D_2 m}{D_1^2 \tau^2} - 1}}. \qquad (4c)$$

5. Zwei plastisch-elastische Mechanismen

Für das Modell nach Abb. 2* kann man für die Rücksprunghöhe eine der Gl. (4) völlig analoge Beziehung angeben, wenn man das Einschwingglied in Gl. (7*) vernachlässigt und auf die Nullage $-m\dot{x}_0/(D_1\tau_1 + D_2\tau_2)$ bezieht. Die Form des Exponenten ist aus der Lösung von Gl. (3*) zu entnehmen. Diese Gleichung ergibt dann mit kleiner werdendem τ einen Abfall der Rücksprunghöhe auf Null, sowie erneuten Anstieg und Abfall.

Den linken Kurventeil (Abfall) kann man näherungsweise wieder mit dem einfachen Modell nach Gl. (3) wiedergeben ($D_2 \gg D_1$).

Für den Wiederanstieg gewinnt man eine Näherung, indem man in der Diff.-Gl. für Abb. 2* $m\ddot{x} = -D_1 x_{F_1} - D_2 x_{F_2}$ nach Gl. (III*) für $D_1 x_{F_1}$ die Größe $D_1 \tau_1 x_{K_1}$ einführt und nun wieder, was mit steigender Beweglichkeit im Kolben K_1 zutrifft, näherungsweise $\dot{x}_{K_1} \approx \dot{x}$ setzt.

Man gewinnt dann mit der angewandten Methode[11] zur Herleitung der Schwingungsgleichung die Diff.-Gl.

$$\ddot{x} + \left(\frac{1}{\tau_2} + \frac{D_1\tau_1}{m}\right)\dot{x} + \left(\frac{D_1\tau_1}{m\tau_2} + \frac{D_2}{m}\right)x = \left(\frac{m}{\tau_2} + D_1\tau_1\right)\dot{x}_0.$$

Die Lösung dieser Diff.-Gl. lautet:

$$x = e^{-\alpha t}\left(C_1 \sin \omega t + C_2 \cos \omega t\right) + P,$$

wobei

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_2} + \frac{D_1\tau_1}{m}\right);$$

$$\omega = \sqrt{\left(\frac{D_1\tau_1}{m\tau_2} + \frac{D_2}{m}\right) - \frac{1}{4}\left(\frac{1}{\tau_2} + \frac{D_1\tau_1}{m}\right)^2};$$

P ist die partikuläre Lösung, die von t unabhängig sein muß. Bezieht man auf die Nullage $-P$, so resultiert bei den üblichen Anfangsbedingungen:

$$x = \frac{\dot{x}_0}{\omega} e^{-\alpha t} \sin \omega t,$$

ferner

$$\dot{x}_{\left(t=\frac{\pi}{\omega}\right)} = -\dot{x}_0 e^{-\pi\alpha/\omega}$$

und schließlich

$$h_r = h_0 e^{-2\pi\alpha/\omega}. \qquad (5)$$

Geht τ_1 gegen Null, so folgt:

$$h_r = h_0 e^{-2\pi / \sqrt{\frac{4 D_2 \tau_2^2}{m} - 1}} \qquad (5a)$$

die Gleichung für ein einfaches Modell [vgl. Gl. (3)], mit der man den abfallenden Teil des rechten Kurvenastes beschreiben kann.

II. Meßergebnisse

1. Die Rückprallelastizität beim Kugelfall

Folgende Stoffe wurden untersucht: Polystyrol, Polymethacrylsäuremethylester, beide auch als Mischpolymerisate mit verschieden hohen Mengen eines Hauptvalenzvernetzers, Polyvinylchlorid und Polyurethan. Die bei Temperaturen zwischen 20 und 200° beobachteten Rücksprunghöhen sind in den Abb. 1 bis 5 wiedergegeben: über den Einfluß der Kugelgröße vgl. Abschn. III, 3.

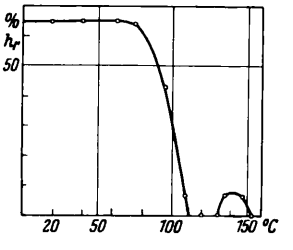


Abb. 1. Die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von der Temperatur für unvernetztes Polystyrol (Kugeldurchmesser ∅ 7 mm, Kugelgewicht G = 1,4 g).

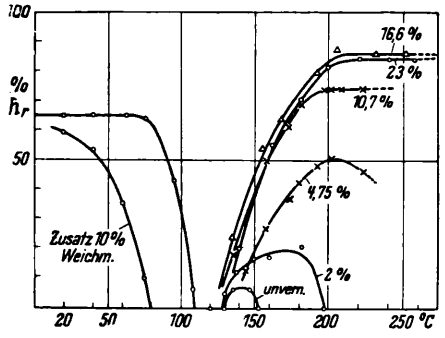


Abb. 2. Die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von der Temperatur für weich gemachtes und mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol (⌀ 7 mm, G = 1,4 g).

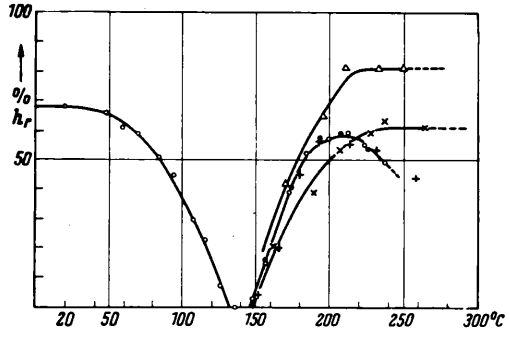


Abb. 3. Die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von der Temperatur für Polymethacrylsäuremethylester, vernetzt und unvernetzt (⌀ 7 mm, G = 1,4 g). ooo unvernetzt, △ △ △ vernetzt mit 9% Divinylbenzol, ▽ ▽ ▽ mit 4,6 % Divinylbenzol, × × × mit 11,3 % Maleinsäurediallylester, + + + mit 1,08% Maleinsäurediallylester.

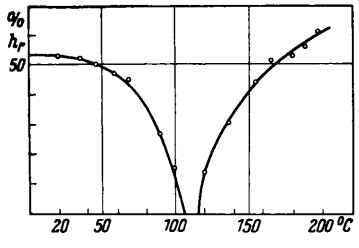


Abb. 4. Die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von der Temperatur für Polyvinylchlorid (⌀ 7 mm, G = 1,4 g).

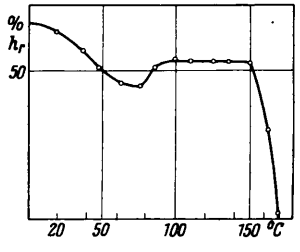


Abb. 5. Die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von der Temperatur für Polyurethan (⌀ 3 mm, G = 0,13 g).

Bei allen diesen Stoffen zeigen die Kurven der Rücksprunghöhe gegen die Temperatur ähnlichen Verlauf. Bei tiefen Temperaturen bis in die Nähe der Einfriertemperatur beobachtet man eine beträchtliche, konstante Rücksprunghöhe, die an Polystyrol bis — 60°C verfolgt wurde. Bei Annäherung an die Einfriertemperatur sinkt die Rücksprunghöhe und erreicht schließlich den Wert Null.

Während nun über einen Bereich von etwa 20° kein Rücksprung beobachtet wird, steigt anschließend die Rücksprunghöhe wieder zu einem Maximum mit anschließendem Abfall oder zu einem konstanten Wert an, der bis 250° verfolgt wurde. Diese konstante Rücksprunghöhe bei hohen Temperaturen stellt ebenso wie die bei tiefen Temperaturen wahrscheinlich bereits die größte Rücksprunghöhe dar, die überhaupt erreicht werden kann. Es lassen sich nämlich Verluste durch Schwingungen im Material (vgl. Abschn. III, 3) und im Apparat nicht vermeiden, und diese verhindern es, daß die Kugel auf die ursprüngliche Höhe zurücksteigt.

Im einzelnen unterscheiden sich die verschiedenen Stoffe noch wie folgt:

Die untere Grenze des Temperaturintervalls ohne Rücksprung ($T_{\min}$) liegt höher als die Einfriertemperatur T_E, und zwar in der Reihenfolge Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polymethacrylsäuremethylester, Polyurethan (vgl. Tab. 1).

	T_E	$T_{\min}$	$T_{\min}-T_E$	ΔT
P'Styrol	85	115	30	35
PVC	75	112	37	75
PMA-ester	85	140	55	90
P'Urethan				noch flachere Kurve

Tab. 1. Einfriertemperatur und Temperatur minimaler Rücksprunghöhe für die untersuchten Stoffe.

In der gleichen Reihenfolge nimmt das Temperaturintervall ΔT zu, über den sich etwa der Abfall des linken Kurvenastes erstreckt. Wenn T_E mit einer bestimmten Viskosität verbunden ist, und Dämpfung nur in einem gewissen Bereich der Viskosität auftreten kann, so wird dieser Viskositätsbereich beim Polystyrol bei steigender Temperatur rasch, bei den folgenden Stoffen immer langsamer durchlaufen, das Polystyrol ist also ein „kurzes" Glas, die folgenden Stoffe sind immer „längere" Gläser.

Bei Polystyrol und PMA-ester geht die Rücksprunghöhe über etwa 20°C auf Null zurück, beim Polyvinylchlorid entsteht ein sehr ausgeprägtes schmales Minimum und beim Polyurethan nur ein breites flaches Minimum. Man wird dieses Verhalten vielleicht mit dem Anteil an kristallinen Bereichen in Verbindung bringen dürfen, der beim Polyurethan zweifellos groß ist.

Was den rechten Kurvenast anbelangt, so ist die Vernetzung durch dynamische Haftpunkte nach F. H. Müller[12], worunter man Quadrupole oder höhere Dipolaggregate verstehen mag, gering beim Polystyrol mit seinem verschwindenden Dipolmoment, aber groß beim PMA-ester und Polyvinylchlorid mit dem großen Dipolmoment. Sie ist noch größer beim Polyurethan, bei dem die Dipolaggregate bereits in kristalline Bereiche übergegangen sind.

Beim Polyvinylchlorid könnte man auch an Hauptvalenzvernetzung durch Abspaltung von HCl denken.

Der Zusatz an Hauptvalenzvernetzer wirkt bei Polystyrol und PMA-ester in etwa gleicher Weise. Die auf dem rechten Kurventeil erreichte Rücksprunghöhe steigt im ganzen proportional dem Vernetzergehalt an. Daher muß man annehmen, daß der ganze rechte Kurventeil auf Vernetzung zurückzuführen ist. Jedoch wird bei einem Zusatz von etwa 10% bereits die maximale Rücksprunghöhe erzielt (unter Berücksichtigung der Verluste). Weiterer Vernetzerzusatz bringt also keine weitere Erhöhung der Rücksprunghöhe. Ebenso machen sich geringe Vernetzergehalte, deren proportionale Wirkung bezüglich des Rücksprungs kleiner sein würde als die Wirkung der Haftpunkte, überhaupt nicht bemerkbar. Es sieht so aus, als ob die Vernetzungen durch „Haftpunkte" in dem Maße verschwinden, wie Hauptvalenzvernetzungen entstehen; erst nach dem Verschwinden aller Haftpunkte macht sich der Zusatz des Vernetzers bemerkbar.

Bei weiter steigender Temperatur werden die Vernetzungen, gleich welcher Art, aufgelöst, so daß die Rücksprunghöhe wieder abfällt. Offensichtlich steigt nun die Temperaturbeständigkeit der Polymerisate mit steigendem Vernetzergehalt stark an. Daher fällt bei hohen Vernetzergehalten in dem untersuchten Temperaturintervall bis 250°C die Rücksprunghöhe nicht wieder ab, während das bei mäßigem Zusatz oder bei Haftpunktvernetzung deutlich der Fall ist.

Durch den Zusatz eines Lösungsmittels (Weichmacher) verschieben sich alle Kurven ebenso wie die Einfriertemperaturen zu tieferen Temperaturen, wie zu erwarten. Bei hinreichend hohen Temperaturen muß man aber mit Entquellung rechnen[13], worauf vielleicht der flachere Anstieg des rechten Kurvenastes zurückzuführen ist.

2. Die Bestimmung der E-Moduli

Zur Berechnung der Relaxationszeiten aus der Rücksprunghöhe braucht man noch die E-Moduli E_1, E_2, ... der erweiterten Maxwellschen Gleichungen bzw. die Direktionskräfte D_1, D_2 ... der Federmodelle. Sie können grundsätzlich aus einer möglichst kurzfristigen Messung der Spannung und der zugehörigen Verformung ermittelt werden. Das ist hier (für Polystyrol und PMA-ester) geschehen, indem zylindrische Proben von etwa 12 bis 15 mm Höhe l_0 und ca. 8 mm Querschnitt q in einem sogenannten Plastometer mit konstanter Kraft k gestaucht wurden, und die Zusammendrückung mit der Zeit verfolgt wurde, also durch Aufnahme sogenannter Verformungskurven, auf die im einzelnen an anderer Stelle eingegangen sei. Die Verformung $\gamma = \Delta l/l_0$ zu Beginn des Versuches liefert den gesuchten E-Modul:

$$E = \frac{\Delta l\, q}{l_0 k}\,. \tag{6}$$

Es genügt an dieser Stelle, im Material zwei Bindungsmechanismen anzunehmen, entsprechend zwei Werten E_1 und E_2 bzw. D_1 und D_2. Der erstere ist energetischer Natur und entspricht Abstandsänderung der Atome und Moleküle oder Winkeländerungen der Valenzrichtung, er liegt etwa bei 10^{10} dyn · cm^{-2}. Der zweite ist statistischer Natur und entspricht einer Orientierung des Netzwerkes, er liegt bei etwa 10^7 dyn · cm^{-2}. Während E_1 als temperaturunabhängig angenommen werden darf, nimmt E_2 proportional der absoluten Temperatur zu.

Aus einer Verformungskurve bei verhältnismäßig tiefer Temperatur erhielt man die E_{10}-Werte für Polystyrol ($4{,}4 \cdot 10^9$ dyn · cm^{-2}) und PMA-ester ($5 \cdot 10^9$ dyn · cm^{-2}), die sich durch den Zusatz eines Hauptvalenzvernetzers nicht merklich ändern.

Den Modul E_{20} kann man nur an hinreichend vernetzten Polymerisaten bestimmen. Bei Tempe-

[12] F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138 [1941].

[13] E. Jenckel u. G. Coßmann, Kolloid-Z. im Druck.

raturen oberhalb T_E verformen sich im Plastometer die Proben immer schneller, streben aber einen Grenzwert an, der wieder nach Gl. (6) den Modul E_2 ergibt. Hierbei sind beide E-Moduli E_1 und E_2 auf den Gesamtquerschnitt q bezogen (vgl. auch w. u.).

E_2 nimmt proportional dem Vernetzungsgrad V (das ist das Gewichtsverhältnis von Vernetzer zu Styrol) bei konstanten Temperaturen und übrigens auch proportional mit der Temperatur bei konstantem V zu.

Es gilt also $E_{20} = \left(\frac{\partial E_{20}}{\partial V}\right)_T V$ und $E_{20} = \left(\frac{\partial E_{20}}{\partial T}\right)_V T$

und somit

$$E_{20} = \frac{\partial^2 E_{20}}{\partial T\, \partial V} VT \,. \qquad (7)$$

Der Faktor $\partial^2 E_{20}/\partial T\, \partial V$ macht bei Polystyrol den Wert $1{,}36 \cdot 10^6$ [dyn · cm^{-2} · T^{-1} · V^{-1}] aus.

Der Grenzwert der Verformung wird bei vernetzerhaltigem Polystyrol bei 100° und 110°C deutlich erkennbar und wird bei 120° schon nach einigen Sekunden erreicht. Bei vernetzerfreiem PMA-ester[14] wird der Grenzwert bei 125° und 130°C nach längerer Zeit deutlich erreicht (entspricht einem statistischen E-Modul $E_2 = 3{,}3 \cdot 10^7$ dyn · cm^{-2}), aber schon bei 140°C beginnt sich die Vernetzung, die hier nur durch Haftpunkte (Dipolbindungen) bedingt ist, wieder aufzulösen.

kräfte temperaturunabhängig sind (die Temperaturabhängigkeit der statistischen Direktionskräfte kann vernachlässigt werden), werden die Relaxationszeiten exponentiell mit steigender Temperatur abnehmen.

In Tab. 2 sind für die Materialien, für die die Relaxationszeiten berechnet werden, die Direktionskräfte angegeben, die aus Verformungskurven gewonnen sind (vgl. Abschn. II, 2).

Nach den angegebenen Gleichungen wird nun die prozentuale Rücksprunghöhe $h_r \cdot 100/h_0$ für vorgegebene τ-Werte berechnet.

Für die verschiedenen Polystyrole sind diese Werte in Abb. 6 in Abhängigkeit von $-\log \tau$ angegeben.

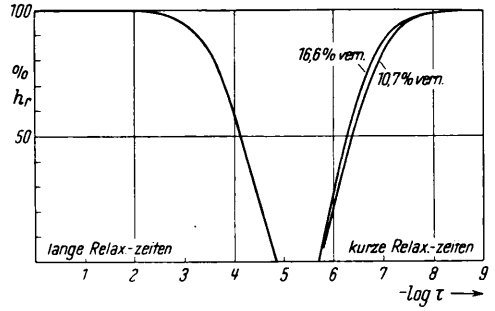


Abb. 6. Theoretisch berechnete Rücksprunghöhe für vernetztes und unvernetztes Polystyrol nach Gl. (4) bzw. (3) für den linken Kurventeil und (4c) für den rechten Kurventeil.

Material	D_1 dyn · cm^{-2}	D_2 dyn · cm^{-2}
Polystyrol, unvernetzt	$4{,}4 \cdot 10^9$	—
Polystyrol, weich gemacht mit 10% Nitrobenzol	$4{,}4 \cdot 10^9$	—
Polystyrol, vernetzt mit 10% Divinylbenzol	$4{,}4 \cdot 10^9$	$7{,}5 \cdot 10^7$ [nach Gl. (7)]
16,6% „	$4{,}4 \cdot 10^9$	$11{,}6 \cdot 10^7$ [nach Gl. (7)]
PMA-ester, unvernetzt	$5 \cdot 10^9$	$3{,}3 \cdot 10^7$
PMA-ester, vernetzt mit 9,3% DVB	$5 \cdot 10^9$	$6{,}8 \cdot 10^7$
PMA-ester, vernetzt mit 11,3% Maleinsäurediallylester	$5 \cdot 10^9$	$8{,}3 \cdot 10^7$
Polyvinylchlorid	$10 \cdot 10^9$	—

Tab. 2. Energetischer und statistischer E-Modul der untersuchten Hochpolymeren.

III. Anwendung der Theorie auf die Meßergebnisse

1. Die Berechnung der Relaxationszeiten

Die Gl. (3), (4), (4a, b, c), (5), (5a) geben für die verschiedenen Modelle die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von den Direktionskräften (hier den E-Moduli gleichzusetzen, vgl. Abschn. I, 2c) und den Relaxationszeiten an. Während die Direktions-

[14] Wir sehen von einer Angabe bei vernetzerhaltigem PMA-ester ab.

Für reines Polystyrol wird hierzu Gl. (3) verwandt, für vernetztes kann man die Kurvenzüge (abfallender und ansteigender Kurventeil) sowohl nach der exakten Gl. (4) wie auch mit einem Fehler von weniger als 1% nach den Gl. (3) (linker Kurventeil) berechnen.

Für PMA-ester und PVC verfährt man in der gleichen Weise; man verwendet für den linken Kurventeil Gl. (3).

Für niedrig vernetzte Stoffe sowie für die rechten Kurventeile von reinem PMA-ester und PVC schei-

tert die Berechnung der Relaxationszeiten an der Unmöglichkeit, dem Experiment einen h_0-Wert zu entnehmen[15].

Die τ-Werte, für die die Rücksprunghöhe gerade Null wird, sind durch die allgemeine Bedingung $\omega = 0$ zu berechnen (aperiodischer Grenzfall). Für Gl. (4) ist diese Bedingung gleichbedeutend mit $q^2 + p^3 = 0$, was auf eine reduzierbare Gleichung 4. Grades führt, die sofort die beiden gesuchten τ-Werte liefert.

Man ordnet nun den bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Rücksprunghöhen (Abb. 1—4) die berechneten τ-Werte zu und findet so die Funktion $\tau = f(T)$, die in nicht zu großen Temperaturbereichen in guter Näherung durch die Beziehung $\tau = \tau_0 e^{A/RT}$ wiederzugeben ist (Abb. 7).

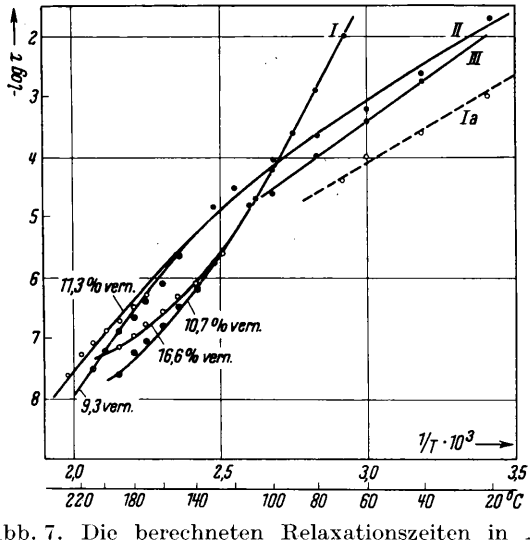


Abb. 7. Die berechneten Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur. Kurve I: Polystyrol; Kurve Ia: Polystyrol + 10% Nitrobenzol; Kurve II: PMA-ester; Kurve III: Polyvinylchlorid •• unvernetzte Stoffe.

In der gewählten Darstellung $-\log\tau$ gegen $1/T$ liegen also die aus den beiden Kurventeilen berechneten Relaxationszeiten auf monoton ansteigenden, flachgekrümmten Kurven.

2. Die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten

Die Rückprallkurve des vernetzerfreien Polystyrols läßt sich (wenn wir den kleinen Wiederanstieg hier vernachlässigen) durch ein Maxwellsches Modell mit einer diskreten Relaxationszeit wiedergeben, wie oben gezeigt wurde. Hiernach hängt die Dämpfung vom Verhältnis der Relaxationszeit τ_1 zur Versuchszeit t_a ab; es wird

$$h_r/h_0 = 1, \text{ wenn } \tau_1 \gg t_a,$$
$$h_r/h_0 = 0, \text{ wenn } \tau_1 \ll t_a,$$
$$1 > h_r/h_0 > 0, \text{ wenn } \tau_1 \approx t_a.$$

Aus den Versuchen ergibt sich dann z. B. für Polystyrol bei 80°C, das ist in der Nähe der Einfriertemperatur, ein Wert der Relaxationszeit $\tau_1 = 10^{-3}$ sec. Beansprucht man jedoch bei der gleichen Temperatur im Verformungsversuch, so ergibt sich unter Zugrundelegung des gleichen Modells τ_1 zu etwa 10^{+2} sec. Diese beiden Werte liegen also um 5 Zehnerpotenzen auseinander.

Nun weisen viele Beobachtungen, z. B. das Vorhandensein einer elastischen Nachwirkung bei der Verformung und das Abklingen der Spannung nicht nach einer e-Funktion im Entspannungsversuch darauf hin, daß nicht eine diskrete Relaxationszeit, sondern ein kontinuierliches Spektrum von Relaxationszeiten (eine „verschmierte Relaxationszeit") vorliegt.

Es sei gekennzeichnet durch eine zunächst noch ganz unbekannte differentielle Verteilungsfunktion $H'(\ln\tau)$ (sie wird zweckmäßig als Funktion von $\ln\tau$ angegeben), die die Häufigkeit aller Relaxationszeiten zwischen $\ln\tau$ und $\ln\tau + \mathrm{d}\ln\tau$ angibt, und die dazugehörige integrale Verteilung

$$H = \int_{-\infty}^{\ln\tau} H'(\ln\tau)\,\mathrm{d}\ln\tau,$$

die die Häufigkeit aller Relaxationszeiten zwischen 0 und $\ln\tau$ angibt. (In Abb. 10 sind beide Funktionen gegen $\log\tau$ eingetragen.) Auch in diesem Falle wird man wenigstens angenähert sagen dürfen:

Alle $\tau_i < \tau_g$ tragen zur Dämpfung bei.

Alle $\tau_i > \tau_g$ tragen zur Dämpfung nicht bei. Hierbei bedeutet τ_g einen nicht genau zu bestimmenden Wert, der vermutlich mit der Versuchszeit t_a in einer gewissen Beziehung steht. Die integrale Häufigkeit der für die Dämpfung wesentlichen Relaxationszeiten beträgt dann:

$$\int_{\ln\tau=-\infty}^{\ln\tau=\ln\tau_g} H'(\ln\tau)\,\mathrm{d}\ln\tau = H_0^{\tau_g}(\ln\tau).$$

[15] Am unvernetzten PMA-ester und am niedrig vernetzten PMA-ester und Polystyrol beobachtet man bei hohen Temperaturen einen erneuten Abfall der Rücksprunghöhe. Man könnte ihn nach Gl. (5,5a) zur Berechnung der Relaxationszeit τ_2 verwenden, die die Geschwindigkeit der Auflösung des Netzwerks wiedergibt. Da aber der h_0-Wert fehlt, ist nur eine Abschätzung möglich, die bei PMA-ester auf $-\log\tau_2 = 1{,}5$ bis 3,5 bei 140 bis 200° führt.

Die Berechnung der Rücksprunghöhe mit diesem Modell bereitet mathematische Schwierigkeiten. Wir setzen daher näherungsweise für alle diese $\tau_i < \tau_g$ eine mittlere Relaxationszeit τ_k, der eine Häufigkeit H_k zugeordnet sei, während alle Relaxationszeiten $\tau_i > \tau_g$ durch ein einziges $\tau = \infty$ mit einem $H = H_g$ wiedergegeben seien. Im Modell ersetzen wir also eine verschmierte Relaxationszeit durch zwei diskrete Relaxationszeiten. Die Häufigkeiten entsprechen dann zwei Direktionskräften D_k und D_g. (Damit wird unterstellt, daß zu jeder Relaxationszeit τ_i im Spektrum die gleiche Direktionskraft D_i gehört, weil es sich um ein und denselben Bindungsmechanismus handelt.)

Es gilt also $H_k : H_g = D_k : D_g$ und daraus

$$\frac{H_k}{H_k + H_g} = H_k = \frac{D_k}{D_k + D_g}$$

oder $$D_k = H_k (D_k + D_g) = H_k D .$$

Die Summe $D_k + D_g = D$ läßt sich experimentell aus einer Verformung bei hinreichend tiefer Temperatur ermitteln, wenn alle Relaxationszeiten genügend groß sind; man erhält etwa $D = 10^9$ dyn · cm^{-2}.

Wir lassen nun in dem oben erwähnten Modell die Häufigkeit der τ_k von kleinen Werten bis 100% anwachsen. Berechnet man jetzt nach Gl. (4) für verschiedene Häufigkeiten die Rücksprunghöhen als Funktion von τ, so findet man die in Abb. 8 wiedergegebenen Kurven. Zu jeder Häufigkeit H_k gehört also eine minimale Rücksprunghöhe; beide stehen zueinander wie sich zeigt, in einer einfachen linearen Beziehung (s. Abb. 8). Die Rücksprunghöhe Null verlangt eine Häufigkeit von $H_k \geq 68\,\%$; für $H_k > 68\%$ findet man dann über einen gewissen Bereich von τ die Rücksprunghöhe Null (aperiodischer Fall) und dann einen erneuten Anstieg. Für $H_k = 100\%$, d. h. beim Übergang von zwei zu einer diskreten Relaxationszeit, resultiert nur noch die „Grenzkurve" mit einmaligem Abfall der Rücksprunghöhe, die nach Gl. (4) oder auch Gl. (3) berechnet werden kann.

Die Minima der Kurvenschar der Abb. 8 liegen alle bei $\tau_k = 10^{-4,5}$, wenn $D = 10^9$ dyn·cm^{-2}. D. h. also: um eine bestimmte Rücksprunghöhe zu erzeugen, brauchen die Relaxationszeiten $\tau_k = 10^{-4,5}$ nur in der geringsten Häufigkeit vorhanden zu sein; größere und kleinere τ müssen, um denselben Effekt an Dämpfung zu erzeugen, mit größerer Häufigkeit vertreten sein. Z. B. müssen, um die Rücksprunghöhe 85% zu erzielen, ein $\tau_k = 10^{-4,5}$ in der Häufigkeit von 10% oder ein $\tau_k = 10^{-3}$ in der Häufigkeit von 100% vorhanden sein.

Es liegt nahe, den τ_k-Wert am Minimum, in unserem Beispiel also $\tau_k = 10^{-4,5}$ als den für alle $\tau_i < \tau_g$ repräsentativen Wert anzusehen. Mit steigender Temperatur werden nämlich alle τ_i kleiner, die Anzahl $\tau_i < \tau_g$ also größer und damit auch die Häufigkeit des repräsentativen Wertes τ_k von Null aus ansteigend größer werden. Diese Bedingung läßt sich am besten mit dem τ_k am Minimum erfüllen, das eben in der geringsten Häufigkeit den größten Dämpfungseffekt ergibt.

Es gelingt also, den Rückprall bei steigender Temperatur zu berechnen, indem wir die konstante Relaxationszeit τ_k in ihrer Häufigkeit H_k zunehmen und die zweite Relaxationszeit $\tau = \infty$ entsprechend abnehmen lassen. In Abb. 9 sind die H_k bei verschiedenen Temperaturen eingetragen, wobei Abb. 8 und die bei verschiedenen Temperaturen experimentell gefundenen Rücksprunghöhen verwendet wurden.

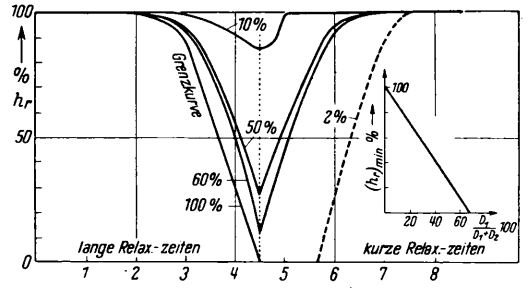


Abb. 8. Die theoretisch berechneten Rücksprunghöhen für verschiedene Häufigkeiten der Relaxationszeiten (Parameter $D_1 \cdot 100/D_1 + D_2$).

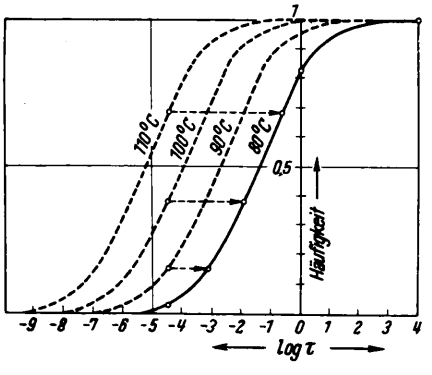


Abb. 9. Die Ermittlung der integralen Verteilungskurve bei einer Temperatur aus den Rücksprunghöhen bei verschiedenen Temperaturen.

Wenn wir jetzt wieder von unserem Modell einer verschmierten Relaxationszeit zu einer Verteilungskurve übergehen, so müssen wir beachten, daß ja τ_k ein repräsentativer Wert für alle $\tau_i < \tau_g$ und daher $H_k = H_0^{\tau_g}$ ist. (Diese Betrachtung wird wenigstens näherungsweise richtig sein.) Dann muß durch jeden Punkt der Abb. 9 die für die betreffende Temperatur charakteristische Verteilungskurve laufen. Weiter wollen wir annehmen, daß sich mit der Temperatur alle τ_i zu kleineren Werten nach der Gleichung $\ln\tau_i = \text{const}_i + A/RT$, aber mit der gleichen Aktivierungswärme A verschieben. Das bedeutet dann in der log. Darstellung der Abb. 9 eine Parallelverschiebung der Verteilungskurven z. B. um den Betrag

$$\ln\tau_1 - \ln\tau_2 = \frac{A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Umgekehrt kann man natürlich die Häufigkeitspunkte durch eine Verschiebung um den gleichen Betrag, wie es in Abb. 9 angedeutet ist, zu einer einzigen Kurve vereinen, die die integrale Häufigkeit H über $\log\tau$ bei einer bestimmten Temperatur angibt. Allerdings hängt die Steilheit einer Verteilungskurve von dem Werte A ab. Wir haben hier den plausiblen Wert $A = 80000$ cal verwandt[16]. Auf diese Weise läßt sich die integrale Verteilungskurve jedoch nur zwischen $H = 0$ und $H = 68\%$ bestimmen, bei der in unserem Beispiele bereits der Rücksprung unterbleibt. Daher enthält Abb. 10 auch einige Punkte, die aus Verformungskurven abgeleitet sind. Bei Verformungsversuchen kann man die erste Ablesung frühestens nach einer Sekunde machen. Innerhalb dieser Zeit sollte, wenn ein Spektrum der Relaxationszeiten vorliegt, das Material sich derart verformen, daß im wesentlichen die Bindungsmechanismen mit $\tau < 1$ sec geflossen sind, diejenigen mit $\tau > 1$ sec aber noch nicht. Bekanntlich wird der reziproke Wert dieser Verformung multipliziert mit der angelegten Spannung, als E-Modul E schlechthin bezeichnet. Bei hinreichend tiefer Temperatur, und das dürfte bei Polystyrol und PMA-ester bereits bei 20°C der Fall sein, sind sämtliche τ größer als 1 sec, daher ist $E_{(t=1\text{ sec})}$ nicht merklich verschieden von $E_{(t=0)}$. Bei 80°C dagegen findet man für $E_{(t=1\text{ sec})}$ einen Wert, der nur 18% des E-Moduls bei 20°C ausmacht. Daraus folgt also, daß nur 18% aller τ größer als 1 sec und demnach 82% kleiner als 1 sec sind. Dieser Wert der integralen Häufigkeit ist in Abb. 10 eingetragen und ergänzt vorzüglich den bisherigen aus Rückprallversuchen ermittelten Kurvenverlauf. Weiterhin kann man aus Entspannungsversuchen abschätzen, daß keine Relaxationszeiten größer als 10^{+4} sec existieren, so daß H bei dieser Relaxationszeit 100% erreicht (für PMA-ester bei 10^7 sec).

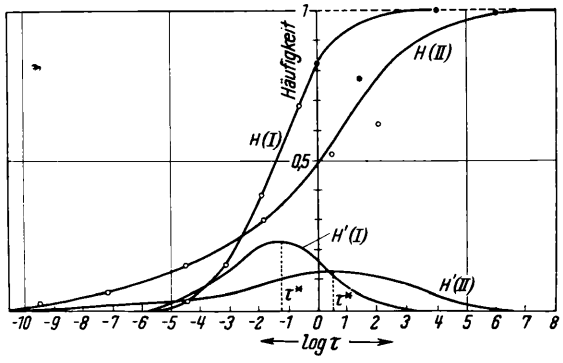


Abb. 10. Die berechneten integralen (H) und differentiellen (H') Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten für Polystyrol (I) und PMA-ester (II). (○ aus der Rücksprunghöhe, • aus Verformungskurven).

Durch graphische Differentiation erhält man die differentielle Verteilungskurve H' in der Gestalt einer Gauß-Glockenkurve, die beim Polystyrol viel enger ist als beim PMA-ester. Beschreibt man die Glockenkurve mit der Gleichung:

$$\frac{\mathrm{d}H(z)}{\mathrm{d}z} = \frac{b}{\sqrt{\pi}}\, e^{-b^2 z^2};\quad z = \ln\frac{\tau}{\tau^*},$$

wobei durch Transformation der Koordinatenanfangspunkt mit dem häufigsten τ-Wert τ^* zusammengelegt ist, so findet man beim Polystyrol $b = 0{,}41$ und beim PMA-ester $b = 0{,}23$ (vgl.[17,18]).

Es ist also jetzt verständlich, daß sehr wohl (bei 80°) im Verformungsversuch eine diskrete Rela-

[16] Beim Einfrieren nimmt der Temperaturkoeffizient und damit die Aktivierungswärme fast sprunghaft ab. Darauf brauchen wir aber keine Rücksicht zu nehmen, da fast alle Rücksprunghöhen, die hier verwendet werden, oberhalb der Einfriertemperatur gemessen sind.

[17] E. Jenckel u. J. Fühles, Makromolekulare Chem. **1**, 203 [1943].

[18] Die Feststellung, daß die Relaxationszeiten um einen Schwerpunkt verteilt sind und sich nicht über alle Bereiche erstrecken, folgt schon ohne jede Berechnung daraus, daß bei hinreichend tiefen und hohen Temperaturen eine temperaturunabhängige Rücksprunghöhe bzw. kein Rücksprung beobachtet wird.

xationszeit von 10^{+2} sec, aber aus dem kurzzeitigen Rückprallversuch eine solche von 10^{-3} sec berechnet wird. In Wirklichkeit existiert nämlich eine Verteilung der Relaxationszeiten, die noch über 10^{-3} sec bzw. 10^{+2} sec hinausgreift[19].

3. Der Einfluß der Kugelmasse

In Abb. 11 ist für 10,7% vernetztes Polystyrol die Abhängigkeit der Rücksprunghöhe von der Kugelmasse wiedergegeben. Man findet ganz allgemein im linken Kurventeil eine Abnahme der Rücksprunghöhe mit steigender Kugelmasse; dieser Effekt kehrt sich im rechten Kurventeil um.

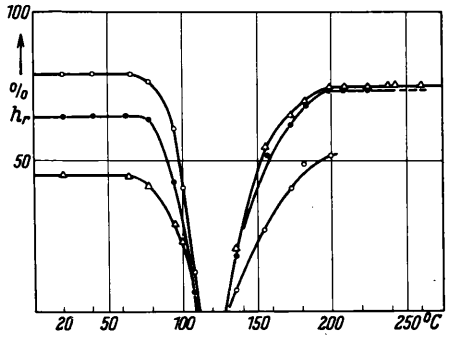


Abb. 11. Die Rücksprunghöhe in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Kugelmassen bei 10,7% vernetztem Polystyrol (Kugelgewicht 0,13 g ○○○; 1,4 g ●●●; 4,06 g △△△).

Es erreicht nun die Rücksprunghöhe sowohl bei genügend tiefen wie hohen Temperturen immer einen temperaturunabhängigen Wert, d. h. die Dämpfung im Material innerhalb der Versuchszeit wird unmeßbar klein. Im Sinne der Maxwellschen Anschauung würde das gleichbedeutend sein mit $\tau = \infty$. Die Schwingung wird ungedämpft.

Nun liefern sowohl die Gl. (3) wie Gl. (4c), mit denen man den linken bzw. rechten Kurventeil beschreiben kann, für $\tau \to \infty$ 100-proz. Rücksprunghöhe. Die im Experiment gefundenen Abweichungen müssen also auf Verluste im Material (vgl. Abschn. I, 26) zurückgeführt werden.

Die dem Material zugeführte Energie beträgt $\frac{m_K}{2}\dot{x}_0^2$, wenn m_K die Masse der Kugel, $\dot{x}_0$ ihre Geschwindigkeit beim Aufprall ist. Es muß also gelten:

$$\frac{m_K}{2}\dot{x}_0^2 = \frac{m_M + m_K}{2}\dot{x}_0'^2,$$

wobei m_M die Masse des an der Schwingung beteiligten Materials, $\dot{x}_0'$ die Geschwindigkeit der schwingenden Gesamtmasse $m_M + m_K$ für $t = 0$ ist. Hieraus folgt sofort

$$\dot{x}_0' = \dot{x}_0 \sqrt{\frac{m_K}{m_M + m_K}}.$$

Für die im Material entstehende ungedämpfte Schwingung gelten dann die Gleichungen:

$$x = \frac{\dot{x}_0'}{\omega}\sin\omega t,$$

$$\dot{x} = \dot{x}_0' \cos\omega t = \dot{x}_0 \sqrt{\frac{m_K}{m_M + m_K}}\cos\omega t,$$

$$\text{mit } \omega = \sqrt{\frac{D}{m_M + m_K}}.$$

Hieraus folgt für das schwerelose Feld, d. h. für die Ablösebedingung $t_a = \pi/\omega$:

$$h_r = h_0 \frac{m_K}{m_M + m_K} = h_0 \frac{1}{1 + \frac{m_M}{m_K}} = h_0'. \quad (8)$$

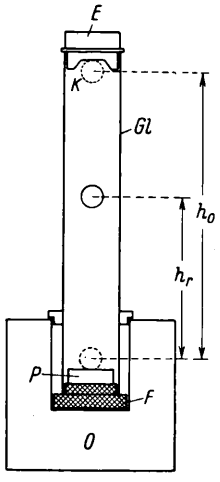
Aus der Tatsache, daß die Kugeln verschieden hoch zurückspringen, folgt dann, daß m_M nicht proportional m_K wächst. Aus der weiteren Beobachtung, daß sich der Kugeleinfluß auf dem linken und dem rechten Kurventeil umkehrt, auch auf den waagerechten Stücken, ergibt sich, daß sich m_M mit der Temperatur ändert und zwar derart, daß das Verhältnis m_M/m_K für kleine Kugeln mit der Temperatur steigt, für große aber fällt. Es muß also eine mittlere Kugelgröße existieren, für die das Verhältnis m_M/m_K sich mit der Temperatur kaum noch ändert. In dieser Arbeit wurde dem Kugeleinfluß nur in der Weise Rechnung getragen, wie es in Abschn. I, 2b, angegeben ist und zwar für eine Kugel mittlerer Größe.

Für die gedämpfte Schwingung gilt dann entsprechend an Stelle von Gl. (3) oder (4c):

$$h_r = h_0 \frac{m_K}{m_M + m_K} e^{f[\tau, D, (m_1 + m_2)]}.$$

Auch wenn sich m_M mit der Temperatur nicht ändern würde, so würde sich doch bei gedämpfter Schwingung ein Kugeleinfluß ergeben. Die Entwick-

[19] Bei einer solchen Verteilung braucht man also nicht mehr zwei getrennte Mechanismen für Rückprall und Verformung anzunehmen, wie P. Stöcklin (Kautschuk u. Gummi **2**, 367 [1949]; **3**, 45, 86, 199 [1950]) das getan hat.



lungen der Gl. (3) bzw. (4c) nach $m_M + m_K$ liefern lineare Beziehungen zu: $\left(\ln \frac{h_0}{h_r}\right)^{-2}$ [aus Gl. (3)] bzw. zu $\left(\ln \frac{h_0}{h_r}\right)^{2}$ [aus Gl. (4c)]. Auch dieser Einfluß wirkt sich in der experimentell gefundenen Richtung aus.

Abb. 12. Die Apparatur für die Kugelfallmethode (E = Elektromagnet, K = Stahlkugel, Gl = Glasrohr, P = Probekörper, F = Eisenfassung, O = Heizofen, h_0 = Fallhöhe, h_r = Rücksprunghöhe).

Apparatur (Abb. 12)

Eine Stahlkugel K trifft in einem Glasrohr Gl aus der Höhe h_0 auf den Probekörper P. Die Rücksprunghöhe h_r wird an einer eingeritzten Skala abgelesen (Fehler ± 0,1 cm). Die Kugel wird vor dem Fall durch einen Elektromagneten E gehalten. Der Probekörper P sitzt in einer Eisenfassung F. Mit Hilfe des Heizofens O wird die Probe auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Probekörper P hat eine Höhe von ca. 10 mm und einen Durchmesser von 15—20 mm. Er wird entweder in die Fassung F einpolymerisiert oder mechanisch eingeklemmt. Die Oberfläche wird plan abgedreht und fein poliert. Die Fallhöhe betrug ca. 15 cm; es zeigte sich, daß bei Schwankungen der Fallhöhe um ± 10% die prozentuale Rücksprunghöhe konstant bleibt (Fehler ± 1%).

Über die Lösungswärme von Gläsern, insbesondere der hochmolekularen Stoffe

Von Ernst Jenckel und Klaus Gorke

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7a**, 630–632 [1952]; eingegangen am 10. Juli 1952)

Löst man ein Glas auf, so geht es aus dem eingefrorenen Zustande des Glases in den Gleichgewichtszustand der Schmelze über, und damit ist das Freiwerden einer Einfrierwärme verbunden. Die zu messende Lösungswärme besteht also aus dieser Einfrierwärme und der eigentlichen Lösungswärme, welch letztere bei indifferenten Lösungsmitteln gleich null ist. Die vorliegenden Messungen der Lösungswärme stehen mit dieser Auffassung in guter Übereinstimmung. Die überraschend hohe exotherme Lösungswärme hochmolekularer Gläser ist also auf deren glasigen Zustand, nicht auf ihre hochmolekulare Natur zurückzuführen.

1. Kühlt man eine Schmelze unter Vermeidung der Kristallisation ab, so fällt in der Umgebung der Einfriertemperatur (T_E) die spezifische Wärme kräftig ab (Abb. 1, ausgezogene Kurve). Entsprechend ändert sich der Wärmeinhalt H auf zwei sich schneidenden Geraden (Abb. 2, ausgezogene Gerade). Ähnliche Kurven erhält man für den Ausdehnungskoeffizienten α bzw. das Volumen V. Oberhalb von T_E befindet sich der Stoff im inneren Gleichgewicht — wir sprechen von einer *Schmelze* — unterhalb von T_E aber in einem eingefrorenen Zustand — der Stoff liegt vor als *Glas*. Wie sich zeigen ließ, strebt das Glas je nach der Temperatur schneller oder lang-

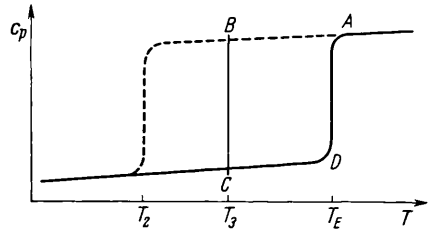


Abb. 1. c_p-T-Kurve glasiger Stoffe.

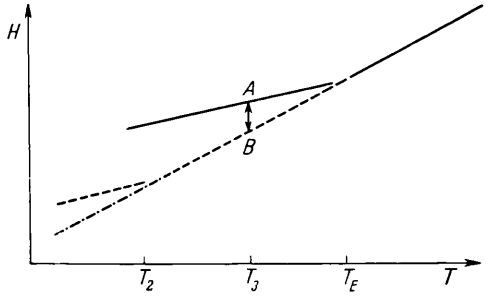
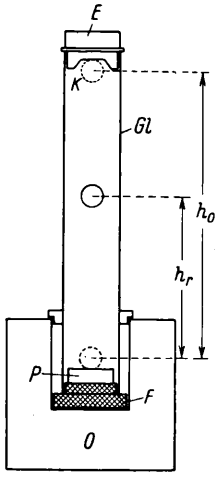


Abb. 2. Enthalpie-Temperatur-Kurve glasiger Stoffe.



lungen der Gl. (3) bzw. (4c) nach $m_M + m_K$ liefern lineare Beziehungen zu: $\left(\ln \frac{h_0}{h_r}\right)^{-2}$ [aus Gl. (3)] bzw. zu $\left(\ln \frac{h_0}{h_r}\right)^{2}$ [aus Gl. (4c)]. Auch dieser Einfluß wirkt sich in der experimentell gefundenen Richtung aus.

Abb. 12. Die Apparatur für die Kugelfallmethode (E = Elektromagnet, K = Stahlkugel, Gl = Glasrohr, P = Probekörper, F = Eisenfassung, O = Heizofen, h_0 = Fallhöhe, h_r = Rücksprunghöhe).

Apparatur (Abb. 12)

Eine Stahlkugel K trifft in einem Glasrohr Gl aus der Höhe h_0 auf den Probekörper P. Die Rücksprunghöhe h_r wird an einer eingeritzten Skala abgelesen (Fehler ± 0,1 cm). Die Kugel wird vor dem Fall durch einen Elektromagneten E gehalten. Der Probekörper P sitzt in einer Eisenfassung F. Mit Hilfe des Heizofens O wird die Probe auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Probekörper P hat eine Höhe von ca. 10 mm und einen Durchmesser von 15—20 mm. Er wird entweder in die Fassung F einpolymerisiert oder mechanisch eingeklemmt. Die Oberfläche wird plan abgedreht und fein poliert. Die Fallhöhe betrug ca. 15 cm; es zeigte sich, daß bei Schwankungen der Fallhöhe um ± 10% die prozentuale Rücksprunghöhe konstant bleibt (Fehler ± 1%).

Über die Lösungswärme von Gläsern, insbesondere der hochmolekularen Stoffe

Von Ernst Jenckel und Klaus Gorke

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7a**, 630–632 [1952]; eingegangen am 10. Juli 1952)

Löst man ein Glas auf, so geht es aus dem eingefrorenen Zustande des Glases in den Gleichgewichtszustand der Schmelze über, und damit ist das Freiwerden einer Einfrierwärme verbunden. Die zu messende Lösungswärme besteht also aus dieser Einfrierwärme und der eigentlichen Lösungswärme, welch letztere bei indifferenten Lösungsmitteln gleich null ist. Die vorliegenden Messungen der Lösungswärme stehen mit dieser Auffassung in guter Übereinstimmung. Die überraschend hohe exotherme Lösungswärme hochmolekularer Gläser ist also auf deren glasigen Zustand, nicht auf ihre hochmolekulare Natur zurückzuführen.

1. Kühlt man eine Schmelze unter Vermeidung der Kristallisation ab, so fällt in der Umgebung der Einfriertemperatur (T_E) die spezifische Wärme kräftig ab (Abb. 1, ausgezogene Kurve). Entsprechend ändert sich der Wärmeinhalt H auf zwei sich schneidenden Geraden (Abb. 2, ausgezogene Gerade). Ähnliche Kurven erhält man für den Ausdehnungskoeffizienten α bzw. das Volumen V. Oberhalb von T_E befindet sich der Stoff im inneren Gleichgewicht — wir sprechen von einer *Schmelze* — unterhalb von T_E aber in einem eingefrorenen Zustand — der Stoff liegt vor als *Glas*. Wie sich zeigen ließ, strebt das Glas je nach der Temperatur schneller oder lang-

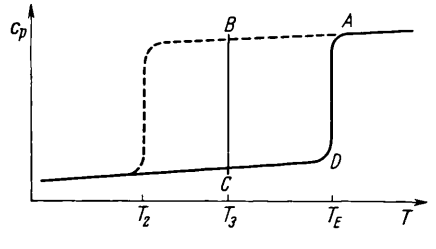


Abb. 1. c_p-T-Kurve glasiger Stoffe.

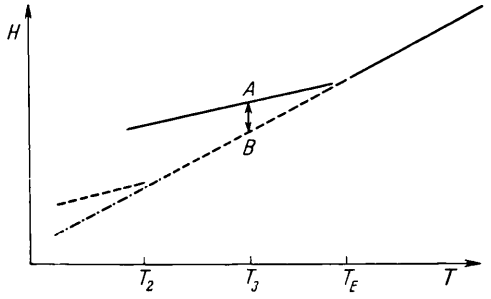


Abb. 2. Enthalpie-Temperatur-Kurve glasiger Stoffe.

samer auf den Gleichgewichtswert, d. h. es sinken H und V und entsprechend steigen C und α. Dieser Vorgang ist allerdings nur kurz unterhalb der Einfriertemperatur experimentell zu verfolgen. Bei tieferen Temperaturen benötigt er außerordentlich lange Zeiten. Hier liegt also der Stoff immer im eingefrorenen Zustand als Glas vor. Das geschilderte Verhalten ist offenbar charakteristisch für alle glasig erstarrenden Schmelzen und insbesondere auch für diejenigen der hochmolekularen Stoffe[1].

2. Wir betrachten jetzt speziell Polystyrol (PSt). Versetzt man PSt mit einem Lösungsmittel, so nimmt die innere Beweglichkeit zu und T_E sinkt auf die tiefe Temperatur T_2 (Abb. 1 u. 2). Die gestrichelten Kurven in diesen Abbildungen geben jetzt die partiellen Werte des Wärmeinhaltes bzw. der spezifischen Wärme des PSt in seiner Lösung an. Dabei wurde vorausgesetzt, daß sich der Wärmeinhalt der Lösungen additiv aus den Werten der Komponenten zusammensetzt, also ein indifferentes Lösungsmittel verwandt wurde. Löst man jetzt das glasige PSt bei einer Temperatur T_3, etwa Zimmertemperatur, die sich zwischen der Temperatur T_E und T_2 befinden möge, so sinkt der Wärmeinhalt von seinem hohen Werte im eingefrorenen, glasigen Zustand auf den geringeren Wert der Gleichgewichtsschmelze, und ein entsprechender Wärmebetrag (AB in Abb. 2 oder ABCD in Abb. 1) wird abgegeben. Man sollte also selbst bei ganz indifferenten Lösungsmitteln, die nicht zu Wärmeeffekten wegen der Wechselwirkung zwischen den Molekülen Anlaß geben, eine exotherme Lösungswärme erwarten, die im folgenden als Einfrierwärme (W_E) bezeichnet sei. Sie hängt offenbar außer von der Differenz der spezifischen Wärmen im eingefrorenen und glasigen Zustand auch noch von der Einfriertemperatur des aufzulösenden Glases und der Temperatur des Lösevorganges T_3 ab, aber nicht von der Einfriertemperatur der Lösung T_2, wobei vorausgesetzt wird, daß letztere unter der Lösetemperatur T_3 liegt, was bei verdünnten Lösungen immer der Fall ist. Dagegen darf keine Einfrierwärme auftreten, wenn der zu lösende Stoff nicht im glasigen Zustande, sondern als Schmelze vorliegt, d. h. also wenn seine Einfriertemperatur tiefer liegt als die Lösetemperatur.

3. Wir wollen jetzt W_E beim Lösen des PSt in einer großen Menge Lösungsmittel bei Zimmertemperatur ($T_3 = 25^0$) abschätzen. Die Fläche ABCD in Abb. 1 ergibt sich aus der Differenz der spezifischen Wärmen und der Differenz zwischen der Einfriertemperatur des Glases und der Lösetemperatur T_2. Die Differenz der spezifischen Wärmen $\Delta c = c_{\text{schmelze}} - c_{\text{glas}}$ beträgt nach Überreiter und Nens[2] 0,40 − 0,28 = 0,12 cal/g bei einem Polymerisationsgrad von 33, nach Stull[3] 0,45 − 0,28 = 0,17 cal/g wohl für längere Ketten. Wahrscheinlich hängt aber die spezifische Wärme nicht allzusehr von der Kettenlänge ab, so daß es wohl berechtigt ist, hier mit einem Mittelwert der Differenz der spezifischen Wärmen $\Delta c = 0{,}14$ cal/g zu rechnen. Die Einfriertemperatur T_E des unfraktionierten PSt beträgt 85^0 [4], diejenige der Fraktionen etwa 100^0 [5]. Damit ergibt sich sogleich ein Wert für die Einfrierwärme, berechnet nach der Formel $W_E = -(T_E - T_3) \cdot \Delta c$ von $-60 \cdot 0{,}14 = -8{,}4$ cal/g für das unfraktionierte Polymerisat und von $-75 \cdot 0{,}14 = -10{,}5$ cal/g für fraktioniertes PSt.

Diese Werte beziehen sich, worauf noch einmal hingewiesen sei, auf die Lösung in einem indifferenten Lösungsmittel. Sie können dementsprechend durch eine echte positive oder negative Lösungswärme noch modifiziert werden.

4. Wir wollen jetzt die berechneten Werte der Einfrierwärme mit den experimentellen Werten der Lösungswärme vergleichen. Roberts, Walton und Jessup[6] haben die integrale Lösungswärme von unfraktioniertem PSt in monomerem Styrol als Lösungsmittel kalorimetrisch zu − 8,3 cal/g bestimmt. Dieser Wert stimmt vorzüglich mit dem oben berechneten Wert überein. Die dazu gemachte Voraussetzung, monomeres Styrol sei ein indifferentes Lösungsmittel für PSt, erscheint glaubwürdig.

Weitere Messungen an fraktionierten PSt haben Hellfritz und Schulz[7] mitgeteilt. Die Ergebnisse an einem Teil der von ihnen untersuchten Lösungsmittel zeigt Tab. 1. Außerdem hat Hellfritz die

[1] E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43**, 796 [1937]; **45**, 202 [1939]; Glastechn. Ber. **16**, 191 [1938]; Angew. Chem. **51**, 563 [1938]; **54**, 475 [1941]; Kunststoffe **31**, 209 [1941].

[2] K. Überreiter u. Nens, Kolloid-Z. **123**, 92 [1951].

[3] D. R. Stull, zit. bei Boyer u. Spencer, J. appl. Physics **15**, 402 [1944].

[4] E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 [1942].

[5] E. Jenckel u. K. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. A **182**, 361 [1938].

[6] Roberts, Walton u. Jessup, J. Polymer. Sci. **2**, 429 [1947].

[7] Hellfritz, Makromolekulare Chem. **7**, 191 [1951]; vgl. a. G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A, **179**, 321 [1937].

Lösungsmittel	Polystyrol	Äthylbenzol	Diff.
Styrol	— 4,29	—	—
Benzol	— 3,69	—	—
Toluol	— 3,99	0	— 3,99
o-Xylol	— 3,20	+ 0,29	— 3,49
Butylacetat	— 3,16	+ 0,53	— 3,69
Cyclohexan	+ 0,59	+ 5,37	— 4,78
Aceton	— 2,51	+ 6,53	— 9,04

Tab. 1. Lösungswärmen [cal/g].

Mischungswärmen für diese Lösungsmittel mit Äthylbenzol angegeben, wobei er offenbar und mit Recht Äthylbenzol als das beste niedermolekulare Abbild für PSt betrachtet hat. Man erkennt nun, daß dem PSt chemisch sehr ähnliche Lösungsmittel, wie monomeres Styrol, Toluol, Benzol, eine große exotherme Lösungswärme ergeben, während andererseits das ausgesprochen schlechte Lösungsmittel Cyclohexan eine Lösungswärme ergibt, die sich nur wenig von null unterscheidet. Weiter sind die Mischungswärmen mit dem Äthylbenzol so, wie man sie erwarten sollte: Stoffe, die dem Äthylbenzol chemisch ähnlich sind, verhalten sich wie indifferente Lösungsmittel und geben eine sehr geringe Lösungswärme, Cyclohexan dagegen, welches durch seinen aliphatischen Charakter stark vom Äthylbenzol abweicht, ergibt eine verhältnismäßig große und kennzeichnenderweise endotherme Lösungswärme. Im ganzen gewinnt man bei der Betrachtung der Tab. 1 den Eindruck, daß die Lösungswärmen beim PSt stark nach der negativen Seite hin verschoben sind, worauf die letzte Spalte, welche die Differenz der Lösungswärmen des PSt und des Äthylbenzols enthält, noch besonders hinweist.

Dieser Befund steht in bester Übereinstimmung mit der oben entwickelten Auffassung, daß beim Auflösen eines Glases auf jeden Fall zunächst einmal die Einfrierwärme frei wird. Hierfür ist folgende Beobachtung von Hellfritz eine gute Stütze. Er fand nämlich, daß ein PSt, welches bereits vor der Messung 2,8% Toluol enthielt, beim Auflösen um etwa 25% weniger Wärme entwickelte. Durch 2,8% Toluol sinkt die Einfriertemperatur des PSt nach Heusch[8] um etwa 15°. Die Differenz $T_E - T_2$ wird dadurch um 20% erniedrigt in hinreichender Übereinstimmung mit der gemessenen Erniedrigung der Lösungswärme von 25%.

Nun sind freilich die von Hellfritz gemessenen Lösungswärmen nur etwa halb so groß wie die berechnete Einfrierwärme und auch wie die von Roberts, Walton und Jessup[6] gemessene Lösungswärme. Worauf dieser große Unterschied letzten Endes beruht, mag dahingestellt bleiben. Er kann nichts daran ändern, daß man bei der Auflösung des PSt unerwartet eine große exotherme Lösungswärme beobachtet. — Die gleiche Beobachtung hat übrigens eine Anzahl von weiteren Autoren hauptsächlich bei der Auflösung von PSt mitgeteilt [9–15].

5. Untersucht man dagegen die Wärme, die beim Auflösen eines hochmolekularen Stoffes oberhalb seiner Einfriertemperatur auftritt, also nicht im eingefrorenen Zustande des Glases, sondern im Zustande der Gleichgewichtsschmelze, so kann man natürlich eine Einfrierwärme nicht mehr feststellen. In der Tat findet man für Guttapercha und Kautschuk keine oder schwach endotherme Lösungswärmen, nämlich für Guttapercha in Toluol 0 cal/g[6], für Kautschuk in Petroleumäther + 0,1, in Toluol + 0,37, in Benzol + 1,36 cal/g[16].

[8] E. Jenckel u. R. Heusch (noch unveröffentlicht).
[9] Ss. Glikman u. L. A. Root, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **21**, (83) 58—66 [1951] (zit. nach chem. Zbl. **1951** II, 682—683).
[10] G. Gee, J. chem. Soc. [London] 280 [1947].
[11] Schick, Doty u. Zimm, J. Amer. chem. Soc. **72**, 530 [1950].
[12] Browning u. Ferry, J. chem. Physics **17**, 1107 [1949].
[13] Tompa, J. Polymer. Sci. **8**, 51 [1952].
[14] Meares, Trans. Faraday Soc. **47**, 699 [1951].
[15] Hermanns, Nederl. Tijdschr. Natuurkunde **12**, 210 [1946].
[16] G. Gee, in Advances in Colloid Sci. Vol. II, Interscience Publishers, Inc., New York.

NOTIZEN

Über die Natur von Masse und Ladung des Elektrons

Von H. Salecker

Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **7a**, 633–634 [1952]; eingeg. am 21. Juli 1952)

In der vorliegenden Note soll gezeigt werden, daß bei Beachtung der Bedeutung der verschiedenen Massen- und Ladungsbestandteile des Elektrons in der Quantenelektrodynamik Gesamtmasse und Gesamtladung rein quantenelektrodynamischer Herkunft sind und nicht divergieren.

Eine kovariante Berechnung liefert für die quantenelektrodynamische Selbstenergie m_e^W des Elektrons in 2. Näherung[1] ($\hbar = c = 1$)

$$m_e^W = \frac{3}{2\pi} m e^2 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{\gamma w_0} + \frac{5}{6}\right]_{w_0 \to 0} \tag{1}$$

und für die ebenfalls wegen der quantenelektrodynamischen Wechselwirkung auftretende zusätzliche Ladung e_p (Vakuumpolarisationsladung)[1]

$$e_p = -\frac{e^3}{3\pi} \ln \frac{1}{\gamma w_0}\Bigg|_{w_0 \to 0} \tag{2}$$

mit $\gamma = 1{,}781$. Dabei fragt es sich, welche Bedeutung die in (1) und (2) auftretenden Konstanten m und e besitzen. Diese wurden bisher immer stillschweigend gleich den beobachteten Werten von Masse und Ladung des Elektrons gesetzt. Das kann jedoch den Verhältnissen nicht entsprechen. Die beobachtbaren Werte von Masse und Ladung des Elektrons kommen nämlich in der bisherigen Theorie (ohne Masse-Ladungs-Renormalisierung) gar nicht vor. Die einzigen Massen- und Ladungsbestandteile, die in die Theorie explizit eingehen, sind die kraftfreie Masse und Ladung m_e^0 und e_0. Aus diesem Grunde muß man gerade die Renormalisierungen durchführen[2]. Die Größen m und e in (1), (2) bedeuten deshalb Masse und Ladung des kraftfreien Elektrons (d. h. des Elektrons ohne Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld), die in I mit m_e^0 und e_0 bezeichnet wurden. Man hat also zu schreiben

$$m_e^W = \frac{3}{2\pi} m_e^0 e_0^2 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{\gamma w_0} + \frac{5}{6}\right]_{w_0 \to 0} \tag{1a}$$

und

$$e_p = -\frac{e_0^3}{3\pi} \ln \frac{1}{\gamma w_0}\Bigg|_{w_0 \to 0}. \tag{2a}$$

Auf Grund der Definition der verschiedenen Massen- und Ladungsbestandteile gilt dabei

$$m_e = m_e^0 + m_e^W \tag{3}$$

und

$$e = e_0 + e_p. \tag{4}$$

Das bedeutet nichts weiter, als daß die verschiedenen Massen- bzw. Ladungsbestandteile zusammen die beobachtbare Masse m_e bzw. Ladung e des Elektrons ergeben. Damit haben wir 4 Gleichungen (1a), (2a), (3), (4) mit den 4 Unbekannten m_e^0, e_0, m_e^W, e_p gewonnen. (2a) und (4) können unabhängig behandelt werden und liefern eine kubische Gleichung für e_0

$$e_0^3 - \frac{3\pi}{\ln \frac{1}{\gamma w_0}} e_0 + \frac{3\pi e}{\ln \frac{1}{\gamma w_0}} = 0. \tag{5}$$

Für genügend kleines w_0, d. h. genügend großen Logarithmus, besitzt (5) nur eine reelle Lösung, die dann lautet

$$e_0 = -\sqrt[3]{\frac{3\pi e}{\ln \frac{1}{\gamma w_0}}}, \tag{6}$$

also in der Grenze $w_0 \to 0$

$$e_0 = 0 \tag{7}$$

und wegen (4)

$$e_p = e. \tag{8}$$

Aus (1a) und (3) folgt nun

$$m_e^0 = \frac{m_e}{e_0^2 \frac{3}{2\pi}\left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{\gamma w_0} + \frac{5}{6}\right] + 1}. \tag{9}$$

Wegen (6) ergibt sich für genügend kleines w_0, d. h. für genügend großen Logarithmus

$$\frac{3}{2\pi} e_0^2 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{\gamma w_0} + \frac{5}{6}\right] = \frac{9}{4} e^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{3\pi} \ln \frac{1}{\gamma w_0}\right)^{\frac{1}{3}}; \tag{10}$$

mit $w_0 \to 0$ divergiert also der Nenner (10) von (9), d. h.

$$m_e^0 = 0 \tag{11}$$

und wegen (3)

$$m_e^W = m_e. \tag{12}$$

(7), (8) und (11), (12) bedeuten, daß Masse und Ladung des Elektrons in der unveränderten Quantenelektrodynamik rein quantenelektrodynamischen Ursprungs sind und jedenfalls nicht divergieren. Derselbe Schluß läßt sich auch mit Hilfe der anderen Formen von m_e^W und e_p ziehen (z. B. mit der ursprünglich von Weißkopf angegebenen Form[3] oder auch der oft benützten Feynmanschen Form)[4] wie sich explizit zeigen läßt*. Doch ist dort die Rechnung wegen des Auftretens von m_e^0 unter dem Logarithmus weniger einfach. Wir wollen deshalb an dieser Stelle nicht darauf eingehen.

Die Gln. (7), (8) bzw. (11), (12) sind zunächst nur in 2. Näherung abgeleitet. Vor der Diskussion des Ergebnisses sollen deshalb noch kurz die höheren Näherungen der Störungsrechnung betrachtet werden. In höheren Näherungen ergeben sich für m_e^W und e_p Ausdrücke von der Form[3,5]

[1] J. Schwinger, Physic. Rev. **75**, 651 [1949].

[2] H. Salecker, Z. Naturforschg. **7a**, 381 [1952], im folgenden als I zitiert.

[3] V. F. Weißkopf, Physic. Rev. **56**, 72 [1939].

[4] R. P. Feynman, Physic. Rev. **76**, 769 [1949].

* Dasselbe gilt auch bei Benutzung von Integraldarstellungen statt der expliziten Ausdrücke für m_e^W und e_p.

[5] F. J. Dyson, Physic. Rev. **75**, 1736 [1949]; J. C. Ward, Physic. Rev. **78**, 182 [1950]; R. Jost u. J. M. Luttinger, Helv. physica Acta **23**, 201 [1950]; R. M. Frank, Physic. Rev. **83**, 1189 [1951].

$$m_e^W = m_e^0 \left\{ e_0^2 \left[C_{21} \ln \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{20} \right] + e_0^4 \left[C_{42} \ln^2 \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{41} \ln \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{40} \right] + e_0^6 \left[C_{63} \ln^3 \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{62} \ln^2 \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{61} \ln \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{60} \right] + \ldots \right\}_{w_0 \to 0} \quad (13)$$

und

$$e_p = e_0 \left\{ e_0^2 C_2' \ln \frac{1}{\gamma' w_0} + e_0^4 C_4' \ln^2 \frac{1}{\gamma' w_0} + e_0^6 C_6' \ln^3 \frac{1}{\gamma' w_0} + \ldots \right\}_{w_0 \to 0} . \quad (14)$$

Hierbei sind die C und C' endliche numerische Koeffizienten. Die bei der zweiten Näherung durchgeführte Rechnung läßt sich nun mit den Ausdrücken (13), (14) in beliebiger Näherung ganz entsprechend wiederholen. Dabei ergibt sich, daß die Gln. (11), (12) bzw. (7), (8) in jeder Näherung der Störungsrechnung gelten. In den Gliedern höherer Ordnung von (14) können dabei auch Ausdrücke entsprechend (13) vorkommen, ohne daß sich die Folgerungen ändern.

Auf diese Weise hat sich also ergeben, daß bei Beachtung der Bedeutung der einzelnen Massen- und Ladungsbestandteile Gesamtmasse und -Ladung des Elektrons in sämtlichen Näherungen der Störungsrechnung rein quantenelektrodynamischer Herkunft sind und keinerlei divergenten Charakter besitzen. Es kommen also auch in der Hamilton-Funktion keine divergenten Koeffizienten mehr vor, wie sie früher zum Schluß durch Renormalisierung beseitigt werden mußten. Die im Laufe der Berechnung auftretenden divergenten Integrale bedeuten dabei nur, daß die sogenannte mechanische Masse und die Ladung des kraftfreien Elektrons, die beide unbeobachtbar sind, verschwinden. Dagegen hätten wir in einer Theorie des ausgedehnten Elektrons bekanntlich konvergente Integrale bei der Berechnung von (1a) und (2a) erhalten und damit nach (3), (4) auch nichtverschwindende Werte von m_e^0 bzw. e_0. Das Verschwinden von m_e^0 und e_0 liegt also daran, daß die gewöhnliche Quantenelektrodynamik auf ein punktförmiges Modell des Elektrons aufbaut[6]. Es erhebt sich nun die Frage, wie unsere Ergebnisse mit der Masse-Ladungs-Renormalisierung zusammenhängen. Dieser Zusammenhang läßt sich z. B. mit der Feynmanschen Formulierung[4] unmittelbar angeben. Die Berechnung der beobachtbaren Größen kann bei uns genau so wie bei Feynman erfolgen, bis man zum Schluß die Bedeutung der verschiedenen Massen- und Ladungsbestandteile in der betreffenden Näherung beachten muß. Die Größen m_e^0 und e_0, die schließlich verschwinden, heben dann bei uns alle Integrale heraus, die in den höheren Näherungen divergieren würden, so daß gar keine Divergenzen mehr vorkommen, während bei der Renormalisierung bisher alle Divergenzen in Masse und Ladung des Elektrons hineingesteckt wurden und durch die beobachtbaren Werte ersetzt wurden. Bei Benutzung der Störungsrechnung muß man übrigens in der niedrigsten Näherung, in der sich noch kein Einfluß von m_e^W und e_p auf die beobachtbaren Größen bemerkbar macht, wegen (3), (4) $m_e^0 = m_e$ und $e_0 = e$ setzen (hier sind noch e_p und $m_e^W = 0$), so daß die in I abgeleiteten Forderungen bezüglich des richtigen Anfangs der Störungsrechnung (der richtigen Ausgangsnäherung) von selbst erfüllt sind. Auf diese Weise erhält man für die beobachtbaren Größen in niedrigster Näherung der Störungsrechnung die altbekannten Ausdrücke. Nachdem sich nun für e_0 und m_e^0 bestimmte Werte ergeben haben, liegt es nahe, diese in die Hamilton-Funktion der Quantenelektrodynamik einzusetzen. Das kann jedoch nicht unmittelbar mit $e_0 = 0$ geschehen, da e_0 als Kopplungsparameter in der Wechselwirkungs-Hamilton-Funktion vorkommt. Außerdem darf man auch nicht ohne weiteres $m_e^0 = 0$ setzen, da dann die Störungsrechnung von einer unpassenden nullten Näherung ausgehen würde, wie in I gezeigt wurde.

Die Behandlung dieser Fragen, die eine Neuformulierung der Theorie erfordert, sowie eine eingehende Diskussion der hier erhaltenen Ergebnisse sollen in einer ausführlichen Arbeit mitgeteilt werden.

Herrn Prof. Dr. F. Bopp, München, danke ich für anregende Diskussionen.

[6] Da $m_e^0 = 0$ ist, verschwindet jetzt auch der von A. Pais und S. C. Epstein (Rev. mod. Physics **24**, 445 [1949]) erhaltene Ausdruck für die Selbstspannung des Elektrons, wie man auf Grund der Lorentz-Invarianz verlangen muß.

Natürliche Radioaktivität von Wismut

Von W. Riezler und W. Porschen

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **7a**, 634–635 [1952]; eingeg. am 28. Juli 1952)

Mit Hilfe von Ilford-C2-Platten wurde nach einer α-Strahlung beim natürlichen Wismut gesucht. Falls das Wismut eine α-Aktivität mit sehr langer Halbwertszeit zeigt, muß sich diese durch eine Gruppe von Spuren gleicher Länge äußern, die in Platten ohne Wismut nicht auftritt.

Platten mit 100 μ Schichtdicke wurden mit einer 4-proz. wässerigen Lösung von Wismut-Ammoniumcitrat getränkt. Dieses Salz ist für eine derartige Untersuchung besonders gut geeignet, da es außer Wismut nur solche Elemente (H, C, N, O) enthält, die auch in den ungetränkten Platten vorhanden sind. Das Tränken geschah auf folgende Weise: mit einer Pipette wurden 0,5 cm³ der Lösung auf die Platte gebracht und gleichmäßig verteilt. Dann wurde die Platte in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum auf eine genau waagerechte Unterlage gelegt. Nach 100 Min. war

$$m_e^W = m_e^0 \left\{ e_0^2 \left[C_{21} \ln \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{20} \right] + e_0^4 \left[C_{42} \ln^2 \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{41} \ln \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{40} \right] + e_0^6 \left[C_{63} \ln^3 \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{62} \ln^2 \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{61} \ln \frac{1}{\gamma' w_0} + C_{60} \right] + \dots \right\}_{w_0 \to 0} \quad (13)$$

und

$$e_p = e_0 \left\{ e_0^2 C_2' \ln \frac{1}{\gamma' w_0} + e_0^4 C_4' \ln^2 \frac{1}{\gamma' w_0} + e_0^6 C_6' \ln^3 \frac{1}{\gamma' w_0} + \dots \right\}_{w_0 \to 0} . \quad (14)$$

Hierbei sind die C und C' endliche numerische Koeffizienten. Die bei der zweiten Näherung durchgeführte Rechnung läßt sich nun mit den Ausdrücken (13), (14) in beliebiger Näherung ganz entsprechend wiederholen. Dabei ergibt sich, daß die Gln. (11), (12) bzw. (7), (8) in jeder Näherung der Störungsrechnung gelten. In den Gliedern höherer Ordnung von (14) können dabei auch Ausdrücke entsprechend (13) vorkommen, ohne daß sich die Folgerungen ändern.

Auf diese Weise hat sich also ergeben, daß bei Beachtung der Bedeutung der einzelnen Massen- und Ladungsbestandteile Gesamtmasse und -Ladung des Elektrons in sämtlichen Näherungen der Störungsrechnung rein quantenelektrodynamischer Herkunft sind und keinerlei divergenten Charakter besitzen. Es kommen also auch in der Hamilton-Funktion keine divergenten Koeffizienten mehr vor, wie sie früher zum Schluß durch Renormalisierung beseitigt werden mußten. Die im Laufe der Berechnung auftretenden divergenten Integrale bedeuten dabei nur, daß die sogenannte mechanische Masse und die Ladung des kraftfreien Elektrons, die beide unbeobachtbar sind, verschwinden. Dagegen hätten wir in einer Theorie des ausgedehnten Elektrons bekanntlich konvergente Integrale bei der Berechnung von (1a) und (2a) erhalten und damit nach (3), (4) auch nichtverschwindende Werte von m_e^0 bzw. e_0. Das Verschwinden von m_e^0 und e_0 liegt also daran, daß die gewöhnliche Quantenelektrodynamik auf ein punktförmiges Modell des Elektrons aufbaut[6]. Es erhebt sich nun die Frage, wie unsere Ergebnisse mit der Masse-Ladungs-Renormalisierung zusammenhängen. Dieser Zusammenhang läßt sich z. B. mit der Feynmanschen Formulierung[4] unmittelbar angeben. Die Berechnung der beobachtbaren Größen kann bei uns genau so wie bei Feynman erfolgen, bis man zum Schluß die Bedeutung der verschiedenen Massen- und Ladungsbestandteile in der betreffenden Näherung beachten muß. Die Größen m_e^0 und e_0, die schließlich verschwinden, heben dann bei uns alle Integrale heraus, die in den höheren Näherungen divergieren würden, so daß gar keine Divergenzen mehr vorkommen, während bei der Renormalisierung bisher alle Divergenzen in Masse und Ladung des Elektrons hineingesteckt wurden und durch die beobachtbaren Werte ersetzt wurden. Bei Benutzung der Störungsrechnung muß man übrigens in der niedrigsten Näherung, in der sich noch kein Einfluß von m_e^W und e_p auf die beobachtbaren Größen bemerkbar macht, wegen (3), (4) $m_e^0 = m_e$ und $e_0 = e$ setzen (hier sind noch e_p und $m_e^W = 0$), so daß die in I abgeleiteten Forderungen bezüglich des richtigen Anfangs der Störungsrechnung (der richtigen Ausgangsnäherung) von selbst erfüllt sind. Auf diese Weise erhält man für die beobachtbaren Größen in niedrigster Näherung der Störungsrechnung die altbekannten Ausdrücke. Nachdem sich nun für e_0 und m_e^0 bestimmte Werte ergeben haben, liegt es nahe, diese in die Hamilton-Funktion der Quantenelektrodynamik einzusetzen. Das kann jedoch nicht unmittelbar mit $e_0 = 0$ geschehen, da e_0 als Kopplungsparameter in der Wechselwirkungs-Hamilton-Funktion vorkommt. Außerdem darf man auch nicht ohne weiteres $m_e^0 = 0$ setzen, da dann die Störungsrechnung von einer unpassenden nullten Näherung ausgehen würde, wie in I gezeigt wurde.

Die Behandlung dieser Fragen, die eine Neuformulierung der Theorie erfordert, sowie eine eingehende Diskussion der hier erhaltenen Ergebnisse sollen in einer ausführlichen Arbeit mitgeteilt werden.

Herrn Prof. Dr. F. Bopp, München, danke ich für anregende Diskussionen.

[6] Da $m_e^0 = 0$ ist, verschwindet jetzt auch der von A. Pais und S. C. Epstein (Rev. mod. Physics **24**, 445 [1949]) erhaltene Ausdruck für die Selbstspannung des Elektrons, wie man auf Grund der Lorentz-Invarianz verlangen muß.

Natürliche Radioaktivität von Wismut

Von W. Riezler und W. Porschen

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **7a**, 634–635 [1952]; eingeg. am 28. Juli 1952)

Mit Hilfe von Ilford-C2-Platten wurde nach einer α-Strahlung beim natürlichen Wismut gesucht. Falls das Wismut eine α-Aktivität mit sehr langer Halbwertszeit zeigt, muß sich diese durch eine Gruppe von Spuren gleicher Länge äußern, die in Platten ohne Wismut nicht auftritt.

Platten mit 100 μ Schichtdicke wurden mit einer 4-proz. wässerigen Lösung von Wismut-Ammoniumcitrat getränkt. Dieses Salz ist für eine derartige Untersuchung besonders gut geeignet, da es außer Wismut nur solche Elemente (H, C, N, O) enthält, die auch in den ungetränkten Platten vorhanden sind. Das Tränken geschah auf folgende Weise: mit einer Pipette wurden 0,5 cm³ der Lösung auf die Platte gebracht und gleichmäßig verteilt. Dann wurde die Platte in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum auf eine genau waagerechte Unterlage gelegt. Nach 100 Min. war

die Lösung in die Schicht eingedrungen und die Platte wurde getrocknet. Diese Methode bietet gegenüber der üblichen Bademethode den Vorteil, daß die Masse der eingelagerten Substanz genau bekannt ist, und daß beim Baden keinerlei Bestandteile der Emulsion, z. B. Glycerin, herausgewaschen werden. Die getrockneten Platten und ungetränkten Kontrollplatten wurden anschließend 100 Tage in Stickstoff (18°C, relative Feuchtigkeit 35%) gelegt. Durch diese Lagerungsbedingung wird das Fading stark herabgedrückt.

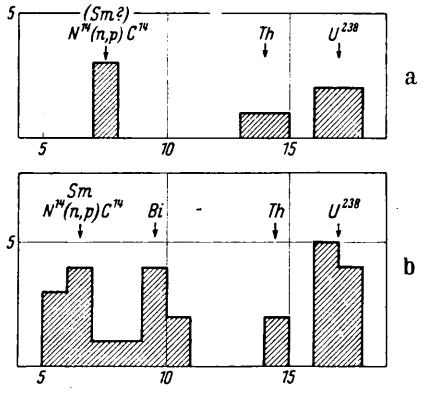


Abb. 1. Spurenverteilung zwischen 0 und 18 μ in Bi-getränkten und in ungetränkten Platten. *Ordinate*: Zahl der Spuren (Intervall 1 μ), *Abszisse*: Reichweite in μ.
a) 4,2 cm² Kontrollplatten,
b) 4,5 cm² mit Bi; 100 Tage ($7{,}4 \cdot 10^{18}$ Atome Bi).

Nach dem Entwickeln wurden die Platten bei 800-facher Vergrößerung durchmustert. Das Ergebnis der Durchmusterung im Reichweitenintervall von 0—18 μ zeigen die Abbildungen. Thorium und Uran sind als Verunreinigungen in allen Platten enthalten. Die Spuren im Intervall von 5—8 μ können entweder Protonen von der Reaktion N^{14} (n, p) C^{14} oder α-Teilchen von Samarium sein. Eine Trennung dieser beiden Effekte ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht möglich. In den mit Wismut getränkten Platten findet sich zwischen 9 und 11 μ eine weitere Gruppe von Spuren. Diese Reichweite läßt sich weder einem bisher bekannten α-Strahler noch einer in der Emulsion möglichen Reaktion zuordnen. Außerdem ist die Zahl der Uran-Spuren und die Zahl der Spuren in der kürzesten Gruppe in den getränkten Platten angestiegen. Diese Vermehrung läßt sich erklären, wenn man die Annahme macht, daß die verwendete Wismut-Probe $5 \cdot 10^{-5}$% Samarium und $2 \cdot 10^{-6}$% Uran als Verunreinigung enthält. Wir vermuten, daß es sich bei der Spurengruppe mit 9—11 μ Reichweite um α-Teilchen von Wismut handelt. Aus der mittleren Reichweite von 9,4 μ ergibt sich eine Energie der α-Teilchen

$$E_\alpha = 2{,}9 \text{ MeV}.$$

Die Zerfallskonstante läßt sich daraus berechnen, daß auf $7{,}4 \cdot 10^{18}$ Wismutatome in 100 Tagen 7 α-Teilchen treffen. Daraus berechnet sich eine Zerfallskonstante von $3{,}4 \cdot 10^{-18}$/Jahr. Die Halbwertszeit errechnet sich daraus zu

$$T = 2 \cdot 10^{17} \text{ Jahre}.$$

Der wahrscheinliche Fehler beträgt 40%.

Die Versuche werden fortgesetzt. Die vorläufig noch unvollständigen Ergebnisse aus einer zweiten Plattenserie mit 180 Tagen Expositionszeit stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den hier angegebenen Werten überein.

Zusatz b. d. Korr.: Erst nach Abschluß dieser Untersuchung wurde uns eine Arbeit von Faraggi und Berthelot[1] über das gleiche Problem zugänglich. Diese Autoren exponierten ihre Platten, die außer Bi noch Na als Zusatzelement enthielten, 2 Jahre lang. Ihre Resultate stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den unseren überein. Diese Übereinstimmung ist wohl ein sicherer Beweis dafür, daß es sich bei dem beobachteten Effekt wirklich um eine natürliche Aktivität von Bi^{209} handelt.

[1] H. Faraggi u. A. Berthelot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **232**, 2093 [1951].

Polarisation der Fluoreszenz dissoziierender Moleküle

Von W. Hanle und A. Scharmann

Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 635–636 [1952]; eingeg. am 29. Juli 1952)

Das Fluoreszenzlicht mancher Stoffe zeigt einen Umschlag der Fluoreszenzfarbe, wenn der p_H-Wert des Lösungsmittels geändert wird. Z. B. ist die Fluoreszenz von 3-Aminopyren-5.8.10-trisulfonsaurem Natrium (Abb. 1), die von Förster[1] vor einiger Zeit genauer untersucht wurde, in wäßriger (neutraler) Lösung grün, in stark alkalischer Lösung gelb. Dieser Farbumschlag besteht nicht in einer kontinuierlichen Verschiebung des Spektrums, vielmehr wird bei zunehmender Alkalität der Lösung das im Grünen gelegene Maximum schwächer, und es erscheint ein zweites langwelligeres Maximum. Im Übergangsgebiet, im schwach alkalischen Bereich, ist sowohl die grüne als auch die gelbe Fluoreszenz vorhanden. Das Absorptionsspektrum zeigt im alkalischen Gebiet keinen gleichzeitigen Umschlag.

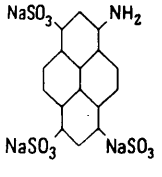


Abb. 1.

Förster deutet diese Erscheinung dadurch, daß die Dissoziationsenergie im angeregten Zustand kleiner ist als im Grundzustand. In alkalischer Lösung wird deshalb die Dissoziation des angeregten Moleküls begünstigt, ein Proton wird von der Aminogruppe abgespalten. Förster gibt folgende Reaktionsgleichung an:

$$RNH_2^* + OH^- \rightarrow RNH^{-*} + H_2O$$

(* bezeichnet den angeregten Zustand, R den Pyrenring mit den Sulfonsäuregruppen). Aus dem Absorp-

[1] Th. Förster, Z. Elektrochem. **54**, 42 [1950]; Naturwiss. **36**, 186 [1949].

die Lösung in die Schicht eingedrungen und die Platte wurde getrocknet. Diese Methode bietet gegenüber der üblichen Bademethode den Vorteil, daß die Masse der eingelagerten Substanz genau bekannt ist, und daß beim Baden keinerlei Bestandteile der Emulsion, z. B. Glycerin, herausgewaschen werden. Die getrockneten Platten und ungetränkten Kontrollplatten wurden anschließend 100 Tage in Stickstoff (18°C, relative Feuchtigkeit 35%) gelegt. Durch diese Lagerungsbedingung wird das Fading stark herabgedrückt.

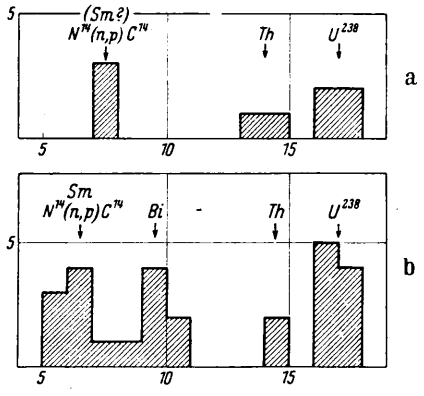


Abb. 1. Spurenverteilung zwischen 0 und 18 μ in Bi-getränkten und in ungetränkten Platten. *Ordinate*: Zahl der Spuren (Intervall 1 μ), *Abszisse*: Reichweite in μ.
a) 4,2 cm² Kontrollplatten,
b) 4,5 cm² mit Bi; 100 Tage ($7{,}4 \cdot 10^{18}$ Atome Bi).

Nach dem Entwickeln wurden die Platten bei 800-facher Vergrößerung durchmustert. Das Ergebnis der Durchmusterung im Reichweitenintervall von 0—18 μ zeigen die Abbildungen. Thorium und Uran sind als Verunreinigungen in allen Platten enthalten. Die Spuren im Intervall von 5—8 μ können entweder Protonen von der Reaktion N^{14} (n, p) C^{14} oder α-Teilchen von Samarium sein. Eine Trennung dieser beiden Effekte ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht möglich. In den mit Wismut getränkten Platten findet sich zwischen 9 und 11 μ eine weitere Gruppe von Spuren. Diese Reichweite läßt sich weder einem bisher bekannten α-Strahler noch einer in der Emulsion möglichen Reaktion zuordnen. Außerdem ist die Zahl der Uran-Spuren und die Zahl der Spuren in der kürzesten Gruppe in den getränkten Platten angestiegen. Diese Vermehrung läßt sich erklären, wenn man die Annahme macht, daß die verwendete Wismut-Probe $5 \cdot 10^{-5}$% Samarium und $2 \cdot 10^{-6}$% Uran als Verunreinigung enthält. Wir vermuten, daß es sich bei der Spurengruppe mit 9—11 μ Reichweite um α-Teilchen von Wismut handelt. Aus der mittleren Reichweite von 9,4 μ ergibt sich eine Energie der α-Teilchen

$$E_\alpha = 2{,}9 \text{ MeV}.$$

Die Zerfallskonstante läßt sich daraus berechnen, daß auf $7{,}4 \cdot 10^{18}$ Wismutatome in 100 Tagen 7 α-Teilchen treffen. Daraus berechnet sich eine Zerfallskonstante von $3{,}4 \cdot 10^{-18}$/Jahr. Die Halbwertszeit errechnet sich daraus zu

$$T = 2 \cdot 10^{17} \text{ Jahre}.$$

Der wahrscheinliche Fehler beträgt 40%.

Die Versuche werden fortgesetzt. Die vorläufig noch unvollständigen Ergebnisse aus einer zweiten Plattenserie mit 180 Tagen Expositionszeit stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den hier angegebenen Werten überein.

Zusatz b. d. Korr.: Erst nach Abschluß dieser Untersuchung wurde uns eine Arbeit von Faraggi und Berthelot[1] über das gleiche Problem zugänglich. Diese Autoren exponierten ihre Platten, die außer Bi noch Na als Zusatzelement enthielten, 2 Jahre lang. Ihre Resultate stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den unseren überein. Diese Übereinstimmung ist wohl ein sicherer Beweis dafür, daß es sich bei dem beobachteten Effekt wirklich um eine natürliche Aktivität von Bi^{209} handelt.

[1] H. Faraggi u. A. Berthelot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **232**, 2093 [1951].

Polarisation der Fluoreszenz dissoziierender Moleküle

Von W. Hanle und A. Scharmann

Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **7 a**, 635–636 [1952]; eingeg. am 29. Juli 1952)

Das Fluoreszenzlicht mancher Stoffe zeigt einen Umschlag der Fluoreszenzfarbe, wenn der p_H-Wert des Lösungsmittels geändert wird. Z. B. ist die Fluoreszenz von 3-Aminopyren-5.8.10-trisulfonsaurem Natrium (Abb. 1), die von Förster[1] vor einiger Zeit genauer untersucht wurde, in wäßriger (neutraler) Lösung grün, in stark alkalischer Lösung gelb. Dieser Farbumschlag besteht nicht in einer kontinuierlichen Verschiebung des Spektrums, vielmehr wird bei zunehmender Alkalität der Lösung das im Grünen gelegene Maximum schwächer, und es erscheint ein zweites langwelligeres Maximum. Im Übergangsgebiet, im schwach alkalischen Bereich, ist sowohl die grüne als auch die gelbe Fluoreszenz vorhanden. Das Absorptionsspektrum zeigt im alkalischen Gebiet keinen gleichzeitigen Umschlag.

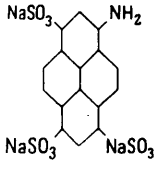


Abb. 1.

Förster deutet diese Erscheinung dadurch, daß die Dissoziationsenergie im angeregten Zustand kleiner ist als im Grundzustand. In alkalischer Lösung wird deshalb die Dissoziation des angeregten Moleküls begünstigt, ein Proton wird von der Aminogruppe abgespalten. Förster gibt folgende Reaktionsgleichung an:

$$RNH_2^* + OH^- \rightarrow RNH^{-*} + H_2O$$

(* bezeichnet den angeregten Zustand, R den Pyrenring mit den Sulfonsäuregruppen). Aus dem Absorp-

[1] Th. Förster, Z. Elektrochem. **54**, 42 [1950]; Naturwiss. **36**, 186 [1949].

tionsspektrum wurde auf den Dissoziationszustand des Moleküls im Grundzustand, aus dem Fluoreszenzspektrum auf den des angeregten Moleküls geschlossen.

Die Anschauungen von Förster über die Dissoziation im angeregten Zustand wurden durch Messung der Abklingzeiten mit einem Fluorometer vom Typ Hanle-Maercks[2] gestützt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle aufgeführt:

Substanz	Farbe der Fluoreszenz	Abklingzeit [sec]
1. 10 mg Aminopyrensulfonat + 20 cm³ H_2O	Grün	$5{,}5 \cdot 10^{-9}$
2. 10 mg Aminopyrensulfonat + 20 cm³ 0,1-*n*.NaOH	Grün	$3{,}5 \cdot 10^{-9}$
	Gelb	$\sim 5 \cdot 10^{-9}$
3. 10 mg Aminopyrensulfonat + 20 cm³ 0,5-*n*.NaOH	Gelb	$\sim 5 \cdot 10^{-9}$

Die gelbe und die grüne Fluoreszenz wurden durch Farbfilter voneinander getrennt. Man entnimmt der Tabelle, daß die Abklingzeit der grünen Fluoreszenz in schwach alkalischer Lösung kürzer ist als die in wäßriger Lösung. Die Dissoziation bedeutet eine Löschung der Fluoreszenz.

Die Gesamtintensität der Ausstrahlung, also die Quantenausbeute, bleibt beim Umschlag augenscheinlich konstant. Dies zeigt, daß die Abspaltung des Protons keine wesentliche Störung der Elektronenhülle nach sich zieht.

[2] W. Hanle, O. Kotschak u. A. Scharmann, Z. Naturforschg. **6 a**, 202 [1951].

Noch empfindlicher als die Intensität gegen Störungen ist die Polarisation. Man könnte sich vorstellen, daß die Abspaltung eines Protons eine Lageänderung des Moleküls zur Folge hat. Zwar ist die räumliche Lage eines Moleküls infolge der Kreiselwirkung der Rotationsbewegung außerordentlich stabil. Es schien uns jedoch wünschenswert, sich von der Stabilität durch Untersuchung des Polarisationsgrades zu überzeugen.

Die Bestimmung des Polarisationsgrades des Fluoreszenzlichtes erfolgte mit der üblichen Anordnung. Als Kompensator diente ein drehbarer Glasplattensatz mit vier Platten, als Detektor eine Savartsche Doppelplatte mit Polarisationsfilter. Gemessen wurde der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes einer Lösung (1) von 1,25 mg Aminopyrensulfonat in 2,5 cm³ H_2O + 17,5 cm³ Glycerin (grüne Fluoreszenz) und einer Lösung (2) von 1,25 mg Aminopyrensulfonat in 2,5 cm³ 10-*n*.NaOH + 17,5 cm³ Glycerin. Die Stärke der Alkalität wurde so gewählt, daß gelbe und grüne Fluoreszenz gleichzeitig auftraten. Dies war bei einer wesentlich höheren Alkalikonzentration der Fall als in der glycerinfreien Lösung, was vermutlich mit der geringeren Beweglichkeit der Ionen im Glycerin zusammenhängt. Für Lösung 1 wurde der Polarisationsgrad zu 24%, für die grüne Fluoreszenz der Lösung 2 zu 35% und für die gelbe zu 32% gemessen. Die Messungen an Lösung 2 zeigen, daß der Polarisationsgrad der Fluoreszenz der dissoziierten Moleküle praktisch dem der nicht dissoziierten gleich ist. Das bedeutet, daß durch die Abspaltung des Protons das Restmolekül seine Lage nicht ändert.

BESPRECHUNGEN

Physikalisches Taschenbuch. Herausgeg. von Hermann Ebert. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1951. 522 S. mit 147 Abb.; Preis geb. DM 14.80.

Das physikalische Taschenbuch ist wirklich ein Taschenbuch, was seinen Umfang anbelangt. Es enthält Tabellen mit Zahlenwerten und Meßdaten, überwiegend aber darstellenden Text, und darin wieder sehr viel Theorie und Mathematik, teilweise bis in sehr spezielle Einzelheiten hinein.

Diese große Stoffmenge, die etwas gewaltsam und mit Hilfe einer oft äußerst knappen Ausdrucksweise in den kleinen, äußeren Umfang hineingepreßt worden ist, beeinträchtigt jedoch die gewünschte Taschenbuch-Funktion, da durch sie — trotz der vollständig durchgeführten Dezimalklassifikation — die Übersichtlichkeit des Ganzen leidet. Stellenweise könnte man glauben, ein Lehrbuch der Theoretischen Physik vor sich zu haben, wobei nur leider oft die einfachen Grundlagen zu flüchtig behandelt sind oder ganz fehlen und an den Leser dadurch — für ein Taschenbuch! — unangemessen hohe Anforderungen gestellt werden. Sollte man z. B. (Tabelle der atomphysikalischen Konstanten, S. 438 ff.) Begriffe wie Lorentz-Einheit oder Stark-Konstante einfach voraussetzen und es dem Leser überlassen, sich mühsam im Inhaltsverzeichnis zu orientieren, an welcher Stelle sie sonst noch vorkommen? Sollte man alle möglichen Anwendungen von Determinanten bringen (S. 29, S. 30, S. 67, S. 70 usw.), ohne auch nur an einer Stelle die einfache Formel für die Ausrechnung einer Determinante zu geben? Über Affinoren findet man 5 Seiten; es fehlt aber die grundlegende Multiplikationsformel. Und solche Beispiele ließen sich noch manche anführen.

Es soll nicht bezweifelt werden, daß das Taschenbuch einen sehr reichen Wissensschatz enthält. Aber es ist nicht ganz einfach, ihn auszuwerten, und es fragt sich, ob man hochtheoretische Probleme in so kursorischer Form behandeln soll, wo der Benützer bei der Lösung eines konkreten Problems wahrscheinlich mit ihr allein doch nicht auskommt. Wäre da nicht weniger mehr gewesen?

Werner Braunbek, Tübingen.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck H. Laupp jr Tübingen

Zur Darstellung physikalischer und geometrischer Größen durch Welttensoren 1. und 2. Stufe

Von Teodor Schlomka*

(Z. Naturforschg. 7a, 637–645 [1952]; eingegangen am 3. April 1952)

Jeder Raumskalar kann als Welttensor 1. Stufe oder in vierfacher Weise als gleichvarianter Welttensor 2. Stufe dargestellt werden, jeder polare oder axiale Raumvektor als Vierervektor oder in fünffacher Weise als gleichvarianter Vierertensor. Es bestehen sowohl zwischen den einzelnen Viererdarstellungen als auch zwischen ihren Komponenten einfache Beziehungen.

Transformiert man einen Welttensor, der Raumgrößen darstellt, vom Ruhsystem S^0 auf ein anderes System S, so erhält man den Welttensor in S als Funktion der Raumgrößen in S^0; man kennt also zunächst noch nicht die geometrische oder physikalische Bedeutung der Welttensorkomponenten in S. Hier greifen die Transformationsgleichungen der Raumgrößen ein; sie liefern den Zusammenhang der Raumgrößen in S^0 mit den Raumgrößen in S und vermitteln so die Kenntnis der Bedeutung aller Welttensorkomponenten.

Bei allen geometrischen und kinematischen sowie einigen mechanischen und elektrodynamischen Raumgrößen erhält man die zugehörigen Transformationsformeln zwangsläufig aus der allgemeinen Lorentz-Transformation und den Erhaltungssätzen von Impuls und Ladung; die Transformationsgleichungen der restlichen Raumgrößen werden jedoch erst durch besondere Postulate festgelegt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1] wurde gezeigt, daß die Leitungsstromdichte $\mathfrak{j}_L$ sowohl durch einen „Ruhstrom-Vierervektor"

$$s^i_{RS} = \left(\mathfrak{j}_L + k^2 \frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{j}_L \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c};\; k^2 \frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{j}_L\right) \qquad (1)$$

als auch durch einen „Leitungsstrom-Vierertensor"

$$s^{ik}_L = \left(\frac{\mathfrak{u}}{c} \times k\mathfrak{j}_L;\; -k\mathfrak{j}_L\right) \qquad (2)$$

dargestellt werden kann. Diese beiden Viererdarstellungen der Leitungsstromdichte legen die Frage nahe, ob es neben ihnen noch andere Viererdarstellungen von $\mathfrak{j}_L$ gibt. Noch allgemeiner wird man sich dann fragen: *Auf welche Art kann irgendeine* (dreidimensionale) *Raumgröße als* (vierdimensionale) *Weltgröße dargestellt werden?* Diese naheliegende Frage ist, obwohl nun schon 44 Jahre lang das Rechnen mit vierdimensionalen Größen als oft zweckmäßiges Hilfsmittel in der Physik verwendet wird, merkwürdigerweise bisher überhaupt noch nicht gestellt worden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Beantwortung dieser Frage im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie. Dabei wird sich dann auch zeigen, daß in diesem Gebiet der Physik ein tastendes „Deuten" der Welttensor-Komponenten nicht nötig ist; man kann ihre „Bedeutung" systematisch ermitteln.

§ 1. Bezeichnungen

a) S^0 sei ein im Körper festes „Ruhsystem"; es bewege sich mit der beliebig gerichteten Translationsgeschwindigkeit $\mathfrak{u}$ gegen das Beobachtersystem S. S' sei ein anderes, mit $\mathfrak{v}$ gegen S bewegtes Beobachtersystem. Abkürzungen:

$$k = \left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}};\quad k^* = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

b) Unter einer *Raumgröße* verstehen wir eine geometrische oder physikalische Skalar-, Vektor- oder Tensorgröße, die in dem betreffenden dreidimensionalen Bezugssystem durch irgendeine *Meßvorschrift* eindeutig definiert ist.

c) Wir benutzen nur gleichartige (rechtshändige orthogonale kartesische) Koordinatensysteme im R_3. Dann brauchen wir bekanntlich keinen Unterschied zu machen zwischen geraden und ungeraden (echten und Pseudo-) Skalaren sowie zwischen polaren und axialen Vektoren (eigentlichen Raumvektoren und antimetrischen Raumtensoren).

d) Unter einer „Lorentz-Invarianten" verstehen wir einen Ausdruck, dessen Zahlen*wert* bei Anwendung der Lorentz-Transformation ungeändert bleibt (Wert-Invariante, Weltskalar), und unter „Lorentz-Kovarianz" die Behauptung, daß irgendeine Gleichung bei Anwendung der Lorentz-Transformation ihre *Form* beibehält (Form-Invarianz).

* Hannover, Wilhelm-Busch-Str. 7.

[1] T. Schlomka, Ann. Physik (6) 8, 246 [1951].

e) Griechische Indizes α, β, γ laufen von 1 bis 3, lateinische Indizes i, k, l von 1 bis 4; über in einem Glied doppelt vorkommende Indizes ist zu summieren. Ein oben oder unten stehender Index Null weist stets auf das Ruhsystem S^0 hin. Der Punkt in der Zeilenmitte ist stets Trennungspunkt.

f) Zur Vermeidung von Irrtümern wird ein Raumtensor bei der indexfreien Schreibweise durch eine darüber gesetzte eckige Klammer gekennzeichnet. Es ist also der Raumtensor $\overline{t} \equiv (t_{\alpha\beta})$, das Tensor-Vektor-Produkt $\overline{t}\,\mathfrak{V} \equiv (t_{\alpha\beta} V_\beta)$, das Vektor-Tensor-Produkt $\mathfrak{V}\overline{t} \equiv (V_\alpha t_{\alpha\beta})$, das dyadische Produkt $\overline{\mathfrak{D}\mathfrak{P}} \equiv (D_\alpha P_\beta)$ und $\overline{1} \equiv (\delta_{\alpha\beta})$.

g) Wir rechnen mit 4 reellen Koordinaten: $x^i = (\mathfrak{r}; ct)$ und bezeichnen die Welttensoren 2. Stufe folgendermaßen:

Antimetrischer Tensor $A^{ik} = (\mathfrak{T}; \mathfrak{V})$, wobei $\mathfrak{T}$ der zu $A^{\alpha\beta} = -A^{\beta\alpha}$ gehörende Raumvektor (A^{23}, A^{31}, A^{12}) und $\mathfrak{V}$ der Raumvektor mit den Komponenten $A^{\alpha 4} = -A^{4\alpha}$ ist.

Symmetrischer Tensor $S^{ik} = (\overline{t}; \mathfrak{V}; s)$ mit dem Raumtensor $\overline{t} = (S^{\alpha\beta}) = (S^{\beta\alpha})$, dem Raumvektor $\mathfrak{V} = (S^{\alpha 4}) = (S^{4\alpha})$ und dem Raumskalar $s = S^{44}$.

Unsymmetrischer Tensor $U^{ik} = (\overline{t}; \mathfrak{R}; \mathfrak{U}; s)$ mit dem unsymmetrischen Raumtensor $\overline{t} = (U^{\alpha\beta})$, dem rechten Raumvektor $\mathfrak{R} = (U^{\alpha 4})$, dem unteren Raumvektor $\mathfrak{U} = (U^{4\alpha})$ sowie dem Raumskalar $s = U^{44}$.

h) Zum kontravarianten antimetrischen Tensor $A^{ik} = (\mathfrak{T}; \mathfrak{V})$ definieren wir als „*zugeordneten*" kontravarianten Tensor: $A^{ik}_* = (-\mathfrak{V}; \mathfrak{T})$. Es wird dann $(A^{ik}_*)_* = (-\mathfrak{T}; -\mathfrak{V}) = -A^{ik}$; der dem zugeordneten Tensor zugeordnete Tensor ist also entgegengesetzt gleich dem Ausgangstensor. Das ist ein Schönheitsfehler, den man bekanntlich vermeiden kann durch Einführung des „dualen" Tensors $(A^{ik})^* = \sqrt{-1} \cdot A^{ik}_*$. Dann tritt aber in einigen Gleichungen des § 7 c der störende Faktor $\sqrt{-1}$ auf, und das erscheint uns, da wir in dieser Arbeit sonst stets reell rechnen, noch unschöner.

Beim Übergang zum kovarianten Tensor gilt folgendes: Zu $A^{ik} = (\mathfrak{T}; \mathfrak{V})$ gehört $A_{ik} = (\mathfrak{T}; -\mathfrak{V})$, und zu $A^{ik}_* = (-\mathfrak{V}; \mathfrak{T})$ entsprechend $A^*_{ik} = (-\mathfrak{V}; -\mathfrak{T})$. Daraus folgt: zu einem kovarianten antimetrischen Tensor $B_{ik} = (\mathfrak{G}; \mathfrak{H})$ ist der „zugeordnete" kovariante Tensor $B^*_{ik} = (\mathfrak{H}; -\mathfrak{G})$; man hat also, analog zum zugeordneten kontravarianten Tensor, $(B^*_{ik})^* = (-\mathfrak{G}; -\mathfrak{H}) = -B_{ik}$.

§ 2. Transformationen von Welt- und Raumgrößen

a) Wendet man die Transformationsformeln

$$m'^i = \frac{\partial x'^i}{\partial x^k}\, m^k \tag{3}$$

und

$$T'^{ik} = \frac{\partial x'^i}{\partial x^m}\frac{\partial x'^k}{\partial x^n}\, T^{mn} \tag{4}$$

auf die allgemeine Lorentz-Transformation

$$\mathfrak{r}' = \mathfrak{r} + (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\,\mathfrak{r}\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v} - k^*\mathfrak{v}t; \tag{5}$$

$$t' = k^*\left(t - \frac{\mathfrak{v}\,\mathfrak{r}}{c^2}\right) \tag{6}$$

an, so erhält man die im Anhang gegebenen koordinaten-unabhängigen Transformations-*Sätze* A, B und C. Diese Sätze sind also lediglich für den praktischen Gebrauch zweckmäßige Umformungen der Welttensor-Transformationen (3), (4) im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie.

b) Neben den Weltgrößen-Transformationen benötigt man noch besondere Raumgrößen-Transformationen. Wir erläutern dies an einem Beispiel. Aus $F^{ik}_0 = (c\mathfrak{B}^0; -\mathfrak{E}^0)$ folgt nach Satz B lediglich:

$$F^{ik} = \left(c\left\{k\left(\mathfrak{B}^0 + \frac{\mathfrak{u}}{c^2}\times\mathfrak{E}^0\right) + (1-k)\frac{\mathfrak{u}}{u}\,\mathfrak{B}^0\cdot\frac{\mathfrak{u}}{u}\right\};\right.$$
$$\left. -\left\{k\,(\mathfrak{E}^0 - \mathfrak{u}\times\mathfrak{B}^0) + (1-k)\frac{\mathfrak{u}}{u}\,\mathfrak{E}^0\cdot\frac{\mathfrak{u}}{u}\right\}\right). \tag{7}$$

Mehr kann man den Transformationssätzen nicht entnehmen. Hier greifen nun die Transformationsformeln der Raumgrößen ein. Sie geben aus irgendeinem Grund (vgl. § 3) an, wie die Raumgrößen in irgendeinem System mit den Raumgrößen in einem andern System zusammenhängen. Im vorliegenden Fall sagen also die Raumgrößen-Transformationsgleichungen aus, wie $\mathfrak{E}^0$ und $\mathfrak{B}^0$ mit $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ zusammenhängen; sie lauten in der Minkowski-Elektrodynamik:

$$\mathfrak{B}^0 = k\left(\mathfrak{B} - \frac{\mathfrak{u}}{c^2}\times\mathfrak{E}\right) + (1-k)\frac{\mathfrak{u}}{u}\,\mathfrak{B}\cdot\frac{\mathfrak{u}}{u}; \tag{8}$$

$$\mathfrak{E}^0 = k\,(\mathfrak{E} + \mathfrak{u}\times\mathfrak{B}) + (1-k)\frac{\mathfrak{u}}{u}\,\mathfrak{E}\cdot\frac{\mathfrak{u}}{u}. \tag{9}$$

Erst die Kenntnis dieser Raumgrößen-Transformationen gestattet, an Stelle von (7) zu schreiben: $F^{ik} = (c\mathfrak{B}; -\mathfrak{E})$.

Will man also nicht nur formal mit Weltgrößen rechnen, sondern sie im Endergebnis eindeutig mit physikalischen oder geometrischen Raumgrößen verknüpfen, so benötigt man dazu die Kenntnis der Raumgrößen-Transformationen. Wie kommt man zu ihnen?

§ 3. Ermittlung der Raumgrößen-Transformationen

a) Die Transformationsformeln aller *geometrischen* und *kinematischen* Raumgrößen ergeben sich zwangsläufig aus (5) und (6). So erhält man z. B. für die in S synchron gemessene Strecke $\mathfrak{R}$ eines bewegten Körpers[2] und für die Beschleunigung $\mathfrak{b} = \mathrm{d}^2\mathfrak{r}/\mathrm{d}t^2$ zwangsläufig die Transformationsgleichungen:

$$\mathfrak{R}^0 = \mathfrak{R} + (k-1)\frac{\mathfrak{u}}{u}\mathfrak{R}\cdot\frac{\mathfrak{u}}{u}, \tag{10}$$

$$\mathfrak{b}^0 = k^2\mathfrak{b} + (k-1)\frac{\mathfrak{u}}{u}k^2\,\mathfrak{b}\cdot\frac{\mathfrak{u}}{u}. \tag{11}$$

b) In der *Mechanik* erhält man die Transformationsformel für die Masse m bekanntlich zwangsläufig aus einem Gedankenexperiment über den unelastischen Stoß von 2 gleich beschaffenen Körpern; dabei wird nur Gebrauch gemacht von der Transformationsformel für die Geschwindigkeit und dem Impuls-Erhaltungssatz[3]. Aus der Transformationsgleichung für eine kleine Masse δm folgt dann mit der für ein kleines Volumen δV geltenden Gleichung $\delta V^0 = k\delta V$ die Transformationsgleichung für die Massendichte μ. Man hat

$$m = km^0; \tag{12}$$

$$\mu = k^2\mu^0 \tag{13}$$

und für den Impuls $\mathfrak{G} = m\mathfrak{u}$.

Zur eindeutigen Festlegung der Transformationsgleichungen für die übrigen mechanischen Größen sind jedoch 2 besondere Postulate erforderlich. Das *1. Mechanik-Postulat* definiert den *Kraftbegriff* bei bewegten Körpern, z. B. durch das „Postulat der Lorentz-Kovarianz von $\mathfrak{K} = \mathrm{d}\mathfrak{G}/\mathrm{d}t$" oder durch das „Postulat der Lorentz-Kovarianz von $\mathfrak{K} = m\mathfrak{b}$"[4]. Das *2. Mechanik-Postulat* beseitigt die bei den verschiedenen Kraftdefinitionen sonst auftretenden *Energie*-Diskrepanzen[5].

c) Bei den *elektrodynamischen* Größen ergeben sich aus dem Gesetz von der Erhaltung der fest am Körper haftenden Ladung die Transformationsgleichungen für die Raum- und Flächenladungsdichte sowie die räumliche und Flächen-Leitungsstromdichte zwangsläufig. So folgt z. B. für die räumliche Leitungsstromdichte $\mathfrak{j}_L$ aus atomistischen Betrachtungen eindeutig[1]:

$$\mathfrak{j}^0 = \mathfrak{j}_L + (k-1)\frac{\mathfrak{u}}{u}\mathfrak{j}_L\cdot\frac{\mathfrak{u}}{u}. \tag{14}$$

Die Transformationsformeln für die übrigen elektrodynamischen Größen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ hängen dagegen von besonderen „*Elektrodynamik-Postulaten*" ab.

d) Die relativistische *Thermodynamik* erfordert keine besonderen Postulate, denn die Transformationsgleichungen der thermodynamischen Größen sind durch das 2. Mechanik-Postulat bereits festgelegt[5].

e) Zum Schluß dieses Paragraphen noch ein Hinweis zu den *inversen* Transformationsformeln (Umkehrgleichungen). Die Übergänge von S zu S' und von S' zu S sind gleichberechtigt; hier gilt also die bekannte Regel zur Ermittlung der Kehrgleichungen: Vorzeichenumkehr bei $\mathfrak{v}$ und Vertauschen der gestrichenen mit den ungestrichenen Größen. Die Systeme S und S^0 sind jedoch *nicht gleichberechtigt:* In S bewegt sich der Körper, in S^0 ruht er. *Infolgedessen gibt es bei den Übergängen $S \rightleftarrows S^0$ keine einfache allgemeingültige Regel zur direkten Ermittlung der inversen Transformationsgleichungen!* Hat man eine Viererdarstellung der betreffenden Größe in S, so kann man die Kehrgleichung nach den Sätzen A, B und C ermitteln durch Übergang nach S^0; andernfalls ist die gegebene Transformationsgleichung für die S-Größe nach der S^0-Größe (bzw. umgekehrt) aufzulösen.

§ 4. Viererdarstellung eines Raumskalars

Ein beliebiger Raumskalar s^0 kann zwar grundsätzlich auf 3^4 Arten als gleichvarianter Welttensor 1. Stufe und auf 3^{16} Arten als gleichvarianter Welttensor 2. Stufe dargestellt werden (jede der 4 bzw. 16 Komponenten kann in S^0 mit $+s^0$ oder 0 oder $-s^0$ besetzt werden). Von Wert sind aber wohl nur die 5 Darstellungen:

$$s^i{}_0 = (0;\ s^0), \qquad s^i = \left(ks^0\frac{\mathfrak{u}}{c};\ ks^0\right); \tag{15}$$

$$s^{ik}_{(1)\,0} = s^0\,(0;\ 0;\ 1), \qquad s^{ik}_{(1)} = s^0\left\{k^2\frac{\mathfrak{u}}{c}\frac{\mathfrak{u}}{c};\ k^2\frac{\mathfrak{u}}{c};\ k^2\right\}; \tag{16}$$

[2] H. Epheser u. T. Schlomka, Ann. Physik (6) 8, 211 [1950].
[3] H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. 5. Aufl. (1923), S. 198/199.
[4] T. Schlomka, Physik. Verhandl. 2, 121 [1951].
[5] T. Schlomka, Zur relativistischen Energetik und Thermodynamik. (Erscheint demnächst.)

$$s^{ik}_{(2)0} = s^0\,(\overline{1};\ 0;\ 0)\,, \qquad s^{ik}_{(2)} = s^0\left\{\overline{1} + k^2\,\overline{\frac{u}{c}\,\frac{u}{c}};\ k^2\,\frac{u}{c};\ k^2\,\frac{u^2}{c^2}\right\}; \tag{17}$$

$$s^{ik}_{(3)0} = s^0\,(\overline{1};\ 0;\ 1)\,, \qquad s^{ik}_{(3)} = s^0\left\{\overline{1} + 2\,k^2\,\overline{\frac{u}{c}\,\frac{u}{c}};\ 2\,k^2\,\frac{u}{c};\ 2\,k^2 - 1\right\}; \tag{18}$$

$$s^{ik}_{(4)0} = s^0\,(\overline{1};\ 0;\ -1)\,, \qquad s^{ik}_{(4)} = s^0\left\{\overline{1};\ 0;\ -1\right\}. \tag{19}$$

Bei ihnen folgen die rechtsstehenden Ausdrücke für S aus den linksstehenden Ansätzen in S_0 nach Satz A bzw. C.

Die physikalische oder geometrische „Bedeutung" der 5 rechtsstehenden Welttensoren kann man nach § 2 erst dann angeben, wenn die Tranformationsgleichung für den betreffenden Skalar s^0 vorliegt. Handelt es sich z. B. um den Massenskalar m^0, so setzt man nach (12) für s^0 den Wert $m^0 = m/k$ in die rechten Gleichungen ein und hat dann den

„Massen-Vierervektor" $m^i = \left(m\,\frac{u}{c};\ m\right)$, (20)

den „1. Massen-Vierertensor"

$$m^{ik}_{(1)} = mk\left\{\overline{\frac{u}{c}\,\frac{u}{c}};\ \frac{u}{c};\ 1\right\} \tag{21}$$

und 3 weitere Massen-Vierertensoren.

§ 5. Vierердarstellung eines Raumvektors

Bei einem beliebigen Raumvektor $\mathfrak{V}^0$ ergeben sich aus den folgenden linksstehenden Ansätzen in S^0 nach den Sätzen A, B und C die rechtsstehenden Darstellungen für S:

$$V^i{}_0 = (\mathfrak{V}^0;\ 0)\,, \qquad V^i = \left\{\mathfrak{V}^0 + (k-1)\,\frac{u}{u}\,\mathfrak{V}^0\cdot\frac{u}{u};\ k\,\frac{u}{c}\,\mathfrak{V}^0\right\}; \tag{22}$$

$$V^{ik}_{(1)0} = (0;\ \mathfrak{V}^0)\,, \qquad V^{ik}_{(1)} = \left\{k\,\mathfrak{V}^0\times\frac{u}{c};\ k\,\mathfrak{V}^0 + (1-k)\,\frac{u}{u}\,\mathfrak{V}^0\cdot\frac{u}{u}\right\}; \tag{23}$$

$$V^{ik}_{(2)0} = (\mathfrak{V}^0;\ 0)\,, \qquad V^{ik}_{(2)} = \left\{k\,\mathfrak{V}^0 + (1-k)\,\frac{u}{u}\,\mathfrak{V}^0\cdot\frac{u}{u};\ k\,\frac{u}{c}\times\mathfrak{V}^0\right\}; \tag{24}$$

$$V^{ik}_{(3)0} = (0;\ \mathfrak{V}^0;\ 0)\,, \qquad V^{ik}_{(3)} = k\left\{\overline{\mathfrak{V}_*\,\frac{u}{c}} + \overline{\frac{u}{c}\,\mathfrak{V}_*};\ \mathfrak{V}_* + \frac{u}{c}\,\mathfrak{V}_*\cdot\frac{u}{c};\ 2\,\frac{u}{c}\,\mathfrak{V}_*\right\}; \tag{25}$$

$$V^{ik}_{(4)0} = (0;\ \mathfrak{V}^0;\ 0;\ 0)\,, \qquad V^{ik}_{(4)} = k\left\{\overline{\mathfrak{V}_*\,\frac{u}{c}};\ \mathfrak{V}_*;\ \frac{u}{c}\,\mathfrak{V}_*\cdot\frac{u}{c};\ \frac{u}{c}\,\mathfrak{V}_*\right\}; \tag{26}$$

$$V^{ik}_{(5)0} = (0;\ 0;\ \mathfrak{V}^0;\ 0)\,, \qquad V^{ik}_{(5)} = k\left\{\overline{\frac{u}{c}\,\mathfrak{V}_*};\ \frac{u}{c}\,\mathfrak{V}_*\cdot\frac{u}{c};\ \mathfrak{V}_*;\ \frac{u}{c}\,\mathfrak{V}_*\right\}. \tag{27}$$

Dabei ist

$$\mathfrak{V}_* = \mathfrak{V}^0 + (k-1)\,\frac{u}{u}\,\mathfrak{V}^0\cdot\frac{u}{u}\,. \tag{28}$$

Auch hier hängt die „Bedeutung" der 6 rechtsstehenden Darstellungen wieder von der Transformationsgleichung für den betreffenden Raumvektor $\mathfrak{V}^0$ ab. Handelt es sich z. B. um die Leitungsstromdichte $\mathfrak{j}_L$, so bekommt man mit $\mathfrak{V}^0 \to \mathfrak{j}^0$ und (14) 6 Vierердarstellungen der Leitungsstromdichte, von denen die ersten beiden mit (1; 2) übereinstimmen, wenn man beachtet, daß (2) der Ansatz zugrunde liegt: $s^{ik}_L = (0;\ -\mathfrak{j}^0)$.

Bei $\mathfrak{V}^0 \to \mathfrak{R}^0$ geben entsprechend (22) bis (27) mit (10) den „Strecken-Vierervektor"

$$R^i = \left(\mathfrak{R} + k^2\,\frac{u}{c}\,\mathfrak{R}\cdot\frac{u}{c};\ k^2\,\frac{u}{c}\,\mathfrak{R}\right), \tag{29}$$

den „Strecken-Vierertensor"[2]

$$R^{ik} = \left(k\mathfrak{R}\times\frac{u}{c};\ k\mathfrak{R}\right) \tag{30}$$

und 4 weitere Strecken-Vierertensoren.

Es ist lediglich eine Frage der Bequemlichkeit, welche der Vierердarstellungen man im konkreten Fall wählen soll. So ist es z. B. oft zweckmäßig, statt der aus (22) mit $\mathfrak{V}^0 \to \mathfrak{b}^0$ und (11) folgenden üblichen „Viererbeschleunigung"

$$b^i = \left(k^2\mathfrak{b} + k^4\,\frac{u}{c}\,\mathfrak{b}\cdot\frac{u}{c};\ k^4\,\frac{u}{c}\,\mathfrak{b}\right) \tag{31}$$

den „Beschleunigungs-Vierertensor"

$$b^{ik} = \left(k^3 \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{b};\ -k^3 \mathfrak{b}\right) \tag{32}$$

zu verwenden, der aus (23) mit $\mathfrak{B}^0 \to -\mathfrak{b}^0$ und (11) folgt.

§ 6. Vierertensor eines Raumtensors

a) Für einen beliebigen Raumtensor $\overline{t^0}$ führt der Ansatz

$$T_0^{ik} = (\overline{t^0};\ 0;\ 0;\ 0) \tag{33}$$

nach Satz C_1 zu

$$T^{ik} = (\overline{t};\ \mathfrak{R};\ \mathfrak{U};\ s)$$

mit:

$$\overline{t} = \overline{t^0} + (k-1)\left\{\overline{t^0 \frac{\mathfrak{u}}{u} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{u}} + \overline{\frac{\mathfrak{u}}{u} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{u} t^0}\right\} + (k-1)^2 \frac{\mathfrak{u}}{u} \overline{t^0} \frac{\mathfrak{u}}{u} \cdot \overline{\frac{\mathfrak{u}}{u} \frac{\mathfrak{u}}{u}}; \tag{34}$$

$$\mathfrak{R} = k\,\overline{t^0} \frac{\mathfrak{u}}{c} + (k^2 - k) \frac{\mathfrak{u}}{u} \overline{t^0} \frac{\mathfrak{u}}{u} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c};$$

$$\mathfrak{U} = k \frac{\mathfrak{u}}{c} \overline{t^0} + (k^2 - k) \frac{\mathfrak{u}}{u} \overline{t^0} \frac{\mathfrak{u}}{u} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c};\quad s = k^2 \frac{\mathfrak{u}}{c} \overline{t^0} \frac{\mathfrak{u}}{c}.$$

Im Falle eines symmetrischen Raumtensors tritt die Vereinfachung $\overline{t^0} \frac{\mathfrak{u}}{u} = \frac{\mathfrak{u}}{u} \overline{t^0}$ ein.

Daß auch beim Ansatz (33) die Viererkomponenten in S im allgemeinen nicht dieselbe Bedeutung haben wie in S^0, zeigen wir an 2 einfachen Beispielen:

b) Der Massen-Raumtensor $\overline{m}$

Die Minkowski-Mechanik beruht[6] auf dem „Postulat von der Allgemeingültigkeit der Kraftdarstellung

$$K^i = \left(k\,\mathfrak{K};\ k \frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{K}\right)". \tag{35}$$

Hieraus folgt

$$K_0^i = (\mathfrak{K}^0;\ 0) \tag{36}$$

und nach Satz A:

$$\mathfrak{K}^0 = k\,\mathfrak{K} + (1-k) \frac{\mathfrak{u}}{u} \mathfrak{K} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{u}. \tag{37}$$

Einsetzen von (37), (11) in $\mathfrak{K}^0 = m^0 \mathfrak{b}^0$ gibt:

$$\mathfrak{K} = m^0 \left(k\,\mathfrak{b} + k^3 \frac{\mathfrak{u}}{c} \mathfrak{b} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c}\right). \tag{38}$$

[6] H. Minkowski, Physik. Z. **10**, 104 [1909], Abschnitt IV.

$\mathfrak{K}$ ist also $\mathfrak{b}$ nicht proportional; man benutzt daher in der Minkowski-Mechanik zweckmäßigerweise neben dem „Impulsmassen-Raumskalar" $m = k m^0$ noch den „Beschleunigungsmassen-Raumtensor" $\overline{m}$, der Kraft und Beschleunigung verknüpft durch die Gleichung

$$\mathfrak{K} = \overline{m}\,\mathfrak{b}. \tag{39}$$

(38), (39) geben:

$$\overline{m} = k m^0 \left(\overline{1} + k^2 \overline{\frac{\mathfrak{u}}{c} \frac{\mathfrak{u}}{c}}\right). \tag{40}$$

Hieraus folgt für S^0:

$$\overline{m^0} = m^0 \overline{1} \tag{41}$$

und mit $\mathfrak{u} = \mathrm{i}u$ für das Bewegungs-Hauptachsensystem:

$$\overline{m}_{\mathrm{HA}} = \begin{pmatrix} k^3 m^0 & 0 & 0 \\ 0 & k m^0 & 0 \\ 0 & 0 & k m^0 \end{pmatrix} \tag{42}$$

mit der Longitudinalmasse $k^3 m^0$ und den Transversalmassen $k m^0$.

Zur Vierertensordarstellung benutzen wir den Ansatz

$$\underline{m}_0^{ik} = (\overline{m^0};\ 0;\ 0) \tag{43}$$

und erhalten dann nach (33), (34) oder in diesem Fall wegen (41) einfacher nach (17):

$$\underline{m}^{ik} = m^0 \left\{\overline{1} + k^2 \overline{\frac{\mathfrak{u}}{c} \frac{\mathfrak{u}}{c}};\ k^2 \frac{\mathfrak{u}}{c};\ k^2 \frac{u^2}{c^2}\right\}. \tag{44}$$

$\mathfrak{K}^0 = m^0 \mathfrak{b}^0$ gibt mit (36), (43), (31): $K_0^i = \underline{m}_0^{ik} b_k^0$; man hat also allgemein

$$K^i = \underline{m}^{ik} b_k, \tag{45}$$

eine (39) entsprechende Vierergleichung, die mit (35), (44), (31) die obige Gl. (38) liefert.

Nach (43) stimmt ansatzgemäß in S^0 der physikalische Massentensor $\overline{m^0}$ mit den Raum-Raum-Komponenten $\underline{m}_0^{\alpha\beta}$ des Welttensors $\underline{m}_0^{ik}$ überein. In S ist diese Übereinstimmung aber nicht mehr vorhanden; es gilt vielmehr die aus (40), (44) ersichtliche

„Bedeutungs-Gleichung" $(\underline{m}^{\alpha\beta}) = \frac{1}{k} \overline{m}$. (46)

c) Der Leitfähigkeits-Raumtensor $\overline{\sigma}$

Aus der Lorentz-Invarianz der fest am Körper haftenden Ladung ($Q = Q^0$) und der Gleichung $\mathfrak{K}^0 = Q^0 \mathfrak{E}^0$ folgt in der Minkowski-Elektrodynamik mit (37), (9) als Kraft auf eine mit $\mathfrak{u}$ bewegte Ladung Q:

$$\mathfrak{K} = Q\,(\mathfrak{E} + \mathfrak{u} \times \mathfrak{B}) = Q \mathfrak{E}^* \tag{47}$$

mit

$$\mathfrak{E}^* = \mathfrak{E} + \mathfrak{u} \times \mathfrak{B}. \tag{48}$$

Man wird zunächst erwarten, daß die Leitungsstromdichte beim mit u bewegten Körper dieser „treibenden Feldstärke“ $\mathfrak{E}^*$ proportional sei. Das ist jedoch nicht der Fall. Aus $j^0 = \sigma^0 \mathfrak{E}^0$ ergibt sich vielmehr in der Minkowski-Elektrodynamik nach (14), (9) zwingend[1]:

$$\mathfrak{j}_L = k\sigma^0 \left(\mathfrak{E} + \mathfrak{u} \times \mathfrak{B} - \frac{\mathfrak{u}}{c} \mathfrak{E} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c}\right) = k\sigma^0 \left(\mathfrak{E}^* - \frac{\mathfrak{u}}{c} \mathfrak{E}^* \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c}\right). \quad (49)$$

Es ist daher in der Minkowski-Elektrodynamik die Leitfähigkeit des bewegten Körpers zweckmäßigerweise nicht als Raumskalar, sondern als Raumtensor zu betrachten:

$$\mathfrak{j}_L = \overline{\sigma}\, \mathfrak{E}^*. \quad (50)$$

(49), (50) geben dann für den „Leitfähigkeits-Raumtensor“

$$\overline{\sigma} = \sigma^0 k \left\{\overline{1} - \overline{\frac{\mathfrak{u}}{c} \frac{\mathfrak{u}}{c}}\right\}. \quad (51)$$

Mit $\overline{\sigma^0} = \sigma^0 \overline{1}$ führt nach (17) der Ansatz

$$\underline{\sigma}^{ik}_{\ 0} = (\overline{\sigma^0};\ 0;\ 0) \quad (52)$$

zu $$\underline{\sigma}^{ik} = \sigma^0 \left\{\overline{1} + k^2 \overline{\frac{\mathfrak{u}}{c} \frac{\mathfrak{u}}{c}};\ k^2 \frac{\mathfrak{u}}{c};\ k^2 \frac{u^2}{c^2}\right\} \quad (53)$$

und nach (22) mit (9), (48) der Ansatz

$$E^i_0 = (\mathfrak{E}^0;\ 0) \quad (54)$$

zu $$E^i = \left\{k(\mathfrak{E} + \mathfrak{u} \times \mathfrak{B});\ k \frac{\mathfrak{u}}{c} \mathfrak{E}\right\} = \left(k\mathfrak{E}^*;\ k \frac{\mathfrak{u}}{c} \mathfrak{E}^*\right). \quad (55)$$

Es ist also E^i die geeignete Vierervektordarstellung von $\mathfrak{E}^*$. Sie gibt, wenn wir den in (1) mit s^i_{RS} bezeichneten Vierervektor jetzt s^i_L nennen, als (50) entsprechende Vierergleichung:

$$s^i_L = \underline{\sigma}^{ik} E_k. \quad (56)$$

Aus (51) bis (53) ersieht man wieder, daß trotz des Ansatzes $(\underline{\sigma}^{\alpha\beta}_{\ 0}) = \overline{\sigma^0}$ der Raum-Raum-Anteil $\underline{\sigma}^{\alpha\beta}$ von $\underline{\sigma}^{ik}$ nicht mit $\overline{\sigma}$ übereinstimmt. Aus (51) und der (53) zu entnehmenden Gleichung

$$(\underline{\sigma}^{\alpha\beta}) = \sigma^0 \left\{\overline{1} + k^2 \overline{\frac{\mathfrak{u}}{c} \frac{\mathfrak{u}}{c}}\right\} \quad (57)$$

folgt nach einfachen Zwischenrechnungen als „Bedeutungs-Gleichung“:

$$k(\underline{\sigma}^{\alpha\beta}) = \overline{\sigma} + (k^2 + k^4) \overline{\sigma \frac{\mathfrak{u}}{c} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c}} = \overline{\sigma} + (k^2 + k^4) \frac{\mathfrak{u}}{u} \overline{\sigma} \frac{\mathfrak{u}}{u} \cdot \overline{\frac{\mathfrak{u}}{c} \frac{\mathfrak{u}}{c}}. \quad (58)$$

§ 7. Gemeinsame Vierervektordarstellung mehrerer Raumgrößen

a) Die in § 4 bis 6 dargestellten Welttensoren enthalten in S^0 nur je eine Raumgröße (1 Raumskalar bzw. 1 Raumvektor bzw. 1 Raumtensor). Durch Addition von 2, 3 oder 4 derartigen Welttensoren gleicher Stufe, die in S^0 verschiedenartige Raumgrößen oder auch physikalisch verschiedene Raumvektoren an verschiedenen Welttensorstellen enthalten, bekommt man einen neuen Welttensor 1. oder 2. Stufe. Die Verwendung dieses resultierenden Welttensors ist mitunter zweckmäßiger als die Benutzung der ihn konstituierenden Einzel-Welttensoren. So arbeitet man z. B. in der Minkowski-Elektrodynamik nicht mit den Einzel-Vierertensoren

$$E^{ik}_0 = (0;\ -\mathfrak{E}^0) \to E^{ik} = \left\{k^2 \frac{\mathfrak{u}}{c} \times (\mathfrak{E} + \mathfrak{u} \times \mathfrak{B});\ -k^2 \left(\mathfrak{E} + \mathfrak{u} \times \mathfrak{B} - \frac{\mathfrak{u}}{c} \mathfrak{E} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c}\right)\right\},$$

$$B^{ik}_0 = (c\mathfrak{B}^0;\ 0) \to B^{ik} = \left\{ck^2 \left(\mathfrak{B} - \frac{\mathfrak{u}}{c^2} \times \mathfrak{E} - \frac{\mathfrak{u}}{c} \mathfrak{B} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c}\right);\ k^2 \mathfrak{u} \times \left(\mathfrak{B} - \frac{\mathfrak{u}}{c^2} \times \mathfrak{E}\right)\right\},$$

sondern mit ihrer Summe $F^{ik} = E^{ik} + B^{ik} = (c\mathfrak{B};\ -\mathfrak{E})$.

b) Die verschiedenen Vierervektordarstellungen der Raumgrößen geben Anlaß zur Frage nach den Beziehungen sowohl zwischen den einzelnen Vierergrößen als auch zwischen ihren Komponenten. Wir beschränken uns hier auf die meist vorkommenden Vierervektoren und antimetrischen Vierertensoren und geben unter c) eine systematische Übersicht über die vierdimensionalen, unter d) eine Übersicht über die dreidimensionalen Beziehungen. Dabei benutzen wir die aus (59) bis (76) ersichtlichen Bezeichnungen; bei ihnen sollen die oberen römischen Indizes I und II darauf hinweisen, daß der betreffende Vektor Bestandteil eines Welttensors I. Stufe bzw. II. Stufe ist.

$V^{i0}_{(1)} = (0;\ v^0)$ (59)	$V^{i0}_{(2)} = (\mathfrak{B}^0;\ 0)$ (60)	$V^{i0}_{(3)} = (\mathfrak{B}^0;\ v^0)$ (61)
$V^{i}_{(1)} = (\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(1)};\ v_{(1)})$ (62)	$V^{i}_{(2)} = (\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)};\ v_{(2)})$ (63)	$V^{i}_{(3)} = (\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(3)};\ v_{(3)})$ (64)
$T^{i0}_{(1)} = (0;\ t^0)$ (65)	$T^{i0}_{(2)} = (\mathfrak{T}^0;\ 0)$ (66)	$T^{i0}_{(3)} = (\mathfrak{T}^0;\ t^0)$ (67)
$T^{i}_{(1)} = (\mathfrak{T}^1_{(1)};\ t_{(1)})$ (68)	$T^{i}_{(2)} = (\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)};\ t_{(2)})$ (69)	$T^{i}_{(3)} = (\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(3)};\ t_{(3)})$ (70)
$V^{ik}_{0} = (0;\ \mathfrak{B}^0)$ (71)	$T^{ik}_{0} = (\mathfrak{T}^0;\ 0)$ (72)	$A^{ik}_{0} = (\mathfrak{T}^0;\ \mathfrak{B}^0)$ (73)
$V^{ik} = (\mathfrak{L}^{\mathrm{II}};\ \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(2)})$ (74)	$T^{ik} = (\mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(2)};\ \mathfrak{R}^{\mathrm{II}})$ (75)	$A^{ik} = (\mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(3)};\ \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(3)})$ (76)

c) Beziehungen zwischen den verschiedenen Welttensoren

Mit $u^i = (k\mathfrak{u};\ kc)$ gelten die Beziehungen (77) bis (94); ihre Richtigkeit folgt aus ihrer Gültigkeit in S^0. Die meisten dieser Beziehungen haben schon Minkowski und Born[7] bei Viererdarstellungen von speziellen physikalischen Größen (Feldstärken, Polarisationen) abgeleitet. (77) bis (94) gelten aber natürlich allgemein für alle die Welttensoren, deren Darstellung in S^0 den Darstellungen (59) bis (61), (65) bis (67) und (71) bis (73) entspricht.

$$V^i_{(1)} = -\frac{u_k}{c} V^k_{(3)} \cdot \frac{u^i}{c}; \quad (77) \qquad V^i_{(2)} = V^i_{(3)} + \frac{u_k}{c} V^k_{(3)} \cdot \frac{u^i}{c}; \quad (78)$$

$$V^i_{(3)} = V^i_{(1)} + V^i_{(2)}; \quad (79) \qquad A^{ik} = V^{ik} + T^{ik}; \quad (80)$$

$$u_k V^k_{(1)} = u_k V^k_{(3)} = -cv^0; \quad (81) \qquad u_k V^k_{(2)} = 0; \quad (82)$$

$$u_k V^{ik} = u_k A^{ik} = -c V^i_{(2)}; \quad (83) \qquad u_k T^{ik} = 0; \quad (84)$$

$$u_k T^{ik}_{*} = u_k A^{ik}_{*} = -c\, T^i_{(2)}; \quad (85) \qquad u_k V^{ik}_{*} = 0;^{8} \quad (86)$$

$$c V^{ik} = V^i_{(\lambda)} u^k - V^k_{(\lambda)} u^i; \quad (87) \qquad c\, T^{ik}_{*} = T^i_{(\lambda)} u^k - T^k_{(\lambda)} u^i; \quad (88)$$

$\boxed{\lambda = 2 \text{ oder } 3}$

$$-c\, T^{ik} = (T^i_{(\lambda)} u^k - T^k_{(\lambda)} u^i)_{*}; \quad (89)$$

$$cA^{ik} = V^i_{(\lambda)} u^k - V^k_{(\lambda)} u^i - (T^i_{(\lambda)} u^k - T^k_{(\lambda)} u^i)_{*} \quad (90)$$

$$c^2 V^{ik} = u^i \cdot u_l A^{kl} - u^k \cdot u_l A^{il}; \quad (91) \qquad c^2 T^{ik}_{*} = u^i \cdot u_l A^{kl}_{*} - u^k \cdot u_l A^{il}_{*}; \quad (92)$$

$$V^i_{(1)} T^k_{(1)} - V^k_{(1)} T^i_{(1)} = 0; \quad (93) \qquad u_k (V^i_{(2)} T^k_{(2)} - V^k_{(2)} T^i_{(2)}) = 0. \quad (94)$$

d) Beziehungen zwischen den Komponenten der verschiedenen Viererdarstellungen geben die Gln. (95) bis (104).

$$v_{(3)} = v_{(1)} + v_{(2)}; \quad (95) \qquad \mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(3)} = \mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(1)} + \mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)}; \quad (96)$$

$$\mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(3)} = \mathfrak{L}^{\mathrm{II}} + \mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(2)}; \quad (97) \qquad \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(3)} = \mathfrak{R}^{\mathrm{II}} + \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(2)}. \quad (98)$$

$$\mathfrak{L}^{\mathrm{II}} = -k\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^0 = -\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(2)} = -k\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)}, \quad (99)$$

$$\mathfrak{R}^{\mathrm{II}} = k\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^0 = \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(2)} = k\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)}, \quad (100)$$

$$\mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(2)} = k\mathfrak{B}^0 + (1-k)\frac{\mathfrak{u}}{u}\mathfrak{B}^0 \cdot \frac{\mathfrak{u}}{u} = k\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)} - k\frac{\mathfrak{u}}{c}\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c}, \quad (101)$$

$$\mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(2)} = k\mathfrak{T}^0 + (1-k)\frac{\mathfrak{u}}{u}\mathfrak{T}^0 \cdot \frac{\mathfrak{u}}{u} = k\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)} - k\frac{\mathfrak{u}}{c}\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c}, \quad (102)$$

[7] H. Minkowski u. M. Born, Zwei Abhandlungen über die Grundgleichungen der Elektrodynamik. (Leipzig 1910.)

[8] Andere Darstellung:

$$u_i V_{kl} + u_k V_{li} + u_l V_{ik} = 0.$$

$$\mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(3)} = k\,(\mathfrak{T}^0 - \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^0) + (1-k)\,\frac{\mathfrak{u}}{u}\,\mathfrak{T}^0 \cdot \frac{\mathfrak{u}}{u} = \mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(2)} - \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(2)}$$

$$= k\left(\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)} - \frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c} - \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)}\right), \quad (103)$$

$$\mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(3)} = k\,(\mathfrak{B}^0 + \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^0) + (1-k)\,\frac{\mathfrak{u}}{u}\,\mathfrak{B}^0 \cdot \frac{\mathfrak{u}}{u} = \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(2)} + \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(2)}$$

$$= k\left(\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)} - \frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)} \cdot \frac{\mathfrak{u}}{c} + \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)}\right). \quad (104)$$

Die Gln. (95) bis (98) folgen aus (79), (80). Die in (99) bis (104) hinter den *ersten* Gleichheitszeichen stehenden Werte liefert Satz *B*, die hinter den *letzten* Gleichheitszeichen stehenden Werte erhält man folgendermaßen: (60), (63) und (66), (69) geben nach Satz A:

$$\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)} = \mathfrak{B}^0 + (k-1)\,\frac{\mathfrak{u}}{u}\,\mathfrak{B}^0 \cdot \frac{\mathfrak{u}}{u}; \quad (105)$$

$$v_{(2)} = k\,\frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{B}^0; \quad (106)$$

$$\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)} = \mathfrak{T}^0 + (k-1)\,\frac{\mathfrak{u}}{u}\,\mathfrak{T}^0 \cdot \frac{\mathfrak{u}}{u}; \quad (107)$$

$$t_{(2)} = k\,\frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{T}^0. \quad (108)$$

Skalare und vektorielle Multiplikation von (105), (107) mit $\mathfrak{u}/c$ liefern:

$$\frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)} = k\,\frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{B}^0; \quad (109)$$

$$\frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)} = k\,\frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{T}^0; \quad (110)$$

$$\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)} = \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^0; \quad (111)$$

$$\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)} = \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^0. \quad (112)$$

Einsetzen von (105), (107), (109) bis (112) in die Ausdrücke hinter den letzten Gleichheitszeichen in (99) bis (104) führt diese dann in die hinter den ersten Gleichheitszeichen stehenden Werte über.

Aus den ersten Gleichungen in (101), (102) und den daraus resultierenden Gleichungen

$$\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(2)} = k\,\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^0; \quad (113)$$

$$\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(2)} = k\,\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^0 \quad (114)$$

folgt die Richtigkeit der in (99), (100), (103), (104) hinter den *zweiten* Gleichheitszeichen stehenden Ausdrücke.

Schließlich geben wir noch oft vorkommende Darstellungen, die aus (63), (106), (109); (69), (108), (110); (74), (99) und (75), (100) resultieren:

$$V^i_{(2)} = (\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)};\ \frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{B}^{\mathrm{I}}_{(2)}); \quad (115)$$

$$T^i_{(2)} = (\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)};\ \frac{\mathfrak{u}}{c}\,\mathfrak{T}^{\mathrm{I}}_{(2)}) \quad (116)$$

$$V^{ik} = (-\frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(2)};\ \mathfrak{B}^{\mathrm{II}}_{(2)}); \quad (117)$$

$$T^{ik} = (\mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(2)};\ \frac{\mathfrak{u}}{c} \times \mathfrak{T}^{\mathrm{II}}_{(2)}). \quad (118)$$

Anhang: Transformationssätze

Zur Ableitung der folgenden „Sätze" vgl. § 2a. Satz A und B sind bekannt[9], Satz C_1 und C_2 neu[10].

Satz A: Gegeben sei im System S ein kontravarianter Vierervektor $m^i = (\mathfrak{B}; s)$. In einem System S', das S gegenüber die beliebig gerichtete Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ hat, sind die Komponenten von $m'^i = (\mathfrak{B}'; s')$ mit $k^* = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ bestimmt durch:

$$\mathfrak{B}' = \mathfrak{B} + (k^* - 1)\,\frac{\mathfrak{v}}{v}\,\mathfrak{B} \cdot \frac{\mathfrak{v}}{v} - k^* s\,\frac{\mathfrak{v}}{c}$$

$$= \frac{\mathfrak{v}}{v} \times \left[\mathfrak{B}\,\frac{\mathfrak{v}}{v}\right] + \frac{\mathfrak{v}}{v} \cdot k^*\left(\frac{\mathfrak{v}}{v}\,\mathfrak{B} - s\,\frac{v}{c}\right); \quad (119)$$

$$s' = k^*\left(s - \frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{B}\right). \quad (120)$$

Satz B: Gegeben sei in S ein kontravarianter antimetrischer Vierertensor $A^{ik} = (\mathfrak{L}; \mathfrak{R})$. In S' sind dann die Komponenten von $A'^{ik} = (\mathfrak{L}'; \mathfrak{R}')$ bestimmt durch:

$$\mathfrak{L}' = k^*\left(\mathfrak{L} + \frac{\mathfrak{v}}{c} \times \mathfrak{R}\right) + (1 - k^*)\,\frac{\mathfrak{v}}{v}\,\mathfrak{L} \cdot \frac{\mathfrak{v}}{v}$$

$$= k^*\,\frac{\mathfrak{v}}{v} \times \left(\mathfrak{L} \times \frac{\mathfrak{v}}{c} + \mathfrak{R}\,\frac{r}{c}\right) + \frac{\mathfrak{v}}{v} \cdot \mathfrak{L}\,\frac{\mathfrak{v}}{v}; \quad (121)$$

$$\mathfrak{R}' = k^*\left(\mathfrak{R} - \frac{\mathfrak{v}}{c} \times \mathfrak{L}\right) + (1 - k^*)\,\frac{\mathfrak{v}}{v}\,\mathfrak{R} \cdot \frac{\mathfrak{v}}{v}$$

$$= k^*\,\frac{\mathfrak{v}}{v} \times \left(\mathfrak{R} \times \frac{\mathfrak{v}}{v} - \mathfrak{L}\,\frac{r}{c}\right) + \frac{\mathfrak{v}}{v} \cdot \mathfrak{R}\,\frac{\mathfrak{v}}{v}. \quad (122)$$

[9] W. v. Ignatowsky, Archiv Math. Physik (3) **18**, 22/23 [1911]; H. Epheser u. T. Schlomka[2], Anhang.

[10] Ansätze zu Satz C findet man bei J. Ishiwara, Jb. Radioakt. Elektronik **9**, 607 [1912], und bei M. v. Laue, Die Relativitätstheorie, 1. Band. 5. Aufl., Anmerkungen auf S. 92 und 148 [1952].

Satz C_1: Gegeben sei in S ein beliebiger kontravarianter Vierertensor $T^{ik} = (\overline{t}; \mathfrak{R}; \mathfrak{U}; s)$. Mit

$$\mathfrak{B}_1 = \mathfrak{R} + (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{R}\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v}; \quad \mathfrak{Z}_1 = \overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{v};$$

$$\mathfrak{B}_2 = \mathfrak{U} + (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{U}\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v}; \quad \mathfrak{Z}_2 = \frac{\mathfrak{v}}{v}\,\overline{t}$$

sind dann die Komponenten von $T'^{ik} = (\overline{t}'; \mathfrak{R}'; \mathfrak{U}'; s')$ bestimmt durch:

$$s' = k^{*2}\left(s - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{U} - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{R} + \frac{\mathfrak{v}}{c}\overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{c}\right), \tag{123}$$

$$\frac{1}{k^*}\cdot\mathfrak{U}' = -k^* s\frac{\mathfrak{v}}{c} + \mathfrak{B}_2 + \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{B}_1\cdot\frac{\mathfrak{v}}{c} - \frac{v}{c}\mathfrak{Z}_2 - (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{Z}_2\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v}, \tag{124}$$

$$\frac{1}{k^*}\cdot\mathfrak{R}' = -k^* s\frac{\mathfrak{v}}{c} + \mathfrak{B}_1 + \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{B}_2\cdot\frac{\mathfrak{v}}{c} - \frac{v}{c}\mathfrak{Z}_1 - (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{Z}_1\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v}, \tag{125}$$

$$\overline{t'} = k^{*2} s\overline{\frac{\mathfrak{v}}{c}\frac{\mathfrak{v}}{c}} - k^*\overline{\mathfrak{B}_1\frac{\mathfrak{v}}{c}} - k^*\overline{\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{B}_2} + \overline{t} + (k^* - 1)\left\{\overline{\mathfrak{Z}_1\frac{\mathfrak{v}}{v}} + \overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{Z}_2}\right\} + (k^* - 1)^2\frac{\mathfrak{v}}{v}\overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{v}\cdot\overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\frac{\mathfrak{v}}{v}}. \tag{126}$$

Bei einem *symmetrischen* Tensor gelten die Vereinfachungen:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{U}, \quad \mathfrak{B}_1 = \mathfrak{B}_2 \text{ und } \mathfrak{Z}_1 = \mathfrak{Z}_2.$$

Satz C_2: Gegeben sei in S ein beliebiger kontravarianter Vierertensor $T^{ik} = (\overline{t}; \mathfrak{R}; \mathfrak{U}; s)$. Mit

$$S_1 = s - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{U}; \quad \mathfrak{W}_1 = \mathfrak{R} - \overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{c};$$

$$S_2 = s - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{R}; \quad \mathfrak{W}_2 = \mathfrak{U} - \frac{\mathfrak{v}}{c}\overline{t}$$

sind dann die Komponenten s', $\mathfrak{U}'$ und $\mathfrak{R}'$ von T'^{ik} bestimmt durch:

$$s' = k^{*2}\left(S_1 - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{W}_1\right) = k^{*2}\left(S_2 - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{W}_2\right); \tag{127}$$

$$\frac{1}{k^*}\cdot\mathfrak{U}' = \mathfrak{W}_2 + (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{W}_2\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v} - k^* S_2\frac{\mathfrak{v}}{c} = \frac{\mathfrak{v}}{v}\times\left[\mathfrak{W}_2\frac{\mathfrak{v}}{v}\right] + \frac{\mathfrak{v}}{v}\cdot k^*\left(\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{W}_2 - S_2\frac{v}{c}\right); \tag{128}$$

$$\frac{1}{k^*}\cdot\mathfrak{R}' = \mathfrak{W}_1 + (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{W}_1\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v} - k^* S_1\frac{\mathfrak{v}}{c} = \frac{\mathfrak{v}}{v}\times\left[\mathfrak{W}_1\frac{\mathfrak{v}}{v}\right] + \frac{\mathfrak{v}}{v}\cdot k^*\left(\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{W}_1 - S_1\frac{v}{c}\right). \tag{129}$$

Die Raum-Raum-Komponenten von T'^{ik} sind mit

$$\mathfrak{S}_1 = \frac{\mathfrak{v}}{v}\times\left\{k^*\mathfrak{R}\times\frac{\mathfrak{v}}{c} - (k^* - 1)\overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{v}\times\frac{\mathfrak{v}}{v}\right\},$$

$$\mathfrak{S}_2 = \frac{\mathfrak{v}}{v}\times\left\{k^*\mathfrak{U}\times\frac{\mathfrak{v}}{c} - (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\overline{t}\times\frac{\mathfrak{v}}{v}\right\}$$

bestimmt durch:

$$\overline{t'} = \overline{t} - \overline{\mathfrak{S}_1\frac{\mathfrak{v}}{v}} - \overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{S}_2} + k^{*2}\overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\frac{\mathfrak{v}}{v}}\cdot\frac{\mathfrak{v}}{c}\left(s\frac{\mathfrak{v}}{c} - \mathfrak{U} - \mathfrak{R} + \overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{c}\right) = \overline{t} - \overline{\mathfrak{S}_1\frac{\mathfrak{v}}{v}} - \overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{S}_2} + \overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\frac{\mathfrak{v}}{v}}(s' - s). \tag{130}$$

Bei einem *symmetrischen* Tensor gelten die Vereinfachungen

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{U}, \; S_1 = S_2, \; \mathfrak{W}_1 = \mathfrak{W}_2 \text{ und } \mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S}_2.$$

Herrn Dr. H. Epheser danke ich für einige klärende Besprechungen des Themas.

Über den g-Faktor des Elektrons nach der klassischen Feldmechanik

Von Ludwig Waldmann

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 645–648 [1952]; eingegangen am 7. Juli 1952)

Zunächst wird im Anschluß an die Arbeiten von Bopp unter Zugrundelegung eines klassischen Wirkungsprinzips der Begriff der allgemeinen Feldmechanik kurz erläutert, in welcher speziell die Mechanik des Hönlschen Pol-Dipol-Teilchens enthalten ist. Wie bekannt, enthält der Drehimpuls spinartige Zusatzglieder. Bei homogenem, zeitlich konstanten elektromagnetischen Feld existiert nun ein exaktes Integral der Bewegungsgleichungen, demzufolge dem feldmechanischen Elektron ganz allgemein ein magnetisches Moment $\vec{\mu}_{\text{magnetisch}} = (e/m_0 c)\mathfrak{S}$, wo $\mathfrak{S}$ der axiale Spinvektor ist, zuzuschreiben wäre ($e = -|e|$ = Elektronenladung; m_0 = Ruhmasse). Gleichzeitig ist ein elektrisches Moment vorhanden $\vec{\mu}_{\text{elektrisch}} = (e/m_0 c)\mathfrak{T}$, wo $\mathfrak{T}$ ein polarer Vektor ist, der mit $\mathfrak{S}$ zusammen einen Sechservektor aufbaut. Der anomale g-Faktor 2 des Elektrons, wie ihn die Dirac-Gleichung ergibt, wird so in einfacher Weise auch klassisch verständlich.

Satz C_1: Gegeben sei in S ein beliebiger kontravarianter Vierertensor $T^{ik} = (\overline{t}; \mathfrak{R}; \mathfrak{U}; s)$. Mit

$$\mathfrak{B}_1 = \mathfrak{R} + (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{R}\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v}; \quad \mathfrak{Z}_1 = \overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{v};$$

$$\mathfrak{B}_2 = \mathfrak{U} + (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{U}\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v}; \quad \mathfrak{Z}_2 = \frac{\mathfrak{v}}{v}\,\overline{t}$$

sind dann die Komponenten von $T'^{ik} = (\overline{t}'; \mathfrak{R}'; \mathfrak{U}'; s')$ bestimmt durch:

$$s' = k^{*2}\left(s - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{U} - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{R} + \frac{\mathfrak{v}}{c}\overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{c}\right), \tag{123}$$

$$\frac{1}{k^*}\cdot\mathfrak{U}' = -k^* s\frac{\mathfrak{v}}{c} + \mathfrak{B}_2 + \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{B}_1\cdot\frac{\mathfrak{v}}{c} - \frac{v}{c}\mathfrak{Z}_2 - (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{Z}_2\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v}, \tag{124}$$

$$\frac{1}{k^*}\cdot\mathfrak{R}' = -k^* s\frac{\mathfrak{v}}{c} + \mathfrak{B}_1 + \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{B}_2\cdot\frac{\mathfrak{v}}{c} - \frac{v}{c}\mathfrak{Z}_1 - (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{Z}_1\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v}, \tag{125}$$

$$\overline{t'} = k^{*2}s\overline{\frac{\mathfrak{v}}{c}\frac{\mathfrak{v}}{c}} - k^*\overline{\mathfrak{B}_1\frac{\mathfrak{v}}{c}} - k^*\overline{\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{B}_2} + \overline{t} + (k^* - 1)\left\{\overline{\mathfrak{Z}_1\frac{\mathfrak{v}}{v}} + \overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{Z}_2}\right\} + (k^* - 1)^2\frac{\mathfrak{v}}{v}\overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{v}\cdot\overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\frac{\mathfrak{v}}{v}}. \tag{126}$$

Bei einem *symmetrischen* Tensor gelten die Vereinfachungen:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{U}, \quad \mathfrak{B}_1 = \mathfrak{B}_2 \text{ und } \mathfrak{Z}_1 = \mathfrak{Z}_2.$$

Satz C_2: Gegeben sei in S ein beliebiger kontravarianter Vierertensor $T^{ik} = (\overline{t}; \mathfrak{R}; \mathfrak{U}; s)$. Mit

$$S_1 = s - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{U}; \quad \mathfrak{W}_1 = \mathfrak{R} - \overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{c};$$

$$S_2 = s - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{R}; \quad \mathfrak{W}_2 = \mathfrak{U} - \frac{\mathfrak{v}}{c}\overline{t}$$

sind dann die Komponenten s', $\mathfrak{U}'$ und $\mathfrak{R}'$ von T'^{ik} bestimmt durch:

$$s' = k^{*2}\left(S_1 - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{W}_1\right) = k^{*2}\left(S_2 - \frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{W}_2\right); \tag{127}$$

$$\frac{1}{k^*}\cdot\mathfrak{U}' = \mathfrak{W}_2 + (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{W}_2\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v} - k^* S_2\frac{\mathfrak{v}}{c} = \frac{\mathfrak{v}}{v}\times\left[\mathfrak{W}_2\frac{\mathfrak{v}}{v}\right] + \frac{\mathfrak{v}}{v}\cdot k^*\left(\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{W}_2 - S_2\frac{v}{c}\right); \tag{128}$$

$$\frac{1}{k^*}\cdot\mathfrak{R}' = \mathfrak{W}_1 + (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{W}_1\cdot\frac{\mathfrak{v}}{v} - k^* S_1\frac{\mathfrak{v}}{c} = \frac{\mathfrak{v}}{v}\times\left[\mathfrak{W}_1\frac{\mathfrak{v}}{v}\right] + \frac{\mathfrak{v}}{v}\cdot k^*\left(\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{W}_1 - S_1\frac{v}{c}\right). \tag{129}$$

Die Raum-Raum-Komponenten von T'^{ik} sind mit

$$\mathfrak{S}_1 = \frac{\mathfrak{v}}{v}\times\left\{k^*\mathfrak{R}\times\frac{\mathfrak{v}}{c} - (k^* - 1)\overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{v}\times\frac{\mathfrak{v}}{v}\right\},$$

$$\mathfrak{S}_2 = \frac{\mathfrak{v}}{v}\times\left\{k^*\mathfrak{U}\times\frac{\mathfrak{v}}{c} - (k^* - 1)\frac{\mathfrak{v}}{v}\overline{t}\times\frac{\mathfrak{v}}{v}\right\}$$

bestimmt durch:

$$\overline{t'} = \overline{t} - \overline{\mathfrak{S}_1\frac{\mathfrak{v}}{v}} - \overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{S}_2} + k^{*2}\overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\frac{\mathfrak{v}}{v}}\cdot\frac{\mathfrak{v}}{c}\left(s\frac{\mathfrak{v}}{c} - \mathfrak{U} - \mathfrak{R} + \overline{t}\,\frac{\mathfrak{v}}{c}\right) = \overline{t} - \overline{\mathfrak{S}_1\frac{\mathfrak{v}}{v}} - \overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\mathfrak{S}_2} + \overline{\frac{\mathfrak{v}}{v}\frac{\mathfrak{v}}{v}}(s' - s). \tag{130}$$

Bei einem *symmetrischen* Tensor gelten die Vereinfachungen

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{U}, \; S_1 = S_2, \; \mathfrak{W}_1 = \mathfrak{W}_2 \text{ und } \mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S}_2.$$

Herrn Dr. H. Epheser danke ich für einige klärende Besprechungen des Themas.

Über den g-Faktor des Elektrons nach der klassischen Feldmechanik

Von Ludwig Waldmann

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 645–648 [1952]; eingegangen am 7. Juli 1952)

Zunächst wird im Anschluß an die Arbeiten von Bopp unter Zugrundelegung eines klassischen Wirkungsprinzips der Begriff der allgemeinen Feldmechanik kurz erläutert, in welcher speziell die Mechanik des Hönlschen Pol-Dipol-Teilchens enthalten ist. Wie bekannt, enthält der Drehimpuls spinartige Zusatzglieder. Bei homogenem, zeitlich konstanten elektromagnetischen Feld existiert nun ein exaktes Integral der Bewegungsgleichungen, demzufolge dem feldmechanischen Elektron ganz allgemein ein magnetisches Moment $\vec{\mu}_{\text{magnetisch}} = (e/m_0 c)\mathfrak{S}$, wo $\mathfrak{S}$ der axiale Spinvektor ist, zuzuschreiben wäre ($e = -|e|$ = Elektronenladung; m_0 = Ruhmasse). Gleichzeitig ist ein elektrisches Moment vorhanden $\vec{\mu}_{\text{elektrisch}} = (e/m_0 c)\mathfrak{T}$, wo $\mathfrak{T}$ ein polarer Vektor ist, der mit $\mathfrak{S}$ zusammen einen Sechservektor aufbaut. Der anomale g-Faktor 2 des Elektrons, wie ihn die Dirac-Gleichung ergibt, wird so in einfacher Weise auch klassisch verständlich.

Hönl[1] hat ein klassisches relativistisches Modell des Elektrons, das sogenannte Pol-Dipol-Teilchen, angegeben, welches in enger Korrespondenz zur Dirac-Theorie den Spin des Elektrons beschreibt. Zu noch allgemeineren derartigen Modellen gelangte Bopp[2]. Er ging von einer umfassenden linearen Feldtheorie aus, die eine Erweiterung der Maxwell-Lorentzschen Theorie darstellt, und untersuchte die Bewegung von Punktsingularitäten in diesem Feld. Die Singularitäten werden mit den Elektronen identifiziert, es entsteht die klassische „Feldmechanik" des Elektrons. Dabei zeigte sich, daß die Feldmechanik, auch ohne Benutzung des Feldbegriffs, direkt aus einem Wirkungsprinzip hergeleitet werden kann. Dieses Wirkungsprinzip wurde auch von Feynman[3] diskutiert.

Im folgenden soll untersucht werden, welches magnetische Moment die Feldmechanik dem Elektron zuschreibt. Den Ausgangspunkt bildet dabei das Bopp-Feynmansche Wirkungsprinzip in seiner allgemeinsten Gestalt.

1. Das Wirkungsprinzip und die Bewegungsgleichungen der Feldmechanik

Es seien N punktförmig gedachte Elektronen durch ihre Weltlinien $x_\mu^{(a)}(\lambda)$ beschrieben ($a=1,\ldots,N$; $\mu=1,\ldots,4$; $x_4=ict$; λ beliebiger Kurvenparameter). Nach dem Wirkungsprinzip sollen die Weltlinien so verlaufen, daß

$$W=\frac{e^2}{2c}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\int\int f(\sigma^{(ab)})\,dx_\mu^{(a)}\,d\bar{x}_\mu^{(b)}=\text{Minimum}. \tag{1}$$

Dabei ist

$$\sigma^{(ab)}=-(x_\mu^{(a)}-\bar{x}_\mu^{(b)})\,(x_\mu^{(a)}-\bar{x}_\mu^{(b)}) \tag{2}$$

das Quadrat des vierdimensionalen Abstands. Über die Strukturfunktion $f(\sigma)$, die aus dimensionellen Gründen eine charakteristische Länge enthalten muß, sollen keine speziellen Annahmen gemacht werden. Ein bestimmter spezieller Ansatz für $f(\sigma)$ liefert das Hönlsche Modell. Ohne Einschränkung kann $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\sigma)\,d\sigma=1$ verlangt werden. Die Integrationen gehen über die ganzen Weltlinien. Der Faktor $e^2/2c$ (e = Elektronenladung, c = Lichtgeschwindigkeit) ist unwesentlich und nur hinzugefügt, damit W die konventionelle Dimension einer Wirkung hat. Die Lorentz-Invarianz des Wirkungsprinzips ist evident.

Wir fassen nun das Elektron $a=1$ ins Auge. Die Bewegung der übrigen Elektronen sei bereits bekannt und werde durch das Elektron $a=1$ nicht merkbar beeinflußt. Dann ist

$$W=\frac{e^2}{2c}\int\int f(\sigma^{(11)})\,dx_\mu^{(1)}\,d\bar{x}_\mu^{(1)}+\frac{e}{c}\int A_\mu^{(1)}\,dx_\mu^{(1)}+\text{Gegebenes} \tag{3}$$

mit der Abkürzung

$$A_\mu^{(1)}(x^{(1)})=e\sum_{b=2}^{N}\int f(\sigma^{(1b)})\,d\bar{x}_\mu^{(b)}. \tag{4}$$

Die $A_\mu^{(1)}$, die Komponenten des Viererpotentials des äußeren Feldes für das Teilchen $a=1$, sind also gegebene Ortsfunktionen. Nun denken wir uns noch in $\sigma^{(11)}$ die Taylor-Entwicklung

$$\bar{x}_\mu^{(1)}=x_\mu^{(1)}(\bar{\lambda})=x_\mu^{(1)}(\lambda)+x_\mu^{(1)\prime}(\lambda)\,(\bar{\lambda}-\lambda)+\frac{1}{2!}x_\mu^{(1)\prime\prime}(\lambda)\,(\bar{\lambda}-\lambda)^2+\ldots$$

eingesetzt und in (3) die Integration über $d\bar{x}_\mu^{(1)}=\bar{x}_\mu^{(1)\prime}d\bar{\lambda}$ ausgeführt. So entsteht für die Weltlinie $x^{(1)}(\lambda)$, indem wir nun den Index $a=1$ weglassen, das mit (3) äquivalente Wirkungsprinzip

$$\int L\,d\lambda=\int\left[L_0(x',x'',x''',\ldots)+\frac{e}{c}A_\mu x_\mu'\right]d\lambda=\text{Minimum}. \tag{5}$$

Die für den feldfreien Raum gültige Lagrange-Funktion L_0 enthält also Ableitungen der Koordinaten von beliebig hoher Ordnung.

Die formale Behandlung der Variationsaufgabe (5) kann nach dem Verfahren der Lagrangeschen Multiplikatoren erfolgen. Wir beschränken uns auf ein L_0, das Ableitungen bis x''' enthält. Die Übertragung auf den allgemeinsten Fall liegt auf der Hand. Es wird also verlangt

$$\delta\int L\,d\lambda=\int\left(\frac{\partial L}{\partial x_\mu}\delta x_\mu+\frac{\partial L}{\partial x_\mu'}\delta x_\mu'+\frac{\partial L}{\partial x_\mu''}\delta x_\mu''+\frac{\partial L}{\partial x_\mu'''}\delta x_\mu'''\right)d\lambda=0, \tag{6}$$

wobei

$$\frac{d}{d\lambda}(\delta x_\alpha)-\delta x_\alpha'=0;\quad\frac{d}{d\lambda}(\delta x_\alpha')-\delta x_\alpha''=0;\quad\frac{d}{d\lambda}(\delta x_\alpha'')-\delta x_\alpha'''=0. \tag{7}$$

[1] H. Hönl, Ann. Physik **33**, 565 [1938]; H. Hönl u. A. Papapetrou, Z. Physik **112**, 512 [1939].

[2] F. Bopp, Ann. Physik **38**, 345 [1940]; **42**, 573 [1943]; Z. Naturforschg. **3a**, 564 [1948].

[3] R. P. Feynman, Physic. Rev. **74**, 939 [1948].

Die Nebenbedingungen (7) gelten für jeden Wert von λ. Wir berücksichtigen sie, indem wir sie bzw. mit den Lagrangeschen Multiplikatoren (den zu x_μ, x'_μ, x''_μ kanonisch konjugierten Impulsen) $p_\mu(\lambda)$, $s_\mu(\lambda)$, $t_\mu(\lambda)$ multiplizieren und über λ integrieren. Durch je eine partielle Integration und Benutzung des Verschwindens von $\delta x_\mu, \delta x'_\mu, \delta x''_\mu$ an den Grenzen entstehen so die Bedingungen

$$\begin{aligned} -\int (p'_\mu\,\delta x_\mu + p_\mu\,\delta x'_\mu)\,\mathrm{d}\lambda &= 0\,,\\ -\int (s'_\mu\,\delta x'_\mu + s_\mu\,\delta x''_\mu)\,\mathrm{d}\lambda &= 0\,,\\ -\int (t'_\mu\,\delta x''_\mu + t_\mu\,\delta x'''_\mu)\,\mathrm{d}\lambda &= 0\,. \end{aligned}$$

Im Verein mit (6) ergeben sich die bekannten Bewegungs- bzw. Definitionsgleichungen der Impulse:

$$p'_\mu = \frac{\partial L}{\partial x_\mu};\quad p_\mu + s'_\mu = \frac{\partial L}{\partial x'_\mu};\quad s_\mu + t'_\mu = \frac{\partial L}{\partial x''_\mu};\quad t_\mu = \frac{\partial L}{\partial x'''_\mu}.$$

Mit den Abkürzungen

$$P_\mu = p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu;\quad F_{\mu\nu} = \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu} \tag{8}$$

hat man nach (5) auch

$$P'_\mu = \frac{e}{c}F_{\mu\nu}x'_\nu;\quad P_\mu + s'_\mu = \frac{\partial L_0}{\partial x'_\mu};\quad s_\mu + t'_\mu = \frac{\partial L_0}{\partial x''_\mu};\quad t_\mu = \frac{\partial L_0}{\partial x'''_\mu}. \tag{9}$$

Die erste dieser Beziehungen ist bereits aus der Lorentz-Minkowskischen Mechanik geläufig. Die übrigen besagen u. a. nach Hönl und Bopp spinartige Zusätze zum Drehimpuls. Um dies zu erkennen, stellen wir den Momentensatz auf.

2. Die Lorentz-Invarianz von L_0 und der Momentensatz

Durch

$$\tilde{x}_\mu = x_\mu + w_{\mu\nu}x_\nu,\ \text{wo}\ w_{\mu\nu} = -w_{\nu\mu},$$

sei eine beliebige infinitesimale Lorentz-Transformation gegeben. L_0 muß, da ja die Ausgangsgleichung (1) lorentzinvariant ist, die Invarianzforderung erfüllen

$$L_0(\tilde{x}', \tilde{x}'', \tilde{x}''') - L_0(x', x'', x''') \equiv 0\,.$$

Diese lautet ausführlich (Glieder $\sim w^2$ bleiben sinngemäß weg)

$$\begin{aligned} &w_{\mu\nu}\left(x'_\nu\frac{\partial L_0}{\partial x'_\mu} + x''_\nu\frac{\partial L_0}{\partial x''_\mu} + x'''_\nu\frac{\partial L_0}{\partial x'''_\mu}\right)\\ &\quad= \frac{1}{2}w_{\mu\nu}\left(x'_\nu\frac{\partial L_0}{\partial x'_\mu} - x'_\mu\frac{\partial L_0}{\partial x'_\nu} + \ldots\right)\\ &\quad= -\sum_{\mu<\nu} w_{\mu\nu}\left(x'_\mu\frac{\partial L_0}{\partial x'_\nu} - x'_\nu\frac{\partial L_0}{\partial x'_\mu} + \ldots\right) = 0. \end{aligned}$$

Nun ist $w_{\mu\nu}$ für $\mu < \nu$ willkürlich. Somit müssen alle Klammerausdrücke der letzten Summe einzeln verschwinden. Nach (9) hat man also

$$\begin{aligned} &x'_\mu(P_\nu + s'_\nu) - x_\nu(P_\mu + s'_\mu) + x''_\mu(s_\nu + t'_\nu)\\ &\qquad - x''_\nu(s_\mu + t'_\mu) + x'''_\mu t_\nu - x'''_\nu t_\mu = 0\,, \end{aligned}$$

oder auch

$$x'_\mu P_\nu - x'_\nu P_\mu + S'_{\mu\nu} = 0\,, \tag{10}$$

wo abgekürzt wurde

$$S_{\mu\nu} = x'_\mu s_\nu - x'_\nu s_\mu + x''_\mu t_\nu - x''_\nu t_\mu\,. \tag{11}$$

Wir formen (10) nochmals um, indem wir bemerken, daß

$$\begin{aligned} x'_\mu P_\nu &= (x_\mu p_\nu)' - x_\mu p'_\nu - \frac{e}{c}x'_\mu A_\nu\\ &= (x_\mu p_\nu)' - \frac{e}{c}\left(x_\mu\frac{\partial A_\lambda}{\partial x_\nu}x'_\lambda + x'_\mu A_\nu\right). \end{aligned}$$

Somit ist

$$\begin{aligned} M'_{\mu\nu} = \frac{e}{c}\Big[&\left(x_\mu\frac{\partial A_\lambda}{\partial x_\nu} - x_\nu\frac{\partial A_\lambda}{\partial x_\mu}\right)x'_\lambda + x'_\mu A_\nu\\ &- x'_\nu A_\mu\Big], \end{aligned} \tag{10'}$$

wo abgekürzt wurde

$$M_{\mu\nu} = x_\mu p_\nu - x_\nu p_\mu + S_{\mu\nu}\,. \tag{12}$$

Gl. (10) oder (10') ist der Momentensatz. Wenn $A_\mu = 0$, so gilt $M_{\mu\nu} = \text{const}$. Die räumlichen Komponenten M_{kl} $(k, l = 1, 2, 3)$ sind demnach als Drehimpuls des Teilchens aufzufassen. Bezeichnet man $x_k p_l - x_l p_k$ als Bahndrehimpuls, so ist S_{kl} als Spin des Teilchens aufzufassen. Bewegt sich das Teilchen speziell in einem zeitlich konstanten homogenen Magnetfeld mit

$$A_k = -\frac{1}{2}H_{kl}\,x_l$$

und einem zeitlich konstanten elektrischen Feld $A_4 = i\Phi$, so hat man nach (10')

$$\begin{aligned} M'_{kl} = \frac{e}{c}\Big[&\frac{1}{2}(x_k x'_m - x_m x'_k)H_{lm}\\ &- \frac{1}{2}(x_l x'_m - x_m x'_l)H_{km} + \left(x_k\frac{\partial\Phi}{\partial x_l} - x_l\frac{\partial\Phi}{\partial x_k}\right)i x_4'\Big]. \end{aligned}$$

Im elektrischen Radialfeld $\Phi(r)$ verschwindet der letzte Term rechts und man hat

$$(H_{kl}M_{kl})' = \frac{e}{c}(x_k x'_m - x_m x'_k)H_{kl}H_{lm} = 0\,.$$

Diese Beziehung ist im Einklang mit der Auffassung von M_{kl} als Drehimpulstensor; denn sie besagt, daß die Komponente des Drehimpulsvektors in Richtung des Magnetfelds konstant ist.

3. Das magnetische und elektrische Moment

Um nun zu erkennen, welches magnetische und elektrische Moment dem Teilchen zuzuschreiben ist, multiplizieren wir (10) mit $\frac{e}{c} F_{\nu\mu}$ und summieren, wobei wir (9) benutzen:

$$2\frac{e}{c}F_{\nu\mu}\,x'_\mu P_\nu + \frac{e}{c}F_{\nu\mu}\,S'_{\mu\nu} = 2P'_\nu P_\nu - \frac{e}{c}F_{\mu\nu}\,S'_{\mu\nu} = 0$$

oder auch

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left(P_\mu P_\mu - \frac{e}{c}F_{\mu\nu}S_{\mu\nu}\right) + \frac{e}{c}\frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial x_\lambda}x'_\lambda S_{\mu\nu} = 0. \quad (13)$$

In zeitlich konstantem, räumlich homogenen Feld verschwindet der letzte Term exakt und es gilt

$$P_\mu P_\mu - \frac{e}{c}F_{\mu\nu}S_{\mu\nu} + p_0^2 = 0, \text{ wo } p_0 = \text{const.} \quad (14)$$

Zur physikalischen Interpretation dieser Beziehung gehen wir zur Vektorschreibweise über. Wir führen die reellen Vektoren $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{T}$ ein durch

$$F_{12} = H_3 \text{ usw.}; \; F_{k4} = -iE_k; \; S_{12} = S_3 \text{ usw.}; \; S_{k4} = iT_k.$$

Damit schreibt sich (14)

$$P_\mu P_\mu - 2\frac{e}{c}(\mathfrak{H}\mathfrak{S} + \mathfrak{E}\mathfrak{T}) + p_0^2 = 0$$

oder

$$P_4 = i\left[p_0^2 + P_k P_k - 2\frac{e}{c}(\mathfrak{H}\mathfrak{S} + \mathfrak{E}\mathfrak{T})\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Im Grenzfall kleinen Impulses $P_k P_k \ll -P_4^2 \approx p_0^2$ ergibt sich

$$P_4 \approx i\left[p_0 + \frac{P_k P_k}{2p_0} - \frac{e}{p_0 c}(\mathfrak{H}\mathfrak{S} + \mathfrak{E}\mathfrak{T})\right].$$

Mit $P_4 = p_4 - \frac{e}{c}A_4 = \frac{i}{c}(E - e\Phi)$, wo E die Energie bedeutet, und $p_0 = m_0 c$ hat man auch

$$E \approx m_0 c^2 + \frac{1}{2m_0}P_k P_k + e\Phi - \frac{e}{m_0 c}(\mathfrak{H}\mathfrak{S} + \mathfrak{E}\mathfrak{T}). \quad (15)$$

Ohne das letzte Glied rechts ist dies der geläufige Energieausdruck der klassischen nichtrelativistischen Mechanik. Das letzte Glied legt es nun nahe, dem feldmechanischen Elektron ein magnetisches und ein elektrisches Dipolmoment zuzuschreiben

$$\vec{\mu}_{\text{magnet.}} = \frac{e}{m_0 c}\mathfrak{S}, \quad \vec{\mu}_{\text{elektr.}} = \frac{e}{m_0 c}\mathfrak{T}. \quad (16)$$

Das magnetische Moment ist also dem Spin $\mathfrak{S}$ proportional. Das gyromagnetische Verhältnis g, definiert durch $\vec{\mu}_{\text{magnet.}} = g\frac{e}{2m_0 c}\mathfrak{S}$ hat im Sinne der Gl. (15) ganz allgemein, bei beliebiger Wahl der Funktion $f(\sigma)$ in (3), den Wert $g = 2$, denselben Wert, wie er sich auf Grund der Dirac-Gleichung für das Elektron ergibt. (Wir haben die Elektronenladung mit $e = -|e|$ bezeichnet.)

Allerdings gilt dieser exakte Wert $g = 2$ gemäß (13) nur für raumzeitlich konstante Felder. Im allgemeinen Fall ist (13) nicht integrabel. *Definiert* man dann eine Größe p_0 durch (14), so besagt (13), daß die Ruhmasse veränderlich ist und von der Vorgeschichte abhängt. Bei zeitabhängigem m_0 entfällt wohl auch die obige Interpretation von (15) und der exakte Faktor $g = 2$. Ob dies korrespondenzmäßig etwas mit dem Lamb-Effekt zu tun hat, der ja gerade an den S-Bahnen in dem stark inhomogenen Coulomb-Feld in Kernnähe auftritt, muß dahingestellt bleiben.

Endlich liegt es nahe, (14) mit der iterierten Dirac-Gleichung

$$\left[\mathbf{P}_\mu \mathbf{P}_\mu - \frac{e}{c}F_{\mu\nu}\frac{\hbar}{4i}(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu) + p_0^2\right]\psi = 0 \quad (17)$$

zu vergleichen. Die formale Ähnlichkeit beider Beziehungen ist groß. Sie gleichen sich auch insofern, als beide die Bewegung nicht eindeutig festlegen. (14) ist ja lediglich ein Integral der Bewegungsgleichungen, die tatsächlich durchlaufene Bahn läßt sich mittels (14) allein nicht ermitteln. Und auch die Lösungsmannigfaltigkeit von (17) ist größer als die der Dirac-Gleichung selbst. Aber es bestehen auch wesentliche Unterschiede. Das Dirac-Elektron hat, entsprechend dem Ansatz einer vierkomponentigen Wellenfunktion, einen Spin von festem Absolutbetrag, und Gl. (17) beansprucht Gültigkeit für beliebige inhomogene Felder. Der Spin des klassischen feldmechanischen Elektrons, dessen zeitliche Änderung in den Gln. (9) enthalten ist, hat dagegen keinen festen Absolutbetrag — man könnte höchstens vermuten, daß sein Betrag in nichtrelativistischer Näherung adiabatisch invariant ist — und Gl. (14) gilt, wie schon betont, in beliebigen inhomogenen Feldern nicht streng.

Den Herren Professoren H. Hönl und F. Bopp danke ich vielmals für Diskussionen über einschlägige Fragen.

^{55}Cr, ein neues Chrom-Isotop mit T = 3,52 min Halbwertszeit

Von A. FLAMMERSFELD und W. HERR

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 649–651 [1952]; eingegangen am 19. Juli 1952)

^{55}Cr wurde durch die Prozesse Cr (n, γ) und ^{55}Mn (n, p) dargestellt. Es hat die Halbwertszeit $T = 3{,}52 \pm 0{,}03$ min, und sendet β-Strahlen mit der Maximalenergie $E_\beta = 2{,}85$ MeV aus, γ-Strahlen sind nicht vorhanden.

Nach ^{55}Cr ist in neuerer Zeit vergeblich gesucht worden, wobei ältere Angaben über dieses Isotop nicht bestätigt werden konnten. Pool, Cork und Thornton[1] fanden bei Bestrahlung von Chrom mit Neutronen eine starke Aktivität von $T = 1{,}7$ h die mit β-Zerfall verbunden war. Dickson, Mc Daniel und Konopinski[2] fanden bei ähnlichen Versuchen eine Halbwertszeit von $T = 2{,}27$ h, die sich chemisch als Chrom erwies, und die sie ^{55}Cr zuordneten. Amaki, Jumori und Sugimoto[3] gaben $T = 1{,}6$ h für eine aus Cr (d, p) und $T = 1{,}7$ h für dieselbe aus Cr (n, γ) erhaltene Aktivität, die sie ebenfalls ^{55}Cr zuordneten. Seren, Friedlander und Turkel[4] fanden mit Pile-Neutronen $T = 1{,}3$ h und ermittelten den Wirkungsquerschnitt für den (n, γ)-Prozeß.

Daß bei den genannten Versuchen zumindest die Zuordnung nicht zutreffend war, zeigten Nelson und Pool[5] durch Bestrahlung von angereichertem ^{54}Cr und ^{58}Fe. Weder der Prozeß ^{54}Cr (d, p) noch der Prozeß ^{58}Fe (n, α) lieferten nachweisbare Quantitäten der fraglichen Cr-Aktivitäten von 1 bis 2 h. Ferner ergaben Versuche von Miller[6] und Jordan, Scherrer und Zünti[7], daß der Prozeß ^{55}Mn (n, p) nicht die geringsten Spuren der gesuchten Halbwertszeit liefert. Somit war erwiesen, daß die eingangs zitierten Versuche kein ^{55}Cr ergeben hatten.

Im folgenden wird nachgewiesen, daß ^{55}Cr durch die vorauszusehenden Kernprozesse mit Leichtigkeit herstellbar ist und nur auf Grund der Tatsache, daß seine Halbwertszeit und seine β-Energie sehr nahe mit den entsprechenden Werten des ^{52}V zusammenfallen, bisher offenbar der Beobachtung entgangen ist.

1. ^{54}Cr (n, γ) ^{55}Cr

Bei der Bestrahlung von besonders reinem Chromoxyd[8] mit verlangsamten Be + D-Neutronen tritt eine Halbwertszeit von $T = 3{,}52 \pm 0{,}03$ min mit energiereicher β-Strahlung auf, so daß zur Messung gewöhnliche 100 μ-Zählrohre ausreichen. Es lag nahe, die gemessene Aktivität auf ein durch unvermeidbare schnelle Neutronen aus dem Hauptisotop des Chroms nach ^{52}Cr (n, p) gebildetes ^{52}V ($T = 3{,}77$ min) zurückzuführen, um so mehr als Absorptionsversuche nahezu die gleiche β-Energie wie beim ^{52}V ergaben. Bestrahlungen mit und ohne Cadmium zeigten aber, daß die Aktivität aus dem Chrom hauptsächlich mit thermischen Neutronen entsteht, also ein (n, γ)-Prozeß vorliegen muß. Eine minimale Vanadium-Verunreinigung hätte dies auch vortäuschen können, so daß der chemische Nachweis des entstandenen Chroms notwendig war. Zu diesem Zwecke wurden 0,3 g $Cr(OH)_3$ einige Minuten mit verlangsamten Be + D-Neutronen bestrahlt, in konz. HCl gelöst und 5 mg inaktives Vanadium zugegeben. Nach Aufkochen mit H_2O_2 wurde zu der mit Wasser verdünnten Lösung Kupferron zugefügt und der erhaltene Niederschlag von Vanadin-Kupferronat schnell abgesaugt. Eine weitere Vanadium-Fällung ergab, daß die Lösung von aktivem Vanadium frei war und als Chrom-Fraktion im Flüssigkeitszählrohr gemessen werden konnte. In weiteren Versuchen wurde auch das Chrom anschließend als Silberchromat gefällt und der Niederschlag gemessen. Es ergab sich in allen Fällen beim Chrom die vermutete 3,5-min-Aktivität, diese war etwa 15-mal so stark wie die unvermeidbar aus Cr (n, p) ent-

[1] M. L. Pool, J. M. Cork u. R. L. Thornton, Physic. Rev. **52**, 239 [1937].
[2] G. Dickson, P. W. Mc Daniel u. E. J. Konopinski, Physic. Rev. **57**, 351 [1937].
[3] T. Amaki, T. Jumori u. A. Sugimoto, Physic. Rev. **57**, 751 [1940].
[4] L. Seren, H. N. Friedlander u. S. H. Turkel, Physic. Rev. **72**, 888 [1947].
[5] M. E. Nelson u. M. L. Pool, Physic. Rev. **77**, 682 [1950].
[6] D. R. Miller, Physic. Rev. **78**, 808 [1950].
[7] P. Jordan, P. Scherrer u. W. Zünti, Experientia [Basel] **7**, 134 [1951].
[8] Herrn Prof. W. Geilmann, Mainz, sind wir für die Überlassung von besonders reinem Chromoxyd sehr zu Dank verpflichtet.

standene 3,77-min-Aktivität des ^{52}V. Kontrollversuche mit aktiviertem Vanadium und unbestrahltem Chrom ergaben nach Ausführung der gleichen chemischen Trennungen stets eine inaktive Chrom-Fraktion. Somit war die chemische Natur der neuen Aktivität sichergestellt. Von Interesse war noch der Wirkungsquerschnitt σ für den (n, γ)-Prozeß. Zu seiner Ermittlung wurden genau gewogene dünne Chromoxyd-Schichten mit entsprechenden Vanadiumoxydschichten gleichzeitig bestrahlt. Aus dem Aktivitätsverhältnis und dem von Seren und Mitarb.[4] angegebenen σ für Vanadium ergab sich für die Bildung des 3,52-min-Chroms $\sigma = 0{,}005 \cdot 10^{-24}$ cm^2 bezogen auf natürliches Isotopengemisch.

2. ^{55}Mn (n, p) ^{55}Cr

Zur Festlegung der Massenzahl wurde noch der Prozeß ^{55}Mn (n, p) ^{55}Cr herangezogen. Eine kurze Bestrahlung von Mangan mit unverlangsamten Li + D- oder Be + D-Neutronen ohne jede chemische Trennung ergibt außer ^{56}Mn (T = 2,6 h) eine starke Komponente der gesuchten Halbwertszeit. Da Mangan nur das Isotop ^{55}Mn aufweist, wäre der Beweis erbracht, wenn nicht auch hier wieder gleichzeitig ^{52}V durch den Prozeß ^{55}Mn (n, α) gebildet werden könnte[9].

Es wurden daher von dem bestrahlten Mangan Chrom- und Vanadium-Fraktionen abgetrennt und gemessen. Hierbei wird die quantitative chemische Abtrennung des Chroms und Vanadiums noch sehr dadurch erschwert, daß die durch die Kernprozesse entstehenden Atome in den verschiedensten Valenzzuständen vorliegen.

Nach vielen Vorversuchen wurde schließlich folgendermaßen verfahren:

3 g $MnSO_4$ wurden nach Bestrahlung in 30 cm^3 heißer 0,1-n. HNO_3 gelöst, mit 1 Tropfen konz. H_2O_2 versetzt und gekocht. Als Träger wurden 70 mg $K_2Cr_2O_7$ und 30 mg Cr $(OH)_3$ zugegeben. Nach Kühlung wurde mit 60 mg Kupferron das Vanadium gefällt und nach 1—2 min auf einem Membranfilter abgesaugt. Nach einer zweiten Vanadiumfällung wurde im Filtrat das Chrom in heißer alkalischer Lösung mit H_2O_2 oxydiert, vom ausgefällten Mn $(OH)_2$ befreit und als $BaCrO_4$ gefällt und gemessen.

Es war auch möglich, das Vanadium nach dem Versetzen mit Kupferron mit Chloroform quantitativ zu extrahieren und in der beschriebenen Weise weiter zu verfahren.

Als zweite, für Chrom sehr charakteristische Methode[10] wurde dem bestrahlten $MnSO_4$ nach Zugabe von wenig Chrom und Vanadium als Träger das Chrom mit H_2O_2 zu Perchromat oxydiert und bei p_H 1,7 in gekühltem Essigester extrahiert. Die im Schütteltrichter abgezogene und mehrfach gereinigte Chromlösung wurde im Flüssigkeitszählrohr gemessen oder mit 1-n. KOH zurückextrahiert, in essigsaurer Lösung als $BaCrO_4$ gefällt und als Niederschlag gemessen.

Die Ergebnisse waren: Bei Bestrahlung mit unverlangsamten Be + D-Neutronen ergibt die Chrom-Fraktion eine starke 3,5-min-Aktivität (Anfangsaktivität ca. 15000 Teilchen/min), während die Vanadium-Fraktion nur eine Intensität von höchstens 5% der Chrom-Fraktion erreicht. Das aktive Chrom muß aber aus dem Mn durch (n, p)-Prozeß entstanden sein und daher ^{55}Cr darstellen. Bei Bestrahlung mit Be + D-Neutronen ist also die im Mangan auftretende kurzlebige Aktivität zu etwa 95% tatsächlich Chrom und der (n, α)-Prozeß findet in sehr geringem Maße statt.

Bei Bestrahlung mit Li + D-Neutronen ist die Chrom-Fraktion noch wesentlich stärker aktiv mit der Halbwertszeit T = 3,5 min, aber auch die Vanadium-Fraktion besitzt eine erhöhte Aktivität; das Verhältnis beider ist etwa 24:10, so daß in diesem Falle wegen der größeren Neutronenenergie die im Mangan gebildete kurzlebige Aktivität zu etwa 70% aus Chrom besteht. Kontrollversuche mit unbestrahltem Mangansulfat und Zufügung von aktivem Vanadium als Indikator zeigten stets inaktive Chrom- und Mangan-Fraktionen, so daß die chemischen Fällungen einwandfrei waren.

Die Versuche ergeben also eindeutig, daß die neue Chrom-Aktivität der Massenzahl 55 zuzuordnen ist.

3. Halbwertszeit

Obwohl die Halbwertszeit des ^{55}Cr der des ^{52}V sehr ähnlich ist, ließen sich bei genauen Messungen Unterschiede feststellen. Zu diesem Zwecke wurden 1,9 g sorgfältig gereinigtes Chromoxyd je 1 min mit langsamen Neutronen bei möglichst geringem Anteil an schnellen Neutronen bestrahlt und im Zählrohr gemessen. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden 5 identische Versuche addiert und ausgewertet. Eine ähnliche Versuchsreihe wurde mit 50 mg Vanadiumoxyd durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abb. 1, Kurve A u. B, die deutliche Unterschiede erkennen lassen. Für ^{55}Cr ergibt sich $T = 3{,}52 \pm 0{,}03$ min, für ^{52}V $T = 3{,}77 \pm 0{,}03$ min, letzterer Wert in guter Übereinstimmung mit den Werten früherer Autoren.

[9] E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segré, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **149**, 522 [1935], u. weitere Autoren.

[10] R. K. Brookshier u. H. Freund, Analyt. Chem. **23**, 1110 [1951].

4. Energie der Strahlung

Zur Bestimmung d. Energie der ausgesandten Strahlung konnte wegen der kurzen Halbwertszeit nur die Absorptionsmethode Verwendung finden. Für die Herstellung genügend materiefreier starker ^{55}Cr-Präparate sind die Fällungen aus bestrahltem Mangan zu zeitraubend. Die intensivsten Präparate wurden daher mit Hilfe eines Szilard-Chalmers-Verfahrens erhalten.

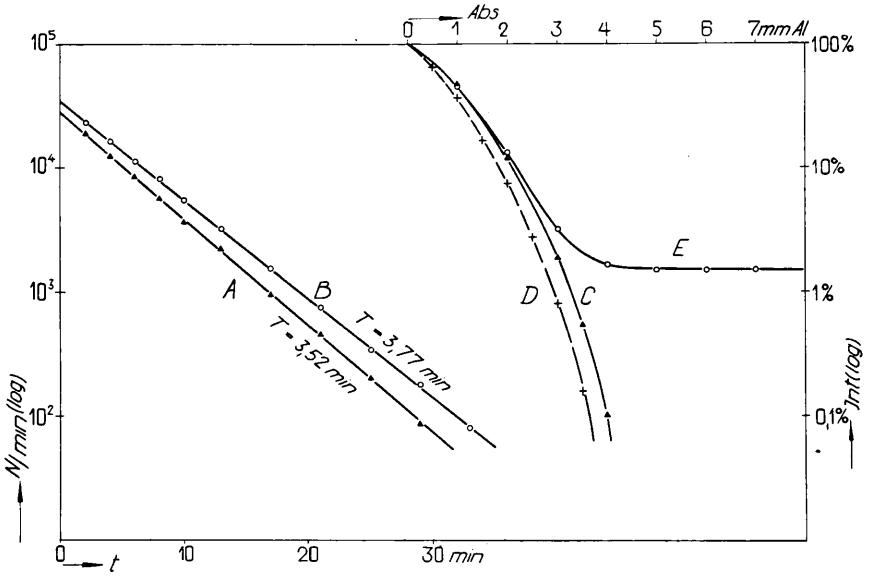


Abb. 1. A: Zeitlicher Abfall des ^{55}Cr. B: Zeitlicher Abfall des ^{52}V. C: Absorptionskurve in Aluminium der β-Strahlen des ^{55}Cr. D: desgl. von ^{104}Rh. E: desgl. von ^{52}V.

Zu diesem Zwecke wurden 30—50 g K_2CrO_4 in Salzform bestrahlt, in heißem Wasser gelöst, mit einigen mg $FeCl_3$ als Träger versetzt, aufgekocht, auf 60° abgekühlt und nach 1—2 min abfiltriert. Der Niederschlag enthielt etwa 30% der gesamten Chrom-Aktivität, was zeigt, daß etwa dieser Anteil nach der Neutroneneinfangreaktion dreiwertig vorliegt und sich so abtrennen läßt[11].

Die erhaltene Absorptionskurve zeigt Abb. 1, Kurve C. Durch Vergleich mit einer in derselben Geometrie aufgenommenen Absorptionskurve des ^{104}Rh (Kurve D) ergibt sich $E_{max} = 2{,}85$ MeV für ^{55}Cr. Im Magnetfeld konnte noch festgestellt werden, daß es sich um β-Strahlen handelt. γ-Strahlen sind keine vorhanden. Zum Vergleich ist noch in Abb. 1, Kurve E, die entsprechende Absorptionskurve der Strahlung des ^{52}V eingezeichnet, die zunächst einen sehr ähnlichen Verlauf hat, aber oberhalb von etwa 4 mm Aluminium einen starken γ-Untergrund aufweist. Da der γ-Untergrund des ^{52}V mindestens die 15-fache Intensität hat wie beim ^{55}Cr, bietet diese Tatsache noch eine weitere physikalische Unterscheidungsmöglichkeit der beiden Aktivitäten.

[11] Über die genaueren chemischen Befunde, in welchen Wertigkeiten das aktive Chrom durch die verschiedenen Kernprozesse gebildet wird, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Das chemische Isotopentrennverfahren als Rektifikationsproblem

Von E. W. Becker und K. Bier

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. 7a, 651–664 [1952]; eingegangen am 4. Juni 1952)

Es wird eine Methode zur Bestimmung optimaler Betriebsbedingungen für Einzelkolonnen und Kolonnen-Kaskaden am Beispiel der ^{13}C-Anreicherung entwickelt. Die Abhängigkeit der Trenneigenschaften der Füllkörperkolonnen von den interessierenden Versuchsparametern wird in 60 Einzelversuchen experimentell bestimmt. Durch ein besonderes Aktivierungsverfahren kann dabei die Trennschärfe der Kolonnen erheblich verbessert werden. Mit den experimentell gewonnenen Daten wird auf Grund der abgeleiteten Formeln eine vierstufige Trennkaskade für eine Produktionsleistung von 0,18 Mol Kohlenstoff pro Tag mit 12% ^{13}C berechnet. Die praktische Ausführung dieser Anlage wird in der folgenden Arbeit beschrieben.

4. Energie der Strahlung

Zur Bestimmung d. Energie der ausgesandten Strahlung konnte wegen der kurzen Halbwertszeit nur die Absorptionsmethode Verwendung finden. Für die Herstellung genügend materiefreier starker ^{55}Cr-Präparate sind die Fällungen aus bestrahltem Mangan zu zeitraubend. Die intensivsten Präparate wurden daher mit Hilfe eines Szilard-Chalmers-Verfahrens erhalten.

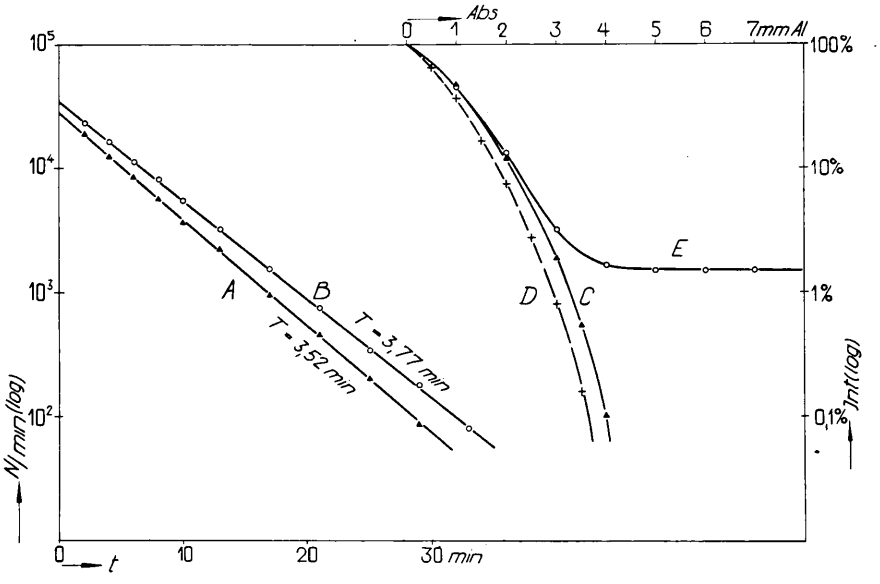


Abb. 1. A: Zeitlicher Abfall des ^{55}Cr. B: Zeitlicher Abfall des ^{52}V. C: Absorptionskurve in Aluminium der β-Strahlen des ^{55}Cr. D: desgl. von ^{104}Rh. E: desgl. von ^{52}V.

Zu diesem Zwecke wurden 30—50 g K_2CrO_4 in Salzform bestrahlt, in heißem Wasser gelöst, mit einigen mg $FeCl_3$ als Träger versetzt, aufgekocht, auf 60° abgekühlt und nach 1—2 min abfiltriert. Der Niederschlag enthielt etwa 30% der gesamten Chrom-Aktivität, was zeigt, daß etwa dieser Anteil nach der Neutroneneinfangreaktion dreiwertig vorliegt und sich so abtrennen läßt[11].

Die erhaltene Absorptionskurve zeigt Abb. 1, Kurve C. Durch Vergleich mit einer in derselben Geometrie aufgenommenen Absorptionskurve des ^{104}Rh (Kurve D) ergibt sich $E_{max} = 2{,}85$ MeV für ^{55}Cr. Im Magnetfeld konnte noch festgestellt werden, daß es sich um β-Strahlen handelt. γ-Strahlen sind keine vorhanden. Zum Vergleich ist noch in Abb. 1, Kurve E, die entsprechende Absorptionskurve der Strahlung des ^{52}V eingezeichnet, die zunächst einen sehr ähnlichen Verlauf hat, aber oberhalb von etwa 4 mm Aluminium einen starken γ-Untergrund aufweist. Da der γ-Untergrund des ^{52}V mindestens die 15-fache Intensität hat wie beim ^{55}Cr, bietet diese Tatsache noch eine weitere physikalische Unterscheidungsmöglichkeit der beiden Aktivitäten.

[11] Über die genaueren chemischen Befunde, in welchen Wertigkeiten das aktive Chrom durch die verschiedenen Kernprozesse gebildet wird, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Das chemische Isotopentrennverfahren als Rektifikationsproblem

Von E. W. Becker und K. Bier

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. 7a, 651–664 [1952]; eingegangen am 4. Juni 1952)

Es wird eine Methode zur Bestimmung optimaler Betriebsbedingungen für Einzelkolonnen und Kolonnen-Kaskaden am Beispiel der ^{13}C-Anreicherung entwickelt. Die Abhängigkeit der Trenneigenschaften der Füllkörperkolonnen von den interessierenden Versuchsparametern wird in 60 Einzelversuchen experimentell bestimmt. Durch ein besonderes Aktivierungsverfahren kann dabei die Trennschärfe der Kolonnen erheblich verbessert werden. Mit den experimentell gewonnenen Daten wird auf Grund der abgeleiteten Formeln eine vierstufige Trennkaskade für eine Produktionsleistung von 0,18 Mol Kohlenstoff pro Tag mit 12% ^{13}C berechnet. Die praktische Ausführung dieser Anlage wird in der folgenden Arbeit beschrieben.

Das von Urey und Mitarbeitern[1] entwickelte chemische Austauschverfahren ist wegen seines hohen Materialdurchsatzes und geringen Energieverbrauches zur industriellen Anreicherung der biologisch wichtigen Isotope ^{13}C, ^{15}N und ^{34}S besonders geeignet. Bei der Planung einer größeren Austauschanlage ergibt sich die Frage, wie eine vorgegebene Trennaufgabe mit möglichst geringem Chemikalienaufwand und möglichst kurzer Anlaufzeit bewältigt werden kann. Obwohl mehrere theoretische Arbeiten über Optimalprinzipien bei Isotopentrennanlagen vorliegen, läßt sich diese Frage nur unvollständig beantworten, da sich diese Arbeiten auf Trennmethoden beziehen, die mit dem Austauschverfahren nicht unmittelbar vergleichbar sind[2], oder das Problem in so allgemeiner Form behandeln, daß eine Spezialisierung Schwierigkeiten bereitet[3]. Außerdem fehlt eine breitere *experimentelle* Untersuchung über die Abhängigkeit der Kolonneneigenschaften von den Versuchsbedingungen, ohne die eine explizite Berechnung von Austauschanlagen nicht möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die experimentellen und theoretischen Unterlagen so ergänzt, daß die Abmessungen und Betriebsbedingungen einer für eine vorgegebene Trennaufgabe „optimalen" Austauschanlage vollständig festgelegt werden können. Unsere Untersuchungen beziehen sich auf die Anreicherung von ^{13}C, das im natürlichen Kohlenstoff zu 1,1% enthalten ist. Das Ergebnis läßt sich jedoch mit geringen Einschränkungen auch auf ^{15}N und ^{34}S übertragen.

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Trenneigenschaften von *Einzel*kolonnen. Als Maß für die Leistungsfähigkeit wird ein Trennvermögen definiert, dessen Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen wie Gasdruck, Flüssigkeitsbelastung, Konzentration der Lösung, Form und Oberflächenzustand der Füllkörper experimentell untersucht wird. Auf Grund dieser Versuche und der theoretischen Ermittlung eines günstigsten Entnahmeverhältnisses können die Bedingungen angegeben werden, unter denen eine Einzelkolonne für die Isotopentrennung optimal arbeitet.

Der zweite Teil behandelt die Kolonnen*staffelung*, die beim Austauschverfahren vor allem zur Verminderung der Einstellzeit von Bedeutung ist. Es werden Formeln abgeleitet, die bei vorgegebener Trennleistung die Dimensionen einer aus „optimalen" Einzelkolonnen zusammengesetzten günstigsten Trenn*kaskade* festlegen. Als Zahlenbeispiel wird mit den im ersten Teil gewonnenen experimentellen Unterlagen eine „optimale" Trennkaskade berechnet, die im Dauerbetrieb pro Tag 0,18 Mol Kohlenstoff mit 12% ^{13}C liefern soll.

Die technische Ausführung dieser Anlage und die mit ihr gewonnenen Erfahrungen werden in der folgenden Arbeit beschrieben.

A. Die Einzelkolonne

1. Das Anreicherungsprinzip

Die hier behandelte chemische Anreicherung des schweren Kohlenstoffisotops basiert auf der geringfügigen Isotopenverschiebung im Gleichgewicht

$$H\,{}^{13}CN + {}^{12}CN' \rightleftharpoons H\,{}^{12}CN + {}^{13}CN', \qquad (1)$$

das durch ein Zweiphasen-System aus wäßriger NaCN-Lösung und gasförmiger Blausäure verwirklicht wird. Bei der auf Urey und Mitarbeiter[1] zurückgehenden Anreicherungsmethode wird der chemische Unterschied der Kohlenstoffisotope, der sich für die Reaktion (1) durch das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[H^{12}CN]_{gas} \cdot [^{13}CN']_{aq}}{[H^{13}CN]_{gas} \cdot [^{12}CN']_{aq}} = \alpha \approx 0{,}97 \qquad (2)$$

beschreiben läßt, in einem Gegenstromverfahren vervielfacht. Dazu wird Blausäure mit natürlicher Isotopenzusammensetzung von unten in eine Füllkörpersäule eingeblasen und am oberen Ende der Kolonne durch Natronlauge quantitativ in NaCN übergeführt. Die NaCN-Lösung läuft im Gegenstrom zur gasförmigen Blausäure über die Füllkörper nach unten, wobei sich der durch (2) charakterisierte Elementareffekt rektifikationsartig vervielfacht. Da das schwere Kohlenstoffisotop nach (2) etwas bevorzugt in der *Gasphase* vorhanden ist, reichert es sich am *oberen* Ende der Kolonne an. Im stationären Zustand liegt eine mit steigender Rohrlänge zunehmende Isotopenverschiebung vor, die zweckmäßig durch den „Anreicherungsfaktor"

[1] H. G. Thode u. H. C. Urey, J. chem. Physics **7**, 34 [1939]. C. A. Hutchinson, D. W. Stewart u. H. C. Urey, J. chem. Physics **8**, 532 [1940].

[2] Vgl. z. B. die Zusammenfassung von R. C. Jones u. W. H. Furry über das Trennrohr (Rev. mod. Physics **18**, 151 [1946]) oder die von M. Benedict über Gasdiffusion (Kirk-Othmer, Bd. 5, S. 76).

[3] In einer Arbeit von K. Cohen (The Science and Engineering of Nuclear Power, Bd. 2, Addison-Wesley Press, 1949, S. 19) wird z. B. die ideale Durchsatzfunktion für eine allgemeine, aus Elementen mit sehr kleinem Anreicherungsfaktor bestehende Trennkaskade berechnet. Die in dieser Arbeit vorkommenden Begriffe „value function" und „separating power" haben eine etwas andere Bedeutung als unsere Bezeichnungen „Wertfunktion" und „Trennvermögen". Vgl. auch: K. Cohen, The Theory of Isotope Separation as applied to the large Scale Production of U^{235}. New York 1951, Mc. Graw Hill Book Comp. Wegen der Verhältnisse bei Einzelkolonnen vgl.[3a].

[3a] K. Cohen, J. chem. Physics **8**, 588 [1940].

$$A = \frac{n_o\,(1 - n_u)}{n_u\,(1 - n_o)} \qquad (3)$$

charakterisiert wird. (n_o, n_u = Molenbruch des schweren Isotops am oberen bzw. unteren Rohrende.)

Zur Isotopengewinnung entnimmt man am oberen Ende des Rohres aus dem Blausäurestrom der Stärke l (Mol/Zeiteinheit) einen kleinen Stromanteil der Stärke p. Bedeutet L die Stromstärke des austauschfähigen Materials in der Flüssigkeit, so gilt stets

$$L = l - p\,. \qquad (4)$$

L und l werden im folgenden auch als Flüssigkeits- bzw. Gas-„Durchsatz" bezeichnet[4].

2. Die Wertfunktion und das optimale Entnahmeverhältnis

Bei der Entnahme sinkt die Anreicherung der Kolonne ab, und zwar um so mehr, je größer das Entnahmeverhältnis $\pi = p/l$ gewählt wird. Für eine Kolonne mit vorgegebenem A und L (A = Anreicherungsfaktor im stationären Zustand *ohne* Entnahme) wird der Zusammenhang zwischen dem Anreicherungsfaktor im stationären *Entnahme*zustand

$$a = \frac{n_p\,(1 - n_u)}{n_u\,(1 - n_p)} \qquad (5)$$

(n_p = Molenbruch des schweren Isotops im Produktionsgas) und dem Entnahmeverhältnis π durch Gl. (6) geliefert, die wir einer Arbeit von *Cohen*[3a] entnehmen

$$a = \frac{(1 - \pi)\,\varepsilon + \pi}{(1 - \pi)\,\varepsilon \cdot A^{-\left(1 + \frac{\alpha\pi}{\varepsilon}\right)} + \pi}\,. \qquad (6)$$

($\varepsilon = 1 - \alpha$ = Elementareffekt der Austauschreaktion[5].)

Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes läßt sich eine gegebene *Trennaufgabe*, die durch eine bestimmte Entnahmestromstärke p und einen bestimmten Anreicherungsfaktor a charakterisiert ist, auf verschiedene Weise lösen: Unter Konstanthaltung der „spezifischen Kolonnenbelastung" $\sigma = L/Q$ (Q = Kolonnenquerschnitt) und aller übrigen Betriebsbedingungen wie Gasdruck, Konzentration der Lösung, Art und Oberflächenbeschaffenheit der Füllkörper usw. kann man einmal den Durchsatz L relativ *groß* wählen, um zu einem kleinen Entnahmeverhältnis zu kommen; dann wird sich der gewünschte Anreicherungsfaktor a mit verhältnismäßig kleiner Kolonnen*länge* erzielen lassen. Man kann jedoch auch den Durchsatz möglichst klein halten, etwa um Chemikalien zu sparen; dann steigt die Kolonnenlänge entsprechend an. Die Frage nach dem für die gegebene Trennaufgabe „optimalen" Durchsatz ist gleichbedeutend mit der Frage, welches Entnahmeverhältnis für eine gegebene Kolonne mit festem L und A am günstigsten ist.

Beim Aufstellen einer Optimalbedingung für π muß man berücksichtigen, daß der *Wert* des produzierten Materials einmal von der Isotopen*menge* abhängt, die es im Überschuß über der Normalkonzentration enthält, und zum anderen von der erzielten *Anreicherung* ($a - 1$). Es liegt nun nahe, beide Gesichtspunkte in gleicher Weise zu bewerten und demzufolge die Mengenangabe und die Anreicherung multiplikativ in einer „Wertfunktion" zu vereinigen, deren Maximum eine „optimale" Entnahmeart definiert.

Die Isotopenmenge, die in dem pro Zeiteinheit produzierten Material im Überschuß über der Normalkonzentration enthalten ist, beträgt[6]

$$\tau = p\,(n_p - n_u)\,, \qquad (7)$$

oder unter Verwendung von (5)

$$\tau = p\,(a - 1)\,\frac{n_u\,(1 - n_u)}{1 + (a - 1)\,n_u}\,. \qquad (8)$$

Bezieht man τ auf den eingesetzten Blausäurestrom l und damit auf den Chemikalienverbrauch, so erhält man für die Wertfunktion[7]

[4] Das hier angegebene Schema einer Trennkolonne für ^{13}C ist ohne weiteres auf die Stickstofftrennung zu übertragen, die mit dem Gleichgewicht zwischen gasförmigem Ammoniak und Ammoniumnitratlösung arbeitet, bei dem sich das ^{15}N bekanntlich in der *flüssigen* Phase anreichert. Man hat dazu lediglich die Bedeutung von „Gas" und „Flüssigkeit" sowie von „oben" und „unten" zu vertauschen. Es bedeutet dann L die Ammoniak- und l die Ammoniumnitrat-Stromstärke, n_u ist der Molenbruch des ^{15}N in der Ammoniumnitratlösung (von *natürlicher* Isotopenzusammensetzung), die am oberen Ende in die Kolonne eintritt. Entsprechende Verhältnisse liegen bei der Anreicherung des ^{34}S vor.

[5] In die Formel ist ein *effektiver* Elementareffekt ε einzusetzen, der wegen der in der Flüssigkeit gelösten Blausäure etwas kleiner ist als der in Gl. (2) für die reine Ionenreaktion angegebene Wert (vgl. Abschnitt A 5a). Aus (6) erkennt man, daß für $\pi \ll 1$ der Anreicherungsfaktor a bei festem A praktisch nur von π/ε abhängt; diese Tatsache erleichtert die Übertragung der im folgenden gewonnenen Ergebnisse auf andere Austauschreaktionen, d. h. auf andere ε-Werte. Wegen des Gültigkeitsbereiches von (6) vgl.[20].

[6] Gl. (7) beschreibt den auf den stationären Zustand bezogenen Spezialfall des „Transportes"

$$\tau\,(z) = p\,(n\,(z) - n_u) + L\,(n\,(z) - N\,(z))$$

[$n\,(z)$ bzw. $N\,(z)$ = Molenbruch des ^{13}C an der Stelle z im Gas bzw. in der Flüssigkeit].

[7] Wenn $n_u \ll 1$ ist, wie z. B. beim ^{13}C und ^{15}N, kann man für $a \lesssim 10$ $\tau \approx p\,(a - 1)\,n_u$ und $W \approx \pi\,(a - 1)^2\,n_u$ setzen.

$$W = \frac{\tau}{l}(a-1) = \pi (a-1)^2 \frac{n_u (1-n_u)}{1+(a-1)n_u} . \qquad (9)$$

Daraus ergibt sich mit Hilfe des Zusammenhanges zwischen a und π nach (6) der in Abb. 1 dargestellte Verlauf von $W(\pi)$. Die Wertfunktion besitzt demnach für jeden Wert des Parameters A ein Maximum bei einem dadurch definierten „optimalen" Entnahmeverhältnis π_{opt}, das sich mit steigendem A zu kleineren Entnahmeverhältnissen verschiebt.

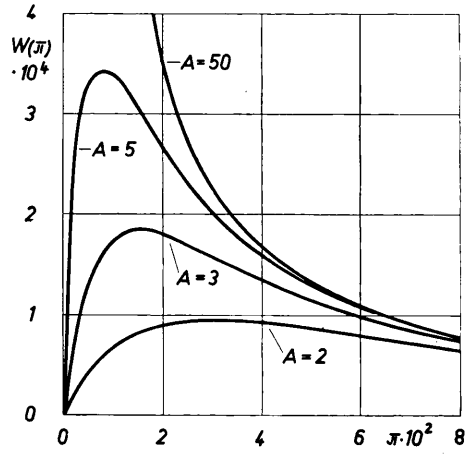


Abb. 1. Die Wertfunktion in Abhängigkeit vom Entnahmeverhältnis ($n_u = 1,1 \cdot 10^{-2}$, $\varepsilon = 2,6 \cdot 10^{-2}$, vgl. [18]).

Die Funktion $\pi_{opt}(A)$ ist in Abb. 2 wiedergegeben. Entnimmt man daraus einige Wertepaare A, π_{opt} und berechnet mit ihnen auf Grund von (6) die dazugehörigen Werte $a = a(\pi_{opt})$ (vgl. Tab. 1), so bemerkt man, daß sich die Optimalbedingung für π in weiten Grenzen durch

$$a(\pi_{opt}) - 1 \approx \frac{1}{2}(A-1) \qquad (10a)$$

bzw.

$$a(\pi_{opt}) \approx \frac{1}{2}(A+1) \qquad (10b)$$

formulieren läßt. Um die durch p und a vorgegebene Trennaufgabe mit optimalem Entnahmeverhältnis zu lösen, hat man also die Kolonnenlänge so zu wählen, daß der Anreicherungsfaktor ohne Entnahme

$$A \approx 2a - 1 \qquad (10c)$$

beträgt. Die erforderliche Blausäurestromstärke l ergibt sich dann mit Hilfe von Abb. 2 aus dem zu $A = 2a - 1$ gehörigen optimalen Entnahmeverhältnis π_{opt} in der Form[8]

$$l = \frac{p}{\pi_{opt}} . \qquad (11)$$

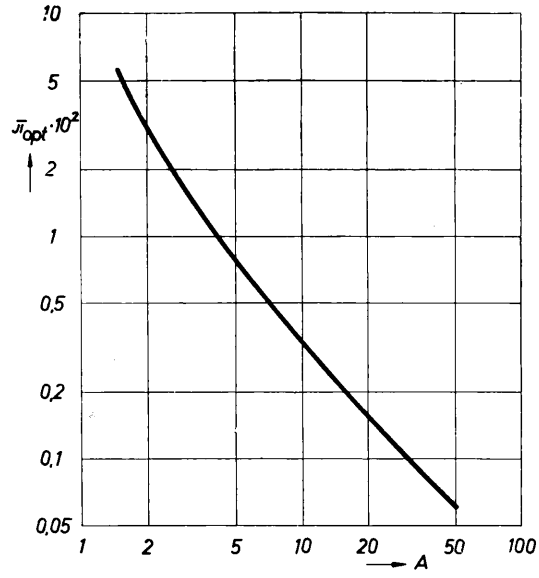


Abb. 2. Das optimale Entnahmeverhältnis in Abhängigkeit vom Anreicherungsfaktor ohne Entnahme, A, für $\varepsilon = 2,6 \cdot 10^{-2}$ und $n_u = 1,1 \cdot 10^{-2}$.

A	$\pi_{opt} \cdot 10^2$	$a(\pi_{opt})$	$\frac{a(\pi_{opt})-1}{A-1}$
1,5	5,65	1,28	$0,55_5$
2	3,05	1,53	0,53
3	1,60	2,04	0,52
5	0,80	3,03	0,51
10	0,330	5,58	0,51
20	0,160	10,28	0,49
50	0,060	24,75	$0,48_5$

Tab. 1. Zur Optimalbedingung für das Entnahmeverhältnis.

3. Das Trennvermögen und die optimalen Betriebsbedingungen

Bei der Bestimmung des optimalen Entnahmeverhältnisses mit Hilfe der Wertfunktion wurden die oben erwähnten Betriebsbedingungen der Kolonne als konstant angenommen. Es ergibt sich nun die Frage, unter welchen Betriebsbedingungen der bei gestellter Trennaufgabe durch die Optimalbedingung (10c) festgelegte Anreicherungsfaktor A und Durchsatz L zweckmäßig realisiert wird. Die Antwort kann offenbar nur auf Grund eines weiteren, auswählenden Gesichtspunktes gegeben werden.

[8] Da aus Abb. 2 allgemein folgt: $\pi_{opt} \ll 1$, kann man l und L praktisch gleichsetzen, wovon im folgenden Gebrauch gemacht wird.

Da der Chemikalienverbrauch und der beim chemischen Austauschverfahren damit gekoppelte Energieaufwand bereits bei der Definition der Wertfunktion berücksichtigt wurden, kommt zur Festlegung optimaler Betriebsbedingungen praktisch nur noch der Gesamtinhalt der Kolonne an austauschfähigem Material in Frage, der bei vorgegebenem Wert des Elementareffektes ε ein Maß für die Einstellzeit[9] der Kolonne ist. Daher soll von allen Kolonnen, die mit einem Durchsatz L arbeiten und einen Anreicherungsfaktor A erzielen, diejenige ausgezeichnet werden, deren Inhalt an austauschfähiger Substanz

$$J = QZi \tag{12}$$

am kleinsten ist. (Z = Rohrlänge, i = spezifischer Kolonneninhalt = Inhalt der Kolonne an austauschfähigem Material pro Volumeneinheit.)

Wegen der komplizierten Verhältnisse in einer Füllkörperkolonne ist es unmöglich, das neue Variationsproblem rein theoretisch zu lösen. Man ist vielmehr gezwungen, den Einfluß der verschiedenen Parameter experimentell zu untersuchen.

Dabei ist es unpraktisch, unter Konstanthaltung von A und L etwa die Rohrlänge und -weite zu variieren. Man untersucht einfacher die Abhängigkeit des Anreicherungsfaktors A und des Kolonneninhaltes J vom Durchsatz und von den anderen Betriebsbedingungen für eine Kolonne mit *vorgegebener Länge und Weite.*

Deshalb eliminiert man aus (12) die Kolonnenlänge Z mit Hilfe der bekannten, für Rektifikationskolonnen gültigen Formel

$$A = e^{Z/\Lambda}, \tag{13}$$

in der die „Trennlänge" Λ die Länge eines Kolonnenstückes mit dem Anreicherungsfaktor e angibt. Außerdem führt man an Stelle von Q die spezifische Kolonnenbelastung $\sigma = L/Q$ ein, wodurch man für den Inhalt der Kolonne an austauschfähiger Substanz

$$J = L \ln A \frac{\Lambda i}{\sigma} \tag{14}$$

erhält. Da ($L \ln A$) eine durch die Trennaufgabe und das optimale Entnahmeverhältnis festgelegte Konstante ist, hat man die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß der Bruch in (14) zu einem Minimum, die Funktion

$$U = \frac{\sigma}{\Lambda i} \tag{15}$$

also zu einem Maximum wird. Da U nur spezifische Kolonnendaten enthält, können die optimalen Versuchsbedingungen auf Grund des Extremalprinzips für U mit einer Kolonne beliebiger Abmessung festgelegt werden.

Wie man aus der Umschreibung von (14)

$$U = \frac{L \cdot \ln A}{J} \tag{16}$$

erkennt, wird für eine Kolonne mit *vorgegebener Länge und vorgegebenem Querschnitt* durch das Maximum von U derjenige Betriebszustand ausgewählt, der einen möglichst großen Anreicherungsfaktor A bei möglichst großem Durchsatz und möglichst kleinem Kolonneninhalt ergibt. Die Funktion U wird daher im folgenden „Trennvermögen" genannt.

4. Der zeitliche Verlauf der Anreicherung

Definitionsgemäß wird durch das Maximum des Trennvermögens derjenige Betriebszustand ausgewählt, bei dem für eine Kolonne mit vorgegebenem L und A der Kolonneninhalt J am kleinsten ist, was bei vorgegebenem Elementareffekt ε dem Minimum der Einstellzeit entspricht. Die Einstellzeit ist jedoch nur dann ein Maß für die Zeit, die bis zum Erreichen der Produktionskonzentration vergeht (Anlaufzeit), wenn sich die Betrachtung auf ein bestimmtes (etwa das optimale) Entnahmeverhältnis bezieht. Da der Zeitfaktor bei der Festlegung des optimalen Entnahmeverhältnisses nicht berücksichtigt wurde, soll nachträglich untersucht werden, inwieweit das aus dem Maximum der Wertfunktion bestimmte Entnahmeverhältnis dem Wunsch nach kurzer Anlaufzeit entspricht. Dabei setzen wir voraus, daß der Anlage während der Anlaufzeit nichts entnommen wird.

Für den zeitlichen Verlauf des Anreicherungsfaktors gilt nach *Cohen*[3a]

$$a(t) = A - c_1 e^{-|p_1|t} - c_2 e^{-|p_2|t} - \ldots \tag{17}$$

Da die vollständige Gl. (17) für die weitere Rechnung zu unhandlich ist, beschränken wir uns wegen

[9] Streng genommen ist die Zeit, die bis zum Erreichen des Anreicherungsfaktors A vergeht, für alle Kolonnen unendlich groß (vgl. Abschn. 4). Man versteht daher unter „Einstellzeit" eine *praktische* Einstellzeit, nach der an der Endanreicherung ($A - 1$) noch ein bestimmter Bruchteil fehlt.

$c_1 \gg c_2 > \ldots$ und $|p_1| \ll |p_2| < \ldots$ auf die beiden ersten Glieder. Dann wird $1/|p_1|$ gleich der Relaxationszeit t_r[10], während c_1 wegen der Anfangsbedingung $a(0) = 1$ gleich $A - 1$ gesetzt werden muß. Es verbleibt

$$a(t) - 1 = (A - 1)\,[1 - e^{-t/t_r}]. \qquad (18)$$

Für die Relaxationszeit ergibt sich[3a]

$$t_r = \frac{J}{\varepsilon L F(A) \ln A} \qquad (19)$$

oder mit dem von uns verwendeten Trennvermögen U nach Gl. (15)

$$t_r = \frac{1}{\varepsilon U F(A)}. \qquad (20)$$

Die Funktion $F(A)$, die sich nur numerisch berechnen läßt, ist in[3a] graphisch dargestellt.

Gl. (20) zeigt, daß die Relaxationszeit und die zu ihr proportionale Einstellzeit für eine Kolonne mit vorgegebenem A nur durch das Trennvermögen U und den Elementareffekt ε bestimmt ist. Bei einer Variation der Betriebsbedingungen, bei der sich ε ändert, ist das Minimum der Einstellzeit also nicht durch das Maximum von U, sondern von εU gegeben.

Zum Beweis für die Brauchbarkeit der vereinfachten Formel (18) ist in Abb. 3 der experimentell bestimmte Verlauf von $a(t)$ mit dem nach (18) berechneten verglichen. Für die theoretische Kurve wurden A und t_r aus dem Experiment übernommen. Die Meßpunkte liegen im gesamten Bereich innerhalb der Fehlergrenze auf der nach Gl. (18) berechneten Kurve.

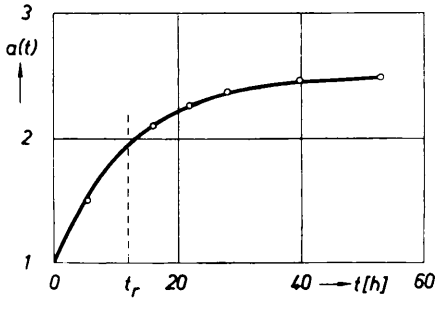


Abb. 3. Die Zeitabhängigkeit des Anreicherungsfaktors. Die Kreise sind Meßpunkte, die eingezeichnete Kurve gibt den theoretischen Verlauf nach Gl. (18).

[10] Nach der Relaxationszeit t_r fehlt an der Endanreicherung $A - 1$ noch der Bruchteil $1/e$, d. h.

$$a(t_r) - 1 = \left(1 - \frac{1}{e}\right)(A - 1).$$

Wir stellen nun die Frage, wie die Anlaufzeit t_p, die bis zum Erreichen eines vorgegebenen Anreicherungsfaktors a_p vergeht, vom Entnahmeverhältnis π und damit von A abhängt. Aus (18) folgt zunächst mit $a(t_p) = a_p$[11]

$$t_p = \frac{1}{\varepsilon U F(A)} \ln \frac{A - 1}{A - a_p}. \qquad (21)$$

Durch Umformen von Gl. (6) findet man den Zusammenhang

$$A = \left[\frac{(1 - \pi)\,\varepsilon a}{\varepsilon - \pi\,(a - 1 + \varepsilon)}\right]^{1/\left(1 + \frac{\lambda\pi}{\varepsilon}\right)},$$

der, mit $a = a_p$ in (21) eingesetzt, die gesuchte Beziehung zwischen t_p und π liefert. Sie ist in Abb. 4 für einige Werte von a_p graphisch dargestellt. Demnach zeigt t_p ein Minimum bei einem Entnahmeverhältnis, das für kleine a nahezu bei π_{opt} liegt. Die Abweichungen, die sich bei größeren a-Werten ergeben, sind praktisch bedeutungslos, da die Minima der Kurven relativ flach verlaufen. Daraus folgt, daß eine Entnahme mit $\pi = \pi_{opt}$ auch hinsichtlich der Anlaufzeit besonders günstig ist.

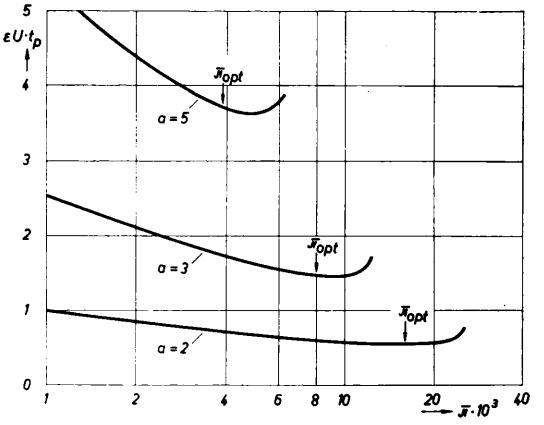


Abb. 4. Die Anlaufzeit t_p bis zum Erreichen verschiedener Anreicherungsfaktoren a in Abhängigkeit vom Entnahmeverhältnis ($\varepsilon_u = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$, $\varepsilon = 2{,}6 \cdot 10^{-2}$).

5. Die experimentelle Bestimmung der optimalen Betriebsbedingungen und des effektiven Elementareffektes

Zur Festlegung der optimalen Betriebsbedingungen wurden mit einer 2,6 m langen Kolonne 60 Entmischungsversuche durchgeführt, wobei ein geringfügiger „Wandeffekt" (s. u.) durch Verwendung von

[11] Aus (21) folgt, daß bei optimalem Betrieb einer Kolonne [$a_p - 1 = 1/2\,(A - 1)$] die Anlaufzeit $t_p = t_r \ln 2$ beträgt.

zwei verschiedenen Kolonnenweiten (14,4 und 24,8 mm) erfaßt werden konnte. Die Art der Blausäureerzeugung, der Flüssigkeitsbewegung und der Gassteuerung sowie weitere betriebstechnische Einzelheiten sind in der folgenden Arbeit beschrieben und sollen daher hier übergangen werden.

Im stationären Endzustand wurden aus der Kolonne jeweils am oberen und unteren Ende etwa 0,5 cm³ Flüssigkeit entnommen und auf dem Umweg über CO in CO_2 verwandelt[12]. Die CO_2-Proben konnten in einem Massenspektrometer[13] mit einer relativen Genauigkeit von ± 0,5% auf ihren ^{13}C-Gehalt untersucht werden. Durch Entnahme weiterer Proben in angemessenen Zeitabständen wurde stets nachgeprüft, ob der stationäre Endzustand auch wirklich vorlag. Die Natronlauge enthielt als Stabilisator zur Verminderung der Blausäurepolymerisation 0,2 Mol Na_2SO_3 pro Liter.

Es war natürlich nicht möglich, das Trennvermögen für alle Kombinationen der in Frage kommenden Parameterwerte zu untersuchen. So wurde der Einfluß des Gasdrucks, der Natronlaugekonzentration und der Füllkörperform nur durch orientierende Versuchsreihen bestimmt, was völlig ausreichend war, da diese Größen durch sekundäre Gesichtspunkte ohnehin weitgehend festgelegt sind.

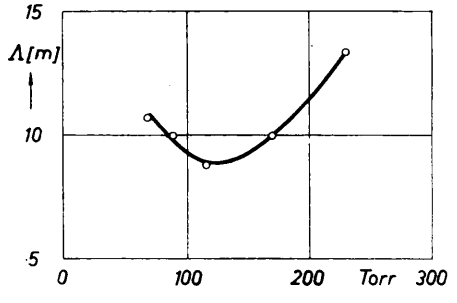


Abb. 5. Die Trennlänge Λ in Abhängigkeit von dem am unteren Ende der Kolonne gemessenen Gasdruck. (Z = 2,5 m, Kolonnenweite = 24,8 mm, Natronlaugedurchsatz = 645 cm³/h einer 4,5-n. Lösung.) Der Staudruck längs der Kolonne nahm im untersuchten Bereich mit steigendem Gesamtdruck ungefähr linear von 11 auf 7 Torr ab.

a) Abb. 5 zeigt die *Druckabhängigkeit* der Trennlänge für die weite, mit Glaswendeln gefüllte Kolonne bei konstantem Durchsatz. Die Trennlänge Λ besitzt demnach ein deutliches Minimum, die Trennschärfe $1/\Lambda$ also ein Maximum bei einem Gasdruck von etwa 125 Torr. Der Anstieg der Trennlänge unterhalb von 125 Torr dürfte im wesentlichen auf den mit fallendem Gesamtdruck prozentual anwachsenden Fremdgasdruck (Wasserdampf, Luftspuren) zurückzuführen sein, während der Anstieg oberhalb des Minimums wohl hauptsächlich auf der Druckabhängigkeit der elementaren Isotopenverschiebung zwischen Gas und Flüssigkeit beruht. Der letzte Effekt ist eine Folge der in der Flüssigkeit gelösten Blausäure[14], deren Austauschreaktion

$$(H^{13}CN)_{gas} + (H^{12}CN)_{gelöst} \rightleftharpoons (H^{12}CN)_{gas} + (H^{13}CN)_{gelöst} \qquad (22)$$

zu einer umgekehrten Isotopenverschiebung führt wie die Austauschreaktion (1) der gelösten Cyanidionen[1, 3a]. Bei allen weiteren Versuchen wurde der Anfangsdruck im Hinblick auf die starke Polymerisationsneigung der *gelösten* Blausäure mit 115 Torr etwas niedriger gewählt als der aus Abb. 5 abgeleitete Optimaldruck.

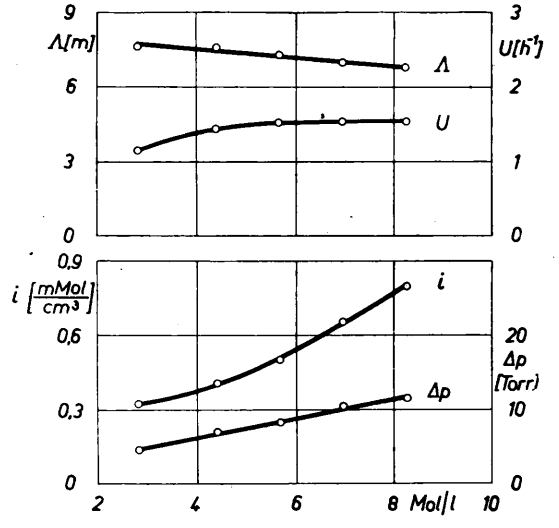


Abb. 6. Der Einfluß der Natronlaugekonzentration und damit der CN-Ionenkonzentration auf die Trennlänge Λ, den spezifischen Kolonneninhalt i, das Trennvermögen U und den Staudruck Δp für eine Förderleistung der Natronlaugepumpe von 165 cm³/h (Kolonnenweite = 14,4 mm).

b) Der Einfluß der *Natronlaugekonzentration* auf das Trennvermögen geht aus der in Abb. 6 dargestellten Versuchsreihe hervor. Die Trennlänge Λ bei einem mittleren Partialdruck von 100 Torr ungefähr 0,6 Mol Ltr.; das sind bei einer NaOH-Konzentration von 4,5 Mol/Ltr. etwa 12% des Gesamtinhaltes der Flüssigkeit an austauschfähigem Material.

[12] E. W. Becker u. W. Vogell, Z. Physik **130**, 129 [1951].

[13] E. W. Becker, E. Dörnenburg u. W. Walcher, Z. angew. Physik **2**, 261 [1950].

[14] Die Konzentration der gelösten Blausäure beträgt

nimmt mit steigender Ionenkonzentration der Lösung schwach ab, was hauptsächlich auf dem relativ geringer werdenden Einfluß des Austauschgleichgewichtes (22) beruhen dürfte. Da der spezifische Kolonneninhalt i jedoch mit steigender NaOH-Konzentration stark zunimmt, wird das in Abb. 6 ebenfalls eingezeichnete Trennvermögen U oberhalb von etwa 5 Mol NaOH/Ltr. nahezu konstant, obwohl die im Ausdruck für U im Zähler stehende spezifische Kolonnenbelastung mit der Natronlaugekonzentration anwächst. Da nach dem oben Gesagten der effektive Elementareffekt ε mit steigender Cyanidionenkonzentration zunimmt und die Relaxationszeit nach (20) umgekehrt proportional zu εU ist, wird man im Interesse einer kleinen Einstellzeit die Natronlaugekonzentration möglichst groß wählen. Wir haben uns bei den folgenden Versuchen jedoch auf 4,5 Mol NaOH/Ltr. beschränkt, da sich diese Konzentration in einer längeren Kaskade aus sekundären Gründen nicht wesentlich überschreiten läßt. (Vgl. Abschnitt B 3 sowie die folgende Arbeit.)

c) Die Variationsmöglichkeiten der *Füllkörperform* sind relativ gering, da als Füllkörper*material* wegen der Aggressivität der Lösungen praktisch nur Glas oder Keramik in Frage kommen. Von den handelsüblichen Füllkörpersorten wurden 5 mm-Berl-Sättel aus Porzellan und 4 mm-Glaswendeln[15] untersucht. Sie zeigten hinsichtlich des Trennvermögens sehr ähnliche Ergebnisse, doch war der Strömungswiderstand der Berlsättelpackung um 60—80% größer als der der Glaswendelfüllung. Aus diesem Grund und weil die Porzellansättel infolge ihrer geringen Elastizität zuweilen die Glasrohre sprengten, wurden für die weiteren Versuche ausschließlich Glaswendeln benutzt.

d) In der Rektifikationstechnik ist es üblich, die Füllkörper*größe* dem Rohrdurchmesser anzupassen, indem man das Verhältnis von Rohr- zu Füllkörperdurchmesser etwa gleich 10 wählt. Nach unseren Versuchen ließen sich jedoch wesentlich kleinere Füllkörper als solche mit 4 mm ⌀ auch in den engeren Kolonnen nicht verwenden, da sie bei den relativ großen Gasgeschwindigkeiten ein Hochwirbeln der Flüssigkeit verursachen. Es wurden daher alle Kolonnenweiten einheitlich mit 4 mm-Glaswendeln beschickt.

e) Besondere Aufmerksamkeit haben wir der *Oberflächenbeschaffenheit der Füllkörper* zugewendet. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die Wirksamkeit der Kolonnenfüllung durch eine geeignete Vorbehandlung erheblich gesteigert werden kann. Zur „Aktivierung" wurden die durch Klopfen weitgehend sedimentierten Füllkörper zunächst mehrmals mit der wäßrigen Lösung eines technischen Benetzungsmittels behandelt. Die Kolonne wurde sodann bei 115 Torr in Betrieb genommen und, nachdem sie vollständig mit Blausäure gefüllt war, nochmals mit verdünnter Natronlauge übergossen. Die Natronlauge dringt dabei unter Absorption der Blausäure in alle Zwischenräume ein und bewirkt eine intensive, lange Zeit haltbare Benetzung der Füllkörperoberfläche. Der außerordentliche Erfolg dieser Methode geht aus Abb. 7 hervor, die den Anreicherungsfaktor der weiten Kolonne vor und nach der Aktivierung in Abhängigkeit von der Natronlaugestromstärke zeigt[16]. Die Wirkung ist besonders stark bei *kleiner* spezifischer Kolonnenbelastung, wo die Größe $A - 1$ durch die Aktivierung um den Faktor 7 gesteigert werden konnte. Der Kolonnen*inhalt* wird durch die Aktivierung praktisch nicht beeinflußt. Die Haltbarkeit des aktivierten Zustandes wurde in einem fünftägigen Dauerversuch kontrolliert. Während dieser Zeit war kein Abfall der Trennschärfe zu beobachten.

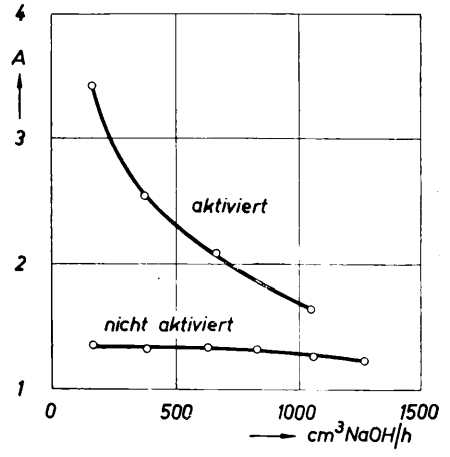


Abb. 7. Der Anreicherungsfaktor der weiten Kolonne in Abhängigkeit von der Förderleistung der Natronlaugepumpe für aktivierte und nicht aktivierte Füllkörper.

[15] Die Glaswendeln bestehen aus 4—5 Windungen eines ungefähr 1 mm starken Glasfadens.

[16] Wegen der gelösten Blausäure ist der Gasdurchsatz l sowie der Flüssigkeitsdurchsatz L an austauschfähigem Material (CN' und $HCN_{gelöst}$) um ungefähr 12% größer als die in Abb. 7, 8 u. 9 angegebenen NaOH-Stromstärken.

f) Auf Grund der bei der Füllkörperaktivierung gemachten Erfahrungen ergab sich die Frage, ob man der Natronlauge zur Verbesserung der Benetzungsverhältnisse *während des Betriebes* ein Netzmittel zusetzen kann. Gegen diese Arbeitsweise bestanden zunächst Bedenken, da sich Netzmittel als oberflächenaktive Stoffe bekanntlich in der Flüssigkeitsoberfläche stark anreichern und dadurch den Gasaustausch zwischen den Phasen möglicherweise behindern können. Es zeigte sich jedoch, daß Zusätze von Fewa oder Octylalkohol, die die Oberflächenspannung der Cyanidlösung um 30—50% erniedrigten, die Trenneigenschaften der Kolonne nicht merklich beeinflussen. Es muß daraus geschlossen werden, daß die geschwindigkeitsbestimmenden Austauschvorgänge im Gas oder in der Flüssigkeit selber, nicht aber an der Flüssigkeits*oberfläche* passieren. Die weiter beobachtete Tatsache, daß durch eine Verminderung der Oberflächenspannung der Lösung keine merkliche Verkleinerung des spezifischen Kolonneninhaltes zu erzielen ist, deutet darauf hin, daß der spezifische Kolonneninhalt nicht wesentlich von der Oberflächenspannung, sondern von der Zähigkeit der Lösung abhängt.

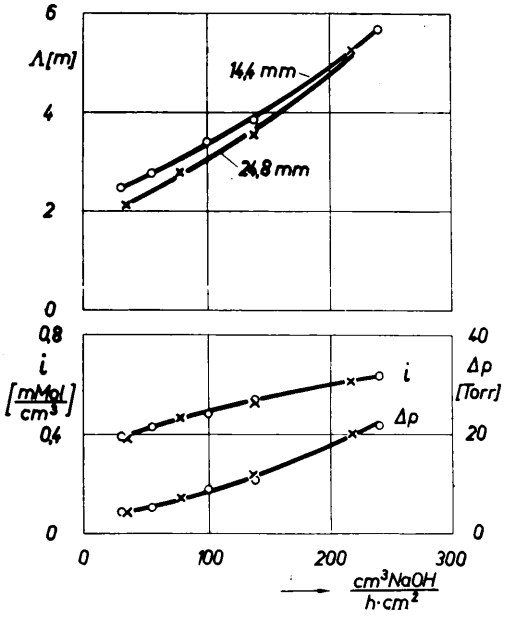


Abb. 8. Die Trennlänge Λ, der spezifische Kolonneninhalt i und der Staudruck Δp in Abhängigkeit von der spezifischen Kolonnenbelastung bei konstanter NaOH-Konzentration (4,5 Mol/Ltr.) für die aktivierte enge und weite Kolonne (o bzw. ×).

g) In Abb. 8 sind die Trennlänge, der spezifische Kolonneninhalt und der Staudruck in Abhängigkeit von der *spezifischen Kolonnenbelastung*[16] für die aktivierte enge und weite Kolonne wiedergegeben. Abb. 9 zeigt den Verlauf des daraus berechneten

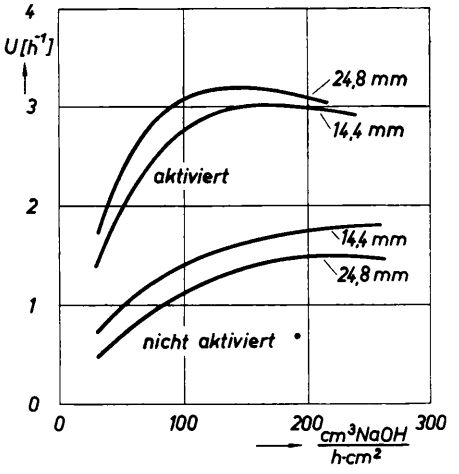


Abb. 9. Das aus den experimentellen Kurven der Abb. 8 berechnete Trennvermögen U der aktivierten Kolonnen in Abhängigkeit von der spezifischen Kolonnenbelastung. Zum Vergleich ist auch das Trennvermögen der *nicht* aktivierten Kolonnen eingezeichnet.

Trennvermögens zusammen mit dem Trennvermögen der beiden Kolonnen *vor* der Aktivierung. Das Trennvermögen wird demnach durch die Aktivierung um einen Faktor 2—3,5 gesteigert. Dabei ist die Aktivierung besonders stark bei kleinen spezifischen Kolonnenbelastungen wirksam. Während die weite Kolonne im nicht aktivierten Zustand durchweg ein etwas kleineres Trennvermögen besitzt als die enge, liegen die Verhältnisse im aktivierten Zustand umgekehrt. Dies läßt darauf schließen, daß das kleinere Trennvermögen der nicht aktivierten Kolonnen auf einer Ungleichmäßigkeit der Benetzung („Bachbildung") beruht, die in einer engen Kolonne erfahrungsgemäß geringer ist als in einer weiten. Bei den aktivierten Kolonnen, bei denen die Benetzung wesentlich gleichmäßiger sein dürfte, macht sich die Begrenzung der Kolonnenfüllung durch die Rohr*wand* störend bemerkbar. Dieser „Wandeffekt" fällt natürlich bei der weiten Kolonne wegen ihres günstigeren Verhältnisses von Rohrquerschnitt zu -umfang weniger ins Gewicht. Die Trennvermögen der aktivierten Kolonnen besitzen beide ein Maximum bei einer spezifischen Kolonnenbelastung von etwa 160 cm³ NaOH/h · cm².

h) Die experimentelle Bestimmung des *effektiven Elementareffektes*: Die gute Übereinstimmung der Gl. (18) mit dem gemessenen zeitlichen Verlauf des Anreicherungsfaktors (vgl. Abb. 3) legt es nahe, aus der experimentell bestimmten Relaxationszeit mit Hilfe von (19) die Größe ε zu berechnen. Die Hauptschwierigkeit besteht dabei in der genauen Bestimmung des Kolonneninhaltes J, so daß die erreichbare Fehlergrenze für ε im wesentlichen von der für J abhängt.

In Tab. 2 sind fünf Versuche ausgewertet, die z. T. mit der engen und z. T. mit der weiten Kolonne durchgeführt wurden. Für ε ergibt sich ein Mittelwert von[17]

$$\varepsilon = 0{,}025 \pm 0{,}0025,$$

der mit der Literaturangabe[18] innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt.

Vers. Nr.	L [Mol/h]	A	$F(A)$	t_r [h]	J [Mol]	$\varepsilon \cdot 10^2$
1	0,44	2,50	1,95	12,0	$0{,}26_5$	2,82
2	$0{,}24_5$	2,90	1,35	28,5	0,23	2,30
3	$1{,}80_5$	2,54	1,85	9,5	$0{,}77_5$	2,62
4	$0{,}80_5$	3,45	0,94	26,0	$0{,}58_5$	2,40
5	0,44	2,78	1,50	14,5	0,23	2,36

Tab. 2. Zur Bestimmung des effektiven Elementareffektes.

B. Die Trennkaskade

1. Das Staffelungsprinzip

Will man mit einer Trennanlage einen Anreicherungsfaktor $\alpha \gtrsim 3$ erzielen, so ist es zweckmäßig, die Trennanlage entsprechend Abb. 10 zu staffeln. Man betreibt dann eine weite Kolonne R_1 mit dem Blausäurestrom l_1, von dem am Kopf der Kolonne nur der Stromanteil $l_1 - l_2$ durch Zugabe von NaOH in die flüssige Phase übergeführt wird. Von dem verbleibenden Blausäurestrom l_2, der eine engere Kolonne R_2 speist, wird an deren oberem Ende nur der Anteil $l_2 - l_3$ von der zugegebenen NaOH aufgenommen usw. In Abb. 10 ist als Beispiel das Schema einer vierstufigen Kaskade wiedergegeben, doch kann die Stufenzahl natürlich auch größer oder kleiner sein.

Die Möglichkeit, den Kolonnendurchsatz und damit die Kolonnenweite mit fortschreitender Anreicherung des seltenen Isotops zu vermindern, folgt aus der Tatsache, daß der maximal mögliche Isotopentransport durch einen bestimmten Kolonnenquerschnitt mit dem Molenbruch des anzureichernden Isotops anwächst. Da am oberen Ende einer Kaskade jedoch nur *der* Transport entnommen werden kann, der durch die Basis hindurchtritt, läßt sich der große Transport in den oberen Teilen einer Anlage mit konstantem Durchsatz nicht voll ausnutzen. Er wird daher durch Verminderung des Blausäuredurchsatzes unter entsprechender Verengung der Rohre zweckmäßig herabgesetzt, woraus sich eine erhebliche Verkleinerung des Inhaltes und damit eine Verkürzung der Anlaufzeit ergibt.

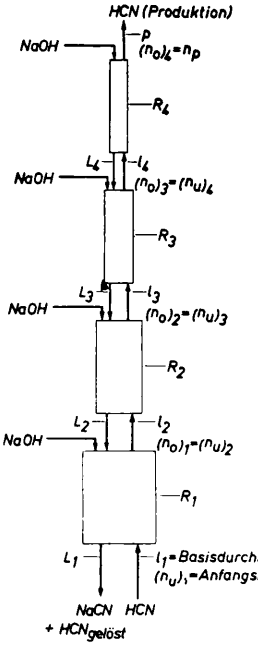


Abb. 10. Das Schema einer aus vier Stufen bestehenden Austausch-Kaskade.

Man vermutet bereits, daß eine nahezu *kontinuierlich* gestaffelte Anlage, die aus möglichst vielen, sehr kurzen Einzelkolonnen besteht, hinsichtlich der Anlaufzeit die günstigsten Resultate liefert. Da jede Staffelstelle jedoch eine zusätzliche Natronlaugepumpe erfordert[19], und die Anlaufzeit bei mehrfacher Unterteilung der Anlage mit steigender Stufenzahl nur noch wenig sinkt (s. u.), wird man im allgemeinen so staffeln, daß sich pro Stufe noch ein Anreicherungsfaktor von 2—3 ergibt. Die Stufenlänge liegt dann in der Größenordnung von einigen Metern, was für die Aufstellung der Anlage in einem Raum normaler Höhe von Vorteil ist.

Geht man davon aus, daß die Länge der Unterabschnitte aus den erwähnten Gründen festliegt, so sind ihre Anreicherungsfaktoren A (ohne Entnahme) bestimmt, wenn man die Betriebsbedingungen und damit A wie bei der einfachen Trennkolonne mit Hilfe des Trennvermögens auswählt. Bei der Berechnung einer optimalen Kaskade verbleibt also nur die Frage, *wieviele* der Kolonnen gegebener Länge zur Lösung der gestellten Trennaufgabe erforderlich sind und welchen *Durchsatz* bzw. Querschnitt die einzelnen Stufen besitzen müssen.

[17] Dieser Wert des effektiven Elementareffektes gilt für $T = 20^0$C, eine Konzentration von 4,5 Mol Ltr. der auf die Kolonne gegebenen Natronlauge und einen mittleren Gasdruck von ungefähr 110 Torr.

[18] H. C. Urey, J. chem. Soc. [London] **1947**, 562.

[19] Bei der ^{15}N- und ^{34}S-Anreicherung erfordert jede Staffelstelle außerdem noch ein Auskochaggregat, in dem die Umwandlung der flüssigen Phase in die Gasphase erfolgt.

Für die letzte Stufe (R_4 in Abb. 10) gestaltet sich damit das Problem wie für die Einzelkolonne: Aus Abb. 2 entnimmt man das zu dem Anreicherungsfaktor A dieser Stufe gehörige optimale Entnahmeverhältnis, das seinerseits bei gegebenem Entnahmestrom p den Durchsatz und damit den Querschnitt dieser Stufe bestimmt. Der Anreicherungsfaktor a, der sich unter der Wirkung des Entnahmestromes p einstellt, folgt aus der Bedingung (10b).

Für alle übrigen Stufen liegen die Verhältnisse insofern komplizierter, als an ihrem oberen Ende ein Isotopentransport nicht nur auf Grund des Materialstromes p stattfindet, sondern auch dadurch, daß z. B. der aus R_3 in Richtung R_4 abfließende Gasstrom eine etwas höhere ^{13}C-Konzentration besitzt als die von R_4 an R_3 zurückgelieferte Flüssigkeit. Diese „Entnahme zweiter Art" hat auf den Anreicherungsfaktor eine etwas andere Wirkung als die bisher allein behandelte Materialentnahme, für die Gl. (6) zuständig ist. Zur Festlegung einer „optimalen Entnahmebedingung" für Kolonnen mit „kombinierter" Entnahme haben wir daher Gl. (6) zu verallgemeinern, was im folgenden geschehen soll.

2. Die Wertfunktion bei kombinierter Entnahme

Um das Verhalten des Anreicherungsfaktors im Fall der kombinierten Entnahme zu ermitteln, hat man das Differentialgleichungs-System der Einzelkolonne mit neuen Randbedingungen zu lösen. Nach Cohen[3a] gilt für den hier allein interessierenden stationären Zustand bei Vernachlässigung von Gliedern der Größenordnung εn gegen 1[20]

$$l \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z} + kcC\,(R - \alpha r) = 0\,, \tag{23a}$$

$$L \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}z} + kcC\,(R - \alpha r) = 0\,. \tag{23b}$$

Darin bedeutet z die Koordinate in Rohrrichtung, $r\,(z) = \frac{n\,(z)}{1 - n\,(z)}$ das Mischungsverhältnis, $n\,(z)$ den Molenbruch des ^{13}C, l die Stromstärke und c die Konzentration der austauschfähigen Substanz. Die kleinen Buchstaben gelten für die Gasphase, die großen für die Flüssigkeit. k ist eine Konstante, die pauschal alle die Austauschgeschwindigkeit bestimmenden Vorgänge beschreibt und demnach von den speziellen Betriebsbedingungen abhängt.

[20] Wegen dieser Vernachlässigung sind die aus (23) abgeleiteten Formeln nicht für beliebig große Anreicherungsfaktoren gültig; nach[3a] ist die angegebene Näherung bis $\varrho A \lesssim 1/2$ brauchbar, das entspricht einer ^{13}C-Konzentration von $\approx 30\%$.

Bedeutet $z = 0$ das *obere* und $z = Z$ das *untere* Ende der Kolonne, so lauten die Randbedingungen, die zu Gl. (6) geführt haben

$$r\,(Z) = \text{const.} = \varrho\,, \tag{24}$$

$$R\,(0) = r\,(0)\,, \tag{25}$$

$$L = l - p\,. \tag{26}$$

Sie beschreiben den Fall der reinen Materialentnahme. Beim Übergang zur kombinierten Entnahme wird nur Bedingung (25) geändert: Da die Cyanidlösung, die von der nächst höheren Kolonne zurückgeliefert wird, einen etwas kleineren ^{13}C-Gehalt besitzt als die von der betrachteten Kolonne abgegebene Blausäure, gilt

$$R\,(0) = (1 - \delta)\,r\,(0) \tag{25a}$$

mit $\delta \leqq \varepsilon$.

Die Lösung des Simultansystems (23) mit den Randbedingungen (24), (25a) und (26) lautet:

$$r\,(z) = \varrho\,\frac{(1-\pi)\,(\varepsilon - \delta)\,e^{-\mu z} + (\pi + \delta)}{(1-\pi)\,(\varepsilon - \delta)\,e^{-\mu Z} + (\pi + \delta)}\,, \tag{27a}$$

$$R(z) = \varrho\,\frac{(\varepsilon - \delta)\,e^{-\mu z} + \alpha\,(\pi + \delta)}{(1-\pi)\,(\varepsilon - \delta)\,e^{-\mu Z} + (\pi + \delta)} \tag{27b}$$

mit

$$\mu = \frac{kcC}{L}\,[1 - \alpha\,(1 - \pi)]\,.$$

Aus (27a) erhält man den Anreicherungsfaktor bei kombinierter Entnahme

$$a\,(\pi, \delta) = \frac{r\,(0)}{\varrho} = \frac{(1-\pi)\,(\varepsilon - \delta) + (\pi + \delta)}{(1-\pi)\,(\varepsilon - \delta)\,e^{-\mu Z} + (\pi + \delta)}\,. \tag{28}$$

Die Bedeutung von $e^{-\mu Z}$ erkennt man, wenn man in (28) $\pi = \delta = 0$ setzt; man findet

$$a\,(0, 0) = A = e^{\frac{kcC\varepsilon Z}{L}}\,,$$

also

$$e^{-\mu Z} = A^{-\left(1 + \frac{\alpha\pi}{\varepsilon}\right)}\,.$$

Damit folgt als Endresultat an Stelle von (6)

$$a\,(\pi, \delta) = \frac{(1-\pi)\,(\varepsilon - \delta) + (\pi + \delta)}{(1-\pi)\,(\varepsilon - \delta)\,A^{-\left(1 + \frac{\alpha\pi}{\varepsilon}\right)} + (\pi + \delta)}\,. \tag{29}$$

Um zu der Optimalbedingung für die kombinierte Entnahme zu kommen, betrachten wir zunächst den Grenzfall der *reinen Entnahme zweiter Art*. Aus (29) ergibt sich mit $\pi = 0$

$$a(\delta) = \frac{A}{1 + (A-1)\frac{\delta}{\varepsilon}} . \qquad (30)$$

Die „optimale" Entnahme 2. Art wird, analog zu Abschnitt A 2, definiert durch das Maximum der Wertfunktion

$$W(\delta) = \frac{\tau(\delta)}{l}(a(\delta) - 1) . \qquad (31)$$

Dazu benötigt man noch den Transport τ, den man allgemein in der Form

$$\tau = L[n(Z) - N(Z)]$$
$$= Ln(Z)(1 - n(Z))\left[1 - \frac{R(Z)}{r(Z)}\right] \qquad (32)$$

schreiben kann (vgl.[3a]). Im Fall reiner Entnahme zweiter Art erhält man aus (27) mit $\pi = 0$ und $l = L$ unter Berücksichtigung von (30)

$$\tau(\delta) = l\delta a(\delta) n_u (1 - n_u) . \qquad (33)$$

Damit folgt für die Wertfunktion

$$W(\delta) = \delta a (a - 1) n_u (1 - n_u) , \qquad (34)$$

wobei a durch Gl. (30) zu ersetzen ist.

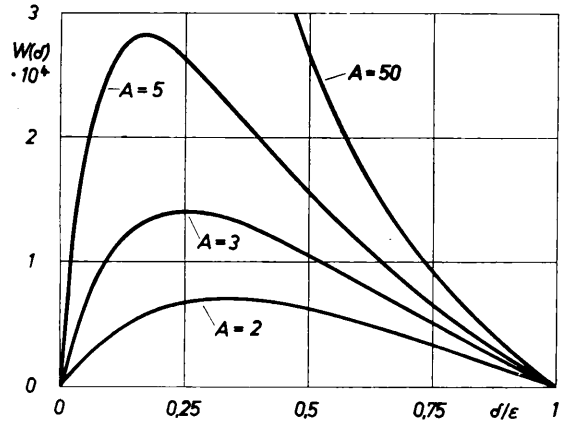


Abb. 11. Die Wertfunktion bei reiner Entnahme zweiter Art in Abhängigkeit von δ/ε für $n_u = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$.

Der Verlauf von $W(\delta)$ ist in Abb. 11 für einige Parameterwerte A aufgezeichnet. Demnach verschiebt sich das Maximum von W mit steigendem A zu kleineren Werten von δ. Für $\delta = \varepsilon$ wird W bei allen A-Werten gleich Null, da die Kolonne dann überhaupt nicht mehr anreichert [$a(\delta = \varepsilon) = 1$]. Eine analytische Bestimmung des Maximums von W liefert den allgemeinen Zusammenhang:

$$\delta_{opt} = \frac{\varepsilon}{A + 1} . \qquad (35)$$

Führt man diesen Optimalwert von δ in (30) ein, so ergibt sich für den Anreicherungsfaktor der Kolonne bei optimaler Entnahme zweiter Art

$$a(\delta_{opt}) = \frac{1}{2}(A + 1) , \qquad (36)$$

also die gleiche Bedingung wie bei der reinen Materialentnahme. Man vermutet daher, daß Gl. (36) bzw. (10b) auch für eine beliebige Kombination der beiden Entnahmearten gültig ist, was sich durch Probieren auch tatsächlich bestätigen läßt. Wir bezeichnen daher allgemein diejenige kombinierte Entnahme als optimal, die den Anreicherungsfaktor A der betrachteten Kolonne auf $(A + 1)/2$ herabsetzt:

$$a_{opt} = \frac{1}{2}(A + 1) . \qquad (37)$$

3. Berechnung einer optimalen Kaskade

Die Berechnung der Kaskade gestaltet sich nun folgendermaßen: Da der Anreicherungsfaktor A_s jeder Stufe durch die vorgesehene Kolonnenlänge und das Maximum des Trennvermögens bestimmt ist, liegen auch die Anreicherungsfaktoren a_s aller Stufen auf Grund der optimalen Entnahmebedingung (37) fest. Die insgesamt erforderliche Stufenzahl S folgt dann aus

$$\prod_{s=1}^{S} a_s = a_p . \qquad (38)$$

Zu dem Moldurchsatz L_s der s-ten Stufe kommt man auf Grund der Tatsache, daß im stationären Zustand der Transport längs der Anlage konstant ist, die kombinierte Entnahme am Kopf jeder Stufe also gleich der Produktion pn_p sein muß. Es gilt demnach

$$pn_p = p(n_0)_s + L_s[(n_0)_s - (N_0)_s] . \qquad (39)$$

Formt man $L_s[(n_0)_s - (N_0)_s]$ analog zu Gl. (32) um, so erhält man wegen $\left[1 - \frac{(R_0)_s}{(r_0)_s}\right] = \delta_s$ nach Gl. (25a) unter Berücksichtigung von $\frac{p}{L_s} = \frac{p}{l_s} = \pi_s$ die Beziehung

$$\delta_s = \pi_s \frac{n_p - (n_0)_s}{(n_0)_s[1 - (n_0)_s]} = \pi_s \varkappa_s . \qquad (40)$$

Gl. (39) bzw. (40) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Materialentnahme und der Entnahme zweiter Art für die s-te Stufe.

Führt man (40) in (29) ein, so resultiert für $\pi_s \ll 1$

$$a_s = \frac{\varepsilon + \pi_s}{(\varepsilon - \varkappa_s \pi_s) A^{-\left(1 + \frac{\alpha \pi_s}{\varepsilon}\right)} + (1 + \varkappa_s) \pi_s} . \qquad (41)$$

Da $\varkappa_s$ durch das Produkt der Anreicherungsfaktoren a der Stufen $1 - s$ und den Molenbruch des Isotops im Ausgangsmaterial festliegt, kann man aus (41) z. B. durch Probieren das Entnahmeverhältnis $\pi_{s,\,opt}$ gewinnen, das die Bedingung (37) erfüllt. Damit ist der Moldurchsatz gemäß

$$L_s \approx \frac{p}{\pi_{s,\,opt}}$$

bekannt. Bei Vorgabe der spezifischen Kolonnenbelastung auf Grund der Bedingung maximalen Trennvermögens ist somit auch der Kolonnenquerschnitt Q_s bestimmt.

Da bei der Berechnung der optimalen Kaskade die Stufen*länge* und über Gl. (38) damit die Stufen*zahl* vorgegeben wurde, soll in Abb. 12 noch gezeigt werden, wie der Gesamtinhalt J_{ges}, der Basisdurchsatz L_1 und die Gesamtlänge Z_{ges} einer optimalen Kaskade mit vorgegebenem a_p von der Stufenzahl

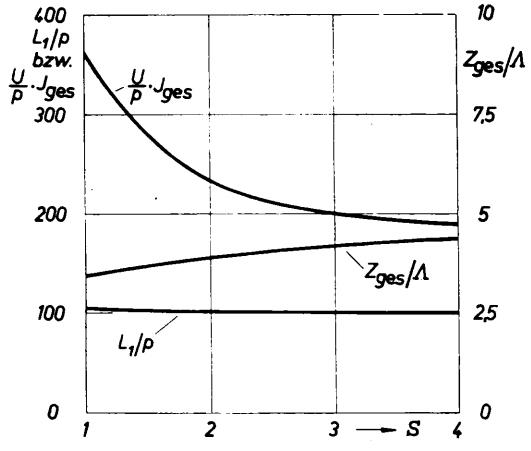


Abb. 12. Der Basisdurchsatz L_1, der Gesamtinhalt J_{ges} und die Gesamtlänge Z_{ges} einer optimalen Kaskade ($a_p = 16$, $\pi_u = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$) in Abhängigkeit von der Stufenzahl S bei festen Werten des Entnahmestromes p, der Trennlänge A und des Trennvermögens U. Der Maßstab für L_1/p ist mit 10 zu multiplizieren.

abhängen. Dabei wird die Trennlänge A und das Trennpotential U für *alle* Stufen als konstant angenommen. Um zu einer von der Produktionsstromstärke und von den Trenneigenschaften der Kolonne unabhängigen Aussage zu gelangen, wird L_1 auf p, Z_{ges} auf A und J_{ges} auf p/U normiert[21]. Man erkennt, daß die Gesamtlänge mit der Stufenzahl etwas ansteigt[22], während der Gesamtinhalt relativ stark abfällt; gleichzeitig ist eine sehr geringe Verminderung des Basisdurchsatzes und damit des Chemikalienverbrauches zu beobachten.

Als wesentlichste Aussage entnehmen wir der Abb. 12, daß eine Erhöhung der Stufenzahl über $S = 3 - 4$ hinaus den Gesamtinhalt und damit die Anlaufzeit der Kaskade kaum noch vermindert. Da jede Vergrößerung von S einen zusätzlichen technischen Aufwand bedingt (s. o.), dürfte die günstigste Stufenzahl im gewählten Beispiel etwa bei $S = 4$ liegen.

Abschließend wird nach dem geschilderten Verfahren eine vierstufige ^{13}C-Trennanlage berechnet, die tatsächlich ausgeführt und experimentell untersucht worden ist. Die Anlage wurde für eine Produktion von 0,18 Mol Kohlenstoff pro Tag mit etwa 12% ^{13}C ($a_p \approx 12{,}4$) dimensioniert.

Zunächst müssen auf Grund der in Abschnitt A 5 beschriebenen Einzelversuche die Betriebsbedingungen (Gasdruck, NaOH-Konzentration, spezifische Kolonnenbelastung) festgelegt werden:

Um die Menge der gelösten Blausäure und damit die Polymerisation zu vermindern, wurde am unteren Ende der Kaskade ein Gasdruck von 115 Torr vorgesehen, obwohl dadurch der mittlere Druck in der Kaskade mit 90—95 Torr (s. u.) merklich kleiner ist als der aus Abb. 5 abzuleitende Optimaldruck.

Da die Maxima von U in Abb. 9, die eine spezifische Natronlaugebelastung von ≈ 160 cm³ h · cm² vorschreiben, relativ flach sind, kann man zur Verkürzung der Trennlänge (vgl. Abb. 8) zu etwas geringeren spezifischen Kolonnenbelastungen übergehen (≈ 135 cm³/h · cm²), ohne dadurch das Trennvermögen wesentlich zu vermindern.

Die Natronlaugekonzentration wurde mit 4,5 Mol/Ltr. verhältnismäßig niedrig gewählt, um das Ausfallen von Na_2CO_3 am Produktionsende der Anlage zu vermeiden[23].

[21] Aus (14) folgt: $J = \frac{LZ}{AU} = \frac{p}{U} \frac{L}{p} \frac{Z}{A}$; unter den angegebenen Voraussetzungen folgt daraus

$$J_{ges} = \frac{p}{U} \sum_{s=1}^{S} \frac{L_s Z_s}{pA} .$$

[22] Aus der allgemeinen Optimalbedingung (37) leitet man ab, daß bei nahezu kontinuierlicher Staffelung ($S \gg 1$) $A_{ges} = a_p^2$ ist, eine Bedingung, die nach der Berechnung von Cohen[3] auch für eine kontinuierlich gestaffelte Anlage mit minimalem „Gesamtdurchsatz" gilt. Bei kontinuierlicher Staffelung beträgt demnach die Gesamtlänge $Z_{ges} = A\, 2 \ln a_p$. Im Gegensatz dazu ist bei $S = 1$, d. h. bei einer ungestaffelten Anlage $A = 2\, a_p - 1$ bzw. $Z = A \ln (2\, a_p - 1)$.

[23] Das Na_2CO_3 entsteht vorwiegend am oberen Ende der Kaskade aus der Kohlensäure, die im HCN-Erzeuger aus den Verunreinigungen des Ausgangsmaterials gebildet wird (vgl. die folgende Arbeit).

Obwohl die zu diesen speziellen Betriebsbedingungen gehörende Trennlänge wegen des erwähnten Wandeffektes in geringem Maße vom Kolonnenquerschnitt und wegen des Druckgefälles längs der Kaskade von der Stellung der betrachteten Kolonne innerhalb der Anlage abhängt, wurde für die Ermittlung der Kolonnen*zahl* vorläufig eine *mittlere* Trennlänge von 3,90 m zugrunde gelegt.

Die Länge der einzelnen Rohrabschnitte lag aus räumlichen Gründen zu 2,6 m fest, wodurch sich pro Abschnitt ein vorläufiger Anreicherungsfaktor $A = 2{,}23$ ergibt. Mit Hilfe der Optimalbedingung (37) folgt daraus für eine 2,6 m lange *Stufe*: $a = 1{,}62$. Die für $a_p \approx 12{,}4$ erforderliche Stufenzahl S ergibt sich dann aus der Bedingung (38) zu 5 — 6. Nun zeigt eine Überschlagsrechnung, daß der Durchmesser der letzten Stufe bei der vorgesehenen Entnahmestromstärke für $S = 5$ nur noch etwa 8 mm beträgt. Da ein so kleiner Kolonnendurchmesser aus rektifikationstechnischen Gründen (Wandeffekt, Füllkörpergröße, s. o.) nicht mehr in Frage kommt, und nach Abb. 12 eine Erhöhung der Stufenzahl über $S = 4$ hinaus kaum noch einen Vorteil bringt, beschränken wir uns auf vier Stufen, von denen die drei ersten aus je einem, die vierte aber aus zwei Rohrabschnitten von je 2,6 m Länge bestehen. Für diese Kaskade berechnet man mit der mittleren Trennlänge von 3,90 m einen Anreicherungsfaktor $a_p = 12{,}7$.

Bei der Berechnung der Durchsätze und Querschnitte der einzelnen Stufen berücksichtigen wir nun die oben unterdrückte geringfügige Veränderung der Trennlänge längs der Kaskade. Das ist möglich, da mit der Gesamtlänge der Anlage auch der Druckabfall bekannt ist (vgl. Abb. 8) und die zu erwartenden Kolonnenquerschnitte durch eine Überschlagsrechnung abgeschätzt werden können. Man erhält so die in Tab. 3 angegebenen Werte für A, A und a. Man berechnet nun die Endkonzentrationen n_0 der einzelnen Stufen, daraus $\varkappa$ nach Gl. (40) und gewinnt schließlich aus (41) die Entnahmeverhältnisse π, die bei vorgegebener Entnahmestromstärke p die Durchsätze l bzw. L liefern. Die entsprechenden Natronlaugestromstärken L_{NaOH} sind wegen der gelösten Blausäure um $\approx 10\%$ niedriger anzusetzen. Daraus erhält man mit der vorgesehenen NaOH-Konzentration von 4,5 Mol/Ltr. die pro Stunde insgesamt auf die einzelnen Stufen zu fördernden NaOH-Volumina L_V, woraus sich mit der spezifischen NaOH-Belastung von ≈ 135 cm³ h · cm² die Rohrdurchmesser d ergeben. Damit sind alle Daten der Kaskade bekannt (vgl. Tab. 3).

Stufe Nr.	A [m]	Z [m]	A	a	$\pi \cdot 10^2$	L [Mol/h]	L_{NaOH} [Mol/h]	L_V [cm³/h]	d [mm]
1	3,60	2,60	2,50	1,75	0,130	5,77	5,2	1 160	32,8
2	3,75	2,60	2,36	1,68	0,242	3,10	2,8	625	24,2
3	3,90	2,60	2,24	1,62	0,461	1,63	1,47	325	17,4
4	4,10	5,20	4,25	2,63	$1{,}04_5$	0,72	0,65	145	11,6

Tab. 3. Die Daten einer „optimalen" vierstufigen Kaskade, die pro Tag 0,18 Mol Kohlenstoff mit 12% ^{13}C liefern soll.

Erfahrungen mit einer chemischen Austauschanlage zur Anreicherung von ^{13}C

Von E. W. Becker, K. Bier, S. Scholz und W. Vogell

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. **7a**, 664–668 [1952]; eingegangen am 4. Juni 1952)

Es wird die praktische Ausführung der in der voranstehenden Arbeit berechneten vierstufigen Trennkaskade beschrieben. Die Anlage liefert bei der vorgesehenen Produktionskonzentration von 12% ^{13}C pro Tag 0,16 Mol Kohlenstoff, während der Berechnung eine Produktionsleistung von 0,18 Mol zugrunde gelegt wurde. Die Produktionskonzentration von 12% ^{13}C wird nach einer Anlaufzeit von nur 53 Stdn. erreicht.

In der vorausgehenden Arbeit[1] wurde gezeigt, wie sich auf Grund experimentell gewonnener Daten die Abmessungen einer chemischen Austauschanlage[2] angeben lassen, die hinsichtlich bestimmter Gesichtspunkte „optimal" arbeitet. Im Zahlenbeispiel wurden die Dimensionen einer Apparatur festgelegt, die nach möglichst kurzer Anlaufzeit 0,18 Mol Kohlenstoff pro Tag mit 12% ^{13}C liefern soll. Im folgenden werden die praktische Ausführung dieser Anlage und die mit ihr gewonnenen Erfahrungen beschrieben.

[1] E. W. Becker u. K. Bier, Z. Naturforschg. **7a**, 651 [1952].

[2] C. A. Hutchinson, D. W. Stewart u. H. C. Urey, J. chem. Physics **8**, 532 [1940].

Obwohl die zu diesen speziellen Betriebsbedingungen gehörende Trennlänge wegen des erwähnten Wandeffektes in geringem Maße vom Kolonnenquerschnitt und wegen des Druckgefälles längs der Kaskade von der Stellung der betrachteten Kolonne innerhalb der Anlage abhängt, wurde für die Ermittlung der Kolonnen*zahl* vorläufig eine *mittlere* Trennlänge von 3,90 m zugrunde gelegt.

Die Länge der einzelnen Rohrabschnitte lag aus räumlichen Gründen zu 2,6 m fest, wodurch sich pro Abschnitt ein vorläufiger Anreicherungsfaktor $A = 2{,}23$ ergibt. Mit Hilfe der Optimalbedingung (37) folgt daraus für eine 2,6 m lange *Stufe*: $a = 1{,}62$. Die für $a_p \approx 12{,}4$ erforderliche Stufenzahl S ergibt sich dann aus der Bedingung (38) zu 5 — 6. Nun zeigt eine Überschlagsrechnung, daß der Durchmesser der letzten Stufe bei der vorgesehenen Entnahmestromstärke für $S = 5$ nur noch etwa 8 mm beträgt. Da ein so kleiner Kolonnendurchmesser aus rektifikationstechnischen Gründen (Wandeffekt, Füllkörpergröße, s. o.) nicht mehr in Frage kommt, und nach Abb. 12 eine Erhöhung der Stufenzahl über $S = 4$ hinaus kaum noch einen Vorteil bringt, beschränken wir uns auf vier Stufen, von denen die drei ersten aus je einem, die vierte aber aus zwei Rohrabschnitten von je 2,6 m Länge bestehen. Für diese Kaskade berechnet man mit der mittleren Trennlänge von 3,90 m einen Anreicherungsfaktor $a_p = 12{,}7$.

Bei der Berechnung der Durchsätze und Querschnitte der einzelnen Stufen berücksichtigen wir nun die oben unterdrückte geringfügige Veränderung der Trennlänge längs der Kaskade. Das ist möglich, da mit der Gesamtlänge der Anlage auch der Druckabfall bekannt ist (vgl. Abb. 8) und die zu erwartenden Kolonnenquerschnitte durch eine Überschlagsrechnung abgeschätzt werden können. Man erhält so die in Tab. 3 angegebenen Werte für A, A und a. Man berechnet nun die Endkonzentrationen n_0 der einzelnen Stufen, daraus $\varkappa$ nach Gl. (40) und gewinnt schließlich aus (41) die Entnahmeverhältnisse π, die bei vorgegebener Entnahmestromstärke p die Durchsätze l bzw. L liefern. Die entsprechenden Natronlaugestromstärken L_{NaOH} sind wegen der gelösten Blausäure um $\approx 10\%$ niedriger anzusetzen. Daraus erhält man mit der vorgesehenen NaOH-Konzentration von 4,5 Mol/Ltr. die pro Stunde insgesamt auf die einzelnen Stufen zu fördernden NaOH-Volumina L_V, woraus sich mit der spezifischen NaOH-Belastung von ≈ 135 cm³ h · cm² die Rohrdurchmesser d ergeben. Damit sind alle Daten der Kaskade bekannt (vgl. Tab. 3).

Stufe Nr.	A [m]	Z [m]	A	a	$\pi \cdot 10^2$	L [Mol/h]	L_{NaOH} [Mol/h]	L_V [cm³/h]	d [mm]
1	3,60	2,60	2,50	1,75	0,130	5,77	5,2	1 160	32,8
2	3,75	2,60	2,36	1,68	0,242	3,10	2,8	625	24,2
3	3,90	2,60	2,24	1,62	0,461	1,63	1,47	325	17,4
4	4,10	5,20	4,25	2,63	$1{,}04_5$	0,72	0,65	145	11,6

Tab. 3. Die Daten einer „optimalen" vierstufigen Kaskade, die pro Tag 0,18 Mol Kohlenstoff mit 12% ^{13}C liefern soll.

Erfahrungen mit einer chemischen Austauschanlage zur Anreicherung von ^{13}C

Von E. W. Becker, K. Bier, S. Scholz und W. Vogell

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. **7a**, 664–668 [1952]; eingegangen am 4. Juni 1952)

Es wird die praktische Ausführung der in der voranstehenden Arbeit berechneten vierstufigen Trennkaskade beschrieben. Die Anlage liefert bei der vorgesehenen Produktionskonzentration von 12% ^{13}C pro Tag 0,16 Mol Kohlenstoff, während der Berechnung eine Produktionsleistung von 0,18 Mol zugrunde gelegt wurde. Die Produktionskonzentration von 12% ^{13}C wird nach einer Anlaufzeit von nur 53 Stdn. erreicht.

In der vorausgehenden Arbeit[1] wurde gezeigt, wie sich auf Grund experimentell gewonnener Daten die Abmessungen einer chemischen Austauschanlage[2] angeben lassen, die hinsichtlich bestimmter Gesichtspunkte „optimal" arbeitet. Im Zahlenbeispiel wurden die Dimensionen einer Apparatur festgelegt, die nach möglichst kurzer Anlaufzeit 0,18 Mol Kohlenstoff pro Tag mit 12% ^{13}C liefern soll. Im folgenden werden die praktische Ausführung dieser Anlage und die mit ihr gewonnenen Erfahrungen beschrieben.

[1] E. W. Becker u. K. Bier, Z. Naturforschg. **7a**, 651 [1952].

[2] C. A. Hutchinson, D. W. Stewart u. H. C. Urey, J. chem. Physics **8**, 532 [1940].

Stufe Nr.	Z [m]	berechnet d [mm]	berechnet F [cm³/h]	berechnet L_v [cm³/h]	verwendet d [mm]	verwendet F [cm³/h]	verwendet L_v [cm³/h]
1	2,6	32,8	535	1160	37,0	550	1200
2	2,6	24,2	300	625	24,8	330	650
3	2,6	17,4	180	325	16,9	180	320
4	5,2	11,6	145	145	11,9	140	140
Basisdurchsatz		137 Mol HCN/Tag			143 Mol HCN/Tag		

Tab. 1. Vergleich der tatsächlich verwendeten apparativen Daten mit den berechneten. Z = Stufenlänge, d = lichte Weite der Kolonnen, F = Förderleistung der Natronlauge-Pumpen, L_v = gesamter Natronlaugestrom durch eine Stufe. Es ist z. B. $(L_v)_2 = F_2 + F_3 + F_4$. Der Basisdurchsatz der Kaskade ist wegen der gelösten Blausäure um etwa 10% größer als der Wert, der sich aus $(L_v)_1$ mit der Natronlaugekonzentration von 4,5 Mol/Ltr. berechnet.

A. Aufbau der Anlage[3]

Da die berechneten Kolonnendurchmesser und Pumpleistungen aus technischen Gründen nicht genau eingehalten werden konnten, sind in Tab. 1 die berechneten und die tatsächlich verwendeten Daten verglichen.

Die schematische Anordnung der Anlage zeigt Abb. 1. Die Glaskolonnen R_{1-4} sind einheitlich mit 4 mm-Glaswendeln gefüllt. Sie werden durch den aus dem Kochkessel A, der Rektifikationssäule B und dem Rückflußkühler C bestehenden HCN-Erzeuger[4] mit Blausäure versorgt, die durch Zusammengeben von wäßriger NaCN-Lösung mit verdünnter H_2SO_4 gewonnen wird. Die Schwefelsäure und der größere Teil der Cyanidlösung strömen dabei kontinuierlich über die Dosierkapillaren D_1 und D_2 in das Mischgefäß E, während ein kleinerer, über D_3 zufließender Cyanidanteil durch den Magnethahn F_1 und das Kontaktmanometer G so gesteuert wird, daß sich im HCN-Erzeuger ein konstanter Druck von 115 Torr einstellt. Zum Dosieren der Natronlauge (4,5-*n*.) und zum Befördern der NaCN-Lösung zwischen den Kolonnen werden die Schlauchpumpen P_{1-10} verwendet, deren spezielle Konstruktion schon früher beschrieben wurde[5]. Sie werden gemeinsam von einem Drehstrommotor über eine Welle mit auswechselbaren Kettenrädern angetrieben.

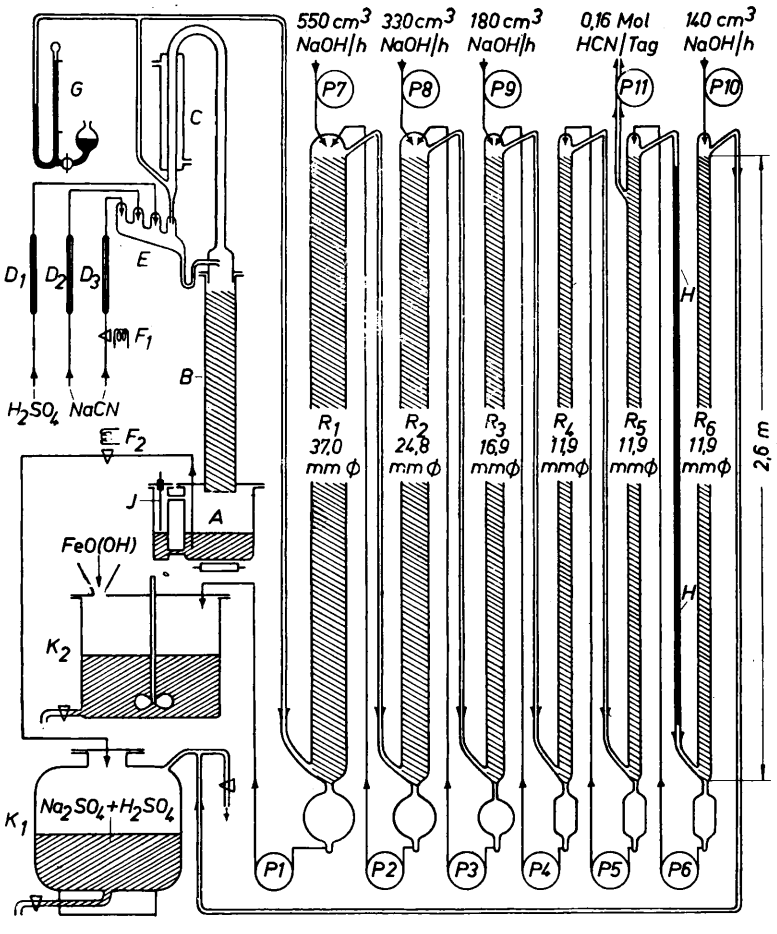


Abb. 1. Betriebsschema der vierstufigen Trennkaskade.

Um Störungen am HCN-Erzeuger während des Betriebs überbrücken zu können, besitzt die Anlage 2 gleiche, wahlweise zu benutzende Aggregate (vgl. Abb. 2).

[3] Der Aufbau erfolgte unter Verwendung von Teilen unserer ^{15}N-Anlage. Vgl. dazu: E. W. Becker u. H. Baumgärtel, Z. Naturforschg. **1**, 514 [1946].

[4] Der HCN-Erzeuger besteht bis auf das gläserne Mischgefäß aus Anoxin 4, einem hochlegierten Stahl der Firma Röchling, Wetzlar. Wir danken dieser Firma, insbesondere Herrn Spickermann, für die geleistete Unterstützung.

[5] E. W. Becker u. E. Holz, Angew. Chem., Abt. B **19**, 254 [1947].

Auch das Produktionsgas wird durch eine Schlauchpumpe (P_{11}) entnommen. Die Entnahme erfolgt etwa *15 cm unterhalb des Kopfes* der letzten Rektifikationssäule (R_5), da hier die Blausäure noch praktisch frei von Fremdgasen ist, die sich weiter oben in dem Maße anreichern, wie durch die zugegebene Natronlauge Blausäure aus der Gasphase herausgenommen wird. Das Absaugen der in der Natronlauge nicht absorbierbaren Gasreste, das ohne Verlust von Blausäure erfolgen muß, wird durch die Kapillare H ermöglicht: Ihr Strömungswiderstand ist so gewählt, daß sich die Absorption der durch R_5 nach oben strömenden Blausäure in der durch P_{10} zugeführten Natronlauge etwa zu gleichen Teilen auf den Kopf von R_5 und die untersten 10 cm der „Absorptionskolonne" R_6 verteilt[6]. Der übrige Teil von R_6 ist dadurch nur mit Natronlauge benetzt und dient lediglich als Sicherheitsfaktor gegen einen Isotopenverlust bei kurzzeitigen Betriebsstörungen. Die in der Natronlauge nicht absorbierbaren Gase verlassen die Apparatur über die Absorptionskolonne und werden in dem evakuierten Kessel K_1 aufgefangen. Dieser nimmt auch die aus dem HCN-Erzeuger stammende saure Natriumsulfatlösung auf, die sich fortlaufend aus dem zugeführten Cyanid und der Schwefelsäure bildet. Das Flüssigkeitsniveau im Kochkolben A wird dabei durch die Kontaktsonde J und den Magnethahn F_2 konstant gehalten.

Die durch P_1 aus dem Fuß von R_1 abgesaugte, mit Blausäure gesättigte NaCN-Lösung wird im Kessel K_2 mit Raseneisenerz entgiftet und anschließend verworfen. Von der Möglichkeit, die an ^{13}C nur wenig verarmte Cyanidlösung zur Materialersparnis teilweise wieder auf den HCN-Erzeuger zu geben, wurde kein Gebrauch gemacht, da die theoretisch übersichtlicheren Verhältnisse einer einseitig „offenen" Trennkaskade realisiert werden sollten, wie sie der Berechnung zugrunde gelegt wurden.

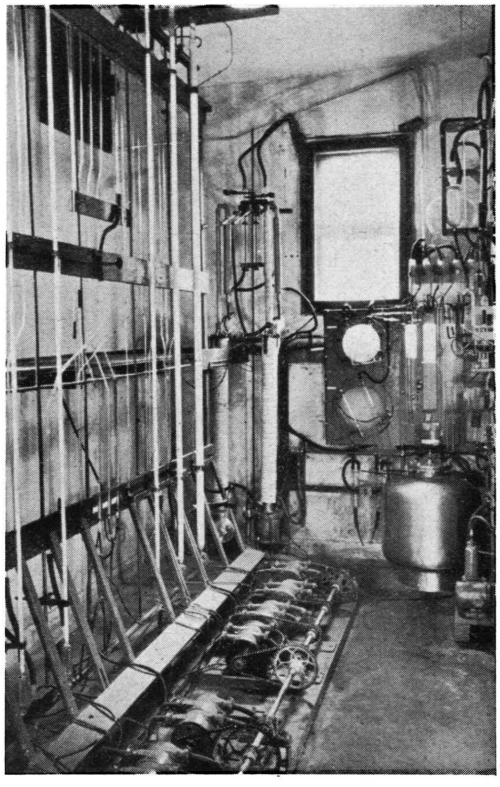


Abb. 2. Der Apparaturraum der Trennkaskade. Im Vordergrund links die Trennkolonnen, unten das Pumpenaggregat. Im Hintergrund links die Blausäureerzeuger, rechts die Schaltmanometer und der Kessel K_1.

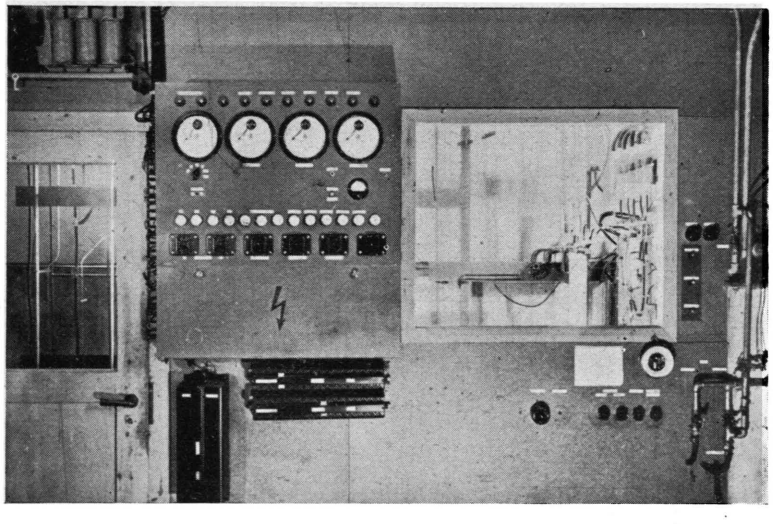


Abb. 3. Der Bedienungsraum mit dem elektrischen Steuerorgan und den Einrichtungen zur Wartung der Anlage.

Der Gesamtaufbau der Anlage geht aus den Lichtbildern (Abb. 2 und 3) hervor. Er ist wesentlich durch die große Giftigkeit der Blausäure bestimmt: Der Apparaturraum (Abb. 2) ist von dem Bedienungsraum (Abb. 3) durch eine Wand getrennt, die zwei Glasfenster zur Beobachtung der Anlage enthält. Die Steuer- und Bedienungseinrichtungen sind so durch die Wand geführt, daß die normale Wartung der Apparatur vom Bedienungsraum aus möglich ist. Im übrigen ist auch der Apparaturraum gewöhnlich weitgehend blausäurefrei, da die völlig geschlossene Anlage bei Unterdruck arbeitet.

Die Bedienung wird durch ein Fehler-Meldesystem wesentlich erleichtert, das im Dauerbetrieb häufiger vorkommende Störungen automatisch anzeigt. Beim Ausfall des Drehstromnetzes schaltet sich die Anlage

[6] Diese einfache Methode der Absorptions-Stabilisierung hat sich bei uns besser bewährt als der von den amerikanischen Autoren[2] angegebene Schaltmechanismus.

selbständig auf die Institutsbatterie um. Die normale Wartung beschränkt sich auf die Ergänzung des Lösungsvorrates, auf die Entleerung der Kessel K_1 und K_2 (Abb. 1) und auf die Aufarbeitung des Produktionsgases.

B. Betriebstechnische Gesichtspunkte

1. Für die eingesetzten Chemikalien bestehen folgende *Reinheitsforderungen*:

Die zur Blausäureerzeugung verwendete Cyanidlösung muß möglichst carbonatfrei sein, da sich im HCN-Erzeuger entwickeltes Kohlendioxyd nach unseren Beobachtungen am Produktionsende der Anlage stark anreichert. Diese Anreicherung findet statt, obwohl Kohlensäure bekanntlich eine stärkere Säure als HCN ist. Der Grund dürfte hauptsächlich in der sehr geringen Hydratisierungsgeschwindigkeit des CO_2 zu suchen sein. Bei Verwendung von technischem Natriumcyanid enthielt das Produktionsgas ursprünglich 15—18% CO_2. Durch Schütteln der Cyanidlösung mit Calciumhydroxyd und anschließendes Filtrieren konnte der CO_2-Gehalt auf etwa 6% vermindert werden.

Bei der Neutralisation der Natronlauge durch die Blausäure werden an den Köpfen der Kolonnen $R_{1,\ 2,\ 3\ u.\ 5}$ in der Natronlauge enthaltene Kieselsäurespuren ausgefällt. Das gebildete Gel setzt sich auf den Füllkörpern ab, vermindert dadurch die Trennschärfe der Kolonnen und führt nach einiger Zeit zu Betriebsstörungen durch Verstopfung. Die als Ausgangsmaterial verwendete *konzentrierte* Natronlauge darf daher nur in Kunststoffgefäßen oder gummierten Fässern aufbewahrt werden. Sie sollte auch *nach* der Verdünnung nicht längere Zeit in Glas- oder Steingutgefäßen stehen. Die Natronlauge muß außerdem weitgehend frei von *Schwermetallen* sein, da diese durch Komplexbildung mit dem Cyanid eine „Entnahme" von angereichertem Material bewirken.

Für die Schwefelsäure sind die Reinheitsansprüche gering. Es kann technische, mit Leitungswasser verdünnte Säure verwendet werden.

2. Zur Verminderung der *Blausäurepolymerisation* wurde von den amerikanischen Autoren[2] ein Zusatz von Na_2S bzw. Na_2SO_3 zur Natronlauge empfohlen, wobei Na_2S wirksamer sein soll. Wir haben die beiden Stabilisatoren verglichen und die größere spezifische Wirkung des Na_2S bestätigt. Interessant war dabei die Beobachtung, daß die bei einem Zusatz von 0,2 Mol Stabilisator pro Liter Betriebs-Natronlauge noch in geringem Maße gebildeten festen Polymerisate bei den beiden Stabilisatoren merklich verschiedene Struktur besitzen: Mit Na_2SO_3 bildet sich eine nahezu schwarze Substanz, die in heißem Wasser praktisch unlöslich ist und nur mit Säuren oder Laugen entfernt werden kann. Dagegen liefert Na_2S ein hellbraunes bis gelbes Produkt, das sich in heißem Wasser merklich löst. Es enthält etwa 40% Schwefel[7] und gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure eine blutrote Färbung.

Im Dauerbetrieb haben wir Na_2SO_3 trotz seiner etwas schwächeren Wirkung als Stabilisator verwendet (0,2 Mol/Ltr.), da es für uns leicht in genügender Reinheit durch Einleiten von SO_2 in Natronlauge zu gewinnen war, während Schwefelwasserstoff in Bomben für die Herstellung von Na_2S nicht zur Verfügung stand. Ein Zusatz von kristallisiertem, chemisch reinem Na_2S zur Natronlauge kam auf die Dauer aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage.

C. Der Anlaufvorgang und die Produktion

Nachdem die Kolonnen bei Unterdruck mehrfach mit der Lösung eines technischen Benetzungsmittels gespült worden waren, wurde die Anlage durch Einschalten der Blausäureerzeugung und Aufgeben von Natronlauge in Betrieb gesetzt. Sobald die Blausäure das untere Ende der Absorptionskolonne erreicht hatte (nach etwa einer Stunde) und damit alle Luftreste aus der Anlage entfernt waren, wurden die Kolonnen bei laufender Blausäureerzeugung nacheinander mit 100 bis 500 cm³ verdünnter Natronlauge überschüttet[8]. Nach weiteren drei Stunden war der normale Betriebszustand wieder erreicht und der Anreicherungsprozeß begann.

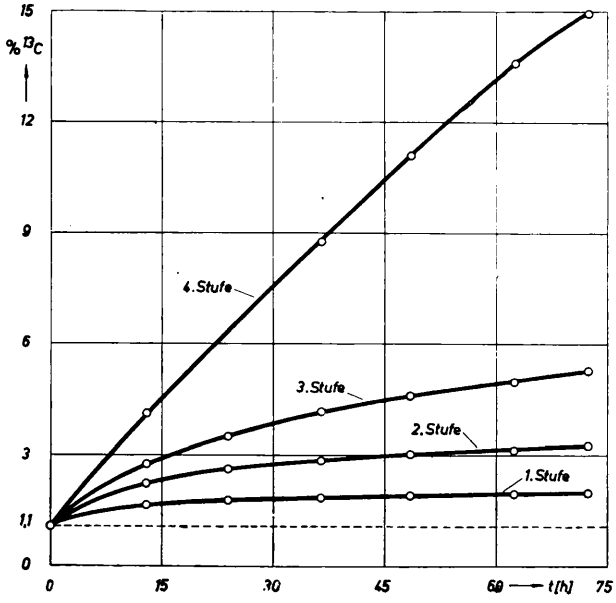


Abb. 4. Der zeitliche Verlauf der ^{13}C-Konzentration an den oberen Enden der vier Stufen der mit aktivierten Füllkörpern arbeitenden optimalen Kaskade.

[7] Eine Elementaranalyse lieferte: 30,51% C, 3,53% H, 24,9% N, 39,8% S, Rest vermutlich O. Für die Analyse und wertvolle chemische Ratschläge danken wir Herrn Professor Dr. K. Dimroth.

[8] Vgl. dazu den Abschnitt über die Füllkörperaktivierung in der voranstehenden Arbeit.

[9] Die massenspektrometrischen Meßpunkte wurden durch Untersuchung von CO_2-Proben gewonnen, die aus der entnommenen NaCN-Lösung auf dem Umweg über CO hergestellt wurden (vgl. E. W. Becker u. W. Vogell, Z. Physik **130**, 129 [1951]). Sie sind also durch die in der Anlage vorhandene Kohlensäure mit normaler Isotopenzusammensetzung *nicht* verfälscht.

In Abb. 4 ist der zeitliche Verlauf der ^{13}C-Konzentration an den oberen Enden der vier Stufen für die drei ersten Betriebstage wiedergegeben[9]. In dieser Zeit, während der keinerlei Material entnommen wurde, stieg der ^{13}C-Gehalt von 1,1% auf 15%. Da das Verhalten der Anlage bei der *Produktion* untersucht werden sollte, wurde die Endeinstellung ohne Entnahme, die bei etwa 35% ^{13}C liegen dürfte (vgl. hierzu [1]), nicht abgewartet. Es wurde vielmehr die Entnahmepumpe so einreguliert, daß sich die gewünschte stationäre Produktionskonzentration von 12% (± 0,4%) einstellte. Dieser Zustand konnte mehrere Tage lang störungsfrei aufrechterhalten werden. Die dabei täglich gewonnene Blausäuremenge, die nach der Verarbeitung auf KCN mit Silbernitrat titriert wurde, ergab eine stationäre Produktionsstromstärke von 0,16 Mol Kohlenstoff pro Tag, während als Ausgangspunkt der Berechnung 0,18 Mol pro Tag angenommen wurde. Wenn man bedenkt, daß die im HCN-Erzeuger entwickelte Kohlensäure den Blausäuredurchsatz der letzten Stufen merklich herabsetzt und beim Aufarbeiten der Blausäure geringe Verluste unvermeidlich sind, kann die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gefundenen Produktionsleistung als überraschend gut bezeichnet werden.

Stufe Nr.	berechnet		gefunden	
	a	n_0	a	n_0
1	1,75	1,89%	1,72	1,85%
2	1,68	3,13%	1,64	3,0%
3	1,62	4,98%	1,58	4,7%
4	2,63	12,1 %	2,72	11,75%

Tab. 2. Vergleich der berechneten mit den experimentell gefundenen Werten des Anreicherungsfaktors a der einzelnen Stufen und der ^{13}C-Konzentrationen n_0 an den Stufenenden.

In Tab. 2 sind für die einzelnen Stufen die der Rechnung zugrunde gelegten Anreicherungsfaktoren a und die daraus folgenden ^{13}C-Konzentrationen an den *Stufenenden* mit den experimentell bestimmten Werten verglichen. Die weitgehende Übereinstimmung zeigt, daß auch die Konzentrations*verteilung*, die sich unter der Wirkung der Entnahme einstellt, durch die Rechnung richtig wiedergegeben wird.

D. Vergleich mit einer früheren Anlage

Den außerordentlichen Erfolg der Füllkörperaktivierung und des beschriebenen Dimensionierungsverfahrens ersieht man aus einem Vergleich zwischen den Ergebnissen der soeben besprochenen Anlage und den Leistungen einer Apparatur, die von uns für Vorversuche verwendet wurde. Ihre Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie bestand aus nur zwei Stufen, besaß jedoch mit 23,4 m eine Gesamtlänge, die fast doppelt so groß war wie die der „optimalen" Kaskade. Die Anlage wurde *ohne* Füllkörperaktivierung in Betrieb genommen.

Der in Abb. 5 wiedergegebene zeitliche Verlauf der Anreicherung, der wie die in Abb. 4 dargestellten Kurven ohne jede Betriebsstörung aufgenommen werden

Stufe Nr.	Z [m]	d [mm]	F [cm³ h]	L_V [cm³ h]
1	13,0	24,8	545	685
2	10,4	12,0	140	140
Basisdurchsatz:	81 Mol HCN Tag			

Tab. 3. Die apparativen Daten der für die Vorversuche verwendeten Anlage. Bezeichnungen wie bei Tab. 1. Gasdruck am unteren Ende der Anlage und Natronlaugekonzentration wie bei der optimalen Kaskade.

konnte, zeigt, daß die Anlaufzeit für eine Produktionskonzentration von 12% ^{13}C etwa dreimal so groß ist wie bei der optimalen Kaskade. Bemerkenswert ist die Treppenform der Kurven, eine Erscheinung, die wir schon bei der Stickstofftrennung beobachtet haben[3]. Sie beruht auf der Wechselwirkung der Stufen und ist nach unseren Erfahrungen ein Beweis für ungenügende Staffelung bzw. schlechte Anpassung der Stufendurchsätze.

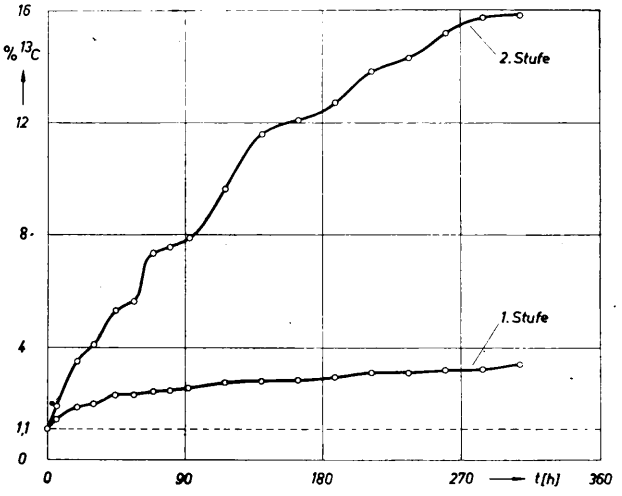


Abb. 5. Der zeitliche Verlauf der ^{13}C-Konzentration an den oberen Stufenenden einer schlecht dimensionierten Trennkaskade, die für Vorversuche ohne Füllkörperaktivierung verwendet wurde.

Eine stationäre Entnahmekonzentration von 12% ^{13}C ergab sich bei einer Produktionsstromstärke von 0,08 Mol/Tag. Bezieht man diesen Produktionsstrom auf den Basisdurchsatz, so findet man für die Materialausbeute $0{,}99 \cdot 10^{-3}$, während die oben beschriebene optimale Kaskade bei 12% ^{13}C eine experimentell bestimmte Ausbeute von $1{,}17 \cdot 10^{-3}$ lieferte. Die optimale Kaskade ergibt also trotz ihrer erheblich kleineren Gesamtlänge die bessere Chemikalienausnutzung Sie besitzt weiter den Vorteil der wesentlich kürzeren Einstellzeit.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. Walcher für sein Interesse an der Arbeit. Den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen sind wir für ihre großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herr Dipl.-Phys. W. Beyrich hat einen großen Teil der massenspektrometrischen Analysen ausgeführt.

Der Kerr-Effekt in Onsager-Flüssigkeiten

Von GERHARD KLAGES

Aus dem Physikalischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 669–676 [1952]; eingegangen am 18. Juni 1952)

Das Onsagersche innere Feld wird zur Berechnung der molaren Kerr-Konstanten in polaren Flüssigkeiten verwendet und für eine Reihe von Substanzen die so aus Gas- und Flüssigkeitsmessungen berechneten Werte miteinander verglichen. Für starre Moleküle mit kleiner optischer Anisotropie ergibt sich dabei gute Übereinstimmung, während bei Molekülen mit innerer Beweglichkeit Abweichungen auftreten, die mit einer Verschiedenheit ihrer mittleren Form in den beiden Aggregatzuständen in Zusammenhang gebracht werden. Auch starre Moleküle mit größerer optischer Anisotropie verhalten sich nicht wie Onsager-Flüssigkeiten, so daß man bei ihnen noch eine Flüssigkeitsstruktur im Sinne der Kirkwoodschen Rotationsbehinderung berücksichtigen muß.

Die elektrische Doppelbrechung von Gasen ist durch die Orientierungstheorie von Langevin[1] und Born[2] in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem Experiment behandelt. So ist für eine große Anzahl einfacher Moleküle aus Kerr-Effektmessungen an Gasen unter Heranziehung der Meßwerte der Molekularrefraktion und des Depolarisationsgrads der Rayleigh-Streuung das optische Polarisationsellipsoid berechnet worden[3].

Bei der Übertragung auf Flüssigkeiten ist nun die auf das einzelne Molekül wirkende elektrische Feldstärke von ausschlaggebender Bedeutung, und der aus den reinen Moleküldaten berechnete Erwartungswert der Kerr-Konstanten der Flüssigkeit ist in starkem Maße von der Modellvorstellung abhängig, die man der Berechnung dieses sogenannten inneren Feldes zugrunde legt. Clausius und Mosotti nehmen das Lorentz-Feld[4] an, das ist das Feld innerhalb einer kleinen, homogen mit Materie erfüllten Kugel um das betrachtete Molekül unter der Voraussetzung, daß die Moleküle innerhalb dieser Kugel wegen ihrer idealen Unordnung nichts zum Felde beitragen. Das innere Feld beträgt dann $\mathfrak{F} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathfrak{E}$, wenn $\mathfrak{E}$ die in der Flüssigkeit makroskopisch herrschende Feldstärke ist. Dieser Ansatz hat sich aber schon bei der Berechnung der Molekularpolarisation polarer Flüssigkeiten und bei der dielektrischen Relaxationszeit nicht bewährt, und es ist daher nicht verwunderlich, daß er auch bei der Kerr-Konstanten versagt. Es ergeben sich bei der Übertragung der gemessenen Gaswerte auf die Flüssigkeit durchweg viel zu große Kerr-Konstanten, ebenso wie bei den beiden zuerst genannten Größen.

Für die Molekularpolarisation wurde zunächst als Ursache für diese Diskrepanzen die Vernachlässigung des Beitrages der Moleküle der Flüssigkeitskugel um das betrachtete Molekül zum inneren Feld erkannt. Debye hat diesen dadurch berücksichtigt[5], daß er am Orte des Moleküls ein zusätzliches elektrisches Feld annimmt, das durch die nicht in statistischer Unordnung befindlichen Dipole seiner Umgebung erzeugt wird. Diese Feldrichtung soll zeitlich langsam variieren, aber von der Lage des Zentralmoleküls unabhängig sein. Letzteres besitzt darin eine zusätzliche potentielle Energie, mit Behinderungsenergie bezeichnet. Auf diese Weise wird die Verkleinerung der Molekularpolarisation gegenüber dem Clausius-Mosottischen Wert und, nach einer Fortführung der Theorie von Debye und Ramm[6], auch die der Relaxationszeit, wenn sie nach den ursprünglichen Debyeschen Beziehungen berechnet wird, verständlich. Es ergibt sich ein Reduktionsfaktor R, der mit der Behinderungsenergie E in der Form

$$R = 1 - L^2\left(\frac{E}{kT}\right)$$

zusammenhängt, wobei L die Langevin-Funktion ist. Aus der experimentellen Erfahrung läßt sich E berechnen, das als neue phänomenologische Stoff-

[1] P. Langevin, J. Physique Radium **7**, 249 [1910].
[2] M. Born, Ann. Physik **55**, 177, [1918].
[3] Zusammenfassende Berichte: H. A. Stuart, Ergebn. exakt. Naturwiss. **10**, 159 [1931]; Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik Bd. 10/III, Leipzig 1939: Die Struktur des freien Moleküls S. 416, Springer 1952.
[4] H. A. Lorentz, Elektronentheorie, S. 303, Teubner, Leipzig 1909.
[5] P. Debye, Physik. Z. **36**, 100 [1935].
[6] P. Debye u. W. Ramm, Ann. Physik (5) **28**, 28 [1937].

konstante anzusehen ist. Molekularpolarisation und Relaxationszeit ergeben dabei ungefähr denselben Wert von E, wenn man allerdings von besonderen Struktureffekten bei der Relaxationszeit[7] absieht.

Auf den Kerr-Effekt haben Peterlin und Stuart[8] dieses Modell angewendet, indem sie es noch dadurch erweitern, daß sie eine rotationssymmetrische Anisotropie des Clausius-Mosottischen Feldes um die Vorzugsachse der Flüssigkeitsstruktur annehmen. Die Anisotropie rührt also von der langsam variierenden Ordnung der Nachbarmoleküle her und ändert sich nicht mit der Drehung des betrachteten Zentralmoleküls. Die sich dann ergebenden Beziehungen für die Reduktionsfaktoren von Molekularpolarisation, Anisotropie- und Dipolglied der Kerr-Konstanten sind sehr umfangreich. Die darin enthaltenen beiden empirischen Parameter (Behinderungsenergie und Anisotropiekonstante des inneren Feldes) können aber das Beobachtungsmaterial nicht befriedigend darstellen, wenn man noch die Cotton-Mouton-Konstante der magnetischen Doppelbrechung mit heranzieht.

Während alle diese Überlegungen den Lorentz-Ausdruck als Hauptfaktor des inneren Feldes bestehen lassen, hat Onsager[9] dieses durch Betrachtung des von einem Molekül eingenommenen Raumes als Hohlraum und der Rückwirkung seines Dipols auf das homogen angenommene Medium außerhalb neu berechnet. Seine Endgleichungen lassen sich so umformen, daß die Orientierungspolarisation, wie sie formal aus der Clausius-Mosottischen Beziehung berechnet wird, nämlich:

$$P_\mu = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu^2}{3kT} R^0$$

mit einem Reduktionfaktor R^0 behaftet ist, der sich jetzt aber aus den bekannten makroskopischen Konstanten der Flüssigkeit ohne zusätzliche empirische Konstanten ergibt:

$$R^0 = \frac{3\varepsilon\,(n^2 + 2)}{(2\varepsilon + n^2)\,(\varepsilon + 2)}\,.$$

Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese Onsagersche Beziehung die Verhältnisse in der Flüssigkeit zum mindesten wesentlich besser wiedergibt als die Clausius-Mosottische[10]. Sie kann jedoch wegen ihrer sehr vereinfachenden Grundannahmen nicht in allen Fällen quantitativ erfüllt sein, wie Cole[11] z. B. an den aliphatischen Ketonen gezeigt hat. Man geht daher sinnvoll vor, wenn man in jedem einzelnen Fall die Aussagen des Onsagerschen Modelles mit den wirklichen Meßwerten vergleicht und Abweichungen als solche von den Prämissen dieses Modells diskutiert. Für die Molekularpolarisation hat dazu Kirkwood[12] die behinderte Rotation der Nachbarn relativ zum Zentralmolekül theoretisch durch einen Korrelationsfaktor g erfaßt, in den die Zahl der Nachbarn und das intermolekulare Potential in seiner Abhängigkeit von der Orientierung des Nachbarn eingeht. Das Quadrat des Dipolmoments des freien Moleküls multipliziert sich dabei mit g, wenn es in die Onsagerschen Beziehungen eingesetzt wird. $g \approx 1$ bedeutet dann, daß eine normale, dem Onsagerschen Modell entsprechende Flüssigkeit vorliegt.

Es ist nun naheliegend, die einfache Onsager-Flüssigkeit auch bei der Diskussion der Kerr-Konstanten zugrunde zu legen, was in der vorliegenden Arbeit geschehen soll.

1. Das Onsagersche Modell

Onsager nimmt das Molekül als kugelförmig mit dem permanenten Dipol μ im Zentrum an und denkt sich darum ein kontinuierliches Medium mit der makroskopischen DK ε, läßt also spezielle Kraftwirkungen und Ordnungszustände der Nachbarn außer acht. Liegt nun im Zentrum einer Hohlkugel, die das Molekül in der Flüssigkeit ausfüllt, ein Moment $\mathfrak{M}$, dessen Natur noch später festzulegen ist, so erzeugt dieses im Dielektrikum an der Hohlkugelwand induzierte Ladungen, die am Ort des Momentes eine Rückwirkungsfeldstärke

$$\mathfrak{E}_R = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\frac{\mathfrak{M}}{a^3} = A\,\mathfrak{M}$$

hervorrufen, wobei a der Hohlkugelradius ist. Außerdem erzeugt die von außen angelegte elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ in der Hohlkugel eine Feldstärke:

$$\mathfrak{E}_H = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\mathfrak{E}\,,$$

so daß sich das innere Feld $\mathfrak{E}$ aus $\mathfrak{E}_R$ und $\mathfrak{E}_H$ vektoriell zusammensetzt.

[7] E. Fischer u. G. Klages, Physik. Z. **40**, 721 [1939]; G. Klages u. G. Kremmling, Z. Naturforschg. **5a**, 675 [1951].
[8] A. Peterlin u. H. A. Stuart, Z. Physik **113**, 663 [1939].
[9] L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936].
[10] J. F. Böttcher, Physica **6**, 59 [1939]; **9**, 937, 945 [1942].
[11] R. H. Cole, J. chem. Physics **9**, 251 [1941].
[12] J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **7**, 911 [1939].

Unter dem Moment $\mathfrak{M}$ müssen wir nun die geometrische Summe des im Molekül induzierten Moments $\alpha\mathfrak{F}$ und des permanenten Molekülmoments μ verstehen, wobei μ beliebig zu $\mathfrak{F}$ in Richtung des Einheitsvektors e orientiert zu denken ist. Damit ergibt sich für die innere Feldstärke $\mathfrak{F}$ in der Komponentenzerlegung nach $\mathfrak{E}$ und e:

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{1 - A\alpha}\,\mathfrak{E}_H + \frac{A\mu}{1 - A\alpha}\,e\,,$$

und für das Moment:

$$\mathfrak{M} = \frac{\mu}{1 - A\alpha}\,e + \frac{\alpha}{1 - A\alpha}\,\mathfrak{E}_H\,,$$

wobei die elektrische Anisotropie des Moleküls unberücksichtigt geblieben ist.

Uns interessiert nun das Drehmoment $\mathfrak{C}$, ausgeübt vom inneren Feld $\mathfrak{F}$ auf das Moment $\mathfrak{M}$:

$$\mathfrak{C} = [\mathfrak{F} \times \mathfrak{M}] = \frac{\mu E_H}{1 - A\alpha} \sin(\mathfrak{E}, e),$$

woraus sich die potentielle Energie des Moleküls ergibt:

$$U = -\frac{\mu E_H}{1 - A\alpha} \cos(\mathfrak{E}, e)\,.$$

Dieser Ausdruck kann mit Hilfe der Lorentz-Lorenzschen Beziehung und der Annahme, daß $\frac{4\pi}{3} a^3 N_{cm^3} = 1$ ist, umgeformt werden zu:

$$U = -\frac{\varepsilon(n^2+2)}{2\varepsilon + n^2}\,\mu E \cos(\mathfrak{E}, e) = -\mu \overline{F} \cos(\mathfrak{E}, e)\,,$$

wenn $\overline{F}$ das für die potentielle Energie maßgebende innere Feld ist.

Für den Clausius-Mosottischen Feldansatz wird dagegen:

$$U = -\frac{\varepsilon + 2}{3}\,\mu E \cos(\mathfrak{E}, e)\,.$$

In der Born-Langevinschen Theorie erscheint bei der Berechnung des Dipolgliedes der Kerr-Konstanten allgemein der Faktor $\frac{1}{2}\frac{\overline{U^2}}{k^2T^2}\frac{1}{E^2}$. Dieser wird also bei Verwendung des Onsagerschen Feldansatzes um den Reduktionsfaktor

$$R^0 = \left(\frac{3\varepsilon(n^2+2)}{(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon + 2)}\right)^2$$

kleiner als mit dem bisher gebräuchlichen Lorentz-Feld.

Bei der Berechnung des Anisotropiegliedes der Kerr-Konstanten darf man das Onsagersche Modell nur dann noch als ausreichende Näherung betrachten, wenn der vom Molekül eingenommene Raum nicht sehr stark von der Kugelgestalt abweicht. Das induzierte Moment in einer Hauptpolarisierbarkeitsrichtung $\varkappa$ des Moleküls ist dann:

$$\mu_\varkappa^{ind} = \alpha_\varkappa \frac{\varepsilon(n^2+2)}{2\varepsilon + n^2}\,E_\varkappa\,.$$

Die potentielle Energie wird:

$$U = -\frac{1}{2}\sum_\varkappa \mu_\varkappa^{ind} \overline{F}_\varkappa = -\frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon(n^2+2)}{2\varepsilon + n^2}\right)^2 \sum_\varkappa \alpha_\varkappa E_\varkappa^2\,,$$

an Stelle des Clausius-Mosottischen Ansatzes:

$$U = -\frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \sum_\varkappa \alpha_\varkappa E_\varkappa^2\,.$$

Der Reduktionsfaktor des Anisotropiegliedes wird damit gleich dem des Dipolgliedes, da bei seiner Berechnung nach der Orientierungstheorie der allgemeine Faktor $\frac{\overline{U}}{kT}\frac{1}{E^2}$ auftritt.

2. Reine Flüssigkeiten

Für eine unpolare Flüssigkeit, bei der $\varepsilon = n^2$ ist, wird der Reduktionsfaktor gleich 1, so daß die dort beobachteten Diskrepanzen der Kerr-Konstanten in den verschiedenen Aggregatzuständen sich also durch das Onsagersche Feld in der verwendeten isotropen Form nicht erfassen lassen. Es bleibt aber die Anwendung auf polare Moleküle, für die in Tab. 1

	ε	n^2	R^0	R_{exp}
Aceton*	21,4	1,84	0,056	0,074
Chloroform	4,80	2,09	0,550	0,594
o-Dichlorbenzol	9,89	2,40	0,246	0,214
Pyridin*	12,4	2,27	0,166	0,196
Chlorbenzol	5,68	2,32	0,490	0,261
Nitrobenzol	34,2	2,41	0,0314	0,0593
Methylenchlorid*	9,1	2,04	0,240	0,110
Methyl-äthylketon*	18,85	1,91	0,072	0,157
Diäthyläther	4,33	1,83	0,562	0,451
n-Propylchlorid*	8,78	1,93	0,243	0,187
Äthylenchlorid	10,5	2,095	0,200	0,450

Tab. 1. Experimentelle und theoretische Reduktionsfaktoren der Kerr-Konstanten in der reinen Flüssigkeit bei 20°C.

auf Grund des in der Literatur bekannten experimentellen Materials der Vergleich zwischen den gemessenen Flüssigkeits- und Gaswerten (R_{exp}) und den Folgerungen des Onsagerschen Modells (R^0) gezogen ist. Der experimentelle Reduktionsfaktor ist dabei der Quotient aus der gemessenen Kerr-Konstanten der Flüssigkeit und ihrem Erwartungswert aus Gasmessungen, der sich bei 20°C als

$$K_{erw} = K_{Gas} \cdot 297 \frac{\varrho}{M} \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right)^2 (\varepsilon + 2)^2$$

ergibt, wenn ϱ Dichte, M Molekulargewicht, n Brechungsindex und ε die DK der Flüssigkeit sind. Bei dem angestrebten Vergleich ist nun aber zu berücksichtigen, daß die experimentell bestimmten Reduktionsfaktoren mit einer verhältnismäßig großen Unsicherheit behaftet sind. Einmal sind die Messungen am Gas aus experimentellen Gründen bei höheren Temperaturen ausgeführt, so daß sie zur Ermittlung des Erwartungswertes für die Kerr-Konstante in der Flüssigkeit auf 20° umgerechnet werden müssen, was nur bei Kenntnis der Zustandsgleichung exakt möglich wäre. Weiter liegen für die Flüssigkeiten teilweise nur ältere Messungen mit nichtmonochromatischem Licht und häufig fehlender Temperaturangabe vor. Die betreffenden Flüssigkeiten sind in der Tabelle mit einem Stern gekennzeichnet[13]. Es besteht also Veranlassung, zur Prüfung der Gültigkeit der Onsagerschen Modellvorstellungen am Kerr-Effekt der Flüssigkeit noch vermehrt entsprechende exakte Messungen an reinen Flüssigkeiten durchzuführen.

Zur näheren Diskussion sei zunächst der erste Abschnitt der Tab. 1 betrachtet, der nur starre Moleküle enthält, d. h. solche, die nicht durch innere Beweglichkeit ihre Form und damit ihre optische Anisotropie ändern können. Bei Aceton, Chloroform, *o*-Dichlorbenzol und Pyridin wird man von einer guten bis ausreichenden Übereinstimmung sprechen können, zumal wenn man bedenkt, daß die Flüssigkeitswerte von Aceton und Pyridin nur sehr ungenau bekannt sind. Dagegen ist in Chlorbenzol die Kerr-Konstante der Flüssigkeit sehr viel kleiner, als man nach der Onsagerschen Theorie erwarten sollte. Das gilt bei Chlorbenzol auch für das Dipolmoment in verdünnter Lösung gegenüber dem Gaswert 1,70 D (in Tetrachlorkohlenstoff 1,62 D, in Hexan 1,55 D, in Benzol 1,57 D[14]). Aus der Molekularpolarisation der reinen Flüssigkeit würde nach Onsager sich ein Moment von 1,46 D ergeben, wodurch formal jedoch nur ein Teil der Diskrepanz zu erklären wäre. Im ganzen dürften sich vielleicht hier orientierungshemmende Einflüsse der Flüssigkeitsstruktur andeuten, die das Onsagersche Modell nicht erfassen kann. Beim Nitrobenzol ist der Flüssigkeitswert zu groß, was wir auf Assoziationseinflüsse zurückführen möchten und im Abschn. 4 näher begründen werden. Die starken Abweichungen des Methylenchlorids seien in Anbetracht der ungenauen Kerr-Konstanten der Flüssigkeit nicht diskutiert.

Bei den Molekülen mit inneren Rotationsfreiheitsgraden darf man nicht ohne weiteres annehmen, daß ihre Form im gasförmigen und flüssigen Zustand im Mittel dieselbe ist. Sowohl beim Methyläthylketon wie beim Diäthyläther schließt Stuart[15] aus der optischen Anisotropie im Gaszustand, daß sie dort im wesentlichen gestreckt sind. Diese Form ist auch wegen der elektrostatischen Anziehung zwischen dem Sauerstoff und der CH_3-Gruppe eine solche minimaler potentieller Energie. Sie verursacht bei Methyläthylketon eine gegenüber dem Aceton verhältnismäßig kleine positive, beim Diäthyläther eine negative Kerr-Konstante des Gases. Die Vergrößerung der positiven Kerr-Konstanten in der Flüssigkeit beim Methyläthylketon wäre nun verständlich, wenn man eine im Mittel stärkere Abweichung von der Lage kleinster potentieller Energie der Äthylgruppe annimmt, dadurch hervorgerufen, daß durch die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen die Potentialmulde verflacht wird. Durch denselben Vorgang könnte beim Diäthyläther die dort negative Kerr-Konstante durch Verkleinerung der Anisotropie des Moleküls in der Flüssigkeit herabgesetzt sein. Weniger übersichtlich sind die Verhältnisse beim *n*-Propylchlorid, für das Stuart und Volkmann[16] keine Bevorzugung der Wannen- oder Zickzackform im Gaszustand finden.

Während die eben besprochenen Verbindungen ein starres Moment besitzen, werden die Verhältnisse beim Äthylenchlorid (CH_2Cl-CH_2Cl) noch dadurch komplizierter, daß das resultierende Moment des Moleküls von der Stellung der beiden polaren CH_2Cl-Gruppen zueinander abhängt.

Die Dipolmomentmessungen am Gas zeigen eine Zunahme mit der Temperatur, die so gedeutet wird, daß das Molekül um die trans-Stellung, die unpolar wäre, Rotationsschwingungen ausführt, deren Amplitude mit steigender thermischer Energie zunimmt[17]. In verdünnter Lösung wird allgemein ein erheblich größeres Moment beobachtet, so daß schon die unpolaren Lösungsmittelmoleküle die Po-

[13] Literaturangaben s. Tab. 2.

[14] Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, Atom- und Molekularphysik, Bd. I, Teil 3, S. 405.

[15] a) H. A. Stuart u. H. Volkmann, Ann. Physik (5) **18**, 121 [1933]; b) H. A. Stuart, Z. Physik **63**, 533 [1930].

[16] H. A. Stuart u. H. Volkmann, Z. physik. Chem., Abt. B **17**, 429 [1932].

[17] G. Sachße, Physik. Z. **36**, 357 [1935].

tentialmulde der trans-Stellung wesentlich herabsetzen. Bei der Beobachtungstemperatur der Gasmessung 108,5°C ist $\mu = 1{,}34$ D[18], während sich für die reine Flüssigkeit nach der Onsagerschen Auswertung 2,0 D ergibt. Berücksichtigt man diese Momenterhöhung in ihrer Auswirkung auf das Dipolglied (etwa 0,4 der gesamten Kerr-Konstanten im Gas), so erhöht sich der theoretische Reduktionsfaktor auf 0,327. Außerdem wird sich noch bei der inneren Rotation die Anisotropie wesentlich ändern.

Im ganzen zeigt sich, daß eine Diskussion der Flüssigkeitswerte nach Onsager zu Werten führt, die mit denen des Gases vergleichbar sind. Der Begriff des Reduktionsfaktors ist nun aber formal den Debeyeschen Vorstellungen über die Rotationsbehinderung[5] entnommen. In konsequenter Durchführung der Onsagerschen Überlegungen fußen die ursprünglichen Berechnungen des Erwartungswertes der Kerr-Konstanten auf der nicht zutreffenden Annahme des Clausius-Mosottischen inneren Feldes, vor allem die in der Literatur gebräuchliche sogenannte molare Kerr-Konstante, die nach Briegleb[19] als

$$MK^{CM} = K \frac{n^2}{(n^2+2)^2} \frac{1}{(\varepsilon+2)^2} \frac{M}{\varrho}$$

definiert ist und danach eine vom Aggregatzustand unabhängige Molekülgröße darstellen soll. Unter Zugrundelegung des Onsagerschen inneren Feldes müssen wir sie jetzt definieren als

$$MK^{O} = K \frac{n^2}{(n^2+2)^4} \left(\frac{2\varepsilon + n^2}{3\varepsilon}\right)^2 \frac{M}{\varrho}.$$

Für Gase mit n^2 und $\varepsilon \approx 1$ tritt damit natürlich keine Änderung ein, während wir für die Flüssigkeit dann direkt einen Vergleichswert erhalten. Der Vollständigkeit halber sind in Tab. 2 diese molaren Kerr-Konstanten für die oben besprochenen Flüssigkeiten noch einmal zusammengestellt. Am Schluß der Tabelle ist dann zunächst das Verhältnis der molaren Kerr-Konstanten in der Flüssigkeit zu der im Gas gebildet, das auch der Quotient des experimentellen und theoretischen Reduktionsfaktors von Tab. 1 ist. Es müßte für Onsager-Flüssigkeiten den Wert 1 haben. Zur Beurteilung der Frage, ob das Onsagersche Modell zur Berechnung der molaren Kerr-Konstanten die gleiche Berechtigung hat, wie für die Molekularpolarisation und das Dipolmoment aus der Flüssigkeit, ist in der letzten Spalte das aus der DK der Flüssigkeit berechnete Moment mit dem des freien Moleküls verglichen und der Kirkwoodsche Korrelationsfaktor g angegeben. Wie man feststellt, sind, abgesehen von den bereits oben diskutierten Molekülen mit Assoziation und innerer Beweglichkeit, die Abweichungen bei beiden Anwendungen nicht wesentlich verschieden, zumal, wenn man berücksichtigt, daß beim Kerr-Effekt das innere Feld quadratisch, bei der Molekularpolarisation aber nur linear eingeht. Ein direkter Vergleich von g mit dem Quotienten MK^{O}/MK_{Gas} ist nicht mög-

	Gas		reine Flüssigkeit			$\frac{MK^{O}}{MK_{Gas}}$	g
	$K \cdot 10^{15}$	$MK \cdot 10^{12}$	$K \cdot 10^{12}$	$MK^{CM} \cdot 10^{12}$	$MK^{O} \cdot 10^{12}$		
Aceton	57,3[15b]	16,6	73,5[24]	1,23	22,0	1,33	1,23
Chloroform	—14,6[20]	—4,33	—11,8[25]	—2,57	4,67	1,08	1,68
o-Dichlorbenzol	241[21]	71,6	155[26]	15,3	62,2	0,88	0,70
Pyridin	71,9[22]	21,3	86,3[24]	4,17	25,1	1,19	0,94
Chlorbenzol	103[22]	30,6	37,7[27]	8,01	16,3	0,53	0,73
Nitrobenzol	746[22]	222	1360[28]	13,15	419	1,89	0,94
Methylenchlorid	—10,4[21]	—3,03	—5,15[24]	—0,33	—1,38	0,46	1,18
Methyl-äthylketon	33,2[15b]	9,87	60,0[24]	1,54	21,4	2,16	1,27
Diäthyläther	—6,41[23]	—1,90	—2,67[29]	—0,855	—1,52	0,80	1,46
n-Propylchlorid	58,6[16]	17,4	34,5[24]	3,26	13,4	0,77	1,02
Äthylenchlorid	8,93[15a]	2,60	18,8[25]	1,18	5,90	2,27	2,22

Tab. 2. Molare Kerr-Konstanten des Gases und der Flüssigkeit mit dem Clausius-Mosottischen und dem Onsagerschen inneren Feld bei 20°C.

[18] Landolt-Börnstein[14], S. 399.
[19] G. Briegleb, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 97 [1931].
[20] Hansen, Diss. Karlsruhe 1912.
[21] A. Lehmann, Zitat „Hand- und Jahrbuch der chem. Physik" Bd. 10 III.
[22] H. A. Stuart u. H. Volkmann, Z. Physik **80**, 121 [1933].
[23] H. A. Stuart, Z. Physik **59**, 13 [1929].
[24] R. Leiser, Abhandl. d. Dtsch. Bunsenges. **4** [1910].
[25] Mc-Comb, Physic. Rev. **29**, 525 [1909]; Lyon u. Wolfram, Ann. Physik (4) **63**, 739 [1920].
[26] H. A. Stuart u. Fink, Zitat „Hand- und Jahrbuch der chem. Physik" Bd. 10 III.
[27] K. H. Grodde, Physik. Z. **39**, 772 [1938].
[28] Helgans, Physik. Z. **33**, 378 [1932].
[29] G. Becker, Ann. Physik (4) **76**, 849 [1925].

lich, da einmal eine Korrelation mit den Nachbarn sehr verschiedene Auswirkungen auf die resultierende optische Anisotropie hat und weiter der experimentell ermittelte Faktor g nicht notwendigerweise von einer Korrelation, sondern auch ganz oder teilweise von wirklichen Änderungen des Dipolmomentes infolge der Variationen der Form des Moleküls herrühren kann.

3. Temperaturabhängigkeit

Eine wesentliche Idealisierung des Onsagerschen Modells stellt, wie schon betont, die Annahme eines kontinuierlichen Mediums in der Umgebung des betrachteten Moleküls dar, die also eine spezielle Nahordnung der Flüssigkeit außer acht läßt. Man sollte erwarten, daß mit steigender Temperatur diese Voraussetzung immer besser erfüllt ist, da dann die Flüssigkeitsstruktur durch Ausdehnung und erhöhte thermische Bewegung der Moleküle immer weniger ausgeprägt sein sollte. Dazu sind in Tab. 3 Messungen von Grodde[27] am Chlorbenzol diskutiert, das bei Zimmertemperatur gerade besonders starke Abweichungen zeigt. Wie man sieht, wird das Onsagersche Modell tatsächlich mit steigender Temperatur der Flüssigkeit immer mehr adäquat. Allerdings bleibt die Struktur auch noch kurz unterhalb des Siedepunktes in kleinerem Ausmaß erhalten.

Brechungsindex in der reinen Flüssigkeit verschieden wird. Und zwar wird:

$$\bar{F}_i = \frac{\varepsilon\,(n_i^2+2)}{2\varepsilon + n_i^2}\,E\,,$$

wenn i der allgemeine Index der Substanz ist. Die Größen ohne Index beziehen sich auf die Mischung. Für die molare Kerr-Konstante der Mischung ergibt sich dann die Beziehung:

$$MK^{0} = K\frac{n^2}{(n^2+2)^4}\left(\frac{2\varepsilon+n^2}{3\varepsilon}\right)^2\frac{M}{\varrho} = f_1\xi_1\,MK_1^{0} + f_2\xi_2\,MK_2^{0},$$

mit

$$\xi_i = \left[\frac{(2\varepsilon+n^2)\,(n_i^2+2)}{(2\varepsilon+n_i^2)\,(n^2+2)}\right]^2 = \left[\frac{1+\dfrac{n_i^2-n^2}{n^2+2}}{1+\dfrac{n_i^2-n^2}{2\varepsilon+n^2}}\right]^2 \approx 1 + 4\,(n_i^2-n^2)\,\frac{\varepsilon-1}{(n^2+2)\,(2\varepsilon+n^2)}\,,$$

wobei f_i die Molenbrüche sind und die Entwicklung nur bis zu linearen Gliedern in $(n_i^2 - n^2)$ durchgeführt ist. In allen praktisch vorkommenden Fällen übersteigen die Korrekturgrößen ξ nicht einige Prozente.

In verdünnten Lösungen tritt nun ein nennenswerter Unterschied zwischen dem Lorentz- und dem Onsager-Feld nur bei sehr stark polaren Substanzen

t	ε	n^2	$MK_{\text{Gas}}\cdot 10^{12}$	$MK^{\text{CM}}\cdot 10^{12}$	$MK^{0}\cdot 10^{12}$	MK^{0}/MK_{Gas}
20	5,685	2,338	30,6	8,01	16,3	0,533
50	5,16	2,282	23,1	7,67	14,2	0,615
80	4,75	2,235	18,0	7,54	13,0	0,722
120	4,24	2,168	13,3	7,20	11,3	0,850

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der molaren Kerr-Konstanten von Chlorbenzol.

4. Mischungen von polaren und unpolaren Substanzen

Auch die bisher untersuchten Mischungen sind fast durchweg mit dem Lorentz-Feld ausgewertet worden, so daß es im Rahmen dieser Untersuchungen angebracht ist, die Onsagerschen Überlegungen dafür heranzuziehen, um mit Gaswerten vergleichbare molare Kerr-Konstanten daraus zu gewinnen. Wendet man die oben dargestellte Rechnung auf Gemische an, so zeigt sich, daß das innere Feld für die beiden Molekülarten jetzt entsprechend ihrem wie Nitrobenzol und Aceton auf, außerdem in den Fällen, wo die Brechungsindizes von Lösungsmittel und gelöstem polaren Stoff sehr verschieden sind. Als Beispiel zeigt Tab. 4 die auf unendliche Verdünnung extrapolierten molaren Kerr-Konstanten von Aceton[30] und Nitrobenzol[31] in verschiedenen Lösungsmitteln mit den beiden Feldansätzen. Die Meßergebnisse für die molare Kerr-Konstante der polaren Substanz streuen dabei für sehr große Verdünnung sehr stark, da sie sich aus Differenzmessungen des Kerr-Effektes ergeben, was besonders bei Benzollösungen wegen der relativ hohen Kerr-

[30] G. Briegleb, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 97 [1931]; **16**, 249 [1932]; G. Otterbein, Physik. Z. **35**, 249 [1934].

[31] H. A. Stuart u. H. Volkmann, Z. Physik **83**, 414 [1933].

	Gas		Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Heptan
Aceton	16,6	CM	8,5	15,5	11
		O	9,5	16,0	14,5
Nitrobenzol	222	CM	101	111	150
		O	100	107	139

Tab. 4. Molare Kerr-Konstanten in verdünnter Lösung bei 20°C ($\cdot 10^{12}$).

Konstanten des Benzols zu einer erheblichen Ungenauigkeit des Ergebnisses führt.

Für starre Moleküle mit nicht sehr großer Anisotropie stimmen die aus Tetrachlorkohlenstoff- und Heptan-Lösungen extrapolierten Werte mit denen des freien Moleküls annähernd überein (Aceton, Chloroform). Dagegen liegen die Werte für Benzol-Lösungen durchweg zu tief und zwar ist MK^0/MK_{Gas} für Chlorbenzol[27] 0,64, Nitrobenzol[31] 0,45, Aceton[30] 0,57. Es handelt sich dabei etwa um den Faktor 1/2, der auch beim reinen Chlorbenzol beobachtet wird, so daß sich hier wohl eine spezifische Wirkung des Benzolringes andeuten dürfte. Bemerkenswert ist, daß auch Nitrobenzol sich in verdünnter Lösung, wo Assoziationen ausgeschlossen sind, genau so verhält.

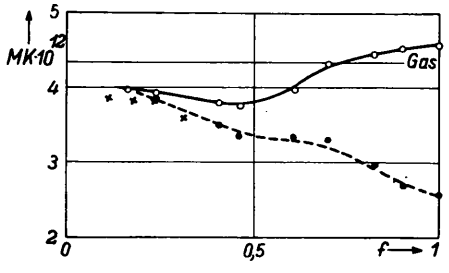


Abb. 1. Chloroform. Molare Kerr-Konstante aus der Mischung mit Heptan o und Tetrachlorkohlenstoff ×. Ausgezogen: Inneres Feld nach Onsager; gestrichelt: nach Clausius-Mosotti. 20°C.

Von Interesse ist noch die Abhängigkeit der molaren Kerr-Konstanten über den ganzen Konzentrationsbereich einer Mischung. Leider liegen zu dieser Frage nur sehr wenige Messungen vor. Abb. 1 zeigt die mit dem Onsagerschen Feldansatz ausgewerteten Messungen an Chloroform[30]. Wie man sieht, bleibt hier die molare Kerr-Konstante etwa konstant, während bei Verwendung des Clausius-Mosottischen Feldes ein stetiger Abfall mit steigender Konzentration auftritt. Die stark streuenden Werte unter 0,1 Molenbruch sind fortgelassen.

Nitrobenzol[32] in Mischungen mit Benzol (Abb. 2) zeigt nach Onsager einen stetigen Anstieg, der bei etwa 50% Molkonzentration den Gaswert überschreitet. Wir möchten das als ein Zusammenwirken eines Struktureffekts in Benzol mit der Assoziation deuten. Letztere findet eine Stütze im Auftreten von mehreren Relaxationszeiten bei der dielektrischen Relaxation, wie aus der Form der Dispersionskurve bei Dezimeterwellen[33] geschlossen ist. Ferner steigt die Relaxationszeit, reduziert auf gleiche Viskosität, in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit

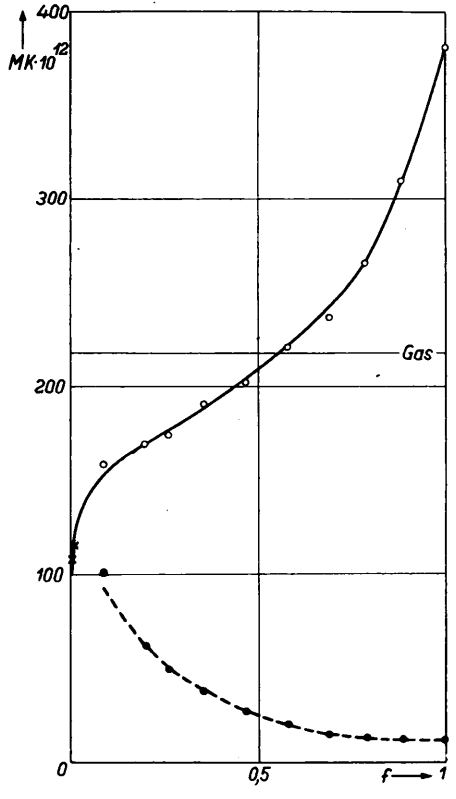


Abb. 2. Nitrobenzol. Molare Kerr-Konstante aus der Mischung mit Benzol. Ausgezogen: Inneres Feld nach Onsager; gestrichelt: nach Clausius-Mosotti. 23°C. o Friedrich[22]; × Stuart und Volkmann[21].

[32] H. Friedrich, Physik. Z. **38**, 318 [1937].
[33] M. v. Ardenne, O. Groß u. G. Otterbein, Physik. Z. **37**, 533 [1936]; M. Wien, Physik. Z. **37**, 869 [1936].

der Konzentration um den Faktor 2 an[34], woraus man auf eine Vergrößerung der rotierenden Komplexe mit steigender Konzentration, also auf eine Assoziation schließen kann. Die Relaxationszeit in verdünnter Lösung, bezogen auf gleiche Viskosität τ/η, in sec/cPoise für Benzol[35] ist $2{,}03 \cdot 10^{-11}$, für Tetrachlorkohlenstoff[34] $1{,}48 \cdot 10^{-11}$, so daß man eine Vergrößerung des rotierenden Volumens in Benzol, also gewissermaßen eine Art Assoziation zwischen Benzol und Nitrobenzol annehmen könnte. Wir würden dann auf Grund der Kerr-Effektmessungen vermuten, daß diese Benzol-Nitrobenzol-Assoziation zu Komplexen mit im Mittel verkleinerter Anisotropie, die Nitrobenzol-Nitrobenzol-Assoziation dagegen zu solchen mit vergrößerter führt. Bemerkenswert ist, daß der Korrelationsfaktor g für das Moment nach Oster[36] sich nur wenig von 1 entfernt.

Die dritte Substanz, bei der die Kerr-Konstante über den ganzen Konzentrationsbereich gemessen wurde, ist Diäthyläther[30] (Abb. 3). Hier fällt vor allem das sehr unterschiedliche Verhalten von Hexan und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel auf, in denen sich bei Chloroform und Aceton als starren Molekülen keine nennenswerten Unterschiede ergaben. Im Sinne der bei der reinen Flüssigkeit durchgeführten Diskussion, die die Abweichungen in der Flüssigkeit mit einer möglichen Änderung der mittleren Gestalt des flexiblen Äthermoleküls

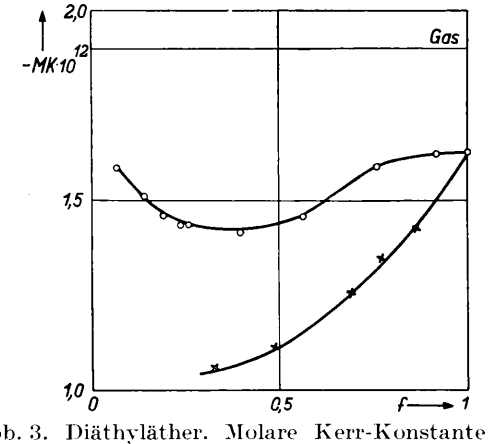


Abb. 3. Diäthyläther. Molare Kerr-Konstante nach Onsager aus der Mischung mit Heptan o und Tetrachlorkohlenstoff ×. 20°C.

gegenüber der ausgesprochen gestreckten Form im Gaszustand in Verbindung brachte, könnte man hier schließen, daß die Hexan-Moleküle diese Gestalt gegenüber der in der reinen Ätherflüssigkeit sehr viel weniger beeinflussen als die CCl_4-Moleküle. Während erstere hinsichtlich ihrer Form dem Äther ähnlich sind, trifft das für das kugelförmige Molekül des Tetrachlorkohlenstoffs nicht zu, so daß ihr unterschiedliches Verhalten strukturell bedingt sein könnte.

Nach den dargestellten Erfahrungen beim Kerr-Effekt entsprechen nur Flüssigkeiten mit starren Molekülen und nicht zu großer optischer Anisotropie dem Onsagerschen Modell. Bei flexibeln Molekülen ist ein Unterschied der molaren Kerr-Konstanten von Gas und Flüssigkeit dadurch möglich, daß die mittlere Gestalt des Moleküls verschieden ist, so daß zur Untersuchung dieser Frage der Kerr-Effekt eine Möglichkeit bieten dürfte. Ebenso scheint durch Vergleich von elektrischer Doppelbrechung und dielektrischer Relaxation sich eine Möglichkeit zu eröffnen, über mehr stöchiometrische Assoziationen Aufschluß zu bekommen. Am wenigsten entsprechen Moleküle mit großer Anisotropie, die also stark von der Kugelgestalt abweichen, der Onsagerschen Modellflüssigkeit. Hier kann zunächst die Onsagersche Rechnung auf ellipsoidförmige Moleküle erweitert werden, wodurch das innere Feld anisotrop wird; jedoch sind die Anisotropiefaktoren dann durch die Form des Moleküls bestimmt und stellen keine empirischen Parameter dar, wie bei der von Peterlin und Stuart[8] eingeführten Anisotropie des Clausius-Mosottischen Feldes. Eine Abschätzung zeigt jedoch, daß sich dabei die molaren Kerr-Konstanten nicht sehr viel ändern, so daß die Feldanisotropie nicht die wesentliche Vernachlässigung des einfachen Onsagerschen Modells sein dürfte. Hier muß vielmehr die Rotationsbehinderung durch die Nachbarmoleküle im Sinne von Kirkwood, die nicht nur Dipol-Dipol-Kopplung und elektrostatische Kräfte zwischen den an der Molekülloberfläche lokalisierten Ladungen zur Ursache hat, sondern auch durch die geometrische Form der Moleküle bedingt sein kann, berücksichtigt werden.

[34] R. Fessler, Diplomarbeit Tübingen, 1951.
[35] E. Fischer, Z. Naturforschg. **4a**, 707 [1949].
[36] G. Oster, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2036 [1946].

Die Geschwindigkeit des Kathodenstrahls eines Quecksilberdampf-Niederdruckbogens

Von Heinz Nöske und Erwin Schmidt

Aus dem Schaltwerk der Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin-Siemensstadt

(Z. Naturforschg. **7a**, 677–682 [1952]; eingegangen am 6. Juni 1952)

Der Metallkathode einer Niederdruck-Bogenentladung entweicht ein Dampfstrahl. An einer Hg-Kathode wird die Geschwindigkeit dieses Dampfstrahls dadurch gemessen, daß sein zeitliches Eintreffen in verschiedenen Entfernungen von der Kathode mit Hilfe von Sonden festgestellt wird. Die Bestimmung der Laufzeiten bei verschiedenen Hg-Dampfdrucken ergibt, daß unterhalb eines Druckes, für den die freie Weglänge in die Größenordnung der Gefäßdimensionen fällt, die Dampfstrahlgeschwindigkeit einen oberen Grenzwert von $1{,}3 \cdot 10^5$ cm/sec für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit annimmt, der sich als unabhängig davon erweist, in welcher Entfernung von der Kathode die Strahlgeschwindigkeit bestimmt wird.

Von der Kathode eines Niederdruckbogens geht ein aus Kathodenmaterial bestehender Dampfstrahl aus. Tanberg[1] bestimmte 1930 für einen Niederdruckbogen mit Cu-Kathode durch Messung des Dampfstrahlimpulses sowie der in der Zeiteinheit verdampften Cu-Menge die Strahlgeschwindigkeit zu $1{,}6 \cdot 10^6$ cm/sec. Kobel[2] fand im gleichen Jahr für den Fall eines Hg-Niederdruckbogens nach einer ähnlichen Meßmethode Strahlgeschwindigkeiten von derselben Größenordnung. In neuerer Zeit bestimmte Haynes[3] die Geschwindigkeit des von der Hg-Kathode einer Funkenentladung in 900 Torr Wasserstoff ausgehenden Dampfstrahls zu $1{,}9 \cdot 10^5$ cm/sec. Nach Haynes ist der Dampfstrahl unabhängig von der Entladungsbahn senkrecht zur Kathodenoberfläche gerichtet. Während die früheren Messungen an Niederdruckbögen um etwa eine Zehnerpotenz höhere Geschwindigkeiten als die an Funkenentladungen ergaben, sollte nach Haynes der Mechanismus der Dampfstrahlbildung und damit auch die Geschwindigkeit in beiden Fällen gleich sein.

Nach einer Anregung von Steenbeck führte der eine von uns (E. S.) 1943 neue Untersuchungen über die Strahlgeschwindigkeit im Hg-Niederdruckbogen durch, deren Resultat mit der späteren Messung von Haynes an Funkenentladungen in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung war. Da sowohl die Meßapparatur wie auch alle Unterlagen durch den Krieg verlorengingen, wurden diese Versuche jetzt wiederholt[4].

Versuchsanordnung und Meßverfahren

Das Versuchsgefäß (Abb. 1) besteht im wesentlichen aus einem kreiszylindrischen, sorgfältig evakuierten Glasgefäß mit Hg-Kathode, Molybdän-Brennfleckfixierung und Graphitanode. In ihm brennt während der ganzen Versuchsdauer ein Gleichstrombogen von einigen A. Dem Gleichstrom werden hohe kurze Stromimpulse überlagert, die eine entsprechende Trägerkonzentrationsänderung in dem vom Brennfleck in das Rohr strömenden Dampfstrahl bewirken. Längs der

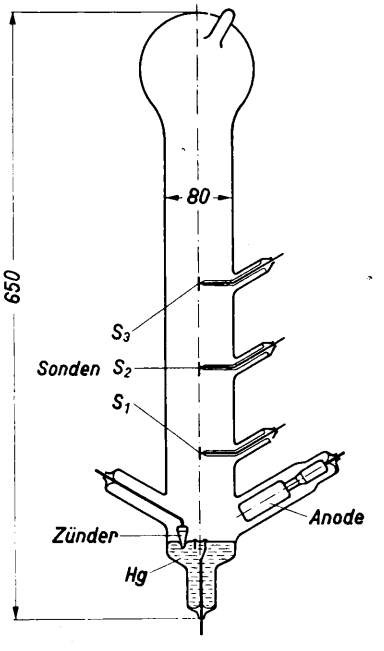


Abb. 1. Versuchsgefäß.

[1] R. Tanberg, Physic. Rev. **35**, 1080 [1930].
[2] E. Kobel, Physic. Rev. **36**, 1936 [1930].
[3] J. R. Haynes, Physic. Rev. **73**, 891 [1948], s. dort auch weitere Literaturangaben.
[4] H. Nöske, Dipl.-Arbeit, Techn. Univ. Berlin 1951; E. Schmidt, Referat Gasentladungstagung Bonn am 19. 7. 1952.

Achse des Versuchsgefäßes sind, in gleichen Abständen von der Kathode an gerechnet, ebene kreisscheibenförmige Sonden S_1, S_2, S_3 von 1 cm Durchmesser angeordnet, derart, daß ihre Flächen in der Rohrachse liegen und der Dampfstrahl somit an beiden Sondenflächen vorbeiströmen kann. Erreicht die durch den Stromimpuls in Kathodennähe erzeugte und vom Dampfstrahl mitgeführte Trägerwolke eine der Sonden, so ruft sie dort eine Erhöhung des Sondenstromes hervor, die oszillographisch gemessen wird. Aus dem zeitlichen Abstand der Strommaxima an den einzelnen Sonden kann man auf die Geschwindigkeit des Dampfstrahls schließen.

Abb. 2 zeigt schematisch die verwendete Schaltung. Als Spannungsquelle für die Stromimpulse dient eine mit 50 Hz periodische Kondensatorentladung von 20 bis 200 A und 1—10μsec Dauer. Die Sonden liegen über Vorwiderstände von 70—200 kΩ an einer negativen Gleichspannung von 60 V; gemessen wurde also der positive Ionenstrom. Die seinen Schwankungen proportionalen Spannungsänderungen am Sondenvorwiderstand überträgt ein Wechselstromverstärker auf das eine Plattenpaar einer Braunschen Röhre. Dadurch, daß die Zeitablenkspannung des Oszillographen mit den Stromimpulsen synchronisiert wird, erscheint auf seinem Schirm ein stehendes Bild des zeitlichen Sondenstromverlaufs der jeweils angeschlossenen Sonde. Das Versuchsgefäß befindet sich vollständig in einem Wasserbad mit geregelter Temperatur, die den Hg-Dampfdruck im Gefäß bestimmt. Zur Zündung der Entladung dient ein Ignitron-Zündstift.

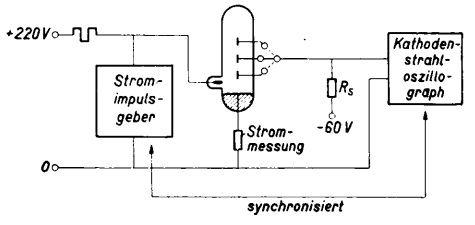


Abb. 2. Blockschema der Schaltung.

Meßergebnisse

In Abb. 3 sind die relativen Sondenströme als Funktion der Zeit für einen Gasdruck von etwa 10^{-3} Torr aufgetragen, wobei als Nullpunkt der Zeitachse der Beginn des in Abb. 4 dargestellten Stromimpulses angenommen wurde. Letzterer wurde aus dem Spannungsabfall am Meßwiderstand von Abb. 2 oszillographisch ermittelt. Das Verhältnis der maximalen Sondenströme der ersten zur zweiten und dritten Sonde beträgt in diesem Falle etwa 20:1,2:0,05. Eine Abhängigkeit der Laufzeit des Dampfstrahlimpulses von der Dauer und Höhe des Stromimpulses innerhalb der bereits angegebenen Grenzen konnte in Übereinstimmung mit Haynes nicht festgestellt werden.

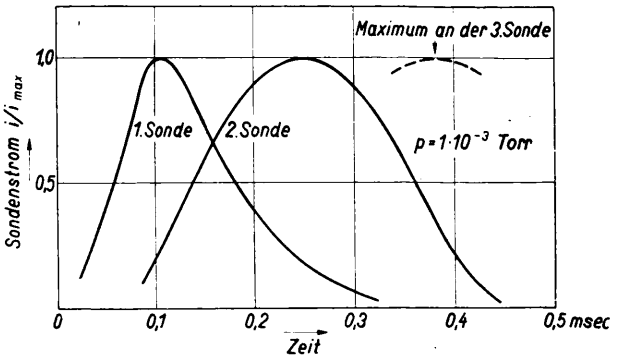


Abb. 3. Sondenströme als Funktion der Zeit.

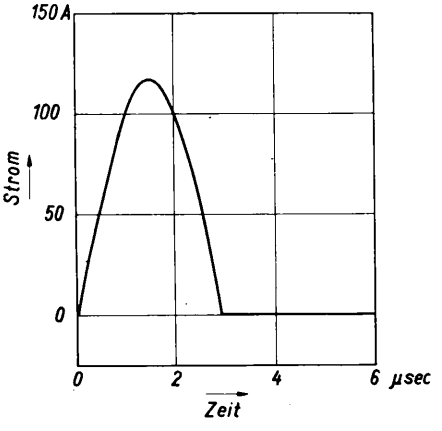


Abb. 4. Zeitlicher Stromimpulsverlauf.

Das Ergebnis unserer Laufzeitmessung in Abhängigkeit vom Hg-Dampfdruck ist in Abb. 5 dargestellt. Die Kurven I beziehen sich auf die Laufzeit des Dampfstrahls zwischen Kathode und der 9,6 cm von ihr entfernten ersten Sonde, die Kurve II dagegen auf die Laufzeit zwischen der ersten und der 10,7 cm von ihr entfernten zweiten Sonde, und zwar geben die Kurven Ib, IIb die aus der zeitlichen Verschiebung der Maxima der Sondenströme i_{max} berechneten Werte wieder, während Ia, IIa diejenigen bezeichnen, für welche die Bewegung der Plasmafront zugrunde gelegt wurde. Zur Kennzeichnung der Plasmafront dient der Sondenstrom $i_s = i_{max}/2$. Die Messungen an der dritten Sonde wurden nicht mehr ausgewertet, da bei ihr die Sondenstromänderungen nur noch für hohe Stromimpulse gerade feststellbar waren. Man erkennt, daß die Laufzeit mit abnehmendem Druck sinkt und einem konstanten Wert zustrebt, der offenbar dadurch gegeben ist, daß hier die freie Weglänge be-

reits größer als der Sondenabstand ist (für $p = 2 \cdot 10^{-4}$ Torr und 0^0C: $\lambda \approx 8$ cm). Bei der Auswertung unserer Messung wurden die Laufzeiten bis zur ersten Sonde ebenso wie die von dieser zur zweiten Sonde mit gleichem Gewicht unter Berücksichtigung der genau ausgemessenen Abstände herangezogen.

Für die maximale, durch das Grundgas nicht mehr beeinflußte Dampfstrahlgeschwindigkeit (= Sondenabstand/Laufzeit) ergibt sich bei Bezugnahme der Zeitmessung auf jenen Zeitpunkt, zu dem

1. der Sondenstrom i_s seinen Maximalwert erreicht hat:

$$v_1 = 1{,}5 \cdot 10^5 \text{ cm/sec},$$

2. der Sondenstrom $i_s = i_{max}/2$ beträgt:

$$v_2 = 2{,}8 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}.$$

Die von Haynes gemessene Geschwindigkeit von $1{,}9 \cdot 10^5$ cm/sec liegt etwa in der Mitte zwischen diesen beiden Werten.

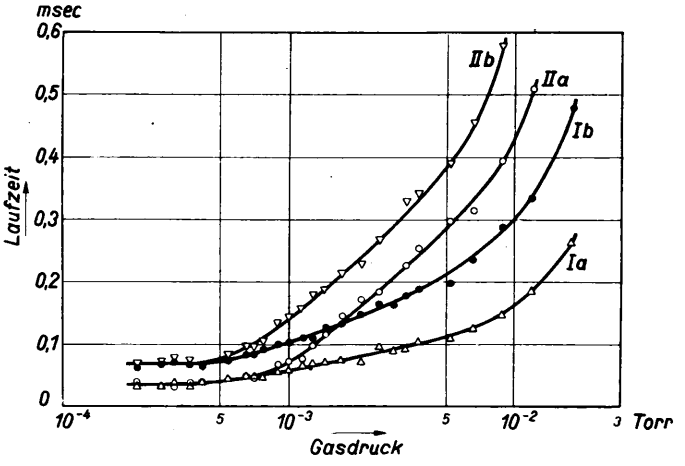


Abb. 5. Laufzeit des Dampfstrahls in Abhängigkeit vom Gasdruck.

Ia Front des Strahls	$(i_s = i_{max}/2)$	zwischen Kathode und der 9,6 cm von ihr entfernten 1. Sonde
Ib Max. „	„ $(i_s = i_{max})$	
IIa Front „	„ $(i_s = i_{max}/2)$	zwischen der 1. und der 10,7 cm von ihr entfernten 2. Sonde
IIb Max. „	„ $(i_s = i_{max})$	

In Abb. 6 sind die Laufzeiten der Dampfstrahlmaxima zwischen Kathode und erster Sonde in Abhängigkeit von Gleichstrom aufgetragen. Parameter der Kurve ist der Dampfdruck. Wie man aus dieser Darstellung erkennt, nimmt oberhalb eines Druckes von $5{,}7 \cdot 10^{-4}$ Torr die Laufzeit mit steigendem Gleichstrom ab. Die Ursache hierfür ist wohl darin zu suchen, daß ein höherer Gleichstrom eine verstärkte Ausbildung der stationären Dampfströmung bewirkt, so daß die durch den Impuls zusätzlich erzeugte Strömung weniger durch das Grundgas behindert wird.

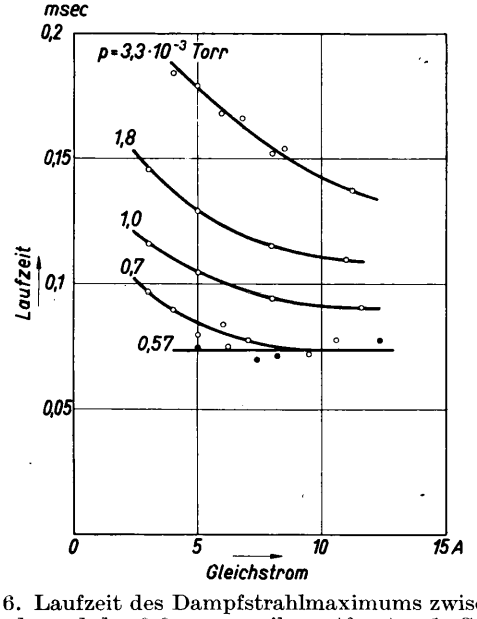


Abb. 6. Laufzeit des Dampfstrahlmaximums zwischen Kathode und der 9,6 cm von ihr entfernten 1. Sonde in Abhängigkeit vom Gleichstrom bei verschiedenen Drucken.

Eine nennenswerte Erhöhung des Kathodenfalls durch den Stromimpuls konnte nicht festgestellt werden. Damit entfällt die Möglichkeit, daß die von uns zur Messung benutzten positiven Ionen als Ionisierungseffekt schneller Elektronen entstehen und so den Dampfstrahl vortäuschen könnten.

Diskussion der Meßergebnisse

Obgleich die von uns verwendeten Sonden zu große Oberflächen besitzen, als daß für sie die Langmuirsche Sondentheorie strenge Gültigkeit hätte, läßt sich zeigen, daß es sich bei der von uns zur Bestimmung der Dampfstrahlgeschwindigkeit ausgemessenen, auf dem Leuchtschirm des Elektronenstrahlrohres erscheinenden Kurvenform tatsächlich um das Abbild des zeitlichen Verlaufs der Trägerkonzentration am Ort der Sonde handelt.

Zu diesem Zweck könnte man im Prinzip eine Sondenkennlinie innerhalb eines so kurzen Zeitintervalles aufnehmen, daß sich die Trägerkonzentration während der Meßzeit am Ort der Sonde nicht nennenswert ändert. Statt dessen haben wir

an der zweiten Sonde S_2 für den Zeitpunkt des Maximums der Trägerkonzentration eine derartige dynamische Kennlinie auf folgende Weise gewonnen: Beobachtet wird die Höhe des Sondenstrommaximums in Abhängigkeit von der an der Sonde liegenden Spannung, die sich aus der angelegten Gleichspannung und dem Spannungsabfall am Sondenwiderstand ergibt. Durch Variation von Größe und Vorzeichen der Vorspannung sowie des Widerstandes ist es möglich, die Sondenkennlinie punktweise zu ermitteln. Sie zeigt in unserem Falle den üblichen Verlauf; aus dem Elektronensättigungsstrom ergab sich eine Trägerdichtezunahme von $8 \cdot 10^8$ auf $1 \cdot 10^9\,\mathrm{cm}^{-3}$. Hierbei betrugen $J = 3\,\mathrm{A}$, $p = 1 \cdot 10^{-3}$ Torr, Stromstoß $= 3 \cdot 10^{-4}$ Asec.

Grundsätzlich wäre es auch möglich gewesen, die Meßmethode auf die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs des Elektronensättigungsstromes an den Sonden einzurichten. Wir haben jedoch die Messung des Ionensättigungsstromes vorgezogen, da dessen Spannungsbereich nicht durch den Übergang in eine selbständige Entladung eingeschränkt wird.

Als maximale Einstellzeit des Sondenstromes auf eine plötzliche Trägerkonzentrationsänderung darf man diejenige Laufzeit annehmen, die ein Plasmaion benötigt, um von der Grenze zwischen Plasma und positiver Raumladungsschicht zur Sondenoberfläche zu gelangen. Mit Benutzung der Langmuirschen Raumladungsformel ergibt die Rechnung in unserem Fall $\tau_+ = 5 \cdot 10^{-6}$ sec. Sie ist also gegen jene Zeit von $1 \cdot 10^{-4}$ sec, in welcher der Sondenstrom vom halben auf das volle Maximum steigt, zu vernachlässigen.

Bei unserer Messung der Dampfstrahlgeschwindigkeit wurde bisher vorausgesetzt, daß z. B. das Dichtemaximum des Dampfstrahls die Sonde zu dem Zeitpunkt erreicht, zu dem diese maximalen Strom führt. Daß diese Annahme nicht zutrifft, ergibt sich aus folgender Überlegung:

Wenn man von der Konzentrationsabnahme mit der Zeit in radialer Richtung des Versuchsrohres, z. B. durch ambipolare Diffusion, absieht, läßt sich unter der von Haynes[3] bestätigten Annahme, daß der Dampfstrahl senkrecht zur Kathodenoberfläche gerichtet ist und bei Kenntnis der je Zeit- und Flächeneinheit von der Kathode ausgehenden Anzahl N von Dampfteilchen sowie deren Geschwindigkeitsverteilung $\varphi(v)$ der zeitliche Dampfdichteverlauf $n(z, t)$ an einem beliebigen Ort z der Achse des Versuchsrohres als eindimensionales Problem leicht berechnen. Für einen Zeitpunkt t ergibt die Rechnung

$$n(z,t) = \frac{1}{z} \int_0^t N(\vartheta) \frac{z}{t-\vartheta} \varphi\left(\frac{z}{t-\vartheta}\right) \mathrm{d}\vartheta. \qquad (1)$$

Nimmt man insbesondere für $\varphi(v)$ Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung an, so wird

$$n(z,t) = \frac{A}{z} \int_0^t N(\vartheta) \left(\frac{z}{t-\vartheta}\right)^3 e^{-b\left(\frac{z}{t-\vartheta}\right)^2} \mathrm{d}\vartheta$$

$$\text{mit} \quad \begin{cases} A = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}, \\ b = \frac{m}{2kT}. \end{cases} \qquad (2)$$

Für die bei unserer Messung erfüllte Voraussetzung, daß die Dauer ϑ_0 des Stromimpulses klein gegen die Laufzeit t des Strahls bis zur Sonde am Ort z ist, d. h. $\vartheta_0 \ll t$, und unter der bereits von Tanberg[1] bestätigten Voraussetzung, daß die Anzahl N der je Zeiteinheit vom Kathodengebiet ausgehenden Dampfteilchen proportional der jeweiligen Stromstärke i ist, erweist sich $n(z, t)$ als weitgehend unabhängig vom zeitlichen Verlauf und der Dauer des Stromimpulses, soweit nur $\int_0^{\vartheta_0} i(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta$ gleich bleibt, was auch bei der Messung durch Variation von $i(\vartheta)$ bestätigt werden konnte. Für die folgenden Überlegungen sollen diese Voraussetzungen immer als erfüllt gelten.

Wir fragen nach der Zeit $t_{\max}$, zu der für ein bestimmtes z $n(t)$ ein Maximum wird, oder mit anderen Worten ausgedrückt, zu der unsere Sonde maximalen Strom führt. Aus (2) ergibt sich hierfür durch Nullsetzen der ersten partiellen Ableitung nach t für den speziellen Fall einer Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung für

$$t_{\max} = z \sqrt{\frac{2}{3} b} = z \sqrt{\frac{m}{3kT}}. \qquad (3)$$

Indem wir diesen Wert in den Ausdruck einführen, der sich aus (2) durch Nullsetzen der ersten partiellen Ableitung nach z ergibt, erhalten wir den Ort $z_{\max}$, an dem sich das Dichtemaximum des Dampfstrahls zur Zeit $t_{\max}$ befindet:

$$z_{\max} = \frac{t_{\max}}{\sqrt{b}} = t_{\max} \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Dem entspricht bei angenommener Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung die wahrscheinlichste Geschwindigkeit

$$v_w = \frac{z_{max}}{t_{max}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}},$$

während aus (3) für die durch unsere Messung bestimmte Strahlgeschwindigkeit

$$V = \frac{z}{t_{max}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}\sqrt{\frac{3}{2}}\, v_w = \sqrt{\overline{v^2}}$$

folgt, d. h. unsere gemessene Geschwindigkeit wäre identisch mit der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat. Wendet man diese Überlegungen auf die von uns gemessenen Sondenstrom-Zeitkurven $n\,(z,\,t)$ ohne Voraussetzung einer Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung an, so ergibt sich folgendes:

Da $n\,(z,\,t)$ sich als unabhängig von $N\,(\vartheta)$ erwiesen hat, nehmen wir für $N\,(\vartheta)$ willkürlich einen Rechteckverlauf an, d. h.

$$N(\vartheta) = \begin{cases} 0 & \text{für } \vartheta < 0 \text{ und } \vartheta > \vartheta_0, \\ N = \text{const. für } 0 \leq \vartheta \leq \vartheta_0. \end{cases}$$

Dann wird (1)

$$n(z,t) = N \int_0^t \varphi\left(\frac{z}{t-\vartheta}\right)\frac{d\vartheta}{(t-\vartheta)} \approx N\varphi\left(\frac{z}{t}\right)\frac{\vartheta_0}{t},$$

d. h. für die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion $\varphi\,(v)$ gilt

$$\varphi(v) = \varphi\left(\frac{z}{t}\right) = \frac{n(z,t)\,t}{N\,\vartheta_0} \sim i_s\, t.$$

Führt man das in unserem Falle durch, so ergibt sich für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, das ist jene, für die $\varphi\,(v)$ ein Maximum hat,

$$v_w = 1{,}3 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$$

und für die Geschwindigkeit jener Teilchen, deren Anzahl gleich der halben sich mit maximaler Geschwindigkeit bewegender Teilchen ist,

$$v_{w/2} = 1{,}9 \cdot 10^5 \text{ cm/sec},$$

was mit dem von Haynes[3] gemessenen Wert der Frontgeschwindigkeit übereinstimmt, der allerdings die Frage der Geschwindigkeitsverteilung nicht erörtert. Es wäre prinzipiell möglich, auf diese Weise aus den Sondenstrom-Zeitkurven die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen im Dampfstrahl anzugeben. Wir haben darauf verzichtet, da wir einerseits die Konzentrationsabnahme durch ambipolare Diffusion in radialer Richtung bei unserer Rechnung außer acht gelassen haben, und andererseits der glatte Verlauf der Sondenstromkurven bei den niedrigsten Drucken durch das Auftreten eines Nebenmaximums im ansteigenden Kurvenast gestört wurde. Eine eindeutige Erklärung für das Auftreten des Nebenmaximums wurde nicht gefunden, hierzu wären wohl Messungen mit verschiedenen Sondenformen notwendig. Nach unserer Meinung käme als Ursache der durch die zeitliche Ionenkonzentrationsschwankung beim Eintreffen des Strahlkopfes am Ort der Sonden nach Koch[5] bedingte dynamische, dem Ionenstrom entgegengesetzte Sondenstrom in Frage, auch die verschiedene Laufzeit der Ionen und Elektronen des Dampfstrahlimpulses durch das Raumladungsgebiet der Sonden könnte die Erscheinung eines Doppelmaximums hervorrufen[6].

Wir glauben trotz dieser Erscheinung annehmen zu dürfen, daß die von uns gemessene Geschwindigkeit des Dampfstrahldichtemaximums nicht durch das Auftreten des zweiten Maximums gefälscht ist, da sich die störenden Vorgänge ausschließlich im mittleren Teil des ansteigenden Astes der Sondenstrom-Zeitkurven abspielen. Außerdem treten die Störeffekte erst bei den niedrigsten von uns zur Messung benutzten Dampfdrucken in erheblicher Größe auf, nachdem bereits das druckunabhängige Gebiet der Laufzeiten in Abb. 5 erreicht ist. Aus diesem Grunde, nämlich aus der Kontinuität der gemessenen Laufzeiten in Abb. 5, dürfte auch die von uns gemessene Frontgeschwindigkeit des Dampfstrahls mit genügender Genauigkeit bestimmt worden sein, zumal das Existieren einer Grenzgeschwindigkeit bei Erreichen eines Druckes, bei welchem die freie Weglänge in die Größenordnung der Gefäßdimensionen fällt, aus rein physikalischen Gründen gefolgert werden muß. Aus der von uns gemessenen wahrscheinlichsten Geschwindigkeit folgt, wenn man als ihre Ursache die thermische Erzeugung des Dampfstrahls ansieht, eine Temperatur von 20000°K, während Tanberg[1] für seine Messungen am Cu-Bogen $5 \cdot 10^5$ °K fand. Diese errechnete hohe Temperatur war Anlaß zu zahlreichen Diskussionen[3] dieser von Tanberg zuerst angegebenen Ursache des Dampfstrahls. Weizel, Rompe und Schön[7] haben die von Slepian vorgeschlagene Annahme, daß der

[5] W. Koch, Z. techn. Physik **17**, 446 [1936].

[6] Nach brieflicher Mitteilung durch Herrn J. v. Issendorff handelt es sich vielleicht hier auch um einen Effekt, der durch ambipolare Diffusion hervorgerufen wird, die mit höherer Geschwindigkeit dem Dampfstrahl vorauseilt, weil die Konzentration der Ladungsträger im Kondensraum nach oben hin abnimmt.

[7] W. Weizel u. R. Rompe, Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken, Joh. A. Barth-Verlag, Leipzig 1949.

Strom an der Kathode eines Hochdruckbogens von Ionen gedeckt wird, durchgerechnet und nehmen dicht vor der Kathode ein thermisch ionisiertes Gebiet hoher Temperatur an. Die von Haynes[3] beobachtete Richtwirkung im Dampfstrahl ist jedoch durch diese Theorie nicht zu verstehen. Interessant ist die Tatsache, daß van Voorhis und Compton[8–10] für He, Ne und A und Larché[11] für einen Edelgashochdruckbogen einen von den nicht verdampfenden Kathoden ausgehenden Gasstrahl finden. Demnach spricht vieles dafür, daß das Gebiet der Strahlerzeugung im Kathodenfall selbst zu suchen ist und daß es sich bei diesen schnellen Dampfteilchen im Sinne von Compton[10], Loeb[12] und Haynes[3] um ursprünglich auf die Kathode zufliegende Ionen handelt, die bei ihrer Neutralisation an der Kathode teilweise reflektiert werden. Zumindest größenordnungsmäßig läßt sich die von uns gemessene Geschwindigkeit auf diese Weise erklären; denn bei einem Kathodenfall von rund 6 V liegt die Auftreffgeschwindigkeit von Hg-Ionen bei etwa $2{,}5 \cdot 10^5$ cm/sec [13].

[8] Van Voorhis u. K. J. Compton, Physic. Rev. **37**, 1596 [1931].
[9] E. S. Lamar, Physic. Rev. **37**, 842 [1931]; Physic. Rev. **43**, 169 [1933].
[10] K. J. Compton u. E. S. Lamar, Physic. Rev. **44**, 338 [1933].
[11] K. Larché, Lichttechn. **2**, 41 [1950].
[12] L. B. Loeb, Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases, J. Wiley & Sons, Inc., London, New York [1939].
[13] Herr J. v. Issendorff weist uns freundlicherweise darauf hin, daß der von uns untersuchte Dampfstrahl möglicherweise nicht im Brennfleck selbst, sondern ähnlich wie bei seinen Messungen der verdampften Hg-Menge (Physik. Z. **19**, 857 [1928]) von der durch den Erregerbogen aufgeheizten Hg-Oberfläche ausgeht. Dagegen sprechen jedoch die thermisch unverständlich hohen Geschwindigkeiten und besonders die von Haynes[3] nachgewiesene ausgesprochene Richtwirkung.

Über die Entmischung von Lösungen des Polymethacrylesters II[1]

Von E. Jenckel und J. Delahaye

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7a**, 682–692 [1952]; eingegangen am 19. April 1952)

Es wurden die Löslichkeitskurven einer Anzahl von Fraktionen des Polymethacrylsäuremethylesters mit Polymerisationsgraden von 500 bis 30 000 in *p*-Cymol, *n*-Propanol und *n*-Butanol bestimmt.

Es wurden die Koordinaten des kritischen Lösungspunktes thermodynamisch berechnet. Hierbei bewährt sich vorzüglich ein Ansatz für die Mischungsentropie athermischer Lösungen von Miller in Verbindung mit einem quadratischen Ausdruck μx_2^2 für die Lösungswärme und die zusätzliche Entropie der irregulären Lösung, in dem $\mu = \alpha + \beta/T$ zu setzen ist.

Für binäre Lösungen aus hochmolekularen und niedrigmolekularen Stoffen, die sich beim Abkühlen in zwei flüssige Phasen entmischen, ist es kennzeichnend, daß die kritische Zusammensetzung sehr weit zur Seite des reinen Lösungsmittels verschoben ist. Die vorliegende Arbeit untersucht im Anschluß an eine frühere[1] Mitteilung solche Löslichkeitskurven an Polymethacrylester. In der früheren Arbeit wurde versucht, die Koordinaten des kritischen Lösungspunktes thermodynamisch zu berechnen. Diese thermodynamische Berechnung ist ein vorzügliches Kriterium dafür, ob die verwendeten Entropie- und Enthalpieformeln richtig sind oder nicht. Die damals verwendeten Formeln nämlich, eine statistisch abgeleitete Entropieformel von Miller, Huggins und Flory in Verbindung mit einem quadratischen Ausdruck für die Lösungswärme, gab zwar viele Beobachtungen vorzüglich wieder, nicht aber die Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Polymerisationsgrad. Es wurde vermutet, daß die früher verwandten Fraktionen noch nicht genügend einheitlich seien und hierauf die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zurückzuführen sei. In der vorliegenden Arbeit wurde besonders großer Wert auf sorgfältige und mehrfache Fraktionierung gelegt. Die beobachteten Löslichkeitskurven mit diesen Präparaten zeigen jedoch, daß der Einfluß einer geringeren oder größe-

[1] Vgl. I: E. Jenckel u. K. Gorke, Z. Naturforschg. **5a**, 556 [1950].

Strom an der Kathode eines Hochdruckbogens von Ionen gedeckt wird, durchgerechnet und nehmen dicht vor der Kathode ein thermisch ionisiertes Gebiet hoher Temperatur an. Die von Haynes[3] beobachtete Richtwirkung im Dampfstrahl ist jedoch durch diese Theorie nicht zu verstehen. Interessant ist die Tatsache, daß van Voorhis und Compton[8–10] für He, Ne und A und Larché[11] für einen Edelgashochdruckbogen einen von den nicht verdampfenden Kathoden ausgehenden Gasstrahl finden. Demnach spricht vieles dafür, daß das Gebiet der Strahlerzeugung im Kathodenfall selbst zu suchen ist und daß es sich bei diesen schnellen Dampfteilchen im Sinne von Compton[10], Loeb[12] und Haynes[3] um ursprünglich auf die Kathode zufliegende Ionen handelt, die bei ihrer Neutralisation an der Kathode teilweise reflektiert werden. Zumindest größenordnungsmäßig läßt sich die von uns gemessene Geschwindigkeit auf diese Weise erklären; denn bei einem Kathodenfall von rund 6 V liegt die Auftreffgeschwindigkeit von Hg-Ionen bei etwa $2{,}5 \cdot 10^5$ cm/sec [13].

[8] Van Voorhis u. K. J. Compton, Physic. Rev. **37**, 1596 [1931].
[9] E. S. Lamar, Physic. Rev. **37**, 842 [1931]; Physic. Rev. **43**, 169 [1933].
[10] K. J. Compton u. E. S. Lamar, Physic. Rev. **44**, 338 [1933].
[11] K. Larché, Lichttechn. **2**, 41 [1950].
[12] L. B. Loeb, Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases, J. Wiley & Sons, Inc., London, New York [1939].
[13] Herr J. v. Issendorff weist uns freundlicherweise darauf hin, daß der von uns untersuchte Dampfstrahl möglicherweise nicht im Brennfleck selbst, sondern ähnlich wie bei seinen Messungen der verdampften Hg-Menge (Physik. Z. **19**, 857 [1928]) von der durch den Erregerbogen aufgeheizten Hg-Oberfläche ausgeht. Dagegen sprechen jedoch die thermisch unverständlich hohen Geschwindigkeiten und besonders die von Haynes[3] nachgewiesene ausgesprochene Richtwirkung.

Über die Entmischung von Lösungen des Polymethacrylesters II[1]

Von E. Jenckel und J. Delahaye

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7a**, 682–692 [1952]; eingegangen am 19. April 1952)

Es wurden die Löslichkeitskurven einer Anzahl von Fraktionen des Polymethacrylsäuremethylesters mit Polymerisationsgraden von 500 bis 30 000 in *p*-Cymol, *n*-Propanol und *n*-Butanol bestimmt.

Es wurden die Koordinaten des kritischen Lösungspunktes thermodynamisch berechnet. Hierbei bewährt sich vorzüglich ein Ansatz für die Mischungsentropie athermischer Lösungen von Miller in Verbindung mit einem quadratischen Ausdruck μx_2^2 für die Lösungswärme und die zusätzliche Entropie der irregulären Lösung, in dem $\mu = \alpha + \beta/T$ zu setzen ist.

Für binäre Lösungen aus hochmolekularen und niedrigmolekularen Stoffen, die sich beim Abkühlen in zwei flüssige Phasen entmischen, ist es kennzeichnend, daß die kritische Zusammensetzung sehr weit zur Seite des reinen Lösungsmittels verschoben ist. Die vorliegende Arbeit untersucht im Anschluß an eine frühere[1] Mitteilung solche Löslichkeitskurven an Polymethacrylester. In der früheren Arbeit wurde versucht, die Koordinaten des kritischen Lösungspunktes thermodynamisch zu berechnen. Diese thermodynamische Berechnung ist ein vorzügliches Kriterium dafür, ob die verwendeten Entropie- und Enthalpieformeln richtig sind oder nicht. Die damals verwendeten Formeln nämlich, eine statistisch abgeleitete Entropieformel von Miller, Huggins und Flory in Verbindung mit einem quadratischen Ausdruck für die Lösungswärme, gab zwar viele Beobachtungen vorzüglich wieder, nicht aber die Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Polymerisationsgrad. Es wurde vermutet, daß die früher verwandten Fraktionen noch nicht genügend einheitlich seien und hierauf die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zurückzuführen sei. In der vorliegenden Arbeit wurde besonders großer Wert auf sorgfältige und mehrfache Fraktionierung gelegt. Die beobachteten Löslichkeitskurven mit diesen Präparaten zeigen jedoch, daß der Einfluß einer geringeren oder größe-

[1] Vgl. I: E. Jenckel u. K. Gorke, Z. Naturforschg. **5a**, 556 [1950].

ren Einheitlichkeit die bisherige Diskrepanz nicht wesentlich beseitigt. Dagegen erzielt man eine vorzügliche Übereinstimmung, wenn man den beiden oben erwähnten Ansätzen ein bereits früher von Huggins und Flory verwendetes Zusatzglied anfügt. Aus den so entstehenden komplizierten Ausdrücken lassen sich gute Näherungsformeln entwickeln, die es erlauben, die kritischen Daten rasch anzugeben.

A. Darstellung, Fraktionierung und Molekulargewicht des Polymethacrylsäuremethylesters

1. Herstellung des Polymerisates

Monomerer Ester* wurde bei 100 mm Hg und 49°C destilliert. Seine Dichte betrug bei 18°C 0,940 ± 0,02 in hinreichender Übereinstimmung mit Literaturangaben. Der Ester wurde in Abschmelzrohren von etwa 60 cm Länge im Block polymerisiert und zwar auf zwei verschiedene Weisen. Ansatz I entstand bei 65° bis 70° innerhalb von 6 Tagen ohne Zusatz eines Katalysators. Das Polymerisat lag nach dem Zerschlagen der Abschmelzrohre als klar durchsichtige, aber sehr harte Stangen vor, die nur mit großer Mühe zerkleinert werden konnten. Im Ansatz II wurde bei 50°C und unter Zusatz von ½% Benzoylperoxyd als Katalysator über 22 Stdn. polymerisiert. Das Polymerisat fiel in Form von nicht sehr harten biegsamen Stangen an.

2. Fraktionierung

Es wurde versucht, den Ansatz I in Methylacetat zu lösen. Das Polymerisat quoll stark auf, löste sich aber nur sehr langsam. Schließlich gelang es nach 8 Tagen, die Konzentration auf etwa 8 g pro *l* zu steigern. Daraufhin wurde der Lösungsversuch abgebrochen und diese Lösung zur Fraktionierung verwandt. Ansatz II wurde ohne Schwierigkeiten in Aceton gelöst.

Fraktioniert wurde durchweg durch Zusatz einer Mischung von Methanol mit 25% Wasser. Dabei haben wir in jedem Falle den zuerst erhaltenen Niederschlag durch Erwärmen der Lösung wieder vollständig gelöst und ihn beim Abkühlen unter Rühren wieder ausfallen lassen. Es hat das den Vorteil einer viel gleichmäßigeren Ausfällung, während bei unmittelbarem Zusatz des Fällungsmittels stets örtlich Überkonzentrationen auftreten müssen. Im übrigen haben wir uns an die Arbeiten von G. V. Schulz[2] gehalten und besonders darauf Wert gelegt, daß die Konzentration des Polymerisates in den Lösungen möglichst klein bleibt. Im einzelnen gingen wir folgendermaßen vor: Die Lösung in Methylacetat (Ansatz I) bzw. in Aceton (Ansatz II) wurde vollständig mit wässerigem Methanol ausgefällt, wobei nur das Monomere und die ganz kurzen Ketten in der Lösung zurückbleiben. Der Niederschlag wurde in Methylacetat gelöst und mit wässerigem Methanol in die Fraktionen I A und II B bzw. II A, II B und II C zerlegt. Die weitere Fraktionierung von I A und I B machte Schwierigkeiten, indem bei einer gewissen Fällungsmittelkonzentration das gesamte Polymerisat wieder ausfiel, also eine weitere Fraktionierung nicht mehr erreicht wurde. Es gelang schließlich, aus einem Teil von I A durch stärkere Verdünnung der Lösung eine Unterfraktion [1] abzutrennen. Der Rest der Fraktion I A wurde völlig ausgefällt, durch Erhitzen auf 40°C wieder gelöst und durch Abkühlen auf etwa 22°C eine weitere Unterfraktion [2] gewonnen. Aus deren Dekantat wurde schließlich durch Abkühlen bei Zimmertemperatur noch eine dritteUnterfraktion [2a] erhalten. Wir halten die zweite Fraktion für am einheitlichsten, indem wir annehmen, daß alle langen Ketten sich in der Fraktion [1] und alle kürzeren Ketten in der Fraktion [2a] angesammelt haben. Die Fraktion I B wurde nicht unterfraktioniert. Die Fraktionen II A, II B und II C wurden durch Ausfällen mit Fällungsmittel, Lösen durch Erwärmen und Entmischung infolge Abkühlung in je 2 Fraktionen zerlegt. Alle diese Unterfraktionen wurden noch einmal gelöst, gefällt und durch Erwärmen gelöst, aber nur bis auf etwa 22°C abgekühlt und auf diese Weise von den kurzen Anteilen befreit. Die allerletzte Fraktion dieses Ansatzes war durch Abdampfen der Lösungsmittel gewonnen worden. Sie wird vermutlich nicht besonders einheitlich sein.

Die so erhaltenen Fraktionen stellen nach dem Trocknen zähe, dichte und harte Massen dar, die nicht pulverisierbar sind und vermutlich auch noch Lösungs- und Fällungsmittel enthalten. Sie mußten durch Umfällen in eine lockere, für die Trocknung geeignete Form überführt werden. Hierzu wurden sie zu etwa 1% in Metylacetat gelöst; die Lösung ließ man unter Rühren in die etwa 3-fache Menge eines Methanol-Wassergemisches eintropfen. Um während des Eintropfens die Konzentrationsverhältnisse im wässerigen Methanol nicht zu ändern, läßt man zweckmäßigerweise gleichzeitig mit der Polymerisatlösung die 3-fache Menge Methanol zutropfen. Nach dem Abdekantieren wird der Niederschlag mit Methanol ausgekocht, anschließend in Äther gewaschen und abgenutscht. Das Produkt ist im Mörser leicht zu feinem Pulver zu verreiben, das im Vakuum von 20 mm Hg bei 60°C über Chlorcalcium getrocknet und im Exsikkator über Calciumchlorid aufbewahrt wurde.

So hergestellte Proben zeigten beim Erhitzen auf 190°C während 30 Min., wobei sie sich nach Grassie[3] nicht zersetzen, einen Trocknungsverlust von stets weniger als 0,5%.

3. Bestimmung des Polymerisationsgrades

Die Polymerisationsgrade wurden viskosimetrisch in einem Ostwald-Viskosimeter bestimmt. Die Kapillare war so gewählt, daß die Ausflußzeit des reinen Lösungsmittels Chloroform zwischen 60 und 120 Sek.

* Der Badischen Anilin- und Sodafabrik danken wir für die Überlassung.

[2] G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 137 [1940].

[3] N. Grassie, J. Polymer Sci. **6**, 643 [1951].

lag. Die Konzentration wurde so genommen, daß die spezifische Viskosität etwa zwischen 0,2 und 1,6 betrug. Die Temperatur war mit einem Thermostaten auf 0,1° konstant gehalten. Vor der Messung wurde die Lösung noch einmal filtriert, um sie staubfrei zu machen.

Aus der spezifischen Viskosität der Lösung

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_L - \eta_0}{\eta_0} \qquad (1)$$

(η_L und η_0 = Viskosität der Lösung bzw. des Lösungsmittels, t_L und t_0 = Durchlaufzeit der Lösung bzw. des Lösungsmittels) muß man den Grenzwert für unendliche Verdünnung bestimmen. Das geschah nach Schulz und Blaschke[4] nach der Formel

$$Z_\eta = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp}}{1 + K_\eta \eta_{sp}} \frac{1}{c}, \qquad (2)$$

worin für K_η der Wert 0,29 nach Schulz[5] eingesetzt ist. Aus (2) läßt sich der Polymerisationsgrad angeben, und zwar nach Staudinger

$$Z_\eta = K_m P \qquad (3a)$$

und nach Kuhn

$$Z_\eta = K P^n. \qquad (3b)$$

Wir bevorzugen die Darstellung nach Kuhn und setzen mit Schulz[6]

$$Z_\eta = 5{,}1 \cdot 10^{-6} \cdot M^{0{,}81}. \qquad (4)$$

Da das Molekulargewicht des Grundmoleküls 100 ausmacht, ist der Polymerisationsgrad P 1/100 des Molekulargewichtes. Schulz hat die Gl. (4) in den Grenzen $M = 10^4 - 10^6$ geprüft. Wir wollen annehmen, daß sie mit den gleichen Zahlenwerten der Konstanten auch für höhere Molekulargewichte gilt, obwohl die entsprechende Behauptung bei Polyisobutylen und Polystyrol in Zweifel gezogen wird[7].

In Tab. 1 sind die Konzentration, die spezifische Viskosität, der Grenzwert Z_η und der Polymerisationsgrad P nach Kuhn für die hier verwandten Fraktionen eingetragen. Außerdem ist noch der in der gleichen Weise bestimmte Polymerisationsgrad eines III. Ansatzes angegeben, der ähnlich hergestellt wie der Ansatz II, aber nicht fraktioniert, sondern nur einmal umgefällt war.

Der Fehler in der Bestimmung der Durchlaufzeiten betrug etwa ± 0,1 Sek. bei Zeiten um 100 Sek. und stieg bei längeren Durchlaufzeiten bis auf ± 0,2 Sek., dementsprechend enthalten die Polymerisationsgrade von 500 und 30 000 einen Fehler von 2% bzw. 0,5%.

Fraktion	c g/l	η_{sp}	Z_η	P
I A 1	0,8167	1,202	1,091	38 000
2	1,2066	1,710	0,947	32 000
2a	0,704	0,740	0,854	28 000
B 3	1,056	1,168	0,826	27 000
II A 1	2,404	1,170	0,364	9 800
2	1,976	0,547	0,238	5 800
B 3	2,656	0,491	0,162	3 600
4	4,292	0,524	0,106	2 100
C 5	1,961	0,126	0,062	1 100
6	2,240	0,0996	0,043	700
D 7	3,024	0,0966	0,031	470
III —	2,444	0,3997	0,149	3 250

Tab. 1. Polymerisationsgrad P der Fraktionen des Polymethacrylsäuremethylesters.

B. Experimentelles

Die Trübung wurde in der gleichen Weise bestimmt wie früher angegeben. Es erwies sich als zweckmäßig, in durchfallendem Licht zu beobachten, d. h. die im Thermostatenbad befindlichen Röhrchen mit einer Handlampe von unten her zu beleuchten. Besonders zur Messung bei ganz kleinen Molenbrüchen empfiehlt es sich, gleichzeitig ein Vergleichsröhrchen mit reinem Lösungsmittel zu beobachten. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug etwa 1/10° in 10 Sek., bei höherer Temperatur etwas mehr.

Im Einklang mit früheren Beobachtungen werden die Lösungen in Butanol und Propanol auch bei erhöhter Temperatur nicht vollständig klar, wenn sie mehr als etwa 10 Grundmolprozente Polymerisat enthalten. Das gilt sogar bei 135°C, etwa 50°C über der Entmischungstemperatur. Dennoch läßt sich die Entmischung an einer plötzlichen Verstärkung der Trübung beim Abkühlen deutlich erkennen. Es dürfte sich um Lichtstreuung an den gelösten Kettenmolekülen handeln. Merkwürdig ist jedoch, daß in Cymol- und auch in Isopropanol[8] eine solche Lichtstreuung nicht beobachtet wurde. In diesen Lösungsmitteln erhält man bei hinreichender Temperatur klare Lösungen.

Falsche Trübungstemperaturen werden beobachtet, wenn sich noch nicht eine homogene Lösung gebildet hat, sondern ein Teil des Polymerisats als zähe gequollene Masse am Glas klebt und so der übrigen Lösung entzogen ist.

[4] G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. N. F. **158**, 130 [1941].
[5] G. V. Schulz u. G. Sing, J. prakt. Chem. N. F. **161**, 161 [1943].
[6] G. V. Schulz, Kolloid-Z. **115**, 90 [1949].
[7] H. Mark, Mh. Chem. **81**, 140 [1950].
[8] E. Jenckel u. G. Coßmann, unveröffentlicht.

C. Die gemessenen Löslichkeitskurven und kritischen Daten

Es wurde die Löslichkeit von Fraktionen des Polymethacrylesters in *p*-Cymol, *n*-Propanol und *n*-Butanol bestimmt, außerdem die Löslichkeit einer Fraktion in C_6- und C_8-Alkohol. Die Lösungsmittel waren vorher sorgfältig entwässert worden und zwar die Alkohole mit frischem Kalk, *p*-Cymol mit Chlorcalcium und Natriummetall. Der C_8-Alkohol ist nicht getrocknet worden. Außer den Fraktionen wurde auch die Löslichkeit des unfraktionierten Ansatzes III bestimmt. Die Meßergebnisse sind in den Abb. 1—4 wiedergegeben. Die Konzentrationen sind als Grundmolenbrüche angegeben

$$x_1' = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2'} \text{ und } x_2' = \frac{m_2/M'_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2'}$$

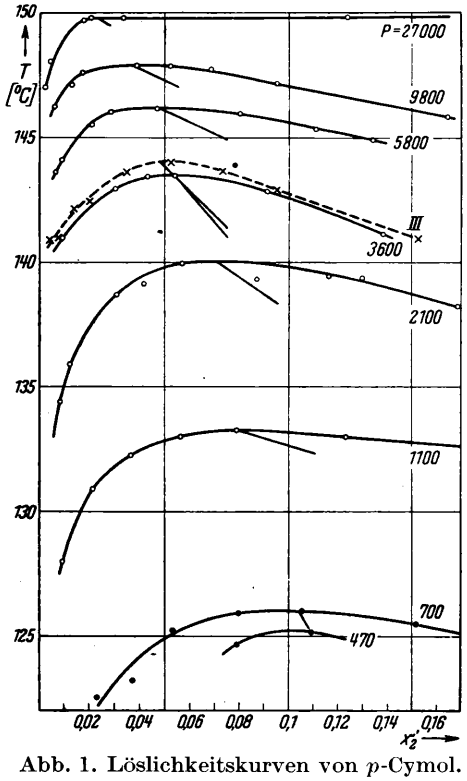


Abb. 1. Löslichkeitskurven von *p*-Cymol.

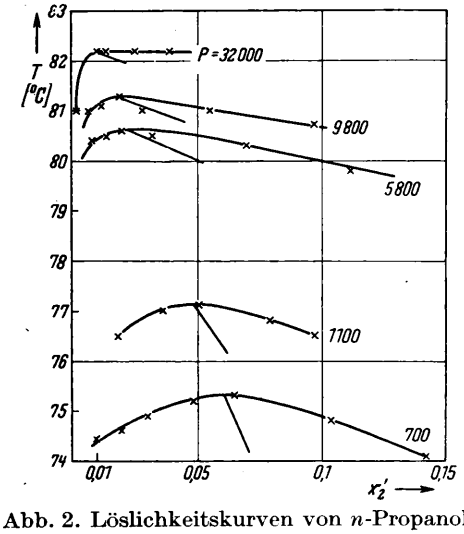


Abb. 2. Löslichkeitskurven von *n*-Propanol.

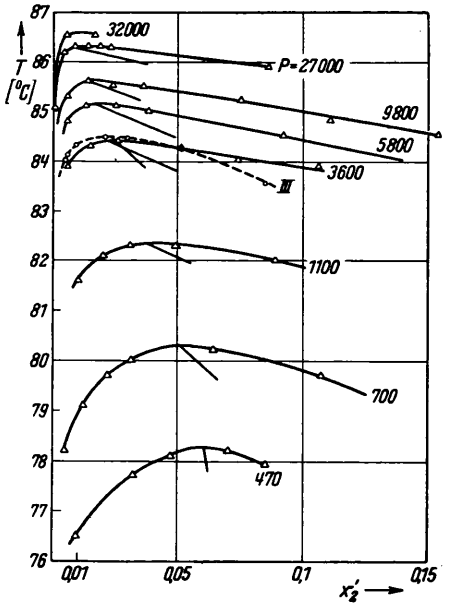


Abb. 3. Löslichkeitskurven von *n*-Butanol.

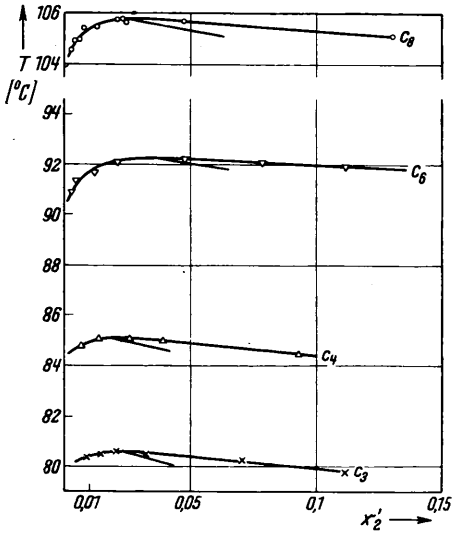


Abb. 4. Löslichkeitskurven der C_3-, C_4-, C_6-, C_8- Alkohole mit der Fraktion $P = 5800$.

(m_1 und m_2 = Menge des Lösungsmittels bzw. des Polymerisates; M_1 und M'_2 = Molekulargewicht des Lösungsmittels bzw. des Grundmoleküls.)

Aus diesen Löslichkeitskurven kann man die kritische Temperatur sehr genau, die kritische Zusammensetzung aber sehr viel weniger genau entnehmen, weil die Kurven ein sehr flaches Maximum haben, besonders bei den Alkoholen, weniger beim in dem hier untersuchten Bereich der Kettenlängen die Zunahme etwa 4-mal größer. T_{krit} nähert sich mit steigendem P offenbar einem Grenzwert T_0 für unendlich lange Ketten.

Die kritische Zusammensetzung ist wie immer in den hochmolekularen Lösungen weit zur Seite des reinen Lösungsmittels hin verschoben und bewegt sich mit steigendem Polymerisationsgrad noch ein

P	*p*-Cymol			*n*-Propanol			*n*-Butanol		
	$x_2'_{krit}$ experim.	berechnet		$x_2'_{krit}$ experim.	berechnet		$x_2'_{krit}$ experim.	berechnet	
		Gl. (12)	Δ Gl. (26)		Gl. (12)	Δ Gl. (26)		Gl. (12)	Δ Gl. (26)
470	—	0,129	+ 0,042	—	0,075	+ 0,010	0,061	0,059	+ 0,007
700	0,104	0,110	+ 0,030	0,061	0,062	+ 0,007	0,051	0,049	+ 0,004
1 100	0,080	0,091	+ 0,019	0,049	0,050	+ 0,006	0,039	0,040	+ 0,003
2 100	0,071	0,068	+ 0,013	—	0,037	+ 0,003	—	0,029	+ 0,002
3 600	0,054	0,054	+ 0,008	—	0,029	+ 0,002	0,022	0,022	+ 0,002
5 800	0,048	0,045	+ 0,004	0,023	0,023	+ 0,001	0,018	0 018	+ 0,001
9 800	0 038	0,035	+ 0,002	0 019	0,018	+ 0,001	0,014	0,014	± 0
27 000	(0,023)	0,022	+ 0,001	—	0,011	± 0	0,010	0,085	± 0
32 000	—	0,020	± 0	—	0,010	± 0	0,009	0,008	± 0
∞	—	0	0	—	0	0	—	0	0
III	0,049	0,055	+ 0,010	—	0,030	+ 0,002	0,024	0,024	+ 0,001

Tab. 2. Kritische Zusammensetzung als Funktion von P, experimentell und berechnet nach Gl. (12) und nach der Näherung (26). $\Delta = [x_2'_{krit}$ nach Gl. (12) — $x_2'_{krit}$ nach Gl. (26)].

P	*p*-Cymol			*n*-Propanol			*n*-Butanol		
	exp. T_{krit} °K	Gl. (16) Δ	Gl. (32) Δ	exp. T_{krit} °K	Gl. (16) Δ	(Gl. (32 Δ	exp. T_{krit} °K	Gl. (16) Δ	Gl. (32) Δ
470	398,2	+ 0,9	+ 7,6	—	—	—	351,3	+ 1,3	—
700	399,1	+ 2,9	+ 9,7	348,3	+ 0,3	+ 1,2	353,2	+ 1,2	+ 1,7
1 100	406,2	+ 0,7	+ 6,4	350,1	— 0,4	+ 1,7	355,3	— 0,5	—
2 100	413,0	— 1,0	+ 3,2	—	—	—	—	+ 0,2	—
3 600	416,4	— 0,3	+ 1,7	—	—	—	357,4	± 0	+ 0,7
5 800	419,1	± 0	+ 0,6	353,7	— 0,4	± 0	358,1	+ 0,1	+ 0,5
9 800	420,8	+ 0,2	+ 0,3	354,3	+ 0,1	— 0,1	358,6	+ 0,6	+ 0,5
27 000	422,8	— 0,3	+ 0,3	—	—	—	359,3	+ 0,3	+ 0,4
32 000	—	—	—	355,2	± 0	— 0,2	359,6	+ 0,1	+ 0,2
∞	426,0	ber. mit Gl. (22)		356,0	ber. mit Gl. (22)		360,6	ber. mit Gl. (22)	
P III	417,0	—	+ 1,1	—	—	—	357,5	—	+ 0,3

Tab. 3. Kritische Temperatur als Funktion von P, experimentell und berechnet nach Gl. (16) und nach der Näherung (32). $\Delta = T_{ber} - T_{exp}$.

Cymol. Zur leidlich genauen Bestimmung wurde die Regel von Cailletet und Mathias über den geraden Durchmesser angewendet. Die so gefundenen Werte von T_{krit} und x'_{2krit} sind in Tab. 2—4 angegeben.

Mit steigendem Polymerisationsgrad nimmt die kritische Temperatur zu. Bei den Alkoholen ist diese Zunahme ziemlich gering, beim *p*-Cymol ist

	T_{krit} °K	$x_2'_{krit}$
C_3-Alkohol	353,6	0,023
C_4-Alkohol	358,1	0,017
C_6-Alkohol	365,2	0,036
C_8-Alkohol	378,8	0,026

Tab. 4. Kritische Daten der C_3-, C_4-, C_6-, C_8-Alkohole mit der Fraktion P = 5800.

wenig weiter in der gleichen Richtung. Es sieht so aus, als ob die kritische Zusammensetzung für sehr lange Ketten gegen $x'_{2\text{krit}.} = 0$ strebt.

Außer im Propanol und Butanol wurde die Löslichkeit auch in C_6- und C_8-Alkohol bestimmt, jedoch nur mit der Fraktion $P = 5\,800$. Die kritische Lösungstemperatur nimmt in dieser Reihe mit steigendem Kohlenstoffgehalt stark zu, die Loslichkeit wird also schlechter. Da andererseits das Methanol sicher ein sehr schlechtes Lösungsmittel ist, mit einer kritischen Temperatur, die viel höher liegt als die der hier untersuchten Alkohole, besteht offenbar ein Minimum der kritischen Temperatur oder ein Maximum der Löslichkeit beim Äthanol. Ein ähnliches Minimum der kritischen Temperatur wurde bei den entsprechenden Lösungen des Polystyrols beobachtet[8a], jedoch nicht beim Äthanol, sondern erst beim C_8- bis C_{10}-Alkohol. Auf den polaren, sauerstoffhaltigen Polymethacrylester wirkt schon ein kürzerer Paraffinrest löslichkeitsvermindernd als auf das unpolare Polystyrol. Methanol ist jedoch gegenüber beiden Polymerisaten ein sehr schlechtes Lösungsmittel, weil es zu ausgeprägt nur eine Hydroxylverbindung und daher chemisch zu unähnlich ist.

D. Thermodynamische Berechnung

1. Die Bedingungen für den kritischen Punkt

Zur thermodynamischen Berechnung gehen wir in der schon früher[1] geübten Weise vor, indem wir die Formel

$$\ln a_1 = \frac{w_1}{RT} - \frac{s_1}{R} \tag{5}$$

benutzen (a_1 = Aktivität = Dampfdruckverhältnis, w_1 = partielle Lösungswärme, s_1 = partielle Lösungsentropie). Da die Dampfdruckkurve bei der kritischen Temperatur und der kritischen Zusammensetzung einen Wendepunkt mit waagerechter Tangente, einen sog. Terrassenpunkt besitzt, lautet die Bedingung für den kritischen Punkt

$$\frac{\mathrm{d}\ln a_1}{\mathrm{d}x'_1} = 0 \text{ und } \frac{\mathrm{d}^2\ln a_1}{\mathrm{d}x'^2_1} = 0. \tag{6}$$

In der früheren Arbeit wurden verschiedene Formeln für die Entropie und die Lösungswärme bzw. die Aktivität hochmolekularer Lösungen nachgeprüft. Am besten bewährte sich damals eine Entropieformel nach Miller[9], und fast gleichlautend nach Huggins[10] und Flory[11]

$$s_1 = -R\left[\ln x'_1 - \frac{z}{2}\ln\left(1 - \frac{2}{z}\left(1 - \frac{1}{P}\right)x'_2\right)\right] \tag{7}$$

in Verbindung mit folgendem Ausdruck für die Lösungswärme

$$w_1 = -\nu_1\,\Omega x'^2_2;\quad \Omega = N_L\left(\omega_{12} - \frac{\omega_{11}+\omega_{22}}{2}\right) \tag{8}$$

(z = Koordinationszahl, ν_1 = Anzahl der van der Waals'schen Bindungen am Molekül des Lösungsmittels, gleichgesetzt derjenigen am Grundmolekül, also $\nu_1 \approx z$; ω_{12}, ω_{11}, ω_{22} = Energie einer van der Waals'schen Bindung zwischen einem Lösungsmittelmolekül und einem Grundmolekül, bzw. zwischen zwei Lösungsmittelmolekülen bzw. zwei Grundmolekülen, N_L = Loschmidtsche Zahl). Daraus ergibt sich dann

$$\ln a_1 = -\frac{\nu_1\,\Omega x'^2_2}{RT} + \ln x'_1 - \frac{z}{2}\ln\left(1 - \frac{2}{z}\left(1 - \frac{1}{P}\right)x'_2\right). \tag{9}$$

Durch Differenzieren unter Beachtung von Gl. (2) erhalten wir, wenn wir noch die Abkürzungen $q = 1 - 1/P$, $r = 1 - 2/z$ und $x_{2\text{krit}} = x$ einführen und ferner $\nu_1 = z$ setzen

$$-\frac{\Omega}{RT}\frac{1}{1-r}4x = \frac{1}{1-x} - \frac{q}{[1-(1-r)qx]} \tag{10}$$

und

$$-\frac{\Omega}{RT}\frac{1}{1-r}4x = \frac{q^2(1-r) - 1 + 2qx(1-r)(1-q) + r(1-r)q^2x^2}{[1-(1+q-rq)x + (1-r)qx^2]^2}. \tag{11}$$

2. Berechnung der kritischen Zusammensetzung

Dividiert man Gl. (10) und (11) durcheinander, so erhält man folgende Gleichung dritten Grades, in der x nur eine Funktion von q und r, also von P und z ist, aber nicht von Ω.

$$x^3[2rq^2(1-r)] + x^2[rq(rq+2q-4) - 3q(q-1)] + x2[rq - 1 + q^2(1-r)] + (1-q) = 0. \tag{12}$$

[8a] E. Jenckel u. G. Keller, Z. Naturforschg **5a**, 317 [1950].

[9] A. R. Miller, Proc. Cambridge philos. Soc. **38**, 109 [1942].

[10] M. L. Huggins, Ann. New York Acad. Sci. **43**, 1 [1942].

[11] P. J. Flory, J. chem. Physics **10**, 51 [1942]; **9**, 160 [1941].

	z	$P = 10$	50	500	5000	2500	5000	∞
nach Gl. (12)	2	0,350	0,337	0,334	0,334	0,333	0,333	0,333
	2,05	0,337	0,276	0,147	0,057	0,028	0,021	0,0
	2,1	0,327	0,248	0,117	0,043	0,020	0,015	0,0
	2,4	0,292	0,183	0,071	0,024	0,011	0,008	0,0
	2,7	0,279	0,162	0,060	0,020	0,009	0,007	0,0
	3,0	0,270	0,150	0,055	0,019	0,008	0,006	0,0
	4,0	0,260	0,137	0,049	0,016	0,007	0,005	0,0
nach Gl. (26)	2,05	—	0,329	0,20	0,064	0,029	0,020	—
	2,1	—	0,237	0,146	0,046	0,021	0,015	—
	2,4	—	0,131	0,080	0,025	0,011	0,008	—
	3,0	—	0,097	0,060	0,019	0,008	0,006	—

Tab. 5. Berechnete Werte der kritischen Zusammensetzung $x = (P, z)$ für vorgegebene runde Werte P und z nach Gl. (12) und nach der Näherung (26).

Die nach dem Verfahren von Horner berechneten Lösungen dieser Gleichung sind für runde Zahlen z und P in Tab. 5 angeführt. Für $z = 2$ strebt x mit wachsendem P rasch gegen 1/3. Für $P = \infty$ wird $x = 0$ für alle z außer $z = 2$. (Die Tab. 5 ist wesentlich ausführlicher und genauer als die früher mitgeteilte.) In Abb. 5 sind die berechneten Werte von $\log x$ gegen $\log P$ mit dem Parameter z aufgetragen; sie stellen leicht gekrümmte Kurven dar. Außerdem sind aber die experimentell gemessenen Werte x eingetragen, die, wie man sieht, sich verhältnismäßig gut einfügen, zumal wenn man die experimentellen Fehler bei der Bestimmung von x in Rechnung setzt. Damit ist gezeigt, daß die verwendeten Ansätze (7) und (8) die kritische Zusammensetzung richtig wiedergeben.

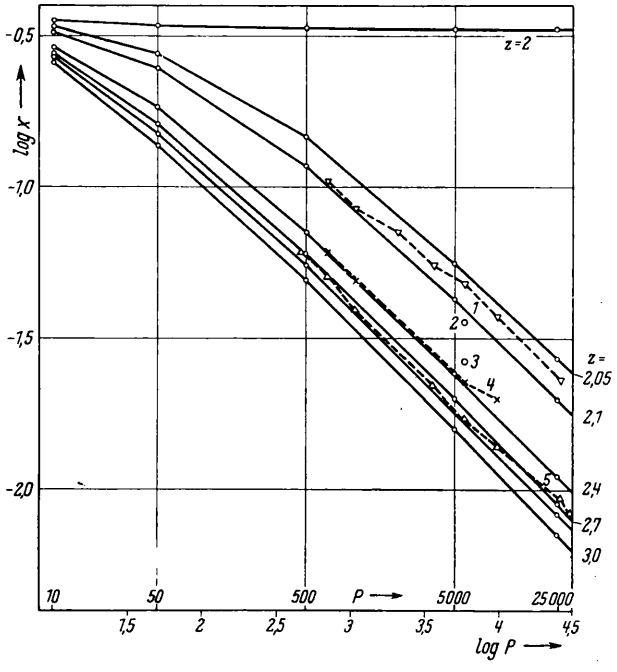


Abb. 5. Änderung der krit. Zusammensetzung x mit dem Polymerisationsgrad P für verschiedene Koordinationszahlen z. Ausgezogene Kurven berechnet nach Gl. (12). Gestrichelte Kurven verbinden Meßpunkte. 1 = p-Cymol ▽▽, 2 = C_6-Alkohol ○○, 3 = C_8-Alkohol ○○, 4 = n-Propanol ×××, 5 = n-Butanol △△.

Umgekehrt läßt sich aus Tab. 5 auch die Koordinationszahl z einer Lösung bestimmen, wenn P und x bekannt sind. Zweckmäßig zeichnet man Abb. 5 so um, daß der im Versuch vorgegebene P-Wert den Parameter bildet und $\log x$ und $\log (z - 2)$ die Koordinaten darstellen. In dieser Darstellung (Abb. 6) ergeben sich, im Gegensatz zu der Auftragung gegen $\log z$ fast geradlinige, zur Interpolation sehr geeignete Kurven. Außerdem enthält Abb. 6 die gemessenen Werte von x. Sie sollten jeweils senkrecht

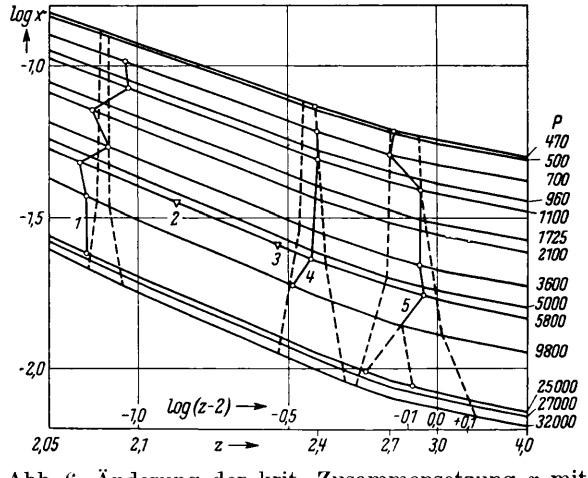


Abb. 6. Änderung der krit. Zusammensetzung x mit der Koordinationszahl z für verschiedene Polymerisationsgrade P. Ausgezogene Kurven nach Gl. (12) berechnet. Gestrichelter Bereich: Einfluß eines Fehlers von 0,001 in x auf z. Meßwerte: 1 = p-Cymol, 2 = C_6-Alkohol, 3 = C_8-Alkohol, 4 = n-Propanol, 5 = n-Butanol.

übereinander stehen und damit einen bestimmten Wert von z angeben. Genau ist das nicht der Fall, weil der experimentelle Fehler in x sich stark bemerkbar macht. In Abb. 6 ist gestrichelt angedeutet, in welchem Bereich sich die Werte log $(z-2)$ verschieben würden, wenn man einen Fehler in x von ± 0,001 annimmt; diesen Fehler muß man unbedingt zulassen. Immerhin läßt sich doch ein z-Wert ableiten, wenn man von den Messungen mit den Polymerisaten $P = 27000$ und $P = 32000$ absieht, deren Werte x wegen des besonders flachen Verlaufs der Löslichkeitskurve ungenauer sind. Die so ermittelten Werte z sind mit ihrem Fehler in Tab. 6 zusammengestellt; sie erscheinen gegenüber den früher angegebenen hauptsächlich deswegen verändert, weil die Kettenlänge P nach einer anderen Gesetzmäßigkeit (Gl. 4) aus der spezifischen Viskosität errechnet wurde. Mit den so ermittelten z-Werten und den bekannten P-Werten kann man wiederum nach Gl. (12) oder zweckmäßiger durch Interpolation in Tab. 5 die zugehörigen x-Werte berechnen. Sie sind in Tab. 2 angegeben.

Lösungsmittel	z-Wert	$-\alpha$	β
p-Cymol	2,077 ± 0,015	0,230	105,8
n-Propanol	2,375 ± 0,015	1,003	385,3
n-Butanol	2,8 ± 0,1	1,498	591,5
C_6-Alkohol	(2,13)	—	—
C_8-Alkohol	(2,29)	—	—
Chloroform	unter 2,05* nicht ablesbar		
Toluol			

* nach den Messungen von Jenckel und Gorke[1] und Berechnung von P nach Kuhn mit Gl. (4).

Tab. 6. Koordinationszahlen z und α- und β-Werte in verschiedenen Lösungsmitteln.

3. Berechnung der kritischen Temperatur mit Gl. (13)

Zur Berechnung der krit. Temperatur T_{krit} braucht man nur Gl. (10) nach T aufzulösen. Man erhält

$$T_{krit} = -\frac{\Omega}{R}\left[4x\,\frac{1-(1+q\,(1-r)\,x+q\,(1-r)\,x^2}{(1-r)\,(1-q+rqx)}\right] = -\frac{\Omega}{R}\,\frac{1}{A}, \quad (13)$$

wenn wir den Klammerausdruck gleich $1/A$ setzen. Die Größe A ist also eine Funktion von $r = f(z)$ und von $q = f(P)$ und weiter von $x = f(z, P)$, insgesamt also nur eine Funktion von z und P. Die in Tab. 7 aufgeführten Werte log A sind für vorgegebene Werte z und P berechnet. Durch Interpolation kann man die A-Werte ermitteln, die zu den in dieser Arbeit vorkommenden P- und z-Werten gehören. Zu diesem Zwecke trägt man log P gegen log A mit dem Parameter z auf. Aus dieser Darstellung läßt sich log A für die experimentellen P-Werte, aber nur für die vorgegebenen runden z-Werte entnehmen. In einer zweiten Darstellung trägt man jetzt diese log A zweckmäßig gegen log $(z-2)$ mit dem Parameter der experimentellen P-Werte auf und kann daraus log A für die experimentellen P- und z-Werte entnehmen. Sie sind hier nicht aufgeführt, ergeben sich aber aus den μ-Werten der Tab. 8 durch Division mit z.

z	$P = 10$	50	500	5000	2500
2	−0,7947	−1,4761	−2,4722	−3,4718	−4,1708
2,05	−0,7785	−1,3551	−1,8904	−2,1153	−2,1757
2,1	−0,7662	−1,2802	−1,7078	−1,8682	−1,9107
2,4	−0,7316	−1,0878	−1,3342	−1,4192	−1,4438
2,7	−0,7290	−1,0244	−1,2204	−1,2871	−1,3044
3,0	−0,7384	−1,0001	−1,1703	−1,2280	−1,2431
4,0	−0,7967	−1,0055	−1,1383	−1,1828	−1,1946

Tab. 7. Berechnete Werte von log $A = f(P, z)$ vgl. Gl. (13).

P	p-Cymol	n-Propanol	n-Butanol
470	$3{,}53 \cdot 10^{-2}$	$10{,}73 \cdot 10^{-2}$	$17{,}98 \cdot 10^{-2}$
700	$3{,}24 \cdot 10^{-2}$	$10{,}21 \cdot 10^{-2}$	$17{,}08 \cdot 10^{-2}$
1 100	$2{,}99 \cdot 10^{-2}$	$9{,}88 \cdot 10^{-2}$	$16{,}94 \cdot 10^{-2}$
2 100	$2{,}64 \cdot 10^{-2}$	$9{,}31 \cdot 10^{-2}$	$16{,}18 \cdot 10^{-2}$
3 600	$2{,}39 \cdot 10^{-2}$	$8{,}83 \cdot 10^{-2}$	$15{,}74 \cdot 10^{-2}$
5 800	$2{,}20 \cdot 10^{-2}$	$8{,}74 \cdot 10^{-2}$	$15{,}35 \cdot 10^{-2}$
9 800	$2{,}10 \cdot 10^{-2}$	$8{,}43 \cdot 10^{-2}$	$14{,}90 \cdot 10^{-2}$
27 000	$2{,}015 \cdot 10^{-2}$	$8{,}19 \cdot 10^{-2}$	$14{,}70 \cdot 10^{-2}$

Tab. 8. μ-Werte für die hier benutzten Fraktionen und Lösungsmittel.

Man muß nun annehmen, daß Ω, welches ja nur die Differenz der Bindungsenergie ungleichartiger Partner gegenüber dem Mittelwert derjenigen gleichartiger Partner darstellt, vom Polymerisationsgrad P unabhängig ist. Dann aber läßt sich, wie schon früher gefunden und an dieser Stelle zu bestätigen ist, Gl. (13) zur Darstellung von T_{krit} als Funktion von P nicht mit der Beobachtung in Einklang bringen. Wählt man beispielsweise Ω so, daß für $P = 9\,800$ die berechnete und beobachtete Temperatur übereinstimmen, so liegt für $P = 700$ die berechnete Temperatur bei p-Cymol um 124°, bei n-Butanol um 48° und bei n-Propanol um 56° zu tief. Im gleichen Intervall von P nimmt im Versuch T_{krit} nur um 22° bzw. 5° bzw. 6° ab.

Die Diskrepanz zwischen Beobachtung und Theorie nach Gl. (13) tritt in dieser Arbeit noch stärker

als früher zutage, weil die Kettenlängen über einen wesentlich größeren Bereich verstreut liegen. Außerdem wurde, wenigstens für Butanol, ein beträchtlich kleinerer z-Wert gefunden, der ebenfalls bewirkt, daß T_{krit} mit P nach Gl. (13) stärker ansteigt.

Früher wurde die schlechte Übereinstimmung auf einen experimentellen Fehler, nämlich die mangelhafte Einheitlichkeit der Fraktionen zurückgeführt. Sie sollte bewirken, daß in den kurzkettigen Fraktionen der Anteil an langen Ketten zu früh ausfällt und so eine zu hohe Trübungstemperatur vortäuscht. Das erscheint jedoch jetzt, angesichts der relativ kleinen Abnahmen von P, die man beobachtet, und der riesigen Differenzen mit der Rechnung doch als ausgeschlossen. Obendrein beweisen die Versuche mit unfraktioniertem Material (Ansatz III), deren kritische Temperatur um höchstens 1^0 tiefer liegt als die Fraktion gleicher mittlerer Kettenlänge, daß der Einfluß der Unheitlichkeit überhaupt nur gering sein kann.

4. Berechnung der kritischen Temperatur nach Gl. (16)

In der Literatur findet man statt Gl. (9) auch den Ausdruck

$$\ln a_1 = \ln x'_1 + \left(1 - \frac{1}{P}\right)x'_2 + \mu x'^2_2, \qquad (14)$$

$$\text{worin } \mu = \alpha + \frac{\beta}{T} \text{ ist.} \qquad (15)$$

Die Formel geht auf Huggins[12] und Flory[11] zurück.

Sie führt, wie schon früher gezeigt[1] wurde, angewandt auf die Entmischung zu falschen Ergebnissen, denn zur Berechnung von $x_2'_{krit}$ wird μ wieder herausdividiert und es sollte daher x unabhängig vom Lösungsmittel sein, was offensichtlich nicht stimmt. Die so berechneten x-Werte liegen außerdem viel zu tief.

Es lag aber nahe, die Gl. (9) und (14) zu kombinieren, also z und μ nebeneinander zu verwenden, was zu folgendem Ausdruck führt

$$\ln a_1 = \ln x'_1 - \frac{z}{2}\ln\left[1 - \frac{2}{z}\left(1 - \frac{1}{P}\right)x'_2\right] + \mu x'^2_2. \qquad (16)$$

Die Bedingungen (6) lauten dann ($x'_{2krit} = x$)

$$2\mu x = \frac{1}{1-x} - \frac{q}{[1-(1-r)qx]}, \qquad (17)$$

$$2\mu = \frac{q^2(1-r) - 1 + 2qx(1-r)(1-q) + r(1-r)q^2x^2}{[1-(1+q-rq)x + (1-r)qx^2]^2}. \qquad (18)$$

Zur Berechnung von x dividiert man wieder (17) und (18) und erhält dieselbe Gleichung (13) dritten Grades wie oben. Es resultieren daher gleiche z und gleiche x wie in Tab. 5 und 6.

Zur Berechnung von T_{krit} löst man (17) nach μ auf; man erhält

$$\mu = \frac{1 - q + rqx}{1 - (1+q-rq)x + (1-r)qx^2}\,\frac{1}{2x}. \qquad (19)$$

Dieser Ausdruck läßt sich leicht auf die oben schon verwendete Größe A zurückführen

$$\mu = A\,\frac{2}{1-r} = Az. \qquad (20)$$

Bei Gl. (19) und (20) sei daran erinnert, daß x und A nur Funktionen von q und r, also von P und z sind. Die Werte von A für die hier vorkommenden Polymerisationsgrade und Koordinationszahlen (letztere bestimmt aus experimentellen x-Werten) lassen sich aus Tab. 7 interpolieren, wie oben angegeben. Es sind daher einfach nach Gl. (20) die entsprechenden μ-Werte auszurechnen, die in Tab. 8 verzeichnet sind. Diese μ-Werte sollten gemäß Gl. (15) sich linear mit der reziproken Temperatur ändern. Das ist in

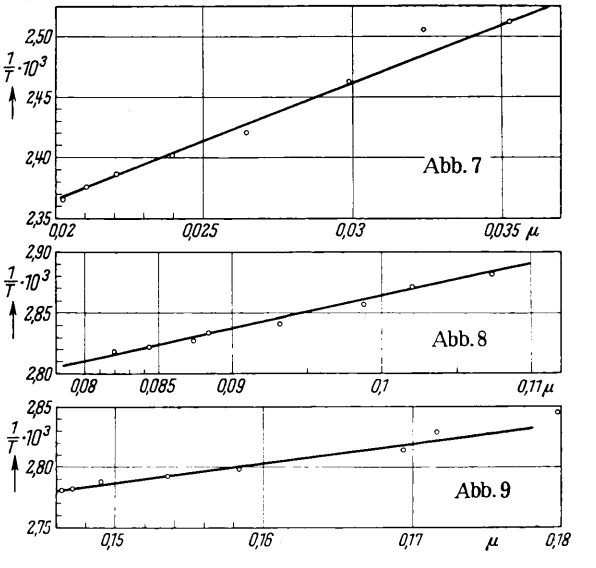


Abb. 7. Änderung von $\mu = \alpha + \beta/T$ mit der reziproken Temperatur bei p-Cymol.

Abb. 8. Änderung von $\mu = \alpha + \beta/T$ mit der reziproken Temperatur bei n-Propanol.

Abb. 9. Änderung von $\mu = \alpha + \beta/T$ mit der reziproken Temperatur bei n-Butanol.

[12] M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1712 [1942]; J. chem. Physics **9**, 440 [1941]; J. physic. Chem. **46**, 151 [1942].

der Tat der Fall, wie Abb. 7—9 zeigen, aus denen man die Konstanten α und β mit den in Tab. 6 wiedergegebenen Zahlenwerten entnehmen kann.

Mit diesen α- und β-Werten berechnen sich nach Gl. (15) Werte der krit. Temperatur, die in Tab. 3 den experimentellen gegenübergestellt sind. Die Übereinstimmung der Zahlen ist ausgezeichnet. Gl. (16) gibt also im Gegensatz zu Gl. (9) die Versuchsergebnisse vollkommen richtig wieder[13].

Schließlich mögen noch die Werte $\mu = \mu_0$ und $T_{krit} = T_0$ für unendlich lange Ketten $P = \infty$, $q = 1$ betrachtet werden. Wenn man beachtet, daß sich in diesem Falle x im Zähler und Nenner kürzt und weiterhin $x = 0$ wird, so erhält man aus Gl. (19)

$$\mu_0 = \frac{r}{2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{z} \tag{21}$$

und nach Gl. (15)

$$\frac{1}{T_0} = -\frac{\alpha}{\beta} + \frac{r}{2\beta} = -\frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{\beta}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{z}\right). \tag{22}$$

Tab. 3 enthält die so berechneten Werte T_0. Sie stimmen überein mit den aus einer Darstellung $1/T_{krit}$ gegen $1/P$ extrapolierten experimentellen Werten T_0.

5. Näherungsformeln

Die oben abgeleiteten Formeln sind etwas unhandlich. Es lassen sich jedoch gute Näherungen angeben.

α) Näherungen für $x = f(P, z)$

Setzt man in Gl. (12) $q \approx 1$, so erhält man

$$x^3\, 2r(1-r) + x^2\left[r(r-2) - 3(q-1)\right] + (1-q) = 0. \tag{23}$$

Diese Gleichung gibt für hohe Polymerisationsgrade sehr genaue Werte; z. B. erhält man für $z = 3$ und $P = 5000$ den Wert $x = 0{,}0187$ gegenüber $x = 0{,}0185$ in Tab. 5. Wegen des kubischen Gliedes ist Gl. (23) jedoch noch recht unbequem.

Als weitere Näherung kann man das kubische Glied vernachlässigen. Man erhält

$$x^2\left[r(r-2) - 3(q-1)\right] + (1-q) = 0, \tag{24}$$

$$x = \sqrt{\frac{1}{Pr(2-r) - 3}}. \tag{25}$$

Läßt man schließlich noch -3 im Nenner fort, da es meist klein ist gegenüber $Pr(2-r)$, so resultiert

$$x = \frac{1}{\sqrt{P}}\,\frac{1}{\sqrt{1 - 4/z^2}}. \tag{26}$$

Gl. (26) gibt eine sehr einfache Beziehung zwischen x und P an, die, wie man sehen wird, trotz der vielen Näherungen recht brauchbar ist. Die nach Gl. (26) für gegebenes P und z berechneten x-Werte sind in Tab. 5 angeführt. Zur Prüfung der Güte der Näherung vergleiche man sie mit den dort ebenfalls angeführten exakten Zahlen nach Gl. (12).

Bei Münster[14] findet man die Form

$$x = \frac{1}{\sqrt{P}}\,\frac{1}{\sqrt{2 - 8/z^2}}. \tag{26a}$$

Sie geht ebenfalls auf die Millersche Formel für die athermische Mischungsentropie zurück und wurde durch Reihenentwicklungen erhalten. Sie stimmt mit der Näherung (26) bis auf einen Faktor $1/\sqrt{2}$ überein. Wenn man jedoch die Werte der Tab. 5, die sich aus Gl. (26) ergeben, mit diesem Faktor $1/\sqrt{2}$ multipliziert, so resultieren Zahlen, die nicht unbeträchtlich von den exakten abweichen. Jedenfalls liefert Gl. (26) bessere Werte als Gl. (26a).

β) Näherungen für $T_{krit} = f(P, z, \alpha, \beta)$

Man kann in Gl. (19) $q \approx 1$; $x \ll 1$ einführen und erhält dann

$$\mu = \frac{1-q}{2x\left[1-(2-r)x\right]} + \frac{r}{2\left[1-(2-r)x\right]} \tag{27}$$

$$\approx \frac{1-q}{2x}\left[1 + (2-r)x\right] + \frac{r}{2}\left[1 + (2-r)x\right] \tag{28}$$

$$\approx \frac{1-q}{2x} + \frac{r}{2} + \frac{r}{2}(2-r)x. \tag{29}$$

Gl. (29) liefert μ-Werte, die mit den nach Gl. (20) exakt berechneten gut übereinstimmen, was hier aber nicht weiter gezeigt werden soll.

Aus Gl. (29) erhält man sogleich in Verbindung mit Gl. (26)

$$\mu = \sqrt{\frac{r(2-r)}{P}} + \frac{r}{2} \tag{30}$$

oder mit Gl. (15)

$$\frac{1}{T_{krit}} = -\frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{\beta}\left[\frac{r}{2} + \sqrt{\frac{r(2-r)}{P}}\right] \tag{31}$$

und mit Gl. (22)

$$\frac{1}{T_{krit}} = \frac{1}{T_0} + \frac{1}{\beta}\sqrt{\frac{r(2-r)}{P}} = \frac{1}{T_0} + \frac{1}{\beta}\sqrt{\frac{1-4/z^2}{P}}. \tag{32}$$

[13] Es gelang jedoch bisher nicht, die ganze Löslichkeitskurve befriedigend zu berechnen.

[14] A. Münster, Kolloid-Z. **120**, 141 [1951].

Gl. (32) ist gegenüber den ursprünglichen Gleichungen an Einfachheit kaum zu überbieten. Trotz der sehr vielen Näherungen liefert sie Werte, die recht gut mit den experimentellen und den exakt berechneten der Gl. (16) zusammenpassen, wie die Zusammenstellung in Tab. 3 zeigt.

Die Näherungen (26) und (32) erlauben es, rasch und ziemlich sicher die kritischen Koordinaten zu berechnen. Danach ändert sich x_{krit} proportional und $1/T_{krit}$ linear mit $1/\sqrt{P}$.

6. Einige Bemerkungen über μ und z

Der Wert μ setzt sich nach Gl. (15)

$$\mu = \alpha + \frac{\beta}{T}$$

aus α und β zusammen. Führt man Gl. (15) in (14) oder (16) ein und vergleicht man mit (5), so erkennt man sogleich, daß β einen Ausdruck für die Lösungswärme, α dagegen einen Entropieausdruck bedeutet. Die Zahlenwerte von α und β laufen nun, wie Tab. 6 klar erkennen läßt, einander ungefähr proportional. Da der Millersche Ausdruck (7) die Mischungsentropie einer athermischen Lösung wiedergibt, dürfte α den zusätzlichen Entropieanteil darstellen, der wegen der bevorzugten Bildung von Assoziaten in schlechten Lösungsmitteln (oder von Solvaten in guten Lösungsmitteln, was hier jedoch nicht interessiert) auftritt. Daher wird α größer in dem Maße wie auch β größer wird[15].

[15] Das Verhältnis α/β läßt sich vielleicht zufällig bei den Stoffen der Tab. 6 recht gut durch die Beziehung $\alpha/\beta = \text{const} \cdot \ln M_1$ wiedergeben (M_1 = Molekulargewicht des Lösungsmittels). Der Wert der Konstanten ergibt sich bei Cymol, Propanol und Butanol zu 1,07 bzw. 1,07 bzw. $1{,}09 \cdot 10^{-2}$.

Merkwürdigerweise nimmt auch die sogenannte Koordinationszahl z mit steigendem α oder β zu, wenigstens in den drei hier genauer untersuchten Lösungen. Es gelten ungefähr folgende Beziehungen:

$$\alpha = a\,(z-2)^{3/4};\quad \beta = b\,(z-2)^{3/4}.$$

Da im Kettenmolekül zwei Koordinationsstellen eines Grundmoleküls auf jeden Fall durch Grundmoleküle eingenommen sind, bedeutet $(z-2)$ die Zahl der Lösungsmittelmoleküle, die weiterhin benachbart sein können. Nur die letzteren tragen zur Lösungswärme bei und daher könnte β symbat mit $(z-2)$ anwachsen. Ob man allerdings überhaupt noch anschaulich von „Koordination" sprechen darf, wenn $(z-2)$ den sehr kleinen Wert von 0,07 ausmacht, wie beim Cymol, mag dahingestellt sein.

Ein Thermostat zur Erreichung von 50° abs ohne Benutzung von flüssigem Wasserstoff

Von Eduard Justi

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **7a**, 692–699 [1952]; eingegangen am 24. Juli 1952)

Herrn Prof. Dr. Walther Meissner zum 70. Geburtstag am 16. Dezember 1952 in dankbarer Verehrung gewidmet

Während die Tripelpunktstemperatur von reinem N_2 63°abs und die von reinem O_2 54°abs beträgt, bildet Luft mit ca. 22 Vol.-% N_2 ein Eutektikum, das bei 50,1°abs mit anomal hoher Wärmekapazität erstarrt. Der Umstand, daß gewöhnliche flüssige Luft zufällig etwa diese Zusammensetzung aufweist, wird hier zur Konstruktion eines Ganzmetall-Thermostaten für den Temperaturbereich 88°—50°abs ausgenutzt. Für Institute ohne H_2-Verflüssigungsanlage kann diese Minimaltemperatur vielfach ein H_2-Bad ersetzen. Dies liegt nicht nur daran, daß die absolute Endtemperatur ca. 50% unter dem Siedepunkt der Luft liegt, sondern ist besonders darin begründet, daß viele Eigenschaften der Materie, wie z. B. die spezifische Wärme der Festkörper oder der elektrische Widerstand von Metallen und die Leitfähigkeit von Halbleitern in diesem Bereich *beschleunigt* mit T abfallen. Als praktisches Beispiel hierfür wird gezeigt, wie die altbekannte Reinheitsprüfung von Metallen nach der Restwiderstandsmethode durch Anwendung des neuen Thermostaten zu einem der chemischen oder spektrographischen Analyse hinsichtlich Einfachheit überlegenen Meßverfahren wird.

1. Zweck und Nutzen des Kryostaten

Nachstehend wird ein vielseitig verwendbarer, zweistufiger Ganzmetall-Kryostat beschrieben, in dem flüssige Luft geeigneter Zusammensetzung unter vermindertem Druck *eutektisch* erstarrt, wodurch einfach, leicht und betriebssicher Temperaturen von 88° bis hinab zu 50° abs erreicht werden können.

Für Laboratorien, die über flüssigen H_2 verfügen, bietet er die Möglichkeit, in dem sonst schwer zu-

Gl. (32) ist gegenüber den ursprünglichen Gleichungen an Einfachheit kaum zu überbieten. Trotz der sehr vielen Näherungen liefert sie Werte, die recht gut mit den experimentellen und den exakt berechneten der Gl. (16) zusammenpassen, wie die Zusammenstellung in Tab. 3 zeigt.

Die Näherungen (26) und (32) erlauben es, rasch und ziemlich sicher die kritischen Koordinaten zu berechnen. Danach ändert sich x_{krit} proportional und $1/T_{krit}$ linear mit $1/\sqrt{P}$.

6. Einige Bemerkungen über μ und z

Der Wert μ setzt sich nach Gl. (15)

$$\mu = \alpha + \frac{\beta}{T}$$

aus α und β zusammen. Führt man Gl. (15) in (14) oder (16) ein und vergleicht man mit (5), so erkennt man sogleich, daß β einen Ausdruck für die Lösungswärme, α dagegen einen Entropieausdruck bedeutet. Die Zahlenwerte von α und β laufen nun, wie Tab. 6 klar erkennen läßt, einander ungefähr proportional. Da der Millersche Ausdruck (7) die Mischungsentropie einer athermischen Lösung wiedergibt, dürfte α den zusätzlichen Entropieanteil darstellen, der wegen der bevorzugten Bildung von Assoziaten in schlechten Lösungsmitteln (oder von Solvaten in guten Lösungsmitteln, was hier jedoch nicht interessiert) auftritt. Daher wird α größer in dem Maße wie auch β größer wird[15].

[15] Das Verhältnis α/β läßt sich vielleicht zufällig bei den Stoffen der Tab. 6 recht gut durch die Beziehung $\alpha/\beta = \text{const} \cdot \ln M_1$ wiedergeben (M_1 = Molekulargewicht des Lösungsmittels). Der Wert der Konstanten ergibt sich bei Cymol, Propanol und Butanol zu 1,07 bzw. 1,07 bzw. $1{,}09 \cdot 10^{-2}$.

Merkwürdigerweise nimmt auch die sogenannte Koordinationszahl z mit steigendem α oder β zu, wenigstens in den drei hier genauer untersuchten Lösungen. Es gelten ungefähr folgende Beziehungen:

$$\alpha = a\,(z-2)^{3/4};\quad \beta = b\,(z-2)^{3/4}.$$

Da im Kettenmolekül zwei Koordinationsstellen eines Grundmoleküls auf jeden Fall durch Grundmoleküle eingenommen sind, bedeutet $(z-2)$ die Zahl der Lösungsmittelmoleküle, die weiterhin benachbart sein können. Nur die letzteren tragen zur Lösungswärme bei und daher könnte β symbat mit $(z-2)$ anwachsen. Ob man allerdings überhaupt noch anschaulich von „Koordination" sprechen darf, wenn $(z-2)$ den sehr kleinen Wert von 0,07 ausmacht, wie beim Cymol, mag dahingestellt sein.

Ein Thermostat zur Erreichung von 50° abs ohne Benutzung von flüssigem Wasserstoff

Von Eduard Justi

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **7a**, 692–699 [1952]; eingegangen am 24. Juli 1952)

Herrn Prof. Dr. Walther Meissner zum 70. Geburtstag am 16. Dezember 1952 in dankbarer Verehrung gewidmet

Während die Tripelpunktstemperatur von reinem N_2 63°abs und die von reinem O_2 54°abs beträgt, bildet Luft mit ca. 22 Vol.-% N_2 ein Eutektikum, das bei 50,1°abs mit anomal hoher Wärmekapazität erstarrt. Der Umstand, daß gewöhnliche flüssige Luft zufällig etwa diese Zusammensetzung aufweist, wird hier zur Konstruktion eines Ganzmetall-Thermostaten für den Temperaturbereich 88°—50°abs ausgenutzt. Für Institute ohne H_2-Verflüssigungsanlage kann diese Minimaltemperatur vielfach ein H_2-Bad ersetzen. Dies liegt nicht nur daran, daß die absolute Endtemperatur ca. 50% unter dem Siedepunkt der Luft liegt, sondern ist besonders darin begründet, daß viele Eigenschaften der Materie, wie z. B. die spezifische Wärme der Festkörper oder der elektrische Widerstand von Metallen und die Leitfähigkeit von Halbleitern in diesem Bereich *beschleunigt* mit T abfallen. Als praktisches Beispiel hierfür wird gezeigt, wie die altbekannte Reinheitsprüfung von Metallen nach der Restwiderstandsmethode durch Anwendung des neuen Thermostaten zu einem der chemischen oder spektrographischen Analyse hinsichtlich Einfachheit überlegenen Meßverfahren wird.

1. Zweck und Nutzen des Kryostaten

Nachstehend wird ein vielseitig verwendbarer, zweistufiger Ganzmetall-Kryostat beschrieben, in dem flüssige Luft geeigneter Zusammensetzung unter vermindertem Druck *eutektisch* erstarrt, wodurch einfach, leicht und betriebssicher Temperaturen von 88° bis hinab zu 50° abs erreicht werden können.

Für Laboratorien, die über flüssigen H_2 verfügen, bietet er die Möglichkeit, in dem sonst schwer zu-

gänglichen Temperaturgebiet zwischen erstarrendem N_2 (63° abs) und siedendem H_2 (20,4° abs) Messungen auszuführen.

Anlaß zu dieser Beschreibung des Thermostaten ist aber das besondere Interesse, das er bei solchen Besuchern dieses Institutes gefunden hat, die keine Wasserstoffverflüssigungsanlage besitzen. Denn viele Eigenschaften der Festkörper, wie die spezifische Wärme, der Ausdehnungskoeffizient, der elektrische Widerstand und der thermische Widerstand von Metallen sinken mit abnehmender Temperatur T so beschleunigt (proportional T^3 bzw. T^4), und die Endtemperatur von 50° abs ist schon so niedrig gegen die charakteristische Temperatur Θ_D der meisten Festkörper, daß eine Messung bei 50° abs solche in siedendem H_2 oft zu ersetzen vermag. Auch Thermokraft, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Absorptionsspektren und Kristallstrukturen lassen sich so leicht bei einer absoluten Temperatur untersuchen, die fast nur die Hälfte der Siedetemperatur der handelsüblichen O_2-reichen flüssigen Luft ($T_s \sim 88°$ abs) beträgt; für physikalisch-chemische Zwecke kann man bei 50° abs durch Adsorption an Aktivkohle H_2 schon zu 77% an Parawasserstoff anreichern. Ein besonderes Interesse findet der Kryostat bei den jetzt aktuellen Messungen der Leitfähigkeit $\varkappa$ von Halbleitern, weil hier $\ln \varkappa$ merklich proportional zu $1/T$ verläuft; die besondere Form des Kryostaten ermöglicht auch die zugehörigen Messungen des Hall-Effektes und der magnetischen Widerstandsänderung sowie der magnetischen Suszeptibilität[1].

In einem Anhang wird gezeigt, wie man diesen Kryostaten zur Prüfung von Metallen auf ihre Reinheit nach der Restwiderstandsmethode benutzen kann, die der spektroskopischen Methode an Einfachheit und oft auch Empfindlichkeit überlegen ist. Dies Verfahren dürfte besonders für die laufende Prüfung von Cu- und Al-Leitungsdrähten bei Fabrikanten und Verbrauchern praktische Bedeutung erlangen können.

2. Prinzip des Thermostaten

In einem Hartglas-Dewargefäß mit angeblasenem Normalschliff, wie es Verf.[2] beschrieben hat, läßt sich zwar der Tripelpunkt des N_2 ($T_{tr} = 63{,}0_9°$ abs) leicht erreichen, weil die Pumpleistung einer gewöhnlichen einstufigen rotierenden Pumpe bei dem hohen Tripelpunktdruck von $p_{tr} = 94$ Torr[3] noch ausreichend ist. Sehr störend und gefährlich sind dabei indessen die bekannten heftigen Siedestöße des reinen N_2. Natürlich kann man auch p_{tr} und damit T_{tr} unterschreiten, ohne damit freilich ein geeignetes Temperaturbad zu erhalten. Infolge seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit erstarrt nämlich der N_2 an seiner Oberfläche, während er darunter weiter siedet und periodisch die feste N_2-Decke mit einem hohen Siededruck ($p > 1$ atm) sprengt[3].

Insofern erscheint siedender O_2 wegen seiner Erstarrungstemperatur ($T_{tr} = 54{,}2_4°$ abs), die trotz der höheren Siedetemperatur ($T_s = 99{,}1_9°$ gegenüber $T_s = 77{,}3_5°$ abs für N_2) niedriger ist, als geeigneter, um $T = 63°$ zu unterschreiten. Indessen ist der Siededruck des O_2 so klein, daß die Saugleistung einer gewöhnlichen rotierenden Pumpe nicht ohne besondere Vorkehrungen ausreicht, um den Tripelpunktsdruck von $p_{tr} = 1{,}2$ Torr bei $54{,}2_4°$ zu erreichen; die Pumpleistung wird vielmehr schon bei höheren Drucken verbraucht, um die großen O_2-Mengen abzupumpen, die wegen der mangelhaften thermischen Isolierung eines nur einstufigen Dewargefäßes zusätzlich verdampfen.

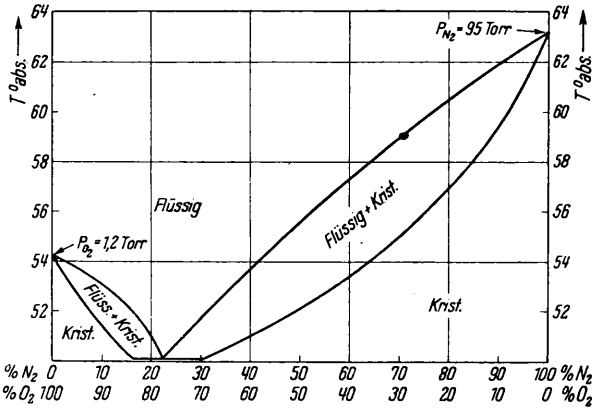


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems N_2-O_2 nach Ruhemann.

Das Zustandsdiagramm des Systems N_2-O_2 (Abb. 1) nach Ruhemann[4] läßt nun erkennen, daß die Erstarrungstemperatur bei wachsendem O_2-Gehalt keineswegs *monoton* auf 54° abs absinkt, sondern dazwischen ein Eutektikum mit einem Temperatur-Minimum bei $T = 50{,}1°$ abs bildet; diese

[1] E. Justi u. G. Lautz, Z. Naturforschg. **7a**, 191 [1952].
[2] E. Justi, Z. ges. Kälteindustrie **50**, 37 [1945].
[3] E. Justi, Ann. Physik **10**, 983 [1931].
[4] M. u. B. Ruhemann, Low Temperature Physics. Cambridge University Press 1937, S. 98ff.

wenig bekannte Tatsache nutzen wir in dem neuen Kryostaten aus, zusammen mit drei weiteren glücklichen Umständen: der Erstarrungsdruck des Eutektikums ist trotz der um 8% niedrigeren Temperatur so groß wie am O_2-Tripelpunkt, und die eutektische Zusammensetzung entspricht mit $c = 22\%$ N_2 zufällig recht genau derjenigen von handelsüblicher verflüssigter Luft, gekennzeichnet durch $\sim 88^0$abs Siedetemperatur. Schließlich ist die spezifische Wärme des erstarrenden Gemisches anomal hoch[4], was der Temperaturkonstanz zugute kommt.

Konstruiert man nun den Thermostaten als ein Dewargefäß mit 2 Behältern, nämlich einem für die eutektisch bei Unterdruck erstarrende Luft und einem Vorratsreservoir für offen siedende Luft, die gleichzeitig zur verbesserten thermischen Isolierung des Eutektikums zweckentsprechend ausgenutzt wird, so beherrschen wir mit ihm schon ein Intervall, in dem sich die absolute Temperatur fast wie 1 : 2 variieren läßt und die tiefste erreichbare Temperatur sogar um $\Delta T = 4^0$, entsprechend 8%, unter dem schwer erreichbaren Tripelpunkt des O_2, bzw. um $\Delta T = 13^0$, entsprechend 23%, unter dem des N_2 liegt.

So einfach das Prinzip ist, so viele konstruktive Einzelheiten sind doch zu beachten, bis das auf Grund praktischer Erfahrungen oft abgeänderte und schließlich in langen Jahren in jeder Hinsicht zufriedenstellende Modell entstand, dessen Bau nachfolgend beschrieben wird.

3. Konstruktive Ausführung des Kryostaten[5]

Die Konstruktion des Thermostaten sei zunächst an Hand des schematischen Schnittes Abb. 2 erläutert, in der der Übersichtlichkeit wegen alle technischen Details der Werkstattzeichnung Abb. 3 fortgelassen sind; die Bezifferung beider Zeichnungen stimmt überein.

A ist das Reservoir für die offen siedende Luft, die von dort nach Bedarf durch eine in Abb. 2 fortgelassene Einrichtung in den Behälter B übergefüllt werden kann, wo ihr Siededruck durch eine oben am Rohr 2 angeschlossene Pumpe bis zur Erreichung des Erstarrungsdruckes ($p_{Eut} = 1{,}2$ Torr) vermindert wird. A und B sind von Vakuummänteln umgeben, die durch eine Öffnung in 12 gegenüber dem Fenster 21 kommunizieren und außen durch das Rohr 4 mit dem Boden 13 begrenzt sind. Diese Mantelräume werden bei Bedarf durch ein Ventil 15 mittels einer rotierenden Pumpe vorevakuiert; füllt man dann in A flüssige Luft ein, so saugt die tiefgekühlte Kohle 6 die Restgase auf.

[5] Der Thermostat wird von der Fa. E. Leybolds Nachf., Köln-Bayenthal, hergestellt.

Außer durch solche Restgase kann dem Gefäß B Wärme noch durch die Wärmeleitung des Neusilberrohres 2 zugeführt werden, an dem die Büchse 9 hängt. Dieser Wärmestrom ist dadurch um ca. 85% herabgedrückt, daß die Mitte von 2 sich nicht auf Zimmertemperatur 300^{0}abs, sondern auf Luftsiedetemperatur befindet und zudem möglichst lang und dünn ausgelegt ist. Ferner ist die sonst beträchtliche Wärmezufuhr durch Strahlung, unter Ausnutzung des T^4-Gesetzes, dadurch vernachlässigbar klein gemacht, daß man das Gefäß B mit einem gut reflektierenden Cu-Folienrohr 8 mit Boden 12 umgibt und alle Wärmestrahlung austauschenden Flächen von 4, 9, 8 und 12 vor dem Zusammensetzen gut blank und reflektierend macht. Dieser Schirm 8, 12 ist deshalb so wirksam, weil seine niedrige Temperatur einerseits die Strahlungstemperatur, andererseits seine elektrische Leitfähigkeit und dadurch das Reflexionsvermögen erhöht.

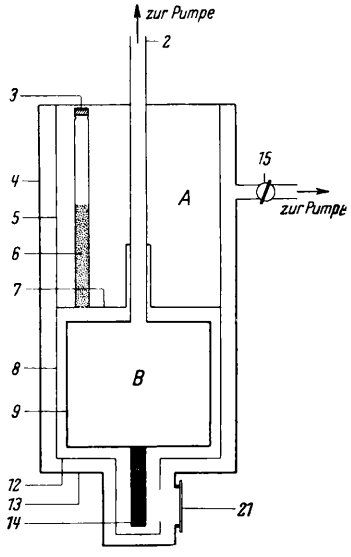


Abb. 2. Vereinfachtes Schema des Kryostaten. A Behälter für die offen siedende Luft, B für die eutektisch erstarrende Luft. Zeichenerklärung im Text.

Die auf 50^{0}abs abzukühlenden Proben können entweder durch das Rohr 2 in den Behälter B eingebracht werden, was sich z. B. für Leitfähigkeitsmessungen empfiehlt. Oder man kann sie nach Abnehmen des Deckels 13 auch auf dem massiven Cu-Stab 14 anlöten, der mit dem Boden von B in thermischem Kontakt steht. Sie lassen sich dann durch das Fenster 21 beobachten. Der geringe Durchmesser des Stiftes 14 und der ihn umhüllenden Rohre gestattet außerdem die Einführung in einen engen Polspalt eines Elektromagneten, z. B. für Messungen des Hall-Effektes oder der magnetischen Widerstandsänderung.

Nachdem so die grundsätzliche Konstruktion des Kryostaten erklärt ist, betrachten wir an Hand der Werkstattzeichnung Abb. 3 die tatsächliche Ausführung mit allen Einzelheiten und Maßen. Den äußeren Mantel bildet ein innen sorgfältig blank gemachtes Cu-Rohr von 103 × 100 mm ⌀ und 500 mm Länge, das

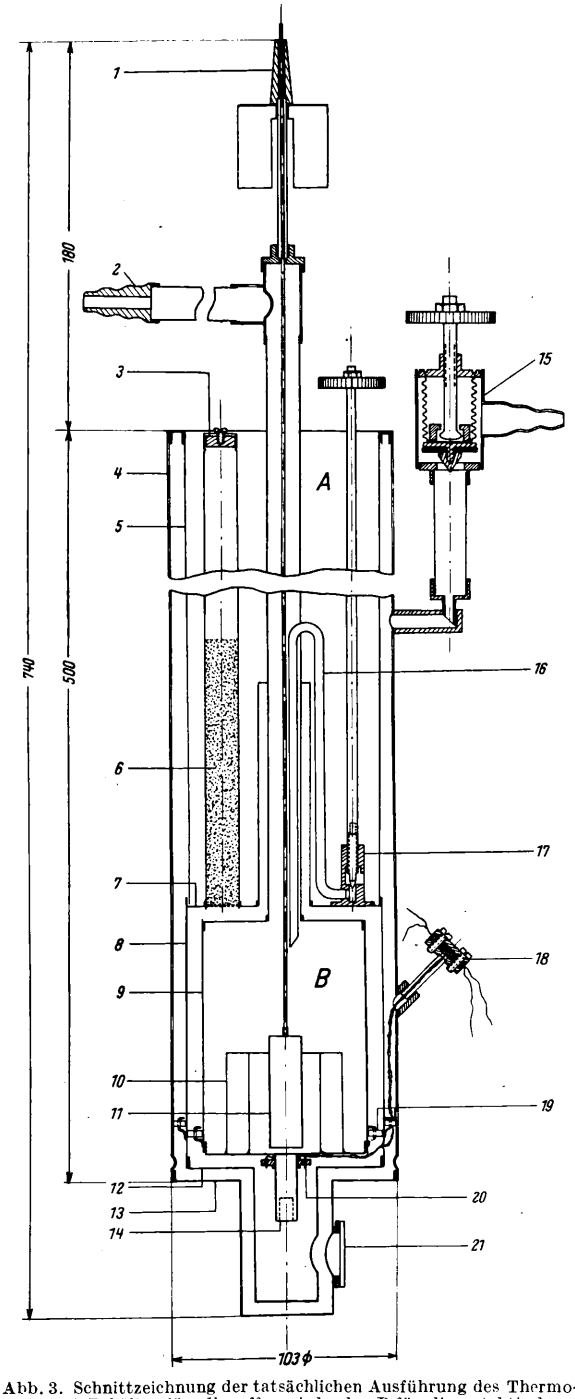


Abb. 3. Schnittzeichnung der tatsächlichen Ausführung des Thermostaten. A Behälter für die offen siedende, B für die eutektisch erstarrende Luft. 1 Schliff zum Aufsetzen des Manometers (Dampfdruckthermometers); 2 Anschluß für die rotierense Pumpe; 3 Verschlußpfropfen für den Aktivkohle-Behälter 6; 8 auf ca. 80° abs gekühlter Strahlungsschutz für den Behälter 9 der erstarrenden Luft B; 10 Temperaturausgleichs-Bleche; 11 Schwimmeranzeiger für die erstarrende Luft; 14 Stift zum Anlöten der abzukühlenden und durch Fenster 21 zu beobachtenden Proben. 15 Ventil zum Evakuieren des Vakuummantels zwischen 4, 5, 8, 9. 17 Ventil zum Überhebern der flüssigen Luft von A nach B durch 16. 18 vakuumdichte Durchführung für Meßdrähte, die isoliert durch den Kupferring 20 führen. 19 Glasperlen. Übrige Zeichen s. Text.

am oberen Ende mit einem aus Vollmessing gedrehten oder aus Messingblech gesickten Flansch hart verlötet wird; diese wie alle Hartlötungen werden nachträglich verzinnt, um Hochvakuumdichtigkeit zu garantieren. Am inneren Rand des Flansches ist das Gefäß A für die offen siedende Luft weich angelötet, bestehend aus dem Zylinder 5, der aus 0,2 mm Neusilberblech gerollt, genietet und weichgelötet wird, sowie dem unten weich angelöteten Boden 7 aus 1,0 mm Cu-Blech, das am Rand passend umgebörtelt ist. Dieser Boden trägt exzentrisch eine ebenfalls umgebörtelte Öffnung von 15 mm ⌀, auf die ein 400 mm langes, 15 mm weites, 0,1 mm starkes Neusilberrohr weich aufgelötet ist; unten ist es mit feinmaschigem Drahtnetz verschlossen. Dieses Rohr wird von oben mit frisch (bei ca. 700° C) ausgeheizter Aktivkohle 6 gefüllt und dann durch Einlöten des Messingstopfens 3 verschlossen.

Ein gleiches Neusilberrohr (15 × 14,8 mm) von 430 mm Länge trägt, wie schon in Abb. 2 gezeigt, unten die Büchse 9 als Behälter B für die erstarrende Luft. In seiner Mitte ist es durch einen Flansch mit einem Messingrohr von 100 mm Länge und 23 × 22 mm ⌀ weich verlötet, der seinerseits auf einer axialen umgebörtelten Öffnung auf dem Boden 7 des Gefäßes A aufgelötet ist. Oben endet dieses Ns-Rohr in einen Messingflansch, der einen metallenen Normalkonus 1 trägt und durch 8 radial angelötete Wärmeübergangsbleche auf Zimmertemperatur gehalten wird, auch wenn beim Eingießen in A flüssige Luft nach oben verdampft. So vermeidet man, daß Hahnfett kalt und undicht wird, mit dem man ein verkürztes Hg-Manometer als Dampfdruckthermometer mit gläsernem Normalschliff auf 1 aufsetzt (Abb. 4). Der aus dünner (< 0,1 mm) Neusilberfolie weich zusammengelötete Schwimmer 11 von 14 mm ⌀ und 50 mm Höhe trägt oben weich angelötet ein kurzes Cu-Röhrchen, in das der aus 1 in das gläserne Schliffrohr des Manometers hereinragende Zeiger aus 1 mm Al-Draht eingeklemmt ist. Wählt man den Schliff 1 weiter als die hier gezeichnete Größe NS 10 L, so kann man von dort aus bequem Proben — z. B. für Widerstandsmessungen — in B einführen; in diesem Fall empfiehlt es sich, auf 1 eine passende ringförmige Führung für den Schwimmerzeiger aufzulegen (Abb. 4). Das Neusilberrohr trägt seitlich einen Ansatz aus dem gleichen Rohr mit einer aus Messing gedrehten oder gesickten Olive 2, an der die rotierende Pumpe mit einem Druckschlauch angeschlossen wird; vorzuziehen ist ein angelöteter weiter Tombakschlauch.

Auf dem Boden 7 des Gefäßes A ist ferner der aus Messing gefertigte Sitz des Ventils 17 aufgelötet, das durch eine V-förmig gebogene Neusilberkapillare 16 (4,5 × 5,0 mm ⌀) flüssige Luft von A nach B überhebert, wenn man seine Ventilstange durch das oben aus A herausragende Handrad dreht. Wie Abb. 3 erkennen läßt, besteht die Ventilstange im oberen Teil aus einer schlecht wärmeleitenden Neusilberkapillare (4,5 × 5,0 mm ⌀), in die unten der Ventilkegel aus massivem rostfreiem Stahl von 5,0 mm ⌀ eingelötet ist.

Deckel und Boden des Behälters B sind aus 1,5 mm dickem Cu-Blech gedrückt und mit dem aus 0,5 mm starkem Cu-Blech gerollten und an der Längsnaht ge-

nieteten und gelöteten Mantelrohr 9 weich verlötet. Auf dem Boden von B sind ferner einige konzentrische, ebenfalls aus dünnem (perforiertem) Cu-Blech gerollte Rohre 10 aufgelötet, die als Wärmeübergangsflächen einerseits die Temperaturgradienten in der erstarrenden Luft herabsetzen und andererseits für einen guten Wärmeübergang zwischen dieser und dem Cu-Zylinder 14 (10 mm ⌀, 30 mm Länge) sorgen, in dessen untere Bohrung abzukühlende Meßproben eingelötet werden können. Dazu benutzt man, auch um die benachbarten Lötungen mit Pb-Sn-Lot nicht zu gefährden, das vom Verf. [6] angegebene Lot aus 51 Gew.-% In [7] und 49 Gew.-% Sn mit nur 117°C Schmelztemperatur, das mit denselben Flußmitteln wie gewöhnliches Weichlot leicht fließt, gute thermische und elektrische Leitfähigkeit besitzt und vakuumdichte Lötungen liefert.

Mit diesem Lot wird auch zweckmäßig der diesen Stift 14 umgebende Strahlungsschutz 12 aus blankem Cu-Blech angelötet an das entsprechende Strahlungsschutzrohr 8, das am Boden 7 des Gefäßes A mit gewöhnlichem Sn/Pb-Lot angeheftet, durch die offen siedende Luft auf 88°abs gehalten wird, wie bereits oben am Schema Abb. 2 erläutert wurde. Der Boden 13 des Vakuummantels, bestehend aus 1,5 mm dickem Messing-Blech, wird im Mantel 4 durch eine eingesickte Rille fixiert, so daß die Weichlotnaht vom Druckunterschied zwischen Vakuummantel und Atmosphäre entlastet ist. Am Boden 13 ist das Cu-Ansatzrohr (40 × 42 ⌀, 60 mm) mit seinem Boden hart angelötet; seine seitliche Öffnung von 20 mm ⌀ ist von einem aufgelöteten Messingring mit planer Außenfläche umgeben, auf dem das Fenster 21 aufgekittet ist. Benötigt man dieses nicht z. B. für optische Messungen, so ersetzt man es zweckmäßig durch eine blanke Cu-Scheibe, um die Wärmeeinstrahlung auf die Meßprobe bzw. den Stift 14 zu vermeiden. Strom- und Potentialdrähte für Widerstandsmessungen sind durch eine vakuumdichte Zuführung 18, die in bekannter Weise [8, 2] aus 2 verschraubbaren Messingtellern mit 2 Dichtungsscheiben aus Gummi oder paraffiniertem Papier bestehen, durchgeführt. Diese Drähte sind, damit sie nicht bei ihrem T-Gefälle von ~250° die Meßprobe unzulässig erwärmen, am Boden des Gefäßes B auf längere Strecken mit dem gut wärmeleitenden, elektrisch isolierenden Araldit [9] angekittet und enden in elektrisch isolierten Lötösen auf einem Kupferring 20.

19 bedeutet einen von 2 × 4 Drahthaken, die an den Gefäßmantel 9 bzw. den Strahlungsschirm 8 angelötet und mit aufgesteckten Glasperlen versehen sind; diese entlasten die dünnen Neusilberrohre, an denen A und B hängen, falls der Thermostat nicht senkrecht steht.

Die Vakuummäntel werden vor Abkühlung des Thermostaten durch das Ganzmetall-Hochvakuumventil [10] 15 mittels einer guten rotierenden Pumpe evakuiert. Das Ventil, bei dem eine Stopfbuchse durch Verwendung eines dünnwandigen Tombak-Well-

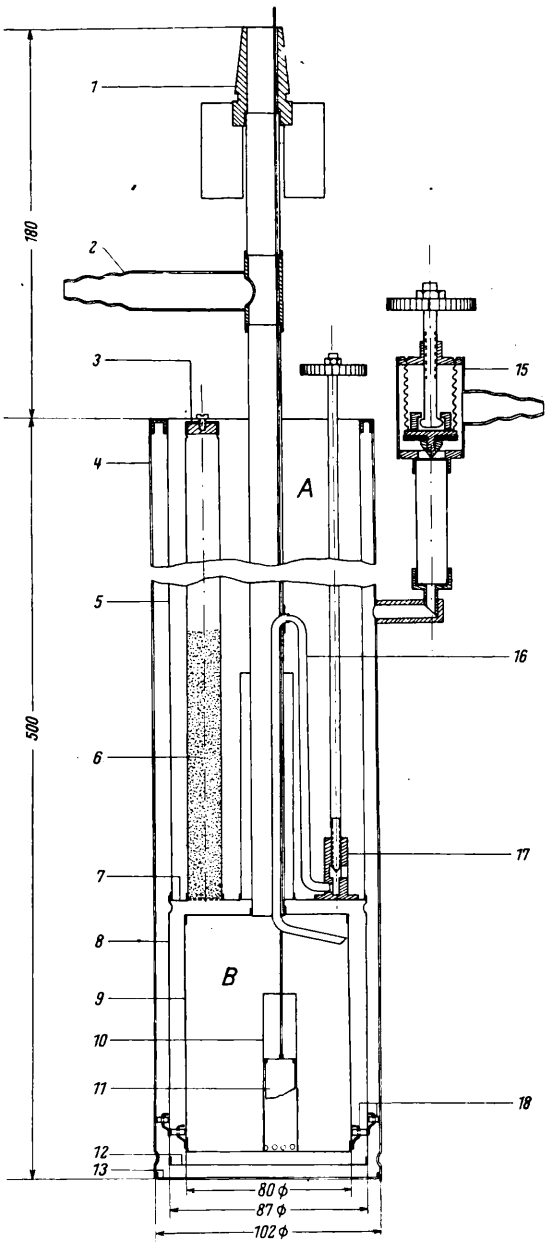


Abb. 4. Vereinfachtes Modell des Kryostaten, bei dem die abzukühlenden Proben in den Raum B eingetaucht werden. Aus dem größeren Modell der Abb. 3 durch Fortfall von Stift 14 und Fenster 21 entstanden. Konus 1 weiter als in Abb. 3, Leergewicht 3 kg.

[6] E. Justi, Dtsch. Pat.

[7] Zu beziehen durch: Unterharzer Berg- und Hüttenwerke, Goslar.

[8] W. Meissner u. B. Voigt, Ann. Physik **7**, 761 [1930].

[9] Hersteller: CIBA A.-G., Basel. Deutsche Vertretung: Franz Drasal, Wiesbaden-Biebrich, Rheingaustr. 35.

[10] Auch käuflich zu erhalten, z. B. von E. Leybolds Nachf., Köln-Bayental.

rohres[11] vermieden ist, sitzt auf einem 55 mm langen Stück des mehrfach verwendeten Neusilberrohres[12] von 15 × 14,5 mm ⌀, das Abkühlung und Undichtwerden der (schwarz gezeichneten) Gummi-Ventilplatte verhindert. Statt mit Watte verschließt man das Gefäß A oben besser mit einem 2-teiligen Deckel aus Neusilberblech.

4. Vereinfachtes Modell

Wenn keine Notwendigkeit besteht, die Meßprobe durch ein Fenster zu beeinflussen oder zu beobachten, oder diese einem starken Magnetfeld auszusetzen, führt man die Proben einfach von oben durch 1 in das Gefäß B ein. Der Schliff 1 (Abb. 3) wird dann zweckmäßig weiter gewählt — z. B. NS 24 — und das Führungsrohr für den Schwimmer 11 exzentrisch angeordnet. So entsteht das vereinfachte, in Abb. 4 dargestellte Modell, das für die häufigsten Anwendungszwecke genügt. Einen geeigneten zweiteiligen Glasaufsatz zeigt die Abb. 5; zwischen das Manometer bzw. Dampfdruck-Thermometer und den Metallkonus 1 ist ein besonderes Schliffzwischenstück mit einer eingekitteten vakuumdichten Drahtdurchführung (entspr. 18 in Abb. 3) eingeschaltet; mehrere solche Reserve-Zwischenstücke erlauben ein rasches Auswechseln der Präparate bei Serienmessungen.

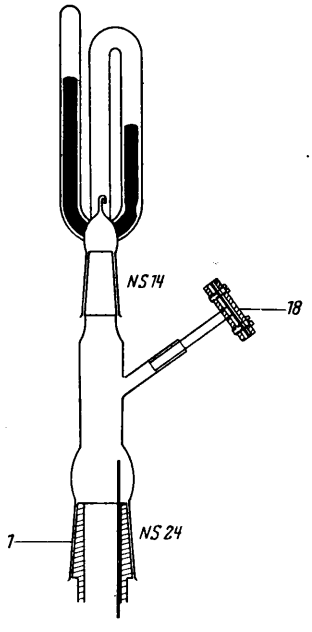


Abb. 5. Schliffansatz für den Konus 1 des vereinfachten Kryostaten der Abb. 4.

[11] Solche Tombak-Wellrohre sind handelsüblich für Kühlschrank-Thermostaten zu beziehen z. B. von Hans Skodock, Hannover-Herrenhausen.

5. Inbetriebsetzung und Handhabung des Thermostaten

Nachdem kurz zuvor nochmals alle Wärmestrahlung austauschenden Flächen (4, 5, 7, 8, 9, 12) blank gemacht wurden, werden alle Teile zunächst ohne Kohlefüllung 6 zusammengesetzt und sorgfältig verlötet; dann schließt man an das Ventil 15 eine zweistufige rotierende Pumpe [z. B. Leybolds Modell D 5 (XII)] an und prüft, ob man nach einiger Zeit, in der eine erste Entgasung der Metallteile stattfinden kann, Hochvakuum erreicht. Nach dieser Vakuumprobe läßt man durch ein Trockenrohr durch 15 langsam Luft ein und öffnet den Pfropfen 3, der zum bequemen Herausziehen ein totes Loch mit Gewinde für eine Schraube trägt.

Nun wird bis einige Zentimeter unter den Rand frisch ausgeheizte Aktivkohle eingeführt; selbst bereitete Kokosnußkohle[13] gibt besonders gutes Hochvakuum. Käufliche Aktivkohle pflegt beträchtliche Mengen Wasser zu enthalten, die man zweckmäßig zuerst entfernt, indem man die Kohle ca. 1 Tag offen in einem Trockenofen bei 200° C stehen läßt. Dann füllt man sie in ein langes, einseitig geschlossenes Quarzrohr ein, das über ein Trockenrohr (Silicagel mit Farbindikator) an eine unempfindliche Pumpe wie z. B. die Gaedesche Chemikerpumpe (Leybolds Modell SK 2) angeschlossen ist. Mit der Gebläseflamme erhitzt man die Kohle einige Minuten auf dunkle Rotglut (600° bis 700° C), wobei sie schlagartig große Gasmengen abgibt; dann läßt man sorgfältig getrocknete Luft ein, füllt die wieder erkaltete Kohle in 6 ein und lötet den Pfropfen wieder ein; eine Einsickung im Rohr 6 einige Millimeter unter dessen oberem Rand hält 3 in der richtigen Lage fest. Anschließend, ehe die Kohle wieder größere Luftmengen adsorbiert und die blanken Metallflächen oxydieren (oder durch Tabakrauch sulfidieren), werden die Vakuummäntel und die Kohle wieder einige Stunden durch 15 evakuiert. Solange die Metallteile noch Gas abgeben, pumpt man den Vakuummantel einige Minuten lang vor Einfüllung der flüssigen Luft aus.

Zu Beginn der Abkühlung gießt man bei geschlossenem Ventil 17 zunächst nur wenig flüssige Luft ein; während sich die inneren Metallteile abkühlen, saugt die Kohle die Restgase auf. Als sicheres Zeichen für diese notwendige Vakuumbesserung ist zu beachten, daß der zunächst auf dem Außenmantel 4 kondensierte Rauhreif wenigstens auf dessen unterer Hälfte abtaut. Insgesamt werden zum Abkühlen 0,39 kg Luft verbraucht. Nun wird weiter flüssige Luft eingegossen oder eingehebert, wozu 1,26 kg erforderlich sind, wenn man bis 13 cm unter den oberen Rand auffüllt. Öffnet man jetzt das Ventil 17, so verdampfen beim Auffüllen von B noch ca. 80 g, und der Zeiger des Schwimmers 11 steigt bis zum Anschlag hoch, wenn B 0,44 kg Luft aufgenommen hat. Insgesamt sind also 0,52 + 1,65

[12] Die Neusilberrohre wurden von der Firma G. Rau, Pforzheim, geliefert.

[13] G. C. Mönch, Hochvakuumtechnik. Pößneck 1950, R. A. Lang Verlag, S. 184/85.

= 2,17 kg flüssige Luft erforderlich; von diesen verdampfen anfänglich aus A + B 70 g/h, später wegen der mit sinkendem Flüssigkeitsspiegel nachlassenden Wärmezuleitung durch die Neusilberwand 5 weniger, bis schließlich die Kohle wieder warm wird und das Mantelvakuum nachläßt.

Jetzt ist Gelegenheit, eine Messung des in B oder an 14 befindlichen Präparates bei der Siedetemperatur der Luft vorzunehmen, die erforderlichenfalls mit einem in A eingetauchten O_2-Dampfdruckthermometer[14] präzise bestimmt wird. Eine Siedetemperatur von ca. 88°abs. — entspr. ca. 610 Torr O_2-Siededruck — zeigt die richtige Zusammensetzung der Luft (22% N_2) an.

Nun kann man bei geschlossenem Ventil 17 mit dem Abpumpen beginnen; schließt man an 2 mit einem genügend weiten Tombakschlauch eine zweistufige Drehschieberpumpe von 5 m³/h Saugleistung an, wie z. B. Leybolds Mod. D 5 (XII), so erreicht man die durch den sinkenden Siededruck und die anomal zunehmende spezifische Wärme der Luft gegebene Endtemperatur annähernd nach ca. 20 Min.; danach sinken p und T nur noch langsam. Ist die flüssige Luft zu frisch und dadurch zu N_2-reich, so landet man zunächst bei z. B. 6 Torr, und p und T sinken nur langsam weiter dadurch, daß mehr N_2 als O_2 abdampft. Diese Endtemperatur läßt sich leicht und hinreichend genau mit einem leicht selbst anzufertigenden Pb-Widerstandsthermometer messen, bei dem $r_T = R_T/R_{273}$ wegen der niedrigen Debye-Temperatur des Pb (Θ = 86°) noch merklich linear mit T fällt[15]:

T^0_{abs}	50°	60°	70°	80°	90°
r_T	0,1460	0,1846	0,2224	0,2596	$0,2964_5$

Nimmt die Messung bei der Minimaltemperatur längere Zeit in Anspruch und zeigt der Schwimmerzeiger an, daß in B nicht mehr genügend Luft enthalten ist, so kann man durch Öffnen von 17 wieder etwas Bad nachhebern.

Ist die Messung bei der tiefsten Temperatur beendet, so stellt man die Pumpe ab und läßt durch 2 Luft ein, die durch ein langes Trockenrohr mit Blaugel sorgfältig getrocknet ist. Wenn alle Luft aus A und B verdampft ist, die inneren Teile des Thermostaten aber noch kalt sind, kondensiert in A und B leicht atmosphärische Feuchtigkeit, die man sorgfältig vor der nächsten Abkühlung beseitigen muß. Anderenfalls können das Ventil 17 und der Schwimmer 11 einfrieren. Die Trocknung von A erfolgt leicht durch einen Warmluftstrom (Föhn), die von B durch Evakuieren über ein Trockenrohr.

6. Anwendungs-Beispiele

Zu Versuchen über magnetische und katalytische Eigenschaften des Ni im Curie-Intervall wurde extrem reines Ni benötigt, wie es vor dem Krieg leicht erhältlich war. Von verschiedenen Firmen des In- und Auslandes bezogene Proben wurden in Drahtform auf gerillte Porzellankreuze gewickelt, wie sie KPM Werk Selb (Bayern) mit der Form Nr. 0.12518 für Widerstandsthermometer liefert. Die fertig gewickelten Spulen wurden 2 h bei 450° C im Hochvakuum getempert, um den auf der plastischen Verformung beruhenden Anteil des Restwiderstandes zu beseitigen. Die unterste Kurve der Abb. 6 zeigt das ideale Widerstandsverhältnis $r_T = R_T/R_{273}$ des ideal entspannten und reinen Ni als Funktion von T, das bei 88°abs 12%, bei 50° 2,5% des bei 0° C gemessenen Widerstandes erreicht[16]. Die meisten angeblich reinen Ni-Proben, darunter doppelt gereinigtes Mond-Ni aus Nickelcarbonyl, zeigten statt dessen bei 50°abs $r_T \approx 30\%$ (oberste Kurve). Nur eine von der Vakuumschmelze A.-G. in Hanau[17] gelieferte Probe zeigte mit $r_T = 3{,}5\%$ einen Restwiderstand von ca. 3,5—2,5 = 1%; die Analyse zeigt außer 0,009% Fe und 0,01% C keine merklichen anderen Verunreinigungen. Die Kurven zeigen anschaulich, wie empfindlich und einfach die Prüfung der Reinheit durch Widerstandsmessung mit sinkender Temperatur wird, und daß es keinen Nutzen bringt, T unter 50°abs zu senken. Bei wesentlich tieferen Temperaturen treten sogar störende Widerstands-Wiederanstiege durch Weglängeneffekte auf[18].

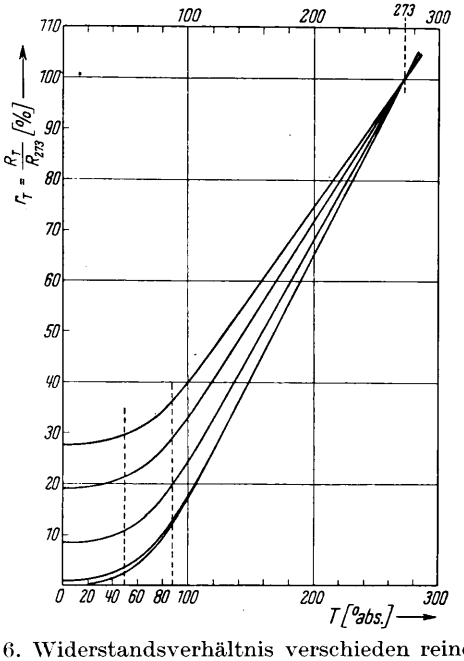


Abb. 6. Widerstandsverhältnis verschieden reiner getemperter Ni-Proben als Funktion der Temperatur. Unterste Kurve: Ideal reines Ni. Θ_{Ni} = 472 [°abs]; $r_T = R_T/R_{273} = f(T, z)$.

[14] F. Kohlrausch, Prakt. Physik, 19. Aufl., Bd. 1 S. 167, Leipzig 1951, Verlag Teubner.

[15] Kl. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B, **3**, 73 [1929].

[16] E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Göttingen 1948, Verlag Vandenhoeck & Ruprecht.

[17] Den Herren Dir. Dr. Deisinger und Prof. Dr. E. Schmid danke ich verbindlichst für diese Sonderanfertigung und Analyse des Drahtes.

[18] E. Justi, M. Kohler u. G. Lautz, Abh. Braunschweiger Wiss. Ges. **3**, 34 [1951].

Der Restwiderstand läßt sich, falls er nicht zu groß ist, mittels der bekannten Nernst-Matthiessenschen Formel leicht auf den spezifischen Widerstand ϱ_{273} umrechnen; diese Möglichkeit ist praktisch wichtig für die Prüfung von Cu- und Al-Leitungsdrähten, ist doch die direkte Messung von ϱ_{273} wegen der Unsicherheit der Querschnittsbestimmung mühsam und ungenau.

Bei manchen Reinigungsverfahren enthalten die Grundmetalle merklich nur eine einzige Verunreinigung; deren Betrag kann dann aus der Restwiderstandsmessung ohne weiteres abgeleitet werden, nachdem umfangreiche Tabellen für die Widerstandserhöhung $\Delta\varrho_{273}$ durch Zusatz von 1% Atomprozent aller möglichen Metalle namentlich zu Cu, Ag und Au von Linde[19] vorliegen.

Herrn Ing. A. Aschenbrenner danke ich für seine Hilfe bei Konstruktion und Modellbau, Herrn Dipl.-Phys. K. Bischoff für seine Hilfe bei der Erprobung des Thermostaten.

[19] J. O. Linde, Elektrische Widerstandseigenschaften der verdünnten Legierungen des Kupfers, Silbers und Goldes. Lund 1939, Gleerupska Univ.-Bokhandeln.

BESPRECHUNGEN

Linkes Meteorologisches Taschenbuch. Neue Ausgabe, Bd. 1. Herausgegeben von F. Baur. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1951. VIII, 360 S. mit 3 Abb.; Preis geb. DM 26.50.

Es muß lebhaft begrüßt werden, daß mit der vorliegenden Neuerscheinung „*Linkes Meteorologisches Taschenbuch*" seine Fortsetzung findet! Entsprechend der mit dem Werk verknüpften Absicht, dem wissenschaftlich und praktisch arbeitenden Meteorologen eine zuverlässige Zusammenstellung des erforderlichen Rüstzeuges zu bieten, sind ebenso wie bei den früheren Ausgaben mehrere Bände geplant. Der erste jetzt erschienene enthält die organisatorischen und praktischen Unterlagen:

Der erste Abschnitt über *Funkwettermeldungen* (141 S.) ist von K. Keil gegenüber der Erstauflage 1931 auf den dreifachen Umfang erweitert worden. — Das *sechssprachige Wörterbuch* (124 S.) von T. Bergeron wurde unverändert aus der früheren Ausgabe III übernommen. — 12 S. sind der *Internationalen Meteorologischen Organisation* und einer Zusammenstellung der Zentralinstitute gewidmet. — K. Knoch und A. Schulze geben auf 28 S. die monatlichen Luftdruck- und Temperaturmittel von 207 über die ganze Erde verteilten Stationen (vorwiegend nach den Beobachtungen des Zeitraumes 1901—1930 berechnet). — R. Mügge stellt die *internationalen Wolkenbezeichnungen* zusammen (3 S.). — Besonders zu begrüßen ist die Zusammenstellung der *Dezimal-Klassifikation* des Fachgebietes 551. 5 (Meteorologie, Klimatologie) sowie einer Auswahl aus benachbarten Wissensgebieten von G. Pogade (20 S.). — Den Abschluß bilden die gegen die frühere Auflage erweiterten *Meteorologischen Geschichtstabellen* von C. Kaßner (60 S.). — Im Anhang ist das Morse-Alphabeth abgedruckt.

H. Israël, Buchau a. F.

Physikalisches Wörterbuch. Herausgegeben von Wilhelm H. Westphal. Verlag Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952. 1628 S. mit etwa 10 500 Stichworten und 1595 Abb.: Preis geb. DM 148.—.

Das vorliegende Physikalische Wörterbuch ist eine vollkommene Neufassung des alten Physikalischen Handwörterbuches von Berliner und Scheel und besitzt fast den doppelten Umfang. Einbezogen sind die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, die Physikalische Chemie und Astrophysik, die Geo- und Biophysik, nicht aber die angewandte Physik. Es dient dem gebildeten Physiker als zeitsparendes Nachschlagewerk, in dem er eine oft ausreichende Darstellung ganzer Zusammenhänge findet, wenigstens aber eine Definition, auch wenn die Begriffe ausgefallen oder schwierig sind. Autorennamen und einige Zitate sind eingestreut. Im Anhang findet man auf 30 Seiten eine Geschichte der Physik sowie Zahlentabellen. Die Artikel sind von 80 ersten Physikern und Spezialisten geschrieben, die der erfahrene Herausgeber zur Mitarbeit gewonnen hat. Sie zeichnen sich durch ihre Frische und Prägnanz aus, dringen in das Thema, auch wenn es schwierig ist, energisch ein und vermitteln den neuesten Stand. Die ordnende Hand des Herausgebers erkennt man an der nirgends abschweifenden Darstellungsweise, den Verweisen auf andere Artikel sowie an der Einheitlichkeit des Ganzen.

Es ist erfreulich, daß in Deutschland wieder großangelegte Sammelwerke wie dieses Wörterbuch erscheinen können, da diese mühsame, aber nutzbringende Arbeit in unserem Lande immer besonders gut zu gelingen pflegte.

A. Klemm, Mainz.

Physik dünner Schichten. Teil I. Von Herbert Mayer. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart, 1950. 326 S. mit 142 Abb.; Preis geb. DM 34.—.

Der lebendigen, vortragsartigen Darstellung einzelner besonders aktueller Probleme aus der Physik der dünnen Schichten[1] folgt nunmehr die damals angekündigte Monographie. Heute liegt davon der erste Band vor. Er behandelt die Herstellung der Schichten,

[1] Herbert Mayer, Aktuelle Forschungsprobleme aus der Physik dünner Schichten. Oldenbourg, München 1950. Vgl. diese Zeitschr. **5a**, 471 [1950].

Der Restwiderstand läßt sich, falls er nicht zu groß ist, mittels der bekannten Nernst-Matthiessenschen Formel leicht auf den spezifischen Widerstand ϱ_{273} umrechnen; diese Möglichkeit ist praktisch wichtig für die Prüfung von Cu- und Al-Leitungsdrähten, ist doch die direkte Messung von ϱ_{273} wegen der Unsicherheit der Querschnittsbestimmung mühsam und ungenau.

Bei manchen Reinigungsverfahren enthalten die Grundmetalle merklich nur eine einzige Verunreinigung; deren Betrag kann dann aus der Restwiderstandsmessung ohne weiteres abgeleitet werden, nachdem umfangreiche Tabellen für die Widerstandserhöhung $\Delta\varrho_{273}$ durch Zusatz von 1% Atomprozent aller möglichen Metalle namentlich zu Cu, Ag und Au von Linde[19] vorliegen.

Herrn Ing. A. Aschenbrenner danke ich für seine Hilfe bei Konstruktion und Modellbau, Herrn Dipl.-Phys. K. Bischoff für seine Hilfe bei der Erprobung des Thermostaten.

[19] J. O. Linde, Elektrische Widerstandseigenschaften der verdünnten Legierungen des Kupfers, Silbers und Goldes. Lund 1939, Gleerupska Univ.-Bokhandeln.

BESPRECHUNGEN

Linkes Meteorologisches Taschenbuch. Neue Ausgabe, Bd. 1. Herausgegeben von F. Baur. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1951. VIII, 360 S. mit 3 Abb.; Preis geb. DM 26.50.

Es muß lebhaft begrüßt werden, daß mit der vorliegenden Neuerscheinung „*Linkes Meteorologisches Taschenbuch*" seine Fortsetzung findet! Entsprechend der mit dem Werk verknüpften Absicht, dem wissenschaftlich und praktisch arbeitenden Meteorologen eine zuverlässige Zusammenstellung des erforderlichen Rüstzeuges zu bieten, sind ebenso wie bei den früheren Ausgaben mehrere Bände geplant. Der erste jetzt erschienene enthält die organisatorischen und praktischen Unterlagen:

Der erste Abschnitt über *Funkwettermeldungen* (141 S.) ist von K. Keil gegenüber der Erstauflage 1931 auf den dreifachen Umfang erweitert worden. — Das *sechssprachige Wörterbuch* (124 S.) von T. Bergeron wurde unverändert aus der früheren Ausgabe III übernommen. — 12 S. sind der *Internationalen Meteorologischen Organisation* und einer Zusammenstellung der Zentralinstitute gewidmet. — K. Knoch und A. Schulze geben auf 28 S. die monatlichen Luftdruck- und Temperaturmittel von 207 über die ganze Erde verteilten Stationen (vorwiegend nach den Beobachtungen des Zeitraumes 1901—1930 berechnet). — R. Mügge stellt die *internationalen Wolkenbezeichnungen* zusammen (3 S.). — Besonders zu begrüßen ist die Zusammenstellung der *Dezimal-Klassifikation* des Fachgebietes 551. 5 (Meteorologie, Klimatologie) sowie einer Auswahl aus benachbarten Wissensgebieten von G. Pogade (20 S.). — Den Abschluß bilden die gegen die frühere Auflage erweiterten *Meteorologischen Geschichtstabellen* von C. Kaßner (60 S.). — Im Anhang ist das Morse-Alphabeth abgedruckt.

H. Israël, Buchau a. F.

Physikalisches Wörterbuch. Herausgegeben von Wilhelm H. Westphal. Verlag Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952. 1628 S. mit etwa 10 500 Stichworten und 1595 Abb.; Preis geb. DM 148.—.

Das vorliegende Physikalische Wörterbuch ist eine vollkommene Neufassung des alten Physikalischen Handwörterbuches von Berliner und Scheel und besitzt fast den doppelten Umfang. Einbezogen sind die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, die Physikalische Chemie und Astrophysik, die Geo- und Biophysik, nicht aber die angewandte Physik. Es dient dem gebildeten Physiker als zeitsparendes Nachschlagewerk, in dem er eine oft ausreichende Darstellung ganzer Zusammenhänge findet, wenigstens aber eine Definition, auch wenn die Begriffe ausgefallen oder schwierig sind. Autorennamen und einige Zitate sind eingestreut. Im Anhang findet man auf 30 Seiten eine Geschichte der Physik sowie Zahlentabellen. Die Artikel sind von 80 ersten Physikern und Spezialisten geschrieben, die der erfahrene Herausgeber zur Mitarbeit gewonnen hat. Sie zeichnen sich durch ihre Frische und Prägnanz aus, dringen in das Thema, auch wenn es schwierig ist, energisch ein und vermitteln den neuesten Stand. Die ordnende Hand des Herausgebers erkennt man an der nirgends abschweifenden Darstellungsweise, den Verweisen auf andere Artikel sowie an der Einheitlichkeit des Ganzen.

Es ist erfreulich, daß in Deutschland wieder großangelegte Sammelwerke wie dieses Wörterbuch erscheinen können, da diese mühsame, aber nutzbringende Arbeit in unserem Lande immer besonders gut zu gelingen pflegte.

A. Klemm, Mainz.

Physik dünner Schichten. Teil I. Von Herbert Mayer. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart, 1950. 326 S. mit 142 Abb.; Preis geb. DM 34.—.

Der lebendigen, vortragsartigen Darstellung einzelner besonders aktueller Probleme aus der Physik der dünnen Schichten[1] folgt nunmehr die damals angekündigte Monographie. Heute liegt davon der erste Band vor. Er behandelt die Herstellung der Schichten,

[1] Herbert Mayer, Aktuelle Forschungsprobleme aus der Physik dünner Schichten. Oldenbourg, München 1950. Vgl. diese Zeitschr. **5a**, 471 [1950].

die Messung ihrer Dicke und die Beobachtung ihrer optischen Eigenschaften. In einem zweiten Band sollen die mechanischen, die thermischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften der dünnen Schichten betrachtet werden, im Anschluß daran ihre Struktur. Ein dritter Band soll insbesondere den Vorgängen der Adsorption und der einmolekularen Schichten auf flüssigen Oberflächen gewidmet sein.

Das ganze Gebiet wird damit wohl zum erstenmal in einer Monographie behandelt. Sowohl die Sammlung des Materials wie auch die Gestaltung des Ganzen bildeten eine neue Aufgabe. Eine solche Erstlingsdarstellung ist in ganz besonderem Maße persönliche Leistung des Autors und man muß bewundern, wie gut sie gelungen ist.

Freilich zwingt der monographische Charakter hier vielen Zügen die Nüchternheit eines Referates auf. Die Darstellung gibt das im Schrifttum Vorhandene in großem Umfang und genau wieder. Sie faßt dabei nicht immer in so bestimmten und leicht faßlichen Bildern zusammen, wie wir sie aus dem kleinen Buch der Vorträge kennen. Sie hält Urteil und Entscheidung mehr zurück. Das rührt ohne Zweifel zu einem Teil daher, daß eben vollständig referiert werden sollte, was vorliegt, während jene Einführung eine Auswahl aus dem Autor besonders am Herzen liegenden Themen enthält, deren Darstellung in langer Vertrautheit durchgeformt worden ist und abgerundete Gestalt gewonnen hat. Die eigene Forschungsarbeit des Verfassers hat ja insbesondere den elektrischen Eigenschaften dünner Schichten gegolten, während dieser erste Band vor allen Dingen Optisches zu behandeln hat. Denn wenn auch die ersten hundert Seiten von Herstellung und Dickenmessung handeln, so betrifft doch von diesen schon wieder die Hälfte optische Methoden. Alles weitere aber handelt nun von der Optik dünner Schichten. Eine theoretische Einleitung baut, von den Maxwellschen Gleichungen beginnend, die Phänomene der klassischen Optik, Reflexion, Durchlässigkeit, Polarisation für homogene und inhomogene Schichten auf (90 S.). Es folgen optische Konstanten, dann die praktisch wichtigen Interferenzeigenschaften, nämlich Änderung des Reflexionsvermögens der Oberflächen massiver Körper durch Deckschichten und deren Anwendungen als Interferenzfilter.

Trotz größter Sorgfalt ist es in solch erster Darstellung unmöglich, Vollständigkeit zu erreichen. Wer selbst auf einem der Gebiete arbeitet, wird stets etwas wissen, was ihm noch erwähnenswert scheint. So wäre dem Referenten erwünscht erschienen, wenn bei der anodischen Oxydation außer der Möglichkeit der Politur auch die der Bildung stabiler gleichförmiger Oxydhäute erwähnt worden wäre (Eloxalverfahren, Methode von Walkenhorst 1947) — dünner Schichten, die in verschiedenen Richtungen ausgezeichnet zu brauchen sind: schon während ihres Entstehens durch die dabei spielende Ventilwirkung, dann auf dem Metall als Schutzhaut gegen chemischen Angriff und schließlich abgelöst als Träger für Elektronenoptik, etwa in der Elektronenmikroskopie, oder auch als dünne Schichten bei optischen Beobachtungen. Solche Einzelheit besagt aber wenig gegenüber der Fülle dessen, was hier in klarer Form zu einem wertvollen Ganzen zusammengetragen worden ist.

Mit Spannung sehen wir also dem zweiten Band entgegen, dessen Inhalt der persönlichen Arbeit des Autors näher steht, so daß wir hier über den Bericht hinaus wiederum noch stärker auf Einzelurteile aus seiner Erfahrung hoffen dürfen. W. Kossel, Tübingen.

Festschrift zur Feier des zweihundertjährigen Bestehens der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. I. mathematisch-physikalische Klasse. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, 178 Seiten. Mit 41 Abb.; Preis geb. DM 15.—.

Diese Festschrift besteht aus 11 wissenschaftlichen Beiträgen prominenter Akademie-Mitglieder, denen ein Aufsatz von R. Smend über „Die Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften" vorausgeschickt ist. Die Autoren und Themen sind:

M. Born, Gültigkeitsgrenze der Theorie der idealen Kristalle. P. Brix u. H. Kopfermann, Isotopieverschiebungseffekt in den Atomspektren. W. Heisenberg, Paradoxien des Zeitbegriffs. H. Staudinger, Makromolekulare Chemie und Biologie. H. Stille, Regionen beiderseits des Urkontinents Laurentia. C. F. v. Weizsäcker, Hydrodynamik in der Kosmogonie. H. v. Euler, Chlorophylldefekte Mutanten. J. A. Hedvall, Mineralographie. C. L. Siegel, Modulgruppe in einer einfachen involutorischen Algebra. F. Rellich, Lösungen nichtlinearer Differentialgleichungen. R. Nevanlinna, Über den Gauß-Bonnetschen Satz. A. Klemm, Mainz.

Problems in physical chemistry. Von L. G. Sillén, P. W. Lange und C. O. Gabrielson. Prentice-Hall Inc., New York 1952, 370 S.

Die englische Übersetzung der in Schweden bereits in zweiter Auflage erschienenen Sammlung physikalisch-chemischer Rechenübungen dürfte auch in Deutschland Anhänger finden. Mit über 700 Aufgaben aus der Thermodynamik, Kinetik und Elektrochemie ist sie dazu geeignet, den Studenten die Erarbeitung der physikalischen Chemie zu erleichtern. Die meisten Aufgaben knüpfen an Originalarbeiten an. So wird einerseits eine gewisse Lebendigkeit erreicht, und andererseits kann der Dozent jederzeit in den zitierten Arbeiten noch weitere Illustrationen und Abwandlungen für die einzelnen Aufgaben nachschlagen. Den speziellen Kapiteln ist eine kurze Zusammenfassung der benötigten theoretischen Kenntnisse vorangestellt. Die im Anhang zusammengestellten Lösungen erleichtern weiterhin die Benutzung dieser Aufgabensammlung. W. Luck, Tübingen.

Höhere Mathematik. Teil I, 10. Aufl. Von R. Rothe. Verlag für Wissenschaft und Fachbuch GmbH, Bielefeld 1952. 211 S. mit 161 Abb.; Preis geb. DM 6.40.

Die 10. Auflage ist unter Betreuung durch W. Schmeidler mit geringen Änderungen erschienen; neben der ostdeutschen Ausgabe (Teubner, Leipzig) liegt eine westdeutsche Lizenzausgabe vor.

E. Ullrich, Gießen.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck H. Laupp jr Tübingen

Über die Erhaltungssätze der Physik II

Von P. JORDAN*

(Z. Naturforschg. 7a, 701–702 [1952]; eingegangen am 10. Juli 1952)

Das allgemeine Schema einer speziell-relativistischen doppelt eichinvarianten Theorie wird besprochen.

§ 1. In Teil I dieser Arbeit[1] wurde die vom Verfasser und von E. Wigner[2] angedeutete Möglichkeit erörtert, daß ein der elektrischen Ladungs-Erhaltung analoger weiterer Erhaltungssatz für die „Neutron-Ladung" (Bezeichnung nach Wigner) bestehen könnte. Hierzu stellte Heisenberg[3] die Frage, wie eine speziell-relativistische Theorie aussehen müßte, welche mehrere Arten von Elementarteilchen mit verschiedenen (teils positiven oder negativen, teils verschwindenden) elektrischen und auch Neutron-Ladungen enthalten würde.

Diese Frage wird man zweckmäßigerweise trennen von den weiter gehenden Bestrebungen von Teil I, welche zugleich den Anschluß an die Gravitationstheorie herzustellen und dann durch die Forderung sechsdimensionaler Symmetrie eine engere Auswahl in Betracht zu ziehender Theorien anzubahnen versuchten. Ich versuche deshalb im folgenden auf die Heisenbergsche Frage eine Antwort zu geben, welche den Inhalt von Teil I nicht explizit benutzt und nicht als bekannt voraussetzt.

§ 2. Zur Vorbereitung betrachten wir im Vakuum ein Feld

$$B_{kl} = \Omega_{l|k} - \Omega_{k|l} = \frac{\partial \Omega_l}{\partial x^k} - \frac{\partial \Omega_k}{\partial x^l}; \qquad (1)$$

wir benutzen für die *Ableitungen* die bequeme Bezeichnungsweise nach Pais.

Für dieses Vakuumfeld nehmen wir eine Lagrange-Funktion an, welche die Ω_k und ihre Ableitungen bis zur *zweiten* Ordnung enthält, und somit Feldgleichungen *vierter* Ordnung ergibt:

$$L^* = \frac{l_0^2}{4} B_{kj|m} B^{kj|m} + \frac{1}{4} B_{kj} B^{kj} + \Omega_j S^j. \qquad (2)$$

Mit l_0 ist eine Länge von der Größenordnung der Elementarlänge gemeint; die S^j sollen von den Ω_k unabhängige anderweitige Größen sein, die im Vakuumfall verschwinden.

Zu (2) gehören die Lagrange-Gleichungen

$$l_0^2 B^{kj|m}{}_{|j|m} - B^{kj}{}_{|j} - S^k = 0; \qquad (3)$$

oder im Vakuum

$$(l_0^2 \Box - 1) B^{kj}{}_{|j} = 0. \qquad (4)$$

Wir betrachten nun diejenigen speziellen Lösungen von (4), welche *zusätzlich* noch gewissen *Nebenbedingungen* genügen. *Einerseits* wollen wir Lösungen $B^{kj} = F^{kj}$ mit der Nebenbedingung

$$F^{kj}{}_{|j} = 0 \qquad (5)$$

betrachten, *andererseits* Lösungen $B^{kj} = U^{kj}$ mit der Nebenbedingung

$$D^{kj} = (l_0^2 \Box - 1) U^{kj} = 0. \qquad (6)$$

Zu (6) ist festzustellen: Wenn (6) für eine gewisse Zeit $t = t_0$ in jedem Raumpunkt (6) erfüllt ist, so gilt (6) wegen (4) für *alle* Zeiten. Es verschwinden dann nämlich bei $t = t_0$ alle Ableitungen $\partial^n D_{kj}/\partial t^n$. Ist $k, j \neq 4$, so haben wir, da B_{kj} eine Rotation ist:

$$D_{kj|4} = - D_{j4|k} - D_{4k|j}; \qquad (7)$$

ist aber $j = 4$, so haben wir nach (4):

$$- D^{k4}{}_{|4} = D^{k1}{}_{|1} + D^{k2}{}_{|2} + D^{k3}{}_{|3}. \qquad (8)$$

In jedem Fall ist also $D_{kj|4}$ ausdrückbar durch *räumliche* Ableitungen gewisser D_{hm}; also ist durch Induktionsschluß zu ersehen, daß

$$\frac{\partial^n}{\partial t^n} D_{kj} = 0 \qquad (9)$$

wird für $t = t_0$.

Fragen wir nach einem *statischen kugelsymmetrischen Feld*, welches (4) befriedigt, so bekommen wir offenbar

$$\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_3 = 0;$$

$$\Omega_4 = \alpha + \frac{\beta}{r} + \gamma \frac{e^{-\frac{r}{l_0}}}{r} \qquad (10)$$

mit Konstanten α, β, γ; in Ω_4 ist ein Anteil proportional $e^{+\frac{r}{l_0}}/r$ unterdrückt. Solche Vakuumfelder, in denen auch die Nebenbedingung (5) erfüllt ist, erfordern $\gamma = 0$; solche aber, welche die Nebenbedingung (6) erfüllen, haben

* Hamburg 13, Bundesstr. 84.

[1] P. Jordan, diese Z. 7a, 78 [1952].

[2] E. Wigner, Proc. Amer. philos. Soc. 93, 531 [1949].

[3] Briefl. Mitteilung.

$$\text{grad}\,(l_0^2 \Delta - 1)\,\Omega_4 = 0\,, \tag{11}$$

also $\beta = 0$.

§ 3. Die obigen Bemerkungen benutzend wollen wir nun für F_{kj} und U_{kj} *einzeln* die zugehörigen Viererpotentiale Φ_k, Ψ_k bilden:

$$\begin{aligned} F_{kj} &= \Phi_{j|k} - \Phi_{k|j}\,; \\ U_{kj} &= U_{j|k} - U_{k|j}\,. \end{aligned} \tag{12}$$

Dazu schreiben wir folgende Lagrange-Funktion auf:

$$L^{**} = \frac{l_0^2}{4} U_{kj|m}\, U^{kj|m} + \frac{1}{4} U_{kj}\, U^{kj} + \Psi_j \sigma^j + \frac{1}{4} F_{kj}\, F^{kj} + \Phi_j S^j\,. \tag{13}$$

Wir fordern zusätzlich die Nebenbedingung (6), dagegen braucht für das als *Maxwell*-Feld zu deutende Feld F_{kj} jetzt *keine* Nebenbedingung gestellt zu werden. Wie das *Maxwell*-Feld F_{kj} eine Wechselwirkung zwischen elektrisch geladenen Teilchen $\beta \neq 0$ vermittelt, liefert das *Meson*-Feld U_{kj} eine Wechselwirkung zwischen Teilchen mit Neutron-Ladung $\gamma \neq 0$.

Reizvoll scheint mir die Frage, ob man nicht statt L^{**} die Lagrange-Funktion L^* mit $\Omega_k = \Phi_k + \Psi_k$ benutzen könnte, unter zusätzlicher Heranziehung der Nebenbedingung (5) für das Maxwell-Feld. Doch soll dieser Frage jetzt nicht nachgegangen werden.

§ 4. Bei Darstellung materieller Teilchen durch Wellenfunktionen $\psi^{(\mu)}$ — diese mögen Skalare, Tensoren oder Spinoren sein — seien e_μ und ε_μ die elektrische bzw. die Neutron-Ladung der μ-ten Teilchenart. Zur Erzielung zweier Erhaltungssätze — für *beide* Ladungsarten — kommt es darauf an, eine *zweifache* „Eichinvarienz" der Theorie zu erreichen.

Eine Eichtransformation möge an den Viererpotentialen folgende Addition von Gradienten ergeben:

$$\begin{aligned} \Phi'_k &= \Phi_k + \Phi_{|k}\,, \\ \Psi'_k &= \Psi_k + \Psi_{|k}\,. \end{aligned} \tag{14}$$

Dann soll sich $\psi^{(\mu)}$ so transformieren:

$$\psi^{(\mu)\prime} = e^{-\frac{2\pi i}{hc}(e_\mu \Phi + \varepsilon_\mu \Psi)}\, \psi^{(\mu)}\,. \tag{15}$$

Ebenso wie $\psi^{(\mu)}$ transformiert sich dann auch die Funktion

$$P_k^{(\mu)}\, \psi^{(\mu)} = \left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x^k} + \frac{e_\mu}{c}\Phi_k + \frac{\varepsilon_\mu}{c}\Psi_k\right)\psi^{(\mu)}. \tag{16}$$

Also kann man *Doppel-Eichinvarianten* bilden, indem man aus den $\psi^{(\mu)}$, den durch Anwendung von entsprechenden Operatoren $P_k^{(\mu)}$ daraus entstehenden Funktionen, und den dazu komplex Konjugierten Produkte mit passenden Anzahlen von Faktoren bildet. Diese doppelt eichinvarianten Produkte können in beliebiger Weise addiert werden, um Lagrange-Funktionen zu bilden, in denen auch die materiellen Teilchen mitberücksichtigt sind: Man kann also in mannigfachster Weise Modelle von Theorien angeben, in welchem außer der elektrischen Ladung auch die Neutron-Ladung erhalten bleibt.

In dem somit skizzierten Schema haben wir eine Reihe von Fragen unberührt gelassen, deren Behandlung in diesem Rahmen ganz ebenso zu erfolgen hätte, wie in den bisherigen Theorien, für welche streng genommen die Erhaltung der Materie, nämlich die Vermeidung einer Zerstrahlung von Proton plus Elektron, ein unerklärtes Wunder war. Als solche Fragen wären zu nennen: Der Austauschcharakter der Nukleonen-Bindungskraft, die Spinabhängigkeit der Kernkräfte, die Quantelung der fraglichen Wellenfelder. Gerade die Quantelung — in deren Rahmen auch Nebenbedingungen zu berücksichtigen ja keine grundsätzlichen Schwierigkeiten macht — bedingt, daß es genügt, die Nebenbedingungen für Vakuumfelder (mit Punkt-Singularitäten) zu formulieren, ohne daß man auch für den Fall kontinuierlich ausgebreiteter Neutron-Ladung die Formulierung einer Nebenbedingung analog zu (6) durchführen müßte. Es scheint mir deshalb, daß die obigen Erwägungen trotz ihres fast trivialen Charakters das gestellte Problem weitgehend zu erledigen erlauben. Welche Probleme dabei in bezug auf die Renormalisierung neu entstehen mögen, muß freilich im Augenblick ganz offen gelassen werden.

Verallgemeinerte Ionisationsformel eines Plasmas

Von G. ELWERT

Aus dem Astronomischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 703–708 [1952]; eingegangen am 5. Juni 1952)

In der theoretischen Astrophysik werden drei Ionisationsgleichungen verwendet, nämlich die Saha-Gleichung, die Ionisationsformel der Gasnebel und die Ionisationsgleichung der Sonnenkorona. Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist es, eine verallgemeinerte Ionisationsformel anzugeben, die die genannten Gleichungen als Sonderfälle enthält. Damit sind auch die Bedingungen, unter denen die einzelnen Formeln gelten, sowie die Übergänge zwischen ihnen zu übersehen.

Zur Berechnung des Ionisationszustandes eines Plasmas wird in der Regel die Saha-Gleichung verwendet. Diese ist auf Grund statistischer Methoden abgeleitet; ihre Gültigkeit setzt deshalb thermodynamisches Gleichgewicht voraus. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so versagt die statistische Betrachtungsweise und es muß der Mechanismus der Ionisation und Rekombination untersucht werden. Dabei spielen je zwei Prozesse eine Rolle. Ionisationen können durch Photoeffekt und durch Elektronenstöße erfolgen; bei den Rekombinationen können wieder Lichtquanten emittiert werden, sie können aber auch strahlungslos durch Dreierstöße vor sich gehen. Für die Zahl dieser vier Prozesse in einem Plasma wurden in einer früheren Arbeit[1] Formeln angegeben. Sind in der Volumeneinheit n_i Atome im i-ten, n_{i+1} im $(i+1)$-ten Ionisationszustand und n_e Elektronen vorhanden, so ist die Zahl der

Photoionisationen	$n_i Q_{12}$
Photorekombinationen	$n_{i+1} n_e Q_{21}$
Ionisationen durch Elektronenstoß	$n_i n_e S_{12}$
Rekombinationen durch Dreierstöße	$n_{i+1} n_e^2 S_{21}$.

Für den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für Photoionisation in einem Strahlungsfeld der lokalen Intensität I_ν ergibt sich

$$Q_{12} = \frac{f_1}{8\sqrt{3}\pi^3} \frac{\Phi_0 c^3}{a_0^3} \frac{\zeta_n}{n} \left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^2 \int_{\nu_n}^{\infty} \frac{I_\nu}{h\nu} \frac{\mathrm{d}\nu}{\nu^3}, \quad (1)$$

darin ist Φ_0 der Thomson-Streukoeffizient

$$\Phi_0 = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 = 6{,}6\ 10^{-25}\ \mathrm{cm}^2, \quad (2)$$

[1] G. Elwert, Z. Naturforschg. **7a**, 432 [1952], im folgenden als A zitiert.

c die Lichtgeschwindigkeit, a_0 der Bohrsche Wasserstoffradius, n die Hauptquantenzahl der höchsten im Grundzustand noch Elektronen enthaltenden Schale, ζ_n die Zahl der Elektronen in ihr, χ_n die Ionisationsenergie, ν_n die entsprechende Grenzfrequenz und χ_H die Ionisationsenergie des Wasserstoffs im Grundzustand. Diese Formel ist auf Grund der Kramers'schen klassischen und der entsprechenden wellenmechanischen Theorie für reine Coulomb-Felder gerechnet, wird aber auch für hochionisierte Ionen eine gute Näherung darstellen; ihre Unsicherheit ist durch den Zahlenfaktor f_1 zum Ausdruck gebracht, der dann nur wenig, etwa um den Faktor 2, nach unten von 1 abweichen dürfte. Eine verfeinerte Formel für Q_{12} bei komplizierteren Atomen und Ionen geringeren Ionisationsgrades setzt individuelle quantenmechanische Berechnungen des Absorptionskoeffizienten voraus, die bisher nur für einige Elemente durchgeführt wurden.

In einem Strahlungsfeld, dessen Intensität I_ν gegenüber der Planckschen für eine Strahlungstemperatur T_* um einen Faktor V verdünnt ist, gilt

$$I_\nu = V \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT_*}-1}. \quad (3)$$

$W = V/4\pi$ heißt auch Verdünnungsfaktor. Es ergibt sich dann unter der Voraussetzung $e^{h\nu/kT_*} \gg 1$, d. h. bei Vernachlässigung der erzwungenen Emissionen

$$Q_{12} = \frac{f_1}{\sqrt{3}\,4\pi^3} \frac{\Phi_0 c}{a_0^3} V \frac{\zeta_n}{n} \left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^2 \mathrm{Ei}\left(\frac{\chi_n}{kT_*}\right) h_1. \quad (4)$$

Dabei ist $\mathrm{Ei}(x)$ das Exponentialintegral

$$\mathrm{Ei}(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x}\,\mathrm{d}x.$$

Der Faktor h_1 berücksichtigt die Ionisationsprozesse in angeregten Zuständen.

Der Wahrscheinlichkeitskoeffizient für Photorekombination läßt sich unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung für die Elektronen darstellen durch

$$Q_{21} = \frac{8 f_1}{\sqrt{3\pi}} \Phi_0 c \left(\frac{\chi_H}{kT_e}\right)^{1/2} \frac{\chi_n}{\chi_H} n G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right) g\,. \tag{5}$$

Darin ist T_e die kinetische Temperatur der Elektronen, ferner

$$G_1(x) = x\, e^x \,\mathrm{Ei}(x)\,, \tag{6}$$

schließlich

$$g = \frac{\sum_n^\infty \frac{1}{n} G_1\,(\chi_n/kT_e)}{\frac{1}{n} G_1\,(\chi_n/kT_e)} \tag{7}$$

eine Funktion, die die Photorekombination in die höheren Schalen berücksichtigt, Werte zwischen etwa 1,4 und 4 annimmt und in A in Abhängigkeit von χ_n/kT_e und n dargestellt ist. Über die Genauigkeit dieser Formel gilt das bei Q_{12} und in A Gesagte.

Für den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für Stoßionisation läßt sich auf Grund einer Untersuchung der entsprechenden Wirkungsquerschnitte und der Maxwell-Verteilung die Formel angeben

$$S_{12} = \frac{3 f_2}{2\sqrt{\pi}} \frac{\Phi_0 c}{\alpha^3} \zeta_n \left(\frac{kT_e}{\chi_n}\right)^{1/2} \left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^{-3/2} \cdot e^{-\chi_n/kT_e} G_2\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right) h_2\,. \tag{8}$$

Hierin ist α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, G_2 eine durch die Nachbildung der Ionisierungsfunktion entstehende Funktion, die nach A für $\chi_n/kT_e \geq 1$ praktisch gleich G_1 ist und h_2 ein Faktor, der die Ionisation in angeregten Zuständen berücksichtigt. f_2 ist ein Unsicherheitsfaktor, für den der Vergleich theoretischer und experimenteller Daten Werte zwischen etwa 0,5 und 1,3 ergibt.

Schließlich ist der Wahrscheinlichkeitskoeffizient für Dreierstoßrekombination gegeben durch

$$S_{21} = 6\pi f_2 \frac{\Phi_0 c a_0^3}{\alpha^3} \frac{\zeta_n u_i}{u_{i+1}} \frac{\chi_n}{kT_e} \left(\frac{\chi_n}{\chi_H}\right)^{-3} \cdot G_2\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right) h_2\,. \tag{9}$$

Dieser Ausdruck ist aus der Bedingung der Gültigkeit der Saha-Gleichung im Fall thermodynamischen Gleichgewichts gewonnen; die u_i, u_{i-1} sind die entsprechenden Zustandssummen über die statistischen Gewichte g_i.

Im stationären Zustand muß nun die Zahl der Ionisationen gleich der Zahl der Rekombinationen sein, also gelten:

$$n_i\,(Q_{12} + n_e S_{12}) = n_{i+1}\, n_e\,(Q_{21} + n_e S_{21})\,. \tag{10}$$

Diese Bedingung führt auf die allgemeine Ionisationsformel

$$\frac{n_{i+1}\, n_e}{n_i} = \frac{Q_{12} + n_e S_{12}}{Q_{21} + n_e S_{21}}\,. \tag{10a}$$

In ihr müssen als Sonderfälle enthalten sein

1. die Saha-Gleichung
2. die Ionisationsformel der Gasnebel:
   Ionisation durch verdünnte Strahlung
   Rekombination unter Aussendung von Photonen
3. die Ionisationsformel der Sonnenkorona:
   Ionisation durch Elektronenstöße
   Rekombination unter Photoemission.

Die einzelnen Fälle und ihre Gültigkeitsbedingungen sollen nun untersucht werden.

Die Saha-Gleichung ergibt sich

a) wenn die Prozesse, bei denen Photonen beteiligt sind, vernachlässigbar sind gegenüber den reinen Stoßprozessen, denn es gilt dann

$$\frac{n_{i+1}\, n_e}{n_i} = \frac{S_{12}}{S_{21}} = \frac{1}{4\pi^{3/2} a_0^3} \frac{u_{i+1}}{u_i} \left(\frac{kT_e}{\chi_H}\right)^{3/2} e^{-\frac{\chi_n}{kT_e}}\,. \tag{11}$$

Dies ist die Saha-Gleichung in einer Schreibweise, in der statt der Elektronenmasse m und der Planckschen Konstanten der Wasserstoffradius als Längeneinheit und die Ionisationsenergie des Wasserstoffs als Energieeinheit eingeführt ist. Umgekehrt wurde S_{21} gerade mit Hilfe der Saha-Gleichung bestimmt.

b) Unter alleiniger Beteiligung der Photoprozesse bei vollem thermodynamischem Gleichgewicht. Aus (4) und (5) erhält man zunächst

$$\frac{Q_{12}}{Q_{21}} = \frac{V\sqrt{\pi}}{32\pi^3 a_0^3} \frac{\zeta_n}{n^2} \frac{\chi_n}{\chi_H} \left(\frac{kT_e}{\chi_H}\right)^{1/2} \frac{\mathrm{Ei}\,(\chi_n/kT_*)}{G_1\,(\chi_n/kT_e)} \frac{h_1}{g}\,. \tag{12}$$

Bei thermodynamischem Gleichgewicht ist die Strahlung unverdünnt und isotrop, also $V = 4\pi$, $W = 1$ zu setzen.

Weiter sind Strahlungstemperatur T_* und Elektronentemperatur T_e gleich. Im Fall des Einelektronenproblems, in dem Gl. (7) nach A nur streng gilt, ist die relative Zahl der Atome im n-ten Quantenzustand nach der Boltzmann-Gleichung

$$\frac{2n^2 e^{-\frac{\chi_1-\chi_n}{kT}}}{\sum_n^\infty 2n^2 e^{-\frac{\chi_1-\chi_n}{kT}}} = \frac{1}{u_i} 2n^2 e^{-\frac{\chi_1-\chi_n}{kT}}.$$

Da die Ionisationswahrscheinlichkeit nach (4) proportional zu $(\zeta_n/n^3)(\chi_n/kT)\,\mathrm{Ei}(\chi_n/kT)$ ist, hat man bei Berücksichtigung der Ionisationen aus höheren Schalen zu multiplizieren mit

$$h_1 = \frac{1}{u_i} \frac{\sum_n^\infty \frac{2}{n} G_1\left(\frac{\chi_n}{kT}\right)}{\frac{1}{n_0^3} G_1\left(\frac{\chi_n}{kT}\right)} = \frac{2n^2}{u_i} g. \qquad (13)$$

Damit ergibt sich in der Tat die Saha-Gleichung (11).

Zum allgemeinen Übergang zur Saha-Gleichung und den anderen Ionisationsformeln schreiben wir (10a) in der Form

$$\frac{n_{i+1} n_e}{n_i} = \left(\frac{n_{i+1} n_e}{n_i}\right)_{\text{Saha}} \frac{1 + \frac{Q_{12}}{n_e S_{12}}}{1 + \frac{Q_{21}}{n_e S_{21}}}. \qquad (14)$$

Für die in dem Korrekturglied auftretenden Quotienten ergibt sich nun im Fall einer Strahlung mit beliebiger Intensitätsverteilung nach (1) und (8)

$$\frac{Q_{12}}{S_{12}} = \frac{1}{4\pi (3\pi)^{3/2}} \frac{f_1}{f_2} \frac{\alpha^3 c^2}{a_0^3} \frac{1}{n} \left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)^{1/2} \left(\frac{\chi_n}{\chi_{\text{II}}}\right)^{7/2} \cdot e^{\chi_n/kT_e} \frac{h_1}{h_2 G_2\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)} \int_{\nu_n}^\infty \frac{I_\nu}{h\nu} \frac{\mathrm{d}\nu}{\nu^3}, \qquad (15)$$

im Fall verdünnter Hohlraumstrahlung nach (4) und (8)

$$\frac{Q_{12}}{S_{12}} = \frac{V\alpha^3}{2\pi (3\pi)^{3/2} a_0^3} \frac{f_1}{f_2} \frac{1}{n} \left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)^{1/2} \left(\frac{\chi_n}{\chi_{\text{H}}}\right)^{7/2} \frac{kT_*}{\chi_n} \cdot e^{\chi_n\left(\frac{1}{kT_e} - \frac{1}{kT_*}\right)} \frac{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_*}\right)}{G_2\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)} \frac{h_1}{h_2} \qquad (16)$$

und

$$\frac{Q_{21}}{S_{21}} = \frac{4\alpha^3}{(3\pi)^{3/2} a_0^3} \frac{f_1}{f_2} \frac{u_{i+1}}{u_i} \frac{n}{\zeta_n} \left(\frac{kT_e}{\chi_n}\right)^{1/2} \left(\frac{\chi_n}{\chi_{\text{H}}}\right)^{7/2} \cdot \frac{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)}{G_2\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)} \frac{g}{h_2}. \qquad (17)$$

Es ist zweckmäßig, den Quotienten Q_{21}/S_{21} auch im Zähler einzuführen. Es ergibt sich dann als verallgemeinerte Ionisationsformel bei beliebiger Intensitätsverteilung I_ν:

$$\frac{n_{i+1} n_e}{n_i} = \left(\frac{n_{i+1} n_e}{n_i}\right)_{\text{Saha}} \frac{1 + \frac{Q_{21}}{n_e S_{21}} \frac{1}{16\pi} \frac{u_i}{u_{i+1}} \frac{\zeta_n}{n^2} \frac{h_1}{g G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)} \frac{\chi_n}{kT_e} e^{\chi_n/kT_e} c^2 \int_{\nu_n}^\infty \frac{I_\nu}{h\nu} \frac{\mathrm{d}\nu}{\nu^3}}{1 + \frac{Q_{21}}{n_e S_{21}}}, \qquad (18)$$

bei verdünnter Hohlraumstrahlung der Temperatur T_*:

$$\frac{n_{i+1} n_e}{n_i} = \left(\frac{n_{i+1} n_e}{n_i}\right)_{\text{Saha}} \frac{1 + \frac{Q_{21}}{n_e S_{21}} W \frac{\zeta_n}{2n^2} \frac{u_i}{u_{i+1}} \frac{T_*}{T_e} e^{\chi_n (1/kT_e - 1/kT_*)} \frac{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_*}\right)}{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)} \frac{h_1}{g}}{1 + \frac{Q_{21}}{n_e S_{21}}}. \qquad (19)$$

Wie man leicht erkennt, führt der soeben besprochene Grenzübergang dann auch bei Berücksichtigung der Stoßprozesse zur Saha-Gleichung.

Vernachlässigt man die Stoßprozesse, setzt also $Q_{21}/n_e S_{21} \gg 1$, $Q_{12}/n_e S_{12} \gg 1$ voraus, behält aber die Unterscheidung zwischen Elektronentemperatur und Strahlungstemperatur sowie den Verdünnungsfaktor bei, so ergibt sich aus (19)

$$\frac{n_{i+1} n_e}{n_i} = \left(\frac{n_{i+1} n_e}{n_i}\right)_{\text{Saha}} W \frac{T_*}{T_e} \cdot e^{\chi_n\left(\frac{1}{kT_e} - \frac{1}{kT_*}\right)} \frac{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_*}\right)}{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)} \frac{h_1}{g} \frac{u_i}{u_{i+1}} \frac{\zeta_n}{2n^2}. \qquad (20)$$

Dieser Ausdruck kann umgeformt werden, wenn man oben die Saha-Gleichung in der üblichen Schreibweise

$$\left(\frac{n_{i+1}\, n_e}{n_i}\right)_{\text{Saha}} = \frac{2\,u_{i+1}}{u_i}\,\frac{(2\pi m k T_e)^{3/2}}{h^3}\, e^{-\frac{\chi_n}{kT_e}} \quad (21)$$

einsetzt. Es entsteht dann

$$\frac{n_{i+1}\, n_e}{n_i} = 2\,\frac{(2\pi m k T_*)^{3/2}}{h^3}\, e^{-\chi_n/kT_*} \cdot \left(\frac{T_e}{T_*}\right)^{1/2} W\, \frac{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_*}\right)}{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)}\,\frac{h_1}{g}\,\frac{\zeta_n}{2n^2}\,. \quad (22)$$

Die zugestrahlte Intensität erhält man durch Multiplikation von I_ν mit dem Raumwinkel Ω, unter dem der strahlende Stern von dem betrachteten Flächenelement aus erscheint. Ω ist damit zugleich der Faktor V. Im Abstand r von einem Stern des Radius R ist $\Omega = \pi R^2/r^2$. Es ist also die für die Strahlungstemperatur T_* gültige Saha-Gleichung zu multiplizieren mit

$$\left(\frac{T_e}{T_*}\right)^{1/2}\frac{R^2}{4r^2}\,\frac{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_*}\right)}{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)}\,\frac{h_1\left(\frac{\chi_n}{kT_*},\, n\right)}{g\left(\frac{\chi_n}{kT_e},\, n\right)}\,\frac{\zeta_n}{2n^2}\,. \quad (23)$$

Bis auf Zusatzglieder, die von einer verschärften Rechnung unter Berücksichtigung der Beiträge höherer Schalen herrühren, ergibt sich somit die Eddingtonsche Ionisationsgleichung der Gasnebel[2]. Die Funktion G_1 ist in A tabuliert. Für χ_n/kT_e bzw. $\chi_n/kT_* \gtrsim 3$ ist der Quotient der G_1 durch 1 zu ersetzen. Da im interstellaren Gas praktisch alle Atome und Ionen im Grundzustand sind, ist h_1 gleich 1, so daß von den Zusatzgliedern nur noch der Faktor $\zeta_n/2n^2g$ übrig bleibt, der die Rekombinationen in die höheren Schalen berücksichtigt. Diese Prozesse wurden bereits in der Strömgrenschen Verfeinerung[3] der Eddingtonschen Formel in Betracht gezogen.

Setzt man voraus, daß die Ionisation nur durch Elektronenstöße, die Rekombination stets unter Aussendung von Photonen erfolgt, d. h. also, daß

$$Q_{12} \ll n_e S_{12}, \qquad n_e S_{21} \ll Q_{21}$$

gilt, so hebt sich die Elektronendichte n_e aus der Formel heraus und man erhält

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{3^{3/2}}{16\,a^3}\,\frac{f_2}{f_1}\,\frac{\zeta_n}{n}\left(\frac{\chi_{\text{H}}}{\chi_n}\right)^2\frac{kT_e}{\chi_n}\, e^{-\frac{\chi_n}{kT_e}}\,\frac{h_2}{g}\,. \quad (24)$$

Dies ist die Ionisationsformel der Sonnenkorona mit $G_1 = G_2$, wie sie in A abgeleitet und diskutiert wurde.

Es soll nun untersucht werden, unter welchen Bedingungen die einzelnen Ionisationsformeln gelten. Zunächst sollen die Rekombinationsprozesse betrachtet werden. Ihre Zahl hängt nur von der Elektronendichte, der Elektronentemperatur und der Ionisationsenergie ab. Für eine bestimmte Dichte $N_{e\,\text{Rek}}$ wird die Zahl der Photorekombinationen gleich der Zahl der Dreierstoßrekombinationen, und zwar gilt nach (17) mit $G_1(\chi_n/kT_e) = G_2(\chi_n/kT_e)$

$$N_{e\,\text{Rek}} = \frac{Q_{21}}{S_{21}} = 2\cdot 10^{17}\,\frac{f_1}{f_2}\,\frac{u_{i+1}}{u_i}\,\frac{2n}{\zeta_n}\left(\frac{kT_e}{\chi_{\text{H}}}\right)^{1/2}\left(\frac{\chi_n}{\chi_{\text{H}}}\right)^3\frac{g}{h_2}\,. \quad (25)$$

Für Elektronendichten, die kleiner als diese Grenzdichte sind, überwiegen die Photorekombinationen, für größere Dichten die Dreierstoßrekombinationen. In Abb. 1 sind diese Elektronendichten, multipliziert mit dem von 1 nicht sehr verschiedenen Faktor

$$(f_2/f_1)\,(u_i/u_{i+1})\,(\zeta_n/2n)$$

in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur T_e für verschiedene Ionisationsenergien, nämlich der des Wasserstoffs und Vielfache von ihr, dargestellt. Außerdem sind in dieses n_e-T_e-Diagramm einige kosmische Objekte eingetragen: die Photosphäre nach de Jager[4], das Sonneninnere nach Blanch, Lowan, Marshak und Bethe[5], die Sonnenkorona nach Baumbach[6] mit einer Temperatur nach A, der Crabnebel nach Wurm[7] und die interstellare Materie mit Dichten nach Dunham[8] und Strömgren[3]. Die Dichte des Wasserstoffs in der interstellaren Materie ist von der Größenordnung 10 bis 1 Protonen je cm³; dieselben Werte gelten in den H II-Regionen für die Elektronendichte, während diese in den H I-Regionen um einige Zehnerpotenzen geringer ist. Im Crabnebel ist n_e nach Wurm 10^2 bis $5\cdot 10^2$. Die Elektronendichten sind nach Abb. 1 nur im Sterninneren so groß, daß die Dreierstoßrekombinationen überwiegen können. In allen anderen Fällen brauchen nur die Photorekombinationen berücksichtigt zu werden. — In entsprechender Weise können die Ionisationspro-

[2] A. S. Eddington, Bakerian Lecture, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **111**, 424 [1926].
[3] B. Strömgren, Astrophysic. J. **108**, 242 [1939].
[4] de Jager, Bull. Astronom. Inst. Netherlands.
[5] G. Blanch, A. N. Lowan, R. E. Marshak u. H. A. Bethe, Astronom. physic. J. **94**, 37 [1941].
[6] S. Baumbach, Astronom. Nachr. **263**, 121 [1937]; **267**, 273 [1938].
[7] K. Wurm, Naturwiss. **38**, 496 [1951].
[8] Th. Jr. Dunham, Proc. Amer. philos. Soc. **81**, 277 [1939].

zesse durch Elektronenstoß und durch Photonen verglichen werden. Die Elektronendichte, bei der die Zahl beider Prozesse gleich groß wird, ist gegeben durch $N_{e\,\mathrm{Ion}} = Q_{12}/S_{12}$. Sie ist bei verdünnter Strahlung der Temperatur T_* abhängig vom Verdünnungsfaktor W, der Elektronentemperatur T_e, und der Ionisationsenergie. Zweckmäßigerweise betrachtet man den Quotienten von $N_{e\,\mathrm{Ion}}$ und W. Für ihn ergibt sich nach (16)

$$\frac{n_e}{W} = 2\cdot 10^{17}\,\frac{f_1}{f_2}\,\frac{1}{n}\left(\frac{\chi_H}{kT_e}\right)^{1/2}\left(\frac{\chi_n}{\chi_{II}}\right)^4\frac{kT_*}{\chi_n} \cdot e^{\chi_n\left(\frac{1}{kT_e}-\frac{1}{kT_*}\right)}\,\frac{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_*}\right)}{G_2\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)}\,\frac{h_1}{h_2}. \qquad (26)$$

Dieser Ausdruck ist, multipliziert mit dem von 1 i. a. nicht sehr verschiedenen Faktor $\frac{G_2(\chi_n/kT_e)}{G_1(\chi_n/kT_*)}\,\frac{f_2 h_2 n}{f_1 h_1}$

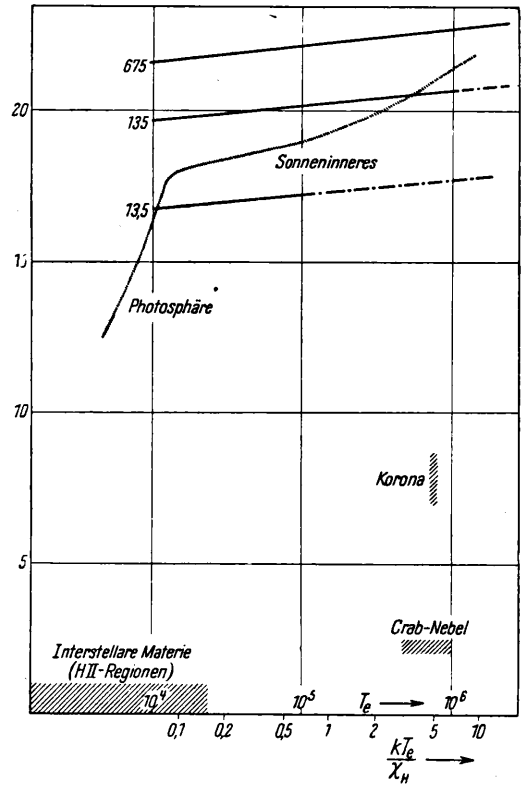


Abb. 1. Grenzdichten $N_{e\,\mathrm{Rek}}$. Abszisse: Elektronentemperatur T_e bzw. kT_e in Einheiten der Ionisationsenergie des Wasserstoffs; Ordinate:

$$N_{e\,\mathrm{Rek}}\,\frac{f_2}{f_1}\,\frac{h_2}{g}\,\frac{u_i}{u_i}\,\frac{\zeta_n}{2n}.$$

Oberhalb der Kurve überwiegen die Dreierstoßrekombinationen, unterhalb die Photorekombinationen. Parameter ist die Ionisationsenergie in eV.

in Abb. 2 in Abhängigkeit von T_e für einige Werte der Ionisationsenergie und des Verhältnisses T_e/T_* dargestellt. Als Verdünnungsfaktoren W für die zum Vergleich eingetragenen kosmischen Objekte wurde bei der interstellaren Materie 10^{-16} bis 10^{-15}, für den Crabnebel 10^{-19} verwendet. Das Diagramm zeigt zunächst den starken Einfluß von Unterschieden zwischen Elektronentemperatur und Strahlungstemperatur. Ist T_e nur ein geringes Vielfaches von T_*, so erfolgt die Ionisation schon allein durch Elektronenstoß, insbesondere bei hohen Ionisationsenergien. Falls im interstellaren Raum stellenweise ein Mechanismus wirksam ist, der Aufheizung durch Zufuhr mechanischer Energie ähnlich wie bei der Sonnenkorona bewirkt, etwa durch Stoßwellen, so wäre dort die Ionisationsgleichung der Gasnebel ungültig. Ist umgekehrt die Strahlungstemperatur nur um wenig größer als die Elektronentemperatur, so spielen die Photoionisationen die wesentliche Rolle, und zwar zuerst bei hohen Ionisationsenergien. Bei der interstellaren Materie braucht T_*

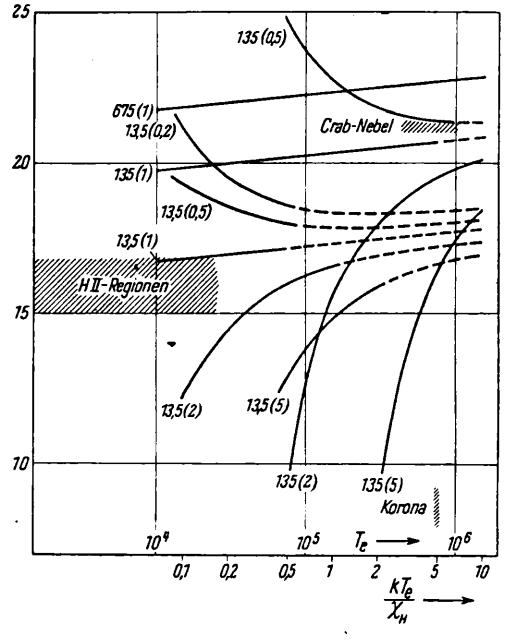


Abb. 2. Quotient von Grenzdichte $N_{e\,\mathrm{Rek}}$ und Verdünnungsfaktor W. Abszisse wie in Abb. 1; Ordinate

$$\frac{N_{e\,\mathrm{Rek}}}{W}\,\frac{f_2}{f_1}\,\frac{nh_2}{h_1}\,\frac{G_2(\chi_n/kT_e)}{G_1(\chi_n/kT_*)}.$$

Oberhalb der Kurven überwiegen die Stoßionisationen, unterhalb die Photoionisationen. Parameter ist die Ionisationsenergie in eV und in Klammern der Quotient von Elektronentemperatur T_e und Strahlungstemperatur des erregenden Sterns T_*.

kaum größer zu sein als T_e, soll die Ionisation bei allen Ionisationsenergien durch Sterne erfolgen. Mit dem Wert $T_*/T_e = 4$ für die H II-Regionen nach Strömgren ist die Voraussetzung der Photoionisation also gerechtfertigt. Der Crabnebel mit seiner höheren Elektronendichte und seinem kleineren Verdünnungsfaktor nach Wurm liegt dagegen für kleine Ionisationsenergien nicht mehr im Gültigkeitsbereich der Ionisationsgleichung (22).

Da abgesehen vom Sterninnern die Dreierstoßrekombinationen vernachlässigt werden können, kann für alle übrigen Fälle ein Ausdruck angegeben werden, der einfacher ist als die allgemeinen Formeln (18) und (19), aber den Übergang zwischen dem Fall der Ionisation durch Photonen und durch Elektronen enthält. Unter der Bedingung $Q_{21}/n_e S_{21} \gg 1$ lautet nämlich das Korrekturglied zur Saha-Gleichung (21) im Falle beliebiger Intensitätsverteilung

$$\frac{n_e S_{21}}{Q_{21}} + \frac{S_{21}}{S_{12}}\frac{Q_{12}}{Q_{21}} = \frac{u_i}{u_{i+1}}\frac{\zeta_n}{2n}\frac{h_2}{g}\left\{\frac{(3\pi)^{3/2}a_0^3}{2\alpha^3}\frac{f_2}{f_1}\,n_e\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)^{1/2}\left(\frac{\chi_H}{\chi_n}\right)^{7/2}\right.$$
$$\left. + \frac{1}{8\pi}\frac{h_1}{h_2 G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)}\frac{1}{n}\frac{\chi_n}{kT_e}\,e^{\chi_n/kTe}\,c^2\int_{\nu_n}^{\infty}\frac{I_\nu}{h\nu}\frac{d\nu}{\nu^3}\right\},$$

im Fall verdünnter Hohlraumstrahlung

$$\frac{u_i}{u_{i+1}}\frac{\zeta_n}{2n}\frac{h_2}{g}\left\{\frac{(3\pi)^{3/2}a_0^3}{2\alpha^3}\frac{f_2}{f_1}\,n_e\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)^{1/2}\left(\frac{\chi_H}{\chi_n}\right)^{7/2} + W\frac{1}{n}\frac{T_*}{T_e}\,e^{\frac{\chi_n}{kTe}\left(1-\frac{T_e}{T_*}\right)}\frac{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_*}\right)}{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)}\frac{h_1}{h_2}\right\}.$$

Das letztere Korrekturglied enthält noch die Verbindung zwischen der Ionisationsgleichung der Sonnenkorona und derjenigen der Gasnebel, die ihrerseits die Saha-Gleichung für reine Photoprozesse enthält. Dieser Übergang von der Stoßionisation zur Photoionisation vollzieht sich z. B. bei der Sonne beim räumlichen Übergang von der Korona zur Photosphäre.

Herrn Prof. Siedentopf möchte ich für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Untersuchung herzlich danken.

Zur Lokalisierung der Bartels'schen M-Gebiete

Von A. Bruzek

Aus dem Sonnenobservatorium Kanzelhöhe, Kärnten

(Z. Naturforschg. **7a**, 708–711 [1952]; eingegangen am 17. Juli 1952)

Für die drei ausgeprägtesten mittelstarken wiederkehrenden erdmagnetischen Stürme der Jahre 1943—1950 wird gezeigt, daß das zugehörige solare M-Gebiet mit einem Koronagebiet stark unterdurchschnittlicher Intensität in λ 5303 Å bzw. λ 6374 Å koinzidiert. Die mittlere Intensität während der Lebensdauer des Sturmes bleibt in einem Bereich von etwa 40 Grad heliographischer Länge mal 60 Grad heliographischer Breite unter 60% der mittleren Linienintensität der entsprechenden heliographischen Breite. Das Zentrum dieses Gebietes passiert $0{,}^d3 \pm 0{,}^d6$ vor Sturmbeginn und rund $3^d \pm 1{,}^d5$ vor Sturmmitte den Zentralmeridian der Sonne.

Die erdmagnetischen Stürme lassen sich bekanntlich in zwei wesentlich verschiedene Gruppen einteilen: a) die „großen" Stürme, welche statistisch mit dem Meridiandurchgang großer Fleckengruppen zusammenhängen, plötzlich einsetzen und sich nur selten nach einer Sonnenrotation wiederholen; b) die „mittleren" Stürme, welche nicht mit Sonnenflecken verknüpft sind, langsam einsetzen und eine ausgesprochene Neigung zur Wiederkehr nach ein, zwei, drei und auch noch mehr Rotationen zeigen. Als auslösende solare Ursache der großen Stürme wurden große chromosphärische Eruptionen (Klasse

kaum größer zu sein als T_e, soll die Ionisation bei allen Ionisationsenergien durch Sterne erfolgen. Mit dem Wert $T_*/T_e = 4$ für die H II-Regionen nach Strömgren ist die Voraussetzung der Photoionisation also gerechtfertigt. Der Crabnebel mit seiner höheren Elektronendichte und seinem kleineren Verdünnungsfaktor nach Wurm liegt dagegen für kleine Ionisationsenergien nicht mehr im Gültigkeitsbereich der Ionisationsgleichung (22).

Da abgesehen vom Sterninnern die Dreierstoßrekombinationen vernachlässigt werden können, kann für alle übrigen Fälle ein Ausdruck angegeben werden, der einfacher ist als die allgemeinen Formeln (18) und (19), aber den Übergang zwischen dem Fall der Ionisation durch Photonen und durch Elektronen enthält. Unter der Bedingung $Q_{21}/n_e S_{21} \gg 1$ lautet nämlich das Korrekturglied zur Saha-Gleichung (21) im Falle beliebiger Intensitätsverteilung

$$\frac{n_e S_{21}}{Q_{21}} + \frac{S_{21}}{S_{12}}\frac{Q_{12}}{Q_{21}} = \frac{u_i}{u_{i+1}}\frac{\zeta_n}{2n}\frac{h_2}{g}\left\{\frac{(3\pi)^{3/2}a_0^3}{2\alpha^3}\frac{f_2}{f_1}\,n_e\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)^{1/2}\left(\frac{\chi_H}{\chi_n}\right)^{7/2}\right.$$
$$\left. + \frac{1}{8\pi}\frac{h_1}{h_2 G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)}\frac{1}{n}\frac{\chi_n}{kT_e}\,e^{\chi_n/kTe}\,c^2\int_{\nu_n}^{\infty}\frac{I_\nu}{h\nu}\frac{d\nu}{\nu^3}\right\},$$

im Fall verdünnter Hohlraumstrahlung

$$\frac{u_i}{u_{i+1}}\frac{\zeta_n}{2n}\frac{h_2}{g}\left\{\frac{(3\pi)^{3/2}a_0^3}{2\alpha^3}\frac{f_2}{f_1}\,n_e\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)^{1/2}\left(\frac{\chi_H}{\chi_n}\right)^{7/2} + W\frac{1}{n}\frac{T_*}{T_e}\,e^{\frac{\chi_n}{kTe}\left(1-\frac{T_e}{T_*}\right)}\frac{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_*}\right)}{G_1\left(\frac{\chi_n}{kT_e}\right)}\frac{h_1}{h_2}\right\}.$$

Das letztere Korrekturglied enthält noch die Verbindung zwischen der Ionisationsgleichung der Sonnenkorona und derjenigen der Gasnebel, die ihrerseits die Saha-Gleichung für reine Photoprozesse enthält. Dieser Übergang von der Stoßionisation zur Photoionisation vollzieht sich z. B. bei der Sonne beim räumlichen Übergang von der Korona zur Photosphäre.

Herrn Prof. Siedentopf möchte ich für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Untersuchung herzlich danken.

Zur Lokalisierung der Bartels'schen M-Gebiete

Von A. Bruzek

Aus dem Sonnenobservatorium Kanzelhöhe, Kärnten

(Z. Naturforschg. **7a**, 708–711 [1952]; eingegangen am 17. Juli 1952)

Für die drei ausgeprägtesten mittelstarken wiederkehrenden erdmagnetischen Stürme der Jahre 1943—1950 wird gezeigt, daß das zugehörige solare M-Gebiet mit einem Koronagebiet stark unterdurchschnittlicher Intensität in λ 5303 Å bzw. λ 6374 Å koinzidiert. Die mittlere Intensität während der Lebensdauer des Sturmes bleibt in einem Bereich von etwa 40 Grad heliographischer Länge mal 60 Grad heliographischer Breite unter 60% der mittleren Linienintensität der entsprechenden heliographischen Breite. Das Zentrum dieses Gebietes passiert $0{,}^d3 \pm 0{,}^d6$ vor Sturmbeginn und rund $3^d \pm 1{,}^d5$ vor Sturmmitte den Zentralmeridian der Sonne.

Die erdmagnetischen Stürme lassen sich bekanntlich in zwei wesentlich verschiedene Gruppen einteilen: a) die „großen" Stürme, welche statistisch mit dem Meridiandurchgang großer Fleckengruppen zusammenhängen, plötzlich einsetzen und sich nur selten nach einer Sonnenrotation wiederholen; b) die „mittleren" Stürme, welche nicht mit Sonnenflecken verknüpft sind, langsam einsetzen und eine ausgesprochene Neigung zur Wiederkehr nach ein, zwei, drei und auch noch mehr Rotationen zeigen. Als auslösende solare Ursache der großen Stürme wurden große chromosphärische Eruptionen (Klasse

3 und 3+) erkannt, welche im Mittel 25 Stunden vor Sturmbeginn in einem Abstand ≤ 40 Grad vom scheinbaren Sonnenzentrum auftreten[1]. Bei den mittleren Stürmen sind die Verhältnisse dagegen noch recht unklar. Die sie verursachende Strahlung entstammt jedenfalls, wie aus der häufigen Wiederkehr der Störungen nach jeweils einer Sonnenrotation zu schließen ist, einer sehr beständigen Quelle, welche aber bisher noch nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnte. Die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Versuche, diese als „M-Gebiete" bezeichneten Quellen auf der Sonne näher zu lokalisieren, sind folgende: Nach Allen[2] weist die Häufigkeit der „M-Störungen" 3 Tage nach dem Meridiandurchgang einer großen Fleckengruppe ein Minimum auf, woraus zu schließen ist, daß die Emission der „M-Partikel" durch die Flecken behindert wird, und daß ihre Laufzeit von der Sonne zur Erde 3 Tage beträgt. Diese Störung der M-Partikel-Emission hatte Waldmeier schon früher bemerkt[3]. Dieser wies weiter darauf hin[4], daß die langlebige M-Störung des Jahres 1943 (welche später in dieser Mitteilung als M 1943/a bezeichnet wird) mit einem fleckenfreien Gebiet zusammenhing und schloß auf eine Laufzeit der Partikel von 2—3 Tagen. — Ferner fanden Waldmeier[5] und Kiepenheuer[6] einen deutlichen statistischen Zusammenhang zwischen der Häufigkeit der Protuberanzen bzw. Filamente und dem Auftreten von M-Störungen mit einer Phasendifferenz von 6 bzw. 3 bis 4 Tagen. — Auch die Beziehungen zwischen der Intensität der grünen Koronalinie λ 5303 Å und den erdmagnetischen Störungen wurde untersucht, und zwar von Waldmeier[3], Kiepenheuer[6], Shapley und Roberts[7] sowie Lincoln und Shapley[8]. Übereinstimmung aller Autoren ergab sich darin, daß 3—4 Tage nach dem Durchgang eines in der grünen Koronalinie hellen Gebietes durch den Zentralmeridian so wie bei den großen Flecken ein Minimum an erdmagnetischen Störungen auftritt.

Es liegt auf der Hand, daß die langlebigen, regelmäßig nach einer Rotation wiederkehrenden M-Störungen nur von einer ebenso beständigen solaren Erscheinung hervorgerufen werden können. Die M-Gebiete müßten daher durch eine während der ganzen Lebensdauer der M-Störungen beständige, individuelle Erscheinung auf der Sonne angezeigt werden oder mit einer solchen identisch sein. Von dieser Überlegung ausgehend wurde ein weiterer, in der vorliegenden Mitteilung behandelter Versuch unternommen, die M-Gebiete auf der Sonne zu lokalisieren. Hiebei wurden die Beziehungen zwischen einzelnen langlebigen M-Störungen und der Intensitätsverteilung der grünen und roten Koronalinie (λ 5303 Å und λ 6374 Å) als einer der beständigsten solaren Erscheinungen untersucht. Gleichzeitig wurde auch das Verhältnis zu den langlebigen Filamenten festgestellt.

M-Gebiete und monochromatische Korona

Für die Untersuchungen wurden nur gut ausgeprägte, langlebige M-Störungen herangezogen, da diese die etwa vorhandenen Beziehungen besonders gut erkennen lassen sollten. Aus den „Täglichen Charakterzahlen" von Bartels[9] und den diese laufend monatlich ergänzenden Berichten wurden für den Zeitraum, für welchen ausreichende Koronabeobachtungen vorliegen, drei solche M-Störungen festgestellt, und zwar:

1. M 1943/a Beginn 1943, Juni 8 (Rot. 1507—14)
2. M 1943/b „ 1943, März 29 („ 1509—11)
3. M 1950 „ 1950, Aug. 7 („ 1603—09)

(Die Zahlen in Klammern bezeichnen jene Rotationen Bartelsscher Zählung, für welche auf Grund des vorhandenen Korona-Beobachtungsmaterials die Untersuchung durchgeführt werden konnte.) Für das Jahr 1943 wurden die C_9, für 1950 die Tagessummen ΣK_p als tägliche Charakterzahl verwendet.

Die Unvollständigkeit der Koronabeobachtungen eines einzelnen Observatoriums zwingt zur Kombination der Meßreihen mehrerer. Wegen der Schwierigkeiten bei der Reduktion der mit verschiedenen Instrumenten und Meßmethoden gewonnenen Resultate[10], leidet dabei aber die Homo-

[1] H. W. Newton, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **103**, 244 [1943]; **104**, 4 [1944].
[2] C. W. Allen, Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **104**, 13 [1944].
[3] M. Waldmeier, Z. Astrophysik **21**, 275 [1942].
[4] M. Waldmeier, Z. Astrophysik **27**, 42 [1950].
[5] M. Waldmeier, Terrest. Magnetism atmospher. Electr. **51**, 537 [1946].
[6] K. O. Kiepenheuer, Astrophysic. J. **105**, 408 [1947].
[7] A. H. Shapley u. W. Roberts, Astrophysic. J. **103**, 257 [1946].
[8] J. V. Lincoln u. A. H. Shapley, Trans. Amer. geophysic. Union **29**, 849 [1948].
[9] J. Bartels, Tägliche Erdmagnetische Charakterzahlen 1884—1950, Göttingen 1951.
[10] Vgl. A. Behr, Z. Astrophysik **28**, 296 [1950].

genität des Materials erheblich. Um nun die größtmögliche Homogenität bei befriedigender Vollständigkeit des Materials zu gewährleisten, wurden jeweils nur die Meßergebnisse jener zwei Observatorien herangezogen, welche für das betreffende M-Gebiet die beiden vollständigsten Reihen lieferten. Dies waren für 1943 Arosa[11] und Wendelstein[12], für 1950 Climax und Sacramento Peak[13]. Bei der angewandten Auswertungsmethode erwies sich dann eine ganz rohe Reduktion als hinreichend. Es wurden die Werte vom Wendelstein mit dem Faktor 1,6 auf jene von Arosa, die Werte von Sacramento Peak mit 0,7 auf jene von Climax reduziert. Wenn an einem Tage von beiden zusammengefaßten Observatorien Messungen vorlagen, wurde nach erfolgter Reduktion das Mittel aus beiden Werten genommen.

Um die M-Gebiete möglichst genau lokalisieren zu können, wurde — im Gegensatz zu älteren Untersuchungen — die Intensitätsverteilung in der Korona sowohl nach heliographischer Breite als auch nach heliographischer Länge berücksichtigt. Erstere wird in der Regel durch Messungen von 5 zu 5 Grad längs des E- und W-Randes der Sonne für jeden Tag einmal bestimmt. Durch Aneinanderreihung der einzelnen täglichen Messungen etwa des E-Randes erhält man dann angenähert die Verteilung in heliographischer Länge (1 Tag = 13,2 Grad). (Angenähert deswegen, weil 1. die *zeitliche* Aufeinanderfolge der am Sonnenrand gemessenen Intensitäten der *örtlichen* Aufeinanderfolge auf der Scheibe gleichgesetzt wird, was aber wegen der im allgemeinen langsamen Veränderlichkeit der Intensitäten bei bescheidenen Genauigkeitsansprüchen erlaubt ist, und 2. bei den Randbeobachtungen die Intensität nicht an *einer* heliographischen Länge längs eines *radialen* Sehstrahls gemessen wird, sondern entlang eines die Korona *tangential* durchsetzenden Strahls, wodurch eine gewisse Ausgleichung über einen größeren Bereich in heliographischer Länge erfolgt.) Da nun die während der ganzen Lebenszeit der M-Störung gleichbleibenden oder zumindest dominierenden Besonderheiten der Intensitätsverteilung festgestellt werden sollten, wurde die mittlere Intensitätsverteilung während dieses Zeitraums bestimmt. In den einzelnen Rotationen wurde die heliographische Länge in Tagen vom Zentralmeridian des Sturmbeginns nach beiden Seiten gezählt und jeweils die Messungen der $(i-7)$-ten Tage

[11] M. Waldmeier, Die Sonnenkorona I, Basel 1951.
[12] Unveröffentlichte Beobachtungen.
[13] Ionospheric Data, CRPL Washington 1950.

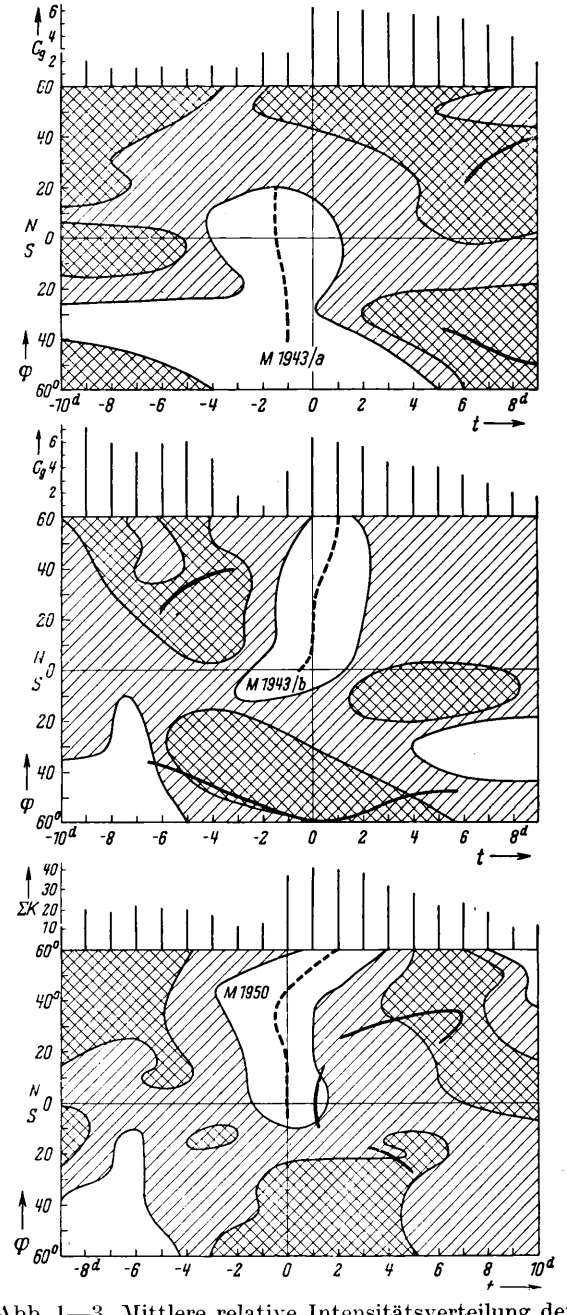


Abb. 1—3. Mittlere relative Intensitätsverteilung der grünen Koronalinie λ 5303 Å um den Zentralmeridian der Sonne am Tage des Beginns der M-Störungen 1943 a, 1943 b und 1950. Weiß: Intensität < 60%, schraffiert: 60—120% (in Abb. 2 140%), kariert: > 120 (140)% des Intensitätsmittel in jeder Breite. In den zentralen Intensitätsminima verbindet die strichlierte Linie die Position der relativ niedrigsten Intensitäten. — Die stark ausgezogenen Linien stellen schematisch die während der Lebensdauer der M-Störung vorhandenen langlebigen Filamente dar. — Am Oberrand der Abbildungen sind die Mittelwerte der C_9 bzw. jene der Tagessummen K_p aufgetragen.

des E-Randes und der $(i+7)$-ten Tage des W-Randes überlagert ($i = 0$ ist der Tag des Sturmbeginns). Dies wurde für den Bereich $i = -10$ bis $i = +9$ durchgeführt; das negative Zeichen bedeutet, daß das entsprechende Koronagebiet am Tag des Sturmbeginns bereits den Zentralmeridian der Sonne passiert hat.

Die so gewonnene mittlere Intensitätsverteilung der „grünen" Korona zeigt bei jeder der drei M-Störungen um den Zentralmeridian des Sturmbeginns herum ein Gebiet auffällig geringer mittlerer Intensität. Dieses tritt besonders klar hervor, wenn man die der Längenverteilung überlagerte Breitenverteilung der Intensität eliminiert, indem man anstatt der Absolutintensität in jeder Breite die Werte in Prozent des Intensitätsmittels dieser Breite angibt. Die Abb. 1—3 zeigen in einer Art Isophotendarstellung die so erhaltenen Kurven gleicher relativer Intensität für 60 und 120 (Abb. 2 140)% der mittleren Breitenintensität für die drei M-Störungen. Darüber sind die über den gleichen Zeitraum und in gleicher Weise gemittelten C_9- bzw. ΣK_p-Werte dargestellt.

Das übereinstimmende Auftreten eines Gebietes relativ (und auch absolut) geringer Linienintensität um den Zentralmeridian des Nulltages (= Tag des Sturmbeginns) zeigt, daß das gesuchte M-Gebiet damit identisch oder zumindest in ihm enthalten ist. Beachtenswert ist die erhebliche Ausdehnung dieses koronalen Intensitätsminimums in heliographischer Breite von 10^0—20^0 der einen Halbkugel bis zu 60^0 der andern Halbkugel reichend. Es hat damit auch, insbesondere bei M 1943/b und M 1950 (Abb. 2 und 3), annähernd jene Form und Lage, welche die Quelle der M-Partikel haben muß. Denn aus den charakteristischen Eigenschaften der M-Störungen läßt sich schließen, daß es sich bei dem sie verursachenden Korpuskularstrom „um ein dünnes, sehr ausgedehntes und sehr stabiles Band handelt, das wie ein Flügel mit der Sonne rotiert und mehr oder weniger senkrecht zur Ekliptik steht"[14]. Bei der Betrachtung der Tiefe und Breite dieser Koronaminima darf nicht übersehen werden, daß bei den derzeit allein möglichen Randmessungen infolge der schon erwähnten Ausgleichung der Intensität über einen größeren Bereich in heliographischer Länge eine Verflachung und Verbreiterung eintritt, durch welche selbst sehr scharfe und tiefe Intensitätsminima relativ breit erscheinen können. — Aus der zeitlichen Verschiebung der Mitte der M-Störungen gegenüber dem Meridiandurchgang des solaren M-Gebietes entnimmt man aus den Abbildungen eine mittlere Laufzeit der Partikelstrahlung von rund $3^d \pm 1,^d5$ in Übereinstimmung mit dem Resultat älterer Arbeiten. Die Zeitdifferenz Sturmbeginn — Meridiandurchgang des M-Gebietes beträgt demgegenüber $0,^d3 \pm 0,^d6$ mit deutlich geringerer Streuung. Sollte sich in weiteren Fällen bestätigen, daß der Zusammenhang Meridiandurchgang des M-Gebietes — Sturmbeginn enger ist als jener zur Sturmmitte, wäre dies ein wichtiger Hinweis für die Struktur des Partikelstromes. — Für die M-Störung M 1950 konnte die Untersuchung auch an der roten Koronalinie λ 6374 Å mit den Meßergebnissen von Climax und Sacramento Peak[13] durchgeführt werden und brachte im wesentlichen das gleiche Resultat wie bei der grünen Linie.

M-Störungen und langlebige Filamente

In den Abb. 1—3 sind jene Filamente eingezeichnet, welche während der ganzen oder zumindest während des größten Teils der Lebensdauer der M-Störungen auf der Sonne vorhanden waren. Als Grundlage hiefür dienten für das Jahr 1943 die „Cartes synoptiques" von Meudon[15], für 1950 die Chromosphärenbeobachtungen des Sonnenobservatoriums Kanzelhöhe. Ein gleichbleibender zeitlicher Zusammenhang zwischen dem Meridiandurchgang der einzelnen festgestellten langlebigen Filamente und dem Beginn der M-Störungen ist offensichtlich nicht vorhanden, so daß keine der M-Störungen einem dieser Filamente zugeordnet werden kann.

[14] K. O. Kiepenheuer, Z. Naturforschg. **6a**, 627 [1951].

[15] L. d'Azambuja u. R. Servajean, Cartes synoptiques de la chromosphère solaire, Vol. I, Fasc. IX (1952).

Der Barometereffekt großer Luftschauer*

Von Anselm Citron

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **7a**, 712–721 [1952]; eingegangen am 13. Juni 1952)

Es soll untersucht werden, inwieweit der Barometereffekt (B.E.) großer Luftschauer von der mittleren Teilchendichte der Schauer abhängt. Zu diesem Zweck wurden während eines halben Jahres auf einer Bergstation Luftschauer registriert mit einer Apparatur, die aus 5 Zählrohrgruppen bestand. Simultan wurden registriert:

a) Schauer, die alle 5 Gruppen treffen: Dichte Schauer.
b) Schauer, die nur 3 oder 4 Gruppen treffen: Dünne Schauer.

Entsprechendes während einer anderen Periode mit nur 4 Zählrohrgruppen.

Mit derselben Apparatur in den verschiedenen Anordnungen wurden anschließend die verschiedenen Schauerhäufigkeiten auf einer Talstation gemessen. Sie wurden mit denen auf der Bergstation verglichen. Auch dieser Vergleich liefert B.E.-Werte.

Es ergibt sich folgendes:

1. Aus den auf der Bergstation gemessenen Häufigkeiten errechnet sich ein integrales Spektrum $H(D)$ der Teilchendichte D im Schauer: $H(D) \sim D^{-1,38}$.

2. Hieraus ergibt sich, daß die mittlere Teilchendichte der Schauer, die oben als dicht bezeichnet wurden, sich zu der der dünnen verhält wie 6,5:1.

3. Die Messungen im Winterhalbjahr ergeben übereinstimmend einen B.E., der für die dichteren Schauer um 10—20% höher liegt als für die dünneren. Die Meßzeit reicht jedoch nicht aus, um die Differenz sicherzustellen. Die B.E.-Werte liegen hier meist um 7—9%/cm Hg.

4. Die Messungen im Sommerhalbjahr ergeben einen B.E. von etwa 12%/cm Hg. Hier tritt kein Unterschied zwischen dichteren und dünneren Schauern auf.

5. Die Differenz des B.E. für die dichteren und für die dünneren Schauer ließe sich dahingehend erklären, daß wir in den dichteren überwiegend solche erfassen, die in relativ geringer Höhe ausgelöst worden sind. Dann messen wir im B.E. der dichteren Schauer in Wirklichkeit den B.E. der Komponente, die sie auslöst. Dieser B.E. ist jedoch aus anderen Messungen bekannt und liegt hoch.

6. Die jahreszeitlichen Änderungen lassen sich vielleicht durch die Überlagerung eines Temperatureffektes oder durch eine Dichteänderung in den höchsten Schichten der Atmosphäre erklären.

7. Es wurde auch nach Tagesgängen gesucht. Ein Sternzeitgang ist nicht zu bemerken. Bei der Sonnenzeit liegen die Intensitätsmittel der Stunden von 0 bis 12^h systematisch über denen von 12 bis 24^h. Die Differenz der Mittelwerte beträgt jedoch nur $0{,}67 \pm 0{,}3\%$.

Die großen Luftschauer wurden 1938 von Auger[1] und von Kolhörster[2] entdeckt. Sobald man daranging, sie längere Zeit hintereinander zu registrieren, fand man, daß ihre Häufigkeit (I) einen starken Barometereffekt (B. E.) zeigte, d. h. eine Änderung mit wechselndem Barometerstand (b). Durch

$$\frac{\Delta I}{I} = \beta \Delta b$$

läßt sich dieser Zusammenhang darstellen; darin ist β der Regressionskoeffizient des B. E., oder kurz der B. E.

Auger[3], Kolhörster[4] und viele andere haben sich mit diesem B. E. beschäftigt. Es werden stets negative Werte gefunden, entsprechend einer Absorption der Schauer in einer zusätzlichen Luftschicht. Der Zahlenwert bewegt sich um -10%/cm Hg. Jedoch streuen die Ergebnisse recht stark, obgleich immer längere Zeiten auf die Messung verwandt wurden. So finden Auger, Robley und Pluvinage[3] -15%/cm Hg, Kolhörster[4] $-7{,}7\%$/cm Hg.

Es liegt nahe, an eine systematische Abweichung zu denken. Einmal könnte der B. E. etwa durch

* Gekürzte Fassung einer Inauguraldissertation, Freiburg i. Br.

[1] P. Auger u. R. Maze, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **207**, 228 [1938].

[2] W. Kolhörster, I. Matthes u. E. Weber, Naturwiss. **26**, 576 [1938].

[3] P. Auger, Robley u. Pluvinage, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **209**, 536 [1939].

[4] W. Kolhörster, Physik. Z. **40**, 488 [1939].

Überlagerung einer anderen, nicht berücksichtigten Schwankung zeitlich und örtlich verschieden herauskommen. Cosyns[5] wirft andererseits die Frage auf, ob er von der benützten Anordnung abhängt, indem er ihn bei verschiedenen Zählrohrabständen bestimmt.

Er findet mit 3-fach-Koinzidenzen bei

0,3 m Abstand	— 4 bis — 5%/cm Hg
12 m Abstand	— 8%/cm Hg
18 m Abstand	— 16 ± 3%/cm Hg.

Diese Abstandsabhängigkeit wird zunächst von Auger[6] und Daudin[7] bestätigt. Sie finden bei

3 m Abstand	— 10 ± 1%/cm Hg
13 m Abstand	— 23 ± 7%/cm Hg

und zwar bei Messungen in zwei verschiedenen Höhen. Patané[8] mißt mit 2-fach-Koinzidenzen bei

2,5 m Abstand	— 10 ± 4 %/cm Hg
5 m Abstand	— 6,7 ± 4,3%/cm Hg,

also praktisch keine Abstandsabhängigkeit. In einer neueren Arbeit bestätigen dann A. und J. Daudin[9] die Unabhängigkeit vom Abstand auf Grund längerer Messungen in verschiedenen Höhen, mit verschieden großen Zählrohrflächen, verschiedenen Anzahlen von Zählrohrgruppen in Koinzidenz und verschiedenen Abständen der Gruppen. Ihre Werte liegen zwischen — 7,7 und — 10,3%/cm Hg, ohne daß man einen systematischen Einfluß einer der variierten Größen angedeutet findet.

Clay[10] mißt — 14%/cm Hg, und zwar sowohl mit Gruppen unter Pb als mit offenen; weiter meint er, ein Voreilen der Intensitätsschwankung, also eine Abhängigkeit mehr vom Druckgradienten als vom absoluten Wert des Druckes angedeutet zu finden. Auch Millar[11] mißt mit offenen und mit Pb gepanzerten Zählrohrgruppen, ohne eine systematische Abweichung zu finden. Er faßt zu einem Mittelwert — 11,3 ± 1,0%/cm Hg zusammen.

Cocconi untersucht in einer theoretischen Arbeit[12] die Abhängigkeit des zu erwartenden B.E. von der Zählrohrfläche, also von der im Mittel erfaßten Schauerdichte, die natürlich mit abnehmender Zählrohrfläche wächst. Er geht dabei von der Kaskadentheorie aus und sagt eine Abnahme des B.E. mit zunehmender Schauerdichte voraus (Tab. 1).

In der vorliegenden Arbeit soll die Abhängigkeit des B. E. von der im Mittel erfaßten Schauerdichte experimentell untersucht werden.

Statt verschiedener Zählrohrflächen sollen Anordnungen mit verschiedener Anzahl Zählrohrgruppen in Koinzidenz benutzt werden. Zwei Anordnungen sollen jeweils simultan betrieben werden, damit etwaige langperiodische Schwankungen der Schauerhäufigkeit oder des B.E. das Ergebnis nicht verfälschen. In einer kurzen Mitteilung[13] wurden die bis zum 31. 3. 51 erhaltenen Ergebnisse bekanntgegeben.

Apparatur

Die benutzte Anordnung bestand aus 5 Zählrohrgruppen, die in einer horizontalen Ebene nebeneinander in etwa gleichen Abständen angeordnet waren. Abb. 1 gibt die Anordnung wieder.

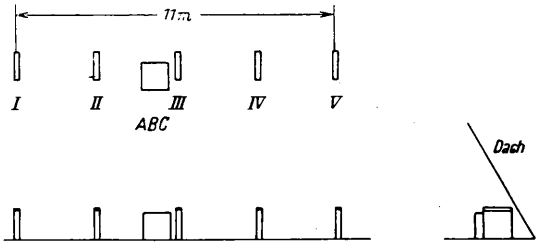


Abb. 1. Anordnung der Zählrohrgruppen. I bis V bezeichnen die einzelnen Gruppen, ABC den Ort der Endverstärker und Versorgungsgeräte.

Der Abstand der äußersten Gruppen betrug 11 m. Wir wollen die Gruppen mit I, II, III, IV, V bezeichnen. Es wurden Koinzidenzen der 3 Gruppen I, III und V (Anordnung 3) und Koinzidenzen aller 5 Gruppen (Anordnung 5) registriert. Zeitweilig wurde Gruppe II oder IV stillgelegt; dann wurden 3-fach- und 4-fach-Koinzidenzen registriert.

S [cm²] / $\overline{D}$ [m⁻²]		10 3340	50 668	200 167	1000 33,4	5000 6,68
B.E. [%/cm Hg]	$\delta = 1{,}6$	— 7,5	— 8,5	— 9,5	— 11	— 12
	$\delta = 1{,}8$	— 8	— 10	— 11	— 12,5	— 14

Tab. 1. Barometereffekt großer Schauer bei verschiedenen Dichten, die von 3 Zählrohrgruppen in Koinzidenz im Mittel erfaßt werden, nach einer theoretischen Arbeit von G. Cocconi.
S Fläche einer Zählrohrgruppe, $\overline{D}$ Aus S nach Gl. (2) berechnete mittlere Dichte, δ Exponent des Energiespektrums der Primärelektronen.

[5] M. G. E. Cosyns, Nature [London] **145**, 668 [1940].
[6] P. Auger, J. Daudin, Physic. Rev. **61**, 91 [1942].
[7] J. Daudin, Ann. Physique **18**, 145 [1943].
[8] S. Patané, Ciment **19**, 169 [1942].
[9] A. u. J. Daudin, J. Physique Radium **10**, 394 [1949].
[10] J. Clay, Physica **16**, 278 [1950].
[11] D. D. Millar, Proc. Roy. Irish Acad. Dublin, Sect. A **54**, 115 [1951].
[12] G. Cocconi, Physic. Rev. **72**, 964 [1947].
[13] A. Citron, Z. Naturforschg. **6a**, 334 [1951].

Jede Gruppe bestand aus 6 Zählrohren, die parallel geschaltet waren. Die effektive Zählfläche betrug etwa 1700 cm² pro Gruppe.

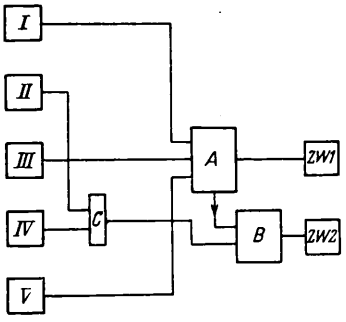


Abb. 2. Blockschema der Schaltung.
I bis V sind die Zählrohrgruppen mit den angebauten Vorverstärkern, ABC sind Koinzidenz- und Endstufen, ZW Zählwerke.

Abb. 2 gibt ein Blockschema der elektronischen Anordnung. A ist eine 3-fach-Koinzidenzstufe, die einen Ausgang an das Zählwerk ZW 3 hat. Die Impulse von den Gruppen II und IV werden in der Stufe C zu 2-fach-Koinzidenzen gemischt. Stufe B endlich registriert auf dem Zählwerk ZW 5 Koinzidenzen zwischen den Stufen A und C, also 5-fach-Koinzidenzen zwischen allen Eingangsstufen. Der Umweg über die Stufe C wurde gewählt, damit die Laufzeit der Impulse aller Eingangsstufen durch die Verstärker etwa gleich wurde. Andernfalls treten Verluste an wahren Koinzidenzen ein. Die Zählwerkstände wurden automatisch alle halbe Stunde auf Registrierfilm festgehalten.

Um Netzausfälle, bei denen die Apparatur stillag, zu bemerken, war eine besondere Vorrichtung angebracht.

Nach Fertigstellung der Apparatur wurden folgende Messungen vorgenommen. Die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählrohre und das richtige Arbeiten der Koinzidenzstufen wurde in einer Teleskopanordnung geprüft. Weiter wurde das Auflösungsvermögen der Koinzidenzstufen mit Hilfe eines radioaktiven Präparates bestimmt. Es ergab sich für die Endstufe A:

$$\tau_A = 2{,}8 \pm 0{,}2\ \mu\,\text{sec},$$

entsprechend für die Endstufe B:

$$\tau_B = 4{,}9 \pm 0{,}2\ \mu\,\text{sec}.$$

Das geringere Auflösungsvermögen von B ist aus der Schaltung verständlich. Die daraus berechnete erwartete Anzahl zufälliger Koinzidenzen ist genügend klein gegen die Zahl der später gemessenen wahren Koinzidenzen.

Messung

Um den Betrieb der Apparatur zu überwachen, wurden regelmäßig Kontrollen der Zählrohre und Verstärker durchgeführt.

Die Hauptregistrierung wurde auf dem Schauinsland bei Freiburg (1230 m) durchgeführt, und zwar auf dem Dachboden des Fraunhofer-Instituts unter einem schrägen Holzschindeldach von etwa 10 g cm^{-2}. Sie erstreckte sich vom 16. 10. 1950 bis 25. 5. 1951. Dabei sind die 3-fach-Koinzidenzen nach Möglichkeit lückenlos registriert; die Reihe der 5-fachen wurde durch eine Registrierung von 4-fachen unterbrochen.

Die Barometerwerte wurden einem Barographen entnommen, dessen Anzeige mehrmals wöchentlich mit einem Hg-Barometer verglichen und entsprechend korrigiert wurde. Der erhaltenen

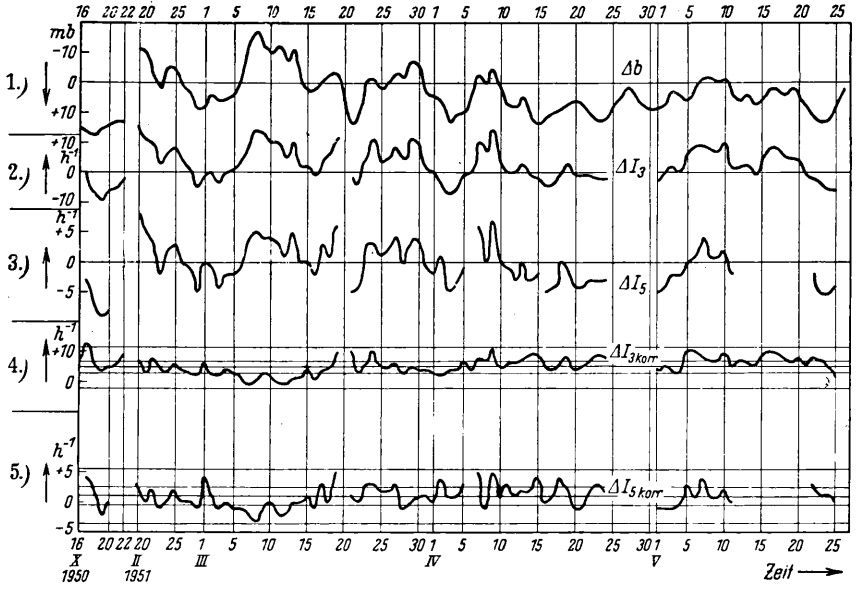


Abb. 3. Meßperiode vom 17. bis 20. 10. 1950 und 20. 2. bis 25. 5. 1951 auf dem Schauinsland. Laufende Auftragung der Tagesmittel:

1. des Barometerstandes (invers)
2. der Häufigkeit von 3-fach-Koinzidenzen
3. „ „ „ 5-fach-Koinzidenzen
4. „ „ „ 3-fach-Koinzidenzen } bar.-
5. „ „ „ 5-fach-Koinzidenzen } korr.

Alle Werte sind als Abweichungen von provisorischen Mittelwerten angegeben. Bei 4 und 5 ist außerdem der wahre Mittelwert über die ganze Periode sowie der einfache und dreifache statistische Standardfehler für die Tageswerte angegeben.

Kurve wurden Stundenmittel des Barometerstandes entnommen, die in Tabellen zusammengestellt und dann zu Tagesmitteln zusammengezogen wurden.

Die anfallenden Registrierfilme wurden meistens wöchentlich ausgewertet. Dabei wurden i. allg. nur die Zählwerkstände zu den vollen Stunden berücksichtigt. Aus diesen wurden die Koinzidenzzahlen für jede Stunde gebildet und mit diesen provisorisch der störungsfreie Gang der Apparatur beurteilt. Dann wurden sie zu Tagesmitteln zusammengefaßt (jeweils von 11 bis 11 h WZ). Diese Tagesmittel wurden laufend aufgetragen, zusammen mit den Tagesmitteln des Barometerstandes. Dann wurden die Intensitätsmittel mittels eines provisorischen Regressionskoeffizienten auf Barometereinfluß korrigiert. Die laufende Auftragung der korrigierten Werte gibt Aufschluß über Schwankungen der Intensität durch apparative oder sonstige Einflüsse; ihr Verlauf erlaubt eine weitere Kontrolle des Ganges der Apparatur. In Abb. 3 ist als Beispiel die laufende Auftragung der Tagesmittel für die Periode wiedergegeben, in der 3-fach- und 5-fach-Koinzidenzen gleichzeitig registriert wurden.

Um Aufschluß zu erhalten über einen etwaigen Sonnen- oder Sternzeitgang, wurden die Stundenwerte der Intensität der 3-fach-Koinzidenzen einzeln mit Hilfe der entsprechenden Barometerstände korrigiert und dann über die gesamte Meßzeit nach gleichen Sonnen- oder Sternzeiten aufaddiert.

Vom 3. 8. bis 2. 11. 1951 wurde auf dem Dachboden des Pharmakologischen Instituts der Universität in Freiburg eine weitere Registrierung durchgeführt, die einem Vergleich der mittleren Häufigkeiten auf beiden Höhen dienen sollte. Anordnung und Auswertungsmethoden waren dieselben wie oben. Wegen der geringen Intensität und kurzen Meßdauer wurde hier nicht nach einem Tagesgang gesucht.

Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. Dort sind jeweils mittlerer Luftdruck und mittlere Häufigkeiten sowie Regressions- und Korrelationskoeffizienten für jede Meßperiode gegeben. Diese Daten wollen wir nun nacheinander besprechen. Zuvor müssen wir aber noch überlegen, inwieweit unsere Apparatur der gestellten Aufgabe, Schauer verschiedener mittlerer Dichte simultan zu registrieren, genügt.

Auswertung der Ergebnisse und Diskussion

Dichtespektrum und mittlere Dichte

Der Zweck der Messung war, die Abhängigkeit des B.E. von der im Mittel durch die Apparatur erfaßten Teilchendichte zu untersuchen. Es ist nun zunächst festzustellen, welche Dichtebereiche die beschriebene Apparatur erfaßt.

Alle Schauer, die überhaupt registriert werden, werden zunächst als 3-fach-Koinzidenzen I, III, V registriert. Ein Teil davon trifft auch die zusätzlichen Gruppen II und IV. Diese Schauer werden auch als 5-fach-Koinzidenzen registriert. Der andere Teil trifft mindestens eine der Gruppen II oder IV nicht, er wird also nur als 3-fach-Koinzidenz registriert. Wir erhalten die Häufigkeit dieser Schauer, wenn wir von der Zahl der 3-fach-Koinzidenzen die der 5-fachen substrahieren [(3—5)-fach-Koinzidenzen].

Nun ist qualitativ ohne weiteres deutlich, daß es sich bei den 5-fach-Koinzidenzen im Mittel um dichtere Schauer handelt als bei denen, die die Zusatzgruppen nicht treffen. Die letzteren stellen also die teilchenärmeren Schauer dar. Die mittlere Dichte für die 5-fachen muß also am höchsten liegen und für die 3—5-fachen am niedrigsten. Analoges kann man sich für die Anordnung mit 3- und 4-fachen Koinzidenzen überlegen.

Um ein quantitatives Maß für die mittlere Teilchendichte $\bar{D}$ der von der Apparatur erfaßten Schauer zu erhalten, soll von dem integralen Dichtespektrum ausgegangen werden, d. h. von der Häufigkeit $H(D)$, mit der Schauer einer Dichte $\geq D$ am Ort der Apparatur vorkommen, und weiter von der Ansprechwahrscheinlichkeit A der Apparatur, die von dieser Teilchendichte abhängt.

Dann ist die Zahl C der registrierten Koinzidenzen

$$C = \int_0^\infty H'(D)\, A(D)\, \mathrm{d}D \tag{1}$$

[$H'(D)$ stellt das differentielle Spektrum dar.]

Als mittlere Dichte kann man dann wie Singer[14] einführen:

$$\bar{D} = \frac{\int_0^\infty D H'(D)\, A(D)\, \mathrm{d}D}{\int_0^\infty H'(D)\, A(D)\, \mathrm{d}D}. \tag{2}$$

Als Dichtespektrum setzt man gewöhnlich ein Potenzspektrum an

$$H(D) = K D^{-\gamma}. \tag{3}$$

[14] S. F. Singer, Physic. Rev. 81, 579 [1951].

In der vorläufigen Mitteilung[13] wurde ein Exponent $\gamma = 1{,}5$ benutzt, der experimentell oft gefunden wurde[15–18] und mit dem sich leicht rechnen läßt.

Hier soll γ in folgender Weise bestimmt werden: Zunächst wird die Ansprechwahrscheinlichkeit $A(D)$ für die verschiedenen Anordnungen berechnet. Dann werden diese Ergebnisse und die gemessenen Koinzidenzzahlen C in (1) eingesetzt und daraus das für unsere Höhe und Anordnung gültige γ und damit $\overline{D}$ berechnet.

Die Wahrscheinlichkeit A_n dafür, daß n gleiche Flächen gleichzeitig getroffen werden, ist bekanntlich

$$A_n = (1 - e^{-SD})^n ,$$

wo S die effektive Zählrohrfläche einer Gruppe ist.

Geht man mit den Ausdrücken für $A_n(D)$ und $H(D)$ [aus (3)] in (1) ein, so erhält man

$$C_n = \int_0^\infty - \gamma K D^{-\gamma-1} (1 - e^{-SD})^n \, \mathrm{d}D.$$

Dieses Integral ist etwa bei Daudin[19] ausgewertet. Es führt den Ausdruck

$$C_n = K \frac{(1-\gamma)!}{\gamma(\gamma-1)} S^\gamma \sum_1^n (-1)^l \binom{l}{n} l^\gamma \qquad \begin{matrix} 2 > \gamma > 0 \\ n > \gamma . \end{matrix}$$

Aus Tab. 4 entnimmt man nun die mittleren Häufigkeiten, reduziert sie auf gleichen mittleren Luftdruck und probiert, welches γ diese Verhältnisse am besten wiedergibt. Es zeigt sich, daß $\gamma = 1{,}38$ am besten geeignet ist. Tab. 2 gibt die Zusammenstellung.

Anordnung	3	4	5	3—5	3—4
Gemessen	100	67,9 ± 0,3	53,2 ± 0,2	46,8 ± 0,2	32,0 ± 0,3
Berechnet $\gamma = 1{,}38$	100	68,0	53,2	46,8	32,0
Berechnet $\gamma = 1{,}5$	100	64,3	49,6	50,0	35,4

Tab. 2. Verhältnisse der Intensitäten für die verschiedenen Anordnungen, experimentell auf dem Schauinsland gefunden und theoretisch mit verschiedenen Dichteexponenten γ errechnet.

Da γ aus C_3/C_5 festgelegt ist, spricht die Tatsache, daß auch C_3/C_4 vollkommen richtig wiedergegeben wird, für die Berechtigung des Ansatzes und die saubere Funktion der Apparatur.

Der Wert 1,38 des Dichteexponenten ist in Übereinstimmung mit genaueren Messungen von Singer[14] ($\gamma = 1{,}4$) und G. und V. Cocconi[20], die, allerdings für eine Höhe von 260 m, eine Formel angeben, die, auf unsere Apparatur angewandt, $\gamma = 1{,}38$ ergibt. Für größere Höhen finden sie noch kleinere γ. Broadbent, Kellermann, Hakeem[21] finden 1,42 ± 0,2. Demgegenüber stehen die früher zitierten Arbeiten mit $\gamma = 1{,}5$.

Setzen wir unser $\gamma = 1{,}38$ in (2) ein, dann erhalten wir für die gesuchte mittlere Dichte $\overline{D}$ die Werte der Tab. 3.

Anordnung	5	4	3	3—5	3—4
$\overline{D}$ [m^{-2}]	32,6	29,6	19,6	4,84	4,30

Tab. 3. Die mittleren vom den verschiedenen Anordnungen erfaßten Teilchendichten $\overline{D}$, errechnet mit $\gamma = 1{,}38$.

Es ergeben sich also zwischen den simultan erfaßten Extremdichten folgende Verhältnisse:

$$\frac{\overline{D}_5}{\overline{D}_{3-5}} = 6{,}74, \quad \frac{\overline{D}_4}{\overline{D}_{3-4}} = 6{,}25,$$

d. h. man erfaßt bei jeder Registrierung zwei Dichtebereiche, die sich etwa um einen Faktor 6,5 unterscheiden.

Barometereffekte

Ein Teil der in Tab. 4 enthaltenen B. E.-Werte wurde aus Tagesmitteln der Intensität und des Luftdruckes nach dem gebräuchlichen Schema der Korrelationsrechnung ermittelt. Fehlte der Intensitätswert für eine Anordnung an einem Tage infolge einer Störung, dann wurde auch der Wert für die andere, simultan betriebene Anordnung weggelassen, auch wenn diese einwandfrei gearbeitet hatte. In Abb. 4 ist als Beispiel der Zusammenhang zwischen Intensität und Druck für die Perioden 1 und 4 graphisch dargestellt. Es ist jeweils die relative Abweichung der Intensität von einem provisorischen

[15] A. T. Biehl u. H. V. Neher, Physic. Rev. **83**, 1169 [1951].
[16] S. M. Mitra u. W. G. V. Rosser, Proc. physic. Soc., Ser. A **62**, 364 [1949].
[17] R. Maze, A. Fréon, J. Daudin u. P. Auger, Rev. mod. Physics **21**, 14 [1949].
[18] R. Williams, Physic. Rev. **74**, 1689 [1948].
[19] J. Daudin, J. Physique Radium 8, 301 [1947].
[20] G. Cocconi, V. Cocconi-Tongiorgi, Physic. Rev. **75**, 1058 [1949].
[21] D. Broadbent, E. W. Kellermann u. M. A. Hakeem, Proc. phys. Soc., Ser. A **63**, 864 [1950].

Mittelwert $\Delta I/\bar{I}$ als Funktion der Barometerabweichung Δb aufgetragen; Δb ist in Schritten von 1 mb angegeben. Mehrere Intensitätswerte, die in dasselbe Druckintervall fallen, sind zu einem Wert mit entsprechend kleinem Standardfehler zusammengezogen.

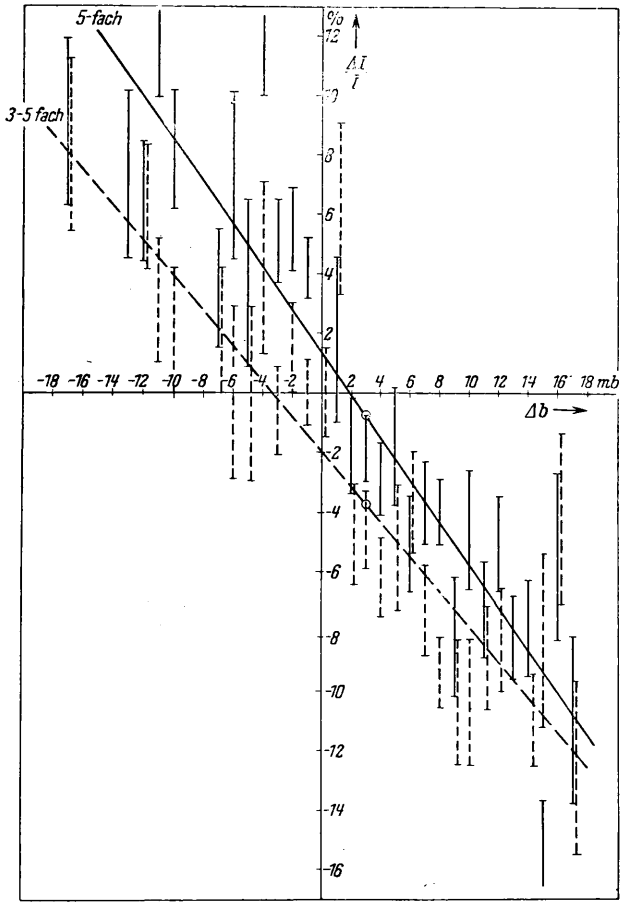


Abb. 4. Intensitätsmittel als Funktion des herrschenden Barometerstandes für die Perioden 1 und 4. Die eingezeichnete Gerade ist die errechnete Regressionsgerade, der markierte Punkt auf ihr der Schwerpunkt der Verteilung. Ausgezogene Linien beziehen sich auf die Anordnung 5 (dichte Schauer), gestrichelte auf die Anordnung 3—5 (dünne Schauer).

Bei dieser Art der B.E.-Bestimmung erhalten naturgemäß die Tage extremen Luftdruckes ein starkes Gewicht. Haben solche Tage einen durch eine apparative Schwankung oder durch einen äußeren, luftdruckunabhängigen Einfluß bestimmten Intensitätswert, so wird sich der B.E.-Wert erheblich verfälschen. Deshalb wurde besonders an diesen Tagen darauf geachtet, ob sie in der laufenden Auftragung der korrigierten Werte wie in Abb. 3 oder im Korrelogramm wie in Abb. 4 irgendwie auffielen. In solchen Fällen wurde die Korrelationsrechnung probeweise unter Weglassung dieser Tage erneut durchgeführt. Es ergeben sich dann zwar manchmal etwas abweichende B. E.-Werte, jedoch ändert sich das allgemeine Bild der Tab. 4, besonders in bezug auf die B. E.-Differenz zwischen dichten und dünnen Schauern, dadurch nicht.

Die übrigen in Tab. 4 enthaltenen B.E.-Werte wurden aus dem Vergleich der auf dem Schauinsland und in Freiburg gemessenen Intensitäten (I_S bzw. I_F) ermittelt. Unter der Annahme einer exponentiellen Intensitätsabnahme mit der Tiefe der Atmosphäre errechnet sich der B. E. hieraus nach:

$$\beta = \frac{100 \ln I_S/I_F}{\Delta b}.$$

Wegen der großen Druckdifferenz Δb erhält man so recht genaue B.E-Werte. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch, daß sie viel empfindlicher ist auf etwaige apparative Einflüsse, da hier die Absolutwerte der Intensitäten eingehen. Auch liegen die Messungen auf beiden Höhen zeitlich nacheinander, so daß langperiodische Intensitätsschwankungen ebenfalls das Resultat beeinflussen können. Sollte der B.E. zeitlich nicht konstant sein, so muß man darauf achten, wie die zwei zu vergleichenden Perioden liegen.

Die Betrachtung der B.E.-Werte in Tab. 4 zeigt zunächst, daß verschiedene Meßreihen verschiedene mittlere B.E.-Werte aufweisen. Diejenigen der Periode 1 und 2 liegen am niedrigsten, Periode 3 höher und die Perioden 4 und 5 am höchsten. Eine Differenz des B.E. für dichte und dünne Schauer ist in den Perioden 1 bis 3 vorhanden, bei 4 und 5 nicht merklich. Nun fallen die Perioden 1 und 2 in den Winter, 3 in den Herbst und 4 und 5 in das Frühjahr. Es wäre denkbar, daß die gefundenen Abweichungen im B.E. jahreszeitlich bedingt sind. Darauf soll später zurückgekommen werden.

Zunächst sollen die Ergebnisse der 3 ersten Meßreihen besprochen werden, die in Herbst und Winter fallen. Wägt man die Messungen unter Beachtung der Korrelationskoeffizienten und hält sich die eben angestellten Betrachtungen über die beiden Methoden der B.E.-Bestimmung gegenwärtig, dann kommt man zu folgendem Schluß: In den fraglichen Perioden ist der B.E. für dichte Schauer größer als für die dünnen. Die Differenz kann noch nicht als gesichert gelten, sie wird durch längere Meßreihen bestätigt werden müssen.

Meßperiode und Anordnung		Ort *	Meßzeit	mittl. Luftdruck	ausgewertete Tage	mittl. Häufigkeit d. dichten Schauer (5 bzw. 4)	mittl. Häufigkeit d. dünnen Schauer (3—5 bzw. 3—4)
				mb		h^{-1}	h^{-1}
1.	3 und 5 I	S	17. bis 20. 10. 1950 20. 2 bis 31. 3. 1951	873	43	55,6 ± 0,2	48,8 ± 0,2
2.	3 und 4	S	21. 11. 1950 bis 19. 2. 1951	872	57	72,1 ± 0,2	34,0 ± 0,2
3.	3 und 4	F	3. bis 5. 8. und 22. 9. bis 2. 11. 1951	981	36	26,5 ± 0,2	15,1 ± 0,13
4.	3 und 5 II	S	1. 4. bis 25. 5. 1951	880	38	53,5 ± 0,2	47,4 ± 0,2
5.	3 und 5	F	6. 8. bis 18. 9. 1951	982	40	20,9 ± 0,14	18,5 ± 0,14

Tab. 4. Zusammenstellung der Meßergebnisse. * S = Schauinsland (1230 m), F = Freiburg (280 m)

Immerhin kann man untersuchen, wie der angedeutete Effekt sich mit den Meßergebnissen anderer Autoren verträgt und wie er zu erklären ist.

Zum Vergleich eignen sich die eingangs erwähnten experimentellen Arbeiten über den B.E. weniger, da nie mit zwei Anordnungen simultan gemessen wurde.

Man kann nur feststellen, daß unsere B.E. sich im Bereich der von anderen Autoren gemessenen Werte bewegen, und daß in den Arbeiten, bei denen mit verschiedenen Zählrohrflächen und verschiedener Anzahl Zählrohrgruppen in Koinzidenz in aufeinanderfolgenden Meßreihen gearbeitet wurde, keine Abhängigkeit von der erfaßten mittleren Teilchendichte, wohl aber größere Abweichungen zwischen mehreren Meßreihen mit der gleichen Anordnung gefunden wurden.

Besser eignen sich zum Vergleich die Messungen auf verschiedenen Höhen.

Maze, Fréon, Daudin und Auger[17] messen in Paris und in 3000 m Höhe mit 9 Zählrohrgruppen und registrieren 3-fach-, 4-fach-, . . ., 9-fach-Koinzidenzen getrennt. Die höheren Koinzidenzen nehmen mit der Höhe deutlich stärker zu als die niederen. Dies würde also einen höheren B.E. der dichteren Schauer bedeuten.

Biehl und Neher[15] geben Kurven von einem Flugzeugaufstieg. Sie messen 6- und 4-fach-Koinzidenzen. Allerdings haben die Zählrohrgruppen bei den 4-fachen nur 0,5 m Abstand. Sie finden in dem untersten Höhenbereich, der uns allein interessiert, einen etwas steileren Anstieg der 6-fachen gegenüber den 4-fachen.

In anderen Arbeiten ist nach der Änderung des Dichteexponenten γ mit der Höhe gesucht. Nun bedeutet ein kleinerer Wert von γ in der Höhe, daß das Spektrum flacher verläuft, d. h. die dichteren Schauer in der Höhe relativ häufiger sind als unten. Nach oben abnehmendes γ ist also gleichbedeutend mit einem B.E., der für die dichteren Schauer größer ist als für die dünneren.

G. und V. Cocconi[20] messen in 260 m und 3260 m Höhe. Sie finden, daß für Schauerdichten, wie wir sie erfassen, γ mit der Höhe leicht abnimmt.

Maze[22] findet bei einem Flugzeugaufstieg

$$\gamma = 1{,}67 \pm 0{,}1 \text{ auf Seehöhe,}$$
$$\gamma = 1{,}41 \pm 0{,}05 \text{ in } 7000 \text{ m Höhe.}$$

Demgegenüber steht ein Aufstieg von Kraybill[23] der bei 720 m $\gamma = 1{,}53 \pm 0{,}06$ und bei 9200 m $\gamma = 1{,}75 \pm 0{,}06$ findet. Nach größeren Höhen nimmt γ noch weiter zu. Es wäre denkbar, daß γ mit der Höhe erst ab-, dann zunimmt. Nach Cocconi[20] ist der Gang von γ mit der Höhe auch für verschiedene von der Apparatur erfaßte Dichtebereiche verschieden.

Endlich kann man eine Arbeit von Williams[18] heranziehen, der mit Ionisationskammern mißt. Er findet aus Messungen in 4300 m und 3050 m Höhe ein Intensitätsverhältnis von 3,6 ± 0,4 entsprechend einem B.E. von 15,8 ± 1,8%/cm Hg. Seine Schauer haben eine Gesamtteilchenzahl zwischen 10^5 und 10^7. Solche Schauer erzeugen über unserer Apparatur im Mittel Dichten, die weit über denen liegen, die wir hauptsächlich registrieren. Somit ergäbe sich auch hier für eine große Dichte ein großer B.E.

Man kommt also zu dem Schluß, daß die Höhenmessungen in niederen Schichten überwiegend auf eine für dichtere Schauer stärkere Höhenabhängigkeit weisen.

Es soll nun versucht werden, diesen Effekt zu erklären. Das alte Bild der großen Luftschauer sah folgendermaßen aus: Ein einfallendes Primärteilchen löst am Atmosphärenscheitel ein sehr energiereiches Elektron oder Quant aus. Von diesem geht

[22] R. Maze, Physic. Rev. **73**, 418 [1948].

[23] H. L. Kraybill, Physic. Rev. **76**, 1092 [1949].

B.E. der dichten Schauer	B.E. der dünnen Schauer	Δ B.E. **	Art der Ermittlung	Korrelationskoeffizient des B.E. der dichten Schauer	Korrelationskoeffizient des B.E. der dünnen Schauer
%/cm Hg	%/cm Hg	%/cm Hg		%	%
— 9,4 ± 0,7	— 7,1 ± 0,7	2,3 ± 1,0	Korrelationsr.	— 91 ± 3	— 80 ± 5
— 10,2 ± 1,0	— 7,1 ± 1,5	3,1 ± 1,8	Korrelationsr.	— 83 ± 4	— 54 ± 9
— 12,3 ± 0,2	— 9,9 ± 0,3	2,4 ± 0,4	Vergleich mit Periode 2		
— 11,3 ± 1,5	— 12,6 ± 1,8	— 1,3 ± 2,3	Korrelationsr.	— 79 ± 6	— 76 ± 7
— 12,2 ± 0,2	— 12,1 ± 0,2	0,1 ± 0,3	Vergleich mit Perioden 1 und 4		

** ΔB.E. = Differenz des Betrages des Barometereffekts der dichten und dünnen Schauer.

durch Paarbildung und Bremsstrahlung an Kernen von Luftmolekülen eine Elektronenkaskade aus, die ein Maximum der Teilchenzahl erreicht und dann allmählich ausstirbt, wenn bei niederen Teilchenenergien die Energieverluste durch Ionisation überwiegen.

Hier ist ohne weiteres deutlich, wie der negative B.E. zustande kommt: Bei höherem Barometerdruck befinden wir uns unter einer dickeren Luftschicht. Da die Kaskadenprozesse alle in Materie stattfinden, geraten wir dadurch mit unserer Apparatur in ein späteres Stadium der Schauerentwicklung. Da nun die meisten Schauer ihr Maximum oberhalb unserer Höhe schon überschritten haben, bedeutet das, daß wir in ein teilchenärmeres Gebiet des Schauers kommen, oder der Schauer uns überhaupt nicht mehr erreicht.

Auf diesem einfachen Bild ist die theoretische Arbeit von Cocconi[12] aufgebaut. Ein Blick auf die Tab. 1 und 3 lehrt uns, daß wir nach Cocconis Arbeit einen B E. zwischen — 11 und — 14%/cm Hg erwarten müßten. Für die dichteren Schauer sollte er aber um 1 bis 1,5%/cm Hg niedriger liegen als für die dünneren. Das steht im Widerspruch zu unserem Ergebnis.

Nun hat sich inzwischen auch das Bild, das man sich von der Kaskadenentwicklung macht, etwas geändert. Als Primärakt nimmt man eine Kernexplosion an. Bei dieser werden Nukleonen und Mesonenbündel ausgesandt. Die neutralen Mesonen, die mit kurzer Lebensdauer in 2 Photonen zerfallen, kann man als Ausgangspunkt für Elektronenkaskaden betrachten. Bis dahin wäre das alte Bild der Luftschauerentstehung nur vervollständigt. Es kompliziert sich jedoch, wenn man bedenkt, daß die anderen ausgesandten Teilchen auch in die Atmosphäre eindringen und in verschiedenen Höhen Kernreaktionen auslösen, bei denen wiederum Mesonen entstehen können; über die neutralen können neue Luftschauer erzeugt werden. Statt der einen, in einer bestimmten Höhe von einem Primärteilchen bestimmter Energie ausgelösten Kaskade erhält man so als Luftschauer ein Gemisch von Kaskaden, die von Teilchen verschiedener Energie in verschiedenen Höhen ausgelöst werden. Ob man einen bestimmten Einzelschauer als großen Schauer mit einer ausgedehnten Apparatur registriert, hängt ab von der Höhe über der Apparatur, in der der auslösende Prozeß stattfindet und von der Energie, mit der der Schauer beginnt.

Was dann als B.E. der Schauer gemessen wird, wird teilweise auf die Absorption der schauerauslösenden Partikeln in der Luft zurückzuführen sein, und zwar in um so stärkerem Maße, je größer die Luftschicht ist, durch die die Energie von der erzeugenden Partikel transportiert wird.

Den Barometereffekt dieser Partikeln kennt man aber aus Messungen. Für die Komponente, die durchdringende Schauer, also wohl Mesonenbündel, auslöst, finden Jánossy und Rochester[24] — 11,7 ± 2,7%/cm Hg. Meyer, Schwachheim und Wataghin[25] messen eine Höhenabhängigkeit,

[24] L. Jánossy u. G. D. Rochester, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **183**, 186 [1944].

[25] H. A. Meyer, G. Schwachheim, A. u. G. Wataghin, Physic. Rev. **76**, 598 [1949].

die einem B.E. zwischen $-9{,}2$ und $-14{,}0\%$/cm Hg entspricht. Walsh und Piccioni[26] finden dabei $-11{,}9\%$/cm Hg. Cocconi[27] gibt $-10{,}2\%$/cm Hg. an.

Der B.E. für Neutronen scheint etwas niedriger zu liegen, ebenso der B.E. von Teilchen, die Sterne ohne Mesonenbündel auslösen, die in Photoplatten registriert oder durch ihren Neutronenanteil nachgewiesen werden. Cocconi-Tongiorgi[28] gibt aus Höhenvergleichsmessungen — $10{,}3 \pm 1{,}1\%$/cm Hg, aus B.E.-Registrierungen — $10{,}6 \pm 0{,}6\%$/cm Hg an, Adams und Braddick[29] aus B.E.-Registrierungen — $9{,}25 \pm 0{,}20\%$/cm Hg.

Beide B.E. liegen im Bereich unserer für die großen Schauer gemessenen. Es wird wohl hauptsächlich die Mesonenbündel erzeugende Strahlung für die Bildung von Schauern auch in der tieferen Atmosphäre verantwortlich sein. Diese Strahlung zeigt aber, wie wir oben gesehen haben, einen B.E. von etwa -12%/cm Hg. Ihr B.E. stimmt also überein mit den höchsten B.E.Werten, die wir für unsere Schauer gefunden haben. In relativ geringer Höhe erzeugte Schauer werden einmal im anwachsenden Stadium ihrer Entwicklung, zum andern noch nicht so weit zerstreut sein wie in großer Höhe erzeugte; es liegt also nahe anzunehmen, daß sie vorwiegend als dichte Schauer auf unsere Apparatur fallen. *Man kann sich also vorstellen, daß wir im B.E. dichter Schauer vorwiegend den hohen B.E. der sie erzeugenden Teilchen messen.*

Nun bliebe noch zu erklären, warum der B.E. sich zeitlich ändert. Eine solche Änderung könnte zunächst vorgetäuscht werden, wenn die Schauerintensität sich noch durch einen anderen, etwa jahreszeitlich verlaufenden Einfluß ändert. Solange wir diesen Einfluß bei der Korrelationsrechnung nicht berücksichtigen, rechnen wir ihn in den B.E. hinein.

Daudin und Daudin[9] sagen z. B. einen Temperatureffekt voraus. Hodson[30], der vom April 1950 bis Januar 1951 in Manchester große Schauer registriert hat, findet einen Zusammenhang zwischen Monatsmittel der Schauerhäufigkeit und Temperaturen der 950-mb-Schicht (d. h. 1—2 Strahlungseinheiten über seiner Apparatur). Er äußert sich in einem sprunghaften Abfall der Intensität im Mai und einem ebensolchen Anstieg im Oktober. Hodson gibt einen Regressionskoeffizienten von $-0{,}3\%/^{\circ}$C an und deutet den Effekt mit Hilfe der Kaskadentheorie.

In Analogie dazu wurden Fünf-Tagesmittel unserer barometer-korrigierten 3-fach-Intensität auf dem Schauinsland von Oktober bis Mai mit der Temperatur verglichen, die jeweils um 20.30 WZ (also nach Sonnenuntergang) auf dem Feldberg (1495 m) gemessen wurde. Es ergab sich kein Zusammenhang.

Ebenso wurden Intensitätsmittel der Messung in Freiburg (August bis Oktober) mit Temperaturen verglichen, die bei Radiosonden-Aufstiegen in Straßburg in der 930-mb-Schicht gemessen wurden. Hier ist ein Zusammenhang angedeutet. Mit dem herbstlichen Temperaturabfall nimmt die mittlere 3-fach-Intensität etwas zu. Aus dieser einen Tatsache allein läßt sich natürlich keine Bestätigung des Temperatureffektes herleiten. Ein solcher dürfte bei dem unregelmäßigen Klimaablauf im Gebirge überhaupt schwerer festzustellen sein als in der Ebene.

Weiter wurde mit der absoluten Höhe der 225-mb-Schicht, der 96-mb-Schicht und mit der relativen Höhe dieser beiden Schichten verglichen. Diese Zahlen geben ein Bild von der Dichteverteilung in der Atmosphäre (Topographie). Sie wurden den täglichen Wetterkarten des Deutschen Wetterdienstes der U.S.-Zone entnommen. Hier ließ sich kein deutlicher Zusammenhang feststellen.

Es wäre auch ein direkter jahreszeitlicher Einfluß auf den B.E. denkbar, wenn sich die höchsten Luftschichten, von denen wir keine Topographie haben, in ihrer Dichte verändern. In den höchsten Luftschichten finden die Reaktionen mit den Primärteilchen der Höhenstrahlung statt, und die Dichte ist hierbei insofern von Wichtigkeit, als sie für die gebildeten π-Mesonen die Wahrscheinlichkeit gibt, vor ihrem Zerfall in μ-Mesonen auf einen Luftkern zu treffen und so eine Kernexplosion hervorzurufen. Bei größerer Dichte werden mehr Kernexplosionen stattfinden, bei geringerer mehr sehr energiereiche μ-Mesonen gebildet werden. Deshalb könnte mit der Dichteveränderung eine Häufigkeitsverschiebung zwischen den verschiedenen Komponenten, die unsere großen Schauer hervorrufen, stattfinden, die sich als Verschiebung des B.E. äußern würde. Es erscheint jedoch nicht sinnvoll, etwa ein quantitatives Bild dieser Zusammenhänge aufstellen zu wollen, ehe der Effekt experimentell nicht eindeutig festgestellt ist.

Tagesgänge

Die Auswertung nach Sonnen- und Sternzeitgang hatte das Ergebnis von Abb. 5, wo 3-stündig übergreifende Stundenmittel dargestellt sind.

[26] T. G. Walsh u. O. Piccioni, Physic. Rev. **80**, 619 [1950].
[27] G. Cocconi, Physic. Rev. **75**, 1074 [1949].
[28] V. Cocconi-Tongiorgi, Physic. Rev. **76**, 517 [1949].
[29] N. Adams u. H. J. J. Braddick, Z. Naturforschg. **6a**, 592 [1951].
[30] A. L. Hodson, Proc. phys. Soc., Ser. A **64**, 1061 [1951].

Es wurden die Intensitätswerte der 3-fach-Koinzidenzen von 180 Tagen verwendet. (3-fach-Koinzidenzen wurden gewählt, weil sie am häufigsten sind und ununterbrochen registriert wurden.) Die Stundenwerte sind auf 0,8% genau, die Mittelwerte aus 3 Stunden auf 0,5%.

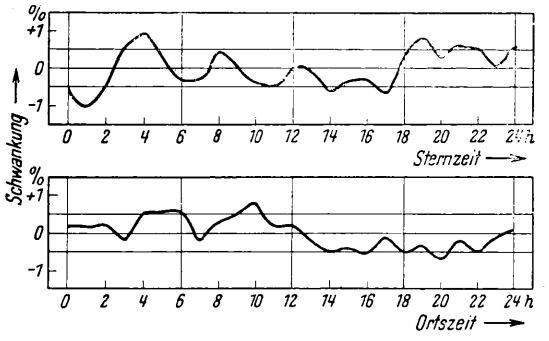


Abb. 5. Tagesgänge. Jeder Punkt entspricht dem Mittelwert der Intensität der 3-fach-Koinzidenzen zur angegebenen Stunde nach örtlicher Sonnen- bzw. Sternzeit, genommen über die gesamte Meßzeit. Zur Glättung ist 3-stündig übergreifend gemittelt. Weiter ist der einfache Standardfehler angegeben.

Ein Sternzeitgang scheint nicht zu bestehen; die Schwankungen sind ziemlich regellos; die höchste Abweichung eines Stundenwertes vom Gesamtmittelwert ist 1,8%. Dagegen finden Daudin[7], Auger, Daudin und Denisse[31] sowie A. u. J. Daudin[9] eine Andeutung eines Sternzeitganges von 2—5% Amplitude. Ihre Intensitätsextrema decken sich nicht mit unseren. Die Autoren scheinen den Gang auch selbst später nicht bestätigt gefunden zu haben.

Einen Sonnenzeitgang könnte man in dem Sinne annehmen, daß die Werte von $0-12^h$ über denen von $12-24^h$ liegen. Faßt man die Vormittagswerte und die Nachmittagswerte zu zwei Mittelwerten zusammen, so ergibt sich eine Differenz von $0{,}67 \pm 0{,}3\%$.

Ballario, Brunelli, de Marco und Martelli[32] finden für sehr dichte Schauer (sie schätzen die Dichte auf $\geq 500/m^2$ ab) einen ähnlichen Gang mit einer Amplitude von etwa 100%, und zwar am ausgeprägtesten, wenn sie die Werte von $4-16^h$ und von $16-4^h$ vergleichen. Für Schauer einer Dichte, wie wir sie hauptsächlich erfassen, finden sie keinen Tagesgang, aber ihre Meßgenauigkeit reicht auch nicht aus, um einen Gang wie den bei uns angedeuteten zu konstatieren.

Dieser Effekt ist, wenn er sich bei längeren Messungen bestätigt, wohl schwerlich durch direkten Einfluß von Partikeln aus der Sonne zu erklären. Eher wäre an eine Gezeitenwelle in den oberen Atmosphärenschichten zu denken, deren Bedeutung für die großen Schauer ja oben schon auseinandergesetzt wurde, oder aber an einen Temperatureffekt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Gentner und Herrn Dr. A. Sittkus für ihr Interesse und ihre Anleitung danken, ferner Herrn Prof. Dr. E. Baldinger für wertvolle Hinweise sowie Herrn Prof. Dr. K. O. Kiepenheuer und Herrn Prof. Dr. H. Siedentopf für die gastfreundliche Aufnahme auf dem Fraunhofer-Institut. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für finanzielle Unterstützung zu danken.

Die Uhrenfabriken Gebr. Junghans A.G. in Schramberg, die Radium-E.G. in Wipperfürth/Rhld. und die Firma Stettner & Co. in Lauf/Pegnitz stellten Material kostenlos zur Verfügung.

[31] P. Auger, J. u. A. Daudin, J. Denisse, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228**, 1116 [1949].

[32] C. Ballario, B. Brunelli, A. de Marco u. G. Martelli, Physic. Rev. **83**, 603 [1951].

Über die Ionisation und den Energieverlust eines ionisierenden relativistischen Teilchens in polarisierbarem Material

Von P. BUDINI*

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 722–725 [1952]; eingegangen am 26. Juli 1952)

Es wird das Problem der Ionisation, erzeugt von einem relativistischen ionisierenden Teilchen, behandelt. Es wird gezeigt, daß die Verteilung der Ionisation bei großen Stoßparametern sich nicht kontinuierlich an die Verteilung nach der Theorie von Bethe und Bloch für subatomare Abstände anschließt. Dafür werden physikalische Gründe angegeben. Eine allgemeine Formel für die spezifische primäre Ionisation bei großen Abständen wird gegeben.

Das Problem des Energieverlustes eines Teilchens in polarisierbarer Materie ist bis jetzt ausführlich nur mit klassischen Methoden behandelt worden[1].

Es ist jedoch prinzipiell schwierig, den Gang der spezifischen Primärionisation im Rahmen der klassischen Elektrodynamik vorauszusagen, weil diese Erscheinung eine Folge von wesentlich quantenmechanischen Prozessen ist.

Beim Problem der spezifischen Ionisation ist es erlaubt, den Einfluß der Polarisierbarkeit der umgebenden Materie auf das Feld des ionisierenden Teilchens klassisch zu behandeln; den Mechanismus der Ionisation wird man hingegen mit quantenmechanischen Methoden behandeln müssen, indem man den Wirkungsquerschnitt für die Ionisation und den Photoeffekt der Quantenelektrodynamik entnimmt.

1. Der quantenmechanische Ansatz

Es sei

$$\frac{S(\varrho,\omega)}{\hbar\omega}\,\mathrm{d}\varrho\,\mathrm{d}\omega \tag{1}$$

die Anzahl der Photonen mit der Frequenz zwischen ω und $\omega+\mathrm{d}\omega$, die pro Zeiteinheit im Abstand zwischen ϱ und $\varrho+\mathrm{d}\varrho$ von der Partikelbahn hindurchfliegen (mit $\varrho>\varrho_0=$ Atom-Radius) und es sei

$$\sigma_T^q(\omega) \tag{2}$$

der quantenmechanische Gesamtwirkungsquerschnitt für die Wechselwirkung dieser Photonen mit einem Atom der umgebenden Materie (Absorption, Streuung usw. mitinbegriffen), dann wird die Gesamtanzahl der durch Ionisation oder irgendeinen andern Prozeß verlorengegangenen Photonen, die in $\mathrm{d}\varrho$ liegen, pro cm:

$$i_T^q(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho=\frac{n}{v}\,\mathrm{d}\varrho\int_0^\infty\frac{S(\varrho,\omega)}{\hbar\omega}\,\sigma_T^q(\omega)\,\mathrm{d}\omega, \tag{3}$$

wo v die Geschwindigkeit des ionisierenden Teilchens ist, n die Anzahl der Atome pro cm³.

Der Ausdruck (3) mit $\hbar\omega$ multipliziert, liefert die Energie $w_T^q(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho$, die das Teilchen durch diese Photonen verloren hatte:

$$w_T^q(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho=\frac{n}{v}\,\mathrm{d}\varrho\int_0^\infty S(\varrho,\omega)\,\sigma_T^q(\omega)\,\mathrm{d}\omega\,. \tag{4}$$

Interessiert man sich für die Verteilung des Energieverlustes (oder der einzelnen Absorptionsereignisse) auf die verschiedenen möglichen Elementarprozesse, wie z. B. Atomanregung, Ionisation, Streuung usw., so genügt es σ_T^q durch den Teilwirkungsquerschnitt des betreffenden Prozesses zu ersetzen.

Die Gültigkeitsgrenzen dieses Ansatzes sind dieselben wie bei der v. Weizsäcker-Williamsschen Methode, die hier angewendet wurde. Es ist deshalb zu erwarten, daß bei hohen Energien dieser Ansatz eine getreue Beschreibung des Phänomens liefert.

2. Der klassische Ansatz

Das klassische Gegenstück zum vorherigen Ansatz erhält man, wenn man $n\sigma_T^q(\omega)$ durch den klassischen Gesamtabsorptionskoeffizienten für die Frequenz ω ersetzt.

* Auf Urlaub vom Institut für Physik der Universität von Triest.

[1] E. Fermi, Physic. Rev. **57**, 485 [1940]. O. Halpern u. H. Hall, Physic. Rev. **73**, 477 [1948]. G. C. Wick, Ricerca sci. **11**, 273 [1940]; **12**, 858 [1941]. H. Messel u. D. M. Ritson, Philos. Mag. **41**, 1129 [1950]. M. Schönberg, Nuovo Cimento **VIII**, 159 [1951].

Wenn man annimmt, daß die dielektrische Konstante des Mediums die Form

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi n e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - w^2 - i g_i \omega} \qquad (5)$$

hat (die folgenden Überlegungen können leicht auf den Fall eines allgemeineren Ausdrucks für $\varepsilon(\omega)$ übertragen werden), so wird bekanntlich der klassische Absorptionskoeffizient[2]

$$n\sigma_T^c(\omega) = \frac{4\pi n e^2}{mc} \sum_i \frac{f_i g_i \omega^2}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + g_i^2 \omega^2} \qquad (6)$$

und deshalb das klassische Gegenstück zu (4)

$$w_T^c(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho = \frac{n}{v}\,\mathrm{d}\varrho \int_0^\infty S(\varrho,\omega)\sigma_T^c(\omega)\,\mathrm{d}\omega\,. \qquad (7)$$

Es ist bekannt, daß, solange die g_i klein sind, die absorbierte Energie als diffuse Strahlung abgegeben wird. Größere Werte von g_i bedeuten Absorption mit Energieumwandlung[3].

(7) kann man auch in eine andere Gestalt umwandeln, wenn man (5) so schreibt:

$$n\sigma_T^c(\omega) = \mathrm{Re}\,(1-\varepsilon)\,\frac{i\omega}{c} \qquad (8)$$

und bemerkt, daß[4]

$$S(\varrho,\omega) = \frac{2c\,e^2\,\omega^2\varrho}{\pi v^3 |\varepsilon|^2} \{ |1-\varepsilon\beta^2|\,|K_1(\chi)|^2 + |1-\varepsilon\beta^2|\,|K_0(\chi)|^2 \} \qquad (9)$$

mit:
$$\chi = \frac{\varrho\omega}{v}\sqrt{1-\varepsilon\beta^2}, \qquad (10)$$

wo $K(\chi)$ die Hankel-Funktionen sind. So erhält man für (7):

$$w_T^c(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho = \frac{2e^2\varrho}{\pi v^4}\mathrm{d}\varrho\,\mathrm{Re}\int_0^\infty \frac{i\omega^3}{\varepsilon} \{ |1-\varepsilon\beta^2|\,|K_1(\chi)|^2 + |1-\varepsilon\beta^2|\,|K_0(\chi)|^2 \}\,\mathrm{d}\omega\,, \qquad (11)$$

und das ist nichts anderes als die Ableitung der bekannten Fermischen Formel nach ϱ, die die abgegebene Energie im Bereich $>\varrho$ wiedergibt[1].

3. Verteilung der Energie und der Ionisation bei kleinen Stoßparametern

Nehmen wir ϱ klein an, so daß

$$|\chi| = \frac{\varrho\omega}{v}\,|\sqrt{1-\varepsilon\beta^2}| < 1\,, \qquad (12)$$

so kann man setzen:

$$K_1(\chi) = \frac{1}{\chi}\,,\quad K_0(\chi) = \log\frac{2}{\gamma\chi} \quad (13) \text{ mit } \gamma = 1{,}78\ldots$$

Wenn man berücksichtigt, daß das K_0-Glied bei beliebigem ϱ und bei großen Energien im Verhältnis zu K_1 einen kleinen Beitrag liefert, kann man für kleine ϱ mit guter Näherung schreiben:

$$w_T^c(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho = \frac{2nce^2}{\pi v^2\varrho}\,\mathrm{d}\varrho \int_0^\infty \frac{\sigma_T^c(\omega)}{|\varepsilon|^2}\,\mathrm{d}\omega\,. \qquad (14)$$

Setzen wir der Einfachheit halber voraus, daß das Material nur eine Dispersionsfrequenz besitzt (der folgende Beweis läßt sich leicht auf den Fall eines allgemeineren ε übertragen), dann bekommt man:

$$\sigma_T^c(\omega) = \frac{4\pi e^2}{mc}\,\frac{g\omega^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+g^2\omega^2}\,,$$
$$|\varepsilon|^{-2} = \frac{(\omega_0^2-\omega^2)^2+g^2\omega^2}{\left(\omega_0^2-\omega^2+\frac{4\pi n e^2}{m}\right)^2+g^2\omega^2}\,, \qquad (15)$$

und wenn die Linie genügend schmal ist d. h. $g \ll \omega_0$

$$\int_0^\infty \frac{\sigma_T^c(\omega)}{|\varepsilon|^2}\,\mathrm{d}\omega = \frac{4\pi e^2}{mc}\int_0^\infty \frac{g\omega^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+g^2\omega^2}\,\frac{(\omega_0^2-\omega^2)^2+g^2\omega^2}{\left(\omega_0^2-\omega^2+\frac{4\pi n e^2}{m}\right)+g^2\omega^2}\,\mathrm{d}\omega$$
$$= \int_0^\infty \sigma_T^c(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \frac{2\pi^2 c^2}{mc}\,, \qquad (16)$$

so daß:

$$w_T^c(\varrho) = \frac{4\pi n e^2}{mv^2}\,\frac{1}{\varrho}\,. \qquad (17)$$

Aus (16) und (17) sieht man, daß die Verteilung des Gesamtenergieverlustes in kleinen Abständen von der Partikelbahn unabhängig ist sowohl von der Energie des ionisierenden Teilchens als auch von

[2] Streng genommen gilt diese Definition im Falle eines sehr verdünnten Gases; sie bleibt jedoch streng gültig auch im allgemeinen Falle, wenn man nur in der Formel für S $[EH]$ durch E^2 ersetzt (s. R. Becker, Theorie der Elektrizität II, Teubner Leipzig (1933) § 26), im Sinne der Tatsache, daß die Wirkung des Feldes auf die Elektronen des Körpers proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist. Nach dem Korrespondenzprinzip reicht diese Betrachtung auch für den quantenmechanischen Fall aus.

[3] Auf den Einfluß der g_i-Werte auf die Verteilung der verlorenen Energie gehen wir demnächt in einer Arbeit in Nuovo Cimento näher ein.

[4] P. Budini u. G. Poiani, Nuovo Cimento **IX**, 199 [1952].

den dielektrischen Eigenschaften des Materials und speziell von den Absorptionskonstanten g_i (wenn $g_i << \omega_i$). Es ist gerade diese Unabhängigkeit von den dielektrischen Eigenschaften, die es erlaubt, daß man die Theorie des Energieverlustes in dispergierendem Material stetig an die Quantentheorie für subatomare Dimensionen anschließen darf[1].

Der Abstand, bis zu welchem (17) gültig ist, wird bestimmt durch die Gültigkeit von (12) und deswegen sowohl durch die dielektrischen Eigenschaften des Materials als auch durch die Energie des ionisierenden Teilchens.

Bei großen Abständen von der Partikelbahn hingegen hängt bekanntlich der Energieverlust von der Polarisierbarkeit des Materials stark ab, und diese Polarisierbarkeit hat zur Folge, daß der Gesamtenergieverlust (für $\varrho > \varrho_0$) gegen einen endlichen Grenzwert strebt (anstatt wie für $\varepsilon = 1$ zu divergieren), wenn dabei die Energie des ionisierenden Teilchens gegen unendlich strebt.

Wenden wir uns jetzt der Verteilung des Energieverlustes durch Ionisierung zu. Zu diesem Zwecke setzen wir (9) in (4) ein und an Stelle σ_T^q führen wir den Wirkungsquerschnitt σ_I^q für den photoelektrischen Effekt ein. Für den letzteren wählen wir z. B. die folgende Form (es ist leicht einzusehen, daß die folgenden Überlegungen unabhängig von der speziellen Gestalt von σ_I^q sind):

$$\sigma_I^q(\omega) = \sum_i \sigma_i^q(\omega) = \sum_i \frac{q_i}{\omega^{2m_i}} 1(\omega - \omega_i), \quad (18)$$

wobei: $1(\omega - \omega_i) \begin{cases} = 0 \text{ für } \omega < \omega_i \\ = 1 \text{ für } \omega > \omega_i . \end{cases}$

$\hbar\omega_i$ ist die Ionisationsenergie des i-ten Elektrons. In dem Gültigkeitsbereich von (12) bekommen wir dann (mit $\varkappa_i^2 = \omega^2 - \omega_i^2$):

$$w_I^q(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho = \frac{2nce^2}{\pi v^2 \varrho} \int_0^\infty \frac{\sigma_I^q(\omega)}{|\varepsilon|^2}\,\mathrm{d}\omega = \frac{8ne^4}{mv^4}\frac{1}{\varrho}\sum_i \int_0^\infty \frac{q_i}{(\varkappa_i^2+\omega_i^2)^{m_i+\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\left[\left(\frac{\varkappa_i}{\omega_0}\right)^2+\left(\frac{\omega_i}{\omega_0}\right)^2-1\right]^2+\frac{g^2}{\omega_0^2}\left[\left(\frac{\varkappa_i}{\omega_0}\right)^2+\left(\frac{\omega_i}{\omega_0}\right)^2\right]}{\left[\left(\frac{\varkappa_i}{\omega_0}\right)^2+\left(\frac{\omega_i}{\omega_0}\right)^2-\varepsilon_0\right]^2+\frac{g^2}{\omega_0^2}\left[\left(\frac{\varkappa_i}{\omega_0}\right)^2+\left(\frac{\omega_i}{\omega_0}\right)^2\right]} \varkappa_i\,\mathrm{d}\varkappa_i \quad (19)$$

mit $\varepsilon_0 = 1 + \frac{4\pi ne^2}{m\omega_0^2}$ = statische Dielektrizitätskonstante. (20)

Wir sehen also, daß im Falle der Ionisation das Gegenstück zu (16) nicht gilt, d. h. die Ionisationsverteilung hängt auch bei kleinen Abständen von den dielektrischen Eigenschaften des Materials ab, und es ist deshalb nicht zulässig, bei der Untersuchung der von dem Teilchen erzeugten Ionisation bei kleinen Abständen a priori $\varepsilon = 1$ zu setzen. Die physikalische Interpretation dieses Resultates (die ich Herrn Prof. W. Heisenberg verdanke) ist, daß bei kleinen Abständen der Strahlungsimpuls, der auf ein Atom entfällt, von so kurzer Dauer ist (d. h. die spektrale Zerlegung so verschmiert), daß die von diesem Atom absorbierte Energie nicht von der Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums abhängt. Die letztere ist dagegen maßgebend für die Verteilung dieser Energie auf verschiedene Arten von Anregung, Emission und eventuell auch Ionisation. Diese Überlegung macht es wahrscheinlich, daß man auch bei der quantenmechanischen Behandlung der Ionisation in subatomaren Abständen die Polarisierbarkeit des Mediums in Rechnung ziehen muß.

Bezüglich der Auswertung von (19) kann man folgende Fälle unterscheiden:

a) $\omega_0 \ll \omega_i$: in diesem Falle ist der Einfluß der Polarisierbarkeit vernachlässigbar, so daß man setzen kann:

$$\int_0^\infty \frac{\sigma_i^q(\omega)}{|\varepsilon|^2}\,\mathrm{d}\omega \simeq \int_0^\infty \sigma_i^q(\omega)\,\mathrm{d}\omega . \quad (21)$$

b) $\omega_0 \gg \omega_i$: (die Störung der Ionisation eines gegebenen Elektrons rührt von den inneren Elektronen der umgebenden Atome her;) in diesem Falle hat man:

$$\int_0^\infty \frac{\sigma_i^q(\omega)}{|\varepsilon|^2}\,\mathrm{d}\omega \simeq \frac{1}{\varepsilon_0^2}\int_0^\infty \sigma_i^q(\omega)\,\mathrm{d}\omega . \quad (22)$$

c) $\varepsilon_0 \simeq 1$ (bei einem Gas): der Einfluß der Polarisierbarkeit ist vernachlässigbar für alle ω_i und man kommt wieder zu (21) zurück.

Bei einem Gas (Fall c) kann man mit guter Annäherung die spezifische Ionisation zu einer vorgegebenen Energie abschätzen, indem man mit

$\varepsilon = 1$ im Gültigkeitsbereich von (12) rechnet und die Ionisation außerhalb des Abstandes

$$\varrho = \frac{v}{\omega\,|\sqrt{1-\varepsilon\beta^2}|} \tag{23}$$

vernachlässigt (in diesem Gebiete nehmen nämlich die Hankel-Funktionen rasch ab). Den Maximalabstand Δ, bei dem man noch Ionisation im Limes $\beta = 1$ hat, kann man leicht ausrechnen, wenn man ε von der Form (15) annimmt und $\omega_0 \simeq \omega_i$ setzt. Indem man berücksichtigt, daß bei steilem Abfall von σ_i^q jenseits der Ionisationsschwelle ω_i nur Frequenzen nahe an ω_i zur Ionisation beitragen, erhält man[3]:

$$\Delta \simeq \sqrt{\frac{m c^2}{4\pi e^2 Z n}}\,. \tag{24}$$

(Dieses Resultat wurde auch von Bohr erhalten[5].)

Es folgt daraus, daß man für die Gase unter Normalbedingungen einen Maximalzuwachs an Ionisation über dem Minimum von der Ordnung 30% zu erwarten hat[3].

Bei dichtem Material sind dagegen diese Nährungen nicht mehr zulässig. Hier muß man (3) über ϱ integrieren, und das gibt[3]:

$$I(\beta) = \frac{2 n e^2}{\beta^2 h c} \int_0^\infty |\varepsilon|^{-2} \left\{ \log \frac{4\beta^2 c^2}{\gamma^2 \varrho^2 |1-\varepsilon\beta^2|\,\omega^2} - \beta^2 \operatorname{Re}\varepsilon \right\} \sigma_I^q(\omega)\,\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega}\,. \tag{25}$$

Diese Formel gibt die spezifische primäre Ionisation an, die man im allgemeinen Falle erwarten würde für Stöße mit einem Stoßparameter größer als ϱ mit ($\varrho > \varrho_0$). Wenn man die Dispersion vernachlässigt ($\varepsilon = 1$), so kann die Integration von (25) über ω leicht ausgeführt werden[6] und liefert im Falle von Wasserstoff die bekannte Formel von Bethe[7]. Es ist zu erwarten, daß der Abschirmungseffekt der Polarisierbarkeit größer ist bei der Ionisation der äußeren Elektronen, so daß mit steigendem Einfluß des ε auch die relative Bedeutung der Ionisation der inneren Schichten steigen sollte.

Auf Grund der Bemerkungen a) und b) wird man vermuten, daß der diskontinuierliche Anschluß an die Theorie von Bethe und Bloch bei kleinen Abständen nur einen kleinen Einfluß auf die numerischen Resultate im Falle von großen Energien haben wird. In jedem Falle hat diese Diskontinuität keinen Einfluß auf den Gang der Ionisation nach dem Minimum; und es ist gerade dieser relative Zuwachs, der für die Experimente von Bedeutung ist[3].

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. W. Heisenberg für sein anregendes Interesse an dieser Arbeit sowie für die gastfreundschaftliche Aufnahme am Max-Plank-Institut für Physik meinen herzlichen Dank aussprechen.

Diese Arbeit wurde ermöglicht durch ein Stipendium der italienischen C. N. R.

[5] A. Bohr, Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 24, n. 19 [1948].
[6] P. Budini, Nuovo Cimento **VII**, 835 [1950].
[7] H. Bethe, Hdb. Physik **24**, 518.

Die Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes gebundener Protonen für langsame Neutronen

Von W. Guber

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Physik im Max-Plank-Institut für med. Forschung

(Z. Naturforschg. **7a**, 725–728 [1952]; eingegangen am 4. August 1952)

Der Streuquerschnitt von H_2-Gas für thermische Neutronen wurde als Funktion der Temperatur des H_2 zwischen -55 und $+208^0$ C gemessen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von Messiah.

1. Ziel der Untersuchung

Der Streuquerschnitt einer Molekel für Neutronen hängt von der Relativgeschwindigkeit zwischen dem Neutron und den Teilen der Molekel ab, also einmal von der Neutronengeschwindigkeit im Laboratoriumsystem, dann aber auch grundsätzlich von der Temperatur des Streumittels. Der erste Punkt, die Abhängigkeit von der Neutronengeschwindigkeit, ist in sehr weiten Bereichen und nach den verschiedensten Methoden experimentell untersucht worden[1]. Über die zweite Frage, die Abhängigkeit von der Temperatur des Streustrahlers,

[1] H. H. Goldsmith, H. W. Ibser u. B. T. Field, Rev. mod. Physics **19**, 259 [1947].

$\varepsilon = 1$ im Gültigkeitsbereich von (12) rechnet und die Ionisation außerhalb des Abstandes

$$\varrho = \frac{v}{\omega\,|\sqrt{1-\varepsilon\beta^2}|} \tag{23}$$

vernachlässigt (in diesem Gebiete nehmen nämlich die Hankel-Funktionen rasch ab). Den Maximalabstand Δ, bei dem man noch Ionisation im Limes $\beta = 1$ hat, kann man leicht ausrechnen, wenn man ε von der Form (15) annimmt und $\omega_0 \simeq \omega_i$ setzt. Indem man berücksichtigt, daß bei steilem Abfall von σ_i^q jenseits der Ionisationsschwelle ω_i nur Frequenzen nahe an ω_i zur Ionisation beitragen, erhält man[3]:

$$\Delta \simeq \sqrt{\frac{m c^2}{4\pi e^2 Z n}}\,. \tag{24}$$

(Dieses Resultat wurde auch von Bohr erhalten[5].)

Es folgt daraus, daß man für die Gase unter Normalbedingungen einen Maximalzuwachs an Ionisation über dem Minimum von der Ordnung 30% zu erwarten hat[3].

Bei dichtem Material sind dagegen diese Nährungen nicht mehr zulässig. Hier muß man (3) über ϱ integrieren, und das gibt[3]:

$$I(\beta) = \frac{2 n e^2}{\beta^2 h c} \int_0^\infty |\varepsilon|^{-2} \left\{ \log \frac{4\beta^2 c^2}{\gamma^2 \varrho^2 |1-\varepsilon\beta^2|\,\omega^2} - \beta^2 \operatorname{Re}\varepsilon \right\} \sigma_I^q(\omega)\,\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega}\,. \tag{25}$$

Diese Formel gibt die spezifische primäre Ionisation an, die man im allgemeinen Falle erwarten würde für Stöße mit einem Stoßparameter größer als ϱ mit $(\varrho > \varrho_0)$. Wenn man die Dispersion vernachlässigt $(\varepsilon = 1)$, so kann die Integration von (25) über ω leicht ausgeführt werden[6] und liefert im Falle von Wasserstoff die bekannte Formel von Bethe[7]. Es ist zu erwarten, daß der Abschirmungseffekt der Polarisierbarkeit größer ist bei der Ionisation der äußeren Elektronen, so daß mit steigendem Einfluß des ε auch die relative Bedeutung der Ionisation der inneren Schichten steigen sollte.

Auf Grund der Bemerkungen a) und b) wird man vermuten, daß der diskontinuierliche Anschluß an die Theorie von Bethe und Bloch bei kleinen Abständen nur einen kleinen Einfluß auf die numerischen Resultate im Falle von großen Energien haben wird. In jedem Falle hat diese Diskontinuität keinen Einfluß auf den Gang der Ionisation nach dem Minimum; und es ist gerade dieser relative Zuwachs, der für die Experimente von Bedeutung ist[3].

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. W. Heisenberg für sein anregendes Interesse an dieser Arbeit sowie für die gastfreundschaftliche Aufnahme am Max-Plank-Institut für Physik meinen herzlichen Dank aussprechen.

Diese Arbeit wurde ermöglicht durch ein Stipendium der italienischen C. N. R.

[5] A. Bohr, Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 24, n. 19 [1948].
[6] P. Budini, Nuovo Cimento **VII**, 835 [1950].
[7] H. Bethe, Hdb. Physik **24**, 518.

Die Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes gebundener Protonen für langsame Neutronen

Von W. Guber

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Physik im Max-Plank-Institut für med. Forschung

(Z. Naturforschg. **7a**, 725–728 [1952]; eingegangen am 4. August 1952)

Der Streuquerschnitt von H_2-Gas für thermische Neutronen wurde als Funktion der Temperatur des H_2 zwischen -55 und $+208^0$ C gemessen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von Messiah.

1. Ziel der Untersuchung

Der Streuquerschnitt einer Molekel für Neutronen hängt von der Relativgeschwindigkeit zwischen dem Neutron und den Teilen der Molekel ab, also einmal von der Neutronengeschwindigkeit im Laboratoriumsystem, dann aber auch grundsätzlich von der Temperatur des Streumittels. Der erste Punkt, die Abhängigkeit von der Neutronengeschwindigkeit, ist in sehr weiten Bereichen und nach den verschiedensten Methoden experimentell untersucht worden[1]. Über die zweite Frage, die Abhängigkeit von der Temperatur des Streustrahlers,

[1] H. H. Goldsmith, H. W. Ibser u. B. T. Field, Rev. mod. Physics **19**, 259 [1947].

liegen dagegen nur ganz wenige Messungen von verhältnismäßig geringer Genauigkeit vor[2–4]. Effekte dieser Art werden am leichtesten an Wasserstoffverbindungen zu beobachten sein und mit Neutronen, deren Geschwindigkeit jedenfalls nicht wesentlich größer ist als die der Protonen in der Verbindung. Indessen wären solche Messungen nicht sehr interessant, wenn es dabei nur auf die Geschwindigkeitsvektoren, also die Doppler-Effekte ankäme. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dabei die *Bindung* des Protons in der Molekel eine entscheidende Rolle spielt. Fermi[5] (vgl. auch Bethe[6] und Arley[7]) hat schon 1936 theoretisch gezeigt, daß ein Proton, das an eine unendlich schwere Masse gebunden ist, einen genau 4-mal so großen Streuquerschnitt hat, wie ein freies Proton. Der erste Hinweis auf die Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnitts ist von Arley[7] gegeben worden. Eine allgemeine Theorie haben dann Sachs und Teller[8] entwickelt. Diese Theorie führt für Verbindungen wie H_2 oder CH_4 zu einfachen linearen Endformeln für die Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes, solange folgende Voraussetzungen erfüllt sind: Die Temperatur des Streustrahlers muß hoch genug sein, so daß man für die Rotationszustände eine Maxwell-Verteilung annehmen kann; die Energie der einfallenden Neutronen muß größer sein als die Differenz benachbarter Rotationszustände, aber kleiner als der erste Schwingungszustand, so daß die Stöße in bezug auf die Übertragung von Schwingungsenergie als „elastisch" bezeichnet werden können. Unter diesen Voraussetzungen ist es nämlich möglich, statt der skalaren Masse der Atome in der Molekel „Massentensoren" einzuführen, durch die die Rechnung wesentlich vereinfacht wird. Numerisch kompliziert wird erst die Mittelung über die verschiedenen Orientierungen und Energien der Molekeln. Hier hat Placzek[9] Verbesserungen angebracht. Schließlich hat noch Messiah[10] in einigen Punkten die Theorie von Sachs und Teller erweitert, indem er einmal die Schwingungen der Molekeln mit in Betracht gezogen hat, und ferner die Effekte berechnet hat, die durch die Abweichung der Rotationszustände von der Maxwell-Verteilung verursacht werden. Die Abweichungen von der Theorie von Sachs und Teller und von dem linearen Temperaturverlauf des Streuquerschnitts sind nicht sehr bedeutend. Das Ergebnis von Messiah stellt recht befriedigend die Meßergebnisse über die Abhängigkeit des Streuquerschnittes von der Neutronengeschwindigkeit dar.

Ziel dieser Untersuchung war, die Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes von H_2-Gas für thermische Neutronen über einen größeren Temperaturbereich messend zu verfolgen und die Ergebnisse mit der von Messiah angegebenen theoretischen Formel zu vergleichen.

2. Meßanordnung, Messungen und Ergebnisse

Die Meßanordnung (Abb. 1), die wir benutzten, war ähnlich der von Carrol[11] und auch der von Gilbert und Rossel[2]. Als Quelle der langsamen (thermischen) Neutronen wurde eine sog. „Neutronenhaubitze" mit einem 500 mg (zeitweise 1 g) (Ra-Be)-Präparat (Q) benutzt. Dieses war von einer 20 cm dicken Paraffinschicht (S), 2 cm B_2O_3 (aus geschmolzenen B_2O_3-Platten) (P_1) und 5 cm Blei (D) umgeben. Die Neutronen wurden durch eine Blende (B_1) von 5 cm Durchmesser durchgelassen und durch die das Absorbergas H_2 enthaltende Kammer weitergeleitet. Die Abschirmung der γ-Strahlen in Richtung der Apparateachse geschah durch einen Bleiklotz (K).

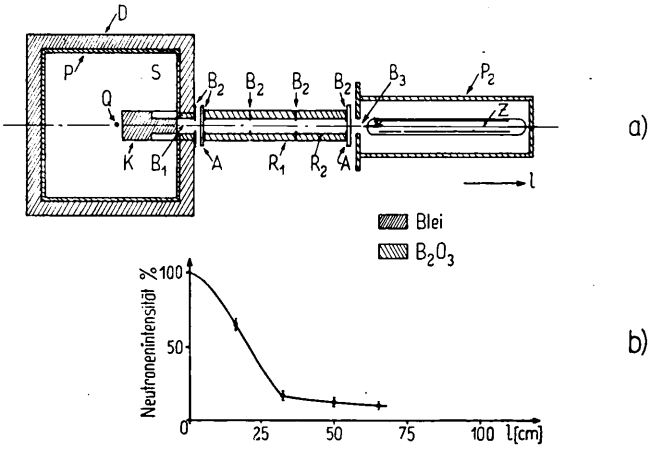


Abb. 1b. Neutronenintensität entlang der Apparateachse.
Abb. 1a. Gesamtanordnung.

[2] A. Gilbert u. J. Rossel, Helv. physica Acta **19**, 285 [1946].
[3] A. Gilbert, R. Keller u. J. Rossel, Helv. physica Acta **19**, 493 [1946].
[4] J. Rossel, Helv. physica Acta **23**, 105 [1947].
[5] E. Fermi, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **7**, 13 [1936].
[6] H. A. Bethe, Rev. mod. Physics **9**, 124 [1937].
[7] N. Arley, Kgl. dansk. Vidensk., Selsk., math.-fysiske Medd. **16**, 1 [1938].
[8] R. G. Sachs u. E. Teller, Physic. Rev. **60**, 18 [1941].
[9] G. Placzek, unveröffentlicht, zitiert nach Messiah[10].
[10] A. M. L. Messiah, Physic. Rev. **84**, 204 [1951].
[11] H. Carrol, Physic. Rev. **60**, 702 [1941].

Die Neutronen wurden mit einem BF_3-Proportionalzählrohr (Z) registriert.

Die Absorberkammer war eine Druckkammer, sie bestand aus einem 50 cm langen Stahlrohr (R_1) mit zwei 1 cm Al-Abschlußplatten (A). Im Inneren des Stahlrohres befand sich ein zweites Rohr (R_2) aus B_2O_3 von 5 cm Innendurchmesser. Das Rohr selbst wurde durch einige Cd-Blenden (B_2), die um 1 cm enger als der Durchmesser des B_2O_3-Rohres waren, unterteilt.

Das BF_3-Zählrohr (Z) hatte eine Glashülle aus einem borarmen Glas. Die effektive Länge betrug 25 cm, der Durchmesser war 5 cm und der BF_3-Druck 650 mm Hg. Das Rohr arbeitete im Proportionalbereich bei einer Betriebsspannung von 4650 V. Die Multiplikation betrug 200. Das ganze Zählrohr war mit B_2O_3-Platten (P_2) abgeschirmt, und die Neutronen trafen in das Zählrohr, das in end-on-Stellung benutzt wurde, durch eine 5 cm B_2O_3-Blende (B_3). Die ganze Anordnung lieferte einen ziemlich gut ausgeblendeten, beinahe parallelen Neutronenstrahl. Der Verlauf der Neutronenintensität entlang der Apparateachse ist auf der Abb. 1b unten angegeben. Der H_2-Druck betrug bei der Messung 6 at und wurde mit einem Manometer gemessen. Weitere Messungen wurden gemacht, nachdem der Wasserstoff bis zu dem Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg aus dem Rohr entfernt war. Der eigentliche Nulleffekt wurde bei völliger Abschirmung des Zählrohres mit B_2O_3-Platten gemessen. Der Gesamtneutronenstrom aus der Haubitze mit der 500-mg-Quelle ergab 45 Ausschläge pro min. Der Nulleffekt war ca. 6 Ausschläge pro min.

Da die Messungen sich über längere Zeit erstreckten, mußte die ganze Zählapparatur sehr konstant und störungsfrei arbeiten. Das stellte etwas verschärfte Anforderungen vor allem an die Hochspannungsapparatur, die eine Regelgüte von 1/200 hatte. Auch eine mehrfache Siebung der Anodenspannung und der Heizung erwies sich als sehr nützlich.

Die Änderung der H_2-Temperatur wurde durch Aufheizung des Druckrohres mit einem elektrischen Heizofen hervorgerufen. Die Temperatur wurde mit einem Thermoregulator von Hartmann & Braun bis auf $\pm$ 0,5°C konstant gehalten. Die Messung der Temperatur erfolgte durch ein in das Druckrohr isoliert eingeführtes Thermoelement. Die niedrigen Temperaturen wurden durch Abkühlung mit Eis oder festem CO_2 erhalten.

Die Berechnung des Wirkungsquerschnittes wurde nach der Formel

$$J = J_0 \, e^{-\sigma N}$$

durchgeführt. Hier bedeuten: J die Neutronenintensität mit H_2 im Druckrohr, J_0 die Neutronenintensität ohne H_2, σ den Gesamtquerschnitt, N die Zahl der Kerne pro cm². Für jeden Meßpunkt wurden ca. 50000 Teilchen gezählt.

Die Bestimmung der mittleren Neutronenenergie E_0 wurde auf verschiedene Weise durchgeführt. Man weiß vorerst aus den Messungen von Dunning u. a.[12], daß die mittlere Neutronenenergie für die von einer Neutronenhaubitze gelieferten Neutronen 0,0345 eV beträgt. Die eigentliche Bestimmung der mittleren Neutronenenergie erfolgte aus Borabsorptionsmessungen. Hat man einen Absorber und einen Indikator, die dem $1/v$-Gesetz gehorchen, so kann man[13], zwar etwas umständlich, aus den gemessenen Durchlässigkeitswerten für bestimmte Absorberdicken die mittlere Neutronenenergie bestimmen. Aus den Messungen mit auf Glimmerfolien im Vakuum aufgedampften Bor-Schichten* wurde folgender Wert für die Neutronenenergie erhalten: $E_0 = 0{,}034 \pm 0{,}005$ eV. Wir benutzten bei allen unseren Berechnungen den Wert 0,0345 eV.

Die ganzen Messungen erstreckten sich auf den Temperaturbereich von $-$ 55°C bis $+$ 208°C (218° K bis 481°K). Die Meßergebnisse sind in Abb. 2 zusammengefaßt.

Bei der Berechnung des Verhältnisses des Streuquerschnittes des gebundenen Protons σ zum Streuquerschnitt des freien Protons σ_f rechneten wir mit dem Wert für den Streuquerschnitt des freien Protons $\sigma_f = (20{,}36 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-24}$ cm², der von Melkonian[14] ermittelt wurde.

3. Diskussion

Die theoretische Formel von Messiah für das Verhältnis der Streuquerschnitte lautet:

$$\frac{\sigma}{\sigma_f} = Q + R\frac{kT}{E_0} - R'\frac{kT - \overline{E_{R,T}}}{E_0}. \qquad (2)$$

Hier sind Q, R und R' Funktionen der Neutronenenergie E_0 und der Molekeldaten, die bei Messiah tabelliert sind, T ist die absolute Temperatur der Streusubstanz, k die Boltzmann-Konstante und $\overline{E_{R,T}}$ ist die mittlere Rotationsenergie der Molekeln bei der Temperatur T, die bei tiefen Temperaturen mehr und mehr von kT abweicht.

In Abb. 2 sind die theoretische Kurve (gestrichelt) für die Neutronenenergie von 0,0345 eV, die mit den Werten $Q = 1{,}205$, $R = 0{,}470$ und $R' = 0{,}181$ berechnet wurde, sowie die einzelnen Meßpunkte mit ihren statistischen Fehlern eingezeichnet. Man sieht, daß diese Kurve und auch die durch die experimentellen Punkte gelegte Kurve (ausge-

[12] J. R. Dunning u. a., Physic. Rev. **48**, 704 [1935].
[13] H. A. Bethe, Rev. mod. Physics **9**, 135 [1937].

* Ich möchte Herrn Dr. A. Papkow für die freundlich überlassenen Borschichten hier danken.
[14] E. Melkonian, Physic. Rev. **76**, 1750 [1949].

zogen) praktisch Geraden sind. Dies bedeutet, daß unter unseren Meßbedingungen das dritte Glied der Gl. (2) kaum noch eine Rolle spielt, weil für die Rotationszustände schon nahezu Maxwell-Verteilung gilt. In unserem Temperaturbereich ist dieses Glied praktisch konstant und beträgt 0,013. Auch die bei noch tieferen Temperaturen aufgenommenen Punkte von Gilbert und Rossel[2], obwohl von erheblich geringerer Genauigkeit, passen gut auf die experimentell gemessene Gerade.

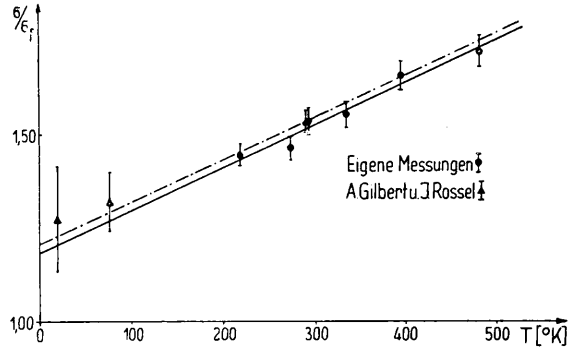


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit für das Verhältnis der Streuquerschnitte. —.— Theoretische Kurve; — Experimentelle Kurve (● Eigene Messungen; ▲ Messungen von Gilbert und Rossel). — Die Ordinate muß σ/σ_f statt σ/σ_t heißen.

Man kann hiernach die gesamten Meßergebnisse, einschließlich derjenigen von Gilbert und Rossel, durch eine lineare Funktion von T darstellen; nach der Methode der kleinsten Quadrate erhält man für das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte, die nicht auf die Neutronenabsorption im Wasserstoff korrigiert sind,

$$\sigma/\sigma_f = (1{,}198 \pm 0{,}012) + (0{,}00115 \pm 0{,}00010)\ T.$$

Nimmt man in Gl. (2) den dritten Term konstant gleich 0,013 an (s. o.), und subtrahiert man diese Größe von dem Wert $Q = 1{,}205$, so erhält die theoretische Gleichung die Form

$$\sigma/\sigma_f = 1{,}192 + 0{,}00116\ T.$$

Führt man aber noch die Korrektur der gemessenen Wirkungsquerschnitte auf die Neutronenabsorption durch, indem man für den Absorptionsquerschnitt den von Schulz und Goldhaber[15] ermittelten Wert $\sigma_c = (0{,}302 \pm 0{,}004) \cdot 10^{-24}$ cm^2 annimmt, so lautet die Gleichung der experimentellen Geraden:

$$\sigma/\sigma_f = (1{,}184 \pm 0{,}012) + (0{,}00115 \pm 0{,}00010)\ T.$$

Da die Korrektur auf die Neutronenabsorption noch vollkommen innerhalb des mittleren Fehlers der Einzelmessung des Gesamtquerschnitts für H_2, $\mu_\sigma = \pm 0{,}72 \cdot 10^{-24}$ cm^2, liegt, und auch die Genauigkeit der theoretischen Koeffizienten Q, R und R' von der Genauigkeit, mit der die Neutronenenergie E_0 bekannt ist, abhängt, kann man sagen, daß die Übereinstimmung zwischen der Theorie von Messiah und dem Experiment recht gut ist.

Andererseits gibt Messiah als asymptotische Formel (d. h. bei Vernachlässigung der Schwingung der Molekeln) für nicht zu große Neutronenenergien und für H_2 von etwa Zimmertemperatur an:

$$\sigma/\sigma_f = 1{,}200 + 0{,}00122\ T.$$

Diese Gleichung entspricht praktisch der Gleichung, die man aus der von Sachs und Teller entwickelten Theorie bekommt. Berechnet man aber noch die Koeffizienten dieser Gleichung nach den analytischen Ausdrücken von Placzek, so bekommt man

$$\sigma/\sigma_f = 1{,}216 + 0{,}00123\ T.$$

Man sieht auch hier, daß die Theorie von Sachs und Teller mit ihren Werten stärker vom Experiment abweicht.

Es soll noch betont werden, daß die Bedingung „elastische Stöße" im obigen Sinne in unseren Experimenten sicher erfüllt ist, da erst bei einer Neutronenenergie von mindestens 0,819 eV (erster Schwingungsterm der H_2-Molekel) die Möglichkeit zur Schwingungsanregung besteht.

Herrn Prof. W. Bothe, in dessen Institut und unter dessen Anleitung die Arbeit durchgeführt wurde, möchte ich verbindlichen Dank sagen.

Für wertvolle Diskussionen danke ich auch Herrn Dr. K. Hogrebe.

[15] Le Roy, G. Schulz u. M. Goldhaber, Physic. Rev. **67**, 202 [1945].

Quantenstatistische Behandlung des inneren Photoeffekts

Von HELMUT MÜSER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. Main

(Z. Naturforschg. **7a**, 729–734 [1952]; eingegangen am 16. Juli 1952)

Die Fermi-Verteilung gibt die Verteilung von Elektronen über die verschiedenen Energieniveaus in einem Festkörper unter der Voraussetzung an, daß sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Bei der Untersuchung von Leitfähigkeitsproblemen werden geringfügige Störungen dieser Gleichgewichtsverteilung durch elektrische Felder, Temperaturgefälle u. dgl. berücksichtigt. Der innere Photoeffekt bewirkt eine kräftige Störung der Gleichgewichtsverteilung, da fortgesetzt lichtelektrisch ausgelöste Elektronen aus einem niederen in einen höheren Energiezustand gehoben werden.

Im folgenden wird ein statistischer Ansatz für die Verteilung von Elektronen über dargebotene Energiestufen versucht für den Fall, daß laufend je Sekunde eine bestimmte Anzahl aus einem tieferen in ein höheres Niveau gehoben wird.

1. Der allgemeine Ansatz

Wir nehmen zunächst an, daß für die Elektronen eines Halbleiters nur zwei Zustände (Energieniveaus) 1 und 2 der statistischen Gewichte N_1 und N_2 und der Energien E_1 und E_2 möglich sind, etwa das Grundband und das Leitungsband ohne Berücksichtigung von Störstellen usw. Von vornherein wird angenommen, daß E_2 mindestens um einige kT größer sei als E_1. Wir fragen nach den Häufigkeiten der Übergänge $1 \to 2$ bzw. $2 \to 1$, beide sind im thermodynamischen Gleichgewicht einander gleich. Die Übergänge werden hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit den Schallquanten der Gitterschwingungen. Ein Übergang $1 \to 2$ ist nur möglich, wenn ein Schallquant die Energie $\Delta E = E_2 - E_1$ abgibt, also aus einem Zustand k der Energie E_k übergeht in einen Zustand k' der Energie $E_{k'}$, wobei $E_k - E_{k'} = \Delta E$ sein muß.

Nach allgemeinen quantenstatistischen Grundsätzen ist die Zahl der Übergänge von Elektronen von 1 nach 2 bei gleichzeitigem Übergang ebenso vieler Schallquanten von k nach k' gegeben durch

$$w_{1k}^{2k'} n_1 n_k f_2^{(e)}(n_2) f_{k'}^{(s)}(n_{k'})^1. \tag{1}$$

Dabei ist $w_{1k}^{2k'}$ die Elementarwahrscheinlichkeit für den Prozeß $1 \to 2$ mit gleichzeitigem $k \to k'$, n_k bzw. $n_{k'}$ die Zahl der Schallquanten im Zustand k bzw. k', n_1 bzw. n_2 die Zahl der Elektronen im Zustand 1 bzw. 2. $f^{(e)}$ und $f^{(s)}$ kennzeichnen die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von der Besetzung des Endzustandes. Es ist $f_2^{(e)} = N_2 - n_2$ (Fermi-Statistik für die Elektronen) und $f_{k'}^{(s)} = g_{k'} + n_{k'}$ (Bose-Statistik für die Schallquanten). $g_{k'}$ ist die Zahl der Phasenraumzellen mit $E_{k'}$. Für die uns interessierenden Übergänge $1 \to 2$ ist es gleichgültig, welcher Übergang $k \to k'$ für die Erfüllung des Energiesatzes sorgt, wir summieren daher (1) über alle k und k', für die die Bedingung

$$E_k - E_{k'} = E_2 - E_1 = \Delta E \tag{2}$$

gilt, und erhalten

$$n_1 (N_2 - n_2) \sum_{kk'} w_{1k}^{2k'} n_k (g_{k'} + n_{k'}) . \tag{3}$$

Schreibt man für die Summe zur Abkürzung w_{12}, so ist

$$w_{12} = \sum_{kk'} w_{1k}^{2k'} \frac{g_k}{e^{E_k/kT} - 1} \frac{g_{k'} e^{E_{k'}/kT}}{e^{E_{k'}/kT} - 1} , \tag{4}$$

da für die Schallquanten Bose-Statistik gilt, also

$$n_i = \frac{g_i}{e^{E_i/kT} - 1} \quad (i = k, k') . \tag{5}$$

Aus (2) folgt dann

$$w_{12} = e^{-\Delta E/kT} \sum_{kk'} w_{1k}^{2k'} \frac{g_k g_{k'}}{(1 - e^{-E_k/kT})(e^{E_{k'}/kT} - 1)} . \tag{6}$$

Da ΔE sehr groß gegen kT sein soll, ist sicher $E_k \gg kT$; andererseits liefern die Glieder der Summe, für die $E_{k'}$ klein ist, den größten Beitrag. Wenn wir daher schreiben

$$w_{12} = w\, e^{-\Delta E/kT} , \tag{7}$$

so wird w relativ langsam mit der Temperatur veränderlich sein, verglichen mit der stark temperaturabhängigen Exponentialfunktion. Im übrigen hängt w zwar von den mechanischen, insbesondere den elastischen Eigenschaften des betrachteten Halb-

[1] E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 4. Auflage, Göttingen 1950, S. 494, umgeschrieben auf unsere Bezeichnungen.

leiters und den quantentheoretischen Elementarwahrscheinlichkeiten, nicht aber von den charakteristisch elektrischen Größen wie Bandabstand, Störstellenkonzentration usw. ab. Wir betrachten w für das Weitere als eine Konstante.

Die vorstehenden Überlegungen gelten analog für den Prozeß $2 \to 1$ mit Vertauschung des Indizes 1 und 2 bzw. k und k'. An die Stelle der Gl. (4) tritt also

$$w_{21} = \sum_{kk'} w_{2\,k'}^{1\,k} \frac{g_{k'}}{e^{E_{k'}/kT} - 1} \frac{g_k\, e^{E_k/kT}}{e^{E_k/kT} - 1}. \quad (8)$$

Da aber ganz allgemein $w_{1\,k}^{2\,k'} = w_{2\,k'}^{1\,k}$, so folgt aus (8) sofort

$$w_{21} = w. \quad (9)$$

Aus der Gleichsetzung der Anzahlen von Übergängen $1 \to 2$ und $2 \to 1$ im Gleichgewicht

$$w_{12}\, n_1 (N_2 - n_2) = w_{21}\, n_2 (N_1 - n_1) \quad (10)$$

folgt durch Einsetzen von (7) und (9) unmittelbar die Fermi-Verteilung

$$n_i = \frac{N_i}{1 + e^{\frac{E_i - \zeta}{kT}}} \quad (i = 1{,}2)^2, \quad (11)$$

wie man sich am einfachsten durch Einsetzen überzeugt, für jedes ζ. ζ bestimmt sich durch die Bedingung

$$n_1 + n_2 = \text{const}. \quad (12)$$

Fügt man auf der linken Seite der Gl. (10) eine Anzahl von J Elektronen hinzu, die pro Zeiteinheit in das höhere Energieniveau 2 gehoben werden, so hat man den Fall des inneren Photoeffekts:

$$J + w_{12}\, n_1 (N_2 - n_2) = w_{21}\, n_2 (N_1 - n_1). \quad (13)$$

Bezeichnet man mit n_{10} und n_{20} die Elektronenzahlen im ungestörten Zustand, so ist

$$n_1 = n_{10} + \varepsilon_1 \quad (14\,a)$$

und

$$n_2 = n_{20} + \varepsilon_2, \quad (14\,b)$$

wenn ε_1 und ε_2 die Zahlen der durch den lichtelektrischen Effekt zusätzlich gebildeten Elektronen bezeichnen. Solange man sich auf zwei Niveaus beschränkt, muß aber nach wie vor die Beziehung (12) gelten, d. h. es muß $-\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ sein. Berücksichtigt man dies und setzt man die w_{ik} aus (7) und (9), die n_{i0} aus (11) ein, so folgt

$$w\varepsilon^2 \left(1 - \frac{1}{A}\right) + w\varepsilon \left(\frac{N_1}{A} \frac{A + X}{1 + X} + N_2 \frac{1 + X}{A + X}\right) = J \quad (15)$$

mit den Abkürzungen

$$e^{E_2/kT} \equiv A \quad (15\,a)$$

und

$$e^{\zeta/kT} \equiv X. \quad (15\,b)$$

Dabei sind alle Energieabstände von E_1 aus gezählt.

Gl. (15) stellt den einfachsten denkbaren Fall eines inneren Photoeffektes dar, bei dem nur zwei Energieniveaus wirksam werden. Damit die Änderung der Besetzungszahlen als Leitfähigkeitsänderung merklich wird, muß mindestens eines der beiden beteiligten Niveaus das Grundband oder das Leitungsband sein.

Die gemachten Ansätze lassen sich offenbar auch auf kompliziertere Modelle übertragen, die mehr als zwei Niveaus, z. B. noch Haftstellen, Aktivatorterme usw. betrachten. Man hat dann die Annahme aufzugeben, daß jeder Prozeß in beiden Richtungen gleich häufig erfolgt, denn der Photoeffekt hebt das thermodynamische Gleichgewicht auf. In Gl. (13) gilt diese Gleichsetzung noch, weil überhaupt nur das Wechselspiel zwischen zwei Termen betrachtet wird. Aber auch bei mehreren Termen stellt sich nach Ablauf des Anklingens eine stationäre Besetzung der einzelnen Terme ein, und die Gesamtzahl der ein bestimmtes Niveau erreichenden Elektronen muß dann wieder gleich der Zahl der Elektronen sein, die dieses Niveau verlassen. So ergibt sich eine „Elektronenbilanz", die z. B. im Falle von drei Niveaus so aussieht:

$$w_{21}\, n_2 (N_1 - n_1) + w_{31}\, n_3 (N_1 - n_1) = w_{12}\, n_1 (N_2 - n_2) + w_{13}\, n_1 (N_3 - n_3) + J, \quad (16\,a)$$

$$J + w_{12}\, n_1 (N_2 - n_2) + w_{32}\, n_3 (N_2 - n_2) = w_{21}\, n_2 (N_1 - n_1) + w_{23}\, n_2 (N_3 - n_3), \quad (16\,b)$$

$$w_{13}\, n_1 (N_3 - n_3) + w_{23}\, n_2 (N_3 - n_3) = w_{31}\, n_3 (N_1 - n_1) + w_{32}\, n_3 (N_2 - n_2). \quad (16\,c)$$

Die Gl. (16 a — c) stellen in dieser Reihenfolge die Bilanzen für die Niveaus 1, 2, 3 dar, links stehen Zugänge, rechts Abgänge an Elektronen. Es ist angenommen, daß der Photoeffekt J Elektronen pro Zeiteinheit vom Niveau 1 in das Niveau 2 hebt. J erscheint also beim Niveau 1 als Abgang, beim Niveau 2 als Zugang. (16 c) entsteht offenbar durch Addition aus (16 a) und (16 b). Die dritte unabhängige Gleichung für die Berechnung der n_i liefert

$$n_1 + n_2 + n_3 = \text{const.}, \quad (16\,d)$$

d. h. die Zahl der zur Verfügung stehenden Elektronen ist konstant.

[2] R. Peierls, Ergebn. exakt. Naturwiss. **11**, 264 [1932].

2. Eigenschaften der Prozesse mit zwei Niveaus

Vorläufig verzichten wir noch darauf, den beteiligten Niveaus besondere Bedeutungen als Grundband, Leitungsband, Störterm u. dgl. beizulegen.

Zunächst ist ohne weiteres ersichtlich, daß in Gl. (15) für nicht zu große J das in ε quadratische Glied zu vernachlässigen ist. Man erhält dann eine Gleichung vom Typ

$$\alpha\,\varepsilon = J, \tag{17}$$

wobei $\alpha = 1/\tau$ die Zeitkonstante der durch das Licht hervorgerufenen Störungen wird. Offenbar wird nach Aufhören der Bestrahlung die Elektronenverteilung nach

$$\frac{\mathrm{d}\,\varepsilon}{\mathrm{d}\,t} = -\,\alpha\varepsilon \tag{18}$$

in den Ausgangszustand zurückkehren, wenn die Bestrahlung nicht so stark war, daß das quadratische Glied ins Gewicht fällt.

Aus Gl. (11) ist abzulesen, daß die Differenz ε der Leitungsträgerzahlen für ein gegebenes J um so größer ist, je kleiner α, d. h. je größer τ wird. Es ist also gleichgültig, ob man die Wirksamkeit des Photoeffekts oder die Zeitkonstante des Prozesses untersucht.

Vor allem wird nun die Frage interessieren, unter welchen Bedingungen α einen möglichst kleinen Wert annimmt. Die zweite Klammer in Gl. (15) hat ihr Minimum für

$$X = \sqrt{A}\,\frac{\sqrt{N_1 A} - \sqrt{N_2}}{\sqrt{N_2 A} - \sqrt{N_1}}\,. \tag{19}$$

In einem Halbleiter hat man es im allgemeinen mit energetischen Abständen zu tun, die groß gegen kT sind. A wird also eine sehr große Zahl sein, z. B. für einen Niveauabstand von 1 eV bei Zimmertemperatur etwa 10^{17}. Wenn also N_1 und N_2 nicht um viele Größenordnungen verschieden sind, verschwinden die Subtrahenden im Zähler und Nenner von (19) und man erhält

$$X = \sqrt{A}\,\sqrt{\frac{N_1}{N_2}}, \tag{20}$$

oder durch Logarithmieren

$$\zeta = \frac{E_2}{2} + \frac{kT}{2}\,\ln\,(N_1/N_2)\,. \tag{21}$$

Solange das Verhältnis von N_1 zu N_2 nicht so groß ist, daß sein natürlicher Logarithmus $\gg 1$ ist, hat die Störung die höchste Lebensdauer, wenn die Fermi-Kante in der Mitte zwischen den beiden Niveaus liegt.

Das durch die Bedingung (19) gegebene Maximum der Lebensdauer ist sehr scharf. Für einen einfachen Fall ist in Abb. 1 die Abhängigkeit der Größe $w\tau$, die der photoelektrischen Wirksamkeit bzw. der Lebensdauer der Störung proportional ist, von der Grenzenergie ζ aufgetragen. Als Niveaus sind das Grundband und das Leitungsband selbst angenommen mit einem willkürlich gewählten Bandabstand von 1,84 eV.

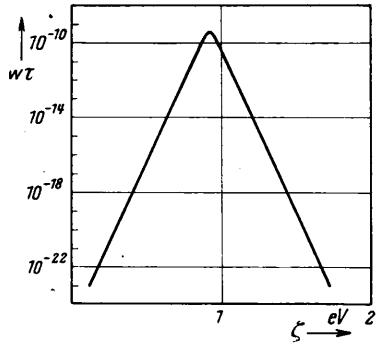


Abb. 1. Abhängigkeit der photoelektrischen Wirksamkeit von der Lage der Fermi-Kante bei zwei beteiligten Niveaus.

Das einfache Modell, das der Abb. 1 zugrunde liegt, sei noch etwas näher betrachtet. Die Leitungsvorgänge sind bei diesem Modell gegeben durch die Besetzung eines Leitungsbandes mit Elektronen und eines Grundbandes mit Löchern, im wesentlichen liegt also ein Eigenhalbleiter vor. Es sei jedoch zugelassen, daß der Halbleiter beim absoluten Nullpunkt eine Leitfähigkeit besitzt, d. h. daß entweder „thermisch inaktive" Störstellen im Sinne von Gisolf[3] vorhanden sind, oder daß das thermodynamische Gleichgewicht in anderer Weise gestört wird. Man kann dabei an Randschichten, Korngrenzen u. ä. denken. Dadurch können Verhältnisse geschaffen sein, die örtlich einen Quasi-Eigenhalbleiter erzeugen, auch wenn das kompakte Material diese Eigenschaft nicht besitzt.

Die Niveaus 1 und 2 aus Gl. (10) sind jetzt das Grund- und das Leitungsband mit dem statistischen Gewicht $N_0 = \left(\frac{m^* kT}{h\hbar}\right)^{3/2}$ (vgl.[3]), für die Scheinmasse m^* sei in beiden Bändern die wirkliche Elektronenmasse gesetzt. Zahlenmäßig ergibt sich dann bei Zimmertemperatur $N_0 = 1{,}215 \cdot 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3}$. Ein Maß für die Leitfähigkeit ist $n + p$, die Summe aus

[3] J. H. Gisolf, Ann. Physik **1**, 1 [1947].

der Konzentration der freien Elektronen $n = n_2$ und der Zahl der Defektelektronen im Grundband $p = N_0 - n_1$. Eine eventuelle Verschiedenheit der Beweglichkeiten ist also nicht berücksichtigt. Am allgemeinen Charakter der Funktionen ändert sich dadurch nichts Wesentliches.

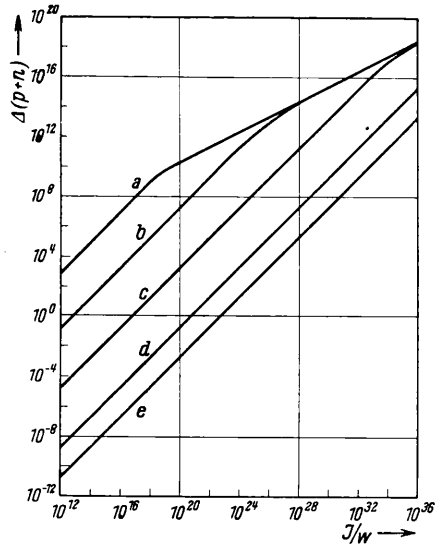


Abb. 2. Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsstärke im Eigenhalbleiter für verschiedene Lagen der Fermi-Kante. Werte für ζ in eV: a) 0,92; b) 0,69 oder 1,15; c) 0,46 oder 1,38; d) 0,23 oder 1,61; e) 0,115 oder 1,725.

Mit diesen Annahmen sind die Kurven der Abb. 2 berechnet. Aufgetragen ist die Differenz von $(p+n)$ mit und ohne Bestrahlung gegen die der Bestrahlungsstärke proportionale Größe J/w. Der Photostrom ist für geringe Bestrahlung der Bestrahlungsstärke proportional, für sehr starke Bestrahlung proportional ihrer Wurzel. Der Übergang von der linearen zur Wurzelabhängigkeit findet statt, wenn der Photostrom größer wird als der Dunkelstrom. Für hohe Bestrahlungsstärken laufen die Kurven in einer Graden zusammen, für kleine Bestrahlungsstärken ist die photoelektrische Wirksamkeit um so größer, je genauer die Fermi-Kante in der Mitte zwischen den Bändern liegt.

3. Modelle mit drei beteiligten Niveaus

Erweitert man das bisher betrachtete Bild durch ein diskretes Störniveau des statistischen Gewichtes N, so entsteht an Stelle der bisherigen Gl. (13) ein Gleichungssystem, das die Übergänge zwischen dem Grundband, dem Leitungsband und dem angenommenen Störniveau enthält. Grundsätzlich kann für jeden dieser Übergänge ein anderes w maßgebend sein. Als charakteristische Fälle werden folgende behandelt: a) alle drei w sind gleich; b) der Übergang vom Störniveau zum Grundband ist verboten, d. h. für ihn ist w gleich Null. Der unter b) genannte Fall entspricht einem typischen Haftterm, für den die Rekombination mit den Löchern des Grundbandes verboten ist. Betrachten wir mit Schön[4] die Anlagerung von Löchern an derartige Haftterme als typischen „strahlungslosen Übergang", so entspricht also der Fall b) einem Phosphor, bei dem die strahlungslosen Übergänge unterdrückt sind.

In dem unter a) genannten Fall ergeben sich aus Gl. (16) nach elementarer Umrechnung die „Bilanzgleichungen":

$$x\frac{N_0}{X} + yN_0\left(\frac{1}{B}+\frac{1}{X}\right) + z\left(N_0\frac{X}{A} + N\frac{X}{B+X}\right) + z\,(y+x) = J/w\,, \quad (22\,\mathrm{a})$$

$$xN\frac{B}{B+X} - yN_0\frac{(BX+A)(B+X)}{ABX} - zN\frac{X}{B+X} - y\,(x+z) = 0\,, \quad (22\,\mathrm{b})$$

$$J/w = x\left(\frac{N_0}{X} + N\frac{B}{B-X}\right) - yN_0\frac{B+X}{A} + zN_0\frac{X}{A} + x\,(z-y)\,, \quad (22\,\mathrm{c})$$

$$x + y = z\,. \quad (22\,\mathrm{d})$$

Hierbei ist für Grund- und Leitungsband wieder das statistische Gewicht N_0 eingesetzt, für das Störniveau ein statistisches Gewicht N entsprechend der Konzentration der Störstellen. x ist die Abweichung der Elektronenzahl n im Leitungsband von dem Wert n_0 ohne Belichtung; entsprechend ist y die Abweichung der Elektronenzahl v im Störniveau von dem Wert v_0 ohne Belichtung und z die Abweichung der Defektelektronenzahl p im Grundband von dem Wert p_0 ohne Belichtung. Zur Abkürzung ist gesetzt $B \equiv e^{E_S/kT}$, wenn E_S den Energieabstand zwischen Grundband und Störterm bezeichnet. Schließlich sind für n_0, v_0 und p_0 die Besetzungszahlen gemäß (11) eingeführt.

Das Gleichungssystem (22), das nächst dem Eigenhalbleiter den einfachsten denkbaren Fall darstellt, führt für x, y, z als Funktion von J bereits auf eine Gleichung 4. Grades. Man kommt aber mit

[4] M. Schön, Z. Naturforschg. **6a**, 215 [1951].

quadratischen Gleichungen aus, wenn man z. B. y als Parameter vorgibt und dann J, x und z als Funktion von y berechnet. Auf diese Weise sind die Kurven für Abb. 3 ermittelt, die in einem Beispiel mit willkürlichen Zahlenannahmen die wesentlichen Zusammenhänge zeigt. Die Leitfähigkeitsänderung ist etwa proportional der Summe $x+z$; genauer wäre es, $b_n x + b_p z$, d. h. die Summe der Produkte aus Trägerzahl und Beweglichkeit, einzusetzen. Hier ist $x+z$ als Funktion von J für verschiedene Lagen der Fermi-Kante aufgetragen.

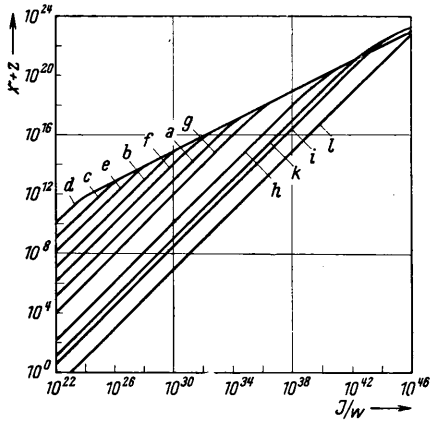


Abb. 3. Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsstärke im Halbleiter mit einem Haftniveau für verschiedene Lagen der Fermi-Kante. Strahlungslose Übergänge erlaubt. Werte für ζ in eV: a) 0,46; b) 0,575; c) 0,69; d) 0,805; e) 0,92; f) 1,035; g) 1,15; h) 1,265 oder 1,495; i) 1,38; k) 1,61; l) 1,725.

Wie in Abb. 2 ist der Zusammenhang zwischen Photostrom und Bestrahlungsstärke für kleine Bestrahlungsstärken linear, für sehr große Bestrahlungsstärken besteht ein Wurzelgesetz. Der Übergang zwischen diesen beiden Gebieten findet aber jetzt nicht mehr dann statt, wenn der Hellstrom gleich dem Dunkelstrom geworden ist, vielmehr reicht das lineare Gebiet noch zu höheren Bestrahlungsstärken. Auch ergeben sich die größten Photoströme nicht mehr für den Fall, daß die Fermi-Kante gerade in der Mitte zwischen den Bändern liegt. Wenn man die Stromänderung für kleine Bestrahlungsstärken betrachtet, so läßt sich die günstigste Lage berechnen; wegen der Umständlichkeit der Rechnung sei nur das Ergebnis mitgeteilt: die stärkste Stromänderung ergibt sich für

$$X = \sqrt{A}\,\frac{1}{\sqrt{1+\dfrac{NA}{N_0 B}}}\,, \tag{23}$$

d. i. logarithmiert für

$$\zeta = \frac{E_2}{2} - \frac{kT}{2}\ln\left(1+\frac{NA}{N_0 B}\right). \tag{23a}$$

Wenn man allerdings nicht die Leitfähigkeitsänderung, sondern das Verhältnis der Stromänderung zum Dunkelstrom betrachtet, so geht mit der Verschiebung der Fermi-Kante von der Mitte zwischen den Bändern in die durch (23a) gekennzeichnete günstigste Lage auch eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit im gleichen Maß vor sich, und der Quotient beider bleibt etwa konstant. Das würde dem experimentellen Befund entsprechen, daß man bei Photowiderständen eines bestimmten Typs (etwa CdS oder PbS) hoch- und niederohmige Exemplare findet, bei denen das Verhältnis von Photostrom zu Dunkelstrom etwa gleich günstig ist.

Im Fall b) des verbotenen Übergangs zwischen Haftniveau und Bandrand lauten die „Bilanzgleichungen“

$$x\,\frac{N_0}{X} + zN_0\,\frac{X}{A} + xz = \frac{J}{w}\,, \tag{24a}$$

$$xN\,\frac{B}{B+X} - yN_0\,\frac{B+X}{A} - xy = 0\,. \tag{24b}$$

(24c) und (24d) sind mit (22c) und (22d) identisch, in (24a) und (24b) sind die Glieder weggefallen, die von dem Übergang zwischen Grundband und Haftterm herrühren. Es gilt wie im Falle a) lineare Abhängigkeit bei kleinen, Wurzelabhängigkeit bei sehr großen Bestrahlungsstärken, dazwischen schiebt sich jetzt aber bei gewissen Lagen der Fermi-Kante

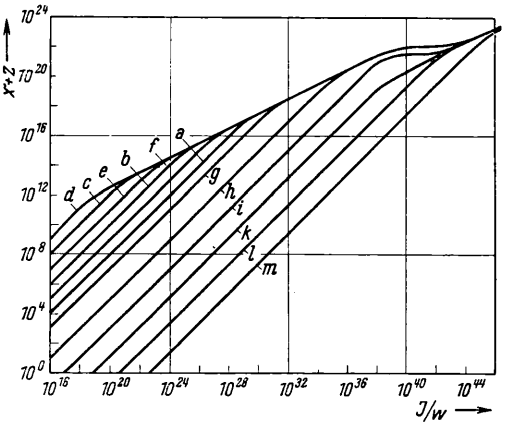


Abb. 4. Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsstärke im Halbleiter mit einem Haftniveau für verschiedene Lagen der Fermi-Kante. Strahlungslose Übergänge verboten. Werte für ζ in eV: a) 0,46; b) 0,575; c) 0,69; d) 0,805; e) 0,92; f) 1,035; g) 1,15; h) 1,265; i) 1,38; k) 1,495; l) 1,61; m) 1,725.

ein Übergangsgebiet, wie die Betrachtung der Abb. 4 lehrt, die mit den gleichen angenommenen Zahlenwerten berechnet ist wie Abb. 3. Einzelne Kurven laufen stückweise etwa parallel zur Abszissenachse, d. h. daß eine weitere Erhöhung der Bestrahlungsstärke keine weitere Erhöhung des Photostroms bewirkt. Dieser Fall ist experimentell nicht bekannt. Er bedeutet anschaulich, daß der Photoeffekt zwischen Grundband und Haftniveau aufgehört hat, weil das Haftniveau vollkommen besetzt ist. Eine weitere Steigerung des Photostromes ist dann erst wieder möglich, wenn bei extrem starken Bestrahlungen der Photoeffekt zwischen Grundband und Leitungsband analog Abschnitt 1 einsetzt. Daraus geht hervor, daß das Modell mit einem diskreten Haftniveau zu einfach ist, oder daß experimentell so große Bestrahlungsstärken nicht erreichbar sind.

4. Behandlung komplizierter Modelle und der An- und Abklingvorgänge

In den vorhergehenden Abschnitten sind die einfachsten denkbaren Modelle eines Photohalbleiters ausführlicher besprochen. Eine Erweiterung auf kompliziertere Modelle ist möglich, indem man in den Ansatz (22) weitere Terme einführt. Allerdings werden die Gleichungen dann sehr kompliziert. Denkt man außer diskreten Störtermen noch an kontinuierlich verteilte Niveaus („Haftstellenspektrum"), so treten an die Stelle bestimmter statistischer Gewichte N Termdichten $D(E)$ auf der Energieskala, und eine analoge Behandlung ist ohne weiteres möglich; ein Beispiel für eine exponentielle Verteilung $D(E)$ zur Deutung des gebrochenen Exponenten in der Intensitäts-Photostrom-Abhängigkeit des CdS wird an anderer Stelle besprochen[5].

Auch die Abhängigkeit des Photostroms von der Zeit beim Ein- und Abschalten der Bestrahlung ist mit den Ansätzen (22) zu behandeln. Die „Elektronenbilanz" entsteht im stationären Zustand für jeden Term dadurch, daß die Zahl der den Term erreichenden Elektronen in der Zeiteinheit gleichgesetzt wird der Zahl der Elektronen, die den betreffenden Term verlassen. Bevor dieser stationäre Zustand erreicht ist, bedeutet der Überschuß der ankommenden über die weggehenden Elektronen die zeitliche Vermehrung der Elektronenzahl auf dem betreffenden Term. Man erhält so ein System von Differentialgleichungen 1. Ordnung, die alle untereinander abhängig sind. Wegen der vorkommenden Produkte der Besetzungszahlen verschiedener Terme sind die Differentialgleichungen nicht linear und daher im allgemeinen nur durch Näherungsmethoden lösbar. Für geringe Bestrahlungsstärken, bei denen diese Produkte vernachlässigbar sind, bekommt man $\beta - 1$ lineare Differentialgleichungen, falls β Terme betrachtet werden, dazu eine Gleichung nach Art von (22d), die die Konstanz der Zahl der am Prozeß beteiligten Elektronen bedeutet. Die Lösungen sind dann näherungsweise $\beta - 1$ sich überlagernde Exponentialfunktionen mit im allgemeinen sehr verschiedenen Zeitkonstanten. Es besteht also kein Grund, die kürzesten dieser Abklingzeiten einem Primärstrom, alle übrigen Sekundärströmen zuzuordnen. Vielmehr entsprechen die verschiedenen Abklingzeiten näherungsweise den Einstellzeiten für die verschiedenen beteiligten Prozesse, die aber alle lichtelektrischer Natur sind.

[5] Vortrag des Verf. auf der Festkörpertagung in Dresden, 9.—11. 5. 1952, Referat im Druck.

Über die Entstehung von Versetzungen*

Von PETER FISCHER** und ALBERT KOCHENDÖRFER***

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Techn. Hochschule und dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

(Z. Naturforschg. 7a, 735–741 [1952]; eingegangen am 7. Juli 1952)

Mit Hilfe des Ansatzes von Peierls wird die Bildung von Einzelversetzungen an der Oberfläche eines unendlich ausgedehnten Halbkristalls unter der Wirkung geeignet angebrachter Oberflächenkräfte untersucht. Da der kleinste mögliche Energiebetrag für die Versetzungsbildung interessiert, erhält man ein Variationsproblem, das aber nicht direkt lösbar ist. Als Näherung wird daher die Form der Versetzung vorgegeben, so daß nur noch eine Integralgleichung für die Verteilung der Oberflächenkräfte zu lösen ist. Dies erfolgt durch ein graphisches Verfahren.

Die Energieberechnung ergibt, daß zur Bildung einer Versetzung eine stetig ansteigende Energiestufe der Höhe 1—2 eV (bezogen auf eine Kristalldicke eines Atomabstandes λ) zu überwinden ist. Dieser Wert stimmt mit dem von Kochendörfer aus dem Experiment erschlossenen Wert der Bildungsenergie überein. Da die Rechnung ergibt, daß die zur Bildung einer Versetzung erforderlichen äußeren Kräfte sehr groß sind, bleibt auch bei dieser genauen Untersuchung nur die Annahme einer Kerbwirkung zur Erklärung der Versetzungsbildung übrig.

Nach den heutigen Vorstellungen sind die Träger des Gleitens bei der plastischen Verformung von Metallen bestimmte, als Versetzungen bezeichnete Atomanordnungen[1]. Die mit der plastischen Verformung verbundene Verfestigung muß also auf eine Behinderung eines der beim Verformungsmechanismus auftretenden Elementarvorgänge, nämlich der Bildung, Wanderung und Auflösung von Versetzungen zurückzuführen sein.

Die beiden Theorien der Verfestigung, welche die Grenzfälle der in Frage kommenden Möglichkeiten darstellen, stammen von Kochendörfer[2] und von Mott und Nabarro[3]. Kochendörfer nimmt an, daß vor dem Verformungsbeginn nur sehr wenige wanderungsfähige Versetzungen im Kristall vorhanden sind und die meisten erst im Laufe der Verformung an gewissen Fehlstellen im Kristall gebildet werden müssen, z. B. an den Mosaikblockgrenzen gemäß dem von Seeger[4] vorgeschlagenen Modell. Die Versetzungen werden nach einer gewissen Wanderungsstrecke an den Mosaikblockgrenzen festgehalten (gebunden) und im Laufe der Zeit wieder aufgelöst. Die Verfestigung wird durch eine Erhöhung der bei der Bildung und Auflösung zu überwindenden Energieschwellen durch die gebundenen Versetzungen erklärt. Die bei der Wanderung zu überwindenden Energieschwellen sollen klein gegen diese Schwellen sein. Mott und Nabarro nehmen demgegenüber an, daß eine genügende Anzahl von Versetzungen schon vor dem Verformungsbeginn im Kristall vorhanden ist bzw. nach einem von Frank und Read[5] vorgeschlagenen Vervielfachungsmechanismus entsteht. Die Verfestigung soll durch die Wechselwirkung zwischen den Versetzungen und im Kristall vorhandenen Hindernissen verursacht werden. Die Theorie von Kochendörfer gibt die empirischen Befunde gut wieder, war aber formal noch nicht so weit durchgebildet wie die Theorie von

* Auszug aus der Dissertation von P. Fischer an der T. H. Stuttgart, 1951.

** Nunmehr Versuchsanstalt der Deutschen Edelstahlwerke A.-G. Krefeld.

*** Nunmehr Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf.

[1] A. Kochendörfer, Physik. Bl. **7**, 151, 252, 509 [1951]; in Z. Elektrochem. **56**, 283 [1952], findet sich eine ausführliche Übersicht über die Versetzungen.

[2] A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen. Springer, Berlin 1941. A. Kochendörfer, Z. Physik **126**, 548 [1949].

[3] N. F. Mott u. F. R. N. Nabarro, Rep. Bristol Conf., Physic. Soc. London **1948**, 1; Z. Metallkunde **40**, 81 [1949].

[4] A. Seeger, Naturwiss. **38**, 526 [1952].

[5] F. C. Frank u. W. T. Read, Physic. Rev. **79**, 722 [1950].

Mott und Nabarro, die aber gewisse Schwierigkeiten bei der Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Verfestigung hat.

Als Beitrag zur erstgenannten Theorie werden im folgenden die zur Bildung, zur Wanderung im ungestörten Gitter und zur Auflösung erforderlichen Energien berechnet bzw. abgeschätzt.

Die Modellvorstellungen zur Beschreibung von Versetzungen

Eine Versetzung stellt einen mit Eigenspannungen behafteten Gitterzustand dar. Dieses Spannungsfeld läßt sich, abgesehen von der unmittelbaren Umgebung des Versetzungszentrums, elastizitätstheoretisch berechnen. Das für ebene Probleme zugrunde liegende Modell ist in Abb. 1 angegeben. Das Material wird hierbei längs der positiven y-Achse mit einem Schnitt versehen; die beiden Ufer werden um den konstanten Betrag eines Atomabstandes λ gegeneinander verschoben und anschließend wieder zusammengelötet. Einen kleinen Kreis vom Radius der Größenordnung λ muß man dabei von der Betrachtung ausschließen, da dort eine Spannungs- und Verschiebungssingularität vorhanden ist.

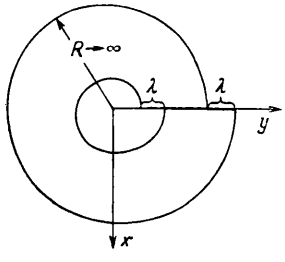


Abb. 1. Zur elastizitätstheoretischen Beschreibung von Versetzungen.

Eine dem Modell der Abb. 1 entsprechende Berechnung der Eigenspannungen wurde zuerst von Taylor[6] (fußend auf Grundlagen von Volterra[7] und Timpe[8]) durchgeführt. Von Köhler[9] wurde eine Spannungsfunktion angegeben [s. Gl. (2)], die dem in Abb. 1 dargestellten Zustand besser entspricht als die von Taylor verwendete[10]. Die Spannungen klingen für den beschriebenen Fall mit zunehmender Entfernung r vom Versetzungsmittelpunkt wie $1/r$ ab; die Energie eines solchen Zustands wird also im unendlich ausgedehnten Kristall logarithmisch unendlich.

Köhler gab auch noch die Spannungsfunktion für Versetzungen in zylindrischen Körpern mit endlichen Halbmessern und in einem Halbkristall mit einer zur Oberfläche senkrechten Gleitebene an. Für diese sind die Energiebeträge endlich. Den von Köhler angegebenen Verlauf der Energie, bezogen auf eine Kristalldicke λ, mit dem Abstand des Versetzungszentrums von der Oberfläche zeigt Abb. 3 (die Zahlenwerte sind für Cu eingesetzt).

Da das elastizitätstheoretische Modell die für die Bildung und das Wandern von Versetzungen maßgebenden Verhältnisse im Versetzungszentrum nicht erfaßt, muß dafür ein anderes Modell angewendet werden.

Qualitativ gut werden diese Verhältnisse durch ein eindimensionales Modell von Frenkel und Kontorova[11] beschrieben, das von Kochendörfer und Seeger[12] und von Frank und van der Merve[13] noch erweitert wurde. Die Ergebnisse können aber nicht unmittelbar auf dreidimensionale Kristalle übertragen werden, denn die elastischen Gitterverzerrungen außerhalb der Gleitebene, die den wesentlichen Beitrag zur Gesamtenergie geben, werden nicht erfaßt. Seeger[14] konnte jedoch ein Verfahren angeben, das es ermöglicht, aus Lösungen des eindimensionalen Modells ebene Lösungen für unendlich große dreidimensionale Gitter zu gewinnen.

Eine für den vorliegenden Zweck geeignete Methode ist von Peierls[15] angegeben worden. Bei ihr werden die Gitterhälften oberhalb und unterhalb der Gleitebene als elastische Kontinua betrachtet; die Atomistik in der Gleitebene wird aber (wenigstens näherungsweise) dadurch berücksichtigt, daß die Übertragung der Schubspannungen in der Gleitebene (y, z) von einer zur anderen Gitterhälfte durch das Gesetz

$$\tau_{xy} = \frac{G}{2\pi} \cdot \sin \frac{2\pi V}{\lambda} \qquad (1)$$

angenommen wird. G ist der Schubmodul, V die gegenseitige Verschiebung zugehöriger Punkte von oberer und unterer Kristallhälfte in der Gleitrichtung y. Sie verläuft kontinuierlich im Gegensatz zu

[6] G. J. Taylor, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **145**, 362 [1934]; Z. Kristallogr. **89**, 375 [1934].
[7] V. Volterra, Ann. École norm. supér., Paris **24**, 401 [1907].
[8] A. Timpe, Diss. Göttingen 1905.
[9] J. S. Köhler, Physic. Rev. **60**, 397 [1941].
[10] Vgl. hierzu G. Leibfried u. K. Lücke, Z. Physik **126**, 450 [1949].
[11] J. Frenkel u. T. Kontorova, J. Physics **1**, 137 [1939].
[12] A. Kochendörfer u. A. Seeger, Z. Physik **127**, 533 [1950]; **130**, 321 [1951].
[13] F. C. Frank u. H. J. van der Merve, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **198**, 205, 216 [1949]; **200**, 125 [1949]; **201**, 261 [1950].
[14] A. Seeger, Diss. T. H. Stuttgart 1951, Veröffentlichung in der Z. Physik demnächst.
[15] R. Peierls, Proc. physic. Soc. **52**, 34 [1940].

der rein elastischen Beschreibung, bei der eine Unstetigkeit der Verschiebung im Versetzungszentrum auftritt[16]. Nach Peierls ergibt sich aus diesen Annahmen eine Integralgleichung für die Verschiebung V im unendlichen Kristall. Außer der ursprünglichen Ableitung von Peierls, die bei Nabarro[17] erläutert wird, haben auch noch Leibfried und Lücke[10] eine Ableitung der Integralgleichung angegeben.

Eine weitere Ableitung, welche leicht auch auf kompliziertere Fälle angewandt werden kann, ist folgende: Der Lösung von Köhler für den unendlichen Kristall mit dem Verschiebungssprung ΔV und dem Versetzungszentrum bei $x = 0$, $y = y'$ entspricht in dem Koordinatensystem der Abb. 1 die Spannungsfunktion

$$F = \Delta V \frac{G}{2\pi(1-\mu)} \frac{x}{2} \cdot \ln[x^2 + (y-y')^2]. \quad (2)$$

Die Schubspannung in der Gleitebene $x = 0$ wird damit

$$\tau_{x=0} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x\, \partial y}\right)_{x=0} = \frac{G}{2\pi(1-\mu)} \frac{\Delta V}{y-y'}. \quad (3)$$

Soll nun die Verschiebung V eine stetige Funktion von y werden, so kann man das durch eine Überlagerung vieler Lösungen vom Typ der Gl. (2) erreichen. Dabei ist für die Stelle $y = y'$ anzusetzen

$$\mathrm{d}V(y') = \frac{\mathrm{d}V(y')}{\mathrm{d}y'}\,\mathrm{d}y'. \quad (4)$$

Wird Gl. (4) in (3) eingesetzt und durch Integration über y' die Gesamtschubspannung in der Gleitebene ermittelt, so muß diese die Peierlssche Bedingung (1) befriedigen. Daraus ergibt sich durch Gleichsetzen die Peierlssche Integralgleichung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\frac{\mathrm{d}V(y')}{\mathrm{d}y'}}{y-y'}\,dy' = (1-\mu)\cdot\sin\frac{2\pi V(y)}{\lambda}. \quad (5)$$

Die einfachste unter den bekannten Lösungen von Gl. (5) ist die einer Einzelversetzung:

$$V = -\frac{\lambda}{\pi}\cdot \mathrm{arc\,tg}\frac{y}{\lambda}(1-\mu). \quad (6)$$

Die zugehörige Schubspannung in der Gleitebene beträgt

$$\tau_{x=0} = \frac{G\beta}{\pi}\frac{y}{\beta^2+y^2} \quad (7)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{\lambda}{2(1-\mu)}. \quad (8)$$

[16] Eine ausführliche Diskussion des Ansatzes findet man bei G. Leibfried u. K. Lücke[10].

Die Energie für diese Lösung ist unendlich. Es ergeben sich auch keine Energieschwellen für die Wanderung; alle Lagen der Versetzung sind gleichberechtigt. Wanderungsschwellen erhält man erst, wenn man die atomare Struktur nicht nur durch ein periodisches Potential der sonst kontinuierlichen Halbräume aufeinander berücksichtigt, sondern die einzelnen Atome selbst in Rechnung setzt.

Beschreibung der Bildung einer Versetzung im unendlichen Halbkristall

Ableitung der Grundgleichungen

Die Integralgleichung in der Form (5) ist für unsere Zwecke nicht brauchbar, da aus geometrischen Gründen eine Einzelversetzung nur am Rand u. nicht im Innern eines idealen Kristalls gebildet werden kann. Im einfachsten Fall erfolgt dieser Vorgang an der Oberfläche eines unendlich ausgedehnten Halbkristalls (Abb. 2). Dieser Fall wird nun mit Hilfe des Ansatzes von Peierls in ähnlicher Weise wie oben untersucht.

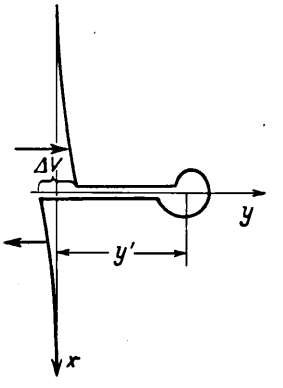


Abb. 2. Versetzung nach Köhler im Halbkristall.

Wir gehen aus von der ebenfalls von Köhler[8] angegebenen elastischen Lösung für eine Versetzung in der Entfernung y' von der Oberfläche des Halbkristalls. Die Schubspannung in der Gleitebene ist gegeben durch

$$\tau_{x=0} = \frac{G\Delta V}{2\pi(1-\mu)}\frac{8yy'^2}{(y+y')^3(y-y')}. \quad (9)$$

Den Verlauf der Energie für $\Delta V = \lambda$ (bezogen auf eine Kristalldicke λ) mit dem Abstand von der Oberfläche zeigt Abb. 3. Zum Vergleich ist der Verlauf für einen Zylinder vom Halbmesser $R = 10^{-4}$ cm ebenfalls eingezeichnet.

Eine Überlagerung solcher Lösungen reicht aber zur Erfüllung des Peierlsschen Ansatzes nicht aus, da eine kräftefreie ruhende Einzelversetzung im Halbkristall nicht existieren kann. Es müssen vielmehr an der Oberfläche des Kristalls äußere Kräfte angebracht werden. Wie eine nähere Überlegung er-

[17] F. R. N. Nabarro, Proc. physic. Soc. **59**, 256 [1947].

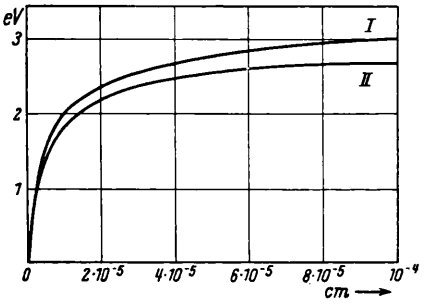


Abb. 3. Versetzungsenergie in Zylinder und Halbkristall nach Köhler. Kurve I: Unendlicher Halbkristall; Kurve II: Zylinder mit $R = 10^{-4}$ cm. Abszisse: Abstand von der Oberfläche in cm; Ordinate: Energie in eV.

gibt, genügt hierzu eine geeignete kontinuierliche Verteilung von Kräftepaaren der in Abb. 2 gezeichneten Art. Eine solche kann durch Überlagerung von Einzelkräften K erhalten werden, für welche in den Koordinaten von Abb. 4 die Airysche Spannungsfunktion lautet:

$$F = \frac{K\,\Theta\,x}{\pi}. \tag{10}$$

Eine einfache Rechnung ergibt damit als Peierlssche Integralgleichung

$$\frac{1}{1-\mu}\int_0^\infty \frac{8\,y\,y'^2}{(y+y')^3\,(y-y')}\,\frac{\mathrm{d}V(y')}{\mathrm{d}\,y'}\,\mathrm{d}y' + \frac{8\,y^2}{G}\int_0^\infty \frac{K(x')\,x'}{(y^2+x'^2)^2}\,\mathrm{d}\,x' = \sin\frac{2\,\pi\,V(y)}{\lambda}. \tag{11}$$

$K(x')$ gibt hierbei die Verteilung der Kraftdichte (Kraft bezogen auf 1 cm in Richtung x' für einen 1 cm dicken Kristall; Dimension kp/cm²) in der positiven x-Richtung an; die Verteilung in der negativen x-Richtung ist dieselbe.

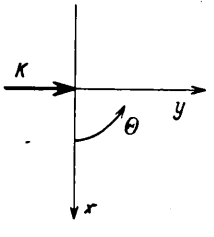


Abb. 4. Einzelnormalkraft an einem Halbraum.

In dieser Gleichung treten zwei unbestimmte Funktionen auf, $K(x')$ und $V(y)$. Neben der Integralgleichung muß also zur Bestimmung dieser Funktionen noch eine zweite Bedingung aufgestellt werden. Es ist naheliegend, zu fordern, daß die zur Bildung der Versetzung aufzuwendende Energie ein Minimum wird. Diese setzt sich zusammen aus der Energie der elastischen Gitterverzerrungen, welche als Oberflächenintegral berechnet werden kann, und aus der potentiellen Energie der Atome in der Gleitebene. Das entsprechende Variationsproblem ist jedoch so kompliziert, daß es praktisch nicht lösbar ist. Man kann aber aus physikalischen Gründen den Verlauf von $V(y)$, welcher der Lösung des Variationsproblems entsprechen würde, mit sehr guter Näherung auch direkt angeben und hat dann nur noch die Integralgleichung (11) für $K(x')$ zu lösen.

Für $V(y)$ ist zu fordern: Für größere Abstände des Versetzungszentrums von der Oberfläche muß die Lösung in die rein elastische Lösung (9) übergehen, wenn man genügend weit vom Versetzungszentrum entfernt ist, denn in diesem Fall ist der Einfluß der äußeren Kräfte gering. In der Nähe des Versetzungszentrums muß der Verlauf von $V(y)$ etwa dem Verlauf von $V(y)$ bei der einfachsten Peierlsschen Lösung (6) für den unendlich ausgedehnten Kristall entsprechen. Die Gründe für diese zweite Bedingung sind folgende: Von Bragg[18] ist gezeigt worden, daß die elastische Energiedichte an keiner Stelle wesentlich größer werden darf als die Schmelzwärme des Materials. Das wäre aber, wie eine einfache Rechnung zeigt, im Versetzungszentrum der Fall, wenn $V(y)$ dort steiler verlaufen würde, als es Gl. (6) entspricht. $V(y)$ darf aber auch nicht flacher verlaufen, denn sonst sind zur Erfüllung der Peierlsschen Integralgleichung (11) sehr große Kräfte $K(x')$ erforderlich, welche die Energie zu sehr erhöhen.

Liegt das Versetzungszentrum bei $y = \gamma$, so werden diese Bedingungen für $\gamma \gg \lambda$ durch die Verschiebungsfunktion

$$V(y) = \frac{\lambda}{\pi}\cdot \operatorname{arc\,ctg}\frac{(y+\gamma)^3\,(y-\gamma)}{8\,\gamma^2\,\beta\,y} \quad (\gamma \gg \lambda) \tag{12}$$

erfüllt. Für $y \approx \gamma$ geht (12) in die Peierlssche Lösung (6) über und für $|\,y-\gamma\,| \gg \gamma$ wird die zu (12) gehörende Schubspannung

$$\tau = \frac{G}{2\,\pi}\cdot \sin\frac{2\,\pi\,V}{\lambda}$$

gleich dem elastischen Wert (9). Für die kleinen Abstände der Größenordnung λ des Versetzungszentrums von der Oberfläche ist Gleichung (12) nicht mehr anwendbar, da sie dann nur in der unmittelbaren Umgebung $|\,x-\gamma\,| \ll \gamma$ des Versetzungszentrums in die Peierlssche Lösung (6) übergeht. Für $\gamma \approx \lambda$ wird daher angesetzt:

[18] W. L. Bragg, Proc. Cambridge Philos. Soc. **45**, 125 [1949].

$$V(y) = \begin{cases} \dfrac{\lambda}{\pi} \cdot \operatorname{arc\,ctg} \dfrac{y-\gamma}{\beta} & \text{(13 a)} \\ \dfrac{\lambda}{\pi} \cdot \left[\operatorname{arc\,ctg} \dfrac{y-\gamma}{\beta} - \dfrac{\beta (y-\delta)^3}{y^4} \right] & \text{(13 b)} \end{cases}$$

(13a): für $0 \leqq y \leqq \delta$, (13b): für $\delta \leqq y \leqq \infty$.

Das zweite Glied in (13b) ist hinzugefügt worden, damit V für große y hinreichend rasch abklingt. Das Abklingen erfolgt dabei im Gegensatz zum Fall $\gamma \gg \lambda$ nur wie $1/y^2$, wie es die jetzt merklichen äußeren Kräfte erfordern. Die Konstante $\delta \geqq \gamma$ ist für jedes γ so zu wählen, daß der Bereich, in dem die Peierlssche Lösung (6) gilt, hinreichend groß ist. Je größer γ wird, um so näher kann δ an γ liegen, da dann das Zusatzglied für $y \approx \gamma \gg \lambda$ an sich sehr klein ist. Bei der praktischen Anwendung zeigt sich, daß der Übergang von (13) auf (12) schon bei $\gamma \approx 5\lambda$ erfolgen kann.

Lösung der Integralgleichung und Energieberechnung

Mit dem Ansatz (13) geht man in die Integralgleichung (11) ein. Die dann zunächst notwendigen Integrationen können durch Partialbruchzerlegung und mit Hilfe des Residuensatzes durchgeführt werden. Für die Integralgleichung in der dann entstehenden Form kann eine exakte Lösung nicht angegeben werden. Da aber Gl. (11) in $K(x')$ linear ist, kann eine Näherungslösung auf graphischem Weg durch Überlagerung verschiedener $K(x')$-Grundverteilungen aufgestellt werden. Es zeigt sich, daß dafür die beiden in Abb. 5 gezeichneten parabolischen Grundtypen mit verschiedenem Ω und a ausreichen. Die sich ergebenden Maximalbelastungen $K_{\max}$ und die zugehörigen Abstände $x_{\max}$ von der Gleitebene, an denen sie angreifen, sind in Abb. 6 in Abhängigkeit vom Abstand γ des Versetzungszentrums von der Kristalloberfläche aufgetragen.

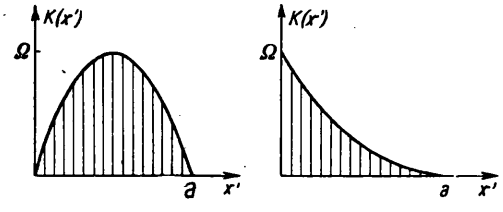


Abb. 5. Die beiden Grundtypen der Kräfteverteilungen.

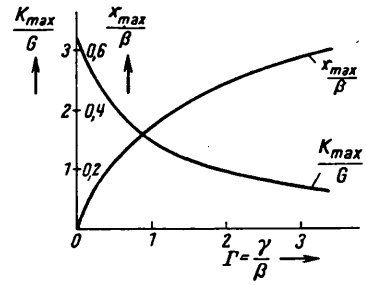


Abb. 6. Abhängigkeit der äußeren Maximalspannung $K_{\max}$ und ihres Angriffspunktes $x_{\max}$ vom Abstand des Versetzungszentrums von der Kristalloberfläche.

Die Energie wird als Oberflächenintegral berechnet. Dazu werden zunächst die Oberflächenverschiebungen für die elastische Lösung der Versetzung von Köhler im Halbkristall und daraus die Gesamtoberflächenverschiebungen infolge der vorgegebenen Funktion $V(y)$ ohne äußere Kräfte bestimmt. Die dabei notwendigen Integrationen werden zum Teil numerisch durchgeführt. Ferner werden die Oberflächenverschiebungen für die Ausgangskräfteverteilungen der Abb. 5 berechnet, und daraus die durch die verschiedenen, der Lösung der Integralgleichung entsprechenden Überlagerungen dieser Kräfteverteilung entstehenden Oberflächenverschiebungen ermittelt. Für größere Abstände des Versetzungszentrums von der Oberfläche (praktisch von $\gamma \approx 5\lambda$ an) wird die Verschiebung nach Gl. (12) verwendet und der jetzt kleine Anteil der Oberflächenkräfte bei der Energieberechnung nicht be-

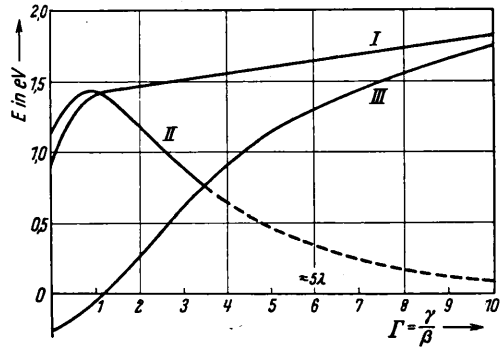


Abb. 7. Die elastische Energie der Versetzung in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche. Kurve I: Elastische Gesamtenergie; Kurve II: Anteil der äußeren Kräfte (gestrichelter Kurventeil nicht berechnet); Kurve III: Anteil des Integrals am Schnitt.

[19] Nabarro [17] hat angenommen, daß die potentielle Energie einer Versetzung die Periode $\lambda/2$ besitzt, weil nach Verschiebung des Versetzungszentrums um $\lambda/2$ eine neue symmetrische Anordnung der Atome entsteht. Eine genauere Überlegung zeigt aber, daß die potentielle Energie der Versetzung bei diesen beiden möglichen symmetrischen Atomanordnungen nicht gleich zu sein braucht.

rücksichtigt. Die Ergebnisse der Energieberechnung sind in Abb. 7 dargestellt. Die Zahlenwerte gelten für Kupfer.

Zu dieser elastischen Energie kommt nun noch die potentielle Energie der Atome in der Gleitebene. Diese ergibt sich nach Nabarro[19], wenn die Summe über die einzelnen Atome durch ein Integral angenähert wird, zu

$$U = \frac{G\lambda}{4\pi} \int_0^\infty \left(1 - \cos \frac{2\pi V(y)}{\lambda}\right) \mathrm{d}y, \qquad (14)$$

wo $V(y)$ nach Gl. (12) bzw. (13) einzusetzen ist. In Abb. 8 ist der Verlauf von U und der Verlauf der Gesamtenergie $W = E + U$ mit γ gezeichnet. Der elastische Anteil E ist dabei aus Abb. 7 entnommen. Man sieht daraus, daß die elastische gegenüber der potentiellen Energie stark überwiegt.

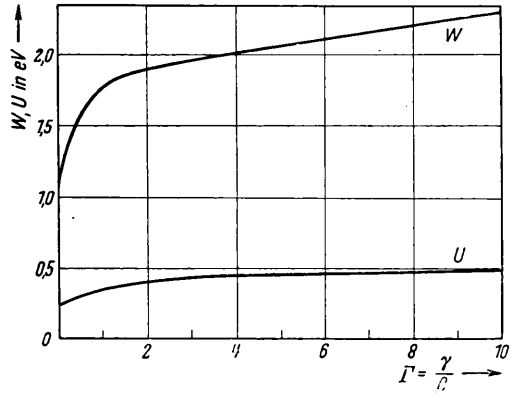


Abb. 8. Abhängigkeit der potentiellen Energie U und der Gesamtenergie W der Versetzung vom Abstand des Versetzungszentrums von der Oberfläche.

Dadurch, daß zur Berechnung von U die Summe über die Atome durch das Integral (14) ersetzt wurde, wird U eine gleichmäßig ansteigende Funktion des Abstandes γ des Versetzungsmittelpunktes von der Oberfläche. Bei Benutzung der Summe selbst ergibt sich eine gewellte Funktion[19]. Dies besagt, daß eine Versetzung beim Wandern Energieschwellen überwinden muß, zwischen denen sie stabile Lage einnimmt. Diese Schwellen sind aber so gering (maximal 1/50 eV), daß sie bei der Bildung einer Versetzung gegenüber der aufzubringenden Gesamtenergie praktisch keine Rolle spielen.

Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen

Die durchgeführte Rechnung beantwortet die Frage: Welche Kräfte müssen an einer Kristalloberfläche angebracht werden, damit eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchlaufen wird, welche die allmähliche Entstehung einer Versetzung beschreiben und welche Energie ist hierzu erforderlich?

Diese Frage entspricht nicht unmittelbar den praktischen Verhältnissen, bei denen im Kristall eine makroskopisch homogene Schubspannung erzeugt wird. Es ist aber anzunehmen, daß die in der unmittelbaren Umgebung des Versetzungszentrums aufzuwendenden Spannungen in beiden Fällen ungefähr übereinstimmen, denn die Atomverschiebungen sind in ziemlich engen Grenzen festgelegt. Solche großen Spannungen können aber praktisch nur durch eine Art Kerbwirkung an inneren Fehlstellen im Kristall hervorgerufen werden. Auch die hier durchgeführte genaue Rechnung führt also nicht an der Schwierigkeit der Annahme einer Kerbwirkung bei der Bildung einer Versetzung vorbei. Die Rechnung liefert aber für die Bildungsenergie mit 1—2 eV für eine Kristalldicke λ gerade den Wert, der von Kochendörfer auf Grund von experimentellen Ergebnissen erschlossen wurde. Daher erscheint die Annahme doch sehr naheliegend, daß die Versetzungsbildung tatsächlich unter dem Einfluß einer Kerbwirkung zustande kommt. Eine ins Einzelne gehende Vorstellung hierüber ist jedoch noch zu bilden. Es ist aber auch ohne genaue Vorstellung über den Mechanismus der Versetzungsbildung ohne weiteres verständlich, daß die Bildungsenergie erhöht wird, wenn schon gebundene Versetzungen vorhanden sind. Infolge ihres Eigenspannungsfeldes werden die gebundenen Versetzungen der Bildung neuer Versetzungen ja immer entgegen wirken.

Das untersuchte Modell beschreibt umgekehrt auch die Auflösung einer Versetzung an einer Kristalloberfläche. Es zeigt, daß zur Versetzungsauflösung an einer freien Kristalloberfläche kein Energieaufwand notwendig ist. Die Verhältnisse bei der Auflösung von Versetzungen an Mosaikblockgrenzen beschreibt Seeger[4]. Die Auflösung einer großen Zahl von Versetzungen im Innern eines Kristalls ist rein geometrisch nur dadurch möglich, daß sich Versetzungen entgegengesetzten Vorzeichens gegenseitig auflösen. Ohne Energieaufwand ist das aber nur in den sicher nur sehr seltenen Fällen möglich, in denen die Versetzungen in derselben Gleitebene aufeinander zuwandern. In allen anderen Fällen und das ist die Mehrzahl, kann die Auflösung nur durch Diffusionsvorgänge zustande kommen. Die dazu erforderlichen Energien haben die Größenordnung

von 1—2 eV. Ob die für die Auflösung von Versetzungen notwendige Energie durch gebundene Versetzungen erhöht wird, läßt sich nicht ohne weiteres übersehen. Man könnte sich jedoch durchaus vorstellen, daß die Eigenspannungen der gebundenen Versetzungen auch die diffusionsartigen Auflösungsvorgänge hemmen, solange diese wegen der anliegenden äußeren Spannung nur in einer bestimmten Richtung erfolgen können.

Wenn auch die hier durchgeführte Rechnung nur für ebene Zustände gilt, so darf man doch schließen, daß die Bildungsenergie für räumliche Versetzungen etwa denselben Wert hat und daß die oben dargestellten Vorstellungen über die Bildung und Auflösung von Versetzungen auch für den dreidimensionalen Fall gelten. Da die für die Wanderung der Versetzungen notwendige Energie klein gegen die Bildungs- und Auflösungsenergie ist, erscheint es somit gerechtfertigt, den Formalismus der Verfestigungstheorie von Kochendörfer[2] ungeändert zu lassen, besonders weil die hier berechnete Bildungsenergie mit der von Kochendörfer auf Grund dieser Theorie aus dem Experiment erschlossenen so gut übereinstimmt.

Über den Einbau von Mn-Ionen in NaCl und KCl

Von Peter Brauer

Aus der Osram-Studiengesellschaft, Zweigstelle Mosbach, Baden

(Z. Naturforschg. **7a**, 741–744 [1952]; eingegangen am 8. Juli 1952)

Die Energie von in NaCl bzw. KCl eingebauten Mn^{++}-Ionen wird gittertheoretisch nach einem früher mitgeteilten Verfahren berechnet mit dem Ergebnis, daß der Einbau von Mn^{++} in NaCl leichter erfolgen muß als in KCl, und daß Umladung in Mn^{+} in KCl auszuschließen ist. Die experimentellen Befunde, insbesondere das gegensätzliche Verhalten von Mn^{++} und Tl^{+}, lassen sich also gittertheoretisch verstehen.

Versucht man, in Ionenkristalle einzelne Fremdionen einzubauen, so beobachtet man sehr individuelles Verhalten schon in den einfachsten Fällen. So werden z. B. Tl^{+}-Ionen leichter in KCl eingebaut als in NaCl[1]; mit Mn^{++}-Ionen ist es aber umgekehrt[1, 2]. Aus wässeriger Alkalichloridlösung mit etwas TlCl erhält man zwar KCl-Kristalle, die Tl-Fluoreszenz zeigen, aber keine fluoreszierenden NaCl-Kristalle. Das Umgekehrte gilt, wenn man etwas $MnCl_2$, statt TlCl zusetzt. Im Falle des Tl kann man durch Beobachtung der Fluoreszenz von Bodenkörper und Mutterlauge verfolgen, wie das Tl sich auf beide verteilt[1]: man stellt fest, daß es sich im Bodenkörper beim KCl, in der Mutterlauge aber beim NaCl anreichert. Im Falle des Mn^{++} konnte das Umgekehrte durch Analysen bestätigt[3] werden. Bilden sich die Kristalle aus Schmelzen, so beobachtet man gewisse Unterschiede im Verhalten (es lassen sich dann NaCl-Tl-Phosphore[1] und KCl-Mn-Phosphore[1, 2, 4] herstellen), aber relativ zu dem anderen Alkalihalogenid bleibt das Verhalten ungeändert.

Das Minimum der freien Energie $F = U - TS$ des Systems liegt demnach bei verschiedenen Konzentrationen n der Störionen im Wirtskristall. Unter der Voraussetzung kleiner Konzentrationen ist die Annahme berechtigt, daß die Entropie S nur von diesen abhängt und daß die innere Energie U einfach der Konzentration der Störstellen proportional ist: $U = nE$, wobei E die für Bildung einer Störstelle (Einbau eines Störions) aufzuwendende Energie ist[5]. Diese Bildungsenergie E ist — gerade wie beim Massenwirkungsgesetz — die Größe, auf die es ankommt. Das eingangs geschilderte (gegensätzliche) Verhalten scheinbar sehr ähnlicher Systeme muß sich aus den Werten für E verstehen lassen. Wir suchten deshalb E zu berechnen und haben eine gittertheoretische Methode dafür angegeben[6], die

[1] P. Pringsheim, Acta physica austriaca **3**, 396 [1950].

[2] E. Jahoda, S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. II a, **135**, 675 [1926].

[3] Für die Ausführung der Analysen ist der Verf. Frl. Dr. Hüniger, Heidelberg, sehr zu Dank verpflichtet.

[4] Brit. Pat. Nr. 492, 722 [1937].

[5] Siehe z. B. N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic processes in ionic crystals, Oxford 1948, S. 26ff.

[6] P. Brauer, Z. Naturforschg. **7a**, 372 [1952], im folgenden G genannt.

von 1—2 eV. Ob die für die Auflösung von Versetzungen notwendige Energie durch gebundene Versetzungen erhöht wird, läßt sich nicht ohne weiteres übersehen. Man könnte sich jedoch durchaus vorstellen, daß die Eigenspannungen der gebundenen Versetzungen auch die diffusionsartigen Auflösungsvorgänge hemmen, solange diese wegen der anliegenden äußeren Spannung nur in einer bestimmten Richtung erfolgen können.

Wenn auch die hier durchgeführte Rechnung nur für ebene Zustände gilt, so darf man doch schließen, daß die Bildungsenergie für räumliche Versetzungen etwa denselben Wert hat und daß die oben dargestellten Vorstellungen über die Bildung und Auflösung von Versetzungen auch für den dreidimensionalen Fall gelten. Da die für die Wanderung der Versetzungen notwendige Energie klein gegen die Bildungs- und Auflösungsenergie ist, erscheint es somit gerechtfertigt, den Formalismus der Verfestigungstheorie von Kochendörfer[2] ungeändert zu lassen, besonders weil die hier berechnete Bildungsenergie mit der von Kochendörfer auf Grund dieser Theorie aus dem Experiment erschlossenen so gut übereinstimmt.

Über den Einbau von Mn-Ionen in NaCl und KCl

Von Peter Brauer

Aus der Osram-Studiengesellschaft, Zweigstelle Mosbach, Baden

(Z. Naturforschg. **7a**, 741–744 [1952]; eingegangen am 8. Juli 1952)

Die Energie von in NaCl bzw. KCl eingebauten Mn^{++}-Ionen wird gittertheoretisch nach einem früher mitgeteilten Verfahren berechnet mit dem Ergebnis, daß der Einbau von Mn^{++} in NaCl leichter erfolgen muß als in KCl, und daß Umladung in Mn^{+} in KCl auszuschließen ist. Die experimentellen Befunde, insbesondere das gegensätzliche Verhalten von Mn^{++} und Tl^{+}, lassen sich also gittertheoretisch verstehen.

Versucht man, in Ionenkristalle einzelne Fremdionen einzubauen, so beobachtet man sehr individuelles Verhalten schon in den einfachsten Fällen. So werden z. B. Tl^{+}-Ionen leichter in KCl eingebaut als in NaCl[1]; mit Mn^{++}-Ionen ist es aber umgekehrt[1, 2]. Aus wässeriger Alkalichloridlösung mit etwas TlCl erhält man zwar KCl-Kristalle, die Tl-Fluoreszenz zeigen, aber keine fluoreszierenden NaCl-Kristalle. Das Umgekehrte gilt, wenn man etwas $MnCl_2$, statt TlCl zusetzt. Im Falle des Tl kann man durch Beobachtung der Fluoreszenz von Bodenkörper und Mutterlauge verfolgen, wie das Tl sich auf beide verteilt[1]: man stellt fest, daß es sich im Bodenkörper beim KCl, in der Mutterlauge aber beim NaCl anreichert. Im Falle des Mn^{++} konnte das Umgekehrte durch Analysen bestätigt[3] werden. Bilden sich die Kristalle aus Schmelzen, so beobachtet man gewisse Unterschiede im Verhalten (es lassen sich dann NaCl-Tl-Phosphore[1] und KCl-Mn-Phosphore[1, 2, 4] herstellen), aber relativ zu dem anderen Alkalihalogenid bleibt das Verhalten ungeändert.

Das Minimum der freien Energie $F = U - TS$ des Systems liegt demnach bei verschiedenen Konzentrationen n der Störionen im Wirtskristall. Unter der Voraussetzung kleiner Konzentrationen ist die Annahme berechtigt, daß die Entropie S nur von diesen abhängt und daß die innere Energie U einfach der Konzentration der Störstellen proportional ist: $U = nE$, wobei E die für Bildung einer Störstelle (Einbau eines Störions) aufzuwendende Energie ist[5]. Diese Bildungsenergie E ist — gerade wie beim Massenwirkungsgesetz — die Größe, auf die es ankommt. Das eingangs geschilderte (gegensätzliche) Verhalten scheinbar sehr ähnlicher Systeme muß sich aus den Werten für E verstehen lassen. Wir suchten deshalb E zu berechnen und haben eine gittertheoretische Methode dafür angegeben[6], die

[1] P. Pringsheim, Acta physica austriaca **3**, 396 [1950].

[2] E. Jahoda, S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. II a, **135**, 675 [1926].

[3] Für die Ausführung der Analysen ist der Verf. Frl. Dr. Hüniger, Heidelberg, sehr zu Dank verpflichtet.

[4] Brit. Pat. Nr. 492, 722 [1937].

[5] Siehe z. B. N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic processes in ionic crystals, Oxford 1948, S. 26ff.

[6] P. Brauer, Z. Naturforschg. **7a**, 372 [1952], im folgenden G genannt.

auf dem Verfahren von Mott und Littleton[7] zur Berechnung der Energie von Gitterlücken aufbaut. Mit ihrer Hilfe konnten wir u. a. zeigen, daß der Energieaufwand E (dort c genannt) für den Einbau von Tl^+ in NaCl wesentlich größer ist als für den Einbau von Tl^+ in KCl. Im folgenden berichten wir über eine analoge Untersuchung des Einbaus von Mn^{++}.

Bemerkungen zur Durchführung der Rechnung

Bei der Berechnung der Gleichgewichtszustände des gestörten Gitters, die wir durch die Verschiebung $x = \xi a$ (a = Abstand benachbarter Ionen im ungestörten Gitter; ξ = relative Verschiebung) und die Momente der „Elektronenwolken"-Dipole ν, der dem Störion bzw. der Lücke benachbarten Ionen gekennzeichnet denken können [G, Gl. (7), (8), (9), (14)], berücksichtigen wir — soweit es sich um die Abstoßung handelte — früher nur die Wirkung der jeweils nächsten Nachbarn des betrachteten Ions. Das schien uns durch Ergebnisse einer früheren Untersuchung an ungestörten Gittern[8] gerechtfertigt, ja geboten. Bei Einbau des verhältnismäßig kleinen Mn^{++} an Stelle eines Alkaliions (000) ergeben sich aber so starke Verschiebungen der benachbarten Halogenionen in Richtung auf (000) und damit eine so starke Annäherung dieser Ionen untereinander, daß ihre gegenseitige Abstoßung infolge Überlappung sicher die Gleichgewichtslage erheblich beeinflußt. Wir haben deshalb die Abstoßung übernächster Nachbarn berücksichtigt, also die Abstoßungsenergie $\omega(r)$ zweier Ionen k und k' in der ursprünglichen Born-Mayerschen Form[9] [G, Gl. (13)]

$$\omega(r) = b\left(1 + \frac{z_k}{n_k} + \frac{z_{k'}}{n_{k'}}\right) e^{\frac{r_k + r_{k'} - r}{\varrho}}, \quad (1)$$

wo r_k bzw. $r_{k'}$ die Radien der Ionen, r ihr Abstand, z_k bzw. $z_{k'}$ ihre Wertigkeit, n_k bzw. $n_{k'}$ die Anzahl ihrer Außenelektronen und b und ϱ Konstante sind, angesetzt.

Um mit den früheren Ergebnissen[6] vergleichen zu können, haben wir zunächst den Ausbau der Gitterkationen bei NaCl und KCl berechnet. Mit den Ausgangswerten der Tab. 1 erhielten wir zunächst die relativen Verschiebungen ξ der (100 usw.)-Ionen (s. Tab. 2 oben, wo das Alkalimetall mit Me bezeichnet ist) und weiter ihre Ausbauarbeiten [(1) in Tab. 2]. Durch Vergleich mit den früher berechneten Werten (G, Tab. 3 u. 4) stellten wir fest, daß zwar die Verzerrungen des Gitters um bis zu 7% von-

[7] N. F. Mott u. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34**, 485 [1938].
[8] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 255 [1951].
[9] M. Born u. J. E. Mayer, Z. Physik **75**, 1 [1932].

	Ionenabstand a 10^{-8} cm	Differenz der Dielektrizitätsk. $\varepsilon - \varepsilon_0$
NaCl	$2{,}81_4$	3,37
KCl	$3{,}13_7$	2,55

	Ionenradius r_k 10^{-8} cm	Polarisierbarkeit α 10^{-24} cm^3
Na^+	0,95	0,18
K^+	1,33	0,83
Cl^-	1,81	3,66
Mn^{++}	0,91*	—

*) Die Rechnung wurde auch mit dem Paulingschen Wert 0,80 statt 0,91 durchgeführt. Die sich ergebenden Ausbauarbeiten (Tab. 2 (2)) ergaben sich für Mn^{++} aus NaCl: —20,40 eV und für Mn^{++} aus KCl: —20,38 eV, waren also nur wenig geändert.

Tab. 1. Ausgangsdaten.

Mn^{++} in		NaCl	KCl
Relative Verschiebung ξ des (100)-Ions verursacht durch	Me^+-Lücke	+0,099	+0,099
	Mn^{++} statt Me^+	—0,115	—0,183
(1) Ausbauarbeit von	Me^+ aus MeCl	4,66 eV	4,49 eV
(2) Ausbauarbeit von	Mn^{++} aus MeCl	19,70 eV	19,82 eV
(3) Aufwand zur Ersetzung von zwei Me^+ durch ein Mn^{++}. Im Wirtsgitter [= 2 × (1) — (2)]		—10,38 eV	—10,84 eV
(4) Gitterenergie von MeCl		7,88 eV	7,18 eV
(5) Arbeit zur Zerlegung von $MnCl_2$ in $Mn^{++} + 2Cl^-$		24,99 eV	24,99 eV
(6) Differenz 2 × (4) — (5)		—9,23 eV	—10,63 eV
(7) Energietönung (3) — (6)		—1,16 eV	—0,21 eV
(8) Lösungswärme von	$MnCl_2$	0,695 eV	0,695 eV
(9) Lösungswärme von	2 MeCl	—0,084 eV	—0,380 eV
(10) Differenz (8) — (9)		0,779 eV	1,075 eV
(11) Energietönung in wässriger Lösung [= (7) + (10)]		—0,38 eV	+0,86 eV

Tab. 2. Mn^{++} in NaCl und KCl.

einander abweichen, die Energien aber um weniger als 1%. Unsere jetzigen Ergebnisse mit Berücksichtigung der übernächsten Nachbarn sind also mit den früheren vergleichbar.

Natürlich unterscheiden sich die Konstanten des Abstoßungsgesetzes in beiden Fällen. Beim ungestörten Gitter gilt jetzt der von Born und Mayer[9] bestimmte Wert von $\varrho = 0{,}345 \cdot 10^{-8}$ cm für die Konstante im Exponenten (gegenüber $\varrho = 0{,}32 \cdot 10^{-8}$ cm bei alleiniger Berücksichtigung der nächsten Nachbarn). Die multiplikative Konstante b in G (13) ergibt sich dann zu $b = 0{,}8174 \cdot 10^{-9}\, e^2/a^2$ erg/Molekel für NaCl bzw. $b = 0{,}9069 \cdot 10^{-9}\, e^2/a^2$ erg/Molekel für KCl.

Leider mußten wir die gleichen Werte für b und ϱ auch für b_s und ϱ_s, d. h. für die Abstoßung zwischen dem Störion Mn^{++} und seinen Wirtsgitternachbarn, annehmen, da die Verbindung $MnCl_2$, die im $CdCl_2$-Typ kristallisiert, gittertheoretisch nicht ohne weiteres beherrschbar ist. Unter unseren Voraussetzungen dürfte das die unsicherste sein.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Rechnung für den Einbau von Mn^{++} in NaCl und KCl findet man in den Abb. 1 und 2 und in Tab. 2. Die Abbildungen zeigen die berechneten Lagen der Ionen in Würfelebenen durch das Störion. Zum Vergleich ist in Abb. 3 und 4 das Entsprechende für Tl dargestellt. Der zur Auswechselung zweier Me^+ gegen ein Mn^{++} nötige Energieaufwand (3) ist zwar beim KCl um etwa 0,5 eV kleiner, aber der Energieaufwand E_1 bzw. E_2 der nötig ist, die Reaktion

$$MnCl_{2\,fest} + 2\,Me^{+}_{im\ Gitter} + E_1 \rightleftharpoons Mn^{++}_{im\ Wirtsgitter} + 2\,MeCl_{fest} \quad (2)$$

oder

$$Mn^{++}_{solvatisiert} + 2\,Me^{+}_{im\ Gitter} + E_2 \rightleftharpoons Mn^{++}_{im\ Wirtsgitter} + 2\,Me^{+}_{solv.} \quad (3)$$

im Sinne des oberen Pfeiles ablaufen zu lassen, ist für KCl größer als für NaCl, wie man Tab. 2 (7) für Gl. (2) bzw. Tab. 2 (11) für Gl. (3) entnehmen kann. Das eingangs geschilderte gegensätzliche Verhalten

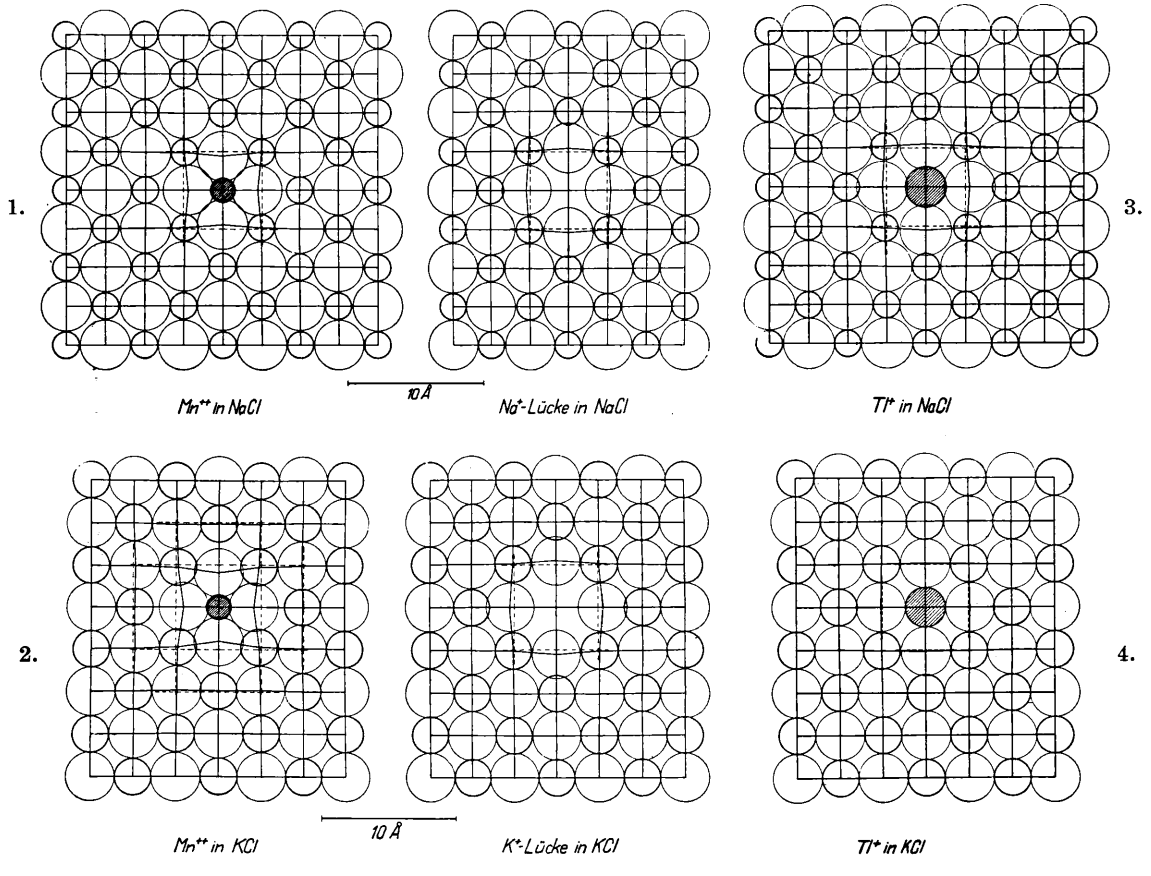


Abb. 1 bis 4. Netzebenen (Würfelebenen) mit Störung auf Kationenplatz.

von NaCl und KCl gegenüber Tl und Mn wird also gittertheoretisch und energetisch *gefordert*.

Was die Absolutgröße der Energietönungen (7) und (11) anbelangt, so ist ihre Größenordnung richtig. Die Genauigkeit des Verfahrens dürfte einige Zehntel eV betragen und damit in der Größenordnung der Beträge selbst liegen. Gegenüber den bisherigen Verfahren, bei denen die Gitterverzerrung infolge abweichender Größe des Störions nicht oder ungenügend berücksichtigt wurde, ist die Genauigkeit aber doch sehr erheblich gesteigert, denn diese lieferten auch die Größenordnung meist unrichtig. Die absolute Genauigkeit reicht ohne weiteres aus, um z. B. auszuschließen, daß das Mn^{++} im KCl zwar eingebaut, aber zu Mn^{+} umgeladen wird — ähnlich der Umladung des Eu^{+++} zu Eu^{++} in verschiedenen Erdalkalichalkogeniden[10] — und deshalb nicht leuchtet. Die Rechnung ergibt dafür einen um einige eV höheren Energieaufwand.

Eine weitere Steigerung der Genauigkeit des gittertheoretischen Teils der Rechnung scheint uns vorläufig nicht gerechtfertigt, da die übrigen Energiebeträge nicht sicher genug bekannt sind. Z. B. gilt die in Tab. 2 (11) angegebene Energietönung in wässeriger Lösung eigentlich für verdünnte Lösungen; für die an MeCl gesättigten Lösungen wäre die Solvatationsenergie von MeCl gleich der Gitterenergie oder in Tab. 2 wäre (9) gleich null zu setzen. (11) stellt somit einen Grenzwert dar. Die wirkliche Energietönung in wässeriger Lösung dürfte zwischen (7) und (11) liegen. Nimmt man für das in sehr geringer Konzentration anwesende $MnCl_2$ die Verhältnisse in verdünnter Lösung als gültig an, so würde in Tab. 2 (11) sich ergeben $-0{,}46$ eV (statt 0,38) bzw. $+0{,}48$ eV (statt 0,86), was an unserer Aussage nichts Wesentliches ändert.

In der Aufstellung Tab. 2 haben wir nicht berücksichtigt, daß sich vermutlich je ein eingebautes Mn^{++} und die restliche K^{+}-Lücke unter dem Einfluß Coulombscher Anziehung assoziieren würden. Die hierbei zu gewinnende Energie dürfte etwa 0,3 bis 0,5 eV betragen, wenn man die an Cd^{++} in NaCl experimentell von Etzel und Maurer[11] und theoretisch von Reitz und Gammel[12] gefundenen Werte überträgt. Das würde aber an unseren Aussagen auch nichts Wesentliches ändern.

[10] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 561, 562 [1951].
[11] H.W. Etzel u. R. J. Maurer, J. chem. Physics **18**, 1003 [1950].
[12] J.R. Reitz u. J.L. Gammel, J. chem. Physics **19**, 894 [1951].

Über neue halbleitende Verbindungen

Von H. Welker

Aus dem Allgemeinen Laboratorium der Siemens-Schuckertwerke in Erlangen

(Z. Naturforschg. **7a**, 744–749 [1952]; eingegangen am 25. August 1952)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Nachbildung der halbleitenden Elemente der vierten Hauptgruppe[1] des periodischen Systems (Diamant, Si, Ge, graues Sn) durch bisher nicht als Halbleiter bekannte Verbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe (Al, Ga, In) mit Elementen der fünften Hauptgruppe (P, As, Sb). Infolge der quantenmechanischen Resonanz zwischen homöopolarem und heteropolarem Bindungsanteil lassen sich Voraussagen über die Halbleitereigenschaften dieser Verbindungen machen, die mit den Experimenten in gutem Einklang sind. Es zeigt sich dabei, daß diese Verbindungen in einigen Eigenschaften noch weit über die Elemente der vierten Gruppe hinausgehen. Z. B. werden bei In Sb Elektronenbeweglichkeiten bis zu 25000 cm^2/Volt sec gemessen.

In den letzten Jahren hat sich die physikalische Forschung auf dem Halbleitergebiet sehr intensiv mit den Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems (Diamant, Si, Ge, graues Sn) beschäftigt. Vor allem haben Silicium und Germanium wegen ihrer Gleichrichtereigenschaften eine besondere Bedeutung erlangt; letzteres insbesondere, weil es der Ausgangspunkt für die Entdeckung des Tran-

[1] Hier werden, wie dies neuerdings üblich ist, die Elemente B, Al, Ga, In, Tl als zur dritten Hauptgruppe, die Elemente C, Si, Ge, Sn, Pb als zur vierten Hauptgruppe, die Elemente N, P, As, Sb, Bi als zur fünften Hauptgruppe gehörig bezeichnet. In der älteren Literatur wird davon abweichend verfahren, z. B. bei Van Arkel, Reine Metalle, Springer, Berlin 1939. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden wir von Gruppe schlechthin sprechen, da Verwechslungen nicht möglich sind.

von NaCl und KCl gegenüber Tl und Mn wird also gittertheoretisch und energetisch *gefordert*.

Was die Absolutgröße der Energietönungen (7) und (11) anbelangt, so ist ihre Größenordnung richtig. Die Genauigkeit des Verfahrens dürfte einige Zehntel eV betragen und damit in der Größenordnung der Beträge selbst liegen. Gegenüber den bisherigen Verfahren, bei denen die Gitterverzerrung infolge abweichender Größe des Störions nicht oder ungenügend berücksichtigt wurde, ist die Genauigkeit aber doch sehr erheblich gesteigert, denn diese lieferten auch die Größenordnung meist unrichtig. Die absolute Genauigkeit reicht ohne weiteres aus, um z. B. auszuschließen, daß das Mn^{++} im KCl zwar eingebaut, aber zu Mn^{+} umgeladen wird — ähnlich der Umladung des Eu^{+++} zu Eu^{++} in verschiedenen Erdalkalichalkogeniden[10] — und deshalb nicht leuchtet. Die Rechnung ergibt dafür einen um einige eV höheren Energieaufwand.

Eine weitere Steigerung der Genauigkeit des gittertheoretischen Teils der Rechnung scheint uns vorläufig nicht gerechtfertigt, da die übrigen Energiebeträge nicht sicher genug bekannt sind. Z. B. gilt die in Tab. 2 (11) angegebene Energietönung in wässeriger Lösung eigentlich für verdünnte Lösungen; für die an MeCl gesättigten Lösungen wäre die Solvatationsenergie von MeCl gleich der Gitterenergie oder in Tab. 2 wäre (9) gleich null zu setzen. (11) stellt somit einen Grenzwert dar. Die wirkliche Energietönung in wässeriger Lösung dürfte zwischen (7) und (11) liegen. Nimmt man für das in sehr geringer Konzentration anwesende $MnCl_2$ die Verhältnisse in verdünnter Lösung als gültig an, so würde in Tab. 2 (11) sich ergeben $-0{,}46$ eV (statt 0,38) bzw. $+0{,}48$ eV (statt 0,86), was an unserer Aussage nichts Wesentliches ändert.

In der Aufstellung Tab. 2 haben wir nicht berücksichtigt, daß sich vermutlich je ein eingebautes Mn^{++} und die restliche K^{+}-Lücke unter dem Einfluß Coulombscher Anziehung assoziieren würden. Die hierbei zu gewinnende Energie dürfte etwa 0,3 bis 0,5 eV betragen, wenn man die an Cd^{++} in NaCl experimentell von Etzel und Maurer[11] und theoretisch von Reitz und Gammel[12] gefundenen Werte überträgt. Das würde aber an unseren Aussagen auch nichts Wesentliches ändern.

[10] P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 561, 562 [1951].
[11] H.W. Etzel u. R. J. Maurer, J. chem. Physics **18**, 1003 [1950].
[12] J.R. Reitz u. J.L. Gammel, J. chem. Physics **19**, 894 [1951].

Über neue halbleitende Verbindungen

Von H. Welker

Aus dem Allgemeinen Laboratorium der Siemens-Schuckertwerke in Erlangen

(Z. Naturforschg. **7a**, 744–749 [1952]; eingegangen am 25. August 1952)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Nachbildung der halbleitenden Elemente der vierten Hauptgruppe[1] des periodischen Systems (Diamant, Si, Ge, graues Sn) durch bisher nicht als Halbleiter bekannte Verbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe (Al, Ga, In) mit Elementen der fünften Hauptgruppe (P, As, Sb). Infolge der quantenmechanischen Resonanz zwischen homöopolarem und heteropolarem Bindungsanteil lassen sich Voraussagen über die Halbleitereigenschaften dieser Verbindungen machen, die mit den Experimenten in gutem Einklang sind. Es zeigt sich dabei, daß diese Verbindungen in einigen Eigenschaften noch weit über die Elemente der vierten Gruppe hinausgehen. Z. B. werden bei In Sb Elektronenbeweglichkeiten bis zu 25000 cm^2/Volt sec gemessen.

In den letzten Jahren hat sich die physikalische Forschung auf dem Halbleitergebiet sehr intensiv mit den Elementen der vierten Gruppe des periodischen Systems (Diamant, Si, Ge, graues Sn) beschäftigt. Vor allem haben Silicium und Germanium wegen ihrer Gleichrichtereigenschaften eine besondere Bedeutung erlangt; letzteres insbesondere, weil es der Ausgangspunkt für die Entdeckung des Tran-

[1] Hier werden, wie dies neuerdings üblich ist, die Elemente B, Al, Ga, In, Tl als zur dritten Hauptgruppe, die Elemente C, Si, Ge, Sn, Pb als zur vierten Hauptgruppe, die Elemente N, P, As, Sb, Bi als zur fünften Hauptgruppe gehörig bezeichnet. In der älteren Literatur wird davon abweichend verfahren, z. B. bei Van Arkel, Reine Metalle, Springer, Berlin 1939. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden wir von Gruppe schlechthin sprechen, da Verwechslungen nicht möglich sind.

sistoreffektes war. Die vier genannten Stoffe besitzen als gemeinsames Kennzeichen das Diamantgitter mit der charakteristischen Eigenschaft, daß die vier nächsten Nachbarn eines herausgegriffenen Atoms auf den Eckpunkten eines gleichseitigen Tetraeders liegen. Die Atome werden durch homöopolare Bindungen zusammengehalten, die brückenartig zwischen nächsten Nachbarn wirksam sind. Jede solche Brücke ist durch zwei Elektronen besetzt, die nicht zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. In engem Zusammenhang mit diesen homöopolaren Bindungsverhältnissen steht die hohe Beweglichkeit lichtelektrisch ausgelöster oder durch Störstellen gebildeter Elektronen in diesen Körpern. Die Beweglichkeiten betragen bei Zimmertemperatur 900 cm^2/Volt sec für Diamant[2], 1200 für Silicium[3], 3600 für Germanium[4] und ca. 3000 für graues Zinn[5]. Diese hohen Beweglichkeiten hängen mit zwei typischen Eigenschaften des Diamantgitters zusammen. Infolge der hohen Bindungsfestigkeit im Diamantgitter sind die Amplituden der thermischen Gitterschwingungen besonders klein. In zweiter Linie dürfte die Existenz der homöopolaren Brücken zu einer kleinen scheinbaren Masse m^* der Leitungselektronen führen und damit auch von dieser Seite her eine hohe Beweglichkeit begünstigen.

Eine weitere, für die halbleitenden Eigenschaften sehr wichtige Größe ist die Breite der für Elektronen verbotenen Zone. Sie nimmt mit wachsender Ordnungszahl dauernd ab und beträgt 6—7 eV beim Diamant, 1,1 eV bei Silicium, 0,7 eV bei Germanium und 0,1 eV beim grauen Zinn. Die Breite der verbotenen Zone besitzt denselben Gang mit der Ordnungszahl wie die Schmelzpunkte dieser Stoffe (C $\approx$ 3800°C, Si = 1420°C, Ge = 958°C und Sn = 232°C).

Dieser Zusammenhang ist innerhalb einer homologen Reihe theoretisch verständlich. Einerseits liegt der Schmelzpunkt um so höher, je größer die Bindungsfestigkeit des betreffenden Elementes ist. Andererseits ist nach der Elektronentheorie der Metalle die Breite der verbotenen Zone um so größer, je größer im periodischen Gitterpotential der Potentialunterschied zwischen dem Maximum und dem Minimum des Potentials ist. Da diese Potentialdifferenz bei großer Bindungsfestigkeit größer ist als bei kleiner Bindungsfestigkeit, ergibt sich, daß die Breite der verbotenen Zone mit der Bindungsfestigkeit wächst.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der halbleitenden Elemente der vierten Gruppe besteht auch darin, daß die Abhängigkeit der Leitungseigenschaften von eingebauten Störstellen besonders übersichtlich ist. So sind die Elemente der dritten Gruppe (B, Al, Ga, In) als Acceptoren, die der fünften Gruppe (N, P, As, Sb) als Donatoren wirksam. Innerhalb der homologen Reihen der Acceptoren und Donatoren besteht noch eine weitere Differenzierung, die durch die covalenten Radien der Störatome gegeben ist. So wird Ga (covalenter Radius 1,26) leichter eingebaut als In (1,44), As (1,18) leichter als Sb (1,36).

Es erhebt sich nun die Frage, ob es andere Körper gibt, welche die oben genannten günstigen Eigenschaften in gleichem Maße oder sogar noch ausgeprägter besitzen. Wenn wir uns auf der Suche nach solchen Körpern von dem Prinzip leiten lassen, von den halbleitenden Elementen der vierten Gruppe nur so wenig als möglich abzuweichen, so werden wir dazu geführt, die Verbindungen der Elemente der dritten und fünften Gruppe des periodischen Systems, kurz Verbindungen $A^{III}B^{V}$ genannt, zu untersuchen.

Von den Elementen der dritten Gruppe kommen dabei in erster Linie in Frage die Elemente Al, Ga und In, von denen der fünften Gruppe die Elemente P, As und Sb. Die 9 Verbindungen[6] AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb besitzen die Zinkblendestruktur mit ihrer großen Verwandtschaft zur Diamantstruktur. Läßt man nämlich in der Zinkblendestruktur gedanklich die beiden Verbindungspartner miteinander identisch werden, so kommt die Diamantstruktur heraus. Würden wir noch leichtere Elemente (B, N) in die Betrachtung einbeziehen, so würde sich in den entsprechenden Kombinationen bereits das Wurzitgitter durchsetzen. Dieses ist dem Zinkblendegitter noch sehr verwandt, und die betreffenden Verbindungen haben auch Halbleitercharakter. Die Verbindungen be-

[2] Vgl. C. C. Klick u. R. J. Maurer, Physic. Rev. **81**, 124 [1951].

[3] Vgl. G. K. Teal u. E. Buehler, Physic. Rev. **87**, 190 [1952]. J. R. Haynes u. W. C. Westphal, Physic. Rev. **85**, 680 [1952].

[4] J. R. Haynes u. W. Shockley, Physic. Rev. **81**, 835 [1951].

[5] Vgl. G. Busch, I. Wieland u. H. Zoller, Helv. physica Acta **24**, 49 [1951].

[6] Diese Verbindungen fallen, soweit ihre Komponenten als Metalle anzusehen sind, unter den Sammelbegriff „intermetallische Verbindungen".

sitzen aber nicht mehr die übersichtliche Eigenschaft der kubischen Isotropie, sondern sind anisotrop hexagonal. Würden wir noch schwerere Elemente ins Auge fassen (Tl, Bi), so würden sich in den Kombinationen der metallische Charakter durchsetzen und damit die halbleitenden Eigenschaften verloren gehen.

Die Nachbildung der vierwertigen Elemente durch Verbindungen $A^{III}B^{V}$ ist nicht nur hinsichtlich der Struktur eine besonders enge, sondern auch hinsichtlich des Gitterabstandes. So ist der Abstand nächster Nachbarn im Si 2,34 Å, während seine Nachbildung, das AlP, den Abstand 2,36 Å besitzt. Ähnliches gilt sowohl für Germanium (2,44 Å) und GaAs (2,44 Å) als auch für graues Sn (2,80) und InSb (2,80 Å). Diese einfachen Zusammenhänge haben es Pauling[7] ermöglicht, ein System covalenter Radien aufzustellen, mit welchen sich die Gitterabstände der Elemente der vierten Gruppe und der oben genannten 9 Verbindungen darstellen lassen. (Vgl. dazu Abb. 1, linke Reihe, in welcher die covalenten Tetraederradien jeder Verbindung maßstabgetreu eingetragen sind.) Der kürzeste Atomabstand ist die Summe der covalenten Radien. Rechnung und Messung stimmen dabei aufs beste überein.

In einem weiteren Sinne können die Körper AlSb mit 2,62 Å und InP mit 2,54 Å dem Ge zugeordnet werden, während die Körper AlAs mit 2,44 Å und GaP mit 2,36 Å einer hypothetischen Verbindung SiGe mit 2,39 Å, die Körper GaSb mit 2,62 Å und InAs mit 2,62 Å einer hypothetischen Verbindung GeSn mit 2,62 Å zugeordnet werden können.

Wie die gute Darstellbarkeit der Abstandsverhältnisse durch das System covalenter Radien beweist, kann in den Verbindungen $A^{III}B^{V}$ die Bindung in erster Näherung als homöopolar angesehen werden, ähnlich wie in den Elementen. Da jedoch die Elemente der fünften Gruppe stärker elektronegativ und die der dritten Gruppe schwächer elektronegativ sind als die entsprechenden Elemente der vierten Gruppe, ist der heteropolare oder Ionen-Charakter einer Verbindung $A^{III}B^{V}$ stärker als der des ent-

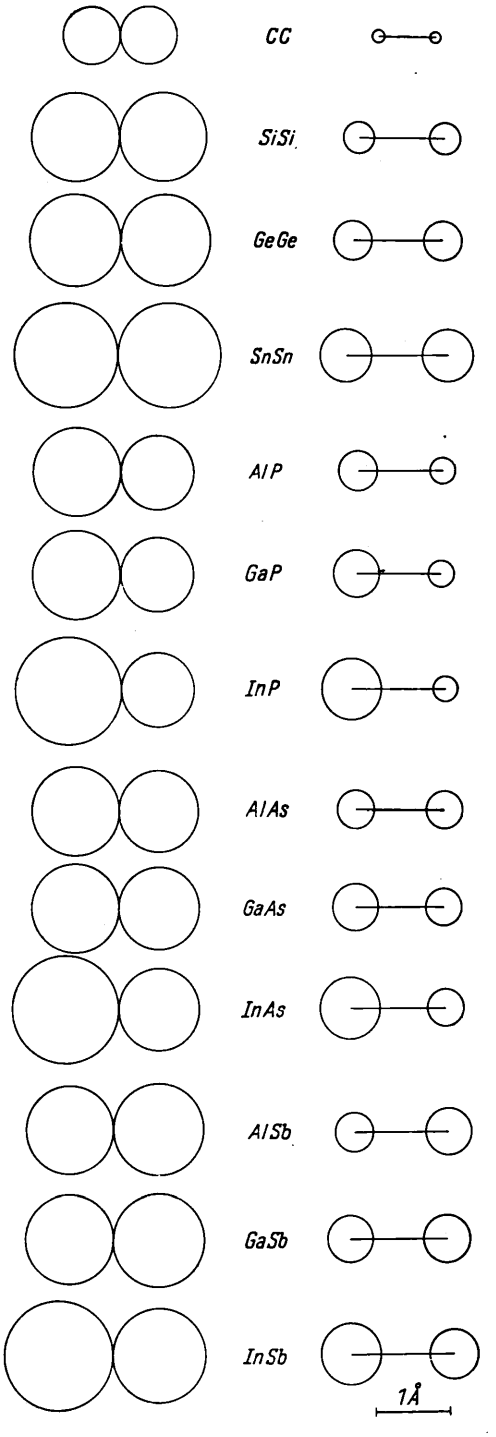


Abb. 1. Maßstabsgetreue Darstellung der Abstandsverhältnisse und Ionengrößen in den Gittern von Diamant, Silicium, Germanium, grauem Zinn und den Verbindungen $A^{III}B^{V}$. Linke Reihe: Darstellung mit covalenten Tetraederradien nach Pauling. Rechte Reihe: Darstellung durch Ionen mit Edelgaskonfiguration.

[7] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Oxford University Press, London 1950.

Es sei in diesem Zusammenhang auf die folgenden grundlegenden Arbeiten hingewiesen: H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, Z. Physik **36**, 36 [1926]; V. M. Goldschmidt, Chem. Ber. **60**, 1288 [1927], und den zusammenfassenden Artikel von H. G. Grimm u. H. Wolff, Atombau und Chemie, Geiger-Scheel, Hdb. Physik, XXIV/2, J. Springer, Berlin 1933.

sprechenden Elementes. Wegen des quantenmechanischen Resonanzprinzipes, welches zwischen dem homöopolaren und dem heteropolaren Anteil der chemischen Bindung wirksam ist, wird bei den Verbindungen $A^{III}B^{V}$ die Bindungsenergie um einen zusätzlichen Ionenanteil gegenüber den Elementen vergrößert. Dieser zusätzliche Ionenanteil stellt jedoch nur ein Korrekturglied zweiter Ordnung dar. Eine Veranschaulichung der Dichteverhältnisse der Elektronen hat immer noch davon auszugehen, daß die Elemente der dritten Gruppe als dreifach positiv geladene, edelgasähnliche Ionen, die der fünften Gruppe als fünffach positiv geladene, edelgasähnliche Ionen vorliegen und, daß die $3 + 5 = 8$ verfügbar werdenden Elektronen die vier homöopolaren Brücken mit den Nachbaratomen bilden. Hingegen würde die extreme Ionenvorstellung davon auszugehen haben, daß die Elemente der dritten Gruppe als dreifach positiv geladene Ionen vorliegen und die der fünften Gruppe als dreifach negativ geladene Ionen. Dieser Bindungsanteil ist aber, wie bereits gesagt, nur zu einem geringen Prozentsatz vertreten.

Abb. 1, rechte Reihe, bringt eine systematische Zusammenstellung der Abstandsverhältnisse der in Frage kommenden Elemente der vierten Gruppe und Verbindungen $A^{III}B^{V}$, wobei die dritte, vierte und fünfte Gruppe als dreifach, vierfach und fünffach geladene, edelgasähnliche Ionen behandelt sind. Diese Darstellung ist von Interesse, weil sie gestattet, den Gang des Verhältnisses heteropolarer/homöopolarer Anteil bei den verschiedenen Verbindungen $A^{III}B^{V}$ zu erkennen. Z. B. ist bei der Verbindung AlSb das Al^{3+}-Ion (Radius 0,5 Å) kleiner als das Sb^{5+}-Ion (0,62 Å). Die im Vergleich zum Al^{3+} stärkere Anziehungskraft des Sb^{5+} auf die Bindungselektronen, welche eine Begünstigung des Ionenanteils in der Bindung bewirkt, erfährt daher eine kompensierende Wirkung durch einen Volumeneffekt. Dieser Volumeneffekt besteht darin, daß die Elektronen wegen des Pauli-Prinzips (vgl. auch das Thomas-Fermische Atommodell) die Tendenz haben, in leere Räume zu gehen. Dadurch wird die anziehende Wirkung des Sb^{5+} weitgehend kompensiert. Wir können also damit rechnen, daß die Bindung im AlSb weitgehendst homöopolar und der Ionenanteil sehr gering ist. Der Ionenanteil in der Bindung wird dann successive größer, wenn wir zum GaSb, zum InSb oder gar zum InAs übergehen. In letzterem Fall sieht man deutlich, wie die Anziehung des Sb^{5+}-Ions und der Volumeneffekt zusammenwirken.

Die quantenmechanische Resonanzverfestigung bringt bemerkenswerte Konsequenzen für das elektrische Verhalten der Verbindungen $A^{III}B^{V}$ mit sich. Wir erläutern dies am Beispiel der Verbindung InSb. Da InSb denselben Gitterabstand hat wie graues Sn, da ferner das gemittelte Atomgewicht von In und Sb dem Atomgewicht des Sn gleich ist, ist auch die Dichte des InSb gleich der des grauen Sn. Da jedoch die Bindungsfestigkeit bei der Verbindung größer ist als beim Element, sind die Amplituden der thermischen Gitterschwingungen bei der Verbindung kleiner als beim entsprechenden Element. Daraus ergibt sich, daß die Elektronenbeweglichkeit im InSb größer ist als im grauen Sn. Messungen des elektrischen Widerstandes, des Hall-Effektes und der Widerstandsänderung im Magnetfeld haben nun für InSb bei Zimmertemperatur tatsächlich Elektronenbeweglichkeiten bis zu 25000 cm^2/Volt sec ergeben, während graues Sn nur Beweglichkeiten von etwa 3000 cm^2/Volt sec aufweist.

In Abb. 2 sind die Äquipotentiallinien beim Stromdurchgang durch ein stabförmiges InSb-Präparat mit quadratischem Querschnitt, ohne und mit einem Magnetfeld von 10000 Gauß (letzteres senk-

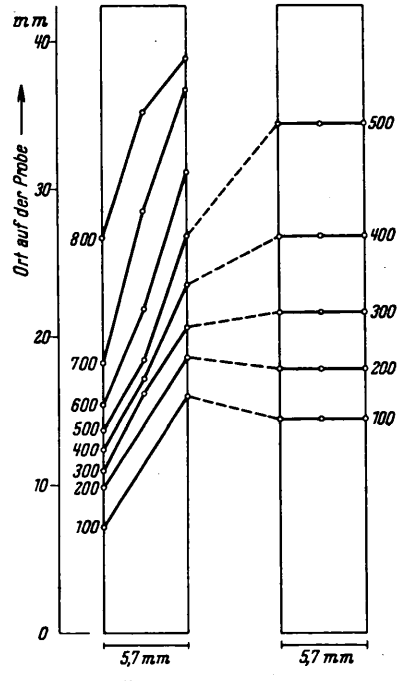


Abb. 2. Verlauf der Äquipotentiallinien in einem stromdurchflossenen InSb-Stab ohne (rechts) und mit (links) Magnetfeld. Die Linien gleichen Potentials in beiden Stäben, sind durch gestrichelte Linien verbunden. Die Zahlen bei den Äquipotentiallinien geben den Wert des Potentials in μVolt an.

recht zur Zeichenebene) dargestellt. Man sieht in der Abbildung deutlich die extrem starke Drehung der Äquipotentiallinien um den Hall-Winkel ϑ, welche durch den Hall-Effekt hervorgerufen wird. Die Elektronenbeweglichkeit kann aus dem Hall-Winkel mittels der bekannten Formel

$$\vartheta = -\frac{8\pi}{3}\mu H$$

(μ Elektronenbeweglichkeit, H magnetische Feldstärke) berechnet werden. Infolge der Widerstandserhöhung im Magnetfeld werden die Äquipotentiallinien gleichzeitig dichter.

Dieselben Überlegungen sind zutreffend für GaAs im Vergleich zu Ge, und für AlP im Vergleich zu Si. Für die anderen Kombinationen $A^{III}B^{V}$ fehlt die Vergleichsmöglichkeit mit den Elementen. Grundsätzlich wird man aber ganz allgemein den Satz aufstellen können, daß die Verbindungen $A^{III}B^{V}$ höhere Elektronenbeweglichkeiten besitzen als die Elemente der vierten Gruppe.

In ähnlicher Weise lassen sich auch Folgerungen ziehen für die Höhe der Schmelzpunkte und die Breiten der verbotenen Zonen. Wegen der Resonanzverfestigung liegen die Schmelzpunkte der Verbindungen höher als die der entsprechenden Elemente. Ebenso sind die Breiten der verbotenen Zonen größer als bei den entsprechenden Elementen, wobei jedoch festzustellen ist, daß die Vergrößerung der Breite der verbotenen Zone stärker ist als die Erhöhung des Schmelzpunktes. Während nämlich für die Erhöhung des Schmelzpunktes die Zunahme der Bindungsenergie schlechthin maßgeblich ist, ist es für die Zunahme der Breite der verbotenen Zone noch von besonderer Bedeutung, daß der Ionenanteil in der Bindung beim Übergang vom Element zur Verbindung $A^{III}B^{V}$ zunimmt. Bei sonst gleichen Verhältnissen (Bindungskräfte, Dichten usw.) hat nämlich ein reiner Ionenkristall eine viel größere Breite der verbotenen Zone als ein homöopolarer Kristall. Man denke z. B. an die durchsichtigen Alkalihalogenidkristalle mit verbotenen Zonen von der Größenordnung 10 eV im Gegensatz zu den homöopolaren Elementen der vierten Gruppe mit verbotenen Zonen von der Größenordnung 1 eV. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten liegt darin, daß im Ionenkristall die Elektronendichte zwischen den Atomen auf sehr kleine Werte absinkt. Dadurch wird der Potentialunterschied, d. h. die Differenz Maximum minus Minimum im periodischen Kristallpotential sehr groß. Beim homöopolaren Kristall sind diese Unterschiede viel kleiner, da die elektronischen Brücken zwischen den Gitterbausteinen glättend auf das periodische Potential wirken.

Da, wie bereits eingangs erwähnt, die Breite der verbotenen Zone proportional zu der Größe des maximalen Potentialunterschiedes im periodischen Kristallpotential ist, erklärt sich damit die unterschiedliche Breite der verbotenen Zone bei homöopolaren und heteropolaren Kristallen.

Messungen haben nun ergeben, daß der Schmelzpunkt von InSb bei 796°K und die Breite der verbotenen Zone 0,53 eV ist, während bei grauem Sn der Schmelzpunkt mit etwa 500°K und die Breite der verbotenen Zone mit etwa 0,1 eV angesetzt werden kann. Diese Zahlenwerte passen ausgezeichnet zu den oben erwähnten Erörterungen.

Die bisherigen Überlegungen können auch zu folgendem Ergebnis zusammengefaßt werden: Verglichen mit den Elementen der vierten Gruppe besitzen die Verbindungen $A^{III}B^{V}$, gemessen an ihren Schmelzpunkten, relativ große Breiten der verbotenen Zone. Dies ist ein wesentlicher Vorteil für die Herstellung dieser Körper.

Die bereits als Halbleiter bekannten Verbindungen vom Typ $A^{II}B^{VI}$ (z. B. ZnS) würden wegen ihres noch ausgeprägteren Ionencharakters den eben genannten Vorteil in stärkerem Maße besitzen. Die Verbreiterung der verbotenen Zone ist hier jedoch schon so groß, daß sich diese Verbindungen im thermischen Gleichgewicht bereits den Isolatoren nähern. Deshalb finden diese Körper in erster Linie im Zusammenhang mit optischen Phänomenen eine Anwendung. Der hier schon stärkere Einfluß des Ionenanteils in der chemischen Bindung äußert sich auch in der Elektronenbeweglichkeit. Diese ist bei den Körpern $A^{II}B^{VI}$ lediglich von der Größenordnung 100 cm^2/Volt sec. Bei einem reinen Ionenkristall wie z. B. NaCl ist ja die Elektronenbeweglichkeit besonders klein (von der Größenordnung 10^{-3} cm^2/Volt sec). Die Verbindungen $A^{III}B^{V}$ nehmen also in elektrischer Hinsicht eine Zwischenstellung zwischen den Elementen der vierten Gruppe und den Verbindungen $A^{II}B^{VI}$ ein, wobei die Elektronenbeweglichkeit Maximalwerte erreicht.

Bezüglich der Beeinflussung der Leitungseigenschaften durch Fremdstörstellen ist in Analogie zu den Elementen der vierten Gruppe zu erwarten, daß die Elemente der zweiten Gruppe wie Cd, Zn als Acceptoren, die der sechsten Gruppe wie Se, Te als Donatoren wirksam sind. In der Tat hat sich auch gezeigt, daß Se-Zusatz zu AlSb die sonst p-leitenden

Proben n-leitend machte. Dabei konnte der Leitungstyp durch die Polarität des Gleichrichtereffektes festgestellt werden, da sich herausgestellt hat, daß die Verbindungen $A^{III}B^{V}$ einen ausgeprägten Gleichrichtereffekt besitzen. Zwei typische Gleichrichterkurven von AlSb sind in Abb. 3 und 4 dargestellt.

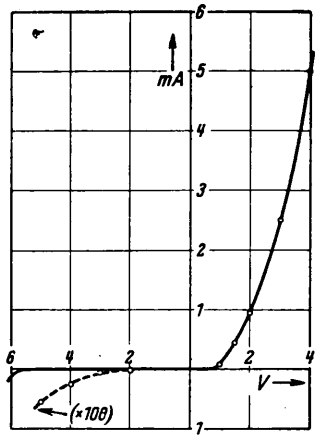


Abb. 3. Gleichrichterkennlinie eines n-leitenden AlSb-Kristalls mit Spitzenkontakt.

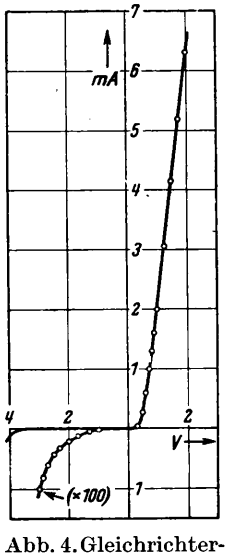


Abb. 4. Gleichrichterkennlinie eines p-leitend. AlSb-Kristalls mit Spitzenkontakt.

Besonders interessant ist es, die Wirkung von Fremdstörstellen aus der vierten Gruppe des periodischen Systems z. B. von Pb zu studieren, welche vom Valenzstandpunkt aus betrachtet sowohl auf A^{3+}-Plätzen als Donatoren als auch auf B^{5+}-Plätzen als Acceptoren eingebaut werden können. Hier entscheidet dann das Ionenvolumen über den tatsächlich einzunehmenden Platz. So ist zu erwarten, daß das große Pb^{4+}-Ion im InSb auf einen In^{3+}-Platz eingebaut wird, hingegen im AlSb auf einen Sb^{5+}-Platz. Die bisherigen Versuche sind mit dieser Vorstellung im Einklang.

Verbindungen unterscheiden sich von Elementen grundsätzlich dadurch, daß ein Atom A auf einem B-Platz sitzen kann und dadurch eine Art von Gitterstörung möglich wird, die selbst bei sorgfältigster Reinigung der Ausgangsstoffe nicht beseitigt werden kann. Dazu ist nun zu bemerken — und die Versuche haben dies bestätigt —, daß es viel schwieriger ist, eine A^{III}-Störstelle auf einem B^{V}-Platz einzubauen als etwa eine Störstelle aus der vierten oder sechsten Gruppe des periodischen Systems, da sie in jeder Hinsicht dem B^{V}-Atom viel weniger verwandt ist als die letztgenannten Elemente. Dies führt zu einer Unlöslichkeit der Komponenten A^{III} oder B^{V} in der stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung $A^{III}B^{V}$ und ist gleichzeitig die Voraussetzung dafür, daß die stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung überhaupt hergestellt werden kann. In der Tat ist es bei der Verbindung InSb gelungen, die Verbindung so stöchiometrisch herzustellen, daß schon bei Zimmertemperatur Eigenleitung vorliegt.

Wie bereits erwähnt, besitzen die Verbindungen $A^{III}B^{V}$ einen ausgeprägten Gleichrichtereffekt. Insbesondere wurde sowohl der für n- als auch p-Leitung charakteristische Effekt festgestellt. Zusammen mit ihrer hohen Elektronenbeweglichkeit sind also die Verbindungen $A^{III}B^{V}$ geeignete Ausgangsstoffe für p-n-Gleichrichter und Transistoren.

Die praktische Herstellung der Verbindungen $A^{III}B^{V}$ erfolgt im allgemeinen durch Zusammenschmelzen der Komponenten. In ihren Kristallisationseigenschaften haben diese Verbindungen große Ähnlichkeit mit dem Germanium und dem Silicium.

Herrn Professor F. Trendelenburg fühle ich mich zu großem Dank verpflichtet für die energische Unterstützung, welche er dieser Arbeit von Anfang an angedeihen ließ.

An den experimentellen Untersuchungen waren meine Mitarbeiter, die Herren R. Grimm, O. Madelung und H. Weiß maßgeblich beteiligt, denen ich auch an dieser Stelle für ihre Hilfe bestens danken möchte.

Über die elektrochemische Potentialbildung an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt*

Von Wolfgang Lorenz

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. **7a**, 750–752 [1952]; eingegangen am 6. September 1952)

Es werden einige Gedankengänge über den Mechanismus der elektrochemischen Potentialbildung an einer Metallkristallfläche mitgeteilt. Die Metallatome in verschiedenen kristallographischen Oberflächenlagen sind verschieden fest an das Kristallgitter und an den Elektrolyt gebunden, sie haben daher nicht das gleiche chemische Potential. Es wird gezeigt, daß im makroskopischen elektrochemischen Gleichgewicht die Belegungsdichte der Helmholtzschen Doppelschicht an einer unendlich großen Kristallfläche im Gleichgewicht mit der Halbkristallage steht. Trotz kristallographischer Inhomogenitäten herrscht an einer Kristallfläche ein einheitliches Elektrodenpotential, ein Austausch zwischen Metallgitter und äußerer Doppelschichtbelegung findet jedoch praktisch nur an den Wachstumsstellen statt.

Das elektrochemische Gleichgewicht in einem Zweiphasensystem Metall/Elektrolyt mit *einem* potentialbestimmenden Ionenübergang[1] stellt sich bekanntlich in der Weise ein, daß sich zwischen beiden Phasen eine elektrische Potentialdifferenz E (Galvani-Potential, absolutes Elektrodenpotential) aufbaut, die, multipliziert mit nF, entgegengesetzt gleich der Differenz der chemischen Potentiale μ des austauschfähigen Ions i in den zwei Phasen ist:

$$\mu_i\,(\mathrm{Me}) - \mu_i\,(\mathrm{Lsg}) = -\,nF \cdot E\,. \qquad (1)$$

Sitz der elektrischen Potentialdifferenz ist eine elektrische Doppelschicht (Helmholtzsche Doppelschicht) an der Phasengrenzfläche, deren Struktur im einzelnen noch recht wenig bekannt ist. Ist E negativ, so wird die Innenseite der Doppelschicht durch einen Überschuß an Metallelektronen, die Außenseite durch einen Überschuß an positiven Ionen gebildet; zur Außenseite der Doppelschicht liefert außerdem die Orientierung molekularer Dipole einen Beitrag. Die Überschußladungen besitzen längs der Doppelschicht eine gewisse Beweglichkeit, die größenordnungsmäßig etwa der adsorbierten Atome auf Kristalloberflächen gleichkommen dürfte.

Bei Diskussion elektrochemischer Grenzflächenvorgänge setzte man bisher oft als ideal einen solchen Zustand der Kristalloberfläche voraus, in dem alle Oberflächenatome gleiches chemisches Potential haben[2]. Nach dieser Auffassung sollte für *jedes* Oberflächenatom Anlagerungs- und Abtrennungstendenz gleich sein. Im Gegensatz dazu ist nach der Kossel-Stranskischen Kristallwachstumstheorie[3] zu erwarten, daß die Doppelschichtbelegungsdichte im Idealfall durch die Gleichheit von Anlagerungs- und Abtrennungstendenz in der *Halbkristallage* bestimmt ist, und daß insbesondere alle Atome *in* einer Netzebene, die gegenüber den Oberflächenatomen in anderen kristallographischen Lagen weitaus überwiegen, völlig „inaktiv" sind. Wir wollen im folgenden diese zweite Auffassung, die wohl in den meisten Fällen von vornherein den Vorzug verdient, etwas eingehender betrachten.

Um zunächst eine Größe zu gewinnen, welche die verschiedenen Oberflächenlagen in energetischer Hinsicht charakterisiert, gehen wir auf Gl. (1) zurück, und ordnen formal *jedem einzelnen Oberflächenbaustein* ein „Elektrodenpotential" E^* zu. Dieses Potential E^* ist dann je nach der kristallographischen Lage des Oberflächenatoms (in oder auf einer vollständigen Netzebene, in oder an einer Netzebenenkante, in Halbkristallage, usw.) infolge der Unterschiede in den entsprechend definierten $\mu_i^*\,(\mathrm{Me})$ verschieden. Auf Grund eines Haber-Bornschen Kreisprozesses ist nach früheren Überlegungen für E^* ein Ausdruck der Form

$$E^* = \varphi/ne + \mathrm{const.} \qquad (2)$$

* Auszug aus Teil I Diss. Univ. Leipzig 1952.

[1] Zur Terminologie vgl. E. Lange, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 76 [1951].

[2] Am klarsten formuliert findet man diese Voraussetzung bei R. Piontelli, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 128 [1951] Anm. 7.

[3] W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1927**, 135; I. N. Stranski, Z. physik. Chem. **136**, 259 [1928], und spätere Arbeiten.

zu erwarten[4], worin φ die Atomabtrennungsarbeit vom Kristallgitter ist; die in const. zusammengefaßten Terme sind von der Kristallographie der Oberfläche unabhängig. In dieser Gleichung ist jedoch die unterschiedliche Bindung der verschiedenen Oberflächenbausteine *an den Elektrolyt* noch nicht berücksichtigt. Dieser Mangel läßt sich leicht beheben. Wir betrachten dazu nochmals den bereits früher zugrunde gelegten, in sechs Schritten ablaufenden Kreisprozeß, der hier (im Gegensatz zu früher) mit *einem einzelnen Atom* veranstaltet wird:

1. Trennung von Metall und Elektrolyt.
2. Verdampfung eines Metallatoms.
3. n-fache Ionisation des Atoms und Zurückführung der n-Elektronen ins Metall.
4. Überführung des Ions in den Elektrolyt; Solvatation.
5. Wiederbenetzung des Metalls durch den Elektrolyt.
6. Elektrodenprozeß: Kathodische Abscheidung des Ions am Ort der Verdampfung des Atoms.

Die bei Schritt 1 aufzuwendende Energie ist bei Verdampfung und Wiederabscheidung *in Halbkristallage* genau gleich der bei Schritt 5 zurückgewonnenen Energie[5]. In nicht wiederholbaren Oberflächenlagen ist das jedoch nicht der Fall. Es erweist sich hier als notwendig, analog zur Abtrennarbeit φ eine *Bindungsenergie* α *des Elektrolyten an eine bestimmte Oberflächenlage* einzuführen. Die Bindungsenergie an ein *einzelnes* Oberflächenatom ist allerdings nicht scharf definierbar. Wir definieren deshalb folgendermaßen: Es sei α_1 die Benetzungsenergie, die bei Abtrennung des Elektrolyten von einem kleinen, abgegrenzten Oberflächengebiet, in dem der betrachtete Oberflächenplatz liegt, aufzuwenden ist (Schritt 1), α_2 die bei der Wiederbenetzung des gleichen Oberflächengebietes nach Entfernung des Atoms von dem betrachteten Oberflächenplatz zurückgewonnene Energie (Schritt 5). Bei α_1 ist also der fragliche Oberflächenplatz besetzt, bei α_2 unbesetzt. Man sieht nun sofort, daß die nur für die Halbkristallage (und die übrigen wiederholbaren Oberflächenlagen, die hier aber von untergeordneter Bedeutung sind) richtige Gl. (2) im allgemeinen Fall zu ersetzen ist durch

$$E^* = (1/ne)\,[\varphi - (\alpha_2 - \alpha_1)] + \text{const.} \qquad (3)$$

Die Unterschiede in φ/ne in den verschiedenen Oberflächenlagen belaufen sich auf größenordnungsmäßig 1 V. In wiederholbaren Oberflächenlagen, insbesondere in der Halbkristallage, ist $(\alpha_2 - \alpha_1) = 0$. In den nicht wiederholbaren Oberflächenlagen mit $\varphi \gtrless \varphi_{1/2}$ wird, wie man sich leicht klar macht, $(\alpha_2 - \alpha_1) \gtrless 0$ sein, so daß die Zufügung des Korrekturterms $(\alpha_2 - \alpha_1)$ die Potentialunterschiede zwischen den einzelnen Oberflächenlagen im allg. verringert (z. B. ist für ein ad-Atom auf einer Netzebene, für das $\varphi < \varphi_{1/2}$ ist, die Bindungsenergie α_2 des Elektrolyten an die glatte Netzebene nach Entfernung des ad-Atoms sicher kleiner als die Bindungsenergie α_1 vor Entfernung des ad-Atoms). Diese Verringerung dürfte im allg. kaum so weit gehen, daß die Potentialunterschiede ΔE^* verschwinden, da einerseits die Gitterkräfte größer als die Adsorptionskräfte sind (sofern nicht ausgesprochene Oberflächenverbindungen vorliegen), andererseits die Flüssigkeitsmoleküle sich aus geometrischen Gründen nicht immer genügend gut an die kristalline Oberflächenstruktur anpassen können. Die Unterschiede in E^* in den einzelnen Oberflächenlagen sollten also noch in der Größenordnung von mindestens einigen Zehnteln Volt liegen.

Wir wollen im folgenden den einfachsten und naheliegendsten Fall annehmen, daß die Strukturabhängigkeit von E^* maßgeblich nur durch die Atomabtrennungsarbeiten φ bestimmt wird; wir achten deshalb im folgenden nur auf die Reihenfolge der φ, die nach dem bekannten Kosselschen Schema der Nachbarnabzählung leicht zu ermitteln ist.

Die Bedeutung der Potentiale E^* läßt sich folgendermaßen formulieren: Die offensichtlich nur für einen größeren Oberflächenbereich definierbare Doppelschichtbelegungsdichte entspreche einem (ebenfalls nur für einen größeren Oberflächenbereich definierten) Elektrodenpotential E, welches gleich dem fraglichen, auf ein Oberflächenatom bezogenen E^* ist; bei dieser Belegungsdichte ist dann

[4] Das Elektrodenpotential ist eine lineare Funktion der Verdampfungswärme, s. S. Makishima, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 697 [1935]; W. Lorenz, Z. Naturforschg. **5a**, 283 [1950].
Die früher bei Diskussion der Strukturabhängigkeit des Elektrodenpotentials außerdem in Ansatz gebrachte Elektronenaustrittsarbeit ψ braucht nicht berücksichtigt zu werden, da im Makishimaschen Kreisprozeß das χ-Potential Elektrolyt/Vakuum und insbesondere das Voltapotential Metall/Elektrolyt vernachlässigt wurde, die Berücksichtigung dieser Potentiale aber zu einem Ersatz von ψ durch das von den Oberflächenverhältnissen unabhängige chemische Potential der Elektronen im Metallgitter führt. Vgl. hierzu H. Strehlow, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. angew. physik. Chem. **56**, 128 [1952].

[5] W. Lorenz, l. c.[4], Abschn. III.

in der betreffenden Oberflächenlage Abtrennung oder Anlagerung eines Ions gleich wahrscheinlich. Die E^* haben also nur statistische Bedeutung.

Wir behaupten nun: *Die Belegungsdichte der Doppelschicht auf einer unendlich ausgedehnten Kristallfläche ist im elektrochemischen Gleichgewicht so groß, daß das ihr zugeordnete Elektrodenpotential E identisch ist mit dem Potential E^* der Halbkristallage.* Zum Beweis brauchen wir nur eine unendlich große, nicht vollständig glatte Kristallfläche mit einer Doppelschichtbelegung, die gerade dem E^* der Halbkristallage (HK) entspricht, zu betrachten. Alle Oberflächenatome mit einem $E^* < E^*_{HK}$, d. h. nach (3) und den gemachten Voraussetzungen über α alle Oberflächenatome mit einem $\varphi < \varphi_{1/2}$, sind dann zu entfernen, anschließend alle unbesetzten Oberflächenplätze mit einem $E^* > E^*_{HK}$ bzw. $\varphi > \varphi_{1/2}$ aufzufüllen und zur Erhaltung der Doppelschichtbelegungsdichte die Differenz in der Anzahl der Abbau- und Anlagerungsprozesse, die sämtlich nicht (oder höchstens endlich oft) wiederholbar sind, in den Halbkristallagen im wiederholbaren Schritt auszugleichen, womit das Gleichgewicht hergestellt ist[6]. (Der ganze Prozeß kann gewissermaßen als Lokalelementelektrolyse einzelner Atome aufgefaßt werden.) *Die Doppelschichtbelegung steht also im Gleichgewicht mit der Halbkristallage.*

Auf einzelne Oberflächenbausteine bezogene Potentiale wurden bereits früher diskutiert[7]. Ihre beschränkte Bedeutung geht jedoch erst aus der vorstehenden Betrachtung hervor, die zugleich den ausführlichen Nachweis enthält, daß *trotz kristallographischer Inhomogenitäten einer Kristallfläche ein einheitliches Elektrodenpotential zukommt*[8].

Die *Folgerungen*, die sich aus unseren Überlegungen ergeben, sind recht weitgehende. Brandes[9] und Volmer[10] schlossen aus der Tatsache, daß an depolarisationsfreien Elektroden (Pt in Metallsalzlösungen) die Polarisationskapazität weitgehend unabhängig von einer Vorspannung ist, daß die Ionenentladung bei der Metallelektrolyse erst beim endgültigen Einbau des abzuscheidenden Atoms ins Metallgitter, d. h. an den Wachstumsstellen erfolgt. Dieser Befund läßt sich jetzt leicht erklären: Die Entladung eines Ions auf einer glatten Netzebene würde ein viel stärker negatives Potential erfordern, als es der Doppelschichtbelegung in Gleichgewichtsnähe entspricht; *die Ionenentladung kann nur in der Halbkristallage stattfinden*, und zwar ganz allgemein auch bei Elektroden *mit* Depolarisation. Bei der Wasserstoffelektrode und Redoxelektrode ist, allerdings aus etwas anderen Gründen, ebenfalls zu erwarten, daß der Elektronenübertritt vorzugsweise nur an bestimmten kristallographisch definierten Punkten der Oberfläche erfolgt. In allen diesen Fällen muß dann bei Stromfluß der Feldverlauf unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche stark inhomogen sein, ferner ist mit einem Stromdurchtritt nur an Wachstumsstellen notwendigerweise eine Widerstandspolarisation verknüpft[11]; hierauf werden wir in einer gesonderten Veröffentlichung eingehen.

[6] Exakt richtig ist die Überlegung nur am absoluten Nullpunkt. Die Berücksichtigung der thermischen Aufrauhung der Oberfläche bei Temperaturen > 0 führt jedoch zu keiner prinzipiellen Änderung der gemachten Aussagen. Auch die Verallgemeinerung auf endlich große Kristallflächen bedingt nur eine geringfügige Korrektur.

[7] P. A. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1000 [1930].

[8] In einer vorangehenden Arbeit (W. Lorenz[4]) wurde noch die Möglichkeit diskutiert, daß die Elektrodenpotentiale verschiedener Kristallflächenarten Unterschiede aufweisen, wenn die *Elektronenaustrittsarbeiten* aus den Halbkristallagen dieser Flächen verschieden sind. Eventuelle Unterschiede dieser Art werden aber im Makishimaschen Kreisprozeß durch entgegengesetzt gleiche Unterschiede im *Voltapotential* gerade aufgehoben (Anm. 4). Die Rückführung der Elektronen aus dem Dampfraum ins Metall kann deshalb im Kreisprozeß an beliebiger Stelle der Metalloberfläche vorgenommen werden.

[9] H. Brandes, Z. physik. Chem., Abt. **A 142**, 97 [1929].

[10] M. Volmer, Das elektrolytische Kristallwachstum, Hermann u. Cie, Paris 1934.

[11] W. Lorenz, Diss. Univ. Leipzig 1952.

Über chemische Reaktionen als Folge der Elektronenstoßanregung in der positiven Säule der Glimmentladung (Toluol, Benzol, Ammoniak)

Von H. SCHÜLER und V. DEGENHART

Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 753–756 [1952]; eingegangen am 1. August 1952)

Zur Deutung neuer Spektren, die bei organischen Substanzen in der positiven Säule einer Glimmentladung beobachtet werden, müssen teilweise mehratomige Radikale als Träger dieser Spektren angenommen werden. Da mit dem Auftreten von Radikalen auch Reaktionsprodukte erwartet werden sollten, so wird jetzt ein Versuch gemacht, die Gase aus dem Entladungsrohr abzupumpen und chemisch zu untersuchen. Dabei zeigen sich tatsächlich neue Substanzen. Beim Toluol wird Dibenzyl, Benzol und eine 3. Komponente festgestellt, die bei etwa 30° siedet und nicht mehr aromatischen Charakter hat. Vorversuche beim Benzol ergeben starke Diphenylbildung. Beim Ammoniak wird die Bildung von Hydrazin $(NH_2)_2$ beobachtet (Ausbeute: 13 g/kWh). Diese Befunde zeigen, daß eine Kopplung der Spektroskopie mit chemischen Untersuchungsmethoden für die Erklärung energetischer Vorgänge in organischen Molekülen Erfolg verspricht.

In früheren Arbeiten hat der eine von uns gemeinsam mit L. Reinebeck neue Spektren beschrieben, die bei aromatischen Kohlenwasserstoffen, Acetylen, Äthylen usw., in der positiven Säule einer Glimmentladung auftreten[1]. Dazu wurde eine für die Emissionsspektroskopie organischer Moleküle geeignete Form der Glimmentladungsröhre benützt[2]. Es liegen Anhaltspunkte dafür vor, daß die Träger dieser neuen Spektren Bruchstücke der untersuchten Moleküle sind. Die Bestimmung dieser Bruchstücke kann z. Z. nur auf experimentellem Wege erfolgen. In Erweiterung der bisher benutzten spektroskopisch-physikalischen Methoden[3] wird jetzt auch der Versuch gemacht, chemische Methoden[4] zur Beweisführung heranzuziehen. Dabei zeigt sich, daß Reaktionsprodukte auftreten, die neue Gesichtspunkte in die Vorgänge der Glimmentladung bringen.

Apparativer Aufbau

Die Versuchsanordnung, wie sie bei der vorliegenden Arbeit benutzt wurde, ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Die Entladungsröhre R (aus Quarz) hat vom Quarzfenster Q1 bis Q2 eine Länge von 110 cm. Der hier speziell interessierende Teil der Entladung liegt zwischen T1 und T2 (Länge 54 cm, ⌀ 2 cm). Die Entladung nimmt von der Elektrode E1 ihren Ausgang, geht durch die Kühlfalle K1 nach T1, T2 durch die Kühlfalle K2 zur Elektrode E2. Stutzen vor den Elektroden führen über die Hähne H1 und H2 zur Pumpe P1, die nur zur Evakuierung der Apparatur dient.

Die Untersuchungssubstanz befindet sich in U und wird von dort bei entsprechendem Temperaturbad B als Dampf durch den Hahn H3 über T3 dem Entladungsrohr zugeführt. Außer den zu untersuchenden Molekülen befindet sich im Entladungsraum — entsprechend dem Konstruktionsprinzip der Röhre — noch ein Trägergas, bei den vorliegenden Versuchen meistens Helium. Die Kühlfallen K1 und K2 sind in flüssige Luft eingetaucht, so daß sich dort die bei T3 einströmende Substanz niederschlägt. Durch diese Maßnahme werden die Moleküle der organischen Substanzen gehindert, die metallischen Elektroden zu berühren. Das zugesetzte Edelgas wird nicht durch die flüssige Luft ausgefroren und kann daher von hier aus die Entladung bis zu den Elektroden E1 und E2 weiterleiten.

Um nun die durch die Entladung sich bildenden Substanzen aus der Röhre für Untersuchungen zu gewinnen, darf man nicht ohne weiteres die Gase aus der Entladung abpumpen, weil damit auch das Trägergas, das unter anderem für die Regulierung der Elektronengeschwindigkeiten notwendig ist[3], entfernt würde. Deshalb ist ein Kreislauf mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe P2 und entsprechenden Kühlfallen K4 und K5 eingebaut worden. An den Enden der Quarzröhre, die sich von T1 bzw. T2 ab auf einen Querschnitt von 4 cm erweitert, ist je ein Mantelschliff aus Metall S1 und S2 mit Siegellack angekittet. In diese Schliffe werden die Kernschliffe C1 und C2 aus Glas mit den Verlängerungen D1 und D2 eingesetzt. Auf der anderen Seite tragen diese Kernschliffe die Stutzen

[1] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **7a**, 285, 421 [1952] (dort siehe auch frühere Zitate).
[2] H. Schüler, Spectrochim. Acta **4**, 85 [1950].
[3] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **5a**, 657 [1950].
[4] C. L. Thomas, G. Egloff, J. C. Morell, Chem. Reviews **28**, 1 [1941].

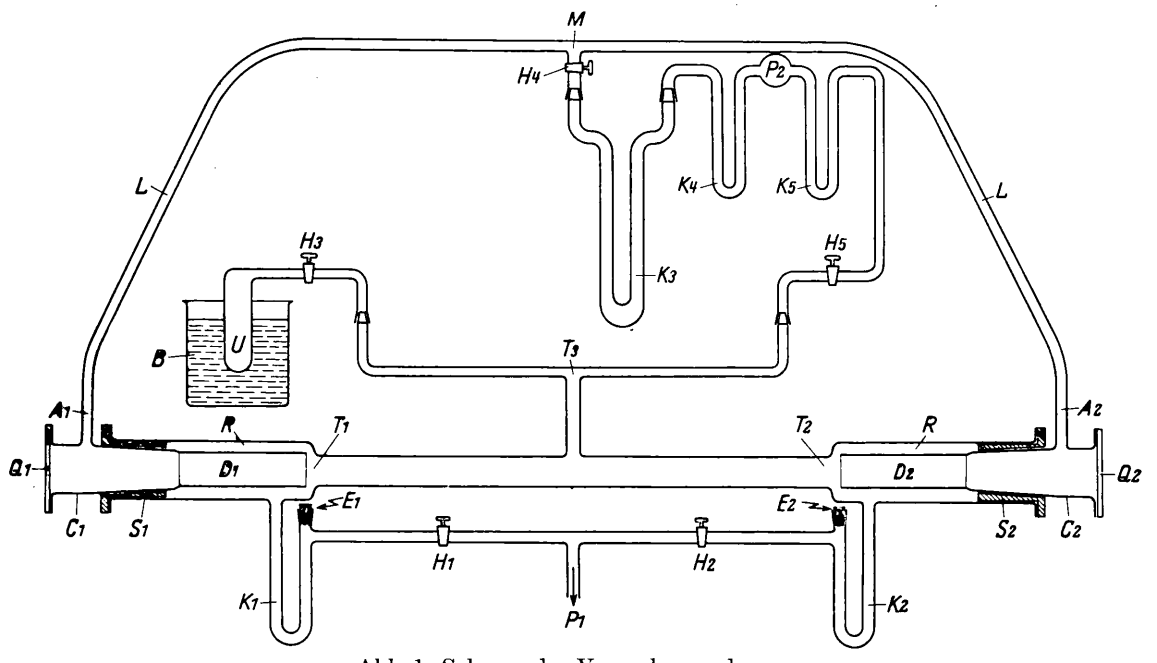


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung.

A1 und A2 sowie die Beobachtungsfenster Q1 und Q2. Die Stutzen A1 und A2 sind durch eine Umwegleitung L verbunden, die in der Mitte bei M angezapft ist. Von hier aus saugt über den Hahn H4 die Kreislaufpumpe P2 das Gas aus dem Entladungsraum ab.

In der Kühlfalle K3, die abnehmbar ist, schlagen sich alle Sub tanzen, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes kondensiert werden, nieder. Der Rest der Gase, im wesentlichen Edelgas und Wasserstoff, verlassen K3 und werden von der Pumpe P2 über den Hahn H5 nach T3 wieder der Entladung zugeführt. Die Kühlfallen K4 und K5 sollen lediglich Quecksilber von der Entladung und der Kühlfalle K3 fernhalten. Eine störende Anreicherung von Wasserstoff konnte während der mehrstündigen Versuche nicht festgestellt werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß der Wasserstoff in den Kühlfallen teils adsorbiert, teils aber in den Kühlfallen K1 und K2, durch die ja die Entladung geht, chemisch gebunden wird; denn die Entladung in K1 und K2 führt zur Bildung von atomarem, reaktionsfähigen Wasserstoff.

Die Röhre wurde durch einen Transformator von 8 kV betrieben. Die Stromstärke variierte zwischen 5 und 25 mA. Der Heliumdruck betrug etwa 0,8 mm Hg. Bei T1 und T2 wird die Untersuchungssubstanz aus dem Leuchtraum nach D1 und D2 herausgezogen; während die Entladung selbst von T1 bzw. T2 ihren Weg über K1 und K2 zu den Elektroden nimmt. Aus der Menge der in K1 und K2 sich niederschlagenden Substanz ist zu ersehen, daß bei der vorliegenden Anordnung etwa 75% der Substanz von der Kreislaufpumpe P2 in die Kühlfalle K3 abgezogen werden.

Beobachtungen

Zunächst wurde Toluol untersucht, um weitere Anhaltspunkte für den Träger des V-Spektrums[5] zu erhalten. Außerdem liegen über das Verhalten des Toluols bei höheren Temperaturen (680 bis 850° C) sorgfältige Untersuchungen mittels Pyrolyse von Szwarc[6] vor. Es wurde nun derjenige Entladungszustand eingestellt, bei dem das erwähnte V-Spektrum am stärksten auftritt. Nach kurzem Betrieb der Röhre zeigten sich in der Kühlfalle K3 über dem Spiegel der flüssigen Luft nadelförmige Kristalle, die nicht Toluol sein konnten. Damit waren die ersten Anzeichen gegeben, daß sich in der Entladung noch irgendwelche Reaktionen abspielten, deren Produkte man durch den eingebauten Kreislauf aus der Entladung herausziehen konnte. Dieser erste positive Befund gab den Anlaß zu weiteren Untersuchungen. Die erwähnten Kristalle erwiesen sich als Dibenzylkristalle (bestimmt durch Schmelzpunkt und Absorptionsspektrum). Bei den gegebenen noch nicht maximalen Bedingungen wurden etwa 2% Dibenzyl, bezogen

[5] Der Träger des V-Spektrums konnte bisher innerhalb der Grenzen C_6H_5 bis $C_6H_5CH_2$ festgelegt werden [1]. Das V-Spektrum erscheint am intensivsten beim Toluol, wird aber auch bei anderen Benzolderivaten beobachtet.

[6] M. Szwarc, J. chem. Physics **16**, Nr. 2 [1948].

auf das in der Kühlfalle K3 auch aufgefangene Toluol, festgestellt. Eine erste orientierende Destillation des flüssigen Rückstandes ergab insgesamt 3 Fraktionen bei 30° C, bei 80—90° C und bei 116° C. Bei 116° C fiel die größte Menge Substanz an. In ihr war die Ausgangssubstanz Toluol enthalten. In der Fraktion zwischen 80 und 90°C ließ sich Benzol durch UR-Absorption nachweisen*. Eine genaue Bestimmung des Benzolanteils ist bisher noch nicht durchgeführt worden; vermutlich liegt er in der Größenordnung von 1%. Mit der Feststellung von Dibenzyl und Benzol ist gezeigt, daß zunächst in der Glimmentladung sich die gleichen Substanzen bilden, die man in der Pyrolyse findet[6]. Dabei bleibt die Frage offen, ob in beiden Fällen der gleiche Entstehungsmechanismus vorliegt. Die Energiezufuhr an das Toluol erfolgt auf verschiedene Weise. Bei der Pyrolyse nimmt Toluol thermische Energie auf (vorwiegend Schwingungsenergie), während in der Glimmentladung, in der diese hohen Temperaturen nicht vorhanden sind, Energie durch Elektronenstoß zugeführt wird und die Eigenschaften der angeregten Zustände maßgebend für die eintretenden Dissoziationen sind.

Daß sicher keine vollständige Parallelität besteht, geht aus dem Auftreten der 30°-Fraktion hervor, denn eine leicht flüchtige Komponente wird in der zitierten Szwarcschen Arbeit nicht erwähnt. Aus den UR-Banden läßt sich zunächst noch nicht eindeutig auf die neu entstandene Substanz schließen. Ihr tiefer Siedepunkt und das UR-Spektralbild deuten aber auf eine Substanz mit offener Kette hin. Damit ist ein Hinweis gegeben, daß in dem für unsere Versuche verwendeten Entladungsstadium (intensivstes V-Spektrum) bereits eine Aufsprengung des aromatischen Ringes eintritt. Andererseits zeigen aber das Fehlen des C_2- und CH-Spektrums im Sichtbaren auf unseren Aufnahmen, daß eine vollständige Zerstörung des Toluolmoleküls unter diesen Versuchsbedingungen noch nicht eintritt.

Der Nachweis von Dibenzyl und Benzol spricht für eine Bildung von Benzylradikalen[7] aus Toluol in der Glimmentladung. Damit ist, wenn auch kein endgültiger Beweis, so doch ein neuer Hinweis gegeben, daß man für den Träger des V-Spektrums das Benzylradikal annehmen kann.

Analog zur Dibenzylbildung beim Toluol durch Dimerisation aus Benzylradikalen wird beim Benzol in der Entladung eine auffällige Diphenylbildung festgestellt[8] (eine genauere Untersuchung, ob noch weitere Substanzen entstehen, ist z. Z. noch im Gange).

Es lassen sich wie früher gezeigt[3] die Elektronengeschwindigkeiten in der Glimmentladung variieren. Damit ändern sich auch die entstehenden Bruchstücke. Eine Änderung dieser Bruchstücke wird dann eine Änderung der Reaktionsprodukte, die in K3 aufgefangen werden, zur Folge haben.

Die Beobachtung von Dimerisationsprodukten von organischen Molekülen (Diphenyl und Dibenzyl) ließ die Frage aufwerfen, ob auch bei anorganischen Substanzen eine solche Möglichkeit der Dimerisation besteht. Es wurde deshalb auf einen Vorschlag von Herrn Dr. Ebel, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, hin Ammoniak nach der gleichen Methode untersucht. Die Anordnung wurde gegenüber den Versuchen beim Toluol und Benzol wesentlich vereinfacht. Es wurde zunächst auf eine Benutzung der Edelgase verzichtet. Der immer entstehende Stickstoff und Wasserstoff genügte zur Aufrechterhaltung der Entladung, so daß dauernd über eine Kühlfalle abgepumpt werden konnte. Dadurch erübrigte sich die Anwendung des Kreislaufes. Die erwähnte Kühlfalle war wie immer in flüssigen Stickstoff getaucht, um alle höher siedenden Produkte abzufangen. Nach Beendigung der Versuche wurde das mitaufgefangene Ammoniak abgedampft. Es blieb bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit zurück, die sich durch ihre Reaktion als Hydrazin N_2H_4 erwies (1. Reduktion von $AgNO_3$, 2. Bildung von Benzalazin, bestimmt durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, mit Benzaldehyd, 3. Bildung eines weißen, kristallinen, wasserunlöslichen Niederschlages mit H_2SO_4). Der Nachweis von Hydrazin in elektrischen Entladungen ist wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen:

1) in hoch- und niederfrequenten Bogen[9]

* Durch die freundliche Vermittlung von Herrn Dr. Schiedt für die wir an dieser Stelle herzlich danken, wurde dieser Nachweis mit dem Perkin-Elmer UR-Spektrographen des M.P.I. für Biochemie durchgeführt.

[7] S. die genaue Szwarcsche Beweisführung [6].

[8] Aus der Diphenylbildung beim Benzol und der Dibenzylbildung aus Toluol darf aber nicht auf eine weitgehende Analogie zwischen Benzyl- und Phenylradikal geschlossen werden, denn aus unseren spektroskopischen Beobachtungen am Benzol und Toluol ergibt sich kein paralleles Verhalten (das schwache U-Spektrum beim Benzol, s. Z. Naturforschg. **6a**, 160 [1951], gegen das sehr starke V-Spektrum beim Toluol).

[9] E. Briner u. H. Hoefer. Helv. chim Acta **25**, 96 [1942].

2) in stillen Entladungen[10]

Die höchste Ausbeute, nach der zweiten Methode erhalten, ist mit 2,59 g/kWh angeben. In der vorliegenden Untersuchung konnte nun eine Ausbeute von 13,4 g/kWh nachgewiesen werden[11].

Die hier beschriebenen orientierenden Versuche weisen auf die Zweckmäßigkeit hin, das spektroskopische Studium von Reaktionsvorgängen in der positiven Säule der Glimmentladung mit chemischen Untersuchungsmethoden zu koppeln. Bisher ließen sich bei unseren Untersuchungen nur die Sekundärbildungen nachweisen, die sich durch ihr Spektrum bemerkbar machten. (So wurde gelegentlich die Bildung von Benzol und Toluol nachgewiesen[12].)

Der Befund der 30°-Fraktion in den Versuchen mit Toluol zeigt, daß man bei dieser Anordnung auch Reaktionsprodukte erhält, für deren Auftreten spektroskopisch im Beobachtungsbereich keine Anhaltspunkte vorliegen, die sich jetzt aber chemisch nachweisen lassen.

[10] G. Bredig, A. Koenig u. O. H. Wagner, Z. physik. Chem. **139** (A), 211 [1928].
[11] Eine eingehende Darstellung wird später erfolgen.
[12] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **7a**, 421 [1952].

Das Raman-Spektrum des *p*-Benzochinons

Von H. Stammreich und Roberto Forneris

Aus dem Departamento de Física da F.F.C.L. da Universidade de São Paulo, Brasilien

(Z. Naturforschg. **7a**, 756–759 [1952]; eingegangen am 3. Juli 1952)

Es wird das Raman-Spektrum des *p*-Benzochinons, das durch Erregung mit He 5875,6 Å erhalten wurde, mitgeteilt. Die gefundenen Werte werden mit denen eines unvollständigen Spektrums, das von Kohlrausch und Mitarb.[1] veröffentlicht wurde, verglichen.

Im Bereich der Doppelbindungs-Frequenzen wird nur eine Schwingung gefunden, deren Zuordnung diskutiert wird. Sie wird der Carbonylgruppe zugeschrieben; die der Kohlenstoff-Doppelbindung entsprechende Frequenz fehlt.

Es werden ferner allgemeine Angaben über die experimentelle Technik der Raman-Spektroskopie im langwelligen Spektralgebiet und die hier auftretenden Schwierigkeiten gemacht.

Ein Raman-Spektrum des *p*-Benzochinons wurde vor längerer Zeit von Kohlrausch, Pongratz und Seka[1] mitgeteilt. Die Autoren arbeiteten mit Erregung durch die grüne Hg-Linie 5460,7 Å, das Chinon wurde in einer gesättigten Lösung von CCl_4 nahe dem Siedepunkt (bei 70°) untersucht. Die Eigenabsorption der Substanz, ihre photochemische Empfindlichkeit sowie die erforderliche lange Expositionszeit von 29 Stdn., während der die Substanz 1-mal gewechselt werden mußte, um der eintretenden Verfärbung zu begegnen, erschwerte die Arbeitsbedingungen, so daß das Ergebnis als bestimmt unvollständig und wahrscheinlich unsicher bezeichnet wird. Von den sieben gefundenen Frequenzen (vgl. Tab.) werden zwei (1674 und 3058 cm^{-1}) als völlig gesichert, zwei andere (1178 und 1788 cm^{-1}) als fragwürdig aufgeführt.

Seitdem ist das Raman-Spektrum des Chinons unseres Wissens nicht mehr untersucht worden, dagegen liegen einige Messungen des ultraroten Spektrums vor. Rosenkrantz[2] findet die C=O-Frequenz bei 6,03 μ (1658 cm^{-1}) und die C=C-Frequenz bei 6,27 μ (1595 cm^{-1}). Flett[3] untersucht, außer einer größeren Anzahl von Anthrachinonen, auch das *p*-Benzochinon und ordnet die Frequenz 1660 cm^{-1} (6,02 μ) der der C=O-Schwingung zu. Diese Zuordnung erscheint zweifelsfrei, denn bei unsymmetrisch substituierten Chinonen treten in dieser Region zwei Frequenzen auf, die den verschiedenen Koppelungsverhältnissen der beiden C=O-Gruppen mit dem Substituenten entsprechen. Endlich teilen Randall, Fowler, Fuson und Dangl[4] ein Ultrarotspektrum des *p*-Chinons mit,

[1] K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz u. R. Seka, S.-B. Akad. Wiss. Wien **146**, 213 [1937]; Mh. Chem. **70**, 213 [1937].
[2] H. Rosenkrantz, J. biol. Chemistry **173**, 439 [1948].
[3] M. St. C. Flett, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1441.
[4] H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson und J. R. Dangl, Infrared Determination of Organic Structures, D. van Nostrand Co., New York 1949, S. 165.

2) in stillen Entladungen[10]

Die höchste Ausbeute, nach der zweiten Methode erhalten, ist mit 2,59 g/kWh angeben. In der vorliegenden Untersuchung konnte nun eine Ausbeute von 13,4 g/kWh nachgewiesen werden[11].

Die hier beschriebenen orientierenden Versuche weisen auf die Zweckmäßigkeit hin, das spektroskopische Studium von Reaktionsvorgängen in der positiven Säule der Glimmentladung mit chemischen Untersuchungsmethoden zu koppeln. Bisher ließen sich bei unseren Untersuchungen nur die Sekundärbildungen nachweisen, die sich durch ihr Spektrum bemerkbar machten. (So wurde gelegentlich die Bildung von Benzol und Toluol nachgewiesen[12].)

Der Befund der 30°-Fraktion in den Versuchen mit Toluol zeigt, daß man bei dieser Anordnung auch Reaktionsprodukte erhält, für deren Auftreten spektroskopisch im Beobachtungsbereich keine Anhaltspunkte vorliegen, die sich jetzt aber chemisch nachweisen lassen.

[10] G. Bredig, A. Koenig u. O. H. Wagner, Z. physik. Chem. **139** (A), 211 [1928].
[11] Eine eingehende Darstellung wird später erfolgen.
[12] H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. **7a**, 421 [1952].

Das Raman-Spektrum des *p*-Benzochinons

Von H. Stammreich und Roberto Forneris

Aus dem Departamento de Física da F.F.C.L. da Universidade de São Paulo, Brasilien

(Z. Naturforschg. **7a**, 756–759 [1952]; eingegangen am 3. Juli 1952)

Es wird das Raman-Spektrum des *p*-Benzochinons, das durch Erregung mit He 5875,6 Å erhalten wurde, mitgeteilt. Die gefundenen Werte werden mit denen eines unvollständigen Spektrums, das von Kohlrausch und Mitarb.[1] veröffentlicht wurde, verglichen.

Im Bereich der Doppelbindungs-Frequenzen wird nur eine Schwingung gefunden, deren Zuordnung diskutiert wird. Sie wird der Carbonylgruppe zugeschrieben; die der Kohlenstoff-Doppelbindung entsprechende Frequenz fehlt.

Es werden ferner allgemeine Angaben über die experimentelle Technik der Raman-Spektroskopie im langwelligen Spektralgebiet und die hier auftretenden Schwierigkeiten gemacht.

Ein Raman-Spektrum des *p*-Benzochinons wurde vor längerer Zeit von Kohlrausch, Pongratz und Seka[1] mitgeteilt. Die Autoren arbeiteten mit Erregung durch die grüne Hg-Linie 5460,7 Å, das Chinon wurde in einer gesättigten Lösung von CCl_4 nahe dem Siedepunkt (bei 70°) untersucht. Die Eigenabsorption der Substanz, ihre photochemische Empfindlichkeit sowie die erforderliche lange Expositionszeit von 29 Stdn., während der die Substanz 1-mal gewechselt werden mußte, um der eintretenden Verfärbung zu begegnen, erschwerte die Arbeitsbedingungen, so daß das Ergebnis als bestimmt unvollständig und wahrscheinlich unsicher bezeichnet wird. Von den sieben gefundenen Frequenzen (vgl. Tab.) werden zwei (1674 und 3058 cm^{-1}) als völlig gesichert, zwei andere (1178 und 1788 cm^{-1}) als fragwürdig aufgeführt.

Seitdem ist das Raman-Spektrum des Chinons unseres Wissens nicht mehr untersucht worden, dagegen liegen einige Messungen des ultraroten Spektrums vor. Rosenkrantz[2] findet die C=O-Frequenz bei 6,03 μ (1658 cm^{-1}) und die C=C-Frequenz bei 6,27 μ (1595 cm^{-1}). Flett[3] untersucht, außer einer größeren Anzahl von Anthrachinonen, auch das *p*-Benzochinon und ordnet die Frequenz 1660 cm^{-1} (6,02 μ) der der C=O-Schwingung zu. Diese Zuordnung erscheint zweifelsfrei, denn bei unsymmetrisch substituierten Chinonen treten in dieser Region zwei Frequenzen auf, die den verschiedenen Koppelungsverhältnissen der beiden C=O-Gruppen mit dem Substituenten entsprechen. Endlich teilen Randall, Fowler, Fuson und Dangl[4] ein Ultrarotspektrum des *p*-Chinons mit,

[1] K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz u. R. Seka, S.-B. Akad. Wiss. Wien **146**, 213 [1937]; Mh. Chem. **70**, 213 [1937].
[2] H. Rosenkrantz, J. biol. Chemistry **173**, 439 [1948].
[3] M. St. C. Flett, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1441.
[4] H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson und J. R. Dangl, Infrared Determination of Organic Structures, D. van Nostrand Co., New York 1949, S. 165.

in dem gleichfalls die Absorption bei 6,01 μ (1664 cm^{-1}) der Ketofrequenz, und die bei 6,28 μ (1592 cm^{-1}) der konjugierten C=C-Schwingung zugeordnet wird.

Die von Kohlrausch und Mitarb.[1] geschilderten Schwierigkeiten, ein einigermaßen vollständiges und gesichertes Raman-Spektrum zu erhalten, legten nahe, eine von uns schon mehrfach benutzte Anordnung[5], die mit Erregung durch die gelbe Helium-Linie 5875,6 Å arbeitet, anzuwenden. Für diese und größere Wellenlängen ist das Chinon praktisch vollkommen durchlässig; die photochemische Zersetzung verhinderten wir gänzlich durch Zwischenschaltung von Gelbfiltern, die Strahlung kürzerer Wellenlängen ausschlossen.

Es zeigte sich bald, daß zufällige Koinzidenzen zwischen den Raman-Linien des Chinons und denen des Lösungsmittels, die im allgemeinen stark überexponiert sind, die Verwendung verschiedener Lösungsmittel erforderlich machte. Wir untersuchten deshalb die Substanz in Tetrachlorkohlenstoff (8-proz. Lösung bei etwa 50°—55°), in Benzol (10-proz. und 20-proz. Lösungen bei etwa 35° bzw. 42°) und in Schwefelkohlenstoff (bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung). Soweit die Raman-Linien in mehreren Lösungsmitteln gemessen werden konnten, stimmten die gefundenen Werte innerhalb der Fehlergrenze überein (vgl. Tab.).

Um die Zonen der maximalen Rotempfindlichkeit auszunutzen, verwendeten wir verschiedene Aufnahmematerialien. Für die unterhalb von etwa 6480 Å liegenden Raman-Linien (entspr. einem $\Delta\nu$ bis zu etwa 1600 cm^{-1}) benutzten wir den Kodak Tri-X-Film, im weiteren Rot bis zu etwa 6600 Å (entspr. einem $\Delta\nu$ von etwa 2000 cm^{-1}) zogen wir den Barnett Ultrapan-Film vor, der bei geringerer Allgemeinempfindlichkeit in diesem Gebiet mehr leistet. Für die Aufnahme der im entfernteren Rot gelegenen C-H-Valenzschwingungen (3058 cm^{-1}, bzw. 7164 Å) verwendeten wir die spektroskopische Platte I N von Kodak, deren Empfindlichkeit und Haltbarkeit kürzlich außerordentlich verbessert wurde und die beinahe in dem gesamten hier interessierenden Spektralbereich angewendet werden kann.

Die im näheren Rot gelegenen Frequenzen wurden mit einem Lane-Wells-Spektrographen registriert, dessen Charakteristik bereits in früheren Veröffentlichungen[5] mitgeteilt wurde und der bei 6000 Å eine reziproke Dispersion von 63 A/mm besitzt. Die im entfernteren Rot gelegenen Linien wurden mit einem Zeißschen Drei-Prismen-Spektrograph mit dem Försterlingschen Prismensatz und einer Kamera $f = 12$ cm aufgenommen. Die reziproke Dispersion ist hier 196 A/mm bei 6000 Å und 336 A/mm bei 7000 Å. Der mittlere Meßfehler für gut definierte Linien beträgt bei der erstgenannten Anordnung etwa 1 cm^{-1}, bei der letzteren etwa 2,5 cm^{-1}.

[5] H. Stammreich, Physic. Rev. **78**, 79 [1950] sowie H. Stammreich, Experientia [Basel] **6**, 224 1950].

Die erforderlichen Expositionszeiten hängen selbstverständlich von der Konzentration des Chinons in den verschiedenen Lösungsmitteln, von der Lichtstärke der Spektrographen und der spektralen Empfindlichkeit der photographischen Materialien ab und betrugen zwischen 3 und 16 Stunden.

Die folgende Tabelle zeigt unsere Ergebnisse im Vergleich zu den von Kohlrausch und Mitarb. mitgeteilten. In der letzten Spalte geben wir die Lösungsmittel an, in denen die fraglichen Chinon-Frequenzen gefunden wurden. Die Intensitäten wurden mikrophotometrisch gemessen und dann in einer einigermaßen willkürlichen Weise auf ganzzahlige Werte in der üblichen Skala 0—10 übertragen.

Kohlrausch, Pongratz und Seka	Stammreich und Forneris	Lösungsmittel
90 (8)	—	—
—	243 (3)	C_6H_6
—	444 (4)	C_6H_6
538 (1)	540 (2)	CCl_4; C_6H_6
609 (1)	610 (3)	CCl_4
—	770 (2)	C_6H_6
—	794 (1)	C_6H_6
—	932 (2)	CCl_4; C_6H_6
1178 (0,?)	1149 (7)	CCl_4; C_6H_6; CS_2
—	1360 (3)	CCl_4; C_6H_6
1674 (4)	{1667 (10) {1688 (5,?)	CCl_4; C_6H_6; CS_2
1788 (1,?)	—	—
3058 (3)	3058 (4)	CS_2

Wir glauben, daß das oben mitgeteilte Spektrum des Chinons einigermaßen vollständig ist, jedenfalls haben wir auch in stark überexponierten Spektren keine neuen Frequenzen gefunden. Nicht ausgeschlossen ist aber, daß im Bereich der C-H-Valenzschwingungen mehrere Frequenzen vorhanden sind, die nicht aufgelöst wurden, da wir in diesem Gebiet nur mit dem Spektrographen geringer Dispersion messen konnten. Zudem konnten wir hier nur mit recht verdünnten Lösungen des Chinons in Schwefelkohlenstoff arbeiten; in Benzol stören die Eigenfrequenzen des Lösungsmittels und Tetrachlorkohlenstoff ist unbrauchbar, weil die intensive Schwingung 217 cm^{-1}, durch He, 7065,2 Å erregt, mit der von uns beobachteten Frequenz 3058 cm^{-1} nahezu zusammenfällt.

Soweit Kohlrausch und Mitarb. die Raman-Frequenzen des Chinons messen konnten, stimmen ihre Werte recht gut mit den unsrigen überein. Der einzige bemerkenswerte Unterschied zeigt sich in

der von den erwähnten Autoren selbst als fraglich bezeichneten Frequenz von 1178 cm^{-1}; wir finden hier 1149 cm^{-1}. Wir möchten glauben, daß unser Wert der richtige ist, da in Benzollösung die fragliche Linie von der C_6H_6-Schwingung 1178 cm^{-1} gut und meßbar getrennt ist.

Es ist leicht erklärlich, daß Kohlrausch die von uns gefundenen Schwingungen 243, 444, 770, 794, 932 und 1360 cm^{-1} nicht findet. Die ersten vier fallen mit den sicherlich stark verbreiterten Schwingungen des von ihm als Lösungsmittel verwendeten CCl_4 fast zusammen. Die Frequenz 932 cm^{-1} fällt nahe an die starke Hg-Linie 5769,6 Å und ihre Beobachtung wurde vielleicht auch durch anti-Stokes-Frequenz 217 cm^{-1}, erregt durch Hg, 5790,7 Å beeinträchtigt. Die Linie 1360 cm^{-1}, endlich, wird in der Kohlrauschschen Anordnung wahrscheinlich maskiert durch die Schwingung 313 cm^{-1} des CCl_4, erregt durch Hg, 5790,7 Å.

Auf der anderen Seite finden die erwähnten Autoren zwei Raman-Linien, entspr. 90 (8) und 1788 (1, ?) cm^{-1}, deren Existenz wir in unseren Versuchen nicht bestätigen können. Es erscheint uns als ziemlich sicher, daß die letztere vorgetäuscht wurde durch die beiden diffusen Frequenzen (Fermi-Resonanz) des CCl_4 761/791 cm^{-1}, die durch die beiden gelben Quecksilberlinien erregt wurden. Das Zentrum der so entstehenden, aus vier wahrscheinlich nicht aufgelösten Komponenten bestehenden Bande stimmt genau mit dem von Kohlrausch gefundenen Wert von 1788 cm^{-1} überein. Was die niedrige Frequenz 90 cm^{-1} anlangt, so erscheint deren Auftreten, vor allem mit der angegebenen Intensität, schwer verständlich. Wir haben in diesem Gebiet keine Schwingung gefunden und können nur vermuten, daß sie einer durch photochemische Reaktion gebildeten Anlagerungsverbindung (Chinhydron ?) angehört.

Eine einigermaßen vollständige Analyse des beschriebenen Spektrums ist leider vorläufig nicht möglich, da die von uns benutzte Anordnung nicht die Messung der Depolarisationsfaktoren gestattet, und es besteht auch nicht allzuviel Hoffnung, daß dies in der nächsten Zeit möglich sein wird. Die Raman-Spektroskopie im roten Gebiet des Spektrums kämpft gegen eine Reihe von ungünstigen Faktoren. Abgesehen davon, daß bei der Erregung durch He, 5875,6 Å der Streuungsfaktor gegenüber der üblichen Erregung durch Hg, 4358,3 Å gering ist (1 : 3,3), ist die Intensität der verwendeten Heliumlampen und die Empfindlichkeit der photographischen Materialien wesentlich kleiner als in den normalen Anordnungen. Wir hoffen in Kürze, in einer besonderen Arbeit, die experimentellen Schwierigkeiten der Raman-Spektroskopie im Roten sowie deren teilweise Behebung mitzuteilen. Im Augenblick müssen wir es schon als einen Erfolg betrachten, wenn unsere Expositionszeiten nicht weit über das 50fache einer modernen „normalen" Anordnung hinausgehen.

Wir beschränken uns daher im folgenden darauf, kurz die Zuordnung der von uns gefundenen Frequenz 1667/1688 cm^{-1} zu diskutieren.

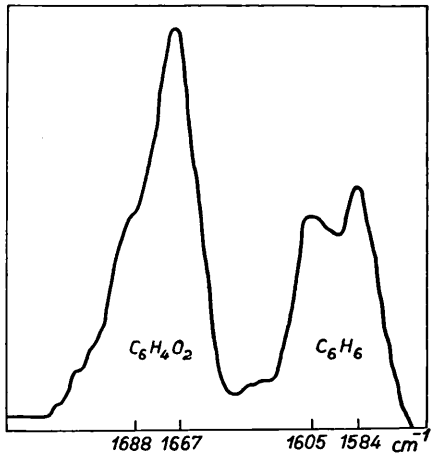


Abb. 1.

Abb. 1 zeigt ein Mikro-Photogramm dieser Chinonfrequenz in Benzol-Lösung. In den beiden anderen verwendeten Lösungsmitteln ist die Struktur dieser Raman-Linie identisch. Es wäre nun zu entscheiden, ob die ausgeprägte Verbreiterung der Frequenz 1667 cm^{-1} nach der Seite der höheren Energie hin auf eine Störung der „reinen" Frequenz, etwa durch intermolekulare Kräfte, zurückzuführen ist, oder einer unabhängigen Schwingung von ungefähr 1688 cm^{-1} angehört. Bekanntlich ist die Raman-Frequenz der Keto-Gruppe durch zwischenmolekulare Kräfte leicht beeinflußbar, allerdings äußern sich solche Einflüsse im allgemeinen in einer Frequenzerniedrigung. In diesem Falle müßte man die reine C=O-Schwingung bei etwa 1688 cm^{-1} suchen und das Maximum bei 1667 cm^{-1} als gestört ansehen. Jedenfalls spielt das Lösungsmittel bei diesem Prozeß kaum eine Rolle, da die Verbreiterung oder evtl. die Aufspaltung von diesem unabhängig zu sein scheint.

Kohlrausch ist geneigt, die von ihm gefundene Frequenz 1674 cm^{-1} (deren Wert übrigens dem Zentrum der von uns gefundenen „Doppelfrequenz" gut entspricht), der C=C-Bindung zuzuordnen, in-

dem er darauf hinweist, daß beim 1.4-Cyclohexadien (das den gleichen Ring hat), die entspr. Frequenz bei 1676 cm^{-1} liegt. Es erscheint uns aber als fraglich, ob das 1.4-Cyclohexadien als vergleichbares Beispiel herangezogen werden kann, denn es handelt sich hier um einen Ring mit zwei gewöhnlichen, d. h. nicht konjugierten Doppelbindungen, während das Chinon ein System gekreuzter, konjugierter Doppelbindungen aufweist, bei denen die beiden Ketogruppen auf jede der beiden C=C-Gruppen einen im entgegengesetzt gerichteten Sinne polarisierenden Einfluß ausüben („discordant polar system" im Sinne der englischen Schule).

Nach den eingangs mitgeteilten Befunden im ultraroten Spektrum des Chinons muß die Frequenz 1667 cm^{-1} der C=O-Schwingung zugeordnet werden. Dieser im Vergleich zu der ungestörten Keto-Frequenz geringe Wert (vgl. Aceton mit 1707 cm^{-1}) sowie vielleicht auch die Verbreiterung der Raman-Linie mit dem eventuellen zweiten Maximum bei etwa 1688 cm^{-1}, erklärt sich zwanglos aus der Anwesenheit der konjugierten C=C-Bindungen. Auch die Tatsache, daß der Abstand der einfach gebundenen Kohlenstoffatome nur 1,50 Å beträgt, gegenüber dem normalen Abstand von 1,54 Å, stützt diese Auffassung[6].

Auffallend ist nun, daß wir keine Frequenz finden, die der Kohlenstoff-Doppelbindung zuzuordnen wäre, wenn man nicht etwa annehmen will, daß in der gefundenen Bande 1688 cm^{-1} der C=O- und 1667 cm^{-1} der C=C-Schwingung zukommt. Das aber ist nach den obigen Ausführungen sowie vor allem nach den Befunden am ultraroten Spektrum des Chinons, nach denen diese Frequenz bei etwa 1595 cm^{-1} zu suchen wäre, fast ausgeschlossen. Die Anwesenheit der konjugierten Doppelbindungen wird sich im frequenzerniedrigenden Sinne auswirken, wie z. B. der Vergleich zwischen dem von Kohlrausch zitierten 1.4-Cyclohexadien (1676 cm^{-1}) mit dem 1.3-Cyclohexadien (1574 cm^{-1}) zeigt. Als ein auf den vorliegenden Fall anwendbares Beispiel wäre auch Acrolein anzuführen, bei dem es sich allerdings nur um eine einfache Konjugation zwischen C=C- und Carbonylgruppe, d. h. um einen einseitig gerichteten polarisierenden Einfluß, handelt. Die unter Beteiligung dieser Gruppen auftretenden Resonanzstrukturen sowie der damit verbundene frequenzschwächende Einfluß (C=O, 1692 cm^{-1}; C=C, 1618 cm^{-1}), sind u. a. von Remick[7] diskutiert worden.

Im speziellen Falle des Chinons werden die beiden discordanten polaren Systeme die C=C-Frequenz noch stärker im schwächenden Sinne beeinflussen, so daß die Zuordnung der UR–Frequenz von etwa 1595 cm^{-1} zu dieser Schwingung sicherlich berechtigt erscheint. Wir können die völlige Abwesenheit dieser Schwingung im Raman-Spektrum nur so deuten, daß eben durch die Anwesenheit der beiden gekreuzten polaren Systeme im Chinon der Wert $\delta\alpha/\delta q$ klein, und damit die C=C-Frequenz „raman-unempfindlich" wird.

Es ist den Verfassern eine sehr angenehme Pflicht, den Herren Kollegen H. Hauptmann und P. Krumholz für zahlreiche Hinweise und Diskussionen, die sich vor allem auf die chemische Seite der vorliegenden Fragen beziehen, herzlichst zu danken.

[6] s. Y. K. Syrkin u. M. E. Dyatkina, Structure of Molecules and the Chemical Bond, Interscience Publ., New York 1950, S. 179.

[7] A. E. Remick, Electronic Interpretations of Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1945, S. 162; vgl. dazu l. c. [6], S. 218.

Über ein neues, hochempfindliches Differentialrefraktometer*

Von G. V. SCHULZ, O. BODMANN und H.-J. CANTOW

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 760–763 [1952]; eingegangen am 4. August 1952)

Die Exaktheit, mit der die örtliche Lage eines durch Beugung unscharfen Spaltbildes abgelesen werden kann, wird dadurch außerordentlich gesteigert, daß man es photometrisch vermißt und zur Charakterisierung seiner Lage markante Kurvenpunkte verwendet. Ein nach diesem Prinzip konstruiertes Differentialrefraktometer erlaubt es, Brechungsindexdifferenzen bis zur 7. Dezimale zu bestimmen. Das Instrument ist exakt kalibrierbar und ermöglicht in einfacher Weise Dispersionsmessungen auch im unsichtbaren Bereich des Spektrums.

Die Genauigkeit refraktometrischer Bestimmungen ist durch die Schärfe begrenzt, mit welcher die örtliche Lage einer Lichtmarke (Bild eines Spaltes, Grenzlinie der Totalreflexion) gemessen werden kann. Hierfür maßgebend ist die durch Beugung hervorgerufene Unschärfe der Lichtmarke selbst. Ein Maß für die Unschärfe einer Abbildung ist der nach der Gleichung

$$d = \lambda/A \qquad (1)$$

aus der Wellenlänge λ und der numerischen Apertur A berechenbare kleinste noch trennbare Abstand d zweier abgebildeter Punkte. Durch Einstellen auf das Helligkeitsmaximum läßt sich erfahrungsgemäß eine Marke auf höchstens $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des nach Gl. (1) berechneten Wertes von d festlegen.

Man könnte erwarten, daß die Empfindlichkeit von Refraktometern durch Vergrößerung der Apertur noch wesentlich zu steigern wäre. Dem sind jedoch enge Grenzen gesetzt, da eine Vergrößerung der Apertur eine noch stärkere Vergrößerung der Küvette bedingt. (Steigert man z. B. die Apertur auf das Doppelte, so muß das Küvettenvolumen etwa auf das 8-fache vergrößert werden.) Hierdurch treten — abgesehen von der sehr unerwünschten Erhöhung des Substanzverbrauchs — schwer vermeidbare thermische Störungen auf. Soll etwa der Brechungsindex bis auf die 6. Dezimale bestimmt werden, so muß bei der Benutzung eines organischen Lösungsmittels die Temperatur auf etwa 10^{-3} Grad konstant sein bzw., wenn man Brechungsindex-*differenzen* in einer Doppelküvette mißt, dürfen in dieser keine Temperaturdifferenzen von mehr als $1/1000^0$ auftreten. Das ist nur durch guten Temperaturausgleich im Inneren und gute Isolierung der Küvette nach außen zu erreichen. Offenbar wird das um so schwieriger, je größer die Küvette ist.

Die hierdurch gegebenen Grenzen sind anscheinend bei den empfindlichsten Differentialrefraktometern, die in letzter Zeit von Debye[1], Brice und Mitarbeitern[2, 3] sowie Stuart und J. Martens[4] konstruiert wurden, erreicht, denn alle diese untereinander ziemlich verschiedenen Instrumente kommen über eine Genauigkeit von $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ für eine Brechungsindexdifferenz nicht hinaus. Aus verschiedenen Gründen wäre es aber sehr erwünscht, die Genauigkeit refraktometrischer Bestimmungen noch um mindestens eine Größenordnung zu steigern. Wie nachfolgend gezeigt wird, gelingt das durch Einführung eines neuen Meßprinzips.

Das Bild eines engen Spaltes, dessen Lage die zu messende Brechungsindexdifferenz anzeigt, ist durch Beugung gemäß Gl. (1) verbreitert. Die Intensitätsverteilung im Beugungsbild, welche ungefähr einer Gaußschen Fehlerfunktion entspricht, wird nun genau vermessen, indem eine mit Meßspalt versehene Photozelle über dasselbe geschoben wird, wobei die Verschiebung mit einer Meßuhr und die Lichtintensität mit einem Galvanometer gemessen wird. Die Auftragung des Galvanometerausschlages gegen den Ort des Meßspaltes liefert eine Glockenkurve. Die Symmetrielinie dieser Kurve oder die Lage cha-

*) Siehe auch Referat über den im internationalen Kolloquium „Le rayonnement et les macromolecules" in Straßburg (9.—12. Juni 1952) gehaltenen Vortrag, veröffentlicht in J. Polymer Science (im Druck).

[1] P. P. Debye, J. appl. Physics **17**, 392 [1946].

[2] B. A. Brice u. R. Speiser, J. opt. Soc. America **36**, 363 [1946].

[3] B. A. Brice u. M. Halwer, J. opt. Soc. America **41**, 1033 [1951].

[4] H. A. Stuart u. J. Martens, erscheint in der Z. angew. Physik 1952.

rakteristischer Punkte, z. B. der Stellen halber Maximalintensität, lassen sich mit hoher Präzision bestimmen. Aus ihrer Ablenkung aus der Null-Lage ergibt sich der Brechungsindex. Mit dem nachfolgend beschriebenen Apparat gelingt es, Brechungsindexdifferenzen bis auf drei Einheiten in der 7. Dezimale zu bestimmen.

Das Differentialrefraktometer ist in Abb. 1 dargestellt.

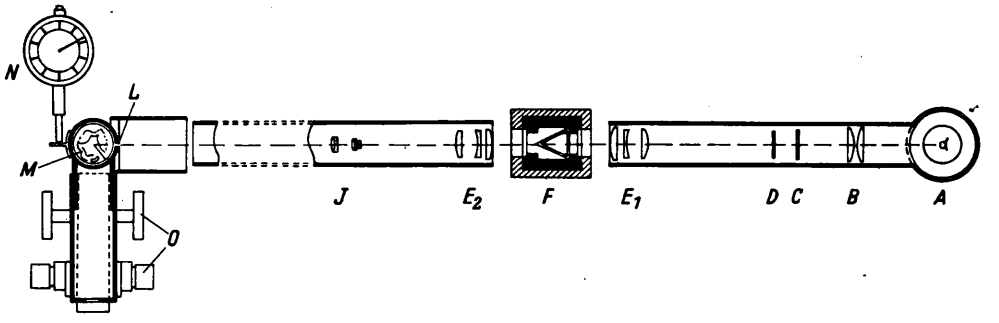


Abb. 1. Versuchsanordnung.

Eine mit Batterie betriebene Wolframfaden-Niedervoltlampe A beleuchtet durch einen Kondensor B und ein Interferenzfilter C den Spalt D, dessen Breite 20 μ beträgt. Symmetrisch und parallel zu diesem Spalt sind 2 kurze Hilfsspalte im Abstand von 0,4 mm zueinander angeordnet, die zur absoluten Kalibrierung des Instrumentes eingeschoben werden können. Die Abbildungsobjektive E_1 und E_2 sind Schneider-Radionare 1:4,5; $f = 110{,}6$ mm, das Vergrößerungsobjektiv J ist ein Mikroskopobjektiv 1:10. Die Doppelküvette F besteht aus einer verschließbaren, korrosionsfesten Metallkammer, deren Lichtdurchtrittsöffnungen mit planparallelen Glasfenstern lösungsmittelfest verkittet sind. In diesen äußeren Trog wird ein Metallhohlprisma mit 3 aufgekitteten Glasfenstern eingesetzt, dessen Inhalt ungefähr 3 cm³ beträgt. Die äußere Kammer enthält das Lösungsmittel, das Hohlprisma die Lösung. Die gesamte Küvette ist mit einem Igamidmantel nach außen thermisch isoliert. Der 0,1 mm breite Meßspalt L ist mit einer Sekundärelektronenvervielfacher-Photozelle M (RCA 931 — A) mit einem Mikroskoptrieb O gegen die Meßuhr N (1/100 mm Teilung) verschiebbar angeordnet. Die Saugspannung der Photozelle wird von einem hochstabilisierten Netzgerät geliefert, die Photostromanzeige erfolgt mit einem Lichtzeigergalvanometer.

Abb. 2 zeigt schematisch den Strahlengang des Instrumentes. Der beleuchtete Spalt D wird durch die zwei Linsen E_1 und E_2 mit den Hauptebenen H_1 und H_2 in der Ebene G in natürlicher Größe abgebildet. Durch Einsetzen der Doppelküvette F, in der sich 2 Medien von verschiedenem Brechungsindex befinden, wird das Lichtbündel geteilt. Dabei wird das Spaltbild in der Ebene G zu zwei Spaltabbildungen auseinandergezogen, die durch das Objektiv J mit der Hauptebene H_3 in der Ebene K vergrößert erscheinen. In derselben Ebene ist der Meßspalt angeordnet. Er ist gemeinsam mit der dahinter befindlichen Photozelle meßbar senkrecht zur optischen Achse und parallel zum Beleuchtungsspalt zu verschieben. Durch Messung des Photostromes und der Verschiebung können die Intensitätsverteilungskurven der Spaltabbildungen aufgenommen werden.

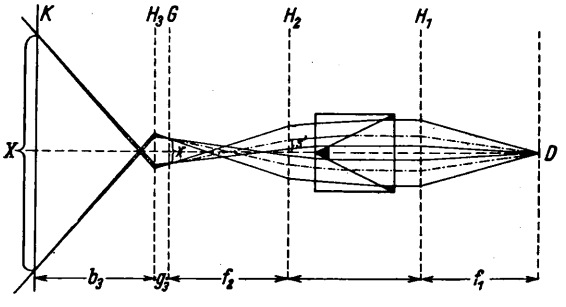


Abb. 2. Strahlengang.

Die lineare Abhängigkeit des Abstandes X von der Brechungsindexdifferenz $n - n_0$ bei kleinen Ablenkungen geht aus den elementaren Gesetzen der geometrischen Optik hervor:

$$X = 2\left[\frac{b_3\,(f_2 + g_3)}{f_3} - (f_2 + b_3 + g_3)\right](n - n_0)\,\mathrm{tg}\,\varphi + \frac{2\,s' b_3\,g_3}{f_2}\left(\frac{1}{f_3} - \frac{1}{g_3} - \frac{1}{b_3}\right) \qquad (2)$$

(f_2, f_3 Linsenbrennweiten, b_3 Abstand zwischen H_3 und Meßspalt, g_3 Gegenstandsweite der Linse J, n Brechungsindex der Lösung, n_0 Brechungsindex des Lösungsmittels, φ brechende Winkel der Doppelküvette, $2s'$ Abstand der Schwerpunkte beider Strah-

lenbündel in H_2). Das additive Glied der Gl. (2) ist eine Korrektur, die bei der Abweichung des Meßspaltes von der genauen Bildweite der Linse J auftritt. Die Abhängigkeit der Größe s' von der Ablenkung liegt unterhalb der Meßempfindlichkeit des Instrumentes, so daß der Ausdruck als additive Konstante angesehen werden kann, die bei der Messung aber keine Rolle spielt, weil diese, wie unten ausgeführt wird, auf eine Null-Messung bezogen wird.

Liegt der Meßspalt exakt in der Bildebene des vergrößerten Spaltbildes, so vereinfacht sich Gl. (2) zu

$$X = 2\,\frac{b_3}{g_3}\,f_2\,(n - n_0)\,\mathrm{tg}\,\varphi\,. \qquad (3)$$

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach Gl. (3), in der das Vergrößerungsverhältnis b_3/g_3 aus dem bekannten Abstand der Hilfsspalte und ihrem photometrisch vermessenen vergrößerten Bildabstand bestimmt wurde.

Für das beschriebene Instrument gelten folgende Konstanten:

$$b_3/g_3 = 17{,}24,$$
$$f_2 = 110{,}6\ \mathrm{mm},$$
$$\mathrm{tg}\,\varphi = 2{,}000,$$

so daß nach Gl. (3) der Betrag der Brechungsindexdifferenz

$$n - n_0 = \frac{X}{2 \cdot 17{,}24 \cdot 110{,}6 \cdot 2{,}000} = 0{,}000\,131\,1\,X$$

ist, wenn X in mm gemessen wird.

Zur Bestimmung einer Brechungsindexdifferenz sind nötig:

1. Null-Messung (Innen- und Außenteil der Küvette sind mit Lösungsmittel gefüllt).

2. Ablenkungsmessung (Innenteil ist mit Lösung, Außenteil mit Lösungsmittel gefüllt).

Abb. 3 zeigt ein so aufgenommenes Diagramm mit Photostrom als Ordinate und Meßuhrablenkung als Abszisse. Die Intensitätsverteilungskurven zeigen a) das Ergebnis der Null-Messung, b) das der Ablenkungsmessung. Bei der Null-Messung fallen die beiden Spaltbilder wegen der Beugung an den Küvettenkanten und geringer Keilfehler der planparallelen Glasfenster nicht zusammen. Es ist also notwendig, den Abstand der Null-Kurven von dem der Ablenkungskurven abzuziehen. Die Kurvenabstände werden aus dem Photometerdiagramm ermittelt, indem man die Abstände einander entsprechender markanter Kurvenpunkte bestimmt,

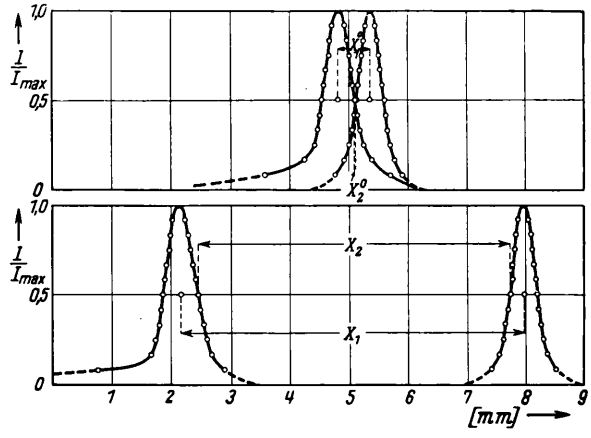


Abb. 3. Intensitätsverteilungskurven.

z. B. der Halbwertshöhen oder anderer Teilwertshöhen der linken bzw. rechten Kurvenäste oder symmetrisch zueinander liegender Kurvenäste.

Mit dem beschriebenen Instrument wurden Messungen an wäßrigen Rohrzuckerlösungen bei der Wellenlänge 5460 Å gemacht. In Abb. 3 sind die Abstände der Halbwertshöhen der inneren Kurvenäste (X_2) und der Kurvenmitten (X_1) bei der Null-Messung (a) und für die Konzentration 0,004824 g/ml (b) eingezeichnet.

Konzentration		$X_1 - X_1^0$	Δn	$\Delta n/c$	$X_2 - X_2^0$	Δn	$\Delta n/c$
Gewichtsprozent	c [g/ml]	[mm]			[mm]		
0,1942	0,001 940	2,130	0,000 279 2	0,1439	2,126	0,000 278 7	0,1437
0,2889	0,002 887	3,180	0,000 416 9	0,1444	3,168	0,000 415 3	0,1439
0,3866	0,003 865	4,246	0,000 556 7	0,1440	4,232	0,000 554 8	0,1435
0,4824	0,004 824	5,282	0,000 692 4	0,1435	5,283	0,000 692 6	0,1436
			Mittel	0,1439			0,1437
				± 0,0002			± 0,0001

Tab. 1. Brechungsindexdifferenzen wäßrige Rohrzuckerlösung — Wasser und Brechungsinkrement für die Wellenlänge 5460 Å bei 20 ° C.

Tab. 1 gibt die Ergebnisse der Messungen — ausgewertet wie in Abb. 3 — wieder. Die in Spalte 3 und 6 eingetragenen Abstände sind Mittelwerte aus 2—3 Einzelmessungen. Aus Tab. 1 und Abb. 4 ergibt sich das Brechungsinkrement dn/dc von Rohrzucker in Wasser bei der Wellenlänge 5460Å als 0,1438 ± 0,0001. Dieses Ergebnis stimmt bei Vernachlässigung der Dispersion mit dem vom National Bureau of Standards sowie dem von Brice und Halwer[3] bei der Wellenlänge 5890 Å bestimmten Wert von 0,1436 überein. Die bei diesen Messungen verwendeten Konzentrationen waren um etwa eine Größenordnung höher als bei uns.

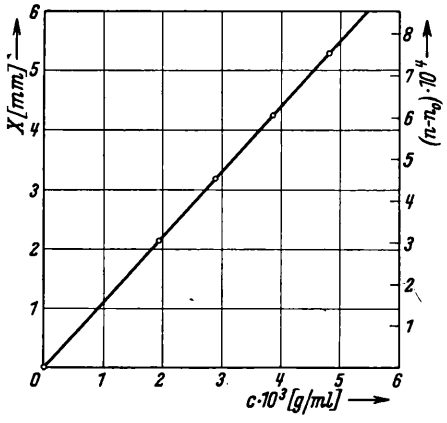


Abb. 4. Abstand der Spaltbilder in Abhängigkeit von der Konzentration (Rohrzucker in Wasser).

Die numerische Apertur des optischen Systems beträgt auf das vergrößerte Spaltbild bezogen 0,0015. Das bedeutet nach Gl. (1), daß bei der Wellenlänge 5460 Å die Bildstruktur auf 0,35 mm aufgelöst wird, einem Abstand, welchem $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ Einheiten des Brechungsindex entsprechen. Der mittlere Fehler der Abstandsbestimmung ist demgegenüber ± 0,0025 mm, entsprechend $\pm 3 \cdot 10^{-7}$ Einheiten. Man kann also mit dem beschriebenen photometrischen Verfahren die Lage des Spaltbildes auf etwa 1/150 der Auflösungsgrenze nach Gl. (1) festlegen. Diese Genauigkeit ist mit den üblichen visuellen und photographischen Verfahren, die die Lage der Intensitätsmaxima zu erfassen suchen, nicht erreichbar.

Bei Einsetzen eines Vollprismas in die Küvette kann man bei entsprechend kleinerem brechenden Winkel das Instrument auch zur Bestimmung absoluter Brechungsindizes benutzen. Der Apparat hat gegenüber visuell abzulesenden Refraktometern den weiteren Vorteil, daß man über das sichtbare Spektralgebiet hinaus refraktometrische Messungen ausführen kann.

Das Gerät wurde in unserer Institutswerkstatt von den Herren Gramlich und Zemanek hergestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt auch der Firma Josef Schneider, Optische Werke, die uns in großzügiger Weise die benötigten Objektive zur Verfügung gestellt hat.

Nachtrag zu „Die Halbwertszeit des Ra E“ [1]

Von F. Begemann und F. G. Houtermans

(Z. Naturforschg. **7a**, 763 [1952]; eingeg. am 19. Sept. 1952)

Durch ein bedauerliches Versehen haben wir es verabsäumt, zu der von uns zum Zwecke der Isolierung einer RaE-Lösung aus einer Ra(D + E + F) enthaltenden Lösung durchgeführten Dithizon-Abtrennung die von uns benutzte Literaturstelle zu zitieren. Boussières und Ferradini[2] haben mit radioaktiven Indikatoren die Abtrennung von Wismut, Blei und Polonium mittels einer Lösung von Dithizon in Chloroform aus Chlorid- und Nitratlösung in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung untersucht und geben Kurven für die Ausbeute. Diese Trennmethode hat sich, wie aus den zeitlichen Abfallskurven hervorging, als Methode der radioaktiven Separation von RaD und RaE ausgezeichnet bewährt. Wir möchten auch an dieser Stelle den Herren Prof. Haissinsky und Dr. Picciotto für den Hinweis auf diese Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

[1] Z. Naturforschg. **7a**, 143—144 [1952].

[2] G. Bouissières u. C. Ferradini, Analytica chim. Acta [Amsterdam], **4**, 610 [1950]; dort sowie bei F. C. Welcher, Organic Analytical Reagents, London, 1947, Vol. 3, S. 463—550 weitere Literaturhinweise.

Berichtigung

Zu A. Citron, Barometereffekt großer Luftschauer, Band **7a**, 713 [1952].

S. 716, linke Spalte, dritte Gleichung von oben, lies:

„$\binom{n}{l}$“ anstatt: „$\binom{l}{n}$“.

Tab. 1 gibt die Ergebnisse der Messungen — ausgewertet wie in Abb. 3 — wieder. Die in Spalte 3 und 6 eingetragenen Abstände sind Mittelwerte aus 2—3 Einzelmessungen. Aus Tab. 1 und Abb. 4 ergibt sich das Brechungsinkrement dn/dc von Rohrzucker in Wasser bei der Wellenlänge 5460Å als 0,1438 ± 0,0001. Dieses Ergebnis stimmt bei Vernachlässigung der Dispersion mit dem vom National Bureau of Standards sowie dem von Brice und Halwer[3] bei der Wellenlänge 5890 Å bestimmten Wert von 0,1436 überein. Die bei diesen Messungen verwendeten Konzentrationen waren um etwa eine Größenordnung höher als bei uns.

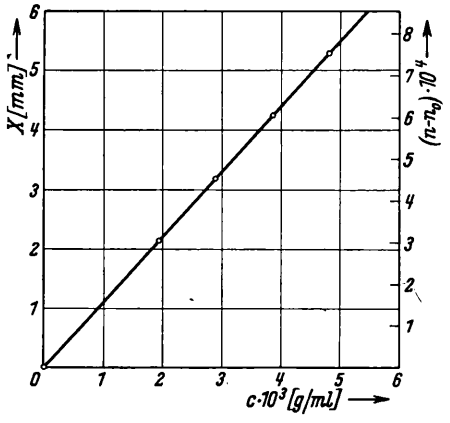


Abb. 4. Abstand der Spaltbilder in Abhängigkeit von der Konzentration (Rohrzucker in Wasser).

Die numerische Apertur des optischen Systems beträgt auf das vergrößerte Spaltbild bezogen 0,0015. Das bedeutet nach Gl. (1), daß bei der Wellenlänge 5460 Å die Bildstruktur auf 0,35 mm aufgelöst wird, einem Abstand, welchem $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ Einheiten des Brechungsindex entsprechen. Der mittlere Fehler der Abstandsbestimmung ist demgegenüber ± 0,0025 mm, entsprechend $\pm 3 \cdot 10^{-7}$ Einheiten. Man kann also mit dem beschriebenen photometrischen Verfahren die Lage des Spaltbildes auf etwa 1/150 der Auflösungsgrenze nach Gl. (1) festlegen. Diese Genauigkeit ist mit den üblichen visuellen und photographischen Verfahren, die die Lage der Intensitätsmaxima zu erfassen suchen, nicht erreichbar.

Bei Einsetzen eines Vollprismas in die Küvette kann man bei entsprechend kleinerem brechenden Winkel das Instrument auch zur Bestimmung absoluter Brechungsindizes benutzen. Der Apparat hat gegenüber visuell abzulesenden Refraktometern den weiteren Vorteil, daß man über das sichtbare Spektralgebiet hinaus refraktometrische Messungen ausführen kann.

Das Gerät wurde in unserer Institutswerkstatt von den Herren Gramlich und Zemanek hergestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt auch der Firma Josef Schneider, Optische Werke, die uns in großzügiger Weise die benötigten Objektive zur Verfügung gestellt hat.

Nachtrag zu „Die Halbwertszeit des Ra E“ [1]

Von F. Begemann und F. G. Houtermans

(Z. Naturforschg. **7a**, 763 [1952]; eingeg. am 19. Sept. 1952)

Durch ein bedauerliches Versehen haben wir es verabsäumt, zu der von uns zum Zwecke der Isolierung einer RaE-Lösung aus einer Ra(D + E + F) enthaltenden Lösung durchgeführten Dithizon-Abtrennung die von uns benutzte Literaturstelle zu zitieren. Boussières und Ferradini[2] haben mit radioaktiven Indikatoren die Abtrennung von Wismut, Blei und Polonium mittels einer Lösung von Dithizon in Chloroform aus Chlorid- und Nitratlösung in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung untersucht und geben Kurven für die Ausbeute. Diese Trennmethode hat sich, wie aus den zeitlichen Abfallskurven hervorging, als Methode der radioaktiven Separation von RaD und RaE ausgezeichnet bewährt. Wir möchten auch an dieser Stelle den Herren Prof. Haissinsky und Dr. Picciotto für den Hinweis auf diese Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

[1] Z. Naturforschg. **7a**, 143—144 [1952].

[2] G. Bouissières u. C. Ferradini, Analytica chim. Acta [Amsterdam], **4**, 610 [1950]; dort sowie bei F. C. Welcher, Organic Analytical Reagents, London, 1947, Vol. 3, S. 463—550 weitere Literaturhinweise.

Berichtigung

Zu A. Citron, Barometereffekt großer Luftschauer, Band **7a**, 713 [1952].

S. 716, linke Spalte, dritte Gleichung von oben, lies:

„$\binom{n}{l}$“ anstatt: „$\binom{l}{n}$“.

BESPRECHUNGEN

Annual Review of Nuclear Science. Vol. 1. 1952. Verlag Annual Reviews, Inc. Stanford Cal. 1952. IX, 645 S.; Preis geb. $ 6.—.

Die Annual Reviews, Inc., hat eine Serie für Kern-Wissenschaft eröffnet, in der jedes Jahr ein Band erscheinen soll. Der erste Band (1952) enthält folgende Beiträge:

Mesonen (Marshak), Kernstruktur (Feenberg), Energie-Niveaus leichter Kerne (Lauritsen), Kernmomente (Ramsey), Wechselwirkung der Höhenstrahlung mit Kernen (Adams), Isotopenmassen und -häufigkeiten (Nier), Beschleuniger (Livingston, Thomas, Kraushaar, Halpern, Slater), Nachweis von Kernprojektilen (Jordan), Chemie der Aktinide (Katz, Manning), Elektromagnetische Isotopentrennung (Keim), Chemische Isotopenanreicherung (Clewett), Markierte Atome in chemischen Systemen (Edwards), Isotope in der analytischen Chemie (Rodden), -Spektroskopie (Dieke), -Tieftemperaturforschung (Lane), -Metallurgie (Rogers, Spedding), -Geochemie (Fleischer, Rabbit), -Biochemie (Rittenberg, Price), -Medizin (Villee), -Bodenforschung und Düngung (Hendricks, Dean), Genetische Effekte und biologische Wirkung der Strahlungen (Kimball, Patt).

Die Beiträge berichten hauptsächlich über die Entwicklungen im Jahre 1950, beziehen aber, soweit nötig, auch älteres mit ein. Der nächste Band (1953) wird andere Themen bringen, jedoch werden die Themen periodisch wiederkehren. Die Artikel geben, über eine reine Aufzählung hinausgehend, eine kritische Würdigung der erzielten Fortschritte und tragen eine persönliche Note, was in Anbetracht der namhaften Autoren ein Vorteil ist. Da es die „Physik in regelmäßigen Berichten" nicht mehr gibt, füllt diese Neuerscheinung eine Lücke aus und wird viele Interessenten finden. A. Klemm, Mainz.

Struktur und Eigenschaften der Krystalle. Eine Einführung in die physikalische und chemische Krystallkunde. Von Helmut G. F. Winkler. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950. 258 S. mit 62 Abb. und 78 Tab. und 1 Tafel; Preis DM 16.80.

Eine gedrängte Übersicht über das Verhältnis von physikalischen Eigenschaften und Kristall, vornehmlich auf Grund der Betrachtung des Kristalls als Kontinuum. Im ersten Hauptabschnitt werden die physikalischen Eigenschaften als Folge der Kristallstruktur gedeutet. Einige Kapitel behandeln den Einfluß der Bindungsarten, den Stoffbestand, Ideal- und Realkristalle. Der zweite Hauptabschnitt versucht von physikalischen Eigenschaften aus die Kristallstrukturen zu erklären.

Das Buch wendet sich an einen breiteren Kreis kristallkundlich interessierter Naturwissenschaftler. Lediglich die einfachsten Kenntnisse der Anfangsgründe werden vorausgesetzt. Trotzdem wundert man sich, in der Einführung zu lesen: „Einzig in dieser Richtung haben die beiden senkrecht zueinander schwingenden Wellen die gleiche Geschwindigkeit, d.h. gleiche Brechungszahlen" als Erklärung der einen Richtung optischer Isotropie bei optisch einachsigen Kristallen, und weiter unten genau so für optisch zweiachsige. Eine derart irrtümliche Erklärung des Sachverhaltes dürfte selten zu finden sein. Im Abschnitt „Krystallstruktur und Eigenschaften" darf man sich dem 1. Kapitel um so beruhigter anvertrauen, als dieses zum Teil als fast wortgetreue Übersetzung von R. C. Evans: „An introduction to crystal chemistry", Cambridge 1946, anmutet. Das 2. Kapitel bringt die Einteilung der Kristallgitter, in welchem der Verf. das meist befolgte Einteilungsprinzip nach verschiedenen chemischen Verbindungstypen AB, ABe, A_2B_3 verläßt und isometrische sowie anisometrische Gitter mit entspr. Unterabteilungen unterscheidet. Dies mag manches für sich haben, reißt aber oft Zusammengehöriges auseinander.

Wo auf den Brechungsquotienten als reziprokem Wert der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtschwingungszustandes im betr. Medium zu der im Vakuum Bezug genommen wird, spricht der Verf. von „Lichtgeschwindigkeit", eine Gleichsetzung, die heute als falsch erkannt ist. Gerade in Darstellungen für Lernende sollten diese Begriffe scharf getrennt werden. Im Kapitel B 4 „Optische Eigenschaften", S. 192—204, hätte man ein Eingehen auf den quantentheoretischen Aufbau der Kristalloptik (G. Wentzel, Helv. physica Acta **6**, 89 [1933]) und die Beiträge von W. Kossel, Optik **3**, 178 [1948]) entweder instruktiv oder kritisch erwartet.

Der Referent muß es sich leider versagen, im Rahmen der Besprechung auf weitere Ausstellungen z. B. im Teil „Polymorphie" einzeln einzugehen. Oft läßt der Stil die erforderliche Exaktheit vermissen. Im Interesse der Reinerhaltung der Sprache auch oder gerade im fachwissenschaftlichen Schrifttum sind Redewendungen wie: „von den vier Sauerstoffen eines SiO_4-Tetraeders gehören zwei Sauerstoffe . . ." abzulehnen. Ohne an Inhalt zu verlieren, hätte die Darstellung wesentliche Kürzungen vertragen. Demgegenüber wäre das Mehr der Benennung „Sauerstoff-Ionen" o. ä. durchaus erträglich gewesen.

Die Entstehung aus dem Manuskript einer ersten Vorlesung kann das Buch nicht verhehlen. Nach einer gründlichen Revision nach den verschiedensten, nur z. Tl. hier angedeuteten Gesichtspunkten ist ihm eine zweite Auflage zu wünschen.

Rudolf Mosebach, Tübingen

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck H. Laupp jr Tübingen

Über die Absorption der Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in −21° geomagnetischer Breite

Von Juan G. Roederer*

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik in Göttingen

(Z. Naturforschg. 7a, 765–771 [1952]; eingegangen am 2. August 1952)

Die Höhenabhängigkeit der sternerzeugenden Komponente der kosmischen Strahlung in — 21° geomagnetischer Breite wurde mittels Ilford G 5-Emulsionen untersucht. Es wird ein Ansatz vorgeschlagen, der es gestattet, aus den Sterngrößendiagrammen Energiespektren abzuleiten. Diese werden zur Bestimmung der Absorptionslängen in verschiedenen Energieintervallen verwendet. Der Breiteneffekt relativ zu Ergebnissen in + 48° geomagnetischer Breite wird diskutiert.

In den Monaten Juli und August 1951 wurden kernphysikalische Photoplatten vom Typ Ilford G5, 200 μ dick, im Gebirgsmassiv der „Nevados del Aconquija" in der Provinz Tucumán, Republik Argentinien, in $-21°$ geomagnetischer Breite in verschiedenen Höhen exponiert. Einzelheiten der Exposition sind in Tab. 1 zusammengestellt. An jedem Expositionspunkt wurden sorgfältige barometrische Höhenmessungen durchgeführt. Die Platten wurden in Originalpaketen in Bakelitkästchen von etwa 1 mm Wandstärke eingeschlossen. Jedes Kästchen befand sich unter einer „Haube" aus Aluminiumblech, die gegen die direkte Sonnenstrahlung schützte. Das Ganze wurde etwa 1 m über dem Boden an einer Holzstange befestigt. Die Entwicklung der Platten fand unter wenig günstigen Verhältnissen statt. Die Minimumkorndichte eines Elektrons aus dem μ-ε-Zerfall beträgt 40 Körner auf 100 μ. Die Durchmusterung der Platten fand zum größten Teil im Max-Planck-Institut für Physik in Göttingen statt; für die Charakterisierung der Ereignisse wird die dort übliche verwendet[1].

1. Sternintensitäten

Die Gesamtsternzahlen als Funktion der Höhe sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. Als Nullplatten werden solche bezeichnet, die nach der Ankunft aus England, unmittelbar vor Beginn der Expositionen, in Tucumán entwickelt wurden. Die Ereignisse in diesen Nullplatten wurden sicherlich zum größten Teil während des Fluges von England nach Buenos Aires und Tucumán erzeugt. Man erkennt, daß die durch diese Vorbelichtung an den exponierten Platten anzubringende Korrektur beträchtlich ist. Sie ist der Grund dafür, daß es bisher nicht möglich war, Platten, die tiefer als 2600 m exponiert waren, auszuwerten.

In Abb. 1 ist die Sternintensität als Funktion der atmosphärischen Tiefe aufgetragen. Zum Vergleich ist auch die von Teucher[1] in 48° nördlicher geo-

* Beurlaubt von der Universidad Nacional de Buenos Aires, Stipendiat der Dirección Nacional de la Energía Atómica, República Argentina.

[1] M. Teucher, Z. Naturforschg. 7a, 62 [1951].

Ort	Höhe in Meter ü. d. M.	Mittlere atmosphärische Tiefe in mb	Expositionsdauer in Tagen	Durchmustertes Volumen in cm³	Gezählte Sterne	Für Vorbelichtung abzuziehen	Sternintensität pro Tag und cm³
Nullplatten	~ 30 Flugstunden London–Buenos Aires–Tucumán			1,08	47	—	—
„La Cascada"	2630	740	22	1,47	267	64	6,2 ± 0,5
„La Cueva"	3670	652	21,5	1,46	424	64	11,5 ± 0,7
„Nacimientos del Río Pavas"	4690	580	19,75	2,19	886	96	18,3 ± 0,7
„Cerro Tipillas"	5330	531	19	2,21	1173	97	25,6 ± 0,8

Tab. 1. Daten der Durchmusterung und der Exposition.

magnetischer Breite gefundene Intensitätskurve eingezeichnet. Man erkennt zwei deutliche Unterschiede, die mit dem Breiteneffekt der Primärstrahlung zusammenhängen:

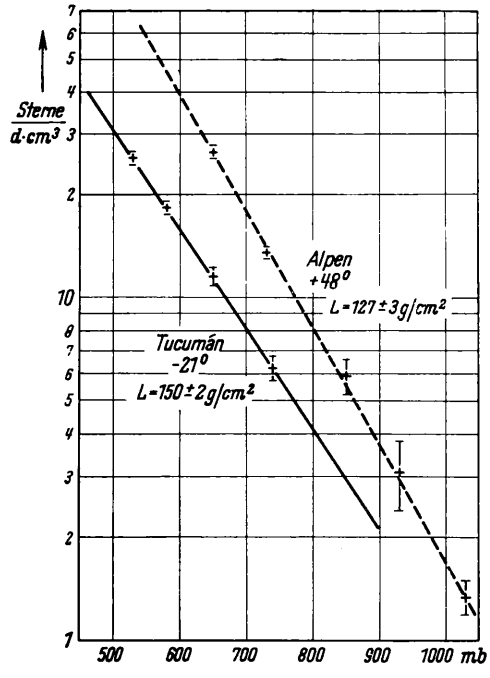


Abb. 1. Verlauf der Sternintensität mit der atmosphärischen Tiefe bei -21^0 geomagnetischer Breite. Zum Vergleich ist die entsprechende Kurve bei $+48^0$ eingetragen[1].

1. Die unserer Kurve entsprechende Absorptionslänge beträgt $L_{21^0} = 149 \pm 2$ g/cm² Luft, während Teucher für seine Kurve den Wert $L_{48^0} = 127 \pm 3$ g/cm² angibt.
2. Beschreibt man den Verlauf der Sternintensität durch die Formel $N = N_0 \cdot \exp(-h/L)$, so findet man für das Verhältnis der scheinbaren Intensitäten am Rand der Atmosphäre

$$\frac{N_0^{48}}{N_0^{21}} = \frac{4500}{910} \approx 4{,}9\,.$$

Für den totalen Breiteneffekt zwischen 500 mb $< h <$ 800 mb erhält man also den Ausdruck:

$$B = \frac{N^{48}}{N^{21}} = 4{,}9 \cdot \exp\left[-h\left(\frac{1}{L_{48}} - \frac{1}{L_{21}}\right)\right] = 4{,}9 \cdot \exp(-h/850)\,.$$

Man kann dies versuchsweise mit dem theoretischen Breiteneffekt vergleichen, den man erhält, wenn man die geomagnetischen Grenzenergien $E_{48} \approx 3{,}0$ BeV und $E_{21} \approx 11{,}3$ BeV für vertikalen Einfall in den Ausdruck für das primäre Integralspektrum der kosmischen Strahlung, const $\cdot (E + 3{,}4)^{-1{,}75}$ (vgl. dazu [2], Kap. VI), einführt. Man erhält

$$B = \left(\frac{3{,}0 + 3{,}4}{11{,}3 + 3{,}4}\right)^{-1{,}75} \approx 4{,}5\,,$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit unserem Wert 4,9.

[2] Progress in Cosmic Ray Physics, herausgeg. von J. G. Wilson, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1952.

N_h / n_s		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	≥ 20
0	n	334	210	129	67	24	11	16	9	4	4	1							
	p	31	26	28	10	11	9	4	3	1	2		2		1				
1	n	14	10	10	15	5	3	3	2	2	3	2	2	1					2
	p	8	9	9	9	8	5	4	3		2	1	2	1		1	1		1
2	n	2	5	4	1	2	1	1	2					1		1			
	p	2	3	2	2	2	2	3	1	1	3	2	1						1
3	n		1			2	3		2	1			1						
	p		2	1		2	2	1	1	4			2		1				
4	n						1											1	
	p	1		1			1				1	3		1			1		
5	n							1											
	p	1				1		1					1	2					
6	n																		
	p											1							
>6	n	8_n-1																	8_n-26 10_n-20
	p	12_p											7_p			8_p			7_p-29 9_p-28

Tab. 2 a. Sterngrößendiagramm für Tucumán, 531 mb (2.21 cm³ Emulsion, 19 Tage exponiert).

n_s \ N_h		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	≥20
0	n	396	256	134	76	29,5	14,6	10,3	4,6	4,4	3,5	1,8	1,1	1,7	0,9	0,6	0,7	0,2	0,6
	p	16	20,6	17,2	16,2	5,4	4,6	4,8	2,6	2,6	1,1	2,0	0,6	0,9	0,2	0,4		0,2	0,4
1	n	11,4	10,5	8,1	5,5	4,6	2.4	3,1	1,3	0,7	0,6	1,3	0,9	0,4	0,2	0,4	0,2	0,2	0,4
	p	7,2	7,2	7,0	5,9	3,7	3,5	2,2	1,8	1,1	0,6	0,9	0,4	0,4	0,6	0,4	0,6	0,2	0,6
2	n	1,5	1,5	0,7	1,8	1,5	0,7	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2		0,6				
	p	1,5	1,3	2,2	2,2	1,5	0.9	0,4	1,5	0,6		0,4	0,2	0.6	0,6	0,7	0,4		0,2
3	n		0,7	0,4				0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2		0,2			0,2	
	p	0,7	1,1	0,6	0,2		0,9	0,7	0,2	0,6	0,2	0,4		0,6		0,2		0,2	0,6
4	n	0,6				0,2					0,2	0,2	0,2						0,4
	p	0,2		0,4	0,4		0,2	0,2		0,2	0,2		0,2			0,2			
5	n		0,2	0,2			0,2									0,2			
	p	0,2	0,4	0,2					0,2	0,2		0,2					0,2		0,2
6	n											0,2							
	p				0,2														
>6	n			7_n:0,2 8_n:0,2						7_n:0,2						9_n: 0,2			
	p			10_p:0,2 11_p:0,2	9_p:0,2				8_p:0,4	10_p: 0,2					8_p:0,2	14_p: 0,2			

Tab. 2b. Sterngrößendiagramm für Wildspitze, 650 mb, normiert auf gleiche Gesamtsternzahl wie Tab. 2a. (Nach Teucher[1].)

2. Energiespektren

Die totale Sternintensität gibt noch kein erschöpfendes Bild vom Verhalten der Nukleonenkomponenten. Z. B. weisen die Punkte Tucumán 531 mb und Wildspitze nahezu dieselbe Sternintensität auf, obwohl man zu erwarten hat, daß das Energiespektrum an beiden Orten verschieden ist. Vergleicht man die Sterngrößendiagramme Tab. 2a und 2b (zur Definition vgl. [3]) der beiden Orte, so sieht man, daß bei -21^0 verhältnismäßig mehr energiereiche Sterne erzeugt werden.

Um einen besseren Vergleich zwischen den beiden Breiten ziehen zu können, wurde versucht, die Sterngrößendiagramme in integrale Energiespektren umzuformen. Die Natur der Mesonenerzeugung bringt es mit sich, daß, wenigstens z. Zt., keine eindeutige Beziehung $E = E\ (n_s,\ N_h)$ zwischen der Zahl der Schauerteilchen n_s und der Zahl N_h der „schweren" Spuren einerseits und der zu bestimmenden Energie E bekannt ist, die im Mittel zur Erzeugung eines derartigen Sterns notwendig ist. Trotzdem kann man für eine genügend große Statistik einen einfachen Ansatz versuchen, der zumindest für jeden Stern (n_s, N_h) eine untere Grenze der wirklichen Primärenergie liefern sollte. Mittelt man die von der Bristol-Gruppe[3] gemessenen Werte der pro Schauerteilchen $(\pi^{\pm}, p)$ gelieferten Energie, so erhält man einen Betrag von etwa 800 MeV pro Schauerteilchen. Berücksichtigt man, daß außer den „sichtbaren" schnellen Teilchen auch noch π^0-Mesonen und Neutronen auftreten, so folgt, daß pro geladenes Schauerteilchen reichlich gerechnet rund 1,5 BeV zur Verfügung stehen müssen**. Die Energie in MeV, die in den „schweren" Spuren enthalten ist, läßt sich bekanntlich durch die empirischen Ausdrücke $155\ N_h - 100$ für alle p- und n-Sterne darstellen[3]. Lediglich für die O_n-Sterne findet man die Beziehung $37\ N_h + 4\ N_h^2$ (zur Definition der „p"- und „n"-Sterne vgl.[4]). Man erhält somit für die in einem Stern mit Schauerteilchen umgesetzte Energie den Ausdruck

$$E = 1500\ n_s + 155\ N_h - 100\ [\mathrm{MeV}].$$

[3] U. Camerini, J. H. Davies, P. H. Fowler, C. Franzinetti, W. O. Lock, D. H. Perkins u. G. Yekutieli, Philos. Mag. **42**, 1241 [1951].

** In einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit hat Teucher (im Druck) an dieser Stelle rund 1.2 BeV eingesetzt, aber hinzugefügt, daß die mittlere Energie pro Meson mit der Gesamtenergie des Schauers anwächst. Der Unterschied zwischen 1.2 und 1.5 BeV liegt innerhalb der Ungenauigkeit derartiger Abschätzungen, zumal bei gegebener Teilchenzahl die Energie des erzeugenden Teilchens noch sehr stark schwankt.

[4] R. H. Brown, U. Camerini, P. H. Fowler, H. Heitler, D. T. King u. C. F. Powell, Philos. Mag. **40**, 862 [1949].

Daß diese Formel für $n_s \leq 5$ ganz gut zu verwenden ist, entnimmt man der Tatsache, daß die mittlere Energie in Abhängigkeit von n_s, — jetzt gemittelt über die Verteilung in N_h bzw. in Anregungsenergien der Kerne — bei allen Statistiken gut mit der von Camerini et al.[3] gefundenen übereinstimmt. Bei größeren Multiplizitäten dagegen ist eine lineare Beziehung nicht mehr brauchbar.

Um mit dieser Beziehung zu Integralspektren zu gelangen, muß noch die Tatsache berücksichtigt werden, daß alle Sterne von zwei verschiedenen Sorten Kernen in der Emulsion herrühren können, nämlich von C-, N-, O-Kernen, die Anlaß zu höchstens 6 bzw. 7 Verdampfungsspuren geben können, und von den schweren Kernen Ag und Br, bei denen auch mehr als 7 Verdampfungsspuren auftreten können. Es empfiehlt sich, die Spektren auf nur eine Kernart, und zwar auf die schwere, zu korrigieren. Dies haben wir folgendermaßen durchgeführt: Trägt man den Logarithmus der Zahl der O_n-Sterne mit einer Spurzahl $\geq N_h$ gegen N_h auf, so erhält man eine Gerade, die bei $N_h = 7$ einen deutlichen Knick aufweist (vgl. ein ähnl. Diagramm in[1], wo allerdings auch Sterne mit $n_s \neq 0$ einbegriffen sind). Extrapoliert man die Kurve von Werten $N_h > 7$ nach kleineren N_h-Werten, so kann man die Wahrscheinlichkeit W dafür ausrechnen, daß ein gewisser Stern (mit $N_h \leq 7$) aus einem schweren Kern stammt. Sowohl aus der Wildspitz- als auch aus der Tucumán-Statistik erhält man folgende Werte für diese Wahrscheinlichkeit:

N_h	3	4	5	6	7
W	0,22	0,27	0,34	0,40	0,80

Es ist allerdings zu erwarten, daß diese Wahrscheinlichkeiten noch von Multiplizität und einfallendem Spektrum abhängen. Da jedoch jede Sternstatistik überwiegend O_n-Sterne umfaßt, ist zumindest der Einfluß der Multiplizität gering.

Eine Schwierigkeit für die Berechnung der Spektren tritt bei der Trennung der „n"- und „p"-Sterne auf. Man zählt nämlich auch diejenigen zu den „p"-Sternen, die in Wirklichkeit von Neutronen ausgelöst werden, die aber im Laborsystem ein nach „rückwärts" fliegendes schnelles Teilchen aufweisen. Camerini et al.[3] finden für $N_h \geq 8$ und $n_s < 8$, daß im Mittel von allen Mesonen etwa 17% nach rückwärts gehen. Somit würden z. B. bei 3_n-Sternen etwa 40—50% als 2p-Sterne gezählt werden. Dies dürfte einer der Gründe für die starke Abnahme der n-Sterne mit zunehmendem n_s in allen Sterngrößendiagrammen sein. Nur bei größeren Multiplizitäten treten häufiger gebündelte Schauer auf, so daß man hier mit mehr Sicherheit über das Primärteilchen entscheiden kann. Im ganzen folgt, daß allgemeine Aussagen über das Verhältnis n zu p in der Photoplattenstatistik schwierig sind. Hinzu kommt, daß bei den O_n-Sternen auch diejenigen p-Sterne mitgezählt werden, die von Protonen unter 500 MeV ausgelöst wurden, und deshalb keine Spur mit Minimumionisation aufweisen können. Zu den O_n-Sternen zählt man auch alle von Photonen ausgelösten Kernverdampfungen[5]. Alle diese Gesichtspunkte müssen in den folgenden Abschnitten berücksichtigt werden.

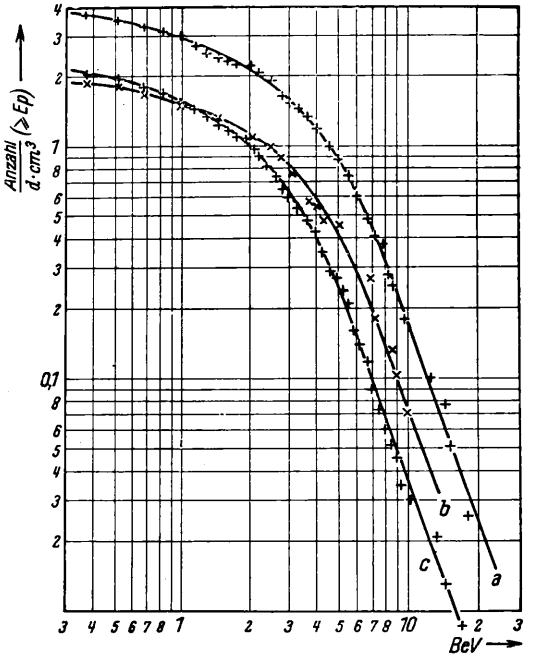


Abb. 2. Integralspektren der p-Sterne. a) Tucumán 531 mb; b) Tucumán 652 mb, $\lambda_{geom} = -21°$; c) Wildspitze 650 mb, $\lambda_{geom} = 48°$.

3. Vergleich verschiedener Spektren

In Abb. 2 sind die so gewonnenen Spektren der Protonensterne für Tucumán 531 mb, Tucumán 625 mb und Wildspitze 650 mb aufgetragen. Diese drei Punkte erweisen sich als besonders günstig für einen Vergleich der Spektren, da erstens Tucumán 631 mb und Wildspitze nahezu dieselbe Gesamtintensität

[5] E. Schopper, K. H. Höcker u. E. Rössle, Z. Naturforschg. **6a**, 603 [1951].

aufweisen, und zweitens Tucumán 652 mb und Wildspitze 650 mb sich auf derselben Höhe befinden.

Verschiebt man die Kurve b um etwa einen Faktor 2 nach oben, so deckt sie sich völlig mit Kurve a. Dies ist plausibel, da durch die geringe Höhendifferenz der beiden Expositionsorte keine Verschiedenheit der Spektren zu erwarten ist.

Vergleicht man die Kurve a (Tucumán 531 mb) mit der Kurve c (Wildspitze), so erkennt man sofort, daß die gleiche Gesamtintensität beider Punkte nur auf das große Übergewicht der Neutronen unter 1 BeV in der Nukleonenkomponente bei 48° (Wildspitze) zurückzuführen ist, denn die p-Intensität auf der Wildspitze ist bedeutend niedriger (etwa um einen Faktor 4,7 bei 8 BeV) als die auf Tucumán 531 mb.

Vergleicht man schließlich die Kurven b (Tucumán 652 mb) und c (Wildspitze), so tritt hier der Breiteneffekt am deutlichsten hervor. Normiert man beide Kurven auf das obere Ende des Spektrums (≥ 8 BeV), welches in dieser atmosphärischen Tiefe vorwiegend von primärer kosmischer Strahlung abstammt, die oberhalb der geomagnetischen Abschneideenergie an beiden Orten liegt, so erhält man aus dem Breiteneffekt $B = N_w/N_T$ (Abb. 3) der Nukleonenkomponente in der Höhe 650 mb die Abweichung der beiden Spektren bei niedrigeren Energien. Auch wenn man die Kurven a und c auf Energien ≥ 8 BeV normiert, gelangt man zu derselben Kurve wie in Abb. 3.

Die n-Spektren seien nur im Bereich 0,15 bis 1,0 BeV verglichen, da bei höheren Energien die vorher beschriebenen Schwierigkeiten auftreten. Man erkennt aus Abb. 4, daß das integrale n-Spektrum in diesem Energiebereich durch ein Potenzgesetz $N(E) = \text{const} \cdot E^{-\alpha}$ gut dargestellt werden kann. Daß für die beiden Tucumán-Kurven a und b die Exponenten $\alpha_a = -0{,}84$ und $\alpha_b = -1{,}08$ so verschieden ausfallen, deutet auf eine starke Abhängigkeit der Absorptionslänge von dem Spektrum in diesem Bereich hin. Der Unterschied der Exponenten der Kurven a und c ($\alpha_c = 1{,}15$) ist offenbar die Hauptursache des Breiteneffektes der Gesamtsternintensität (vgl. Abb. 1). Beide Kurven beginnen bei annähernd demselben Punkt bei kleinen Energien. Deshalb auch die annähernd gleiche Gesamtsternzahl! Jedoch fällt das n-Spektrum bei der größeren geomagnetischen Breite (Kurve c) bedeutend rascher ab. Dies ist offenbar eine Folge des starken Überwiegens energiearmer Prozesse in größerer Höhe bei der höheren Breite.

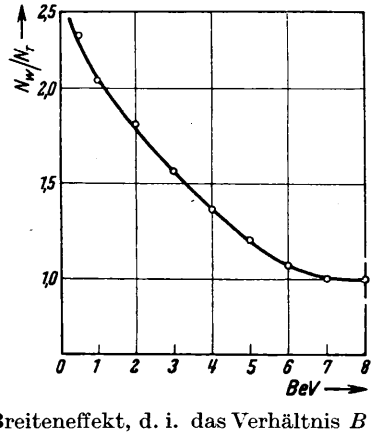


Abb. 3. Breiteneffekt, d. i. das Verhältnis $B = N_w/N_T$ der Integralspektra der p-Sterne auf Wildspitze (650 mb, 48°) und Tucumán (652 mb, —21°) normiert auf Energien ≥ 8 BeV.

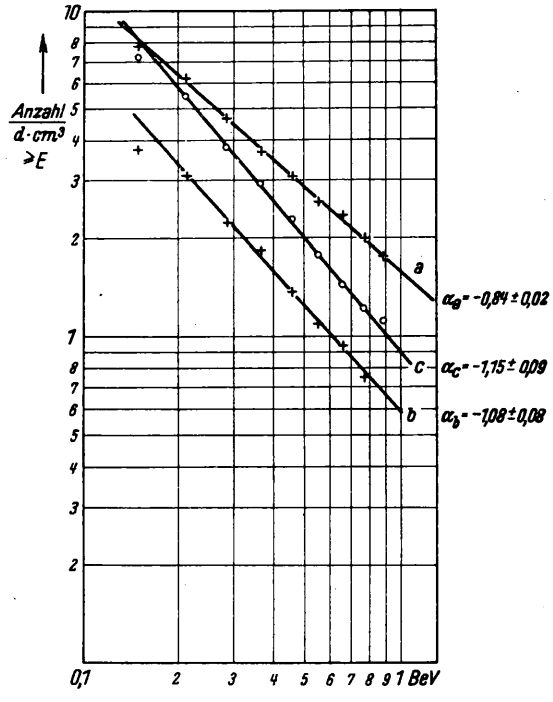


Abb. 4. Integralspektren der n-Sterne im Bereich 0,15 bis 1,0 BeV. a, b, c wie in Abb. 3; α: Exponent der Potenzdarstellung $N(E) = \text{const.}\ E^{\alpha}$.

Aus dem Vergleich der Kurven b und c schließlich folgt dementsprechend ein merklicher Neutronenüberschuß kleiner Energien in gleicher Höhe bei höherer Breite. Der Breiteneffekt beträgt bei 0,2 BeV $B = 1{,}75$ und bei 1,0 BeV $B = 1{,}58$. Alle n-Spektren im Bereich 0,15 bis 1,0 BeV wurden mit der Formel $37\ N_h + 3\ N_h^2$ [MeV] für die Anregungs-

energie gewonnen. Da ihre Gültigkeit bei größeren N_h sehr zweifelhaft ist, sind die angegebenen Exponenten nur von relativem Wert; die wahren Werte liegen wahrscheinlich etwas tiefer.

4. Absorptionslängen

Die gewonnenen Energiespektren ermöglichen es, die Absorptionslängen für die Breite von Tucumán für verschiedene Energiebereiche zu bestimmen. Daß die Absorptionslänge u. a. von der Energie abhängen muß, geht aus der Theorie der Nukleonenkaskade[6] hervor. In unserem Fall spielt außerdem der Energieverlust der Protonen durch Ionisation eine Rolle, da der Hauptteil unserer Statistik energieärmere Ereignisse umfaßt.

Abb. 5 zeigt zunächst die Absorption von p- plus n-Sternen für verschiedene Energiebereiche. Hierbei wurden, ebenso wie im folgenden, auch die Ereignisse an leichten Kernen verwendet. Man sieht, daß die energiearmen Sterne weniger absorbiert werden als die energiereicheren. Dieses Verhalten wird deutlicher, wenn man n- und p-Sterne trennt.

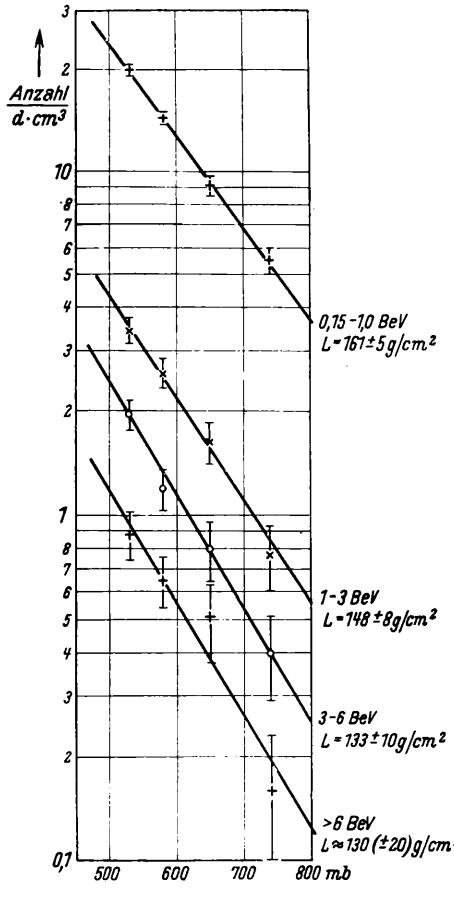


Abb. 5. Absorption aller Sterne in Luft für verschiedene Energiebereiche bei $-21°$ geomagnetischer Breite.

[6] Vgl. z. B. P. Budini u. G. Molière, im Druck.

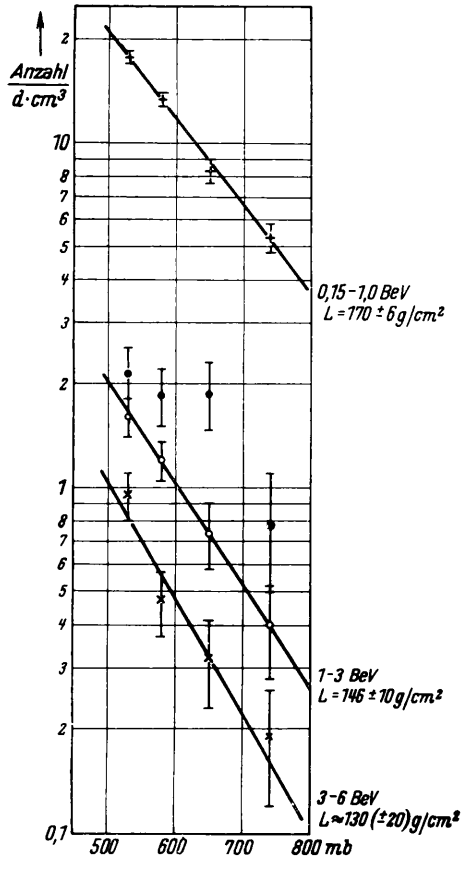


Abb. 6. Absorption der n-Sterne in $-21°$ geomagnetischer Breite. ● Werte für Mesonenenden.

Abb. 6 zeigt die Absorption der n-Sterne. Hier erkennt man noch deutlicher, daß die energieärmere Komponente (< 1 BeV) mit zunehmender atmosphärischer Tiefe langsamer absorbiert wird als die über 1 BeV liegende. Bei den p-Spektren (Abb. 7) umgekehrt scheint die Intensität mit der Tiefe rasch abzunehmen. Ob dieser merkwürdige Verlauf allerdings reell ist, kann erst an Hand einer größeren Statistik entschieden werden. Die sich ergebenden Absorptionslängen sind in Tab. 3 noch einmal zusammengestellt.

Man kann die Ergebnisse dahin zusammenfassen, daß die Werte im Bereich unter 3 BeV eine merkliche Abhängigkeit von der Energie zeigen (vgl. Abschn. 3) und daß eine starke Zunahme der Ab-

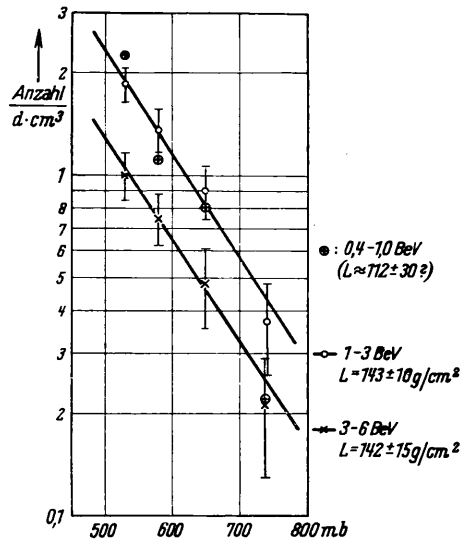


Abb. 7. Absorption der p-Sterne bei —21° geomagnetischer Breite.

sorptionslänge mit abnehmender Energie durch unsere n-Sternstatistik sichergestellt ist. Letzteres scheint einen charakteristischen Einfluß der geomagnetischen Breite auf die Nukleonenkaskade darzustellen (vgl. auch [7,8]). Im übrigen finden auch McMahon et al.[7] in einer Breite von 20° mit Ionisationskammern für energiearme Ereignisse eine Absorptionslänge von 198 ± 50 g/cm² sowie Simpson et al.[8] bei 0° den Wert 214 ± 7. Diese Werte passen zu unseren, wenn man die Unterschiede in Breite, Höhe und Beobachtungsinstrument in Rechnung stellt.

In Abb. 6 sind schließlich noch die Intensitäten für Mesonenenden mit eingezeichnet, also alle (π-μ)-, (μ-ε)-Zerfälle, σ-Sterne und ϱ-Enden. Wenn die Punkte auch mit großen Fehlern behaftet sind, so scheint die Absorption doch einigermaßen parallel mit der der energiearmen Neutronensterne zu verlaufen. Dies wäre plausibel, denn es ist zu vermuten, daß diese Mesonen zum großen Teil in energiearmen Sternen nahe bei der zugehörigen Schwellenenergie erzeugt wurden.

Herrn Prof. Dr. Teófilo Isnardi und der „*Dirección Nacional de la Energía Atómica*", Buenos Aires, verdanke ich ein Stipendium. Herrn Prof. Dr. Karl Wirtz darf ich für seine freundliche Aufnahme im Max-Planck-Institut für Physik und für seine wertvolle Hilfe meinen Dank aussprechen.

Bei der Expedition in die „Nevados del Aconquija" unterstützte uns in großzügiger Weise die „*Universidad Nacional de Tucumán*"; Herrn Prof. Augusto Battig und Herrn Orlando Bravo bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

Ohne die Mitarbeit meiner Kollegin Beatriz Cougnet in Buenos Aires sowie ohne die sorgfältige Durchmusterung der Platten durch Frau Helga Baumbach und Fräulein Christa Schriel, Göttingen, wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

[7] A. J. McMahon, B. Rossi u. W. F. Burditt, Physic. Rev. **80**, 157 [1950].

[8] J. A. Simpson, H. W. Baldwin u. R. B. Uretz, Physic. Rev. **84**, 332 [1951].

	< 1 BeV	1—3 BeV	3—6 BeV	> 6 BeV	Integraler Wert
(n + p)-Sterne	161 ± 5	148 ± 8	133 ± 10	~ 130 (± 25)	
n-Sterne	170 ± 6	146 ± 10	~ 130 (± 25)	—	
p-Sterne	(112 ± 30)	143 ± 10	142 ± 15	—	
Mesonenenden	—	—	—	—	~ 210 (± 50)

Tab. 3. Differentielle Absorptionslängen [g/cm² Luft] bei —21° geomagnetischer Breite.

Neutronenerzeugung in Blei durch kosmische Strahlung

Von K. HOGREBE

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 772–780 [1952]; eingegangen am 28. August 1952)

Mit einem BF_3-Neutronenzählrohr besonderer Konstruktion wurde die Neutronenerzeugung durch kosmische Strahlung in Blei bis zu Schichten von 31 cm gemessen. Die Ergebnisse zeigen im allgemeinen einen glatten Verlauf der integralen Neutronen-Erzeugungskurve sowohl für die gesamte wie auch für die ionisierende neutronen-erzeugende Strahlung, entsprechend einem exponentiellen Abfall der Erzeugerstrahlung mit mittleren freien Weglängen von (320 ± 35) g/cm² bzw. (480 ± 120) g/cm² Blei. $(18{,}5 \pm 1)\%$ der gesamten Neutronenerzeugung in Blei werden durch geladene Teilchen verursacht. In Übereinstimmung mit einer Überschlagsrechnung zeigte sich, daß ein etwaiger Übergangseffekt bei rund 2 cm Blei, verursacht durch (γ,n)-Prozesse der weichen Komponente, innerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Dagegen tritt ein leichter Effekt bei 20 cm Blei auf, der wahrscheinlich dieselbe Ursache wie das von Schopper hinter 20 cm Blei gefundene Maximum für die Sternhäufigkeit hat.

1. Ziel der Untersuchung

Die Untersuchungsergebnisse der letzten Jahre[1–4] über die Neutronenkomponente der kosmischen Strahlung haben zu der Vorstellung geführt, daß die Neutronen Produkte von Kernverdampfungen sind. Damit lassen sich sämtliche Eigenschaften, die für die sternerzeugende Komponente gefunden wurden, auf die Neutronenerzeuger übertragen. Wie die Analyse der Sterne in photographischen Emulsionen zeigt, sind die bei einer hochenergetischen Kernreaktion emittierten Teilchen Nukleonen und π-Mesonen, die beide mit ungefähr der gleichen mittleren freien Weglänge wieder neue Kernprozesse verursachen können[5–13]. Daher wird eine Kernreaktion, die durch ein in die Atmosphäre eindringendes primäres Teilchen hoher Energie ausgelöst wird, eine Kette weiterer Reaktionen zur Folge haben[4,5,7,14–16].

In der freien Atmosphäre werden die Kernreaktionen in der Hauptsache von Nukleonen verursacht, da die π-Mesonen wegen ihrer Instabilität mit großer Wahrscheinlichkeit bereits nach 10—100 m Flugweg zerfallen sind, bevor sie, entsprechend einer mittleren freien Weglänge von 1200 m in der unteren Atmosphäre, eine Kernreaktion durchführen konnten. In dichter Materie kehren sich dagegen die Verhältnisse um, da die mittlere freie Weglänge für Kernreaktionen z. B. in Blei 27 cm beträgt, während die mittlere Wegstrecke, die die π-Mesonen auf Grund ihrer Instabilität zurücklegen können, praktisch die gleiche wie in Luft bleibt. Daher können in dichter Materie auch die π-Mesonen noch einen merklichen Anteil an der Entwicklung der Reaktionskette haben. Ferner wird die Intensität der π-Mesonen in fester oder flüssiger Materie um mindestens eine Größenordnung größer als in Luft sein, da in Luft die mittlere freie Weglänge für die Erzeugung der π-Mesonen etwa 10—100mal größer als die mittlere Weglänge für ihren Zerfall ist, während in dichter Materie die Absorptionslänge der π-Mesonen ungefähr gleich der freien Weglänge für ihre Erzeugung

[1] V. Cocconi-Tongiorgi, Physic. Rev. **75**, 1532 [1949].
[2] V. Cocconi-Tongiorgi, Physic. Rev. **76**, 517 [1949].
[3] C. G. Montgomery u. A. R. Tobey, Physic. Rev. **76**, 1478 [1949].
[4] G. Cocconi, V. Cocconi-Tongiorgi u. M. Widgoff, Physic. Rev. **79**, 768 [1950].
[5] G. Bernardini, G. Cortini u. A. Manfredini, Physic. Rev. **76**, 1792 [1949].
[6] J. J. Lord u. M. Schein, Physic. Rev. **75**, 1956 [1949].
[7] M. Conversi, Physic. Rev. **79**, 749 [1950].
[8] U. Camerini, P. H. Fowler, W. O. Lock u. H. Muirhead, Philos. Mag. **41**, 413 [1950].
[9] A. J. Hartzler, Physic. Rev. **82**, 359 [1951].
[10] E. Schopper, K. H. Höcker u. G. Kuhn, Physic. Rev. **82**, 445 [1951].
[11] C. Chedester, P. Isaacs, A. Sachs u. J. Steinberger, Physic. Rev. **82**, 958 [1951].
[12] M. M. Shapiro, B. Stiller, M. Birnbaum u. F. W. O'Dell, Physic. Rev. **83**, 455 [1951].
[13] M. M. Shapiro, Physic. Rev. **83**, 456 [1951].
[14] G. Bernardini, G. Cortini u. A. Manfredini, Physic. Rev. **79**, 952 [1950].
[15] G. D. Rochester u. W. G. V. Rosser, Rep. Progr. Physics **14**, 227 [1951].
[16] J. A. Simpson, Physic. Rev. **83**, 1175 [1951].

ist. Man wird daher mit dem Eintritt der sternerzeugenden Strahlung in dichte Materie einen Übergangseffekt in Form eines stetigen Anstieges für die Mesonenintensität und somit auch für die Sternerzeugung zu erwarten haben. Überträgt man diese Vorstellung auf die Neutronenerzeugung, so folgt, daß die integrale Kurve für die Neutronenerzeugung nach Eintritt in dichte Materie nicht mehr entsprechend der Funktion

$$1 - e^{-t/\lambda} \qquad (1)$$

(t = Materialdicke, λ = mittlere freie Weglänge für Neutronenerzeugung) ansteigt, sondern daß sich je nach der Energie der π-Mesonen eine Kurve 2. oder höherer Ordnung der e-Funktion überlagert.

Auch die Wirkungsweise der Nukleonen wird beim Übergang in andere Materie zu einem Übergangseffekt führen. Im allgemeinen wird sich die mittlere freie Weglänge sprunghaft ändern. Dies bedeutet, daß die Integralkurve der Neutronenerzeugung an der Grenzschicht mit einem Knick in die entsprechende neue e-Funktion (1) übergeht. Ferner muß mit Änderungen der Multiplizität der Neutronenerzeugung und der Energieverteilung der Kernverdampfungsprodukte beim Übergang in andere Materieart gerechnet werden. Der dadurch verursachte Übergangseffekt kann, ebenfalls wie bei dem durch die π-Mesonen hervorgerufenen Effekt, für die integrale Neutronenerzeugungskurve zu einer Abweichung von der e-Funktion (1) führen, die sich bis zu Schichtdicken von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge für die Sternerzeugung in diesem Material auswirken wird.

Ein weiterer Übergangseffekt für die Neutronenerzeugung muß im Gebiet des ersten Rossi-Maximums, z. B. für Blei bei etwa 1—2 cm[17,18], erwartet werden, da in diesem Bereich durch kaskadenartige Multiplikation die Intensität der γ-Strahlung und damit auch die Wahrscheinlichkeit der Neutronenerzeugung durch Kernphotoprozesse ansteigt.

Es war nun das Ziel der vorliegenden Untersuchung festzustellen, ob derartige Übergangseffekte für die neutronenerzeugende Komponente der kosmischen Strahlung beim Übergang von Luft in Blei in 120 m Höhe vorhanden sind. Zu diesem Zweck wurde die Neutronenerzeugung bis zu Bleischichten von 31 cm gemessen, wobei sich die Untersuchung auf die gesamte neutronenerzeugende Komponente und dann durch Auswahl mit Koinzidenzen auch auf den geladenen Teil dieser Komponente allein erstreckte.

2. Literatur-Überblick

Messungen über die Abhängigkeit der Neutronenerzeugung von der Bleischicht wurden von Cocconi-Tongiorgi[2] für 4 verschiedene Bleidicken bis zu 15 cm durchgeführt. Die Kurvenform läßt hier keine Rückschlüsse zu, denn innerhalb der Fehlergrenzen (die hier offenbar durch einen Rechenfehler zu klein angegeben sind) verläuft der Anstieg linear. Die Untersuchung von Freiman und Fonger[19] liefert praktisch die differentielle Neutronenerzeugungskurve, da die aus anderen Bleischichten stammenden Neutronen durch Paraffin und Cadmium abgeschirmt wurden. Es zeigt sich zwischen 0 und 2 cm Blei eine größere Neutronenerzeugung, als man durch entsprechende Extrapolation aus den bei größeren Bleidicken gemessenen Werten zu erwarten hätte. Die Kurve, die bis zu 10 cm Blei verfolgt wurde, entspricht einer exponentiellen Abnahme für die Intensität der Neutronenerzeuger mit einer mittleren freien Weglänge in Blei von 320 g/cm^2.

Verschiedentlich wurde hinter 1—2 cm Blei ein schwacher Übergangseffekt für die Sternhäufigkeit in Emulsionen beobachtet[5,6,10,12,13,14,19–25]. Diesen Effekt ordnen einige Autoren[5,14,25] einer energieschwachen sekundären Nukleonenkomponente, andere[23] dagegen (γ,n)-Prozessen der Elektronenkomponente zu. Von Terwilliger u. a.[26] wurde für die Neutronenerzeugung in Blei durch Bremsstrahlung von 330 MeV Elektronen ein Übergangseffekt in Form eines Maximums der Neutronenerzeugung bei 2 cm Blei gefunden.

[17] B. Rossi u. K. Greisen, Rev. mod. Physics **13**, 240 [1941].
[18] R. H. Wooward, Physic. Rev. **49**, 711 [1936].
[19] S. B. Freiman u. W. Fonger, Physic. Rev. **85**, 364 [1952].
[20] G. Bernardini, G. Cortini u. A. Manfredini, Nuovo Cimento **6**, 431 [1949].
[21] E. Amaldi, C. Castagnoli, A. Gigli u. S. Sciuti, Nuovo Cimento **7**, 697 [1950].
[22] E. Schopper, K. H. Höcker u. G. Kuhn, Physic. Rev. **82**, 444 [1951].
[23] E. Schopper, K. H. Höcker u. E. Rössle, Z. Naturforschg. **6a**, 603 [1951].
[24] M. M. Shapiro u. A. F. Garbysh, Physic. Rev. **84**, 160 [1951].
[25] N. Dellaporta, M. Merlin u. G. Puppi, Nuovo Cimento **7**, 99 [1950].
[26] K. M. Terwilliger, L. W. Jones u. W. N. Jarmie, Physic. Rev. **82**, 820 [1951].

3. Apparatur

a) *Gesamtanordnung.* Die Gesamtanordnung der Apparatur zeigt schematisch Abb. 1. Über dem Bleiklotz mit einer Grundfläche von 50 × 50 cm als Neutronenerzeuger befanden sich zwei Zählrohrlagen mit je 12 parallel geschalteten Geiger-Müller-Zählrohren (4 cm Durchmesser, 55 cm Länge), die, in Zweifach-Koinzidenz geschaltet, die einfallende ionisierende Strahlung registrierten. Der Öffnungswinkel dieses Zählrohrteleskopes betrug im Mittel etwa 110°. Unter dem Bleikörper schloß sich unmittelbar ein Paraffinklotz mit einem Neutronenzählrohr mit BF_3-Füllung an. Zwischen dem Blei und dem Zählrohr war die Paraffinschicht nur 5—10 cm stark, da diese Dicke am günstigsten zur Abbremsung schneller Neutronen von einigen 10 MeV auf thermische Geschwindigkeit ist[27]. Nach allen anderen Seiten umschloß das Zählrohr ein 27—30 cm dicker Paraffinmantel, so daß die seitlich und von unten einfallenden Neutronen zum größten Teil absorbiert wurden. Um das Neutronenzählrohr konnte ein Cadmiumblech von 0,7 mm Stärke zur Abschirmung der Neutronen mit Energien < 0,4 eV gelegt werden.

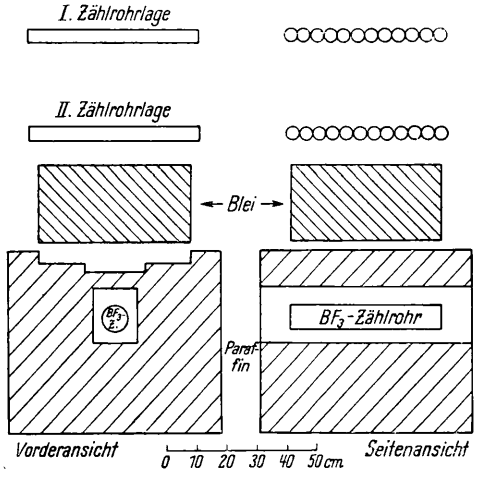


Abb. 1. Allgemeine Versuchsanordnung.

b) *Elektrische Anordnung.* Abb. 2 zeigt das Blockschema der elektrischen Anordnung. Die Zahl der Zweifach-Koinzidenzen zwischen den beiden oberen Zählrohrlagen wurde für sich nach 16-facher Untersetzung mit dem Zählwerk Z_1 gezählt. Die Impulse des BF_3-Zählrohres, das als Proportionalzählrohr arbeitete, wurden durch einen Proportionalverstärker 1200-fach verstärkt und dann mit einem Differential-Diskriminator so ausgesiebt, daß nur Teilchen mit einem Ionisationsverlust zwischen 0,6 und 2,4 MeV in der BF_3-Füllung mit dem Zählwerk Z_2 registriert wurden. Da Elektronen und γ-Quanten maximal einen Energieverlust von 0,4—0,5 MeV im Zählrohr hatten, wurden sie bei dieser Diskriminatoreinstellung nicht mehr mitgezählt. Die obere Grenze von 2,4 MeV bestimmte sich aus der Energieumsetzung beim B^{10} (n, α) Li^7-Prozeß, die zu 94% 2,32 MeV beträgt[28]. Durch diese Impulsauswahl konnte ohne merklichen Verlust an gezählten Neutronen der störende Untergrund stark herabgesetzt werden. Die Neutronenimpulse wurden dann mit den Zweifach-Koinzidenz-Impulsen der Zählrohrlagen in Koinzidenz gebracht und im Zählwerk Z_3 gezählt.

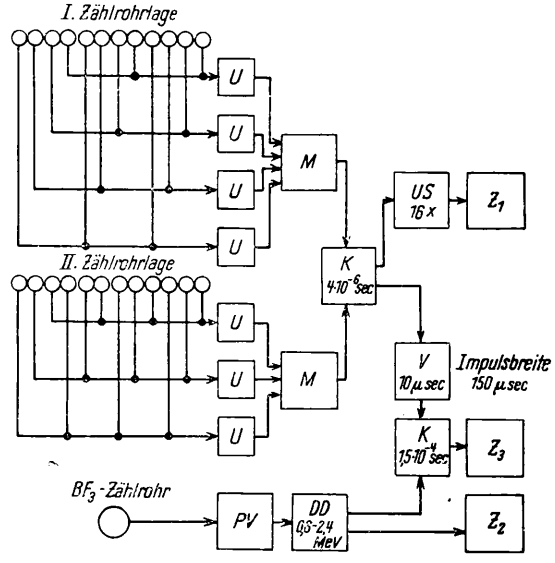


Abb. 2. Blockschema der elektrischen Anordnung. U = Univibrator, M = Mischstufe, K = Koinzidenzverstärker, V = Impulsverzögerer, PV = Proportionalverstärker, DD = Differential-Diskriminator, US = Untersetzer, Z = Zählwerk.

Die zu $1{,}48 = 0{,}04 \cdot 10^{-4}$ sec gewählte Auflösezeit des Koinzidenzverstärkers war der Lebensdauer der schnellen Neutronen in Paraffin von 155 μ sec[4,29] angepaßt. Dieses niedrige Auflösevermögen bedingte eine hohe Zahl von zufälligen Koinzidenzen, die bei der Auswertung mit berücksichtigt werden mußten. Zur Vermeidung von Koinzidenzen, die größere Elektronen- oder Mesonen-Schauer zwischen den G.-M.-Zählrohren und dem Neutronenzählrohr auslösen konnten, wurde der Zweifach-Koinzidenz-Impuls der G.-M.-Zählrohre erst nach einer Verzögerung um 10 μ sec mit den Neutronenimpulsen in Koinzidenz gebracht. Infolgedessen konnte ein Neutron nur im Zeitintervall von 10 μ sec bis 158 μ sec nach seiner Entstehung registriert werden. Der dadurch bedingte Ausfall an gezählten Koinzidenzen errechnet sich zu:

$$\Delta K = K_0 \cdot \left[\int_0^{10\,\mu\mathrm{sec}} e^{-t/\tau} \cdot \frac{\mathrm{d}t}{\tau} - \int_{158\,\mu\mathrm{sec}}^{\infty} e^{-t/\tau} \cdot \frac{\mathrm{d}t}{\tau} \right] = 0{,}428 \cdot K_0 . \qquad (2)$$

[27] R. Fleischmann, Z. Physik **97**, 242 [1935].
[28] G. C. Hanna, Physic. Rev. **80**, 530 [1950].
[29] M. F. Crouch u. R. D. Sard, Physic. Rev. **85**, 120 [1952].

wobei $\tau = 155\,\mu$ sec die mittlere Lebensdauer eines Neutrons in Paraffin ist.

c) *Neutronenzählrohr.* Einige Schwierigkeiten bereitete das Neutronenzählrohr. Um bei nicht zu großen Meßzeiten Genauigkeiten mit nicht übermäßigen statistischen Fehlern zu erhalten, war es erforderlich, die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres für langsame Neutronen möglichst hoch zu treiben, ohne daß dabei der störende Untergrund, der in der Hauptsache von Verseuchungs-α-Teilchen aus der Zählrohrwand herrührte, anstieg. Die elektronegativen Eigenschaften des Füllgases verbieten Zählrohrdimensionen mit einem Durchmesser größer als etwa 3 cm, da die Elektronen, die in einem größeren Abstand vom Zähldraht erzeugt werden, nur noch geringe Chance haben, den Zähldraht zu erreichen[30]. Infolgedessen konnte das Verhältnis zwischen Ansprechwahrscheinlichkeit und Untergrund nicht durch Vergrößerung des Zählrohrdurchmessers erhöht werden. Die jetzt meist benutzte Methode, die Ansprechwahrscheinlichkeit um den Faktor 5 durch Verwendung von BF_3 mit 96% B^{10} zu steigern, ließ sich nicht durchführen, da kein B^{10} zur Verfügung stand. Es blieb also nur die Möglichkeit, den Einfluß des störenden Untergrundes herabzudrücken. Dies wurde erreicht einmal durch einen elektrolytisch hergestellten Überzug der Zählrohrinnenwand und aller Zählrohrteile mit ausgesuchtem reinen Nickel und ferner durch Konstruktion von 7 sechseckigen Zählrohren (Durchmesser 2,5 cm) mit Drahtwänden in einem großen Rohr von 8 cm Durchmesser (vgl. Abb. 3).

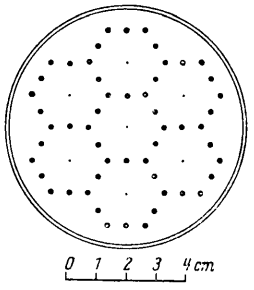


Abb. 3. Schematischer Querschnitt durch das Neutronenzählrohr.

Die elektrische Abtrennung der einzelnen Zählrohre geschah durch Nickeldrähte von 0,5 mm Durchmesser. Eine genaue Durchrechnung zeigt, daß die durch die Nickeldrähte hervorgerufene Asymmetrie des elektrischen Feldes im Zählrohr in der Nähe des Zähldrahtes so gering ist, daß kein meßbarer Einfluß auf die Multiplikation der Elektronen entsteht. Sämtliche sieben Zähldrähte (0,1 mm Durchmesser V2A-Stahldraht) waren parallel geschaltet.

Der kleine Zwischenraum von einigen Millimetern zwischen der Rohrwand und den Zählrohren bewirkt eine Verminderung der Zahl der verzeichneten Verseuchungs-α-Teilchen, da die schräg aus der Wand austretenden und die aus tieferen Schichten stammenden Teilchen sich totlaufen, bevor sie das Zählvolumen erreichen. Auf diese Art gelang es, den gesamten störenden Untergrund im Impulsbereich von 0,6—2,4 MeV von 250/Stde. auf etwa 80 Teilchen/Stde. herabzusetzen, während die Zahl der Luftneutronen 300—350/Stde. betrug.

Die Zählrohrfüllung bestand aus 600 mm Hg BF_3 normaler Isotopenzusammensetzung (20% B^{10}) und 150 mm Hg Argon. Das BF_3 war vorher durch sechsfache fraktionierte Destillation im Vakuum bei -110°C gereinigt, während das Argon über metallisches Calcium bei 300°C zwecks Absorption von restlichem Sauerstoff geleitet worden war. Mit dieser Füllung errechnet sich die Ansprechwahrscheinlichkeit des gesamten Zählrohres für thermische Neutronen zu ungefähr 10%. Die Multiplikation der Elektronen war bei der verwandten Zählrohrspannung von 3,5 kV rund 230-fach.

Die Prüfung der Zählrohreigenschaften mit einer (Ra + Be)-Neutronenquelle ergab, daß in einem Zählrohrspannungsbereich von etwa 70 Volt die Zahl der registrierten Neutronen innerhalb einiger Prozent bei fester Diskriminatoreinstellung konstant blieb. Der Arbeitspunkt wurde daher für alle Messungen in diesen Konstanzbereich gelegt. Trotz dieser Konstanz war es notwendig, die Schwankungen der Zählrohrspannung unter 10 Volt zu halten, da sich bei höheren Spannungsschwankungen die Änderung des Untergrundes, der naturgemäß keinen Konstanzbereich hat, merklich auswirkte.

Eine absolute Eichung der Ansprechwahrscheinlichkeit des im Paraffinblock eingesetzten Zählrohres auf schnelle Neutronen war nicht möglich, da kein Standardpräparat vorhanden war.

4. Messungen

Die Neutronenerzeugung als Funktion der Bleidicke wurde in 10 Meßreihen ermittelt. Hierzu wurde die gesamte vom BF_3-Zählrohr angezeigte Neutronenzahl N_1 und die Zahl der Koinzidenzen K_1 zwischen einem Neutron und einem einfallenden ionisierenden Teilchen gemessen. Beide Messungen wurden ohne und mit Cadmiumabschirmung um das Neutronenzählrohr durchgeführt, die Cadmiumdifferenz der Impuls- (N) bzw. Koinzidenzzahlen (K) wurde dann als Maß für die Neutronenintensität angenommen. Die Koinzidenzen mußten noch auf zufällige Koinzidenzen hin korrigiert werden, die bei kleinen Bleidicken etwa die gleiche Größenordnung wie die echten Koinzidenzen hatten. Wegen dieser doppelten Differenzbildung war der Fehler der Einzelmessung relativ hoch.

Beide Meßwerte (Gesamtneutronenzahl und Koinzidenzen) wurden der gleichen Barometerkorrektion entspr. einem Barometerkoeffizienten von $-10{,}2\%$/cm Hg unterworfen[2,31]. Innerhalb der Fehlergrenzen konnte bei den vorliegenden Messungen dieser Barometerkoeffizient bestätigt werden.

[30] K. O. Münnich, Dipl.-Arbeit Heidelberg 1951.

[31] N. Adams u. H. J. J. Braddick, Z. Naturforschg. **6a**, 592 [1951].

Die Zahl der Koinzidenzen muß noch mit dem Faktor $1/(1-0{,}428) = 1{,}75$ multipliziert werden, um den durch die zeitliche Begrenzung der Ansprechbereitschaft des Koinzidenzverstärkers bedingten Ausfall zu kompensieren (vgl. § 3b).

Eine weitere Korrektur der gemessenen Neutronenintensität wird dadurch notwendig, daß wegen der Multiplizität der Neutronenerzeugung zwei oder mehr Neutronen gleichzeitig das Zählrohr treffen können, während nur ein Neutron registriert wird. Wenn ε die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres auf ein im Blei erzeugtes Neutron ist, so ist $(1-\varepsilon)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Neutron vom Zählrohr nicht gezählt wird. Dementsprechend ist $(1-\varepsilon)^n$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß keines von den n gleichzeitig erzeugten Neutronen das Zählrohr zum Ansprechen bringt. Folglich gibt der Ausdruck $1-(1-\varepsilon)^n$ die Wahrscheinlichkeit an, daß das Zählrohr auf ein oder mehrere Neutronen anspricht. Wenn nun kein durch die Multiplizität bedingter Zählverlust an Neutronen vorhanden wäre, würde das Zählrohr auf die n Neutronen im Mittel mit der Wahrscheinlichkeit $\varepsilon \cdot n$ ansprechen. Daher liefert das Verhältnis

$$k(n) = \frac{\varepsilon n}{1-(1-\varepsilon)^n} \tag{3}$$

den gesuchten Korrektionsfaktor, mit dem die gemessene Zählrate noch multipliziert werden muß, um ein von der Multiplizität der Neutronen unabhängiges Maß für die Neutronenerzeugung zu haben. Da hier $\varepsilon \ll 1$ ist, läßt sich (3) genähert schreiben:

$$k(n) \approx 1 + \varepsilon \frac{n-1}{2}. \tag{4}$$

Nun steigt die Multiplizität n mit der Bleidicke an. Unter Verwendung der Meßwerte von Cocconi[32] läßt sich für Blei eine genäherte Beziehung aufstellen:

$$n \approx 8 + 1{,}9\, t,$$

die ungefähr bis zu $t = 12$ cm Blei gültig ist. Oberhalb $t = 12$ cm wird man zweckmäßig n konstant gleich 30 setzen, da die Energie der Neutronenerzeuger bei den vorliegenden Messungen im Mittel keine höhere Multiplizität erlaubt. Der relative Neutronenverlust nimmt dann die Form an:

$$\frac{\Delta N}{N} = 3{,}5\, \varepsilon\, [1 + 0{,}27\, t].$$

Wie später (§ 6c) gezeigt werden wird, ist hier $\varepsilon = 0{,}0039$, so daß:

$$\frac{N+\Delta N}{N} = 1{,}0136 + 0{,}00367\, t \quad \text{für } 0 < t \leq 12 \text{ cm}$$

und

$$\frac{N+\Delta N}{N} = 1{,}0565 \qquad \text{für } t \geq 12 \text{ cm}. \tag{5}$$

Alle Meßergebnisse wurden entsprechend diesem Zählverlust korrigiert.

Die Zählrohre, Verstärker und Hochspannungsgeräte wurden laufend auf die Konstanz ihrer Funktionen hin kontrolliert. Im allgemeinen arbeitete die gesamte Anlage über viele Monate vollständig einwandfrei.

[32] G. Cocconi u. V. Cocconi-Tongiorgi, Physic. Rev. **76**, 318 [1949].

d cm	N_1/h ohne Cadmium	K_1/h ohne Cadmium	N_2/h mit Cadmium	K_2/h mit Cadmium	$N = N_1 - N_2/h$	$K = K_1 - K_2/h$	N/h korr. n. § 5a	K/h korr. n. § 5a
0	226 ± 1,2	2,5 ± 0,33	82,4 ± 0,8	0,5 ± 0,17	144 ± 1,5	2,0 ± 0,4	144 ± 1,5	2,0 ± 0,4
0,5	233 2,3	3,0 0,55	81,6 1,9	1,2 0,43	151 3,0	1,8 0,7	152 3,0	1,8 0,7
1,0	244 1,6	4,0 0,38	83,5 1,1	1,3 0,30	160 2,0	2,7 0,5	160 2,0	2,7 0,5
1,5	248 2,0	4,5 0,55	84,4 1,4	0,9 0,28	164 2,5	3,6 0,6	164 2,5	3,6 0,6
2	252 1,8	6,1 0,44	82,6 1,3	0,7 0,30	169 2,3	5,4 0,5	171 2,3	5,5 0,5
3	263 1,6	6,3 0,50	83,5 1,1	0,3 0,14	180 1,9	6,0 0,5	182 1,9	6,2 0,5
6	287 2,0	10,2 0,7	81,2 2,0	0,1 0,19	206 2,8	10,1 0,7	216 2,9	11,2 0,8
11	316 3,6	13,6 0,8	78,6 1,5	0,5 0,23	237 3,9	13,1 0,8	266 4,4	16,6 1,1
15	335 3,9	17,1 1,4	81,7 2,7	1,0 0,39	253 4,7	16,1 1,4	305 5,7	22,3 2,0
17	334 2,5	18,2 0,9	81,1 2,2	0,6 0,32	253 3,3	17,6 0,9	316 4,1	25,4 1,4
18	325 2,6	17,4 0,9	77,3 1,6	0,7 0,28	248 3,1	16,7 0,9	316 3,9	25,4 1,4
20	336 2,0	17,3 0,6	79,5 1,1	0,5 0,16	257 2,3	16,8 0,6	338 3,0	27,1 0,9
22,5	352 3,5	17,7 1,3	83,2 2,4	0,3 0,40	269 4,3	17,4 1,3	367 5,8	29,8 2,2
25	348 2,7	18,5 1,0	77,7 1,9	0,4 0,31	270 3,3	18,1 1,1	386 4,8	32,6 1,9
27,5	351 2,9	18,2 0,9	81,8 1,9	0,8 0,31	269 3,4	17,4 0,9	403 5,2	34,2 1,8
31	338 3,0	17,6 1,0	78,5 2,2	0,4 0,36	259 3,7	17,2 1,1	416 6,0	36,9 2,4

Tab. 1.

5. Ergebnisse

Die Meßwerte N_1 und K_1 bzw. N_2 und K_2 und die entspr. Differenzen $N' = N_1 - N_2$ und $K' = K_1 - K_2$ sind in Tab. 1 zusammengestellt und in den Abb. 4 und 5 (Kurve „unkorrigiert") graphisch aufgetragen. Alle Werte sind bereits den in § 4 angeführten Korrektionen (Luftdruck, zufällige Koinzidenzen, zeitliche Begrenzung der Ansprechwahrscheinlichkeit, Verlust, bedingt durch multiple Erzeugung) unterworfen worden. Die angegebenen Fehler sind mittlere Fehler, die aus der statistischen Schwankung der Einzelmessung errechnet wurden. Zusätzliche Fehler, die etwa durch unkontrollierbare Veränderungen der Apparatur bedingt sein könnten, traten innerhalb der statistischen Schwankung nicht auf.

Die Unabhängigkeit der Cadmiumwerte N_2 und K_2 von der darüber liegenden Bleischicht beweist, daß große Schauer und Kernprozesse im Zählrohr keinen meßbaren Einfluß auf die Ergebnisse haben.

In Abb. 4 sind zum Vergleich die von Cocconi-Tongiorgi[2] angegebenen Neutronenintensitäten, die den „unkorrigierten" Werten entsprechen, eingezeichnet, wobei für 0 cm und 15 cm Blei die Werte den vorliegenden Messungen angepaßt sind. Diese Werte fügen sich sehr gut in die hier gefundene Kurve ein.

a) *Geometrische Korrektion.* Die Verflachung der Kurven $N'(t)$ bzw. $K'(t)$ bei großen Bleidicken t wird zum großen Teil dadurch bedingt sein, daß einmal die oberen Bleischichten weiter vom Neutronenzählrohr entfernt sind als die unteren und daher vom Zählrohr unter einem kleineren Raumwinkel erfaßt werden und daß ferner ein Teil der in den oberen Bleischichten erzeugten Neutronen durch Absorption und Streuung im Blei für die Registrierung verlorengeht. Um diesen Neutronenverlust zu erfassen, wurde die Ansprechwahrscheinlichkeit des BF_3-Zählrohres auf Neutronen, die in einem bestimmten Punkt im Blei emittiert werden, experimentell bestimmt. Hierzu wurde eine kleine Neutronenquelle (~ 5 mC RaEm + Be) an 60

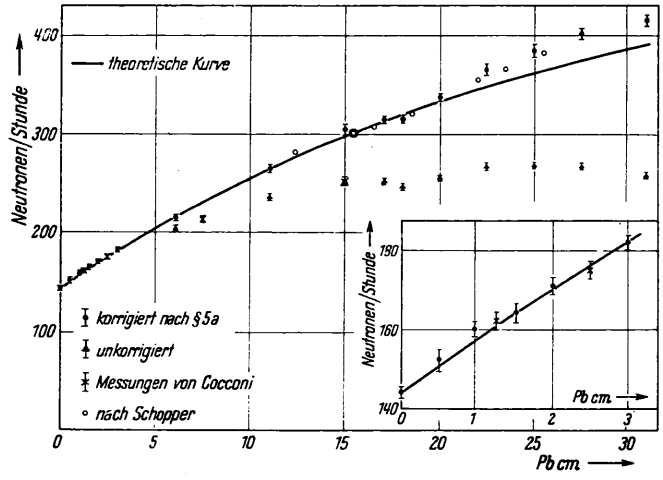


Abb. 4. Neutronenerzeugung durch Gesamtstrahlung.

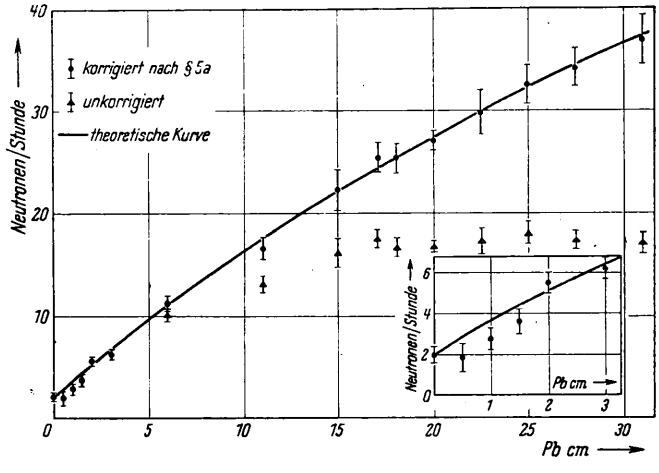


Abb. 5. Neutronenerzeugung durch ionisierende Strahlung.

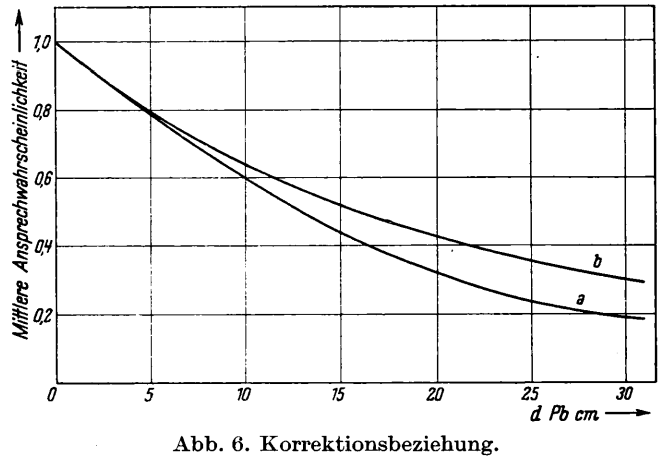


Abb. 6. Korrektionsbeziehung.

verschiedene Stellen des Bleiklotzes gebracht und die Neutronenintensität gemessen. Die Mittelung dieser Meßwerte über die ganze Bleifläche im Abstand t von der untersten Bleischicht liefert als Funktion des Abstandes t bis auf einen konstanten Faktor die mittlere Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein in dieser Fläche erzeugtes Neutron gezählt wird. Diese auf die Meßergebnisse anwendbare Korrektionsbeziehung ist in Abb. 6 (Kurve a) aufgetragen. Zum Vergleich wurde die entsprechende Beziehung rechnerisch bestimmt unter der Annahme, daß alle Neutronen im Blei isotrop emittiert werden[4, 32] und daß Streuung und Absorption der Neutronen im Blei vernachlässigt werden können. Die zu dieser Rechnung benötigte Kenntnis der relativen Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres auf ein Neutron, das an einer bestimmten Stelle in den Paraffinklotz einfällt, wurde wieder experimentell gewonnen. Diese errechnete Kurve ist ebenfalls in Abb. 6 eingezeichnet (Kurve b). Während für $t \to 0$ beide Kurven tangential ineinander übergehen, liegt für große Bleidicken die experimentell gewonnene Kurve a unter der errechneten Kurve b. Der Unterschied zwischen beiden Kurven kann als Maß für die Streuung und Absorption der Neutronen in Blei angesehen werden.

Die mit der experimentell gewonnenen Beziehung korrigierten Meßergebnisse für die Neutronenerzeugung sind in Tab. 1 eingetragen und in den Abb. 4 und 5 eingezeichnet.

b) *Schichtdicken-Korrektion.* Da die sternerzeugende Nukleonen-Komponente nicht ausschließlich vertikal, sondern zu einem beträchtlichen Anteil auch schräg auf den Bleiklotz auftrifft, muß die von jedem sternerzeugenden Teilchen im Mittel durchlaufene Bleischicht größer als die angegebene Dicke sein. Für nicht zu energiearme Nukleonen ($E \geq 5 \cdot 10^8$ eV) läßt sich für die Verteilung um den Zenitwinkel ϑ ansetzen[23]:

$$\mathrm{d}n = n_0 \, e^{-h/\lambda \cdot \cos\vartheta} \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta, \qquad (6)$$

wobei h die gesamte über dem Bleierzeuger liegende Absorberschicht (Luft + Zimmerdecken) und λ die mittlere freie Weglänge der Sternerzeuger in diesen Absorbern bedeuten. Diese Verteilungsfunktion hat ein Maximum für $\vartheta = 18{,}9^0$, wenn man $h = 1120$ g/cm² und $\lambda = 138$ g/cm² setzt. Für die im Mittel pro Nukleon durchlaufene Schicht ergibt sich dann:

$$\bar{t} = \frac{\int \frac{t}{\cos\vartheta}\,\mathrm{d}n}{\int \mathrm{d}n} = t \, \frac{-\mathrm{Ei}(-h/\lambda)}{e^{-h/\lambda} + \frac{h}{\lambda}\mathrm{Ei}(-h/\lambda)} = 1{,}105\, t; \qquad (7)$$

sie ist also um 10,5% größer als die angegebene Bleidicke t. Eine weitere Durchrechnung zeigt, daß 66,6% der einfallenden Nukleonen eine Schicht zwischen t und 1,105 t durchsetzen. Daher ist die wirksame Bleischicht nicht scharf begrenzt, etwaige Phänomene, die mit einer bestimmten Schichtdicke gekoppelt sind, müssen deshalb bei der Messung um einen entsprechenden Betrag von etwa 10—20% dieser Dicke verwaschen erscheinen, oder sogar ganz in den statistischen Schwankungen der Meßwerte untergehen.

6. Diskussion

a) *Absorptionslänge der Neutronenerzeuger.* Ein grober Vergleich zwischen den Neutronenerzeugungskurven für die gesamte Strahlung $N(t)$ (Abb. 4) und für die ionisierende Strahlung $K(t)$ (Abb. 5) als Erzeuger läßt keine wesentlichen Unterschiede im allgemeinen Kurvenverlauf erkennen. Beide Kurven verlaufen glatt mit geringer werdender Steigung bei großen Bleidicken.

Es liegt nahe, beide Kurven entsprechend einem exponentiellen Abfall der Erzeugerintensitäten durch eine Beziehung der Form zu beschreiben:

$$N(t) = A\,(1 - e^{-t/\lambda}) \text{ bzw. } K(t) = B\,(1 - e^{-t/\lambda'}), \qquad (8)$$

wobei λ und λ' die mittleren freien Weglängen der Neutronenerzeuger in Blei sind und t die Bleidicke. Da irgendwelche Übergangseffekte, die einmal durch (γ, n)-Prozesse der Kaskadenphotonen im Bereich zwischen 0 und 2 cm Blei und dann durch die bislang noch ungeklärte Ursache, die zu dem von Schopper[10, 22, 23] bei etwa 20 cm Blei gefundenen Maximum für die Sternerzeugung führt, bedingt sein können, sich der geforderten Kurvenform nicht anpassen würden, wurde eine Angleichung der Meßergebnisse an diese Kurvenform im Bereich von 3 cm bis 18 cm Blei vorgenommen. Die Rechnung lieferte die Beziehungen:

$$N(t) = (365 \pm 4{,}5)\,(1 - e^{-t_{\mathrm{cm}}/(27 \pm 3)})/\mathrm{Stde}. \qquad (9)$$

und

$$K(t) = (67{,}4 \pm 2)\,(1 - e^{-t_{\mathrm{cm}}/(42 \pm 10)})/\mathrm{Stde}. \qquad (10)$$

Diese Kurven sind in die Abb. 4 und 5 eingezeichnet.

Die mittlere freie Weglänge in Blei für die gesamte neutronenerzeugende Komponente mit $\lambda = (27 \pm 3)$ cm Blei $= (310 \pm 35)$ g/cm² Blei stimmt gut mit der von anderen Autoren aus Messungen mit photographischen Platten abgeleiteten mittleren freien Weglänge überein. George und Jason[33] finden: $\lambda = (310 \pm 20)$ g/cm², Bernardini u. a.[5]: $\lambda = (300 \pm 20)$ g/cm². Bridge und Rossi[34] erhalten aus Messungen mit einer Ionisationskammer für die mittlere freie Weglänge der Kernprozeß-Erzeuger den Wert $\lambda = (430 \pm 90)$ g/cm². Die gute Übereinstimmung dieser Werte mit dem hier gefundenen Wert bestätigt die Annahme, daß die Neutronen aus Kernprozessen stammen. Der für die ionisierende Erzeugerkomponente ermittelte Wert von $\lambda' = (42 \pm 10)$ cm Blei $= (480 \pm 120)$ g/cm² Blei kann auf Grund seines Fehlers ebenfalls mit den anderen Werten verträglich sein.

b) *Intensitätsverhältnis der Erzeugerkomponenten.* Aus den Werten für A und B aus Gln. (8), (9) und (10) läßt sich der Anteil der geladenen Komponente an der Neutronenerzeugung bestimmen. Da wegen der Koinzidenzanordnung für die geladene Erzeugerkomponente ein bestimmter Raumwinkel ausgeblendet wird, wird die Intensität dieser Komponente zu klein gemessen werden. Eine Durchrechnung mit dem Ansatz $\sin\vartheta\, e^{-h/\lambda \cdot \cos\vartheta}$ ($h/\lambda = 8{,}12$; vgl. § 5b) für die Intensitätsverteilung der Komponente um den Zenitwinkel ϑ zeigt jedoch, daß diese Strahlung bereits so stark gebündelt ist, daß sie bis über 99% von der Koinzidenzanordnung erfaßt wird; eine entsprechende Korrektion ist daher nicht erforderlich. Nun liefern aber bekanntlich auch langsame Nukleonen ($\sim 10^8$ eV), die isotroper verteilt sind, als dem oben erwähnten Ansatz entsprechen würde[9,11,12,14], einen Beitrag zur Sternerzeugung. Jedoch wurde bei einer versuchsweisen Vergrößerung des ausgeblendeten Raumwinkels durch Verringerung des Abstandes zwischen beiden Zählrohrlagen (vgl. Abb. 1) keine Erhöhung der echten Koinzidenzen innerhalb der statistischen Fehlergrenzen festgestellt. Man kann daher das Verhältnis $B:A = (18{,}5 \pm 1)\%$ als den Anteil der geladenen Komponente an der gesamten Neutronenerzeugung in Blei ansehen.

c) *Neutronenerzeugung bei kleinen Bleidicken.* Wie aus den Abb. 4 und 5 zu ersehen ist, lassen sich bis zu mindestens 20 cm Blei die Meßwerte durch die theoretischen Beziehungen (9) und (10) darstellen, so daß innerhalb der Meßgenauigkeit kein Übergangseffekt nachzuweisen ist. Nach den Überlegungen des § 1 muß man daraus schließen, daß einmal die Änderung der Multiplizität der Neutronenerzeugung und die damit verbundene Änderung des Energiespektrums für die Produkte der Kernverdampfungsprozesse beim Übergang in Blei keinen wesentlichen Einfluß auf die Neutronenerzeugung im Blei haben. Ferner können auch die im Blei erzeugten π-Mesonen keinen bedeutenden Anteil mehr an der Neutronenerzeugung im Blei haben. Dies ist verständlich, da die ins Blei einfallenden Nukleonen wahrscheinlich zu geringe Energie haben, um π-Mesonen in größerer Anzahl zu erzeugen.

Nun zeigen jedoch die Messungen der Sternhäufigkeit hinter dünnen Bleischichten ein Maximum[5,6,10,12–14,19–24], das wahrscheinlich mit dem Maximum der elektronischen Komponente der kosmischen Strahlung bei 1—2 cm Blei in Zusammenhang steht. Es müßte daher auch ein entsprechender Effekt für die Neutronenerzeugung erwartet werden. Um festzustellen, ob dieser Effekt hier meßbar wäre oder nicht, wurde mit einer Überschlagsrechnung die Größe bestimmt, mit der dieser Effekt bei den vorliegenden Messungen auftreten müßte. Diese Rechnung benutzte die aus der Kaskadentheorie bekannte Multiplikation der weichen Komponente[17] und bestimmte daraus die Zahl der durch Kernphotoprozesse erzeugten Neutronen, wobei der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß und die Multiplizität der Neutronenerzeugung Arbeiten von Heidmann und Bethe[35] und Levinger und Bethe[36] entnommen wurden. Die Intensität und das Energiespektrum der einfallenden weichen Komponente wurde experimentell aus Absorptionsmessungen der Strahlung in Blei zwischen zwei Zählrohren bestimmt.

Dieser errechnete Übergangseffekt muß nun, um mit den Meßergebnissen verglichen werden zu können, noch mit der Ansprechwahrscheinlichkeit ε des Neutronenzählrohres auf ein im Blei erzeugtes Neutron multipliziert werden. Diese Ansprechwahrscheinlichkeit konnte nicht in der üblichen Weise mit einer Standard-Neutronenquelle bestimmt werden, da diese nicht zur Verfügung stand. Es wurde

[33] E. P. George u. A. C. Jason, Proc. physic. Soc. **62**, 243 [1949].
[34] H. S. Bridge u. B. Rossi, Physic. Rev. **75**, 810 [1949].
[35] J. Heidmann u. H. A. Bethe, Physic. Rev. **84**, 274 [1951].
[36] J. S. Levinger u. H. A. Bethe, Physic. Rev. **85**, 577 [1952].

daher die Ansprechwahrscheinlichkeit aus einem Vergleich zwischen der von Tobey und Montgomery[37] in 60 m Höhe bestimmten absoluten Neutronenerzeugungsquote in Blei von $(6{,}47 \pm 0{,}24) \cdot 10^{-5}$/g sec mit der hier gemessenen Quote gewonnen. Unter Berücksichtigung der Absorption durch die Zimmerdecken [(105 ± 15) g/cm^2] bei Annahme einer mittleren freien Weglänge von (150 ± 10) g/cm^2 für die Neutronenerzeuger und unter Umrechnung auf 120 m Höhe folgt, daß die absolute Zahl der Neutronen, die pro cm Bleischicht erzeugt werden, gleich (3450 ± 400)/Stde. ist. Gemessen wurde eine Neutronenerzeugung von $365/27 = (13{,}5 \pm 1{,}5)$/Stde. pro cm Bleischicht. (Vgl. § 6a.) Daraus errechnet sich die mittlere Ansprechwahrscheinlichkeit des BF_3-Zählrohres auf ein Neutron, das in der untersten Bleischicht erzeugt wird, zu $\varepsilon = (0{,}39 \pm 0{,}07)\%$.

Unter Verwendung dieses Wertes für ε ergibt sich ein theoretischer Übergangseffekt von insgesamt etwa 0,5 Koinzidenzen/Stde. für 2 cm Blei. Nun folgt jedoch aus der Beziehung (10) für $K(t)$, daß die nichtelektronische Komponente bei 2 cm Blei bereits 3,6 Koinzidenzen/Stde. hervorruft. Daher kann bei den vorliegenden Meßgenauigkeiten ein Übergangseffekt von 0,5 Koinzidenzen/Stde. nicht mehr in Erscheinung treten.

d) *Neutronenerzeugung bei großen Bleidicken.* Während die durch Koinzidenzen gemessene Neutronenintensität $K(t)$ innerhalb der Fehlergrenzen auch bei größeren Bleidicken nicht von der aufgestellten Beziehung (10) abweicht, ist es bei der Erzeugungsrate durch die gesamte Erzeugerkomponente $N(t)$ auffällig, daß für die Bleidicken größer als 20 cm alle gemessenen Werte oberhalb der ermittelten Beziehung (9) liegen. Es liegt nahe, einen Zusammenhang mit dem von Schopper[23] gefundenen Maximum der Sternhäufigkeit hinter ungefähr 20 cm Blei zu suchen. Um eine Vergleichsmöglichkeit mit der hier gemessenen integralen Neutronenerzeugungskurve zu haben, wurde daher die von Schopper angegebene Kurve für die differentielle Sternerzeugung graphisch integriert, wobei jedoch der Anteil des 1. Maximums bei 1—2 cm Blei, das von Kernphotoprozessen herrührt, nicht mitberücksichtigt wurde, da er, wohl bedingt durch die wesentlich größeren Absorberschichten (Luft + Zimmerdecken) im vorliegenden Fall keinen meßbaren Einfluß ausübt. Die so erhaltene integrale Sternhäufigkeitskurve ist nach Normierung mit der gemessenen Neutronenintensität bei 15,5 cm Blei in Abb. 4 eingezeichnet. Auch diese Kurve zeigt die gleiche Abweichung oberhalb 20 cm Blei von der Beziehung (9) für $N(t)$ wie die gemessene Neutronenintensität. Man wird daher beide Effekte der gleichen Ursache zuzuordnen haben. Der Anteil der Neutronen, die durch diesen Übergangseffekt ausgelöst werden, beträgt $(6 \pm 1)\%$ von der Gesamtzahl der Neutronen, die in einer unendlich dicken Bleischicht durch kosmische Strahlung erzeugt werden.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe danke ich vielmals für die Anregung zu dieser Aufgabe und für sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit.

[37] A. R. Tobey u. C. G. Montgomery, Physic. Rev. **81**, 517 [1951].

Neutronennachweis mit Bortrimethyl und Untersuchung der $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$-Reaktion

Von Ulrich Hermann Hauser

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 7a, 781–785 [1952]; eingegangen am 11. September 1952)

Das im Vergleich zu Bortrifluorid reaktionsträge Gas Bortrimethyl ist zum Nachweis von thermischen Neutronen besonders geeignet. Es erlaubt die Verwendung von hohen Gasdrucken und bewirkt damit eine hohe Ansprechwahrscheinlichkeit. Die Eigenschaften von Bortrimethyl-Proportionalzählrohren werden beschrieben. Diese zeigen im Verlauf von mehreren Monaten keine Veränderungen.

Mit einem Proportionalzählrohr, das mit einer Argon-Bortrimethyl-Mischung gefüllt war, wurden die Energietönungen der ^{10}B (n, α) ^{7}Li-Reaktion durch einen Impulsanalysator gemessen. Die Meßergebnisse lassen sich nur mit den auf indirektem Weg von Lauritsen et al. ermittelten Werten in Übereinstimmung bringen, wenn man eine Abhängigkeit des mittleren Energieverlustes pro Ionenpaar in Argon von der Energie der langsamen α- bzw. Li-Rückstoß-Teilchen annimmt, die von anderen Autoren bestritten wird. Die Energietönungen ergeben sich hiermit zu 2,304 ± 0,025 MeV und 2,781 ± 0,025 MeV. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in den Grundzustand von ^{7}Li beträgt 5,8 ± 0,1%.

1. Neutronennachweis mit Bortrimethyl

Thermische Neutronen lassen sich durch die $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$-Reaktion nachweisen. Die durch Fünfer[1] eingeführten Zähler, bei denen festes Bor verwendet wurde, haben Korff und Danforth[2] und C.G. und D.D. Montgomery[3] durch BF_3-Zähler ersetzt, weil durch die kurze Reichweite der α- und Li-Rückstoß-Teilchen in der metallischen Borschicht nur eine geringe Ansprechwahrscheinlichkeit zu erreichen ist. Es ist ein erheblicher Nachteil des Bortrifluorids, daß innerhalb der Zähler elektronegative Moleküle wie SiF_4, HF, F_2 und H_2O gebildet werden, deren Entstehen sich kaum vermeiden läßt. Die Ursachen hiervon liegen in der hohen chemischen Aggressivität dieser Verbindung und der Dissoziation der Moleküle durch eine ionisierende Strahlung[4] und durch die Gasmultiplikation, wenn der Zähler als Proportionalzählrohr betrieben wird. Die Vermehrung der elektronegativen Verbindungen bewirkt ein fortschreitendes Absinken der Impulsgrößen durch Elektronenanlagerung und damit ein ständiges Abnehmen der Ansprechwahrscheinlichkeit. Eine umfangreiche Literatur der letzten Jahre berichtet über die auftretenden Schwierigkeiten und über komplizierte Verfahren zur Verbesserung der BF_3-Zähler[5]. Es gelang bisher noch nicht, BF_3-Ionisationskammern mit hoher Ansprechwahrscheinlichkeit und einwandfreiem Ionisationskammerplateau langdauernd zu betreiben. BF_3-Proportionalzählrohre lassen sich nur bei niederen Gasdrucken von ⅓ bis ½ atm, d. h. mit niederer Ansprechwahrscheinlichkeit, über längere Zeit verwenden. Fowler und Tunnicliffe[5] konnten mit hohem Aufwand ein Proportionalzählrohr mit 60 cm Hg Gasdruck BF_3 konstruieren, dessen Eigenschaften über einige Zeit unverändert blieben.

Die oben angedeuteten Schwierigkeiten lassen sich vermeiden, wenn das im Vergleich zu BF_3 reaktionsträge Gas Bortrimethyl $B(CH_3)_3$ als Zählrohrfüllung verwendet wird. Dieses Gas erlaubt die Verwendung von höheren Gasdrucken, d. h. man erhält eine größere Ansprechwahrscheinlichkeit, und es zeigt eine gute Konstanz der Zählrohreigenschaften über längere Zeiten.

Das für die vorliegende Untersuchung benötigte Gas wurde nach der Methode von Brown[6] chemisch dargestellt*. Es läßt sich bequem in Metallflaschen

[1] E. Fünfer, Z. Physik **111**, 351 [1938].
[2] S. A. Korff u. W. E. Danforth, Physic. Rev. **55**, 980 [1939].
[3] C. G. Montgomery u. D. D. Montgomery, Physic. Rev. **56**, 10 [1939].
[4] R. K. Soberman u. S. A. Korff, Physic. Rev. **86**, 584 [1952].
[5] I. L. Fowler u. P. R. Tunnicliffe, Rev. Sci. Instruments **21**, 734 [1950].
[6] H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **67** I, 374 [1945].
* Dabei stellte Herr Dr. Korsching dankenswerterweise seine Erfahrung zur Verfügung.

oder in Glasgefäßen bei −78° bei Luftabschluß aufbewahren, und es können die üblichen Zählrohrmaterialien und Füllanlagen benutzt werden. Abb. 1 zeigt den qualitativen Verlauf der differentiellen Impulsgrößenverteilung der ^{10}B (n, α)^7 Li-Reaktion eines Bortrimethyl-Proportionalzählrohres von 1 atm Gasdruck bei einer Gasmultiplikation von $A \approx 100$. Der Radius des Zähldrahtes betrug 0,1 mm, der Radius des Zählrohres 29 mm, die Länge 29 cm. Das Zählrohr befand sich in einem Paraffinblock.

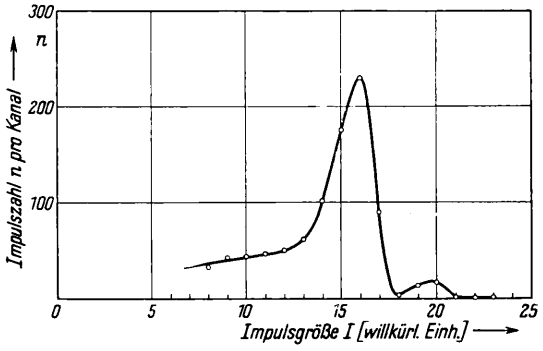


Abb. 1. Qualitativer Verlauf der differentiellen Impulsgrößenverteilung eines Bortrimethyl-Proportionalzählrohres von 1 atm Gasdruck bei allseitiger Einstrahlung von thermischen Neutronen. Das Hauptmaximum entspricht dem Zerfall in den angeregten Zustand, das kleinere dem Zerfall in den Grundzustand von ^{7}Li; vgl. Abb. 3.

Als Neutronenquelle diente ein 5 mC Ra + Be-Präparat hinter 5 cm Blei, als Proportionalverstärker der „Los Alamos-Model 100-Pulse Amplifier“[7], dessen impulsformende Zeitkonstante 8 μsec betrug. Die Impulsverteilung wurde durch einen 16 Kanal-Impulsanalysator nach Wilkinson[8] aufgenommen. Abb. 2 gibt den Verlauf der Gasmultiplikation A als Funktion der angelegten Zählrohrspannung wieder. Das gleiche Zählrohr weist als Ionisationskammer betrieben zwischen 3000 und 4000 Volt, ein Ionisationskammerplateau von einigen hundert Volt auf. Daraus sowie aus Abb. 1 läßt sich schließen, daß die Elektronenanlagerung an $B(CH_3)_3$-Moleküle nur unbedeutend sein kann. Dies wird bestätigt durch die Konstanz der Impulsgrößen im Ionisationskammerbereich, wenn α-Teilchen von wenigen mm Restreichweite durch ein Glimmerfenster bekannter Dicke in der Zählrohrwand senkrecht zum Zähldraht eingeschossen werden und dabei die Zählrohrspannung, d. h. die Feldstärke an der Zählrohrwand, variiert wird. Aus den Messungen anderer Autoren (Literaturhinweise bei Mott und Massey[9]) von Stoßquerschnitten für langsame Elektronen mit Molekülen, die Bortrimethyl strukturähnlich sind, läßt sich ebenfalls erwarten, daß Bortrimethyl nicht elektronegativ ist. Im Betrieb von mehr als 6 Monaten zeigten die Bortrimethyl-Proportionalzählrohre keine Veränderungen ihrer Eigenschaften. Gasdrucke von mehr als 1 atm wurden bisher noch nicht verwendet. Der maximal erreichbare Druck liegt bei 3—4 atm, bei höheren Drucken beginnt das Gas bei Zimmertemperatur zu kondensieren.

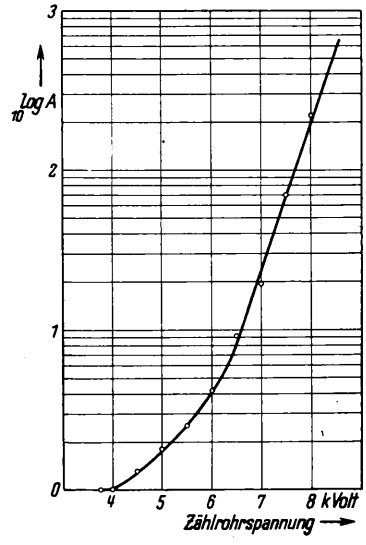


Abb. 2. Gasmultiplikation A als Funktion der Zählrohrspannung eines Bortrimethyl-Proportionalzählrohres von 1 atm Gasdruck. Radius des Zählrohres 29 mm, Radius des Zähldrahtes 0,1 mm.

Infolge der chemischen Bindung von 9 Protonen pro Bortrimethyl-Molekül und des hohen Bremsvermögens relativ zu Luft von 5,3—5,6, berechnet durch Interpolation nach Livingston und Bethe[10], machen sich in Bortrimethyl-Zählern auch schnelle Neutronen mittels Rückstoßprotonen bemerkbar. Aus dem Neutron-Proton-Stoßquerschnitt folgt, daß oberhalb 2 MeV Neutronenenergie die Ansprechwahrscheinlichkeit für Rückstoßprotonen

[7] W. C. Elmore u. M. Sands, „Electronics“, Nat. Nucl. Energ. Ser. V–1, New York 1949.
[8] D. H. Wilkinson, Proc. Cambridge philos. Soc. **46**, 508 [1949].
[9] N. F. Mott u. H. S. W. Massey, „Atomic Collisions“, Oxford [1950].
[10] M. S. Livington u. H. A. Bethe, Rev. mod. Physics **9**, 245 [1937].

gering ist. Unterhalb dieser Energie, d. h. bei höherer Ansprechwahrscheinlichkeit für Neutron-Proton-Stoß, sind die Impulsgrößen der Rückstoßprotonen stets kleiner als die der (n, α)-Reaktion der langsamen Neutronen. Da die C-H-Bindung im Bortrimethyl-Molekül die gleiche wie in den Paraffinen ist, hat Bortrimethyl im Gegensatz zum Bortrifluorid-Molekül für thermische Neutronen neben dem Absorptionsquerschnitt von $730 \cdot 10^{-24}$ cm² noch einen Streuquerschnitt von etwa $540 \cdot 10^{-24}$ cm², was zur Folge hat, daß der mittlere Weg eines thermischen Neutrons innerhalb des Zählgasvolumens verlängert wird. Eine Abschätzung ergibt eine Erhöhung der Ansprechwahrscheinlichkeit um etwa 10—20% gegenüber einem BF_3-Zähler gleichen Druckes und gleicher Dimensionen, falls der Durchmesser des Zählrohres kleiner als die Absorptionslänge ist. Die durch eine stark ionisierende Strahlung oder die Gasmultiplikation entstandenen Dissoziationsprodukte der Bortrimethyl-Moleküle werden sich ähnlich verhalten wie die von Methan-Molekülen. Letzteres wurde bei Argon-Methan-Auslösezählern von Farmer und Brown[11] untersucht. Es werden sich also hauptsächlich das chemisch neutrale und nicht elektronegative Äthan neben einigen Verbindungen von Bor, Kohlenstoff und Wasserstoff bilden.

2. Die $^{10}B(n, \alpha)^7Li$-Reaktion

Nachdem festgestellt wurde, daß Bortrimethyl ein geeignetes Zählgas zum Nachweis langsamer Neutronen ist, wurde noch eine genauere Messung an der $^{10}B(n, \alpha)^7Li$-Reaktion, die bis in die jüngste Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, vorgenommen. Bei dieser Reaktion treten zwei Energietönungen Q und Q' auf, die dem Übergang des angeregten ^{11}B-Zwischenkernes durch α-Teilchen-Emission in den Grundzustand bzw. in den angeregten Zustand von 478 ± 2 kV des ^7Li[12, 13] entsprechen. Die apparativen Schwierigkeiten, u. a. die chemische Aggressivität der verwendeten Bordämpfe bzw. des BF_3-Gases, erschwerten bisher die Bestimmung der Energietönungen. Diese sind erst indirekt mit genügender Genauigkeit bekannt geworden, nachdem es Lauritsen et al.[14] gelang, sie durch Messung der Energietönungen der $^{10}B(p,\alpha)^7Be$- und $^7Li(p,n)^7Be$-Reaktionen zu ermitteln. Die einzige mit hoher Präzision von Hanna[15] durchgeführte Untersuchung der $^{10}B(n,\alpha)^7Li$-Reaktion mit BF_3 bzw. auch mit fester Borschicht läßt sich nur dann mit den von Lauritsen[14] angegebenen Werten in Übereinstimmung bringen, wenn man mit Cranshaw und Harvey[16] annimmt, daß der mittlere Energieverlust W pro Ionenpaar von langsamen α-Teilchen in Argon energieabhängig ist. Auch Rhodes, Franzen und Stephens[17], die eine sehr dünne Borschicht benutzten, gelangen zu dem Schluß, daß W eine Funktion von der Energie ist. Auf diese Möglichkeit hatten bereits Stebler, Huber und Bichsel[18] bei ihrer Untersuchung der (n, α)-Reaktion von Bor hingewiesen, während aus den Arbeiten von Jesse, Forstat und Sadauskis[19] über den Ionisationsverlust der α-Teilchen der natürlichen radioaktiven Elemente und von Facchini, Gatti und Germagnoli[20] über die $^6Li(n,\alpha)^3H$-Reaktion eine Konstanz von W folgt. Man könnte vermuten, daß die Übereinstimmung der korrigierten Meßergebnisse von Hanna[15] mit denen von Lauritsen[14] zufällig ist, und daß die zu kleinen Impulsgrößen durch Elektronenlagerung an die bekannten Verunreinigungen von BF_3 bzw. durch die Abbremsung der He- und Li-Teilchen in der Borschicht verursacht sind, was mehrere Autoren bei früheren Untersuchungen der (n, α)-Reaktion von Bor betonen[21]. Weil die empirisch gewonnene Beziehung $W(E)$ von Cranshaw und Harvey[16], die den mittleren Energieverlust pro Ionenpaar in Argon von α-Teilchen der Energie E wiedergibt, auf die $^{10}B(n,\alpha)^7Li$-Reaktion angewandt, eine Korrektion

[11] E. C. Farmer u. S. C. Brown, Physic. Rev. **74**, 902 [1948].
[12] L. G. Elliot u. R. E. Bell, Physic. Rev. **74**, 1869 [1948].
[13] S. Rubin, C. W. Synder, C. C. Lauritsen u. W. A. Fowler, Physic. Rev. **74**, 1564 [1948]; W. F. Hornyak u. T. Lauritsen, Physic. Rev. **74**, 1565 [1948].
[14] C. Y. Chao, C. C. Lauritsen u. A. V. Tollestrup, Physic. Rev. **76**, 586 [1949]; A. V. Tollestrup, W. A. Fowler u. C. C. Lauritsen, Physic. Rev. **78**, 372 [1950].
[15] G. C. Hanna, Physic. Rev. **80**, 530 [1950].
[16] T. E. Cranshaw u. J. A. Harvey, Canad. J. Res. **A 26**, 243 [1948].
[17] J. Rhodes, W. Franzen u. W. E. Stephens, Physic. Rev. **87**, 141 [1952].
[18] A. Stebler, P. Huber u. H. Bichsel, Helv. physica Acta **22**, 362 [1949].
[19] W. P. Jesse, H. Forstat u. J. Sadauskis, Physic. Rev. **77**, 782 [1950].
[20] U. Facchini, E. Gatti u. E. Germagnoli, Physic. Rev. **81**, 475 [1951].
[21] Z. B. H. Fränz u. H. Westmeyer, Z. Physik **128**, 617 [1950].

der Impulsgrößen um fast 5% erfordert, um die Energiewerte zu erhalten, kann diese Reaktion als ein Kriterium für die Richtigkeit der Hypothese gelten, da bei den Energien der natürlichen α-Strahler nur eine Korrektion von maximal etwa 1% notwendig ist. Schließlich konnte bei den früheren Untersuchungen dieser Reaktion noch keine Übereinstimmung in der Angabe der Wahrscheinlichkeiten für den Übergang in den Grundzustand bzw. in den angeregten Zustand von ^{7}Li erzielt werden, die für die theoretischen Überlegungen über diese Reaktion benötigt wird.

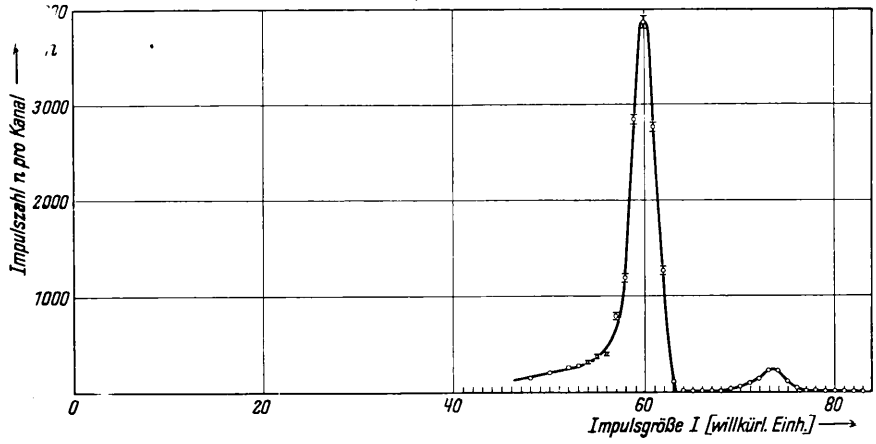


Abb. 3. Differentielle Impulsgrößenverteilung der ^{10}B (n,α) ^{7}Li-Reaktion gemessen mit einem Bortrimethyl-Argon-Proportionalzählrohr. Das Hauptmaximum entspricht dem Zerfall in den angeregten Zustand, das kleinere dem Zerfall in den Grundzustand von ^{7}Li.

Die Messung der Energietönungen der ^{10}B(n,α)^{7}Li-Reaktion wurde mit einem Proportionalzählrohr durchgeführt. Der Radius des Zähldrahtes betrug 0,25 mm, der Radius des Zählrohres 29 mm, die Wandstärke 1 mm. Der Gesamtgasdruck von 1 atm setzte sich aus 2% Bortrimethyl und 98% Argon, dessen Reinheitsgrad besser als 99,9% und dessen Sauerstoffverunreinigung geringer als 0,01% waren, zusammen. Zur Festlegung der Energieskala auf dem geeichten Impulsanalysator dienten Po-α-Teilchen, deren Energie nach Chang[22] 5,303 MeV beträgt. Das Polonium war als α-dünnes Präparat auf ein Palladiumblech elektrolytisch abgeschieden worden. Das Blech bedeckte eine Lochblende von 0,8 mm Durchmesser in der Zählrohrwand, durch welche die Po-α-Teilchen senkrecht zum Zähldraht eingeschossen wurden. Die Sättigung der Impulsgrößen bei wachsender Zählrohrspannung im Ionisationskammerbereich zeigte, daß alle innerhalb der Blende erzeugten Elektronen den Zähldraht erreichten. Die Halbwertsbreite der um das Maximum symmetrischen Po-α-Linie betrug 5,3%. Das Zählrohr befand sich in einem Paraffinblock. Als Neutronenquelle diente ein 5 mC Ra + Be-Präparat hinter 10 cm Blei. Die Verstärkereinrichtung war dieselbe wie oben angegeben. Die Schwankungen der röhrenstabilisierten Hochspannung waren geringer als 0,1%. Durch Verschieben der Vorspannung des Impulsanalysators um eine halbe Kanalbreite ließ sich erreichen, daß insgesamt 32 Meßpunkte zur Verfügung standen. Dauernde Zwischenablesungen des Impulsanalysators bewiesen, daß abgesehen von den statistischen Fehlern keine Schwankungen der Impulsgrößen auftraten. Die Messungen wurden bei einer Gasmultiplikation von $A \approx 40$ durchgeführt. Eine weitere Energieeichung bei einer Gasmultiplikation von $A \approx 100$ führte innerhalb der Fehlergrenzen zum gleichen Resultat. Abb. 3 zeigt den Verlauf der differentiellen Impulsgrößenverteilung der ^{10}B(n,α), ^{7}Li-Reaktion, die Halbwertsbreite der Impulsgrößenverteilung $I_{\mathrm{He'+Li^*}}$ beträgt 4,5% und ist im wesentlichen durch das Auflösungsvermögen des Impulsanalysators gegeben.

Als Verhältnis der Impulsgrößen I ergibt sich:

$$\frac{I_{\mathrm{He'+Li^*}}}{I_{\mathrm{Po}}} = 0{,}417 \pm 0{,}003$$

und

$$\frac{I_{\mathrm{He+Li}}}{I_{\mathrm{He'+Li^*}}} = 1{,}217 \pm 0{,}006.$$

Setzt man voraus $I_1/I_2 = E_1/E_2$, d. h. Energieunabhängigkeit des mittleren Energieverlustes pro Ionenpaar in Argon, so folgen die Energietönungen der ^{10}B(n,α) ^{7}Li-Reaktion zu

$Q' = 2{,}211 \pm 0{,}020$ MeV und $Q = 2{,}690 \pm 0{,}020$ MeV.

[22] W. Y. Chang, Physic. Rev. **69**, 60 [1946].

Wendet man die Beziehung von Cranshaw und Harvey[16] an, so gilt $\frac{I_1}{I_2} = \frac{E_1/W(E_1)}{E_2/W(E_2)}$. Der mittlere Energieverlust $W(E)$ pro Ionenpaar in eV für α-Teilchen der Energie E in MeV in Argon wird beschrieben durch

$$W(E) = 27{,}5 + 1{,}9\, E^{-1/2}.$$

Für die vorliegende Untersuchung folgt dann, wenn man voraussetzt, daß $W(E)$ auch den Energieverlust der Li-Rückstoß-Teilchen beschreibt:

$$\frac{I_{\mathrm{He'+Li^*}}}{I_{\mathrm{Po}}} = \frac{E_{\mathrm{He'}}/W(E_{\mathrm{He'}}) + E_{\mathrm{Li^*}}/W(E_{\mathrm{Li^*}})}{E_{\mathrm{Po}}/W(E_{\mathrm{Po}})}.$$

Da nach dem Impulssatz $E_{\mathrm{Li}}/E_{\mathrm{He}} = M_{\mathrm{He}}/M_{\mathrm{Li}} = 0{,}5705$ ist, läßt sich die Gleichung vereinfachen durch $E_{\mathrm{Li}} = 0{,}5705\, E_{\mathrm{He}}$ und durch successive Approximation lösen. Für das Verhältnis $\frac{I_{\mathrm{He+Li}}}{I_{\mathrm{He'+Li^*}}} = 1{,}217$ gilt das gleiche. Aus den Lösungen ergeben sich die Energietönungen der ^{10}B (n, α) ^{7}Li-Reaktion zu

$$Q' = E_{\mathrm{He'}} + E_{\mathrm{Li^*}} = 2{,}304 \pm 0{,}025\ \mathrm{MeV}$$

und

$$Q = E_{\mathrm{He}} + E_{\mathrm{Li}} = 2{,}781 \pm 0{,}025\ \mathrm{MeV},$$

die gut mit den aus der Massenbilanz errechneten und innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von Lauritsen[14] übereinstimmen.

Als Wahrscheinlichkeit für den Übergang in den Grundzustand von ^{7}Li erhält man $5{,}8 \pm 0{,}1\%$ in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Hanna[15] und im Gegensatz zu den Angaben von Gilbert[23] von 8,6%, Stebler, Huber und Bichsel[18] von 7% und Cüer und Lonchamp[24] von 4,1%.

Ein Teil des verwendeten Bortrimethyls wurde nach der gleichen Methode wie oben zitiert von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, dargestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Den Herren Prof. Wirtz und Prof. Haxel bin ich für ihre Unterstützung und ihr Interesse, Herrn Dr. Peter Meyer und Herrn K. H. Lindenberger für die Überlassung des Impulsanalysators und wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

[23] C.W. Gilbert, Proc. Cambridge philos. Soc. **44**, 447 [1948].

[24] P. Cüer u. J. P. Lonchamp, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **232**, 1824 [1951].

Zweizentrenwechselwirkungsintegrale III

Integrale mit 2p- und wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen

Von Hermann-Josef Kopineck

Aus dem Max-Plank-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 785–800 [1952]; eingegangen am 21. Mai 1952)

Die Berechnung von Zweizentrenintegralen mit wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen: $\psi_{s'} = \Re\,[\beta\psi_k - \psi_s]$, (mit $\psi_k = \delta^{3/2}\pi^{-1/2}\exp.(-\delta r)$; $\psi_s = \delta^{5/2}(3\pi)^{-1/2} r \exp.(-\delta r)$; und $\delta = Z^*/2a_0$) und 2p-Funktionen zerfällt in die Berechnung von Integralen, die ψ_k bzw. ψ_s und ψ_p enthalten. Orthogonalitäts-, Übergangs-, Austausch-, Coulomb- und Ionen-Integrale mit ψ_k und ψ_s und ψ_p werden für gleiche effektive Kernladungszahlen berechnet (Tab. 1) und tabelliert (Tab. 2). In Tab. 3 sind die Gleichungen angegeben, die von Integralen mit $\psi_{s'}$ zu denen mit ψ_k und ψ_s (und ψ_p) führen.

1. Die Berechnung molekularer Eigenschaften, wie z. B. Energie, Übergangswahrscheinlichkeiten usw., nach jeder der Theorien der chemischen Bindung, die die Wellenfunktionen des Moleküls aus dem Produkt der analytischen Elektroneneigenfunktionen aufbauen, kann immer auf die Berechnung einiger Integraltypen reduziert werden. Die in diesen Integralen auftretenden Elektroneneigenfunktionen sind dabei vom Typ der Slaterschen Funktionen[1]. Wir verfolgen hier die Absicht, in Erweiterung vorhergehender Integralberechnungen[2] die Zweizentrenintegrale mitzuteilen, die auftreten, sobald an die Stelle einer derartigen Slaterschen 2s-Funktion:

$$\psi_s = \sqrt{\delta^5/3\pi}\cdot r e^{-\delta r} \text{ mit } \delta = Z^*/2a_0 \qquad (1)$$

[1] J.C. Slater, Physic. Rev. **36**, 57 [1930].

[2] H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950]; **6a**, 177 [1951].

Wendet man die Beziehung von Cranshaw und Harvey[16] an, so gilt $\frac{I_1}{I_2} = \frac{E_1/W(E_1)}{E_2/W(E_2)}$. Der mittlere Energieverlust $W(E)$ pro Ionenpaar in eV für α-Teilchen der Energie E in MeV in Argon wird beschrieben durch

$$W(E) = 27{,}5 + 1{,}9\, E^{-1/2}.$$

Für die vorliegende Untersuchung folgt dann, wenn man voraussetzt, daß $W(E)$ auch den Energieverlust der Li-Rückstoß-Teilchen beschreibt:

$$\frac{I_{\mathrm{He'}+\mathrm{Li^*}}}{I_{\mathrm{Po}}} = \frac{E_{\mathrm{He'}}/W(E_{\mathrm{He'}}) + E_{\mathrm{Li^*}}/W(E_{\mathrm{Li^*}})}{E_{\mathrm{Po}}/W(E_{\mathrm{Po}})}.$$

Da nach dem Impulssatz $E_{\mathrm{Li}}/E_{\mathrm{He}} = M_{\mathrm{He}}/M_{\mathrm{Li}} = 0{,}5705$ ist, läßt sich die Gleichung vereinfachen durch $E_{\mathrm{Li}} = 0{,}5705\, E_{\mathrm{He}}$ und durch successive Approximation lösen. Für das Verhältnis $\frac{I_{\mathrm{He}+\mathrm{Li}}}{I_{\mathrm{He'}+\mathrm{Li^*}}} = 1{,}217$ gilt das gleiche. Aus den Lösungen ergeben sich die Energietönungen der ^{10}B (n, α) ^{7}Li-Reaktion zu

$$Q' = E_{\mathrm{He'}} + E_{\mathrm{Li^*}} = 2{,}304 \pm 0{,}025\ \mathrm{MeV}$$

und

$$Q = E_{\mathrm{H\alpha}} + E_{\mathrm{Li}} = 2{,}781 \pm 0{,}025\ \mathrm{MeV},$$

die gut mit den aus der Massenbilanz errechneten und innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von Lauritsen[14] übereinstimmen.

Als Wahrscheinlichkeit für den Übergang in den Grundzustand von ^{7}Li erhält man $5{,}8 \pm 0{,}1\%$ in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Hanna[15] und im Gegensatz zu den Angaben von Gilbert[23] von 8,6%, Stebler, Huber und Bichsel[18] von 7% und Cüer und Lonchamp[24] von 4,1%.

Ein Teil des verwendeten Bortrimethyls wurde nach der gleichen Methode wie oben zitiert von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, dargestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Den Herren Prof. Wirtz und Prof. Haxel bin ich für ihre Unterstützung und ihr Interesse, Herrn Dr. Peter Meyer und Herrn K. H. Lindenberger für die Überlassung des Impulsanalysators und wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

[23] C.W. Gilbert, Proc. Cambridge philos. Soc. **44**, 447 [1948].

[24] P. Cüer u. J. P. Lonchamp, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **232**, 1824 [1951].

Zweizentrenwechselwirkungsintegrale III

Integrale mit 2p- und wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen

Von Hermann-Josef Kopineck

Aus dem Max-Plank-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 785–800 [1952]; eingegangen am 21. Mai 1952)

Die Berechnung von Zweizentrenintegralen mit wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen: $\psi_{s'} = \Re\,[\beta\psi_k - \psi_s]$, (mit $\psi_k = \delta^{3/2}\pi^{-1/2}\exp.(-\delta r)$; $\psi_s = \delta^{5/2}(3\pi)^{-1/2} r \exp.(-\delta r)$; und $\delta = Z^*/2a_0$) und 2p-Funktionen zerfällt in die Berechnung von Integralen, die ψ_k bzw. ψ_s und ψ_p enthalten. Orthogonalitäts-, Übergangs-, Austausch-, Coulomb- und Ionen-Integrale mit ψ_k und ψ_s und ψ_p werden für gleiche effektive Kernladungszahlen berechnet (Tab. 1) und tabelliert (Tab. 2). In Tab. 3 sind die Gleichungen angegeben, die von Integralen mit $\psi_{s'}$ zu denen mit ψ_k und ψ_s (und ψ_p) führen.

1. Die Berechnung molekularer Eigenschaften, wie z. B. Energie, Übergangswahrscheinlichkeiten usw., nach jeder der Theorien der chemischen Bindung, die die Wellenfunktionen des Moleküls aus dem Produkt der analytischen Elektroneneigenfunktionen aufbauen, kann immer auf die Berechnung einiger Integraltypen reduziert werden. Die in diesen Integralen auftretenden Elektroneneigenfunktionen sind dabei vom Typ der Slaterschen Funktionen[1]. Wir verfolgen hier die Absicht, in Erweiterung vorhergehender Integralberechnungen[2] die Zweizentrenintegrale mitzuteilen, die auftreten, sobald an die Stelle einer derartigen Slaterschen 2s-Funktion:

$$\psi_s = \sqrt{\delta^5/3\pi}\cdot r e^{-\delta r} \text{ mit } \delta = Z^*/2a_0 \qquad (1)$$

[1] J.C. Slater, Physic. Rev. **36**, 57 [1930].

[2] H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950]; **6a**, 177 [1951].

eine wasserstoffähnliche, also zur 1s-Funktion orthogonale 2s-Funktion tritt, die wir im folgenden durch s′ charakterisieren werden; wir beschränken uns weiterhin auf den Fall homonuklearer zweiatomiger Moleküle (d. h. gleiche Kernladungszahl für alle 2s- und 2p-Funktionen). Bereits 1947 haben nämlich Coulson und Moffitt[3] darauf hingewiesen, daß die Benutzung knotenloser 2s-Funktionen einige Anomalien in der Ladungsdichte und den damit gekoppelten Eigenschaften erwarten läßt.

Molekülberechnungen mit orthogonalen 2s-Funktionen führen aber auf Integrale, die bisher nur sehr vereinzelt in der Literatur zu finden waren. (Einige Coulomb- und Austauschintegrale mit gleichen Z^*-Werten sind bei Rosen[4] und Hirschfelder und Linnett[5] angegeben.) Im vergangenen Jahr haben Barnett und Coulson[6] eine von der bisher üblichen abweichende Integrationsmethode veröffentlicht, nach der im Prinzip alle Zweizentrenintegrale berechnet werden können.

Während die Rechnungen zu den hier vorliegenden Ergebnissen durchgeführt wurden, erschienen zwei Arbeiten eines in Chicago in Angriff genommenen Integralprogramms[7, 8]. Dieses sieht die vollständige Auswertung und Tabellierung aller Zweizentrenintegrale für verschiedene Kernladungszahlen mit Funktionen der Hauptquantenzahl $n = 1$ und 2 vor. In [7] werden die Orthogonalitäts-, Übergangs- und Coulomb-Integrale und in [8] die Austauschintegrale analytisch untersucht.

Da diese drei Arbeiten [6, 7, 8] keine Wertetabellen enthalten und außerdem die Ionenintegrale noch vollständig fehlen, halten wir es für nicht überflüssig, unsere Ergebnisse mitzuteilen, zumal wir mit ihnen eine noch fehlende Berechnung des N_2-Grundzustandes mit orthogonalen 2s-Funktionen durchführen wollen[9].

2. Als wasserstoffähnliche 2s-Funktion, die wir zum Unterschied zur Slaterschen knotenlosen 2s-Funktion [Gl. (1)] mit s′ abkürzend bezeichnen, wählen wir:

$$\psi_{s'} = \mathfrak{N}[\beta\psi_k - \psi_s] \tag{2}$$

worin

$$\psi_k = \sqrt{\frac{\delta^3}{\pi}}\, e^{-\delta r} \quad \text{mit} \quad \delta = Z^*/2a_0 \tag{3}$$

und β und $\mathfrak{N}$ durch die folgenden Bedingungen festgelegt sind:

Orthogonalität der s′-Funktion zur 1s-Funktion:

$$(\psi_{1s}|\psi_{s'}) = 0; \tag{4a}$$

und: Normierung der s′-Funktion:

$$(\psi_{s'}|\psi_{s'}) = 1. \tag{4b}$$

Als 1s-Funktion haben wir:

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{\eta^3}{\pi}}\, e^{-\eta r} \quad \text{mit} \quad \eta = Z^*_{1s}/a_0. \tag{5}$$

Mit Hilfe der Integrale:

$$(\psi_{1s}|\psi_k) = 8\,\frac{\sqrt{\eta^3\delta^3}}{(\delta+\eta)^3}$$

$$(\psi_{1s}|\psi_s) = 8\sqrt{3}\,\frac{\sqrt{\eta^3\delta^5}}{(\delta+\eta)^4}$$

$$(\psi_k|\psi_s) = \frac{1}{2}\sqrt{3}$$

erhalten wir aus (4a) und (4b):

$$\beta = \sqrt{3}\cdot\frac{Z^*}{2Z^*_{1s}+Z^*}, \tag{6a}$$

$$\mathfrak{N} = \frac{2Z^*_{1s}+Z^*}{(Z^{*2}+4Z^{*2}_{1s}-2Z^*_{1s}Z^*)^{1/2}}. \tag{6b}$$

Im nur beim H-Atom gültigen Spezialfall $Z^*_{1s} = Z^*$ gehen (6a) und (6b) über in:

$$\beta = \frac{1}{3}\sqrt{3}\,, \quad \mathfrak{N} = \sqrt{3}$$

und liefern die bekannte Wasserstoff-2s-Funktion:

$$\psi_{2s_H} = \sqrt{\frac{\delta^3}{\pi}}\,(1-\delta r)\,e^{-\delta r} \text{ mit } \delta = Z^*/2a_0. \tag{7}$$

Wie wir unten im einzelnen zeigen, lassen sich die mit $\psi_{s'}$ gebildeten Zweizentrenintegrale auf solche, die ψ_k und ψ_s enthalten, zurückführen. Da die Koeffizienten β und $\mathfrak{N}$ [Gl. (6a)–(6b)] immer nur für ein spezielles Atom festgelegte Zahlen sind, haben wir hier die aus ψ_k, ψ_s und ψ_p gebildeten Integrale als Funktion des Parameters $\alpha = Z^*R/2a_0$ angegeben (α entspricht dem in [7] und [8] verwendeten p) –

[3] W.E. Moffitt u. C.A. Coulson, Philos. Mag. **38**, 634 [1947].
[4] N. Rosen, Physic. Rev. **38**, 2099 [1931].
[5] J. O. Hirschfelder u. J.W. Linnett, J. chem. Physics **18**, 130 [1950].
[6] M.P. Barnett u. C. A. Coulson, Philos. Trans. Roy. Soc [London], **243**, 221 [1951].
[7] C. C. J. Roothaan, J. chem. Physics **19**, 1445 [1951].
[8] Kl. Rüdenberg, J. chem. Physics **19**, 1459 [1951].
[9] H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. (in Vorbereitung).

s. Tab. 1 und 2 —, während wir für die $\psi_{s'}$ enthaltenden Integrale die Gleichungen aufführen, die zu den mit ψ_k und ψ_s gebildeten Integralen führen, s. Tab. 3, nach denen im Einzelfall die entsprechenden Werte errechnet werden müssen.

Wir erläutern noch einmal kurz unsere Bezeichnungsweise, müssen aber hinsichtlich der Einzelheiten auf die früheren Arbeiten [2] verweisen.

3. Folgende Zweizentrenintegraltypen werden aufgeführt:

Orthogonalitäts-(Überlapp-)Integrale:

$$S_{\alpha\beta} = (a_\alpha(1) \mid b_\beta(1)); \tag{8a}$$

Übergangsintegrale:

$$J_{\alpha\beta} = \left(a_\alpha(1) \left| \frac{e^2}{r_{b1}} \right| b_\beta(1)\right); \tag{8b}$$

$$K_{\alpha\beta} = \left(a_\alpha(1) \left| \frac{e^2}{r_{b1}} \right| a_\beta(1)\right); \tag{8c}$$

$$D_{\alpha\beta} = \left(a_\alpha(1) \left| \frac{e^2 a_0}{r_{b1}^2} \right| b_\beta(1)\right); \tag{8d}$$

Austauschintegrale:

$$A_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left(b_\alpha(1)\, a_\beta(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| a_\gamma(1)\, b_\delta(2)\right); \tag{8e}$$

Ionenintegrale:

$$L_{\alpha\beta\gamma\bar{\delta}} = \left(a_\alpha(1)\, a_\beta(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| a_\gamma(1)\, b_\delta(2)\right. \tag{8f}$$

und

Coulomb-Integrale:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left(a_\alpha(1)\, b_\beta(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| a_\gamma(1)\, b_\delta(2)\right). \tag{8g}$$

Darin sind $a_\alpha(i)$ bzw. $b_\beta(i)$ usw. die Eigenfunktionen des i-ten Elektrons am Atomkern a bzw. b. Die Indices α, β ... geben die Quantenzahlen der betreffenden Elektronen an. Wir setzen zur Abkürzung fest: (s. [2])

für $2s'$: $\alpha = s'$	für $2p_z$: $\alpha = \sigma$
„ $2s$: $\alpha = s$	„ $2p_x$: $\alpha = \pi$
„ $1s$ (mit $\delta = Z^*/2a_0$) : $\alpha = k$	„ $2p_y$: $\alpha = \pi'$

Der Buchstabe α tritt leider doppelt auf. Es sei daher darauf hingewiesen, daß der Parameter $\alpha = \frac{Z^*}{2}\frac{R}{a_0}$ durch nichts mit dem Index α (erscheint nur in den allgemeinen Integraldarstellungen) verbunden ist.

Die Integrale (8a), (8b), (8c) und (8d) können geschlossen berechnet werden. Wir verzichten auf die Wiedergabe der ausgerechneten Gleichungen von (8a) bis (8c), da sie in [7] (Spezialfall: „$\tau = 0$") in derselben Form angegeben sind. Die Austausch- und Ionenintegrale (8e) und (8f) führen unter Verwendung der Neumann-Entwicklung von $1/r_{12}$ [10] und bei Benutzung von elliptischen Koordinaten auf Integrale der Art:

$$W_\tau^v(m,n;\alpha) = \int_1^\infty \int_1^\infty Q_\tau^v(\lambda_+)\, P_\tau^v(\lambda_-)\, e^{-\alpha(\lambda_1+\lambda_2)} \cdot \lambda_1^m \lambda_2^n (\lambda_1^2-1)^{v/2} (\lambda_2^2-1)^{v/2}\, d\lambda_1\, d\lambda_2, \tag{9a}$$

$$G_\tau^v(m;\alpha) = \int_{-1}^{+1} e^{-\alpha\mu}\, P_\tau^v(\mu)\, \mu^m (1-\mu^2)^{v/2}\, d\mu, \tag{9b}$$

mit: $\lambda = \mathfrak{Cof}\, u$, $\mu = \cos v$ (s. [2]) und worin der Parameter α vom Kernabstand R und der effektiven Kernladungszahl Z^* abhängt:

$$\alpha = \frac{Z^* R}{2a_0}.$$

Man findet W_τ^v und G_τ^v für $\alpha = 1{,}0$ bis $7{,}0$ in [11].

Rüdenberg [8] hat die Austauschintegrale — für verschiedene Z^*-Werte in den 4 Funktionen — ebenfalls auf Integrale der Form (9a) zurückgeführt, die mit weiteren Hilfsintegralen als Koeffizienten behaftet sind. Da es noch einige Mühe erfordert, von den Rüdenbergschen Gleichungen zu einer mit den Tabellen von [11] auswertbaren Form zu gelangen [aus den Gl. (1,16) bis (1,20), (2,4) bis (2,6) und Tab. II von [8]; es entspricht: [8] Gl. (1,18) unserer Gl. (9a)], haben wir die Austauschintegrale in Tab. 1 explizit aufgeführt. Dazu kann gesagt werden, daß ein von uns durchgeführter Vergleich unserer Resultate mit den in [7] und [8] angegebenen Ergebnissen eine vollständige Übereinstimmung ergab. Tab. 1 enthält ferner alle Ionenintegralformeln, da die [7] und [8] entsprechende Arbeit noch aussteht. Unseren Werten für die Coulomb-Integrale liegen Integralformeln zugrunde, die von Oklander, Buenos Aires, berechnet wurden. Sie stimmen mit den inzwischen von Roothaan veröffentlichten Integralen für $\tau = 0$ überein [12].

[10] C. Neumann, Theorie des Potentials, Teubner, Leipzig 1887.

[11] M. Kotani, A. Amemiya u. T. Simose, Proc. physico-math. Soc. Japan **20**, Extra Nr. 1 [1938]; **22**, Extra Nr. 1 [1940].

[12] Herrn E. Oklander danken wir herzlich dafür, daß er uns seine Ergebnisse zur Verfügung stellte.

1.) $$S_{\alpha\beta} = (a_\alpha(1) \mid b_\beta(1)) \qquad \text{s. Gl. (8a)}$$

2.) $$J_{\alpha\beta} = \left(a_\alpha(1)\left|\frac{e^2}{r_{b1}}\right|b_\beta(1)\right) \qquad \text{s. Gl. (8b)}$$

3.) $$K_{\alpha\beta} = \left(a_\alpha(1)\left|\frac{e^2}{r_{b1}}\right|a_\beta(1)\right) \qquad \text{s. Gl. (8c)}$$

Die integrierten Gleichungen für:

$$S_{kk}, S_{ks}, S_{k\sigma}$$
$$J_{kk}, J_{ks}, J_{sk}, J_{k\sigma}, J_{\sigma k}$$
$$K_{kk}, K_{ks}, K_{k\sigma}$$

sind bei [7]) durch die Gleichungen (22), (23), (25a), (28) und (31) gegeben.

4.) $$D_{\alpha\beta} = \left(a_\alpha(1)\left|\frac{e^2 a_0}{r_{b1}^2}\right|b_\beta(1)\right) \qquad \text{s. Gl. (8d)}$$

$$D_{ks} = \frac{1}{4\sqrt{3}}(1+\alpha)e^{-\alpha}\left[Z^{*2}\frac{e^2}{a_0}\right]$$

5.) $$A_{\alpha\beta;\gamma\delta} = \left(b_\alpha(1)\,a_\beta(2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|a_\gamma(1)\,b_\delta(2)\right) \qquad \text{s. Gl. (8e)}$$

$$A_{kkkk} = \frac{8}{45}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^5\left[5W_0(0,0) - 30W_0(0,2) + 45W_0(2,2) + 4W_2(0,0)\right]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{kkks} = \frac{8}{45\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^6\left[5W_0(0,1) - 15W_0(0,3) - 15W_0(1,2) + 45W_0(2,3) + 4W_2(0,1)\right]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{ksks} = \frac{8}{945}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7\left[-21W_0(0,0) + 133W_0(0,2) - 105W_0(0,4) - 210W_0(2,2) + 315W_0(2,4) - 24W_2(0,0) + 56W_2(0,2)\right]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\substack{kkss\\kssk}} = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^7\left\{\frac{8}{135}\left[5W_0(1,1) - 30W_0(1,3) + 45W_0(3,3) + 4W_2(1,1)\right] \mp \frac{8}{1575}\left[63W_1(0,0) - 210W_1(0,2) + 175W_1(2,2) + 12W_3(0,0)\right]\right\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{ksss} = \frac{8}{945\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8\left[-21W_0(0,1) + 63W_0(0,3) + 70W_0(1,2) - 105W_0(1,4) - 210W_0(2,3) + 315W_0(3,4) - 24W_2(0,1) + 56W_2(1,2)\right]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\sigma kkk} = \frac{8}{45}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^6\left[5W_0(0,0) - 30W_0(0,2) + 45W_0(2,2) + 4W_2(0,0)\right]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right) = A_{kkkk}\cdot\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$A_{\sigma ksk} = \frac{16}{315\cdot\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7\left[7W_0(0,1) - 35W_0(0,3) - 21W_0(1,2) + 105W_0(2,3) + 2W_2(0,1) + 14W_2(0,3)\right]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\substack{\sigma kks\\\sigma skk}} = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^7\left\{\frac{8}{45\sqrt{3}}\left[5W_0(0,1) - 15W_0(0,3) - 15W_0(1,2) + 45W_0(2,3) + 4W_2(0,1)\right] \mp \frac{8}{525\sqrt{3}}\left[63W_1(0,1) - 105W_1(0,3) - 105W_1(1,2) + 175W_1(2,3) + 12W_3(0,1)\right]\right\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\sigma sks} = \frac{8}{945}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8\left[-21W_0(0,0) + 133W_0(0,2) - 105W_0(0,4) - 210W_0(2,2) + 315W_0(2,4) - 24W_2(0,0) + 56W_2(0,2)\right]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\substack{\sigma kss\\\sigma ssk}} = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^8\left\{\frac{16}{945}\left[7W_0(1,1) - 56W_0(1,3) + 105W_0(3,3) + 2W_2(1,1) - 14W_2(1,3)\right] \pm \frac{8}{1575}\left[-63W_1(0,0) + 273W_1(0,2) - 105W_1(0,4) - 280W_1(2,2) + 175W_1(2,4) - 12W_3(0,0) + 12W_3(0,2)\right]\right\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

Tab. 1. Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale.

$$A_{\sigma k \sigma k} = \frac{8}{315}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 [35W_0(0,0) - 231W_0(0,2) + 35W_0(0,4) + 378W_0(2,2) - 105W_0(2,4) + 28W_2(0,0) - 24W_2(0,2) + 28W_2(0,4)]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\sigma k \sigma s} = \frac{8}{315\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 [35W_0(0,1) - 105W_0(0,3) - 126W_0(1,2) + 35W_0(1,4) + 378W_0(2,3) - 105W_0(3,4) + 28W_2(0,1) - 24W_2(1,2) + 28W_2(1,4)]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$\begin{matrix} A_{\sigma\sigma kk} \\ \sigma kk\sigma \end{matrix} = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \left\{\frac{8}{45}[5W_0(0,0) - 30W_0(0,2) + 45W_0(2,2) + 4W_2(0,0)] \pm \frac{8}{525}[63W_1(1,1) - 210W_1(1,3) + 175W_1(3,3) + 12W_3(1,1)]\right\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$\begin{matrix} A_{\sigma\sigma ks} \\ \sigma ks\sigma \end{matrix} = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \left\{\frac{16}{315\sqrt{3}}[7W_0(0,1) - 35W_0(0,3) - 21W_0(1,2) + 105W_0(2,3) + 2W_2(0,1) + 14W_2(0,3)] \pm \frac{8}{525\sqrt{3}}[63W_1(0,1) - 105W_1(0,3) - 168W_1(1,2) + 105W_1(1,4) + 280W_1(2,3) + 12W_3(0,1) - 12W_3(1,2)]\right\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\sigma\sigma\sigma k} = \frac{8}{315}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 [35W_0(0,0) - 231W_0(0,2) + 35W_0(0,4) + 378W_0(2,2) - 105W_0(2,4) + 28W_2(0,0) - 24W_2(0,2) + 28W_2(0,4)]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right) = A_{\sigma k \sigma k}\cdot\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$A_{\pi k \pi k} = \frac{4}{315}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 [-14W_0(0,0) + 126W_0(0,2) - 70W_0(0,4) - 252W_0(2,2) + 210W_0(2,4) - 4W_2(0,0) - 24W_2(0,2) + 28W_2(0,4)]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\pi s \pi k} = \frac{4}{315\cdot\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 [-14W_0(0,1) + 42W_0(0,3) + 84W_0(1,2) - 70W_0(1,4) - 252W_0(2,3) + 210W_0(3,4) - 4W_2(0,1) - 24W_2(1,2) + 28W_2(1,4)]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\pi\pi kk} = A_{\pi kk\pi} = \frac{4}{1575}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 [-21W_1^1(0,0) + 210W_1^1(0,2) - 525W_1^1(2,2) - 4W_3^1(0,0)]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\pi\pi ks} = A_{\pi ks\pi} = \frac{4}{1575\cdot\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 [-21W_1^1(0,1) + 105W_1^1(1,2) + 105W_1^1(0,3) - 525W_1^1(2,3) - 4W_3^1(0,1)]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$A_{\pi\sigma\pi k} = \frac{4}{315}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 [-14W_0(0,0) + 126W_0(0,2) - 70W_0(0,4) - 252W_0(2,2) + 210W_0(2,4) - 4W_2(0,0) - 24W_2(0,2) + 28W_2(0,4)]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right) = A_{\pi k \pi k}\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$A_{\pi\pi\sigma k} = A_{\pi\sigma k\pi} = \frac{4}{1575}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 [-21W_1^1(0,0) + 210W_1^1(0,2) + 525W_1^1(2,2) - 4W_3^1(0,0)]\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right) = A_{\pi\pi kk}\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

6.) $$L_{\alpha\beta\gamma\bar{\delta}} = \left(a_\alpha(1)\,a_\beta(2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|a_\gamma(1)\,b_\delta(2)\right)$$ s. Gl. (8f)

$$L_{kkk\bar{k}} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^5 \left\{G_0(0)[-W_0(0,2) + 3W_0(2,2)] + G_0(2)[W_0(0,0) - 3W_0(0,2)] - 2G_2(0)\cdot W_2(0,2) + 2G_2(2)\cdot W_2(0,0)\right\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

Tab. 1. Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale (Fortsetzung).

$$L_{\substack{kkk\bar{s}\\ksk\bar{k}}} = \frac{4}{15\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^6 \Big\{ 5G_0(0)[-W_0(1,2)+3W_0(2,3)] + 5G_0(2)[W_0(0,1)-3W_0(0,3)]$$
$$-10[G_2(0)\cdot W_2(1,2)-G_2(2)\cdot W_2(0,1)] \mp 3G_1(0)[-3W_1 0,2)+5W_1(2,2)]$$
$$\pm 3G_1(2)[3W_1(0,0)-5W_1(0,2)] \pm 6[G_3(0)\cdot W_3(0,2)-G_3(2)\cdot W_3(0,0)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{kks\bar{k}} = \frac{4}{3\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^6 \Big\{ G_0(0)[-W_0(0,3)+3W_0(2,3)] + G_0(1)[-W_0(0,2)+3W_0(2,2)$$
$$+G_0(2)[W_0(0,1)-3W_0(1,2)] + G_0(3)[W_0(0,0)-3W_0(0,2)]$$
$$-2[G_2(0)\cdot W_2(0,3)+G_2(1)\cdot W_2(0,2)-G_2(2)\cdot W_2(0,1)-G_2(3)\cdot W_2(0,0)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{kks\bar{s}\\ks\bar{s}k}} = \frac{4}{45}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ 5G_0(0)[-W_0(1,3)+3W_0(3,3)] + 5G_0(1)[-W_0(1,2)+3W_0(2,3)]$$
$$+5G_0(2)[W_0(1,1)-3W_0(1,3)] + 5G_0(3)[W_0(0,1)-3W_0(0,3)]$$
$$\pm 3G_1(0)[3W_1(0,3)-5W_1(2,3)] \pm 3G_1(1)[3W_1(0,2)-5W_1(2,2)]$$
$$\pm 3G_1(2)[-3W_1(0,1)+5W_1(1,2)] \pm 3G_1(3)[-3W_1(0,0)+5W_1(0,2)]$$
$$-10[G_2(0)\cdot W_2(1,3)+G_2(1)\cdot W_2(1,2)-G_2(2)\cdot W_2(1,1)-G_2(3)\cdot W_2(0,1)]$$
$$\pm 6[G_3(0)\cdot W_3(0,3)+G_3(1)\cdot W_3(0,2)-G_3(2)\cdot W_3(0,1)-G_3(3)\cdot W_3(0,0)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{ks\bar{k}s} = \frac{4}{315}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ 7G_0(0)[3W_0(0,2)-10W_0(2,2)+15W_0(2,4)]$$
$$+7G_0(2)[-3W_0(0,0)+10W_0(0,2)-15W_0(0,4)]$$
$$+20G_2(0)[3W_2(0,2)-7W_2(2,2)] + 20G_2(2)[-3W_2(0,0)+7W_2(0,2)]$$
$$+24[G_4(0)\cdot W_4(0,2)-G_4(2)\cdot W_4(0,0)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{sks\bar{k}} = \frac{4}{9}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ G_0(0)[-W_0(0,4)+3W_0(2,4)] + 2G_0(1)[-W_0(0,3)+3W_0(2,3)]$$
$$+2G_0(3)[W_0(0,1)-3W_0(1,2)] + G_0(4)[W_0(0,0)-3W_0(0,2)]$$
$$-2G_2(0)\cdot W_2(0,4)-4G_2(1)\cdot W_2(0,3)+4G_2(3)\cdot W_2(0,1)+2G_2(4)\cdot W_2(0,0) \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{sss\bar{k}\\sks\bar{s}}} = \frac{4}{45\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 5G_0(0)[-W_0(1,4)+3W_0(3,4)] + 10G_0(1)[-W_0(1,3)+3W_0(3,3)]$$
$$+10G_0(3)[W_0(1,1)-3W_0(1,3)] + 5G_0(4)[W_0(0,1)-3W_0(0,3)]$$
$$\pm 3G_1(0)[-3W_1(0,4)+5W_1(2,4)] \pm 6G_1(1)[-3W_1(0,3)+5W_1(2,3)]$$
$$\pm 6G_1(3)[+3W_1(0,1)-5W_1(1,2)] \pm 3G_1(4)[3W_1(0,0)-5W_1(0,2)]$$
$$-10G_2(0)\cdot W_2(1,4)-20G_2(1)\cdot W_2(1,3)$$
$$+20G_2(3)\cdot W_2(1,1)+10G_2(4)\cdot W_2(0,1)$$
$$\mp 6G_3(0)\cdot W_3(0,4) \mp 12G_3(1)\cdot W_3(0,3)$$
$$\pm 12G_3(3)\cdot W_3(0,1) \pm 6G_2(4)\cdot W_3(0,0) \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{kss\bar{s}} = \frac{4}{315\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 7G_0(0)[3W_0(0,3)-10W_0(2,3)+15W_0(3,4)]$$
$$+7G_0(1)[3W_0(0,2)-10W_0(2,2)+15W_0(2,4)]$$
$$+7G_0(2)[-3W_0(0,1)+10W_0(1,2)-15W_0(1,4)]$$
$$+7G_0(3)[-3W_0(0,0)+10W_0(0,2)-15W_0(0,4)]$$
$$+20G_2(0)[3W_2(0,3)-7W_2(2,3)] + 20G_2(1)[3W_2(0,2)-7W_2(2,2)]$$
$$+20G_2(2)[-3W_2(0,1)+7W_2(1,2)] + 20G_2(3)[-3W_2(0,0)+7W_2(0,2)]$$
$$+24[G_4(0)\cdot W_4(0,3)+G_4(1)\cdot W_4(0,2)-G_4(2)\cdot W_4(0,1)-G_4(3)\cdot W_4(0,0)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\sigma kk\bar{k}} = L_{kkk\bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^6 \Big\{ G_0(1)[-W_0(0,3)+3W_0(2,3)] + G_0(3)[W_0(0,1)-3W_0(1,2)]$$
$$-2[G_2(1)\cdot W_2(0,3)-G_2(3)\cdot W_2(0,1)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

Tab. 1. Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale (Fortsetzung).

$$L_{\substack{\sigma s k \bar{k} \\ \sigma k k \bar{s}}} = L_{\substack{k s k \bar{k} \\ k k \bar{s} s}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \frac{4}{15\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ 5G_0(1)[-W_0(1,3) + 3W_0(3,3)]$$
$$+ 5G_0(3)[W_0(1,1) - 3W_0(1,3)]$$
$$\pm 3G_1(1)[-3W_1(0,3) + 5W_1(2,3)]$$
$$\pm 3G_1(3)[3W_1(0,1) - 5W_1(1,2)]$$
$$- 10[G_2(1)\cdot W_2(1,3) - G_2(3)\cdot W_2(1,1)]$$
$$\pm 6[G_3(1)\cdot W_3(0,3) - G_3(3)\cdot W_3(0,1)]\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\sigma k s \bar{k}} = \frac{4}{3\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ G_0(0)[-W_0(0,3) + 3W_0(2,3)]$$
$$+ G_0(1)[-W_0(0,2) - W_0(0,4) + 3W_0(2,2) + 3W_0(2,4)]$$
$$+ G_0(2)[W_0(0,1) - W_0(0,3) - 3W_0(1,2) + 3W_0(2,3)]$$
$$+ G_0(3)[W_0(0,0) - 2W_0(0,2) - 3W_0(2,2)] + G_0(4)[W_0(0,1) - 3W_0(1,2)]$$
$$- 2G_2(0)\cdot W_2(0,3) - 2G_2(1)[W_2(0,2) + W_2(0,4)] + 2G_2(2)[W_2(0,1) - W_2(0,3)]$$
$$+ 2G_2(3)[W_2(0,0) + W_2(0,2)] + 2G_2(4)\cdot W_2(0,1)\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\sigma s k \bar{s}} = L_{k s k \bar{s}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \frac{4}{315}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 7G_0(1)[3W_0(0,3) - 10W_0(2,3) + 15W_0(3,4)]$$
$$+ 7G_0(3)[-3W_0(0,1) + 10W_0(1,2) - 15W_0(1,4)]$$
$$+ 20G_2(1)[3W_2(0,3) - 7W_2(2,3)]$$
$$+ 20G_2(3)[-3W_2(0,1) + 7W_2(1,2)]$$
$$+ 24[G_4(1)\cdot W_4(0,3) - G_4(3)\cdot W_4(0,1)]\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\sigma k s \bar{s} \\ \sigma s s \bar{k}}} = \frac{4}{45}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 5G_0(0)[-W_0(1,3) + 3W_0(3,3)]$$
$$+ 5G_0(1)[-W_0(1,2) - W_0(1,4) + 3W_0(2,3) + 3W_0(3,4)]$$
$$- 5G_0(2)[-W_0(1,1) + 4W_0(1,3) - 3W_0(3,3)]$$
$$- 5G_0(3)[-W_0(0,1) + 3W_0(0,3) - W_0(1,2) + 3W_0(2,3)]$$
$$- 5G_0(4)[-W_0(1,1) + 3W_0(1,3)] \pm 3G_1(0)[3W_1(0,3) - 5W_1(2,3)]$$
$$\pm 3G_1(1)[3W_1(0,2) + 3W_1(0,4) - 5W_1(2,2) - 5W_1(2,4)]$$
$$\mp 3G_1(2)[3W_1(0,1) - 3W_1(0,3) - 5W_1(1,2) + 5W_1(2,3)]$$
$$\mp 3G_1(3)[3W_1(0,0) - 2W_1(0,2) - 5W_1(2,2)] \mp 3G_1(4)[3W_1(0,1) - 5W_1(1,2)]$$
$$- 10G_2(0)\cdot W_2(1,3) - 10G_2(1)[W_2(1,2) + W_2(1,4)]$$
$$+ 10G_2(2)[W_2(1,1) - W_2(1,3)]$$
$$+ 10G_2(3)[W_2(0,1) + W_2(1,2)] + 10G_2(4)\cdot W_2(1,1)$$
$$\pm 6G_3(0)\cdot W_3(0,3) \pm 6G_3(1)[W_3(0,2) + W_3(0,4)]$$
$$\mp 6G_3(2)[W_3(0,1) - W_3(0,3)]$$
$$\mp 6G_3(3)[W_3(0,0) + W_3(0,2)] \mp 6G_3(4)\cdot W_3(0,1)\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{k\sigma k \bar{k} \\ k k k \bar{\sigma}}} = L_{k k k \bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \pm \frac{4}{5}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^6 \Big\{ G_1(0)[-3W_1(1,2) + 5W_1(2,3)]$$
$$+ G_1(2)[3W_1(0,1) - 5W_1(0,3)]$$
$$- 2G_3(0)\cdot W_3(1,2) + 2G_3(2)\cdot W_3(0,1)\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{k\sigma k \bar{s} \\ k s k \bar{\sigma}}} = \frac{4}{105\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ 7G_0(0)[-2W_0(1,2) + 10W_0(2,3)] - 7G_0(2)[-2W_0(0,1) + 10W_0(0,3)]$$
$$\pm 21G_1(0)[3W_1(0,2) - 8W_1(2,2) + 5W_1(2,4)]$$
$$\mp 21G_1(2)[3W_1(0,0) - 8W_1(0,2) + 5W_1(0,4)]$$
$$- 10G_2(0)[W_2(1,2) + 7W_2(2,3)] + 10G_2(2)[W_2(0,1) + 7W_2(0,3)]$$
$$\pm 42G_3(0)[W_3(0,2) - W_3(2,2)] \mp 42G_3(2)[W_3(0,0) - W_3(0,2)]$$
$$+ 24[G_4(0)\cdot W_4(1,2) - G_4(2)\cdot W_4(0,1)]\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

Tab. 1. Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale (Fortsetzung).

$$L_{\substack{k\sigma s\bar{k}\\ kks\bar{\sigma}}} = L_{kks\bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \pm \frac{4}{5\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ G_1(0)\left[-3W_1(1,3)+5W_1(3,3)\right] + G_1(1)\left[-3W_1(1,2)+5W_1(2,3)\right] + G_1(2)\left[3W_1(1,1)-5W_1(1,3)\right] + G_1(3)\left[3W_1(0,1)-5W_1(0,3)\right] - 2\left[G_3(0)\cdot W_3(1,3)+G_3(1)\cdot W_3(1,2) - G_3(2)\cdot W_3(1,1)-G_3(3)\cdot W_3(0,1)\right]\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{k\sigma s\bar{s}\\ ks s\bar{\sigma}}} = \frac{4}{315}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 14G_0(0)\left[-W_0(1,3)+5W_0(3,3)\right] + 14G_0(1)\left[-W_0(1,2)+5W_0(2,3)\right] - 14G_0(2)\left[-W_0(1,1)+5W_0(1,3)\right] - 14G_0(3)\left[-W_0(0,1)+5W_0(0,3)\right] \pm 21G_1(0)\left[3W_1(0,3)-8W_1(2,3)+5W_1(3,4)\right] \pm 21G_1(1)\left[3W_1(0,2)-8W_1(2,2)+5W_1(2,4)\right] \mp 21G_1(2)\left[3W_1(0,1)-8W_1(1,2)+5W_1(1,4)\right] \mp 21G_1(3)\left[3W_1(0,0)-8W_1(0,2)+5W_1(0,4)\right] - 10G_2(0)\left[W_2(1,3)+7W_2(3,3)\right] - 10G_2(1)\left[W_2(1,2)+7W_2(2,3)\right] + 10G_2(2)\left[W_2(1,1)+7W_2(1,3)\right] + 10G_2(3)\left[W_2(0,1)+7W_2(0,3)\right] \pm 42G_3(0)\left[W_3(0,3)-W_3(2,3)\right] \pm 42G_3(1)\left[W_3(0,2)-W_3(2,2)\right] \mp 42G_3(2)\left[W_3(0,1)-W_3(1,2)\right] \mp 42G_3(3)\left[W_3(0,0)-W_3(0,2)\right] + 24\left[G_4(0)\cdot W_4(1,3)+G_4(1)\cdot W_4(1,2) - G_4(2)\cdot W_4(1,1)-G_4(3)\cdot W_4(0,1)\right]\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{s\sigma s\bar{k}\\ sks\bar{\sigma}}} = L_{sks\bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \pm \frac{4}{15}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ G_1(0\ \left[-3W_1(1,4)+5W_1(3,4)\right] + 2G_1(1)\left[-3W_1(1,3)+5W_1(3,3)\right] + 2G_1(3)\left[3W_1(1,1)-5W_1(1,3)\right] + G_1(4)\left[3W_1(0,1)-5W_1(0,3)\right] - 2G_3(0)\cdot W_3(1,4) - 4G_3(1)\cdot W_3(1,3) + 4G_3(3)\cdot W_3(1,1)+2G_3(4)\cdot W_3(0,1)\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a^0}\right)$$

$$L_{k\sigma k\bar{\sigma}} = \frac{4}{105}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ 7G_0(0)\left[-5W_0(0,2)+18W_0(2,2)-5W_0(2,4)\right] - 7G_0(2)\left[-5W_0(0,0)+18W_0(0,2)-5W_0(0,4)\right] + 10G_2(0)\left[-7W_2(0,2)+6W_2(2,2)-7W_2(2,4)\right] - 10G_2(2)\left[-7W_2(0,0)+6W_2(0,2)-7W_2(0,4)\right] + 24\left[G_4(0)\cdot W_4(2,2)-G_4(2)\cdot W_4(0,2)\right]\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{k\sigma s\bar{\sigma}} = \frac{4}{105\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 7G_0(0)\left[-5W_0(0,3)+18W_0(2,3)-5W_0(3,4)\right] + 7G_0(1)\left[-5W_0(0,2)+18W_0(2,2)-5W_0(2,4)\right] - 7G_0(2)\left[-5W_0(0,1)+18W_0(1,2)-5W_0(1,4)\right] - 7G_0(3)\left[-5W_0(0,0)+18W_0(0,2)-5W_0(0,4)\right] + 10G_2(0)\left[-7W_2(0,3)+6W_2(2,3)-7W_2(3,4)\right] + 10G_2(1)\left[-7W_2(0,2)+6W_2(2,2)-7W_2(2,4)\right] - 10G_2(2)\left[-7W_2(0,1)+6W_2(1,2)-7W_2(1,4)\right] - 10G_2(3)\left[-7W_2(0,0)+6W_2(0,2)-7W_2(0,4)\right] + 24\left[G_4(0)\cdot W_4(2,3)+G_4(1)\cdot W_4(2,2) - G_4(2)\cdot W_4(1,2)-G_4(3)\cdot W_4(0,2)\right]\Big\} Z^*\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\sigma\sigma k\bar{k}\\ kk\sigma\bar{\sigma}}} = L_{\sigma kk\bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \pm \frac{4}{5}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ G_1(0)\left[-3W_1(1,2)+5W_1(2,3)\right] + G_1(1)\left[-3W_1(1,3)+5W_1(3,3)\right] - G_1(2)\left[-3W_1(0,1)+5W_1(0,3)\right] - G_1(3)\left[-3W_1(1,1)+5W_1(1,3)\right] - 2\left[G_3(0)\cdot W_3(1,2)+G_3(1)\cdot W_3(1,3) - G_3(2)\cdot W_3(0,1)-G_3(3)\cdot W_3(1,1)\right]\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

Tab. 1. Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale (Fortsetzung).

$$L_{\substack{\sigma\sigma k\bar{s}\\ k s\sigma\bar{\sigma}}} = \frac{4}{105\cdot\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8\Big\{ 14\,G_0(0)\,[-W_0(1,2)+5W_0(2,3)] + 14\,G_0(1)\,[-W_0(1,3)+5W_0(3,3)]$$
$$-14\,G_0(2)\,[-W_0(0,1)+5W_0(0,3)] - 14\,G_0(3)\,[-W_0(1,1)+5W_0(1,3)]$$
$$\pm 21\,G_1(0)\,[3W_1(0,2) - 8W_1(2,2)+5W_1(2,4)]$$
$$\pm 21\,G_1(1)\,[3W_1(0,3) - 8W_1(2,3)+5W_1(3,4)]$$
$$\mp 21\,G_1(2)\,[3W_1(0,0) - 8W_1(0,2)+5W_1(0,4)]$$
$$\mp 21\,G_1(3)\,[3W_1(0,1) - 8W_1(1,2)+5W_1(1,4)]$$
$$-10\,G_2(0)\,[W_2(1,2)+7W_2(2,3)] - 10\,G_2(1)\,[W_2(1,3)+7W_2(3,3)]$$
$$+10\,G_2(2)\,[W_2(0,1)+7W_2(0,3)] + 10\,G_2(3)\,[W_2(1,1)+7W_2(1,3)]$$
$$\pm 42\,G_3(0)\,[W_3(0,2) - W_3(2,2)] \pm 42\,G_3(1)\,[W_3(0,3) - W_3(2,3)]$$
$$\mp 42\,G_3(2)\,[W_3(0,0) - W_3(0,2)] \mp 42\,G_3(3)\,[W_3(0,1) - W_3(1,2)]$$
$$+24\,[G_4(0)\cdot W_1(1,2) + G_4(1)\cdot W_4(1,3)$$
$$- G_4(2)\cdot W_4(0,1) - G_4(3)\cdot W_4(1,1)]\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\sigma\sigma s\bar{k}\\ s k\sigma\bar{\sigma}}} = L_{\sigma k s\bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \pm \frac{4}{5\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8\Big\{ G_1(0)\,[-3W_1(1,3)+5W_1(3,3)]$$
$$+G_1(1)\,[-3W_1(1,2) - 3W_1(1,4)+5W_1(2,3)+5W_1(3,4)]$$
$$+G_1(2)\,[3W_1(1,1) - 8W_1(1,3)+5W_1(3,3)]$$
$$+G_1(3)\,[3W_1(0,1) - 5W_1(0,3)+3W_1(1,2) - 5W_1(2,3)]$$
$$+G_1(4)\,[3W_1(1,1) - 5W_1(1,3)]$$
$$-2\,G_3(0)\cdot W_3(1,3) - 2\,G_3(1)\,[W_3(1,2)+W_3(1,4)]$$
$$+2\,G_3(2)\,[W_3(1,1) - W_3(1,3)]$$
$$+2\,G_3(3)\,[W_3(0,1)+W_3(1,2)] + 2\,G_3(4)\cdot W_3(1,1)\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\sigma k\sigma\bar{k}} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7\Big\{ [G_0(0) - G_0(4)]\,[-W_0(0,2)+3W_0(2,2)]$$
$$+2\,G_0(1)\;[-W_0(0,3)+3W_0(2,3)]$$
$$+\;G_0(2)\;[W_0(0,0) - 3W_0(0,2) - W_0(0,4)+3W_0(2,4)]$$
$$+2\,G_0(3)\;[W_0(0,1) - 3W_0(1,2)]$$
$$-2\,[G_2(0) - G_2(4)]\,W_2(0,2) - 4\,G_2(1)\cdot W_2(0,3)$$
$$+2\,G_2(2)\,[W_2(0,0) - W_2(0,4)] + 4\,G_2(3)\cdot W_2(0,1)\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\sigma k\sigma\bar{s}\\ \sigma s\sigma\bar{k}}} = \frac{4}{15\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8\Big\{ 5\,[G_0(0) - G_0(4)]\,[-W_0(1,2)+3W_0(2,3)]$$
$$+10\,G_0(1)\cdot[-W_0(1,3)+3W_0(3,3)]$$
$$+\;5\,G_0(2)\cdot[W_0(0,1) - 3W_0(0,3) - W_0(1,4)+3W_0(3,4)]$$
$$+10\,G_0(3)\cdot[W_0(1,1) - 3W_0(1,3)]$$
$$\mp[3\,G_1(0) - G_1(4)][-3W_1(0,2)+5W_1(2,2)]$$
$$\mp\;6\,G_1(1)\;[-3W_1(0,3)+5W_1(2,3)]$$
$$\mp\;3\,G_1(2)\;[3W_1(0,0) - 5W_1(0,2) - 3W_1(0,4)+5W_1(2,4)]$$
$$\mp\;6\,G_1(3)\;[3W_1(0,1) - 5W_1(1,2)]$$
$$-10\,[G_2(0) - G_2(4)]\cdot W_2(1,2) - 20\,G_2(1)\cdot W_2(1,3)$$
$$+10\cdot G_2(2)\,[W_2(0,1) - W_2(1,4)] + 20\,G_2(3)\cdot W_2(1,1)$$
$$\pm\;6\,[G_3(0) - G_3(4)]\cdot W_3(0,2) \pm 12\,G_3(1)\cdot W_3(0,3)$$
$$\mp\;6\,G_3(2)\,[W_3(0,0) - W_3(0,4)] \mp 12\,G_3(3)\cdot W_3(0,1)\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\sigma k\sigma\bar{\sigma}\\ \sigma\sigma k\bar{k}}} = L_{\sigma k\sigma\bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \pm \frac{4}{5}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8\Big\{ [G_1(0) - G_1(4)]\,[3W_1(1,2) - 5W_1(2,3)]$$
$$+2\,G_1(1)\;[3W_1(1,3) - 5W_1(3,3)]$$
$$+\;G_1(2)\;[-3W_1(0,1)+5W_1(0,3)+3W_1(1,4) - 5W_1(3,4)]$$
$$+2\,G_1(3)\;[-3W_1(1,1)+5W_1(1,3)]$$
$$+2\,[G_3(0) - G_3(4)]\,W_3(1,2)+4\,G_3(1)\cdot W_3(1,3)$$
$$-2\,G_3(2)\,[W_3(0,1) - W_3(1,4)] - 4\,G_3(3)\cdot W_3(1,1)\Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)$$

Tab. 1. Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale (Fortsetzung).

$$
\begin{aligned}
L_{k\sigma\sigma\bar{\sigma}} = \frac{4}{105}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ & 7G_0(0)[-5W_0(0,2)+18W_0(2,2)-5W_0(2,4)] \\
& + 7G_0(1)[-5W_0(0,3)+18W_0(2,3)-5W_0(3,4)] \\
& + 7G_0(2)[5W_0(0,0)-18W_0(0,2)+5W_0(0,4)] \\
& + 7G_0(3)[5W_0(0,1)-18W_0(1,2)+5W_0(1,4)] \\
& + 10G_2(0)[-7W_2(0,2)+6W_2(2,2)-7W_2(2,4)] \\
& + 10G_2(1)[-7W_2(0,3)+6W_2(2,3)-7W_2(3,4)] \\
& + 10G_2(2)[+7W_2(0,0)-6W_2(0,2)+7W_2(0,4)] \\
& + 10G_2(3)[+7W_2(0,1)-6W_2(1,2)+7W_2(1,4)] \\
& + 24[G_4(0)\cdot W_4(2,2)+G_4(1)\cdot W_4(2,3) \\
& \quad -G_4(2)\cdot W_4(0,2)-G_4(3)\cdot W_4(1,2)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
L_{\pi k\pi\bar{k}} = \frac{2}{3}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ & G_0(0)[W_0(0,2)-W_0(0,4)-3W_0(2,2)+3W_0(2,4)] \\
& + G_0(2)[-W_0(0,0)+3W_0(0,2)+W_0(0,4)-3W_0(2,4)] \\
& + G_0(4)[W_0(0,0)-4W_0(0,2)+3W_0(2,2)] \\
& + 2G_2(0)[W_2(0,2)-W_2(0,4)]+2G_2(2)[-W_2(0,0)+W_2(0,4)] \\
& + 2G_2(4)[W_2(0,0)-W_2(0,2)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
L_{\substack{\pi k\pi\bar{s}\\ \pi s\pi\bar{k}}} = \frac{2}{15\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ & 5G_0(0)[W_0(1,2)-W_0(1,4)-3W_0(2,3)+3W_0(3,4)] \\
& + 5G_0(2)[-W_0(0,1)+3W_0(0,3)+W_0(1,4)-3W_0(3,4)] \\
& + 5G_0(4)[W_0(0,1)-3W_0(0,3)-W_0(1,2)+3W_0(2,3)] \\
& \pm 3G_1(0)[-3W_1(0,2)+3W_1(0,4)+5W_1(2,2)-5W_1(2,4)] \\
& \pm 3G_1(2)[3W_1(0,0)-5W_1(0,2)-3W_1(0,4)+5W_1(2,4)] \\
& \pm 3G_1(4)[-3W_1(0,0)+8W_1(0,2)-5W_1(2,2)] \\
& + 10G_2(0)[W_2(1,2)-W_2(1,4)]+10G_2(2)[-W_2(0,1)+W_2(1,4)] \\
& + 10G_2(4)[W_2(0,1)-W_2(1,2)]\pm 6G_3(0)[-W_3(0,2)+W_3(0,4)] \\
& \pm 6G_3(2)[+W_3(0,0)-W_3(0,4)]\pm 6G_3(4)[-W_3(0,0)+W_3(0,2)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
L_{k\pi k\bar{\pi}} = \frac{4}{105}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ & 7G_0(0)[W_0(0,2)-6W_0(2,2)+5W_0(2,4)] \\
& + 7G_0(2)[-W_0(0,0)+6W_0(0,2)-5W_0(0,4)] \\
& + 5G_2(0)[W_2(0,2)+6W_2(2,2)-7W_2(2,4)] \\
& + 5G_2(2)[-W_2(0,0)-6W_2(0,2)+7W_2(0,4)] \\
& + 12G_4(0)[-W_4(0,2)+W_4(2,2)] \\
& + 12G_4(2)[W_4(0,0)-W_4(0,2)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
L_{k\pi s\bar{\pi}} = \frac{4}{105\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ & 7G_0(0)[W_0(0,3)-6W_0(2,3)+5W_0(3,4)] \\
& + 7G_0(1)[W_0(0,2)-6W_0(2,2)+5W_0(2,4)] \\
& + 7G_0(2)[-W_0(0,1)+6W_0(1,2)-5W_0(1,4)] \\
& + 7G_0(3)[-W_0(0,0)+6W_0(0,2)-5W_0(0,4)] \\
& + 5G_2(0)[W_2(0,3)+6W_2(2,3)-7W_2(3,4)] \\
& + 5G_2(1)[W_2(0,2)+6W_2(2,2)-7W_2(2,4)] \\
& + 5G_2(2)[-W_2(0,1)-6W_2(1,2)+7W_2(1,4)] \\
& + 5G_2(3)[-W_2(0,0)-6W_2(0,2)+7W_2(0,4)] \\
& + 12G_4(0)[-W_4(0,3)+W_4(2,3)]+12G_4(1)[-W_4(0,2)+W_4(2,2)] \\
& + 12G_4(2)[W_4(0,1)-W_4(1,2)]+12G_4(3)[W_4(0,0)-W_4(0,2)] \Big\}\left(Z^*\frac{e^2}{a_0}\right)
\end{aligned}
$$

Tab. 1. Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale (Fortsetzung).

$$L_{k\pi\sigma\bar{\pi}} = L_{k\pi k\bar{\pi}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \frac{4}{105}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 7G_0(1)[W_0(0,3) - 6W_0(2,3) + 5W_0(3,4)] + 7G_0(3)[-W_0(0,1) + 6W_0(1,2) - 5W_0(1,4)] + 5G_2(1)[W_2(0,3) + 6W_2(2,3) - 7W_2(3,4)] + 5G_2(3)[-W_2(0,1) - 6W_2(1,2) + 7W_2(1,4)] + 12G_4(1)[-W_4(0,3) + W_4(2,3)] + 12G_4(3)[+W_4(0,1) - W_4(1,2)] \Big\} \left(Z^* \frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\pi\sigma\pi\bar{k}\\ \pi k\pi\bar{\sigma}}} = L_{\pi k\pi\bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \pm \frac{2}{5}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ G_1(0)[3W_1(1,2) - 3W_1(1,4) - 5W_1(2,3) + 5W_1(3,4)] + G_1(2)[-3W_1(0,1) + 5W_1(0,3) + 3W_1(1,4) - 5W_1(3,4)] + G_1(4)[3W_1(0,1) - 5W_1(0,3) - 3W_1(1,2) + 5W_1(2,3)] + 2G_3(0)[W_3(1,2) - W_3(1,4)] + 2G_3(2)[-W_3(0,1) + W_3(1,4)] + 2G_3(4)[W_3(0,1) - W_3(1,2)] \Big\} \left(Z^* \frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\pi\pi k\bar{k}} = L_{kk\pi\bar{\pi}} = \frac{1}{45}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^7 \Big\{ 9G_1^1(0)[W_1^1(0,2) - 5W_1^1(2,2)] - 9G_1^1(2)[W_1^1(0,0) - 5W_1^1(0,2)] + G_3^1(0)\cdot W_3^1(0,2) - G_3^1(2)\cdot W_3^1(0,0) \Big\} \left(Z^* \frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\pi\pi s\bar{k}} = L_{sk\pi\bar{\pi}} = \frac{1}{45\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 9G_1^1(0)[W_1^1(0,3) - 5W_1^1(2,3)] + 9G_1^1(1)[W_1^1(0,2) - 5W_1^1(2,2)] - 9G_1^1(2)[W_1^1(0,1) - 5W_1^1(1,2)] - 9G_1^1(3)[W_1^1(0,0) - 5W_1^1(0,2)] + G_3^1(0)\cdot W_3^1(0,3) + G_3^1(1)\cdot W_3^1(0,2) - G_3^1(2)\cdot W_3^1(0,1) - G_3^1(3)\cdot W_3^1(0,0) \Big\} \left(Z^* \frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\pi\pi k\bar{s}\\ ks\pi\bar{\pi}}} = \frac{1}{1575\sqrt{3}}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 315G_1^1(0)[W_1^1(1,2) - 5W_1^1(2,3)] - 315G_1^1(2)[W_1^1(0,1) - 5W_1^1(0,3)] + 35[G_3^1(0)\cdot W_3^1(1,2) - G_3^1(2)\cdot W_3^1(0,1)] \mp 25G_2^1(0)[3W_2^1(0,2) - 7W_2^1(2,2)] \pm 25G_2^1(2)[3W_2^1(0,0) - 7W_2^1(0,2)] \mp 9[G_4^1(0)\cdot W_4^1(0,2) - G_4^1(2)\cdot W_4^1(0,0)] \Big\} \left(Z^* \frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\pi\pi\sigma\bar{k}} = L_{\sigma k\pi\bar{\pi}} = L_{\pi\pi k\bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \frac{1}{45}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 9G_1^1(1)[W_1^1(0,3) - 5W_1^1(2,3)] - 9G_1^1(3)[W_1^1(0,1) - 5W_1^1(1,2)] + G_3^1(1)\cdot W_3^1(0,3) - G_3^1(3)\cdot W_3^1(0,1) \Big\} \left(Z^* \frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$L_{\substack{\pi\pi k\bar{\sigma}\\ k\sigma\pi\bar{\pi}}} = L_{\pi\pi k\bar{k}}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \mp \frac{1}{1575}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^8 \Big\{ 25G_2^1(0)[3W_2^1(1,2) - 7W_2^1(2,3)] - 25G_2^1(2)[3W_2^1(0,1) - 7W_2^1(0,3)] + 9[G_4^1(0)\cdot W_4^1(1,2) - G_4^1(2)\cdot W_4^1(0,1)] \Big\} \left(Z^* \frac{e^2}{a_0}\right)$$

Tab. 1. Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale (Fortsetzung).

In Tab. 2 haben wir die Werte aller Integrale (8a) bis (8g), die ψ_k enthalten, für $\alpha = 1{,}0$ bis $\alpha = 7{,}0$ aufgeführt. Der Vergleich mit dem wenigen vorhandenen Zahlenmaterial ergab Übereinstimmung. Der Vollständigkeit halber haben wir in diese Tabelle auch die bereits vorhandenen Werte (so z. B. die der Orthogonalitätsintegrale, die in [13] bereits tabelliert sind) aufgenommen.

Tab. 3 enthält die Gleichungen, die den Übergang von den mit $\psi_{s'}$ gebildeten Integralen zu denen mit ψ_k und ψ_s darstellen. Z. B. ist:

$$A_{s'\sigma\sigma\sigma} = \left(b_{s'}(1)\,a_\sigma(2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|a_\sigma(1)\,b_\sigma(2)\right) = \Re\left\{\left(\beta b_k(1)\,a_\sigma(2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|a_\sigma(1)\,b_\sigma(2)\right) - \left(b_s(1)\,a_\sigma(2)\left|\frac{e_2}{r_{12}}\right|a_\sigma(1)\,b_\sigma(2)\right)\right\} = \Re\{\beta A_{k\sigma\sigma\sigma} - A_{s\sigma\sigma\sigma}\};$$

(für β und $\Re$ s. Gl. (6a) und (6b)).

Herrn Prof. Dr. K. Wirtz danke ich herzlich für die Unterstützung, die er dieser Arbeit zuteil werden ließ. Mein ebenso herzlicher Dank gebührt Frau I. Funke von der Rechengruppe des M.P.I. für Physik, die die umfangreichen numerischen Rechnungen mit großer Sorgfalt durchgeführt hat.

[13] R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff u. H. Orloff, J. chem. Physics 17, 1248 [1949].

$\alpha =$		1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
S_{kk}	=	0,85839	0,72517	0,58645	0,45831	0,34851	0,25919	0,18926	0,13609	$0{,}96577^{-1}$	$0{,}67772^{-1}$	$0{,}47096^{-1}$	$0{,}32449^{-1}$	$0{,}22189^{-1}$
S_{ks}	=	0,81418	0,74879	0,66415	0,56969	0,47429	0,38465	0,30490	0,23691	0,18089	0,13602	0,10089	$0{,}73944^{-1}$	$0{,}53613^{-1}$
$S_{k\sigma}$	=	0,42919	0,54388	0,58645	0,57289	0,52277	0,45359	0,37852	0,30619	0,24144	0,18637	0,14129	0,10546	$0{,}77662^{-1}$
J_{kk}	$= Z^*e^2/a_0$	0,36788	0,27891	0,20300	0,14365	$0{,}99574^{-1}$	$0{,}67944^{-1}$	$0{,}45789^{-1}$	$0{,}30550^{-1}$	$0{,}20214^{-1}$	$0{,}13282^{-1}$	$0{,}86756^{-2}$	$0{,}56379^{-2}$	$0{,}36475^{-2}$
J_{ks}	$= Z^*e^2/a_0$	0,24780	0,20934	0,16929	0,13230	0,10061	$0{,}74823^{-1}$	$0{,}54635^{-1}$	$0{,}39284^{-1}$	$0{,}27879^{-1}$	$0{,}19564^{-1}$	$0{,}13596^{-1}$	$0{,}93673^{-2}$	$0{,}64055^{-2}$
J_{sk}	$= Z^*e^2/a_0$	0,28320	0,25765	0,22139	0,18167	0,14372	0,11042	$0{,}82834^{-1}$	$0{,}60931^{-1}$	$0{,}44088^{-1}$	$0{,}31460^{-1}$	$0{,}22182^{-1}$	$0{,}15480^{-1}$	$0{,}10705^{-1}$
$J_{\sigma k}$	$= Z^*e^2/a_0$	0,24525	0,27891	0,27067	0,23941	0,19915	0,15854	0,12210	$0{,}91649^{-1}$	$0{,}67379^{-1}$	$0{,}48701^{-1}$	$0{,}34702^{-1}$	$0{,}24431^{-1}$	$0{,}17021^{-1}$
$J_{k\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$	0,12263	0,13946	0,13534	0,11971	$0{,}99574^{-1}$	$0{,}79268^{-1}$	$0{,}61052^{-1}$	$0{,}45825^{-1}$	$0{,}33690^{-1}$	$0{,}24350^{-1}$	$0{,}17351^{-1}$	$0{,}12215^{-1}$	$0{,}8511^{-2}$
K_{kk}	$= Z^*e^2/a_0$	0,36466	0,29184	0,23626	0,19528	0,16501	0,14227	0,12479	0,11104	$0{,}99973^{-1}$	$0{,}90899^{-1}$	$0{,}83330^{-1}$	$0{,}76922^{-1}$	$0{,}71428^{-1}$
K_{ks}	$= Z^*e^2/a_0$	0,25721	0,22400	0,19139	0,16328	0,14040	0,12216	0,10764	$0{,}9606^{-1}$	$0{,}86507^{-1}$	$0{,}78692^{-1}$	$0{,}72154^{-1}$	$0{,}66612^{-1}$	$0{,}61857^{-1}$
$K_{k\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}93994^{-1}$	$0{,}90840^{-1}$	$0{,}76922^{-1}$	$0{,}61605^{-1}$	$0{,}48395^{-1}$	$0{,}38011^{-1}$	$0{,}30149^{-1}$	$0{,}24260^{-1}$	$0{,}19831^{-1}$	$0{,}16463^{-1}$	$0{,}13862^{-1}$	$0{,}11824^{-1}$	$0{,}10200^{-1}$
D_{ks}	$= Z^{*2}e^2/a_0$	0,10620	$0{,}80515^{-1}$	$0{,}58602^{-1}$	$0{,}41468^{-1}$	$0{,}28745^{-1}$	$0{,}19614^{-1}$	$0{,}13218^{-1}$	$0{,}88190^{-2}$	$0{,}58352^{-2}$	$0{,}38342^{-2}$	$0{,}25044^{-2}$	$0{,}16275^{-2}$	$0{,}10530^{-2}$
A_{kkkk}	$= Z^*e^2/a_0$	0,21833	0,14842	$0{,}92078^{-1}$	$0{,}53311^{-1}$	$0{,}29254^{-1}$	$0{,}15383^{-1}$	$0{,}78136^{-2}$	$0{,}38568^{-2}$	$0{,}18585^{-2}$	$0{,}87743^{-3}$	$0{,}40701^{-3}$	$0{,}18593^{-3}$	$0{,}83800^{-4}$
A_{kkks}	$= Z^*e^2/a_0$	0,17839	0,13514	$0{,}93830^{-1}$	$0{,}61078^{-1}$	$0{,}36895^{-1}$	$0{,}21378^{-1}$	$0{,}11888^{-1}$	$0{,}63843^{-2}$	$0{,}33286^{-2}$	$0{,}16886^{-2}$	$0{,}84090^{-3}$	$0{,}40996^{-3}$	$0{,}19647^{-3}$
A_{ksks}	$= Z^*e^2/a_0$	0,17584	0,13759	0,10024	$0{,}68666^{-1}$	$0{,}44585^{-1}$	$0{,}27627^{-1}$	$0{,}16435^{-1}$	$0{,}94336^{-2}$	$0{,}52476^{-2}$	$0{,}28393^{-2}$	$0{,}14991^{-2}$	$0{,}77440^{-3}$	$0{,}39232^{-3}$
A_{kkss}	$= Z^*e^2/a_0$	0,14990	0,12438	$0{,}95317^{-1}$	$0{,}67963^{-1}$	$0{,}45506^{-1}$	$0{,}28866^{-1}$	$0{,}17480^{-1}$	$0{,}10171^{-1}$	$0{,}57170^{-2}$	$0{,}31185^{-2}$	$0{,}16569^{-2}$	$0{,}86024^{-3}$	$0{,}43752^{-3}$
A_{kssk}	$= Z^*e^2/a_0$	0,15232	0,12812	$0{,}99432^{-1}$	$0{,}71699^{-1}$	$0{,}48470^{-1}$	$0{,}30996^{-1}$	$0{,}18899^{-1}$	$0{,}11061^{-1}$	$0{,}62492^{-2}$	$0{,}34239^{-2}$	$0{,}18263^{-2}$	$0{,}95140^{-3}$	$0{,}48538^{-3}$
A_{ksss}	$= Z^*e^2/a_0$	0,15413	0,13214	0,10628	$0{,}80435^{-1}$	$0{,}57486^{-1}$	$0{,}39045^{-1}$	$0{,}25330^{-1}$	$0{,}15775^{-1}$	$0{,}94740^{-2}$	$0{,}55096^{-2}$	$0{,}31175^{-2}$	$0{,}17149^{-2}$	$0{,}92309^{-3}$
$A_{\sigma kkk}$	$= Z^*e^2/a_0$	0,10916	0,11132	$0{,}92078^{-1}$	$0{,}66639^{-1}$	$0{,}43881^{-1}$	$0{,}26920^{-1}$	$0{,}15627^{-1}$	$0{,}86778^{-2}$	$0{,}46463^{-2}$	$0{,}24129^{-2}$	$0{,}12210^{-2}$	$0{,}60427^{-3}$	$0{,}29330^{-3}$
$A_{\sigma kks}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}95144^{-1}$	0,10812	0,10011	$0{,}81434^{-1}$	$0{,}59071^{-1}$	$0{,}39942^{-1}$	$0{,}25389^{-1}$	$0{,}15344^{-1}$	$0{,}88913^{-2}$	$0{,}49637^{-2}$	$0{,}26970^{-2}$	$0{,}14222^{-2}$	$0{,}73557^{-3}$
$A_{\sigma skk}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}83246^{-1}$	$0{,}94586^{-1}$	$0{,}87550^{-1}$	$0{,}71262^{-1}$	$0{,}51615^{-1}$	$0{,}34882^{-1}$	$0{,}22162^{-1}$	$0{,}13386^{-1}$	$0{,}77515^{-2}$	$0{,}43237^{-2}$	$0{,}23484^{-2}$	$0{,}12374^{-2}$	$0{,}63975^{-3}$
$A_{\sigma ksk}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}60990^{-1}$	$0{,}70667^{-1}$	$0{,}66605^{-1}$	$0{,}54623^{-1}$	$0{,}40425^{-1}$	$0{,}27631^{-1}$	$0{,}17725^{-1}$	$0{,}10795^{-1}$	$0{,}62966^{-2}$	$0{,}35411^{-2}$	$0{,}19303^{-2}$	$0{,}10242^{-2}$	$0{,}53077^{-3}$
$A_{\sigma kss}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}56780^{-1}$	$0{,}71529^{-1}$	$0{,}73975^{-1}$	$0{,}66685^{-1}$	$0{,}54130^{-1}$	$0{,}40420^{-1}$	$0{,}28195^{-1}$	$0{,}18585^{-1}$	$0{,}11679^{-1}$	$0{,}70464^{-2}$	$0{,}41043^{-2}$	$0{,}23185^{-2}$	$0{,}12750^{-2}$
$A_{\sigma ssk}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}46303^{-1}$	$0{,}60097^{-1}$	$0{,}63808^{-1}$	$0{,}58772^{-1}$	$0{,}48535^{-1}$	$0{,}36744^{-1}$	$0{,}25916^{-1}$	$0{,}17237^{-1}$	$0{,}10913^{-1}$	$0{,}66246^{-2}$	$0{,}38787^{-2}$	$0{,}22008^{-2}$	$0{,}12149^{-2}$
$A_{\sigma sks}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}87921^{-1}$	0,10319	0,10024	$0{,}85833^{-1}$	$0{,}66877^{-1}$	$0{,}48348^{-1}$	$0{,}32870^{-1}$	$0{,}21226^{-1}$	$0{,}13119^{-1}$	$0{,}7808^{-2}$	$0{,}44972^{-2}$	$0{,}25168^{-2}$	$0{,}13731^{-2}$
$A_{\sigma k\sigma k}$	$= Z^*e^2/a_0$	−0,12091	$-0{,}52718^{-1}$	$-0{,}58442^{-2}$	$0{,}17319^{-1}$	$0{,}23750^{-1}$	$0{,}21516^{-1}$	$0{,}16302^{-1}$	$0{,}11089^{-1}$	$0{,}69987^{-2}$	$0{,}41763^{-2}$	$0{,}23823^{-2}$	$0{,}13108^{-2}$	$0{,}69971^{-3}$
$A_{\sigma k\sigma s}$	$= Z^*e^2/a_0$	−0,10939	$-0{,}55120^{-1}$	$-0{,}10385^{-1}$	$0{,}17084^{-1}$	$0{,}28483^{-1}$	$0{,}29101^{-1}$	$0{,}24377^{-1}$	$0{,}18137^{-1}$	$0{,}12424^{-1}$	$0{,}79946^{-2}$	$0{,}48951^{-2}$	$0{,}28774^{-2}$	$0{,}16344^{-2}$
$A_{\sigma\sigma kk}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}23130^{-1}$	$0{,}57478^{-1}$	$0{,}72155^{-1}$	$0{,}69058^{-1}$	$0{,}56249^{-1}$	$0{,}41007^{-1}$	$0{,}27538^{-1}$	$0{,}17350^{-1}$	$0{,}10386^{-1}$	$0{,}59609^{-2}$	$0{,}33025^{-2}$	$0{,}17756^{-2}$	$0{,}93027^{-3}$
$A_{\sigma kk\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}86034^{-1}$	0,10949	0,11200	$0{,}97538^{-1}$	$0{,}75395^{-1}$	$0{,}53213^{-1}$	$0{,}34971^{-1}$	$0{,}21700^{-1}$	$0{,}12846^{-1}$	$0{,}73103^{-2}$	$0{,}40237^{-2}$	$0{,}21522^{-2}$	$0{,}11229^{-2}$
$A_{\sigma\sigma ks}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}38383^{-1}$	$0{,}67439^{-1}$	$0{,}85673^{-1}$	$0{,}88715^{-1}$	$0{,}79508^{-1}$	$0{,}63923^{-1}$	$0{,}47207^{-1}$	$0{,}32559^{-1}$	$0{,}21226^{-1}$	$0{,}13202^{-1}$	$0{,}78890^{-2}$	$0{,}44807^{-2}$	$0{,}25524^{-2}$
$A_{\sigma ks\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}22607^{-1}$	$0{,}38561^{-1}$	$0{,}47537^{-1}$	$0{,}47843^{-1}$	$0{,}41767^{-1}$	$0{,}32785^{-1}$	$0{,}23691^{-1}$	$0{,}16019^{-1}$	$0{,}10257^{-1}$	$0{,}62744^{-2}$	$0{,}36929^{-2}$	$0{,}21767^{-2}$	$0{,}11630^{-2}$
$A_{\sigma\sigma\sigma k}$	$= Z^*e^2/a_0$	$-0{,}60453^{-1}$	$-0{,}39539^{-1}$	$-0{,}58442^{-2}$	$0{,}21649^{-1}$	$0{,}35625^{-1}$	$0{,}37653^{-1}$	$0{,}32604^{-1}$	$0{,}24950^{-1}$	$0{,}17497^{-1}$	$0{,}11485^{-1}$	$0{,}71469^{-2}$	$0{,}42601^{-2}$	$0{,}24490^{-2}$
$A_{\pi k\pi k}$	$= Z^*e^2/a_0$	0,16551	0,12095	$0{,}81132^{-1}$	$0{,}50817^{-1}$	$0{,}30111^{-1}$	$0{,}17047^{-1}$	$0{,}92912^{-2}$	$0{,}49044^{-2}$	$0{,}25190^{-2}$	$0{,}12636^{-2}$	$0{,}62095^{-3}$	$0{,}29968^{-3}$	$0{,}14234^{-3}$
$A_{\pi s\pi k}$	$= Z^*e^2/a_0$	0,14570	0,11706	$0{,}86900^{-1}$	$0{,}60204^{-1}$	$0{,}39307^{-1}$	$0{,}24395^{-1}$	$0{,}14497^{-1}$	$0{,}82989^{-2}$	$0{,}45997^{-2}$	$0{,}24785^{-2}$	$0{,}13029^{-2}$	$0{,}67010^{-3}$	$0{,}33801^{-3}$
$A_{\pi\pi kk} = A_{\pi kk\pi}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}27795^{-1}$	$0{,}20383^{-1}$	$0{,}13690^{-1}$	$0{,}85681^{-2}$	$0{,}50656^{-2}$	$0{,}28583^{-2}$	$0{,}15515^{-2}$	$0{,}81516^{-3}$	$0{,}41658^{-3}$	$0{,}20789^{-3}$	$0{,}10161^{-3}$	$0{,}48773^{-4}$	$0{,}23040^{-4}$

Tab. 2. Werte der Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale

($\alpha = \frac{Z}{2}\frac{R}{a_0}$; mit Z = Kernladungszahl, R = Kernabstand in Å, $a_0 = 0{,}5285$ Å; es bedeutet: $0{,}12345^{-2} = 0{,}12345 \cdot 10^{-2} = 0{,}0012345$).

α =	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$A_{\pi\pi ks} = A_{\pi ks\pi} = Z^*e^2/a_0$	0,30163^{-1}	0,23748^{-1}	0,17276^{-1}	0,11743^{-1}	0,75327^{-2}	0,45998^{-2}	0,26960^{-2}	0,15205^{-2}	0,83206^{-3}	0,44303^{-3}	0,23030^{-3}	0,11721^{-3}	0,58538^{-4}
$A_{\pi\sigma\pi k} = Z^*e^2/a_0$	0,82750^{-1}	0,90715^{-1}	0,81132^{-1}	0,63521^{-1}	0,45166^{-1}	0,29832^{-1}	0,18582^{-1}	0,11035^{-1}	0,62975^{-2}	0,34749^{-2}	0,18629^{-2}	0,97398^{-3}	0,49820^{-3}
$A_{\pi\pi\sigma k} = A_{\pi\sigma k\pi} = Z^*e^2/a_0$	0,13898^{-1}	0,15287^{-1}	0,13690^{-1}	0,10710^{-1}	0,75984^{-2}	0,50020^{-2}	0,31030^{-2}	0,18341^{-2}	0,10415^{-2}	0,57170^{-3}	0,30483^{-3}	0,15850^{-3}	0,80640^{-4}
$L_{kkk\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,25352	0,20268	0,15402	0,11280	0,80371^{-1}	0,56078^{-1}	0,38491^{-1}	0,26075^{-1}	0,17477^{-1}	0,11610^{-1}	0,76557^{-2}	0,50163^{-2}	0,32689^{-2}
$L_{kkk\bar{s}} = Z^*e^2/a_0$	0,21199	0,19293	0,16768	0,13982	0,11252	0,87889^{-1}	0,66952^{-1}	0,49939^{-1}	0,36594^{-1}	0,26409^{-1}	0,18811^{-1}	0,13248^{-1}	0,92378^{-2}
$L_{ksk\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,20274	0,17711	0,14750	0,11807	0,91511^{-1}	0,69094^{-1}	0,51060^{-1}	0,37066^{-1}	0,26512^{-1}	0,18783^{-1}	0,13079^{-1}	0,90512^{-2}	0,62121^{-2}
$L_{kks\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,18671	0,15176	0,11716	0,87022^{-1}	0,62757^{-1}	0,44237^{-1}	0,30626^{-1}	0,20900^{-1}	0,14096^{-1}	0,94144^{-2}	0,62369^{-2}	0,41033^{-2}	0,26835^{-2}
$L_{kks\bar{s}} = Z^*e^2/a_0$	0,16097	0,14650	0,12798	0,10734	0,86955^{-1}	0,68381^{-1}	0,52433^{-1}	0,39351^{-1}	0,28998^{-1}	0,21035^{-1}	0,15053^{-1}	0,10648^{-1}	0,74534^{-2}
$L_{kss\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,15658	0,13877	0,11703	0,94867^{-1}	0,74337^{-1}	0,56644^{-1}	0,42180^{-1}	0,30815^{-1}	0,22154^{-1}	0,15713^{-1}	0,11015^{-1}	0,76470^{-2}	0,52618^{-2}
$L_{ksk\bar{s}} = Z^*e^2/a_0$	0,20451	0,18856	0,16848	0,14640	0,12287	0,10071	0,80626^{-1}	0,63209^{-1}	0,48570^{-1}	0,36834^{-1}	0,27490^{-1}	0,20255^{-1}	0,14755^{-1}
$L_{sks\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,18360	0,15116	0,11829	0,88994^{-1}	0,64927^{-1}	0,46235^{-1}	0,32293^{-1}	0,22206^{-1}	0,15076^{-1}	0,10098^{-1}	0,67423^{-2}	0,44551^{-2}	0,29248^{-2}
$L_{sss\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,15982	0,14305	0,12230	0,10038	0,79554^{-1}	0,61228^{-1}	0,45986^{-1}	0,33639^{-1}	0,24478^{-1}	0,17456^{-1}	0,12293^{-1}	0,85618^{-2}	0,59101^{-2}
$L_{sks\bar{s}} = Z^*e^2/a_0$	0,16251	0,14828	0,12986	0,10947	0,89219^{-1}	0,70606^{-1}	0,54481^{-1}	0,40935^{-1}	0,30484^{-1}	0,22228^{-1}	0,15990^{-1}	0,11357^{-1}	0,79821^{-2}
$L_{kss\bar{s}} = Z^*e^2/a_0$	0,16255	0,15019	0,13470	0,11728	0,99270^{-1}	0,81847^{-1}	0,65894^{-1}	0,51932^{-1}	0,40161^{-1}	0,30764^{-1}	0,22882^{-1}	0,16919^{-1}	0,12362^{-1}
$L_{\sigma kk\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,19168^{-1}	0,20941^{-1}	0,19110^{-1}	0,15692^{-1}	0,12033^{-1}	0,88033^{-2}	0,62278^{-2}	0,42968^{-2}	0,29091^{-2}	0,19408^{-2}	0,12797^{-2}	0,83572^{-3}	0,54168^{-3}
$L_{\sigma sk\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,17544^{-1}	0,20839^{-1}	0,21210^{-1}	0,18995^{-1}	0,15748^{-1}	0,12358^{-1}	0,93117^{-2}	0,68038^{-2}	0,48537^{-2}	0,33976^{-2}	0,23445^{-2}	0,16902^{-2}	0,10744^{-2}
$L_{\sigma kk\bar{s}} = Z^*e^2/a_0$	0,65858^{-2}	0,98912^{-2}	0,11381^{-1}	0,11770^{-1}	0,11039^{-1}	0,96396^{-2}	0,79750^{-2}	0,63280^{-2}	0,48587^{-2}	0,36330^{-2}	0,26606^{-2}	0,18156^{-2}	0,13527^{-2}
$L_{\sigma ks\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,18660^{-1}	0,21250^{-1}	0,20169^{-1}	0,17138^{-1}	0,13528^{-1}	0,10139^{-1}	0,73173^{-2}	0,51339^{-2}	0,35247^{-2}	0,23794^{-2}	0,15845^{-2}	0,10444^{-2}	0,68168^{-3}
$L_{\sigma ks\bar{s}} = Z^*e^2/a_0$	0,74407^{-2}	0,10643^{-1}	0,12457^{-1}	0,12966^{-1}	0,12309^{-1}	0,10897^{-1}	0,91407^{-2}	0,73489^{-2}	0,57099^{-2}	0,43160^{-2}	0,31814^{-2}	0,23119^{-2}	0,16498^{-2}
$L_{\sigma ssk} = Z^*e^2/a_0$	0,18338^{-1}	0,22933^{-1}	0,23728^{-1}	0,21944^{-1}	0,18714^{-1}	0,15042^{-1}	0,11564^{-1}	0,85934^{-2}	0,62169^{-2}	0,44035^{-2}	0,30584^{-2}	0,21049^{-2}	0,14286^{-2}
$L_{\sigma sks} = Z^*e^2/a_0$	0,86117^{-2}	0,11949^{-1}	0,14084^{-1}	0,14846^{-1}	0,14384^{-1}	0,13050^{-1}	0,11241^{-1}	0,92845^{-2}	0,74130^{-2}	0,57569^{-2}	0,43660^{-2}	0,32465^{-2}	0,23751^{-2}
$L_{k\sigma k\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,11705	0,12320	0,12313	0,11125	0,93975^{-1}	0,75661^{-1}	0,58768^{-1}	0,44395^{-1}	0,32796^{-1}	0,23801^{-1}	0,17013^{-1}	0,12008^{-1}	0,83807^{-2}
$L_{k\sigma ks} = Z^*e^2/a_0$	0,50553^{-1}	0,71306^{-1}	0,84736^{-1}	0,89889^{-1}	0,87846^{-1}	0,80670^{-1}	0,70570^{-1}	0,59389^{-1}	0,48425^{-1}	0,38469^{-1}	0,29887^{-1}	0,22792^{-1}	0,17102^{-1}
$L_{k\sigma sk} = Z^*e^2/a_0$	0,81135^{-1}	0,97715^{-1}	0,99217^{-1}	0,90833^{-1}	0,77544^{-1}	0,62957^{-1}	0,49223^{-1}	0,37378^{-1}	0,27738^{-1}	0,20190^{-1}	0,14471^{-1}	0,10225^{-1}	0,71602^{-2}
$L_{k\sigma ss} = Z^*e^2/a_0$	0,41715^{-1}	0,58462^{-1}	0,69413^{-1}	0,73834^{-1}	1,72452^{-1}	0,66847^{-1}	0,58746^{-1}	0,49647^{-1}	0,40633^{-1}	0,32383^{-1}	0,25233^{-1}	0,19292^{-1}	0,14508^{-1}
$L_{s\sigma sk} = Z^*e^2/a_0$	0,83335^{-1}	0,10186	0,10499	0,97430^{-1}	0,84151^{-1}	0,68987^{-1}	0,54370^{-1}	0,41556^{-1}	0,30996^{-1}	0,22665^{-1}	0,16303^{-1}	0,11592^{-1}	0,81153^{-2}
$L_{kkk\sigma} = Z^*e^2/a_0$	0,14944	0,18083	0,18491	0,17075	0,14714	0,12061	0,95195^{-1}	0,72944^{-1}	0,54586^{-1}	0,40055^{-1}	0,28921^{-1}	0,20598^{-1}	0,14499^{-1}
$L_{ksk\sigma} = Z^*e^2/a_0$	0,90510^{-1}	0,12010	0,13504	0,13667	0,12838	0,11405	0,97021^{-1}	0,79724^{-1}	0,63684^{-1}	0,49694^{-1}	0,38009^{-1}	0,28587^{-1}	0,21188^{-1}
$L_{kks\sigma} = Z^*e^2/a_0$	0,10557	0,12992	0,13511	0,12672	0,11073	0,91873^{-1}	0,73282^{-1}	0,56671^{-1}	0,42740^{-1}	0,31589^{-1}	0,22950^{-1}	0,16446^{-1}	0,11624^{-1}
$L_{kss\sigma} = Z^*e^2/a_0$	0,66378^{-1}	0,89520^{-1}	0,10242	0,10537	0,10045	0,90394^{-1}	0,77742^{-1}	0,64477^{-1}	0,51911^{-1}	0,40776^{-1}	0,31368^{-1}	0,23708^{-1}	0,17646^{-1}
$L_{sks\sigma} = Z^*e^2/a_0$	0,10026	0,12488	0,13159	0,12505	0,11063	0,92834^{-1}	0,74803^{-1}	0,58370^{-1}	0,44382^{-1}	0,33033^{-1}	0,24151^{-1}	0,17366^{-1}	0,12369^{-1}
$L_{k\sigma k\sigma} = Z^*e^2/a_0$	−0,14287	−0,77160^{-1}	−0,17676^{-1}	0,26601^{-1}	0,53988^{-1}	0,66886^{-1}	0,69233^{-1}	0,64910^{-1}	0,57051^{-1}	0,47877^{-1}	0,38793^{-1}	0,30572^{-1}	0,23555^{-1}
$L_{k\sigma s\sigma} = Z^*e^2/a_0$	−0,11652	−0,65439^{-1}	−0,17834^{-1}	0,18624^{-1}	0,41935^{-1}	0,53528^{-1}	0,56319^{-1}	0,53461^{-1}	0,47299^{-1}	0,39940^{-1}	0,32520^{-1}	0,25815^{-1}	0,19891^{-1}
$L_{\sigma k\sigma k} = Z^*e^2/a_0$	0,18630	0,15533	0,12286	0,93261^{-1}	0,68493^{-1}	0,49001^{-1}	0,34330^{-1}	0,23649^{-1}	0,16070^{-1}	0,10798^{-1}	0,71884^{-2}	0,47466^{-2}	0,31142^{-2}
$L_{\sigma k\sigma s} = Z^*e^2/a_0$	0,16263	0,14888	0,13101	0,11112	0,91129^{-1}	0,72535^{-1}	0,56252^{-1}	0,42654^{-1}	0,31720^{-1}	0,23189^{-1}	0,16731^{-1}	0,11898^{-1}	0,83733^{-2}
$L_{\sigma s\sigma k} = Z^*e^2/a_0$	0,16250	0,14757	0,12794	0,10616	0,84814^{-1}	0,65616^{-1}	0,49428^{-1}	0,36420^{-1}	0,26348^{-1}	0,18778^{-1}	0,13213^{-1}	0,91819^{-2}	0,63253^{-2}
$L_{\sigma\sigma k\bar{k}} = Z^*e^2/a_0$	0,39487^{-1}	0,39211^{-1}	0,36101^{-1}	0,30993^{-1}	0,25127^{-1}	0,19473^{-1}	0,14568^{-1}	0,10600^{-1}	0,75327^{-2}	0,52750^{-2}	0,36351^{-2}	0,24755^{-2}	0,16683^{-2}
$L_{kk\sigma\sigma} = Z^*e^2/a_0$	−0,20319^{-1}	−0,77996^{-2}	0,21193^{-2}	0,82365^{-2}	0,10972^{-1}	0,11339^{-1}	0,10343^{-1}	0,87359^{-2}	0,70127^{-2}	0,53991^{-2}	0,40428^{-2}	0,29567^{-2}	0,21235^{-2}
$L_{\sigma\sigma ks} = Z^*e^2/a_0$	0,34843^{-1}	0,33272^{-1}	0,31384^{-1}	0,28890^{-1}	0,25761^{-1}	0,22180^{-1}	0,18466^{-1}	0,14917^{-1}	0,11733^{-1}	0,90153^{-2}	0,67923^{-2}	0,50255^{-2}	0,36635^{-2}
$L_{ks\sigma\sigma} = Z^*e^2/a_0$	−0,24396^{-1}	−0,13003^{-1}	−0,24165^{-2}	0,54821^{-2}	0,10203^{-1}	0,12206^{-1}	0,12268^{-1}	0,11177^{-1}	0,95410^{-2}	0,77713^{-2}	0,61128^{-2}	0,46725^{-2}	0,34932^{-2}
$L_{\sigma\sigma sk} = Z^*e^2/a_0$	0,40778^{-1}	0,41750^{-1}	0,39824^{-1}	0,35378^{-1}	0,29567^{-1}	0,23516^{-1}	0,17981^{-1}	0,13325^{-1}	0,96303^{-2}	0,68172^{-2}	0,47467^{-2}	0,32631^{-2}	0,22156^{-2}

Tab. 2. Werte der Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale (Fortsetzung).

α =	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$L_{s\mathrm{k}\sigma\bar{\sigma}} = Z^*e^2/a_0$	$-0{,}22118^{-1}$	$-0{,}98750^{-2}$	$0{,}05137^{-3}$	$0{,}74739^{-2}$	$0{,}11017^{-1}$	$0{,}11969^{-1}$	$0{,}11289^{-1}$	$0{,}97766^{-2}$	$0{,}79930^{-2}$	$0{,}62682^{-2}$	$0{,}47598^{-2}$	$0{,}35247^{-2}$	$0{,}25562^{-2}$
$L_{\mathrm{k}\sigma s\bar{\sigma}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}30260^{-2}$	$0{,}92900^{-1}$	$0{,}16090^{-i}$	$0{,}21158^{-1}$	$0{,}23577^{-1}$	$0{,}23492^{-1}$	$0{,}21615^{-1}$	$0{,}18743^{-1}$	$0{,}15530^{-1}$	$0{,}12411^{-1}$	$0{,}96373^{-2}$	$0{,}73047^{-2}$	$0{,}54301^{-2}$
$L_{\sigma\mathrm{k}s\bar{\sigma}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}95689^{-1}$	$0{,}12108$	$0{,}12954$	$0{,}12359$	$0{,}11175$	$0{,}94688^{-1}$	$0{,}76891^{-1}$	$0{,}60366^{-1}$	$0{,}46132^{-1}$	$0{,}34453^{-1}$	$0{,}25261^{-1}$	$0{,}18229^{-1}$	$0{,}12981^{-1}$
$L_{\sigma s\sigma\bar{\mathrm{k}}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}90615^{-1}$	$0{,}11191$	$0{,}11618$	$0{,}10707$	$0{,}93728^{-1}$	$0{,}76817^{-1}$	$0{,}60430^{-1}$	$0{,}46056^{-1}$	$0{,}34220^{-1}$	$0{,}24935^{-1}$	$0{,}17865^{-1}$	$0{,}12623^{-1}$	$0{,}88182^{-2}$
$L_{\pi\mathrm{k}\pi\bar{\mathrm{k}}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}18224$	$0{,}14911$	$0{,}11601$	$0{,}86860^{-1}$	$0{,}63143^{-1}$	$0{,}44851^{-1}$	$0{,}31075^{-1}$	$0{,}21484^{-1}$	$0{,}14578^{-1}$	$0{,}97912^{-2}$	$0{,}65196^{-2}$	$0{,}43093^{-2}$	$0{,}28303^{-2}$
$L_{\pi\mathrm{k}\pi\bar{s}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}16246$	$0{,}14800$	$0{,}12928$	$0{,}10865$	$0{,}88264^{-1}$	$0{,}69642^{-1}$	$0{,}53595^{-1}$	$0{,}40414^{-1}$	$0{,}29866^{-1}$	$0{,}21745^{-1}$	$0{,}15620^{-1}$	$0{,}11086^{-1}$	$0{,}77863^{-2}$
$L_{\pi s\pi\bar{\mathrm{k}}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}15848$	$0{,}14077$	$0{,}11948$	$0{,}97483^{-1}$	$0{,}76924^{-1}$	$0{,}59034^{-1}$	$0{,}44264^{-1}$	$0{,}32512^{-1}$	$0{,}23543^{-1}$	$0{,}16793^{-1}$	$0{,}11833^{-1}$	$0{,}82520^{-2}$	$0{,}57022^{-2}$
$L_{\mathrm{k}\pi\mathrm{k}\bar{\pi}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}19165$	$0{,}16447$	$0{,}13495$	$0{,}10678$	$0{,}82042^{-1}$	$0{,}61539^{-1}$	$0{,}45250^{-1}$	$0{,}32724^{-i}$	$0{,}23335^{-1}$	$0{,}16440^{-1}$	$0{,}11463^{-1}$	$0{,}79205^{-2}$	$0{,}54293^{-2}$
$L_{\mathrm{k}\pi s\bar{\pi}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}15339$	$0{,}13265$	$0{,}10972$	$0{,}87485^{-1}$	$0{,}67679^{-1}$	$0{,}51068^{-1}$	$0{,}37744^{-1}$	$0{,}27416^{-1}$	$0{,}19623^{-1}$	$0{,}13870^{-1}$	$0{,}96965^{-2}$	$0{,}67157^{-2}$	$0{,}46127^{-2}$
$L_{\mathrm{k}\pi\sigma\bar{\pi}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}10484^{-1}$	$0{,}12607^{-1}$	$0{,}12717^{-1}$	$0{,}11511^{-1}$	$0{,}96760^{-2}$	$0{,}77121^{-2}$	$0{,}59078^{-2}$	$0{,}43870^{-2}$	$0{,}31802^{-2}$	$0{,}22586^{-2}$	$0{,}15817^{-2}$	$0{,}10917^{-2}$	$0{,}74527^{-3}$
$L_{\pi\sigma\pi\bar{\mathrm{k}}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}79695^{-1}$	$0{,}96864^{-1}$	$0{,}99392^{-1}$	$0{,}91987^{-1}$	$0{,}79363^{-1}$	$0{,}65073^{-1}$	$0{,}50941^{-1}$	$0{,}39307^{-1}$	$0{,}29384^{-1}$	$0{,}21530^{-1}$	$0{,}15522^{-1}$	$0{,}11038^{-1}$	$0{,}77569^{-2}$
$L_{\pi\mathrm{k}\pi\bar{\sigma}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}10193$	$0{,}12680$	$0{,}13262$	$0{,}12516$	$0{,}11007$	$0{,}91906^{-1}$	$0{,}73358^{-1}$	$0{,}57372^{-1}$	$0{,}43507^{-1}$	$0{,}32322^{-1}$	$0{,}23596^{-1}$	$0{,}16973^{-1}$	$0{,}12056^{-1}$
$L_{\pi\pi\mathrm{k}\bar{\mathrm{k}}} = L_{\mathrm{k}\mathrm{k}\pi\bar{\pi}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}30576^{-1}$	$0{,}25036^{-1}$	$0{,}19412^{-1}$	$0{,}14431^{-1}$	$0{,}10384^{-1}$	$0{,}72856^{-2}$	$0{,}50101^{-2}$	$0{,}33905^{-2}$	$0{,}22649^{-2}$	$0{,}14973^{-2}$	$0{,}98068^{-3}$	$0{,}63767^{-3}$	$0{,}41207^{-3}$
$L_{\pi\pi s\bar{\mathrm{k}}} = L_{s\mathrm{k}\pi\bar{\pi}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}31549^{-1}$	$0{,}26353^{-1}$	$0{,}20872^{-1}$	$0{,}15839^{-1}$	$0{,}11616^{-1}$	$0{,}82903^{-2}$	$0{,}57874^{-2}$	$0{,}39692^{-2}$	$0{,}26829^{-2}$	$0{,}17913^{-2}$	$0{,}11847^{-2}$	$0{,}77673^{-3}$	$0{,}50561^{-3}$
$L_{\pi\pi\mathrm{k}s} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}33935^{-1}$	$0{,}30536^{-1}$	$0{,}26336^{-1}$	$0{,}21847^{-1}$	$0{,}17512^{-1}$	$0{,}13629^{-1}$	$0{,}10342^{-1}$	$0{,}76799^{-2}$	$0{,}55988^{-2}$	$0{,}40175^{-2}$	$0{,}28436^{-2}$	$0{,}19867^{-2}$	$0{,}13767^{-2}$
$L_{\mathrm{k}s\pi\bar{\pi}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}32460^{-1}$	$0{,}27890^{-1}$	$0{,}22803^{-1}$	$0{,}17884^{-1}$	$0{,}13554^{-1}$	$0{,}9989^{-2}$	$0{,}71951^{-2}$	$0{,}50858^{-2}$	$0{,}35388^{-2}$	$0{,}24303^{-2}$	$0{,}16507^{-2}$	$0{,}11083^{-2}$	$0{,}74118^{-3}$
$L_{\pi\pi\sigma\bar{\mathrm{k}}} = L_{\sigma\mathrm{k}\pi\bar{\pi}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}43612^{-2}$	$0{,}50797^{-2}$	$0{,}49301^{-2}$	$0{,}42765^{-2}$	$0{,}34377^{-2}$	$0{,}26188^{-2}$	$0{,}19141^{-2}$	$0{,}13579^{-2}$	$0{,}94071^{-3}$	$0{,}64064^{-3}$	$0{,}42851^{-3}$	$0{,}28346^{-3}$	$0{,}18579^{-3}$
$L_{\pi\pi\mathrm{k}\bar{\sigma}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}20090^{-1}$	$0{,}24245^{-1}$	$0{,}26107^{-1}$	$0{,}24568^{-1}$	$0{,}21477^{-1}$	$0{,}17787^{-1}$	$0{,}14133^{-1}$	$0{,}10870^{-1}$	$0{,}81441^{-2}$	$0{,}59735^{-2}$	$0{,}43025^{-2}$	$0{,}30532^{-2}$	$0{,}21393^{-2}$
$L_{\mathrm{k}\sigma\pi\bar{\pi}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}10485^{-1}$	$0{,}12609^{-1}$	$0{,}12717^{-1}$	$0{,}11511^{-1}$	$0{,}96761^{-2}$	$0{,}77129^{-2}$	$0{,}59076^{-2}$	$0{,}43876^{-2}$	$0{,}31805^{-2}$	$0{,}22618^{-2}$	$0{,}15816^{-2}$	$0{,}10916^{-2}$	$0{,}74526^{-3}$
$C_{\mathrm{k}\mathrm{k}\mathrm{k}\mathrm{k}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}27726$	$0{,}24517$	$0{,}21299$	$0{,}18419$	$0{,}15990$	$0{,}13997$	$0{,}12378$	$0{,}11060$	$0{,}99785^{-1}$	$0{,}90820^{-1}$	$0{,}83296^{-1}$	$0{,}76908^{-1}$	$0{,}71422^{-1}$
$C_{\mathrm{k}\mathrm{k}ss} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}16208$	$0{,}15136$	$0{,}13865$	$0{,}12538$	$0{,}11261$	$0{,}10097$	$0{,}90713^{-1}$	$0{,}81860^{-1}$	$0{,}74295^{-1}$	$0{,}67849^{-1}$	$0{,}62345^{-1}$	$0{,}57621^{-1}$	$0{,}53539^{-1}$
$C_{\mathrm{k}s\mathrm{k}s} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}20847$	$0{,}19639$	$0{,}18136$	$0{,}16505$	$0{,}14893$	$0{,}13396$	$0{,}12060$	$0{,}10897$	$0{,}98969^{-1}$	$0{,}90451^{-1}$	$0{,}83105^{-1}$	$0{,}76913^{-1}$	$0{,}71380^{-1}$
$C_{\mathrm{k}\mathrm{k}\mathrm{k}s} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}20878$	$0{,}19121$	$0{,}17151$	$0{,}15212$	$0{,}13448$	$0{,}11914$	$0{,}10615$	$0{,}95272^{-1}$	$0{,}86175^{-1}$	$0{,}78540^{-1}$	$0{,}72085^{-1}$	$0{,}66581^{-1}$	$0{,}61843^{-1}$
$C_{\mathrm{k}sss} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}16642$	$0{,}15811$	$0{,}14771$	$0{,}13618$	$0{,}12441$	$0{,}11310$	$0{,}10267$	$0{,}93338^{-1}$	$0{,}85133^{-1}$	$0{,}77993^{-1}$	$0{,}71805^{-1}$	$0{,}66440^{-1}$	$0{,}61774^{-1}$
$C_{\mathrm{k}\mathrm{k}\mathrm{k}\sigma} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}41834^{-1}$	$0{,}49610^{-1}$	$0{,}49830^{-1}$	$0{,}45638^{-1}$	$0{,}39642^{-1}$	$0{,}33456^{-1}$	$0{,}27871^{-1}$	$0{,}23155^{-1}$	$0{,}19309^{-1}$	$0{,}16221^{-1}$	$0{,}13753^{-1}$	$0{,}11775^{-1}$	$0{,}10178^{-1}$
$C_{\mathrm{k}\sigma ss} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}25742^{-1}$	$0{,}33968^{-1}$	$0{,}38210^{-1}$	$0{,}38960^{-1}$	$0{,}37197^{-1}$	$0{,}33966^{-1}$	$0{,}30119^{-1}$	$0{,}26234^{-1}$	$0{,}22638^{-1}$	$0{,}19474^{-1}$	$0{,}16773^{-1}$	$0{,}14506^{-1}$	$0{,}12617^{-1}$
$C_{s\sigma\mathrm{k}s} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}17093^{-1}$	$0{,}23394^{-1}$	$0{,}27247^{-1}$	$0{,}28618^{-1}$	$0{,}27980^{-1}$	$0{,}26021^{-1}$	$0{,}23392^{-1}$	$0{,}20577^{-1}$	$0{,}17880^{-1}$	$0{,}15454^{-1}$	$0{,}13352^{-1}$	$0{,}11571^{-1}$	$0{,}10076^{-1}$
$C_{\mathrm{k}\sigma\mathrm{k}s} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}41580^{-1}$	$0{,}52607^{-1}$	$0{,}56392^{-1}$	$0{,}54780^{-1}$	$0{,}50013^{-1}$	$0{,}43931^{-1}$	$0{,}37732^{-1}$	$0{,}32054^{-1}$	$0{,}27147^{-1}$	$0{,}23042^{-1}$	$0{,}19665^{-1}$	$0{,}16908^{-1}$	$0{,}14648^{-1}$
$C_{\mathrm{k}\sigma s\mathrm{k}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}23695^{-1}$	$0{,}30298^{-1}$	$0{,}32800^{-1}$	$0{,}32128^{-1}$	$0{,}29528^{-1}$	$0{,}26068^{-1}$	$0{,}22473^{-1}$	$0{,}19141^{-1}$	$0{,}16240^{-1}$	$0{,}13801^{-1}$	$0{,}11787^{-1}$	$0{,}10137^{-1}$	$0{,}87857^{-2}$
$C_{\sigma\mathrm{k}\sigma\mathrm{k}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}21809$	$0{,}21269$	$0{,}20180$	$0{,}18665$	$0{,}16941$	$0{,}15205$	$0{,}13586$	$0{,}12149$	$0{,}10909$	$0{,}98549^{-1}$	$0{,}89634^{-1}$	$0{,}82088^{-1}$	$0{,}75666^{-1}$
$C_{\sigma\mathrm{k}\sigma s} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}17057$	$0{,}16589$	$0{,}15851$	$0{,}14872$	$0{,}13734$	$0{,}12537$	$0{,}11368$	$0{,}10282$	$0{,}93095^{-1}$	$0{,}84579^{-1}$	$0{,}77212^{-1}$	$0{,}70873^{-1}$	$0{,}65417^{-1}$
$C_{\sigma s\mathrm{k}\mathrm{k}} = Z^*e^2/a_0$	$-0{,}21359^{-1}$	$-0{,}94679^{-2}$	$0{,}15100^{-1}$	$0{,}59088^{-2}$	$0{,}86505^{-2}$	$0{,}92486^{-2}$	$0{,}86579^{-2}$	$0{,}75560^{-2}$	$0{,}63432^{-2}$	$0{,}52177^{-2}$	$0{,}42551^{-2}$	$0{,}34666^{-2}$	$0{,}28349^{-2}$
$C_{\sigma s\mathrm{k}s} = Z^*e^2/a_0$	$-0{,}25070^{-1}$	$-0{,}14362^{-1}$	$-0{,}44370^{-2}$	$0{,}29618^{-2}$	$0{,}74468^{-2}$	$0{,}94806^{-2}$	$0{,}98262^{-2}$	$0{,}91987^{-2}$	$0{,}81260^{-2}$	$0{,}69385^{-2}$	$0{,}58134^{-2}$	$0{,}48274^{-2}$	$0{,}39997^{-2}$
$C_{\sigma s\sigma\mathrm{k}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}7326^{-2}$	$0{,}14512^{-1}$	$0{,}21717^{-1}$	$0{,}26904^{-1}$	$0{,}29294^{-1}$	$0{,}29173^{-1}$	$0{,}27324^{-1}$	$0{,}24562^{-1}$	$0{,}21514^{-1}$	$0{,}18568^{-1}$	$0{,}15923^{-1}$	$0{,}13646^{-1}$	$0{,}11768^{-1}$
$C_{\pi\mathrm{k}\pi\mathrm{k}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}20366$	$0{,}18825$	$0{,}17113$	$0{,}15425$	$0{,}13869$	$0{,}12492$	$0{,}11297$	$0{,}10270$	$0{,}93909^{-1}$	$0{,}86357^{-1}$	$0{,}79840^{-1}$	$0{,}74182^{-1}$	$0{,}69238^{-1}$
$C_{\pi\mathrm{k}\pi s} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}16435$	$0{,}15422$	$0{,}14231$	$0{,}12991$	$0{,}11795$	$0{,}10696$	$0{,}97173^{-1}$	$0{,}88599^{-1}$	$0{,}81152^{-1}$	$0{,}74700^{-1}$	$0{,}69101^{-1}$	$0{,}64224^{-1}$	$0{,}59952^{-1}$
$C_{\pi\pi\mathrm{k}\mathrm{k}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}30979^{-1}$	$0{,}25761^{-1}$	$0{,}20431^{-1}$	$0{,}15693^{-1}$	$0{,}11827^{-1}$	$0{,}88399^{-2}$	$0{,}66075^{-2}$	$0{,}49701^{-2}$	$0{,}37782^{-2}$	$0{,}29103^{-2}$	$0{,}22743^{-2}$	$0{,}18035^{-2}$	$0{,}14505^{-2}$
$C_{\pi\pi\mathrm{k}s} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}32688^{-1}$	$0{,}28379^{-1}$	$0{,}23594^{-1}$	$0{,}18974^{-1}$	$0{,}14906^{-1}$	$0{,}11542^{-1}$	$0{,}88793^{-2}$	$0{,}68295^{-2}$	$0{,}52783^{-2}$	$0{,}41137^{-2}$	$0{,}32403^{-2}$	$0{,}25833^{-2}$	$0{,}20840^{-2}$
$C_{\pi\pi\mathrm{k}\sigma} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}90029^{-2}$	$0{,}10807^{-1}$	$0{,}10851^{-1}$	$0{,}97590^{-2}$	$0{,}81591^{-2}$	$0{,}64939^{-2}$	$0{,}50039^{-2}$	$0{,}37805^{-2}$	$0{,}28278^{-2}$	$0{,}21097^{-2}$	$0{,}15789^{-2}$	$0{,}11900^{-2}$	$0{,}9057^{-3}$
$C_{\pi\sigma\pi\mathrm{k}} = Z^*e^2/a_0$	$0{,}21976^{-1}$	$0{,}27834^{-1}$	$0{,}30012^{-1}$	$0{,}29474^{-1}$	$0{,}27323^{-1}$	$0{,}24446^{-1}$	$0{,}21426^{-1}$	$0{,}18585^{-1}$	$0{,}16063^{-1}$	$0{,}13897^{-1}$	$0{,}12067^{-1}$	$0{,}10533^{-1}$	$0{,}92475^{-2}$

Tab. 2. Werte der Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale (Fortsetzung).

$$1.\quad S_{s's'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 S_{kk} - 2\beta S_{ks} + S_{ss}\right\};$$
$$S_{s'\sigma} = S_{\sigma s'} = \mathfrak{N}\left\{\beta S_{k\sigma} - S_{s\sigma}\right\};$$
$$2.\quad J_{s's'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 J_{kk} - \beta(J_{ks} + J_{sk}) + J_{ss}\right\};$$
$$J_{\sigma s'} = \mathfrak{N}\left\{\beta J_{\sigma k} - J_{\sigma s}\right\};$$
$$J_{s'\sigma} = \mathfrak{N}\left\{\beta J_{k\sigma} - J_{s\sigma}\right\};$$
$$3.\quad K_{s's'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 K_{kk} - 2\beta K_{ks} + K_{ss}\right\};$$
$$K_{\sigma s'} = K_{s'\sigma} = \mathfrak{N}\left\{\beta K_{\sigma k} - K_{\sigma s}\right\};$$
$$4.\quad D_{s's} = \mathfrak{N}\left\{\beta D_{ks} - D_{ss}\right\};$$
$$5.\quad A_{s's's's'} = \mathfrak{N}^4\left\{\beta^4 A_{kkkk} - 4\beta^3 A_{kkks} - 4\beta A_{ksss} + 2\beta^2(A_{ksks} + A_{kkss} + A_{kssk}) + A_{ssss}\right\};$$
$$A_{\sigma s's's'} = \mathfrak{N}^3\left\{\beta^3 A_{\sigma kkk} - \beta^2(A_{\sigma kks} + A_{\sigma skk} + A_{\sigma ksk}) + \beta(A_{\sigma kss} + A_{\sigma ssk} + A_{\sigma sks}) - A_{\sigma sss}\right\};$$
$$A_{\sigma s'\sigma s'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 A_{\sigma k\sigma k} - 2\beta A_{\sigma k\sigma s} + A_{\sigma s\sigma s}\right\};$$
$$A_{\sigma\sigma s's'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 A_{\sigma\sigma kk} - 2\beta A_{\sigma\sigma ks} + A_{\sigma\sigma ss}\right\};$$
$$A_{\sigma s's'\sigma} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 A_{\sigma kk\sigma} - 2\beta A_{\sigma ks\sigma} + A_{\sigma ss\sigma}\right\};$$
$$A_{\sigma\sigma\sigma s'} = \mathfrak{N}\left\{\beta A_{\sigma\sigma\sigma k} - A_{\sigma\sigma\sigma s}\right\};$$
$$A_{\pi s'\pi s'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 A_{\pi k\pi k} - 2\beta A_{\pi s\pi k} + A_{\pi s\pi s}\right\};$$
$$A_{\pi\pi s's'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 A_{\pi\pi kk} - 2\beta A_{\pi\pi sk} + A_{\pi\pi ss}\right\};$$
$$A_{\pi s's'\pi} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 A_{\pi kk\pi} - 2\beta A_{\pi ks\pi} + A_{\pi ss\pi}\right\};$$
$$A_{\pi\sigma\pi s'} = \mathfrak{N}\left\{\beta A_{\pi\sigma\pi k} - A_{\pi\sigma\pi s}\right\};$$
$$A_{\pi\pi\sigma s'} = \mathfrak{N}\left\{\beta A_{\pi\pi\sigma k} - A_{\pi\pi\sigma s}\right\};$$
$$A_{\pi\sigma s'\pi} = \mathfrak{N}\left\{\beta A_{\pi\sigma k\pi} - A_{\pi\sigma s\pi}\right\};$$
$$6.\quad L_{s's's'\bar{s}'} = \mathfrak{N}^4\left\{\beta^4 L_{kkk\bar{k}} - \beta^3(L_{kkk\bar{s}} + L_{ksk\bar{k}} + 2L_{kks\bar{k}}) + \beta^2(2L_{kks\bar{s}} + 2L_{kss\bar{k}} + L_{ksk\bar{s}} + L_{sks\bar{k}}) - \beta(L_{sss\bar{k}} + L_{sks\bar{s}} + 2L_{kss\bar{s}}) + L_{sss\bar{s}}\right\};$$
$$L_{s'\sigma s'\bar{s}'} = \mathfrak{N}^3\left\{\beta^3 L_{k\sigma k\bar{k}} - \beta^2(L_{k\sigma k\bar{s}} + 2L_{k\sigma s\bar{k}}) + \beta(L_{s\sigma s\bar{k}} + 2L_{k\sigma s\bar{s}}) - L_{s\sigma s\bar{s}}\right\};$$
$$L_{s's's'\bar{\sigma}} = \mathfrak{N}^3\left\{\beta^3 L_{kkk\bar{\sigma}} - \beta^2(L_{ksk\bar{\sigma}} + 2L_{kks\bar{\sigma}}) + \beta(L_{sks\bar{\sigma}} + 2L_{kss\bar{\sigma}}) - L_{sss\bar{\sigma}}\right\};$$
$$L_{\sigma s's'\bar{s}'} = \mathfrak{N}^3\left\{\beta^3 L_{\sigma kk\bar{k}} - \beta^2(L_{\sigma kk\bar{s}} + L_{\sigma ks\bar{k}} + L_{\sigma sk\bar{k}}) + \beta(L_{\sigma ks\bar{s}} + L_{\sigma sk\bar{s}} + L_{\sigma ss\bar{k}}) - L_{\sigma ss\bar{s}}\right\};$$
$$L_{s'\sigma s'\bar{\sigma}} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 L_{k\sigma k\bar{\sigma}} - 2\beta L_{k\sigma s\bar{\sigma}} + L_{s\sigma s\bar{\sigma}}\right\};$$
$$L_{\sigma\sigma s'\bar{s}'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 L_{\sigma\sigma k\bar{k}} - \beta(L_{\sigma\sigma k\bar{s}} + L_{\sigma\sigma s\bar{k}}) + L_{\sigma\sigma s\bar{s}}\right\};$$
$$L_{s's'\sigma\bar{\sigma}} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 L_{kk\sigma\bar{\sigma}} - \beta(L_{ks\sigma\bar{\sigma}} + L_{sk\sigma\bar{\sigma}}) + L_{ss\sigma\bar{\sigma}}\right\};$$
$$L_{\sigma s'\sigma\bar{s}'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 L_{\sigma k\sigma\bar{k}} - \beta(L_{\sigma k\sigma\bar{s}} + L_{\sigma s\sigma\bar{k}}) + L_{\sigma s\sigma\bar{s}}\right\};$$

Tabelle 3.

$$L_{s'\sigma\sigma\bar{\sigma}} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{k\sigma\sigma\bar{\sigma}} - L_{s\sigma\sigma\bar{\sigma}}\right\};$$
$$L_{\sigma s'\sigma\bar{\sigma}} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{\sigma k\sigma\bar{\sigma}} - L_{\sigma s\sigma\bar{\sigma}}\right\};$$
$$L_{\sigma\sigma s'\bar{\sigma}} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{\sigma\sigma k\bar{\sigma}} - L_{\sigma\sigma s\bar{\sigma}}\right\};$$
$$L_{\pi s'\pi\bar{s}'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 L_{\pi k\pi\bar{k}} - \beta(L_{\pi k\pi\bar{s}} + L_{\pi s\pi\bar{k}}) + L_{\pi s\pi\bar{s}}\right\};$$
$$L_{s'\pi s'\bar{\pi}} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 L_{k\pi k\bar{\pi}} - 2\beta L_{k\pi s\bar{\pi}} + L_{s\pi s\bar{\pi}}\right\};$$
$$L_{s'\pi\sigma\bar{\pi}} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{k\pi\sigma\bar{\pi}} - L_{s\pi\sigma\bar{\pi}}\right\};$$
$$L_{\pi\sigma\pi\bar{s}'} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{\pi\sigma\pi\bar{k}} - L_{\pi\sigma\pi\bar{s}}\right\};$$
$$L_{\pi s'\pi\bar{\sigma}} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{\pi k\pi\bar{\sigma}} - L_{\pi s\pi\bar{\sigma}}\right\};$$
$$L_{\pi\pi s'\bar{s}'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 L_{\pi\pi k\bar{k}} - \beta(L_{\pi\pi k\bar{s}} + L_{\pi\pi s\bar{k}}) + L_{\pi\pi s\bar{s}}\right\};$$
$$L_{s's'\pi\bar{\pi}} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 L_{kk\pi\bar{\pi}} - \beta(L_{ks\pi\bar{\pi}} + L_{sk\pi\bar{\pi}}) + L_{ss\pi\bar{\pi}}\right\};$$
$$L_{\pi\pi\sigma s'} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{\pi\pi\sigma k} - L_{\pi\pi\sigma s}\right\};$$
$$L_{\sigma s'\pi\bar{\pi}} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{\sigma k\pi\bar{\pi}} - L_{\sigma s\pi\bar{\pi}}\right\};$$
$$L_{\pi\pi s'\bar{\sigma}} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{\pi\pi k\bar{\sigma}} - L_{\pi\pi s\bar{\sigma}}\right\};$$
$$L_{s'\sigma\pi\bar{\pi}} = \mathfrak{N}\left\{\beta L_{k\sigma\pi\bar{\pi}} - L_{s\sigma\pi\bar{\pi}}\right\};$$
$$7.\quad C_{s's's'\bar{s}'} = \mathfrak{N}^4\left\{\beta^4 C_{kkkk} - 4\beta^3 C_{kkks} + 2\beta^2(C_{ksks} + 2C_{kkss}) - 4\beta C_{ksss} + C_{ssss}\right\};$$
$$C_{\sigma s's's'} = \mathfrak{N}^3\left\{\beta^3 C_{\sigma kkk} - \beta^2(C_{\sigma ksk} + 2C_{\sigma skk}) + \beta(C_{\sigma sks} + 2C_{\sigma kss}) - C_{\sigma sss}\right\};$$
$$C_{\sigma s'\sigma s'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 C_{\sigma k\sigma k} - 2\beta C_{\sigma k\sigma s} + C_{\sigma s\sigma s}\right\};$$
$$C_{\sigma\sigma s's'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 C_{\sigma\sigma kk} - 2\beta C_{\sigma\sigma ks} + C_{\sigma\sigma ss}\right\};$$
$$C_{\sigma\sigma\sigma s'} = \mathfrak{N}\left\{\beta C_{\sigma\sigma\sigma k} - C_{\sigma\sigma\sigma s}\right\};$$
$$C_{\pi s'\pi s'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 C_{\pi k\pi k} - 2\beta C_{\pi k\pi s} + C_{\pi s\pi s}\right\};$$
$$C_{\pi\pi s's'} = \mathfrak{N}^2\left\{\beta^2 C_{\pi\pi kk} - 2\beta C_{\pi\pi ks} + C_{\pi\pi ss}\right\};$$
$$C_{\pi\pi\sigma s'} = \mathfrak{N}\left\{\beta C_{\pi\pi\sigma k} - C_{\pi\pi\sigma s}\right\};$$
$$C_{\pi\sigma\pi s'} = \mathfrak{N}\left\{\beta C_{\pi\sigma\pi k} - C_{\pi\sigma\pi s}\right\};$$

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Berichtigung der Zweizentrenintegraltabelle

(s. Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950], **6a**, 177 [1951])

1. In der Formel für $C_{\pi\pi ss}$ heißt der Koeffizient von α^5 nicht: 1/849, sondern: 1/840.
2. In der Formel für $C_{\pi\pi\sigma s}$ heißt der Koeffizient von α^4 nicht: 31/336, sondern: 13/336.
3. In der Formel für $A_{\pi\sigma\pi s}$ muß es statt: $-6/7W_3(2,3)$ heißen: $-6/7W_2(2,3)$.
4. In den Formeln für $L_{\pi\pi\bar{s}\bar{s}}$, $L_{\pi\pi\sigma\bar{s}}$, $L_{\pi\pi s\bar{\sigma}}$, $L_{\pi\pi\sigma\bar{\sigma}}$ (ss$\pi\pi$, $\sigma s\pi\pi$, $s\sigma\pi\pi$, $\sigma\sigma\pi\pi$) muß der Faktor vor $G_1^1(i)$ $[W_1^1(\ldots)\ldots\ldots]$ nicht 325, sondern 315 heißen.
5. Die Zusammenstellung auf Seite 800—801 enthält die Abweichungen von den in dieser Z. **5a**, 420 [1950], **6a**, 177 [1951] angegebenen Werten.

Herrn Professor Masao Kotani, Tokio, sei herzlichst dafür gedankt, daß er uns auf einen Teil der hier korrigierten Irrtümer hingewiesen hat.

$\alpha =$		1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$C_{\pi\pi ss}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}36487^{-1}$	$0{,}32526^{-1}$	$0{,}27912^{-1}$	$0{,}23210^{-1}$	$0{,}18837^{-1}$
$C_{\pi\pi\sigma s}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}78402^{-2}$	$0{,}99387^{-2}$	$0{,}10609^{-1}$	$0{,}10146^{-1}$	$0{,}89922^{-2}$
$C_{\pi\pi\sigma\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$			$0{,}26269^{-3}$		
$C_{\pi\pi\pi'\pi'}$	$= Z^*e^2/a_0$				$0{,}44905^{-2}$	$0{,}32757^{-2}$
$C_{\pi\sigma\pi\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$				0,15286	
$C_{\pi\pi\pi\pi}$	$= Z^*e^2/a_0$				0,14418	
$C_{\pi\pi'\pi\pi'}$	$= Z^*e^2/a_0$				0,13520	
$C_{\sigma\sigma\sigma\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$				0,16559	
$A_{\sigma\sigma\sigma\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$	0,10166	$0{,}46784^{-1}$	$0{,}21996^{-1}$	$0{,}21636^{-1}$	$0{,}30702^{-1}$
$A_{\sigma sss}$	$= Z^*e^2/a_0$					
$A_{\pi\pi\pi'\pi'}$	$= Z^*e^2/a_0$					
$A_{\pi\pi\pi\pi}$	$= Z^*e^2/a_0$					
$L_{\pi\pi ss}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}37045^{-1}$	$0{,}33469^{-1}$	$0{,}29058^{-1}$	$0{,}24313^{-1}$	$0{,}19678^{-1}$
$L_{ss\pi\pi}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}35928^{-1}$	$0{,}31376^{-1}$	$0{,}26133^{-1}$	$0{,}20886^{-1}$	$0{,}16117^{-1}$
$L_{\pi\pi s\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}19830^{-1}$	$0{,}25105^{-1}$	$0{,}26838^{-1}$	$0{,}25792^{-1}$	$0{,}23000^{-1}$
$L_{s\sigma\pi\pi}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}11718^{-1}$	$0{,}14424^{-1}$	$0{,}14906^{-1}$	$0{,}13805^{-1}$	$0{,}11849^{-1}$
$L_{\pi\pi\sigma s}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}27441^{-2}$	$0{,}37171^{-2}$	$0{,}42409^{-2}$	$0{,}43138^{-2}$	$0{,}40331^{-2}$
$L_{\sigma s\pi\pi}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}51639^{-2}$	$0{,}63702^{-2}$	$0{,}65724^{-2}$	$0{,}60516^{-2}$	$0{,}51448^{-2}$
$L_{\pi\pi\sigma\sigma}$	$= Z^*e^2/a_0$	$-0{,}65319^{-2}$	$-0{,}30860^{-2}$	$-0{,}734\ ^{-4}$	$0{,}20146^{-2}$	$0{,}31359^{-2}$
$L_{\sigma\sigma\pi\pi}$	$= Z^*e^2/a_0$	$0{,}10893^{-1}$	$0{,}10706^{-1}$	$0{,}99336^{-2}$	$0{,}86767^{-2}$	$0{,}71772^{-2}$

Tabelle der korrigierten

Über die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur bei Hochpolymeren

Von E. KLEIN und E. JENCKEL

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7a**, 800–807 [1952]; eingegangen am 1. August 1952)

Es werden die Verformungskurven von unvernetztem und vernetztem Polystyrol sowie von unvernetztem PMA-Ester für verschiedene Temperaturen mitgeteilt.

Man kann dem Experiment einen energetisch bedingten und einen statistischen E-Modul entnehmen, die im einzelnen auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der zugesetzten Menge Vernetzungsmittel untersucht werden.

Der in der Literatur bekannte Abfall des E-Moduls in der Nähe der Einfriertemperatur wird auf Relaxationseffekte zurückgeführt.

Für den statistischen E-Modul von vernetztem Polystyrol ergibt sich direkte Proportionalität zur absoluten Temperatur und dem Vernetzungsgrad. Dieses Ergebnis wird mit der statistischen Theorie der Kautschukelastizität verglichen und führt zu einer Analogie zum idealen Gasgesetz in der Form: $E_{\text{stat.}} \cdot V = RT$ (V Molvolumen des Netzbogens), ohne einen weiteren Zahlenfaktor im Gegensatz zur bisherigen Theorie.

Die theoretische Beschreibung des mechanischen Verhaltens eines plastisch-elastischen Körpers kann man auf verschiedene Zusammenhaltsmechanismen mit entsprechenden Materialkonstanten, Elastizitätsmodul und Relaxationszeit, zurückführen.

Im folgenden werden von einigen Stoffen Verformungsversuche bei verschiedenen Temperaturen (Verformung mit der Zeit bei konstanter Belastung) mitgeteilt; eine Auswertung in oben genanntem Sinne wird vor allem in bezug auf den E-Modul durchgeführt.

Es wird die Abhängigkeit der E-Moduli von der Temperatur sowie von der Menge des zugesetzten Vernetzungsmittels gemessen und theoretisch diskutiert. Hierbei muß man unterscheiden zwischen einem scheinbaren Temperatureinfluß, den man auf Relaxation zurückführen kann (Zeiteffekt), und

$\alpha =$		1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$C_{\pi\pi ss}$	$= Z^* e^2/a_0$	$0{,}36487^{-1}$	$0{,}32526^{-1}$	$0{,}27912^{-1}$	$0{,}23210^{-1}$	$0{,}18837^{-1}$
$C_{\pi\pi s\sigma}$	$= Z^* e^2/a_0$	$0{,}78402^{-2}$	$0{,}99387^{-2}$	$0{,}10609^{-1}$	$0{,}10146^{-1}$	$0{,}89922^{-2}$
$C_{\pi\pi\sigma\sigma}$	$= Z^* e^2/a_0$			$0{,}26269^{-3}$		
$C_{\pi\pi\pi'\pi'}$	$= Z^* e^2/a_0$				$0{,}44905^{-2}$	$0{,}32757^{-2}$
$C_{\pi\sigma\pi\sigma}$	$= Z^* e^2/a_0$				0,15286	
$C_{\pi\pi\pi\pi}$	$= Z^* e^2/a_0$				0,14418	
$C_{\pi\pi'\pi\pi'}$	$= Z^* e^2/a_0$				0,13520	
$C_{\sigma\sigma\sigma\sigma}$	$= Z^* e^2/a_0$				0,16559	
$A_{\sigma\sigma\sigma\sigma}$	$= Z^* e^2/a_0$	0,10166	$0{,}46784^{-1}$	$0{,}21996^{-1}$	$0{,}21636^{-1}$	$0{,}30702^{-1}$
$A_{\sigma sss}$	$= Z^* e^2/a_0$					
$A_{\pi\pi\pi'\pi'}$	$= Z^* e^2/a_0$					
$A_{\pi\pi\pi\pi}$	$= Z^* e^2/a_0$					
$L_{\pi\pi ss}$	$= Z^* e^2/a_0$	$0{,}37045^{-1}$	$0{,}33469^{-1}$	$0{,}29058^{-1}$	$0{,}24313^{-1}$	$0{,}19678^{-1}$
$L_{ss\pi\pi}$	$= Z^* e^2/a_0$	$0{,}35928^{-1}$	$0{,}31376^{-1}$	$0{,}26133^{-1}$	$0{,}20886^{-1}$	$0{,}16117^{-1}$
$L_{\pi\pi s\sigma}$	$= Z^* e^2/a_0$	$0{,}19830^{-1}$	$0{,}25105^{-1}$	$0{,}26838^{-1}$	$0{,}25792^{-1}$	$0{,}23000^{-1}$
$L_{s\sigma\pi\pi}$	$= Z^* e^2/a_0$	$0{,}11718^{-1}$	$0{,}14424^{-1}$	$0{,}14906^{-1}$	$0{,}13805^{-1}$	$0{,}11849^{-1}$
$L_{\pi\pi\sigma s}$	$= Z^* e^2/a_0$	$0{,}27441^{-2}$	$0{,}37171^{-2}$	$0{,}42409^{-2}$	$0{,}43138^{-2}$	$0{,}40331^{-2}$
$L_{\sigma s\pi\pi}$	$= Z^* e^2/a_0$	$0{,}51639^{-2}$	$0{,}63702^{-2}$	$0{,}65724^{-2}$	$0{,}60516^{-2}$	$0{,}51448^{-2}$
$L_{\pi\pi\sigma\sigma}$	$= Z^* e^2/a_0$	$-0{,}65319^{-2}$	$-0{,}30860^{-2}$	$-0{,}734^{-1}$	$0{,}20146^{-2}$	$0{,}31359^{-2}$
$L_{\sigma\sigma\pi\pi}$	$= Z^* e^2/a_0$	$0{,}10893^{-1}$	$0{,}10706^{-1}$	$0{,}99336^{-2}$	$0{,}86767^{-2}$	$0{,}71772^{-2}$

Tabelle der korrigierten

Über die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur bei Hochpolymeren

Von E. KLEIN und E. JENCKEL

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **7a**, 800–807 [1952]; eingegangen am 1. August 1952)

Es werden die Verformungskurven von unvernetztem und vernetztem Polystyrol sowie von unvernetztem PMA-Ester für verschiedene Temperaturen mitgeteilt.

Man kann dem Experiment einen energetisch bedingten und einen statistischen E-Modul entnehmen, die im einzelnen auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der zugesetzten Menge Vernetzungsmittel untersucht werden.

Der in der Literatur bekannte Abfall des E-Moduls in der Nähe der Einfriertemperatur wird auf Relaxationseffekte zurückgeführt.

Für den statistischen E-Modul von vernetztem Polystyrol ergibt sich direkte Proportionalität zur absoluten Temperatur und dem Vernetzungsgrad. Dieses Ergebnis wird mit der statistischen Theorie der Kautschukelastizität verglichen und führt zu einer Analogie zum idealen Gasgesetz in der Form: $E_{\text{stat.}} \cdot V = RT$ (V Molvolumen des Netzbogens), ohne einen weiteren Zahlenfaktor im Gegensatz zur bisherigen Theorie.

Die theoretische Beschreibung des mechanischen Verhaltens eines plastisch-elastischen Körpers kann man auf verschiedene Zusammenhaltsmechanismen mit entsprechenden Materialkonstanten, Elastizitätsmodul und Relaxationszeit, zurückführen.

Im folgenden werden von einigen Stoffen Verformungsversuche bei verschiedenen Temperaturen (Verformung mit der Zeit bei konstanter Belastung) mitgeteilt; eine Auswertung in oben genanntem Sinne wird vor allem in bezug auf den E-Modul durchgeführt.

Es wird die Abhängigkeit der E-Moduli von der Temperatur sowie von der Menge des zugesetzten Vernetzungsmittels gemessen und theoretisch diskutiert. Hierbei muß man unterscheiden zwischen einem scheinbaren Temperatureinfluß, den man auf Relaxation zurückführen kann (Zeiteffekt), und

3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$0{,}15027^{-1}$	$0{,}11862^{-1}$	$0{,}93200^{-2}$	$0{,}73251^{-2}$	$0{,}57817^{-2}$	$0{,}45962^{-2}$	$0{,}36869^{-2}$	$0{,}29876^{-2}$
$0{,}75477^{-2}$	$0{,}60951^{-2}$	$0{,}47931^{-2}$	$0{,}37063^{-2}$	$0{,}28399^{-2}$	$0{,}21699^{-2}$	$0{,}16612^{-2}$	$0{,}12787^{-2}$
$0{,}23314^{-2}$	$0{,}16324^{-2}$	$0{,}11325^{-2}$	$0{,}78334^{-3}$	$0{,}54308^{-3}$	$0{,}37899^{-3}$	$0{,}26710^{-3}$	$0{,}19055^{-3}$
		$0{,}98645^{-1}$					
0,14768	0,13709	0,12608					
$0{,}37966^{-1}$	$0{,}39253^{-1}$	$0{,}35264^{-1}$	$0{,}28471^{-1}$	$0{,}21152^{-1}$	$0{,}14705^{-1}$	$0{,}96815^{-2}$	$0{,}60910^{-2}$
						$0{,}43115^{-2}$	
					$0{,}56659^{-4}$		
					$0{,}11153^{-2}$		
$0{,}15470^{-1}$	$0{,}11856^{-1}$	$0{,}88894^{-2}$	$0{,}65397^{-2}$	$0{,}47327^{-2}$	$0{,}33764^{-2}$	$0{,}23790^{-2}$	$0{,}16580^{-2}$
$0{,}12077^{-1}$	$0{,}88286^{-2}$	$0{,}63233^{-2}$	$0{,}44518^{-2}$	$0{,}30891^{-2}$	$0{,}21174^{-2}$	$0{,}14362^{-2}$	$0{,}96543^{-3}$
$0{,}19398^{-1}$	$0{,}15668^{-1}$	$0{,}12229^{-1}$	$0{,}92849^{-2}$	$0{,}68888^{-2}$	$0{,}50166^{-2}$	$0{,}35976^{-2}$	$0{,}25400^{-2}$
$0{,}96181^{-2}$	$0{,}74819^{-2}$	$0{,}56321^{-2}$	$0{,}41297^{-2}$	$0{,}29634^{-2}$	$0{,}20916^{-2}$	$0{,}14511^{-2}$	$0{,}99927^{-3}$
$0{,}35372^{-2}$	$0{,}29456^{-2}$	$0{,}23572^{-2}$	$0{,}18255^{-2}$	$0{,}13764^{-2}$	$0{,}10148^{-2}$	$0{,}71142^{-3}$	$0{,}52299^{-3}$
$0{,}41265^{-2}$	$0{,}31619^{-2}$	$0{,}23417^{-2}$	$0{,}16874^{-2}$	$0{,}11893^{-2}$	$0{,}82357^{-3}$	$0{,}56973^{-3}$	$0{,}37878^{-3}$
$0{,}34932^{-2}$	$0{,}33437^{-2}$	$0{,}29296^{-2}$	$0{,}24160^{-2}$	$0{,}19094^{-2}$	$0{,}14551^{-2}$	$0{,}10757^{-2}$	$0{,}78656^{-3}$
$0{,}56726^{-2}$	$0{,}43129^{-2}$	$0{,}31809^{-2}$	$0{,}22876^{-2}$	$0{,}16141^{-2}$	$0{,}11159^{-2}$	$0{,}76676^{-3}$	$0{,}51397^{-3}$

Zweizentrenintegrale.

dem tatsächlichen Temperatureinfluß auf den statistischen Anteil (Entropieeffekt).

I. Meßergebnisse

Die im folgenden mitgeteilten Verformungsversuche wurden in einem gewöhnlichen Plastometer (Höppler-Konsistometer) mit zusätzlicher Heizmöglichkeit für hohe Temperaturen durchgeführt.

Zylindrische Proben mit bekanntem Querschnitt q und der Höhe l_0 wurden mit konstantem Gewicht k belastet; die auftretende Längenänderung Δl mit der Zeit wurde bei verschiedenen Temperaturen beobachtet.

Für die Darstellung der Verformungskurven wurde als Ordinate $\gamma_{\text{red.}}$, die auf die Spannung 1 dyn · cm^{-2} umgerechnete Verformung, verwandt, wobei gilt:

$$\gamma_{\text{red.}} = \frac{\Delta l\, q}{l_0\, k}\ [\text{dyn}^{-1} \cdot \text{cm}^2]$$

(Dimension eines reziproken E-Moduls).

Untersucht wurden die Stoffe Polystyrol unvernetzt und mit Divinylbenzol (DVB) vernetzt sowie unvernetzter Polymethacrylsäuremethylester (PM-A-Ester).

Die Probekörper wurden durch Blockpolymerisation hergestellt. (An den gleichen Proben wurde die Rückprallelastizität untersucht[1].)

a) Unvernetztes Polystyrol (Abb. 1a—c)

Bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen (+20°C) ist die plastische Deformation des reinen Polystyrols sehr gering oder besser, die Verformungsgeschwindigkeit $\mathrm{d}\gamma_{\text{red.}}/\mathrm{d}t$ ist klein. Mit steigender Temperatur wird diese jedoch kontinuierlich größer, d. h. das Material wird immer plastischer, bis schließlich oberhalb von 80°C mit dem verwandten Apparat keine Messung mehr möglich ist*. Hier

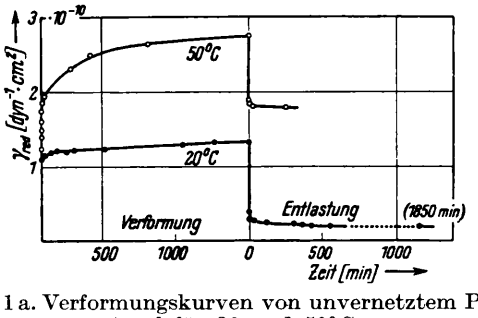


Abb. 1a. Verformungskurven von unvernetztem Polystyrol für 20 und 50°C.

[1] E. Jenckel u. E. Klein, Z. Naturforschg. **7a**, 619 [1952].

* Es wurde allgemein nur bis zu maximal 10% absoluter Verformung gemessen, da man andernfalls auch die durch die Längenänderung entstehende Querschnittsänderung berücksichtigen muß.

nicht weiter angeführte Experimente zeigten, daß, in allerdings unbedeutendem Maße, die Verformungsgeschwindigkeit von der Spannung abhängig ist.

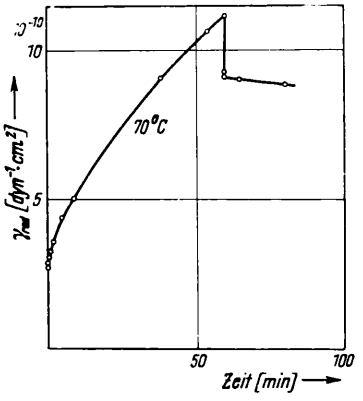


Abb. 1b. Verformungskurve von unvernetztem Polystyrol für 70°C.

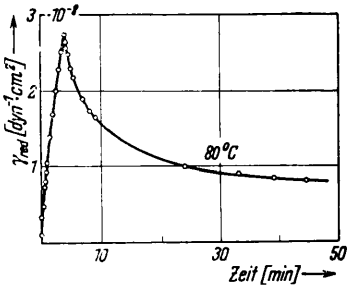


Abb. 1c. Verformungskurve von unvernetztem Polystyrol für 80°C.

b) Vernetztes Polystyrol (Abb. 2a—c)

Bei tiefen Temperaturen bis herauf zu ca. 80°C zeigt im Verformungsversuch das vernetzte Polystyrol keine wesentlichen Unterschiede zum unvernetzten Polymerisat. Während aber beim unvernetzten Polystyrol die Verformungsgeschwindigkeit oberhalb von 80°C schon unmeßbar groß ist, kann man die zeitliche Zunahme der Verformung beim vernetzten Material noch bei höheren Temperaturen verfolgen.

Abb. 2a—c zeigen diese Kurven für 100° und 110°C für verschieden hoch vernetzte Stoffe. Alle Kurven laufen bei 110° auf einen Grenzwert, der bei 120° schon in unmeßbar kurzer Zeit erreicht wird; bei 100° streben die Kurven diesen Grenzwert an. Messungen mit verschiedenen Spannungen zeigten, daß in diesem Temperaturbereich die Proportionalität zwischen Spannung und Verformung streng gewahrt ist. Der Grenzwert liegt um so tiefer, je höher der Prozentgehalt an DVB ist.

Wie in Abschnitt II ausführlich diskutiert wird, liegt es nahe, die elastischen Eigenschaften des vernetzten Stoffes bei diesen hohen Temperaturen vom Standpunkt der statistischen Theorie der Kautschukelastizität zu betrachten[2, 3]; dann sollte der

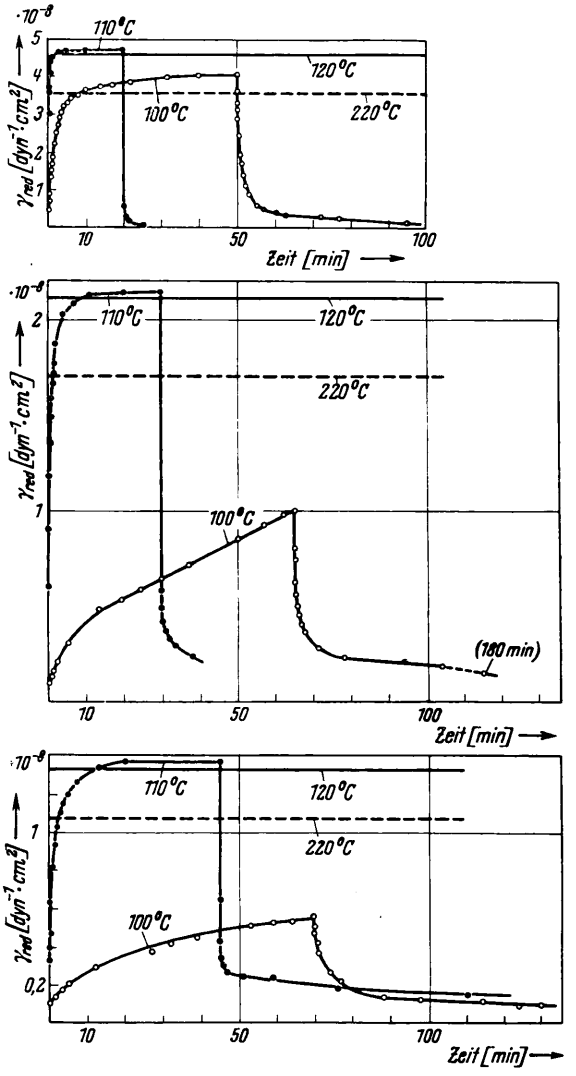


Abb. 2a. Verformungskurven von vernetztem Polystyrol (3,68 Gew.-% Divinylbenzol) zwischen 100 und 220°C.

Abb. 2b. Verformungskurven von vernetztem Polystyrol (8,05 Gew.-% DVB) zwischen 100 und 220°C.

Abb. 2c. Verformungskurven von vernetztem Polystyrol (13,5 Gew.-% DVB) zwischen 100 und 220°C.

[2] K. H. Meyer u. H. Mark, Hochpolymere Chemie, Bd. 2, Akad. Verlagsges. Becker u. Ester, Leipzig 1940.
[3] W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 [1934]; **76**, 258 [1936].

Grenzwert der reziproken Verformung proportional mit der absoluten Temperatur ansteigen (vgl. Abb. 2a—c.) Das ist, wie Abb. 3a zeigt, in der Tat der Fall, denn die extrapolierten Geraden laufen alle durch den absoluten Nullpunkt.

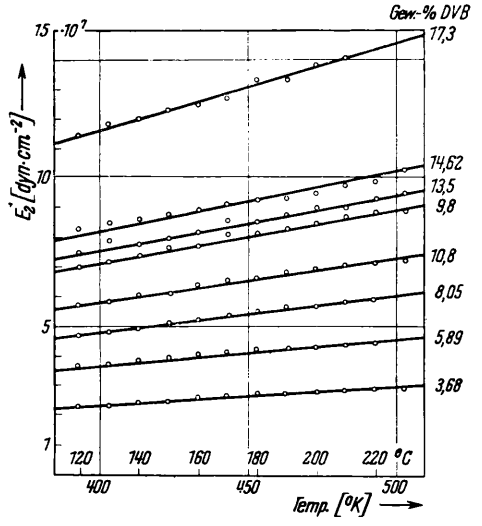


Abb. 3a. Der statistische E-Modul von verschieden hoch vernetzten Polystyrolen in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur. Die Geraden schneiden sich bei $T = 0$ und $E_2 = 0$.

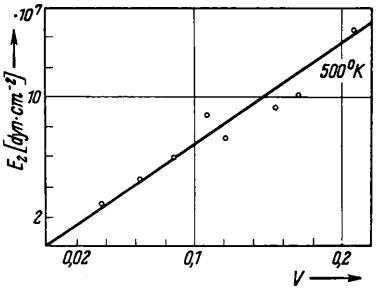


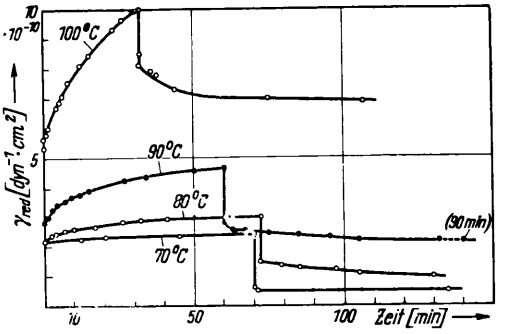
Abb. 3b. Der statistische E-Modul von vernetzten Polystyrolen in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad V^* für 500° K.

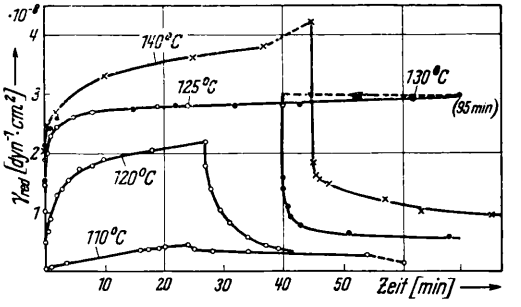
Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als in früheren Arbeiten an Kautschuk[2, 4] zwar eine lineare Abhängigkeit des E-Moduls von der absoluten Temperatur gemessen wurde, direkte Proportionalität dagegen nur in einem einzigen Fall[5]. An dem Butadien-Styrol-Mischpolymerisat (Buna S) ließ sich zeigen, daß erst durch Untersuchung der Spannungsabnahme mit der Zeit, sich der statistische, temperaturproportionale Anteil abtrennen läßt[4]. Beim vernetzten Polystyrol läßt sich dagegen der statistische E-Modul unmittelbar beobachten.

Es ergibt sich ferner Proportionalität zwischen $E_{\text{stat.}}$ und dem Vernetzungsgrad V^* (Abb. 3b), wobei V^* das Gewichtsverhältnis von DVB zu Polystyrol ist.

c) PMA-Ester unvernetzt (Abb. 4a—c)

Abb. 4a—c zeigen die Verformungskurven für unvernetzten PMA-Ester. Erst oberhalb von 70°C tritt eine merkliche plastische Deformation auf; mit





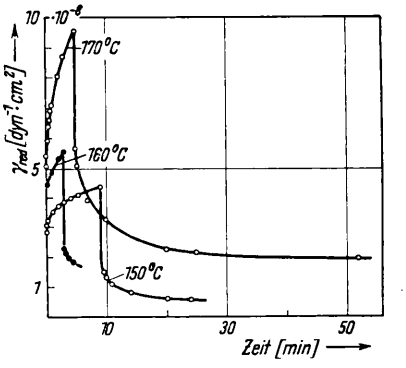


Abb. 4a. Abb. 4b. Abb. 4c. Verformungskurven von unvernetztem PMA-Ester bei verschiedenen Temperaturen.

[4] E. Jenckel u. J. Fühles, J. makromolek. Chem. **1943**, 1.

[5] K. H. Meyer u. C. Ferri, Helv. chim. Acta **18**, 570 [1935].

steigender Temperatur nimmt dann die Verformungsgeschwindigkeit wieder stark zu. Die Kurven von 125° und 130°C laufen jedoch auf einen Grenzwert, was auf ein Netzwerk im Material schließen läßt, wie man in Analogie zum vernetzten Polystyrol annehmen muß (vgl. Abb. 2). Oberhalb von 130° relaxiert dieses Netzwerk, die Verformungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu.

II. Theoretische Betrachtungen

1. Die Verformungskurven nach der Maxwellschen Theorie

Wie Holzmüller und Jenckel[6] zeigten, müssen nach der Maxwellschen Theorie auch bei beliebig vielen Zusammenhaltsmechanismen die momentane Verformung bei Be- und Entlastung sowie zu entsprechenden Zeiten elastische Nachwirkung und Rückfederung gleich sein. Wie man aus den Abbildungen leicht entnimmt, ist dieses Verhalten oberhalb der Einfriertemperatur[7] im allgemeinen gut erfüllt, wird jedoch unterhalb der Einfriertemperatur nur im groben gewahrt (vgl. Abb. 2a—c). Hierauf soll jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

2. Die Berechnung der E-Moduli

a) Die Zusammenhaltsmechanismen

Es gelingt mit Hilfe der Verformungsversuche, das mechanische Verhalten auf verschiedene Zusammenhaltsmechanismen zurückzuführen. Diese unterscheiden sich durch das molekulare Geschehen, das ihnen zugrunde liegt.

Jeder hochpolymere Stoff wird einen Mechanismus besitzen, dessen elastischer Anteil energetisch bedingt ist, der von der Beanspruchung der Valenzkräfte, Gitterkräfte und Dispersionskräfte herrührt und dessen plastischer Anteil durch das Abgleiten der Grundmoleküle aneinander gedeutet werden kann.

Ein zweiter Mechanismus ist theoretisch ebenfalls in jedem Hochpolymeren vorhanden. Der elastische Anteil geht zurück auf die Tendenz des geknäuelten Moleküls, in die statistisch wahrscheinlichste Lage überzugehen. Erst wenn durch chemische oder physikalische Vernetzung (Haftpunkte[8], Dipol-Bindungen usw.) des Stoffes diese Eigenschaft stark vergrößert ist, macht sich der Mechanismus bemerkbar. Das plastische Verhalten resultiert aus der Auflösung oder Verschiebung von Netz- oder Haftpunkten.

Es kann also entsprechend diesen Vorstellungen beim unvernetzten Polystyrol nur ein Mechanismus mit energetisch bedingtem E-Modul beobachtet werden. Im vernetzten Polystyrol ist dann zusätzlich der zweite Mechanismus wirksam. Oberhalb von 120° klingt der erste Mechanismus in wenigen Sekunden ab, während der zweite bis zu ca. 220° noch nicht relaxiert. Oberhalb von 220° tritt Zersetzung des Materials ein. Hier kann man nicht mehr unterscheiden, ob die Relaxation infolge zeitlich fortschreitender Zersetzung (thermische Aufspaltung chemischer Bindungen) oder Aufspaltung bzw. Verschiebung von Netzpunkten unter der angelegten Spannung erfolgt.

Der reine PMA-Ester besitzt ebenfalls zwei Mechanismen. Bei 115°—130° klingt der erste Mechanismus in einigen Minuten ab, man kann den hier noch nicht relaxierenden zweiten Mechanismus (statistischer Mechanismus) erfassen (Grenzwert der Verformungskurven Abb. 3b). Oberhalb von 130° beginnt der zweite Mechanismus zu relaxieren, daher die erneute Zunahme der Verformungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur. Es handelt sich hier um das Zerreißen von Haftpunkten unter der angelegten Spannung. Diese Haftpunkte werden an anderer Stelle regenerieren. Es zeigt sich nämlich keine Änderung der Verformungskurve, wenn man die Proben bei diesen Temperaturen vor der Belastung verschieden lange tempert. Eine irreversible chemische Zersetzung liegt also nicht vor. Man kann hieraus direkt folgern, daß Haftpunkte des zweiten Mechanismus des PMA-Esters vernetzende Bindungen durch van der Waalsche Kräfte, etwa Dipolbindungen, darstellen. Es ist möglich, daß sich bei den hohen Temperaturen sehr schnell ein Gleichgewicht in bezug auf die vorhandenen Haftpunkte einstellt. Daß keine chemische Vernetzung vorliegt, geht ferner aus dem Befunde hervor, daß sich der Ester z. B. in Chloroform vollständig löst, wenn er auch zuvor erst aufquillt.

Allgemein muß man jedem Mechanismus einen E-Modul zuschreiben, den man auf den Gesamtquerschnitt bezieht, womit dann gilt:

$$E_1 + E_2 = E_{\text{gesamt}}.$$

[6] W. Holzmüller u. E. Jenckel, Z. physik. Chemie, Abt. A **186**, 359 [1940].

[7] E. Jenckel, Kolloid-Z. **120**, 160 [1951].

[8] F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138 [1941].

Die momentane Deformation γ_0 bei Belastung kann zur Berechnung des Gesamt-E-Moduls dienen, $E_{\text{ges.}} = 1/\gamma_{0\,\text{red.}}$; man verwendet vorteilhaft eine Messung bei tiefer Temperatur, wo die plastischen Eigenschaften zurücktreten und die Extrapolation auf $t = 0$ gut möglich ist.

Aus den Grenzwerten der Verformung nach langen Zeiten kann man ferner den statistischen E-Modul E_2 berechnen (Tab. 1).

Es liegt im allgemeinen der energetische E-Modul in der Größenordnung $10^9 - 10^{10}$ dyn · cm^{-2}, der statistische zwischen 10^7 und 10^8 dyn · cm^{-2}, so daß E_2 also nur ca. 1% des Gesamt-Moduls ausmacht.

Moduls heranzieht. Da jedoch in diesen Versuchen der erste Meßwert erst nach ca. 2 sec abgelesen wird, handelt es sich nicht um den E-Modul E_0 zur Zeit $t = 0$, sondern um $E_{(t\,=\,2\,\text{sec})}$, dessen Größe durch die auftretende Relaxation mit beeinflußt ist und zwar um so mehr, je kleiner die Relaxationszeit τ also je höher die Temperatur ist.

α) *Verformungskurven*

Der aus Verformungskurven gewonnene E-Modul $E_{(t\,=\,2\,\text{sec})}$ ist in Abb. 5a in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Wie zu erwarten, fällt der E-Modul E_t beim reinen Polystyrol kontinuierlich

	E_1 [dyn · cm^{-2}]	E_2 [dyn · cm^{-2}] bei 130°C
Polystyrol, unvernetzt	$9{,}1 \cdot 10^9$	—
Polystyrol, 10% vernetzt	$9{,}1 \cdot 10^9$	$4{,}8 \cdot 10^7$
PMA-Ester, unvernetzt	$4{,}8 \cdot 10^9$	$3{,}3 \cdot 10^7$

Tab. 1. Energetischer und statistischer E-Modul für Polystyrol und PMA-Ester.

b) Die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls als Zeiteffekt

Der energetisch bedingte E-Modul E_1 ist als temperaturunabhängig anzusehen, weil die chemischen Valenzkräfte sowie die Dispersionskräfte, auf die dieser E-Modul zurückgeht, temperaturunabhängig sind.

Der statistische E-Modul E_2 müßte proportional zur absoluten Temperatur sein, wie Kuhn ableitete[3] und wie hier am Beispiel des vernetzten Polystyrols bestätigt wird.

Man erhält somit für die Temperaturabhängigkeit des gesamten E-Moduls:

$$E_{\text{ges.}} = E_1 + T \frac{\mathrm{d}E_2}{\mathrm{d}T}. \qquad (1)$$

Man findet in der Literatur häufig experimentelle Angaben über die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls, wonach dieser in einem gewissen Bereich (Umgebung der Einfriertemperatur) um mehrere Zehnerpotenzen absinkt, während er nach Gl. (1) im Falle eines energetischen Mechanismus konstant bleiben, bei Vorhandensein eines zweiten, statistischen Mechanismus etwas ansteigen sollte.

Man erhält den abfallenden Verlauf, wenn man die gemessenen Anfangsverformungen aus Verformungskurven oder die Anfangsspannungen aus Entspannungskurven (zeitliche Abnahme der Spannung bei konstanter Verformung) zur Berechnung eines E-

ab, beim vernetzten Polystyrol dagegen nur auf den nicht relaxierenden, statistischen E-Modul E_2, der dann proportional der Temperatur ansteigt. (Oberhalb von 120° klingt also der energetische Mechanismus mit dem E-Modul E_1 schon in der Versuchszeit von 2 sec vollständig ab.)

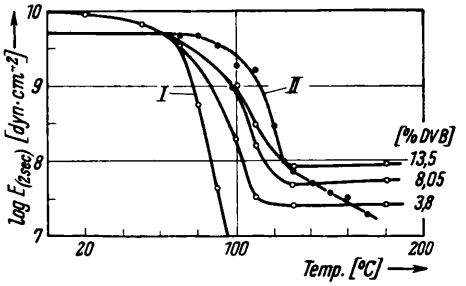


Abb. 5a. Der E-Modul $E_{(t\,=\,2\,\text{sec})}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für unvernetztes (Kurve I) und vernetztes Polystyrol sowie für unvernetzten PMA-Ester (Kurve II).

Auch beim PMA-Ester sinkt der E-Modul E_t zunächst kontinuierlich, bis sich der zweite Mechanismus mit kleinerem Temperaturkoeffizient der Verformungsgeschwindigkeit bemerkbar macht.

Bezieht man die Verformung γ auf die Spannung 1 dyn · cm^{-2} ($\gamma_{\text{red}} = \gamma/s$), so folgt nach Maxwell im einfachsten Falle

$$\gamma_{\text{red}} = \gamma_{0\,\text{red}} + \frac{t}{\tau E_0},$$

oder mit

$$\gamma_{\mathrm{red}} = \frac{1}{E_t}\,,\quad \gamma_{0\,\mathrm{red}} = \frac{1}{E_0}\,,$$

$$E_t = \frac{1}{\frac{1}{E_0} + \frac{t}{\tau E_0}} = \frac{E_0}{1 + \frac{t}{\tau_0} e^{-A/RT}}\,, \qquad (2)$$

wenn man für die Temperaturabhängigkeit von τ ansetzt: $\tau = \tau_0 e^{A/RT}$. Man formt um in:

$$-\log\left(\frac{1}{E_t} - \frac{1}{E_0}\right) = -\log\frac{t}{\tau_0 E_0} + \frac{A}{2{,}3 \cdot RT}\,, \qquad (3)$$

wonach $-\log\left(\frac{1}{E_t} - \frac{1}{E_0}\right)$ eine lineare Funktion von $1/T$ ist ($t \approx 2$ sec).

Wie Abb. 5b zeigt, ist diese Gleichung gut erfüllt.

Es läßt sich also eindeutig zeigen, daß der scheinbare Abfall des E-Moduls nur auf Relaxationsvorgänge zurückzuführen ist.

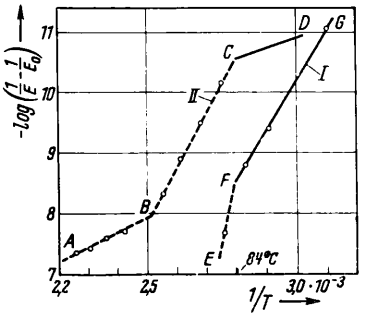


Abb. 5b. $-\log\left(\frac{1}{E_t} - \frac{1}{E_0}\right)$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für unvernetztes Polystyrol (Kurve I) und PMA-Ester (Kurve II).

Darstellungen in der Art von Abb. 5a sind also irreführend und auf folgende Weise zu verstehen: Der scheinbare Abfall des E-Moduls mit der Temperatur ist ein reiner Zeiteffekt und stets so zu umgehen, daß man mit der Versuchszeit wesentlich unterhalb der Relaxationszeit bleibt, womit dann gilt: $E_{(t \ll \tau)} \approx E_0$. Eine wirkliche Temperaturabhängigkeit existiert nur für den statistischen Anteil, indem die Tendenz zur Entropievermehrung proportional mit der absoluten Temperatur ansteigt.

β) Entspannungskurven

Mit der oben erwähnten Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit wird der aus Entspannungskurven entnommene E-Modul E_t als Funktion der Temperatur beschrieben durch

$$E_t = E_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} e^{-A/RT}\right), \qquad (4)$$

wenn man ein einfaches Maxwellsches Modell mit einer diskreten Relaxationszeit zugrunde legt ($t \approx 2$ sec).

Zur Prüfung dieser Gleichung formt man um in

$$\log\left(-\log\frac{E_t}{E_0}\right) = \frac{t}{2{,}3\,\tau_0} - \frac{A}{2{,}3 \cdot RT}\,,$$

wonach $\log\left(-\log\frac{E_t}{E_0}\right)$ eine lineare Funktion von $1/T$ sein sollte.

γ) Die Aktivierungswärmen

In anderen Arbeiten[9] wurde unterhalb der Einfriertemperatur T_E ein kleiner, oberhalb der Einfriertemperatur ein großer Temperaturkoeffizient der Verformungsgeschwindigkeit gefunden (kleine bzw. große Aktivierungswärme).

Die Einfriertemperatur vom Polystyrol und PMA-Ester liegt bei 84°C. In Abb. 5b beziehen sich die Messungen beim Polystyrol auf der Geraden FG auf Temperaturen unterhalb von T_E (eingefrorener Zustand). Die Auswertung nach Gl. 4 liefert eine Aktivierungswärme von 38000 cal. Nach einem Meßpunkt von 90° scheint oberhalb von T_E eine steilere Grade aufzutreten (E F).

Die Messungen beim PMA-Ester beziehen sich auf Temperaturen oberhalb von T_E. Unterhalb der Einfriertemperatur ist die Verformung sehr gering, so daß eine flachere Gerade im angedeuteten Sinne C D auftreten würde. Die Gerade A B bei hohen Temperaturen entspricht dem oben erwähnten statistischen Mechanismus mit einer Aktivierungswärme von 11500 cal. Für den energetischen Mechanismus (B C) findet man $A = 41800$ cal.

Die Messungen stehen also mit den gewohnten Vorstellungen über die Einfriertemperatur nicht im Widerspruch.

c) Vergleich der Meßergebnisse an vernetztem Polystyrol mit der statistischen Theorie der Kautschukelastizität

Wie in Abschnitt Ib bereits erwähnt, findet man beim vernetzten Polystyrol für den statistischen E-Modul E_2 die Beziehung:

$$E_2 = \left(\frac{\partial E_2}{\partial T}\right)_{V^*} T, \qquad (5a)$$

wobei $\left(\frac{\partial E_2}{\partial T}\right)_{V^*} = \text{const.}$ (V^* = Vernetzungsgrad).

[9] E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43**, 796 [1937].

Ferner ergab sich Proportionalität zum Vernetzungsgrad V^*:

$$E_2 = \left(\frac{\partial E_2}{\partial V^*}\right)_T V^*, \tag{5b}$$

wobei $\left(\frac{\partial E_2}{\partial V^*}\right)_T = \text{const}$. Daher muß gelten:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial E_2}{\partial T}\right)_{V^*}}{\partial V^*}\right)_T = \text{const.},$$

und auch

$$\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_{V^*} = \frac{\partial^2 E_2}{\partial V^* \, \partial T} V^*,$$

und mit Gl. (5a)

$$E_2 = \frac{\partial^2 E_2}{\partial T \, \partial V^*} V^* T. \tag{5c}$$

Hierin ist für Polystyrol, das mit DVB vernetzt ist,

$$\frac{\partial^2 E_2}{\partial V^* \, \partial T} = 1{,}36 \cdot 10^6 \left[\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot T^{-1} \cdot V^{-1}\right].$$

Nach Kuhn[3] gilt:

$$E_{\text{stat.}} = ART \frac{\varrho}{M}. \tag{6}$$

Hierbei bedeutet A eine Konstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, ϱ die Dichte und M das Molekulargewicht eines Netzbogens, das umgekehrt proportional zum Vernetzungsgrad V^* ist. Gl. (5c) steht also in völliger Übereinstimmung mit Gl. (6).

Zur Berechnung von A setzten wir die experimentell gefundene Beziehung (5c) der theoretischen (6) gleich.

[10] E. Jenckel u. G. Goßmann, Kolloid-Z. **127**, 83 [1952].

Ein vernetztes Material besteht aus Maschen, wobei jedes Vernetzermolekül jeweils zwei Maschen angehört (wenn man ein Diamantgitter zugrunde legt[10]), so daß auf einen Netzbogen gerade ein halbes Vernetzermolekül entfällt. Sind in einem Netzbogen P monomere Styrol-Moleküle enthalten, so folgt also für das Molekulargewicht $M = P \cdot 104 + \frac{1}{2} \cdot 130$ (Mol.-Gewicht des Styrols und des Divinylbenzols gleich 104 bzw. 130). Führt man den Vernetzungsgrad V^*, der definitionsgemäß gegeben ist durch $V^* = \frac{65}{P \cdot 104}$, ein, so folgt hiermit $M = \frac{65}{V^*} + 65 \approx \frac{65}{V^*}$ und schließlich für die Konstante A aus der Verbindung von Gl. (6) mit (5c)

$$A = \frac{1{,}36 \cdot 10^6 \cdot 65}{R\varrho} = 1{,}012,$$

wobei $\varrho = 1{,}05$, $R = 8{,}314 \cdot 10^7$ erg/Grad · Mol.

Theoretisch berechnet Kuhn[3] für den Faktor A den Wert 7, Eucken[11] den Wert 3; das Experiment liefert $A = 1$.

Mit $A = 1$ und $M/\varrho = V$ (V Molvolumen des Netzbogens), so ergibt sich aus Gl. (6)

$$E_{\text{stat.}} V = RT.$$

Beachtet man weiter, daß die Dimension eines E-Moduls $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ gleich derjenigen des Druckes ist, so erkennt man die völlige Analogie mit dem idealen Gasgesetz $pV = RT$, wobei ein Mol Gas einem Mol Netzbögen entspricht.

[11] A. Eucken, Chemische Physik, II, 898, Akad. Verlagsges. Geest u. Portig, Leipzig 1949.

Über günstige Betriebszustände des Elektronenzyklotrons *

Von CHRISTOPH SCHMELZER

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **7a**, 808–817 [1952]; eingegangen am 24. September 1952)

1. An Hand der Resonanzbedingungen für relativistischen Zyklotronbetrieb werden die Verhältnisse diskutiert, unter denen größtmögliche Beschleunigung bei gegebenem Durchmesser des magnetischen Führungsfeldes für beliebige Werte der Resonanzspannung erhalten wird.

2. Graphische Verfahren werden zur Untersuchung der Phasenstabilität der Elektronenbewegung, der energetischen Inhomogenität des Elektronenstrahles und weiterer wichtiger Größen angewendet. Im Maximum findet die Resonanzbeschleunigung während $^1/_{12}$ der Periode des Beschleunigungsfeldes statt. Die Homogenität des Elektronenstrahles übertrifft die gleichgroßer Linearbeschleuniger beträchtlich. Die Verhältnisse, unter denen ein negativer Innenwiderstand der Elektronenströmung Anlaß zu Instabilitäten geben kann, werden qualitativ diskutiert.

3. Laufzeiteffekte im Beschleunigungsspalt sind unvermeidbar und können zu einer drastischen Verkleinerung des phasenstabilen Bereiches führen. Man kann sie durch richtige Wahl der Betriebsdaten oder mittels besonderer Beschleunigungssysteme unschädlich machen.

Das gewöhnliche Zyklotron arbeitet mit zeitlich konstantem magnetischen Führungsfeld und zeitlich konstanter Frequenz des Beschleunigungsfeldes. Resonanzbeschleunigung tritt immer dann ein, wenn die Umlaufzeit der Partikeln von Bahn zu Bahn jedesmal um $n = 0, 1, 2 \ldots$ Perioden zunimmt. Der Fall $n = 0$, d. h. konstante Umlaufzeit, entspricht den Verhältnissen beim klassischen, nichtrelativistischen Zyklotron. Sein Kennzeichen ist die Anwendung von Beschleunigungsspannungen, die vernachlässigbar klein gegenüber der Spannung m_0c^2/e sind, und er führt nur bei schweren Teilchen zu brauchbaren Ergebnissen. Demgegenüber verlangt der Betrieb eines Zyklotrons mit $n \geq 1$, daß die träge Masse bei jedem Beschleunigungsakt merklich zunimmt, so daß Beschleunigungsspannungen von der Größenordnung m_0c^2/e notwendig werden. Man kann mit heutigen Mitteln in Hohlraumresonatoren von geeigneter Form Wechselspannungen mit Scheitelwerten von 500 bis 1000 kV relativ bequem erzeugen, so daß die Möglichkeit besteht, Elektronen ($m_0c^2/e = 511$ kV) nach dem Zyklotronprinzip auf sehr hohe Energien zu beschleunigen.

Auf die Existenz der relativistischen Resonanzbeziehungen beim Zyklotron haben unabhängig voneinander Veksler[1], Schwinger[2] sowie Itoh und Kobayashi[3] hingewiesen, und es ist das Verdienst von Henderson und seinen Mitarbeitern[4,5,6], das erste Elektronenzyklotron („Mikrotron") aufgebaut und betrieben zu haben[7]. Es erreichte bei 4 MeV rund 1 μA mittlere Strahlstromstärke, die Momentanströme betrugen dabei rund 3 mA.

Die von der Hendersonschen Gruppe verwendete Anordnung ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Die Elektronen werden in einem Hohlraumresonator HR beschleunigt, dessen Eigenwellenlänge 10 cm beträgt, und dem stoßweise eine Leistung von rund 100 kW zugeführt wird. Damit wird eine effektive Beschleunigungsspannung von 511 kV erzeugt, so daß die träge Masse der Elektronen bei jeder Beschleunigung gerade um den Betrag einer Ruhemasse zunimmt. Die durch Feldemission er-

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Württemberg-Baden-Pfalz in Überlingen am 26. 4. 1952. Vgl. Physik. Verh. **3**, 15 [1952].

[1] V. Veksler, J. Physics [Moskau] **9**, 153 [1945].

[2] Unveröffentlicht. Vgl. L. I. Schiff, Rev. Sci. Instruments **17**, 6 [1946].

[3] J. Itoh u. D. Kobayashi, Sci. Pap. Osaka Univ. Nr. 12 [1949].

[4] W. J. Henderson, H. Le Caine u. R. Montalbetti, Nature [London] **162**, 699 [1948].

[5] W. J. Henderson u. P. A. Readhead, Nucleonics Nov., 60 [1949].

[6] P. A. Readhead, H. Le Caine u. W. J. Henderson, Canad. J. Res., Sect. B **28**, 71 [1950].

[7] Mittlerweile werden an mindestens je einer Stelle in England (Massey) und den USA (H. K. Kaiser (Physic. Rev. **87**, 183 [1952]) arbeitet mit $\lambda = 3$ cm) Elektronenzyklotrons gebaut, über die aber noch keine genauen Daten vorliegen.

zeugten Elektronen treten also mit der relativistischen Masse $2m_0$ in die erste Bahn ein. Sie durchlaufen diese in einem magnetischen Führungsfeld von 1070 Gauß in genau zwei Perioden des beschleunigenden Wechselfeldes, treffen also gerade zur rechten Zeit bei der Beschleunigungsstrecke ein, um abermals 511 kV zu durchfallen. Nunmehr beträgt ihre träge Masse das Dreifache der Ruhemasse, und beim Durchmessen der zweiten Bahn verstreichen jetzt 3 Perioden usw. Der Resonanzzustand ist also durch die Laufzahl $n = 1$ charakterisiert.

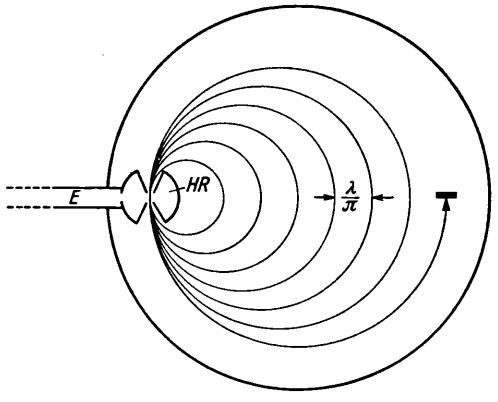


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Elektronenzyklotrons. Die Beschleunigung erfolgt im Hohlraum HR, der über die Energieleitung E gespeist wird. Typische Betriebsdaten: $\lambda = 10$ cm; $H = 1070$ Gauß, effektive Beschleunigungsspannung $U_r = 511$ kV; Durchmesser der 7. Bahn 25,5 cm; Endenergie 3,6 MeV.

Das Elektronenzyklotron zeichnet sich, wie ersichtlich, durch einen sehr einfachen Aufbau aus. Seine Herstellungskosten sind, insbesondere wegen des schwachen magnetischen Führungsfeldes, relativ gering. Von einer Reihe hervorstechender Eigenschaften seien hier nur die ausgezeichnete energetische Homogenität des Elektronenstrahles, die sehr geringe Zahl der Bahnen und ihre weite räumliche Trennung genannt.

So beträgt beispielsweise bei der beschriebenen Hendersonschen Maschine der maximale Bahnabstand rund 3 cm; dem Herausführen des Elektronenstrahles aus der Kammer stehen also — sehr im Gegensatz zu anderen Zirkularbeschleunigern — keinerlei ernstliche Schwierigkeiten im Wege.

Bereits aus diesen wenigen Angaben geht hervor, daß man für die Beschleunigung von Elektronen bis in die Gegend von etwa 100 MeV das relativistische Zyklotronprinzip ernstlich in Betracht ziehen sollte. Wir stellten uns daher die Aufgabe, durch Diskussion der Resonanzbedingungen und Untersuchung der Stabilitätsfragen genauere Anhaltspunkte für eine optimale Dimensionierung des Elektronenzyklotrons zu gewinnen.

I. Die Resonanzbedingungen

Zu den Resonanzbedingungen gelangt man am einfachsten auf folgendem Wege. Die Umlaufzeit eines Elektrons, das sich im magnetischen Führungsfeld mit der kinetischen Energie Θ bewegt, beträgt[8]

$$\tau = 2\pi \frac{m_0}{eH}\left(1 + \frac{\Theta}{m_0 c^2}\right) \equiv \tau_0 (1 + \varepsilon). \qquad (1)$$

Wir nehmen an, daß das Elektron mit der kinetischen Energie $\Theta_0 = eU_0$ in die als Doppelschicht gedachte Beschleunigungsstrecke eingeschossen wird. Es entzieht dann dem Beschleunigungsfeld im Resonanzzustand bei jedem Durchgang die Energie $\Theta_r = eU_r$. Wir nennen U_0 die Injektions-, U_r die Resonanzspannung, die dimensionslosen Größen $\varepsilon_0 = \Theta_0/m_0c^2$ und $\varepsilon_r = \Theta_r/m_0c^2$ Injektions- bzw. Resonanzzahl. Für den ersten Umlauf benötigt das Elektron demzufolge die Zeit

$$\tau_1 = \tau_0 (1 + \varepsilon_0 + \varepsilon_r), \qquad (2)$$

während sich seine Laufzeit bei jedem weiteren Umlauf um den Betrag

$$\delta\tau = \tau_0 \varepsilon_r \qquad (3)$$

vergrößert. Da voraussetzungsgemäß bei jedem Durchgang die gleiche Beschleunigungsspannung herrschen soll, muß die Periodendauer $T = \lambda/c$ des Wechselfeldes den Bedingungen

$$\tau_1 = mT \text{ und } \delta\tau = nT \qquad (4)$$

genügen. m und n sind natürliche Zahlen, und wegen (2) und (3) gilt $m > n$. Die Kombination der Gleichungen (1) bis (4) liefert die allgemeinen Resonanzbedingungen für Zyklotronbetrieb:

$$\varepsilon_r/(1 + \varepsilon_0) = n/(m - n) \qquad (5)$$

und

$$H\lambda = 2\pi \frac{m_0 c}{e} \frac{\varepsilon_r}{n} = 2\pi \frac{m_0 c}{e} \frac{1 + \varepsilon_0}{m - n}. \qquad (6)$$

Der Faktor $2\pi m_0 c/e$ beträgt für Elektronen 10700 Gauß·cm.

[8] Nicht näher bezeichnete Symbole haben den allgemein üblichen Sinn.

Auf der p-ten Bahn hat das Elektron die kinetische Energie $e(U_0+pU_r)$, der Bahnradius beträgt

$$R_p = \frac{\lambda}{2\pi}\left\{m + n(p-1)\right\}\beta_p\,, \tag{7}$$

worin

$$\beta_p = \left\{1 - \frac{1}{(1+\varepsilon_0+p\varepsilon_r)^2}\right\}^{1/2} \tag{8}$$

das Verhältnis der Elektronengeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit mißt. Der größte Abstand zwischen zwei benachbarten Bahnen strebt bei großen Energien ($\beta\to 1$) dem Wert

$$d = n\lambda/\pi \tag{9}$$

zu. Hieraus folgt, daß ein Führungsfeld von gegebenem Durchmesser am besten ausgenutzt wird, d. h. daß man in ihm die größtmögliche kinetische Energie der Elektronen erzielt, wenn $n=1$ gemacht wird.

Der nichtrelativistische Betriebszustand fo'gt aus (5) und (6) als Grenzfall für $\varepsilon_0=0$, $\varepsilon_r\to 0$ und daher auch $n\to 0$. m muß bei der üblichen Dee-Anordnung ungerade sein.

Unter sonst gleichen Bedingungen tritt beim relativistischen Betrieb für jeden Wert $H'=H/k$ Resonanzbeschleunigung ein ($k=1, 2, 3\ldots$), verbunden mit der Reduktion von Bahnzahl und Endenergie um den Faktor $1/k$.

Man kann die möglichen Betriebszustände in zwei Gruppen einteilen, je nachdem, ob $\varepsilon_0=0$ oder $\varepsilon_0\neq 0$ ist. Der Betriebszustand der Hendersonschen Maschine gehört zur ersten Gruppe. Offenbar vereinfacht der Verzicht auf die Injektion vorbeschleunigter Elektronen den Aufbau des Elektronenzyklotrons beträchtlich. Er bringt jedoch den großen Nachteil mit sich, daß die Zahl der möglichen Werte von ε_r sehr stark eingeschränkt ist. Bei optimaler Ausnutzung des Führungsfeldes ($n=1$; s. o.) sind nämlich wegen (5) nur die Werte $\varepsilon_r = 1;\ 1/2;\ 1/3;\ldots$ möglich.

Im Gegensatz dazu lassen die Betriebszustände mit $\varepsilon_0\neq 0$ unter Einhaltung der Bedingung $n=1$ volle Freiheit hinsichtlich der Wahl der Resonanzzahl. Aus (5) liest man ab, daß hierzu ε_0 nur der Bedingung

$$\varepsilon_0 = \alpha\varepsilon_r - 1 > 0 \tag{10}$$

zu gehorchen braucht. Der Faktor $\alpha=1, 2, 3, \ldots$ legt die Größe m und damit den Radius der ersten Bahn fest, und seine Wahl richtet sich nach den Dimensionen der Beschleunigungsvorrichtung. Tab. 1 illustriert diese Verhältnisse an Hand einiger typischer Beispiele. Am deutlichsten macht sich der Gewinn an Energie durch Wahl der richtigen Injektionszahl beim Fall $\varepsilon_r=6/5$ bemerkbar.

ε_r	ε_0	α	m	n	$H\times\lambda$ [Gauß × cm]	p	$\frac{\Theta_p}{m_0c^2}$
$^1/_5$	0	—	6	1	2 140	7	1,4
$^1/_2$	0	—	3	1	5 350	10	5,0
$^3/_4$	0	—	7	3	2 675	2	1,5
$^3/_4$	$^1/_2$	2	3	1	8 025	9	7,25
1	0	—	2	1	10 700	10	10,0
$^6/_5$	0	—	11	6	2 140	1	1,2
$^6/_5$	$^1/_5$	1	2	1	12 840	10	12,2
2	0	—	3	2	10 700	5	10,0
2	1	1	2	1	21 400	10	21,0

p gibt die Zahl der Bahnen an, die in ein Führungsfeld von 4 λ Durchmesser hineinpassen.

Tab. 1. Typische Betriebszustände des Elektronenzyklotrons.

II. Stabilitätsfragen

a) Die Phasenstabilität

Wie bei allen Wechselfeldbeschleunigern, mit denen relativistische Energien erreicht werden sollen, ist auch das Funktionieren des Elektronenzyklotrons an die Existenz einer phasenstabilen Teilchenbewegung gebunden. Die Untersuchung der Phasenstabilität setzt die Kenntnis des Bewegungszustandes der Elektronen auf allen Bahnen voraus. Dieser wird für einen gegebenen Betriebszustand eindeutig durch die Amplitude U_m der Beschleunigungsspannung und die Eintrittsphase φ_1 der Elektronen in den Beschleunigungsprozeß bestimmt.

Zur Berechnung der für das folgende notwendigen Beziehungen wird von dem Zusammenhang zwischen der Phase der Beschleunigungsspannung beim q-ten Durchgang des Elektrons durch den Resonator, φ_q, und dem dabei erzielten Energiegewinn $\varepsilon_q m_0c^2$ ausgegangen. φ_q wird durch die Eintrittsphase φ_1 und die Summe der Laufzeiten auf den vorhergehenden $(q-1)$ Umläufen bestimmt, d. h. es gilt

$$\varphi_q = \varphi_1 + \omega\sum_{q=1}^{q-1}\tau_p\,. \tag{11}$$

Nach (2) ist

$$\tau_p = \tau_0\left(1+\varepsilon_0+\sum_{k=1}^{p}\varepsilon_k\right) \tag{12}$$

mit

$$\varepsilon_k = eU_m\cos\varphi_k/m_0c^2\,. \tag{13}$$

Es erweist sich als zweckmäßig, an Stelle der absoluten Größen die zugehörigen Abweichungen vom Resonanzzustand einzuführen. Man erhält den Durchgangsfehler

$$\delta\varphi_q = \delta\varphi_1 + \sum_{p=1}^{q-1} \delta\psi_p \tag{14}$$

als Summe von Eintrittsfehler $\delta\varphi_1$ und der Summe der Umlauffehler

$$\delta\psi_p = \omega\tau_0 \sum_{k=1}^{p} \delta\varepsilon_k \,. \tag{15}$$

Letzterer enthält gewissermaßen die gesamte Vorgeschichte der Elektronenbewegung, so daß ein beliebiger Bewegungszustand auch durch die Angabe der zwei Größen $\delta\varphi_p$ und $\delta\psi_p$ eindeutig gekennzeichnet werden kann. Zwischen zwei benachbarten Bewegungszuständen bestehen die einfachen Beziehungen

$$\delta\varphi_{p+1} = \delta\varphi_p + \delta\psi_p \tag{16}$$

und

$$\delta\psi_{p+1} = \delta\psi_p + L\,(\delta\varphi_{p+1})\,, \tag{17}$$

wo die Laufzeitfunktion $L\,(\delta\varphi_p)$ die Änderung des Laufzeitwinkels angibt, welche bei der p-ten Beschleunigung hervorgerufen wird. Führt man die Resonanzphase $\varphi_r = \arccos U_r/U_m$ ein, so erhält man für $L\,(\delta\varphi_p)$ mit (1), (6), (13) und (14) den einfachen Ausdruck

$$L\,(\delta\varphi_p) = 2n\pi\left(\frac{\cos\,(\varphi_r + \delta\varphi_p)}{\cos\varphi_r} - 1\right). \tag{18}$$

Durch alternierende Anwendung der beiden Gleichungen (16) und (17) kann der Bewegungszustand eines Elektrons schrittweise verfolgt werden.

Mit den gewählten Fehlergrößen läßt sich die Bedingung für phasenstabile Bewegung sehr einfach formulieren: die einzelnen, bei den verschiedenen Umläufen auftretenden Fehler müssen sich gegenseitig kompensieren, d. h. die Zahlenfolgen $\delta\varphi$ und $\delta\psi$ müssen periodisch sein.

Es ist zweckmäßig, die weitere Diskussion an folgende zwei Fragen zu knüpfen:

1. Welche Werte darf die Resonanzphase φ_r bei phasenstabiler Bewegung annehmen?

2. Um welche Extrembeträge darf die Eintrittsphase von der jeweiligen Resonanzphase bei stabiler Elektronenbewegung abweichen? Der hierdurch bestimmte phasenstabile Bereich $\Delta\varphi = \delta\varphi''_1 - \delta\varphi'_1$ ist insofern von besonderem Interesse, als sein Betrag die erreichbare Strahlstromstärke entscheidend mitbestimmt.

Die erste Frage wurde bereits von Veksler[1], Itoh und Kobayashi[3] und von der Hendersonschen Gruppe[6] untersucht. Die Ergebnisse weichen stark voneinander ab. Nach Itoh und Kobayashi liegt φ_r bei stabiler Elektronenbewegung innerhalb der durch

$$0 < 2n\pi\,\mathrm{tg}\,\varphi_r < 4 \tag{19}$$

gegebenen Grenzen. Es gilt demnach

$$\left.\begin{array}{l}\text{für } n = 1\\ 0 < \varphi_r < 32{,}5^0 \text{ bzw. } 1 < U_r/U_m < 1{,}15;\\ \text{für } n = 2\\ 0 < \varphi_r < 17{,}7^0 \text{ bzw. } 1 < U_r/U_m < 1{,}05;\end{array}\right\} \tag{20}$$

usw. Das Ergebnis für $n = 1$ wurde nach dem ersten der unten geschilderten graphischen Verfahren nachgeprüft und bestätigt. Wiederum erweist sich der Betrieb mit der Laufzahl $n = 1$ als der günstigste, denn bei ihm ist der Spielraum für φ_r und damit die Toleranz für die Scheitelspannung am größten.

Während bei der Untersuchung der ersten Frage mit einem infinitesimalen Eintrittsfehler $\mathrm{d}\varphi_1$ gerechnet wird und demzufolge eine Entwicklung des Gliedes $\cos\,(\varphi_r + \mathrm{d}\varphi_p)$ in (18) gestattet ist, müssen bei der Behandlung der zweiten Frage Werte von $\delta\varphi$ bzw. $\delta\psi$ berücksichtigt werden, deren Betrag 20^0 überschreiten kann. Eine analytische Behandlung wäre demnach äußerst verwickelt, und man ist auf numerische[3] oder graphische Methoden angewiesen. Letztere haben den Vorteil, relativ schnell und mit ausreichender Genauigkeit übersichtliche Ergebnisse zu liefern.

Bei den graphischen Verfahren wird der Bewegungszustand eines Elektrons auf der p-ten Bahn durch den Phasenpunkt P_p mit den Koordinaten $\delta\varphi_p$, $\delta\psi_p$ in der Phasenebene dargestellt. Das erste von uns angewendete, graphische Verfahren besteht darin, daß das Schicksal eines Elektrons von Umlauf zu Umlauf verfolgt wird, wobei φ_r und der Eintrittsfehler $\delta\varphi_1$ vorgegeben sein müssen. Man zeichnet zunächst die Laufzeitfunktion (18) in der Phasenebene auf und ermittelt dann, ausgehend vom Phasenpunkt P_1 mit den Koordinaten $\delta\varphi_1$ und $\delta\psi_1 = L\,(\delta\varphi_1)$, die Folge der Phasenpunkte durch successive Anwendung der Beziehungen (16) und (17) in der in Abb. 2 dargestellten Weise. Bei stabiler Elektronenbewegung liegt die Schar der Phasenpunkte auf einer geschlossenen Kurve, welche den im Ursprung des Koordinatensystems liegenden Resonanzpunkt umschließt. Die Phasen pendeln also

ungedämpft. Ist hingegen die Elektronenbewegung instabil, so entfernen sich die Phasenpunkte mit wachsender Umlaufzahl monoton vom Resonanzpunkt in Richtung negativer Werte von $\delta\varphi$ und $\delta\psi$. Einige solcher Lissajous-Figuren sind in Abb. 3 und Abb. 4 dargestellt.

So aufschlußreich diese Lissajous-Figuren an sich sind, so mühevoll wäre es, wollte man auf diese Weise etwa die Grenzen phasenstabiler Bewegung durch Probieren ermitteln. Hier hilft ein zweites Verfahren weiter, das auf folgendem Gedanken beruht: besitzt man ein allgemeines Stabilitätskriterium, so ist es möglich, rückwärts schließend die Gesamtheit der zugrunde liegenden Anfangsbedingungen zu ermitteln. Ein hinreichendes Kriterium läßt sich auf folgendem Wege finden.

In jeder Periode wird die Resonanzspannung zweimal durchlaufen, aber nur die im Gebiet fallender Momentanspannung liegende Resonanzphase

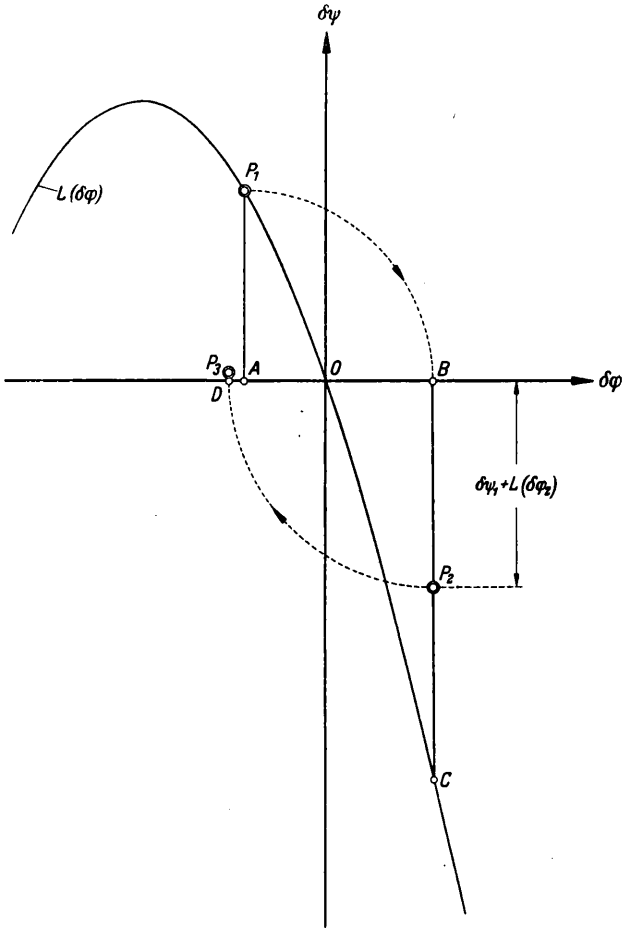


Abb. 2. Zur graphischen Ermittlung der Phasenpunkte nach den Gleichungen (16), (17) und (18). Die Punkte P_1, P_2 und P_3 stellen den Anfang einer stabilen Bahn für $n = 1$, $\varphi_r = 25^0$ dar. Im einzelnen entsprechen den bezeichneten Strecken folgende Größen: $\overline{OA} = \delta\varphi_1$; $\overline{AP_1} = L(\delta\varphi_1) = \delta\psi_1$; $\overline{OB} = \delta\varphi_2$; $\overline{BC} = L(\delta\varphi_2)$; $\overline{BP_2} = \delta\psi_2$; $\overline{OD} = \delta\varphi_3$. Die Kurve stellt die Laufzeitfunktion $L(\delta\varphi)$ dar und deutet den zeitlichen Verlauf der effektiven Beschleunigungsspannung an.

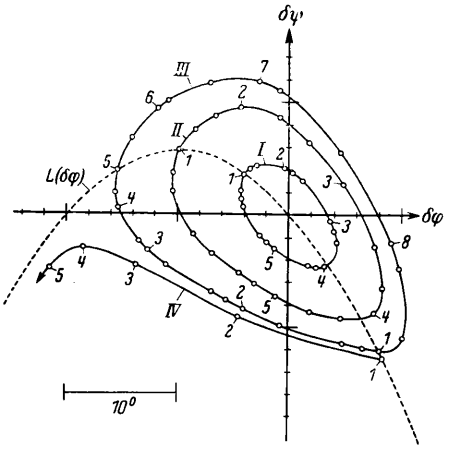


Abb. 3. Lissajous-Figuren typischer Elektronenbahnen für $n = 1$ und $\varphi_r = 10^0$. Zeitlich aufeinanderfolgende Phasenpunkte sind fortlaufend numeriert. Die Bahnen I bis III entsprechen phasenstabilen Elektronenbewegungen, die Bahn IV gehört zu einem instabilen Bewegungszustand. Zwischen den Anfängen der III. und IV. Bahn liegt die obere Grenze des phasenstabilen Bereiches.

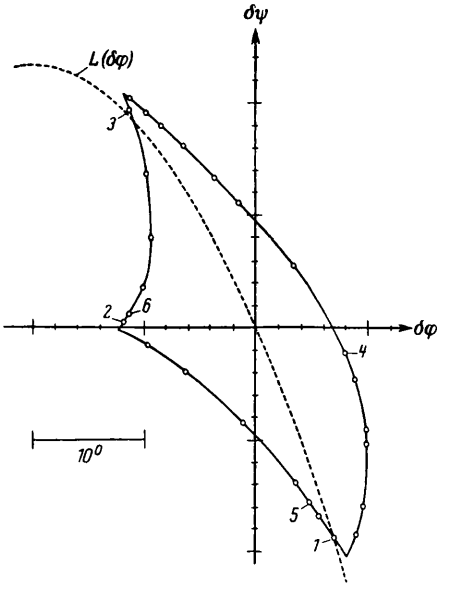


Abb. 4. Wie Abb. 3, jedoch für $n = 1$ und $\varphi_r = 20^0$. Die Phasenpendelung ist hier bereits sehr oberwellenreich.

$+\varphi_r$ kann Zentrum einer stabilen Elektronenbewegung sein. Die bei ansteigendem Felde durchlaufene Resonanzphase $-\varphi_r$ ist im Gegensatz dazu labil. Für sie gelten zwar die Resonanzbedingungen (5) und (6), nicht jedoch das Kriterium (19). Wir wollen den labilen Charakter von $-\varphi_r$ auf einem anderen Wege beweisen und betrachten zu diesem Zweck das Verhalten eines Phasenpunktes P_{p+1}, dessen Durchgangsfehler $\delta\varphi_{p+1}$ um einen beliebig geringen Betrag kleiner als $-2\varphi_r$ ist, d. h., daß der $(p+1)$-te Durchgang beliebig kurze Zeit vor dem Erreichen der labilen Resonanzphase erfolgen soll. (Im Ursprung des Koordinatensystems liegt, wie bisher, der stabile Resonanzpunkt. Vgl. hierzu Abb. 5.) Nach (16) gilt dann

$$\delta\varphi_{p+1} = \delta\varphi_p + \delta\psi_p < -2\varphi_r\,, \qquad (21)$$

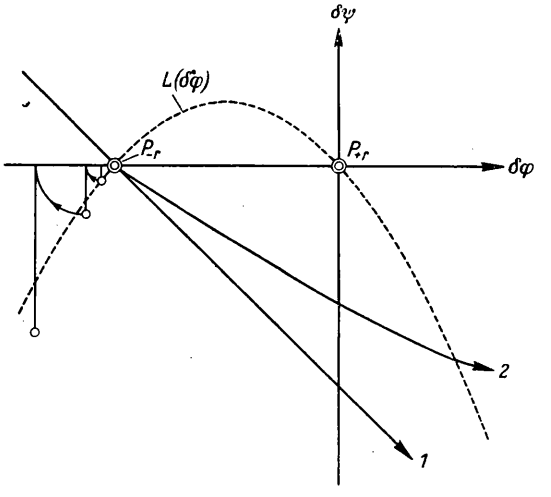


Abb. 5. Zur Konstruktion der Phasendiagramme. P_{+r} stabiler, P_{-r} labiler Resonanzpunkt. Die auf der Grenzkurve 2 liegenden Phasenpunkte fallen im nächsten Umlauf auf die Grenzgerade 1. Links ist der Anfang einer instabilen Bahn eingezeichnet, welche den im Text genannten Verhältnissen entspricht.

während die Anwendung von (17) zeigt, daß

$$\delta\psi_{p+1} = \delta\psi_p + L\,(\delta\varphi_{p+1}) < \delta\psi_p\,,$$

da ja nach unserer Voraussetzung über $\delta\varphi_{p+1}$

$$L\,(\delta\varphi_{p+1}) < L\,(-2\varphi_r) = 0\,.$$

Verfolgen wir nun in der bekannten Weise das Schicksal von P_{p+1}, so zeigt sich, daß die Koordinaten von P_p, P_{p+1}, P_{p+2}, ... monotone Folgen

$$\delta\varphi_p > \delta\varphi_{p+1} > \delta\varphi_{p+2} > \ldots\,,$$
$$\delta\psi_p > \delta\psi_{p+1} > \delta\psi_{p+2} > \ldots\,.$$

bilden, und daß somit die Bewegung des Phasenpunktes P_{p+1} instabil ist. Der labile Resonanzpunkt P_{-r} (Koordinaten $\delta\varphi_{-r} = -2\varphi_r$; $\delta\psi_{-r} = 0$) kann also niemals im Inneren einer „stabilen" Lissajous-Figur von endlichem Flächeninhalt liegen. Damit ist bewiesen, daß die negative Resonanzphase labil ist.

Die Ungleichung (21) führt jedoch weiter. Sie geht im Grenzfall $(\delta\varphi_{p+1} + 2\varphi_r) \to 0$ in die Gleichung

$$\delta\psi_p = -\delta\varphi_p - 2\varphi_r \qquad (22)$$

über, welche eine mit der Steigung -1 durch den labilen Resonanzpunkt hindurchgehende Gerade repräsentiert, die sog. Grenzgerade. Die Bewegungen aller Phasenpunkte, welche sich in der rechts der Grenzgeraden liegenden Halbebene befinden, sind, wie eben gezeigt wurde, instabil. Diese Aussage stellt bereits das Stabilitätskriterium dar, auf dem unser zweites graphisches Verfahren beruht.

Alle zu stabilen Bewegungen gehörenden Phasenpunkte liegen demnach in der linken Halbebene, über die das Kriterium allerdings zunächst nichts aussagt. Um weiter zu kommen, muß man die Geschichte der auf die Grenzgerade fallenden Phasenpunkte untersuchen, d. h. aus dieser die Grenzkurven höherer Ordnung ableiten. Das geschieht am einfachsten durch Umkehrung der in Abb. 2 erläuterten Methode. Man erhält auf diese Weise die in den Abb. 6—9 gezeigten Kurven, deren Struktur mit wachsender Ordnungszahl immer verwickelter wird. Die Grenzkurven teilen die linke Halbebene der Phasenfläche in Zonen ein, für die folgendes gilt: ein Phasenpunkt, der in der Zone zwischen der m-ten und der $(m+1)$-ten Grenzkurve liegt, fällt nach m Umläufen in die rechte Halbebene, und damit außer Tritt: er wird defokussiert. Es zeigt sich nun, daß die Grenzkurven, vom labilen Resonanzpunkt ausgehend, auf immer längere Strecken zusammenfallen, und daß sie schließlich ein stets links von ihnen liegendes, den stabilen Resonanzpunkt P_{-r} einschließendes Gebiet von endlichem Flächeninhalt abgrenzen — vorausgesetzt, daß φ_r die Ungleichung (19) erfüllt. Dies ist das Gebiet stabiler Elektronenbewegung, die „Stabilitätsfläche". Jeder beliebige, in ihren Grenzen gelegene Phasenpunkt gehört einer geschlossenen Lissajous-Figur an.

Diese Phasendiagramme liefern für zugrunde gelegte Werte von φ_r und n allgemeine und vollständige Aussagen über alle Fragen der Elektronen-

bewegung im relativistischen Zyklotron. Vor allem ist mit der Festlegung der Stabilitätsfläche das Stabilitätsproblem selbst vollständig gelöst.

Die Abb. 6—9 geben in etwas vereinfachter Darstellung die Verhältnisse für $n=1$ bei $\varphi_r=5, 10, 15$ und 20^0 wieder. Mit wachsender Resonanzphase nimmt die zunächst einfach geformte Stabilitätsfläche eine mehr und mehr zerklüftete Form an, und zugleich wird ihr endgültiger Zustand immer später erreicht. Bei $\varphi_r=25^0$ war beispielsweise die Endform selbst bei der 20. Grenzkurve noch nicht erkennbar. Wir haben daher von der genaueren Untersuchung der Verhältnisse für $\varphi_r>20^0$ Abstand genommen, zumal weiter unten Gründe dafür angeführt werden, daß solche Betriebszustände ungünstig sind.

Betrachten wir zunächst an Hand der Phasendiagramme die Breite $\Delta\varphi$ des phasenstabilen Bereiches. Diese läßt sich unmittelbar als Differenz der Abszissenwerte derjenigen Punkte ablesen, in denen die Laufzeitfunktion die Grenzen der Stabilitätsfläche schneidet. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Demnach besitzt $\Delta\varphi$ ein Maximum von rund 30^0 bei $\varphi_r\cong 15^0$, so daß im Falle $n=1$ die Resonanzbeschleunigung im günstigsten Falle während $^1/_{12}$ der Periode wirksam ist. Der Scheitelwert der Beschleunigungsspannung liegt dann 3,6% über der gewählten Resonanzspannung. Wegen dieses verhältnismäßig geringen Spannungsunterschiedes muß die Betriebsspannung beim Elektronenzyklotron ziemlich genau definiert sein und konstant gehalten werden.

Ebenfalls direkt ablesbar ist die maximale Inhomogenität der kinetischen Energie der Elektronen. Sie ist der maximalen Ausdehnung der Stabilitätsfläche in der $\delta\psi$-Richtung proportional und beträgt nach (13) und (18), bezogen auf die Energie der Resonanzelektronen auf der p-ten Bahn, $\Theta_0+p\Theta_r$,

$$\frac{\Delta\Theta}{\Theta_0+p\Theta_r}=\frac{\Delta\psi}{2pn\pi}. \qquad (23)$$

Die mit wachsendem φ_r rasch zunehmende Größe $\Delta\psi/2n\pi$ ist ebenfalls in Tab. 2 enthalten. Danach liegt beispielsweise die kinetische Energie sämtlicher, aus einem mit $\varepsilon_0=0$, $\varepsilon_r=1$, $n=1$, $p=36$ und $\varphi_r=15^0$ betriebenen Zyklotron austretender Elektronen im Bereich von $18{,}40\pm 0{,}04$ MeV. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Inhomogenität des aus dem MIT-Linearbeschleuniger austretenden 18 MeV-Elektronenstrahles auf etwa 2 MeV geschätzt wird[9].

φ_r^0	$\Delta\varphi^0$	$10^2\times\Delta\psi\,2\pi$
5	14	2,4
10	25	7
15	33	16
20	26	30

Tab. 2. Breite des phasenstabilen Bereiches, $\Delta\varphi$, und Inhomogenitätsfaktor $\Delta\psi/2\pi$ für $n=1$ als Funktion der Resonanzphase φ_r.

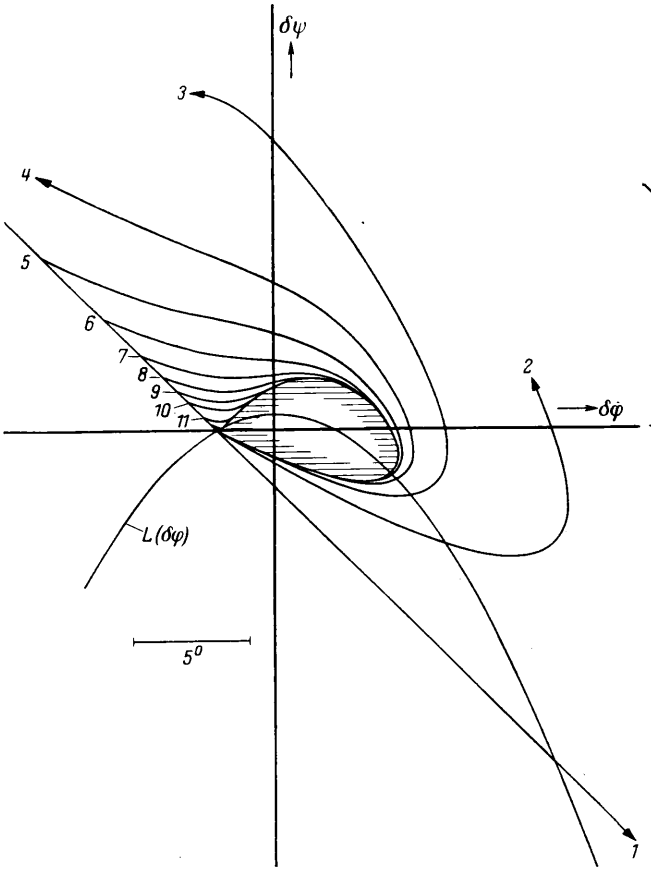
b) Die Stabilität der Beschleunigungsspannung

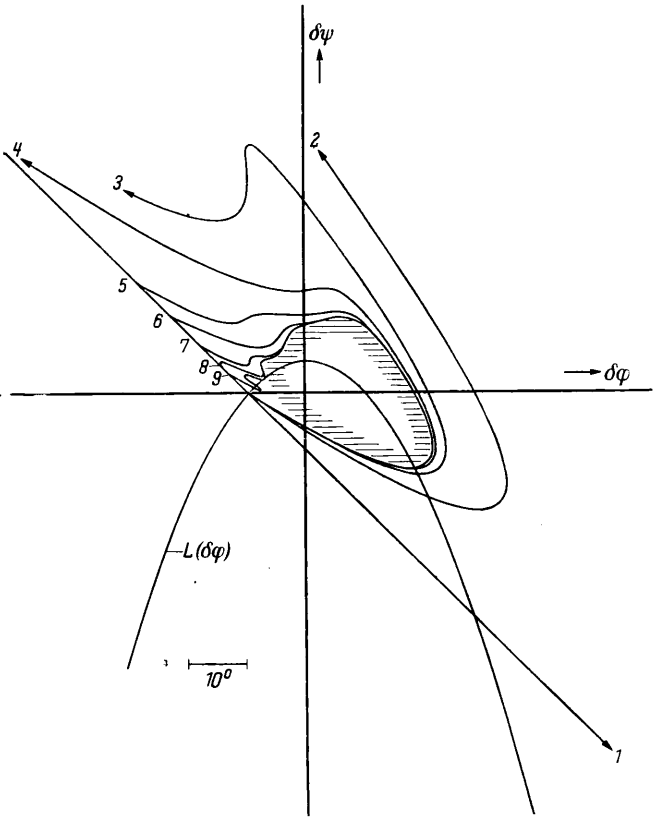
Aus der Untersuchung über die Grenzen des phasenstabilen Bereiches ergab sich die Forderung nach großer Konstanz der Betriebsspannung. Nun ist der Beschleunigungshohlraum über einen Transformator an den Innenwiderstand des Generators angepaßt. Die Resonatorspannung reagiert also nicht nur auf Schwankungen der Quellspannung des Generators, sondern wird auch durch Änderungen der Dämpfung des Hohlraumes beeinflußt und unterliegt somit den Eigenschaften der Elektronenströmung. Die vom Elektronenstrahl aufgenommene Leistung stellt bereits bei relativ schwachen Strahlströmen einen merklichen Bruchteil des Gesamtverbrauches der Beschleunigungseinrichtung dar — ein Zeichen für den guten Wirkungsgrad des Elektronenzyklotrons. So braucht man z. B. zur Erzeugung einer Spannung von 0,5 MV Impulsleistungen von der Größenordnung 10^5 Watt, während ein 500mal in der Sekunde auf jeweils 2 μs effektive Beschleunigungsdauer[10] gepulster Strahl von 10 MeV-Elektronen bei 1 μA mittlerer Stromstärke dem Felde 10^4 Watt Impulsleistung entzieht.

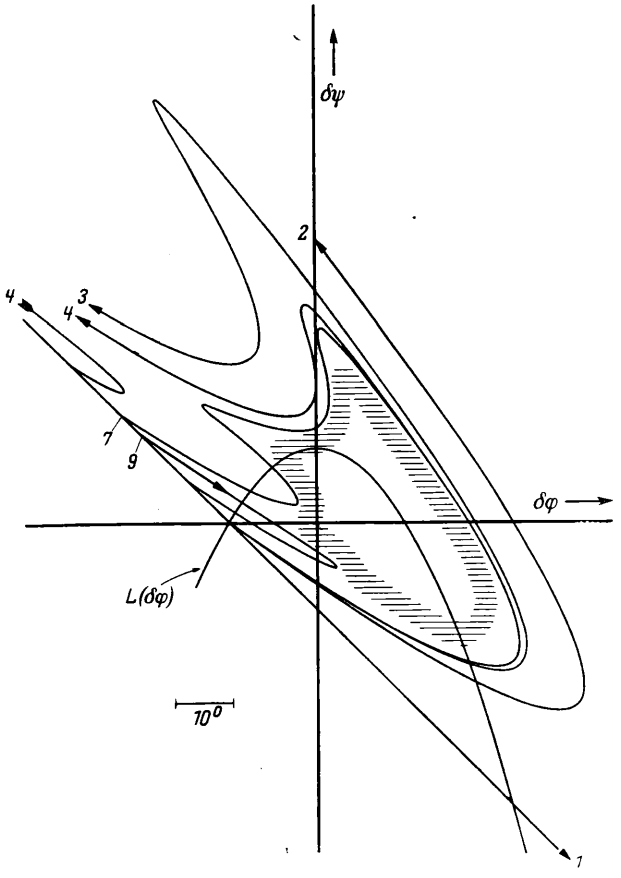
Abb. 6—9. Phasendiagramme für $n=1$ und $\varphi_r=5^0$ (doppelter Maßstab), 10^0, 15^0 und 20^0. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt hier bei $-\varphi_r$. Die Grenzen des Gebietes phasenstabiler Bewegung sind durch waagerechte Schraffur gekennzeichnet. Die Figuren enthalten der Übersichtlichkeit halber nicht alle Einzelheiten. Die Länge der Maßstrecke in Abb. 6 entspricht nicht 5^0, sondern 10^0.
Oben stehen Abb. 6 und 7, unten Abb. 8 und 9.

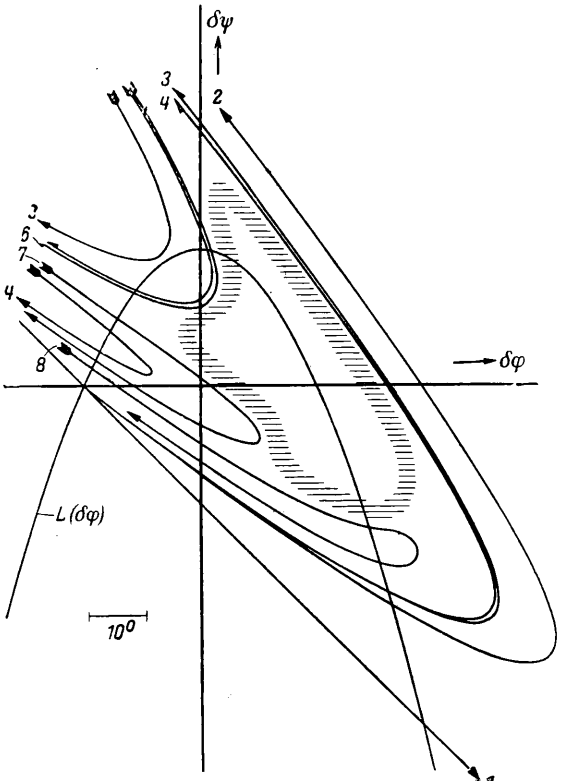
[9] P. T. Demos, A. F. Kipp u. J. C. Slater, J. appl. Physics **23**, 53 [1952].

[10] Die effektive Beschleunigungsdauer ist wegen der Einschwingvorgänge des Hochfrequenzsystems um rund 1 μs kürzer als die Dauer des hochfrequenten Pulses.


δψ
δφ
L(δφ)
5°


δψ
δφ
L(δφ)
10°


δψ
δφ
L(δφ)
10°


δψ
δφ
L(δφ)
10°

Die Kreisdämpfung wird also bereits merklich durch den Elektronenstrahl beeinflußt. Diskutieren wir die dabei herrschenden Verhältnisse qualitativ an einem besonders einfachen Beispiel: die Elektronen sollen einer gesättigten Kathode entstammen (Sättigungsstrom I_0). Dann beträgt der mittlere Impuls-Strahlstrom im stationären Zustand

$$\overline{I_s} = I_0 \frac{\Delta\varphi}{2\pi} .$$

Er ist, wie ersichtlich, eine Funktion der Resonanzspannung selbst. Solange nun die Scheitelspannung U_m in einem Gebiet liegt, in dem ihr Anwachsen eine Zunahme von $\overline{I_s}$ zum Gefolge hat, so wirkt die Elektronenströmung stabilisierend auf die Resonatorspannung ein. Das ist für $n=1$ im Gebiet $0<\varphi_r<15^0$ der Fall. Ist hingegen $\varphi_r>15^0$, so sinkt $\overline{I_s}$ mit wachsendem U_m, und die Elektronenströmung kann in um so stärkerem Maße Anlaß zu unwillkommenen Instabilitäten geben, je größer $\overline{I_s}$, d. h. je höher der Wirkungsgrad der Maschine ist. (Die Gefahr von Instabilitäten kann übrigens aus naheliegenden Gründen dadurch verringert werden, daß man von der Glüh- zur Feldemission übergeht.) In praxi liegen viel kompliziertere Verhältnisse vor, als hier angenommen wurde, zumal der stationäre Betriebszustand wegen der großen Einschwingdauer der Resonatoren und der auf höchstens 10 μs begrenzten Impulsdauer der Hochleistungsmagnetrons kaum erreichbar ist. Es ist jedoch zweckmäßig, hier das Experiment sprechen zu lassen. Immerhin berechtigt die Tatsache, daß die Elektronenströmung bei richtiger Einstellung stabilisierend auf die Resonatorspannung wirkt, zu der Hoffnung, mit dem Elektronenzyklotron Stromstärken zu erreichen, welche den mit Linearbeschleunigern erzielten nahekommen.

III. Über Laufzeiteffekte in der Beschleunigungsstrecke

Bisher wurde der Beschleunigungsspalt stets durch eine Doppelschicht idealisiert, so daß die endliche Laufzeit der ihn durchfallenden Elektronen keine Rolle spielte. Daß sich dies auch nicht angenähert realisieren läßt, hat vornehmlich zwei Gründe. Erstens stellt ein enger Beschleunigungsspalt eine kräftige kapazitive Beschwerung des Resonators dar, die den wirksamen Parallelwiderstand des Kreises stark herabsetzt und unnötig hohe Erregerleistungen bedingt. Zweitens nimmt dann die Feldstärke an den Spalträndern unzulässig hohe Werte an und die Resonatorspannung würde infolge übermäßiger Feldemission zusammenbrechen.

Aus diesen Gründen kann man die Länge des Beschleunigungsspaltes bei Betriebsspannungen von 0,5 bis 1 MV kaum wesentlich unter $l=1$ cm verringern. 1 cm Laufweg entspricht bei 10 cm Wellenlänge einem Laufzeitwinkel $2\chi=2\pi l/\lambda$ von 36°, Lichtgeschwindigkeit der Elektronen vorausgesetzt. Diese entziehen dem Wechselfeld um den Faktor $\sin\chi/\chi$ weniger Energie als beim Durchgang durch eine Doppelschicht. Solange die Elektronengeschwindigkeit wenigstens angenähert als konstant angenommen werden kann, was oberhalb $\beta\cong 0{,}85$ (entsprechend $\Theta\cong 0{,}5$MeV) der Fall ist, ändert sich nichts an den Resonanzbedingungen und Stabilitätsverhältnissen. Es muß lediglich U_m entsprechend erhöht werden.

Ganz anders liegen die Dinge beim ersten Umlauf, insbesondere im Falle $\varepsilon_0=0$. Dann werden ja die Elektronen aus dem Ruhezustand, oder von sehr kleiner Anfangsenergie aus, beschleunigt und verweilen wesentlich länger im Wechselfelde, als bei den späteren Umläufen. Sie gewinnen also dementsprechend weniger Energie. Da $\varepsilon_1<\varepsilon_r$ wird, schrumpft der phasenstabile Bereich, gegebenenfalls sogar auf Null, zusammen. Die energetischen Verhältnisse beim ersten Umlauf wurden für den Fall $\varepsilon_0=0$ bereits von Henderson und seinen Mitarbeitern[6] studiert. Sie ermittelten den Faktor $\varkappa=\varepsilon_1/\varepsilon_r$ für $l/\lambda=0{,}1$ im Spannungsbereich $0{,}3<U_m<0{,}8$ MV durch graphische Integration der Bewegungsgleichungen und fanden beispielsweise für $U_m=0{,}5$ MV den Wert $\varkappa=0{,}97$. Über den Einfluß dieses Energieverlustes auf die Breite des phasenstabilen Bereiches geben wiederum die Stabilitätsflächen erschöpfend Auskunft. Offenbar liegen die Phasenpunkte der erstmalig eintretenden Elektronen nun nicht mehr auf der Laufzeitfunktion $L(\delta\varphi)$, sondern ihr geometrischer Ort ist jetzt durch

φ_r^0	$\varkappa=1$	$\varkappa=0{,}97$	$\varkappa=0{,}95$
5	14	0	0
10	25	11	0
15	33	26	15
20	26	*	24

* Dieser Wert ließ sich wegen der starken Zerklüftung der Stabilitätsfläche nicht ausreichend sicher ermitteln.

Tab. 3. Reduktion der Breite des phasenstabilen Bereiches $\Delta\varphi[^0]$ infolge von Laufzeiterscheinungen im Beschleunigungsspalt, für $n=1$ und verschiedene Werte von φ_r und $\varkappa=\varepsilon_1/\varepsilon_r$.

die Funktion $\varkappa L(\delta\varphi)$ gegeben. Man braucht diese nur in die Phasendiagramme einzuzeichnen, um sofort die neuen Werte von $\Delta\varphi$ abzulesen. Wie die Tab. 3 zeigt, reduziert der Laufzeiteffekt in der Tat, insbesondere bei kleinem φ_r, drastisch die Breite des phasenstabilen Bereiches. Glücklicherweise kann man diese Störung auf zweierlei Weise eliminieren.

Soll, wie bisher stets angenommen, nur ein einziger Hohlraum Verwendung finden, so muß die Resonanzbeziehung insofern modifiziert werden, als man im Falle $\varepsilon_0 = 0$ den genauen Wert der Resonanzzahl mittels

$$\varepsilon'_r = \frac{x}{1 + x\,(1 - \varkappa)}\,,\quad x = n/(m - n) \qquad (24)$$

bestimmt. Diese Beziehung folgt unmittelbar aus (5), wenn man den Energieverlust beim ersten Umlauf formal als ein Einschießen der Elektronen mit der Injektionszahl $\varepsilon_0 = -\varepsilon_r(1 - \varkappa)$ deutet. Für diesen neuen Wert ε'_r gelten dann sämtliche bisherigen Ergebnisse ohne Änderung. Hätte man beispielsweise den Betriebsfall $\varepsilon_r = 1$, $n = 1$ gewählt, dem nach (5) und (6) die Werte $U_r = 511$ kV und $H\lambda = 10700$ Gauß·cm entsprechen, so würde für $\varkappa = 0{,}97$ die richtige Einstellung nach (24) und (6) mit $\varepsilon'_r = 0{,}97$ die Werte $U'_r = 496$ kV und $H'\lambda' = 10380$ Gauß·cm verlangen.

Als zweite Möglichkeit zur Eliminierung des Laufzeitfehlers wird die Verwendung von zwei Beschleunigungsresonatoren vorgeschlagen, welche auf die aus Abb. 10 ersichtliche Weise angeordnet, synchron, aber mit verschiedener Amplitude und etwas verschiedener Phase gespeist werden. Zwar verlangt diese Anordnung hochfrequenzmäßig einen größeren Aufwand, sie stellt jedoch eine einfache Lösung des Injektionsproblems dar und gestattet, beliebige Betriebszustände, auch für große Werte von ε_0, herzustellen.

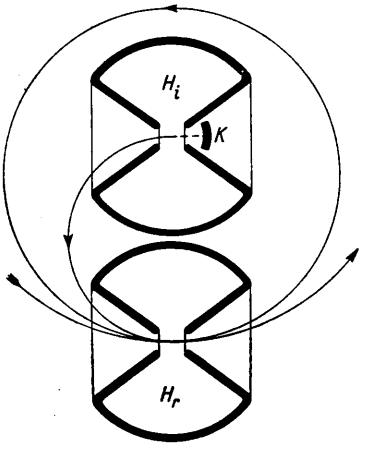


Abb. 10. Schema einer Anordnung mit getrennten Hohlräumen für Injektion (H_i) und Beschleunigung (H_r) zur Korrektion von Laufzeiteffekten, insbesondere auch geeignet bei Elektronenerzeugung durch Feldemission. Maßgetreu gezeichnet für $\varepsilon_r = 1$, $n = 1$. Der Durchmesser der kugelförmigen Resonatoren beträgt $\lambda/2$. K = Kathode. In analoger Weise kann auch die Beschleunigung selbst auf mehrere Hohlräume verteilt werden.

Die vorgelegten Untersuchungen bestätigen die eingangs gemachte Bemerkung, daß die Beschleunigung von Elektronen nach dem relativistischen Zyklotronprinzip durchaus aussichtsreich ist. Allerdings werden noch viele Einzelprobleme zu lösen sein, ehe das Elektronenzyklotron den Stand von Vollkommenheit erreicht hat, den die konkurrierenden Beschleuniger bereits heute besitzen.

NOTIZEN

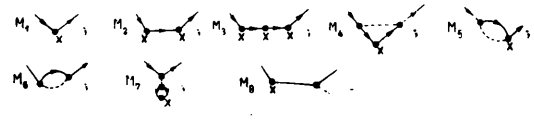
Über die Streuung von schnellen Elektronen
Vorläufige Mitteilung

Von P. Urban und H. Mitter

Institut für theoretische Physik der Universität Graz

(Z. Naturforschg. **7a**, 818 [1952]; eingeg. am 15. Oktober 1952)

Es wurde die Streuung von schnellen Elektronen am nackten Kern nach der Theorie von Schwinger, Feynman und Tomonaga durchgerechnet, wobei folgende Graphs berücksichtigt wurden:



Der Wirkungsquerschnitt ergibt sich bekanntlich zu

$$\mathrm{WQ} \sim \sum_{i,k} \mathrm{M}_i^* \, \mathrm{M}_k .$$

$\mathrm{M}_1\mathrm{M}_1^*$ liefert die ersten beiden Glieder der Mottschen Formel; $\mathrm{M}_1\mathrm{M}_2^*$ + konj. kompl. liefert die zweite Näherung der Formel, welche kürzlich von Mac Kinley-Feshbach publiziert wurde[1] und welche schon in unserer ersten Verbesserung der Mottschen Formel enthalten ist. $\mathrm{M}_2\mathrm{M}_2^* + \mathrm{M}_1\mathrm{M}_3^*$ + konj. kompl. ergibt die nächsten Glieder, wobei $\mathrm{M}_1\mathrm{M}_3^*$ + konj. kompl. näherungsweise durch Ersatz von $1/(1-u) \to \delta(1-u)$ unter dem Integral berechnet wurde. (Exakte Rechnung wird gerade durchgeführt und wegen Zeitmangel in Kürze nachgetragen.) $\mathrm{M}_4\mathrm{M}_1^* + \mathrm{M}_5\mathrm{M}_1^* + \mathrm{M}_6\mathrm{M}_1^* + \mathrm{M}_7\mathrm{M}_1^*$ + konj. kompl. sind die schon von Schwinger berechneten Strahlungskorrekturen, die virtuellen Quanten in den Zwischenzuständen entsprechen, $\mathrm{M}_8\mathrm{M}_8^*$ liefert den Beitrag, der der Emission eines Quants (Abstrahlung) entspricht. Bei $\mathrm{M}_8\mathrm{M}_8^*$ berechnete Schwinger den Grenzfall nahezu elastischer Streuung in nichtrelativistischer und extrem relativistischer Näherung. Der allgemeine Fall, abgestrahltes Quant beliebig groß, wurde nur in nichtrelativistischer Näherung behandelt. Es ergibt sich schließlich für nahezu elastische Streuung im ganzen folgende Streuformel (differentieller WQ):

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{Z^2\alpha^2}{8p^2\beta^2}\Bigg\{ & \operatorname{cosec}^4\frac{\vartheta}{2} - \operatorname{cosec}^2\frac{\vartheta}{2} + 4\pi^2 Z\alpha\left(\operatorname{cosec}^3\frac{\vartheta}{2} - \operatorname{cosec}^2\frac{\vartheta}{2}\right) \\
& + \frac{Z^2\alpha^2\pi^2}{\cos^2\frac{\vartheta}{2}}\left(\operatorname{cosec}^2\frac{\vartheta}{2} - 2\operatorname{cosec}\frac{\vartheta}{2} - 1 + 4\sin\frac{\vartheta}{2} - 2\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right) \\
& + \frac{Z^2\alpha^2}{4\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\Bigg[-\frac{5}{2}\ln 2 + \frac{\cos\vartheta}{2\cos^2\frac{\vartheta}{2}}(4\ln 2 - \ln 2) - \frac{\ln 2}{\sin\frac{\vartheta}{2}}\left(1 + \operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2}\frac{\cos^2\vartheta}{\sin\vartheta}\right)\ln\left|\frac{1+\sin\frac{\vartheta}{2}}{1-\sin\frac{\vartheta}{2}}\right| \\
& + \frac{\left(1+\cos^2\frac{\vartheta}{2}\right)\cos\vartheta}{2\cos^2\frac{\vartheta}{2}}\ln\left|\frac{1+\cos\vartheta}{1-\cos\vartheta}\right|\Bigg] - \frac{4\alpha}{\pi}\frac{\cos^2\frac{\vartheta}{2}}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}}\left[\frac{17}{72} + \frac{1}{2}\sin^2\frac{\vartheta}{2}f(\vartheta)\right. \\
& \left. + \left(\ln\frac{E}{\Delta E} - \frac{13}{12}\right)\left(\ln\left\{\frac{2p_0}{K}\sin\frac{\vartheta}{2}\right\} - \frac{1}{2}\right)\right]\Bigg\},
\end{aligned}$$

mit $\alpha = \dfrac{e^2}{4\pi\hbar c}$, $\beta = \dfrac{|p|}{p_0}$, $\mathrm{K} = \dfrac{\Delta E}{\hbar c}$ Energie des abgestrahlten Quants; die schon von Schwinger angegebene Funktion $f(\vartheta)$ muß numerisch berechnet werden, exakte Berechnung ist nur für $\vartheta = \pi$ möglich: $f(\pi) = \dfrac{\pi^2}{12}$; für $\vartheta = \dfrac{\pi}{2}$ ist $f\left(\dfrac{\pi}{2}\right) = 1{,}167$ (Schwinger).

Der Fall für beliebige abgestrahlte Energie wird eben berechnet und wird in Kürze publiziert.

[1] Physic. Rev. **74**, 1759 [1949].

Zuordnung der Massenzahl 188 zum 18-min-Re-Kernisomer auf chemischem Wege

Von Wilfrid Herr

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **7a**, 819–820 [1952]; eingeg. am 20. Oktober 1952)

Wird Rhenium, das aus den Isotopen ^{185}Re und ^{187}Re * besteht, mit langsamen Neutronen beschossen, so werden drei künstliche Radioisotope dieses Elementes gebildet:

^{185}Re (n, γ) ^{186}Re	(β^-, T = 3,8 d)
^{187}Re (n, γ) ^{188}Re	(β^-, T = 16,7 h)
^{185} oder ^{187}Re (n, γ) ^{186} oder ^{188}Re	(T = 18 min)

Das 18-min-Re wurde kürzlich von Flammersfeld [1] aufgefunden. Die Zuordnung der Massenzahl dieser Aktivität war zunächst nicht mit Sicherheit möglich. Aus seiner Strahlung, deren Energie sich zu 0,06 MeV ergab, wurde geschlossen, daß es sich um ein Isomer zu einer der bereits bekannten Re-Aktivitäten handelt, das durch Isomerenübergang zerfällt [1]. Der Isomerenübergang vollzieht sich dann etwa in folgender Form:

Der angeregte Atomkern strahlt seine Anregungsenergie entweder als γ-Quant von ~ 0,06 MeV oder vermittels eines in der K-, L-, usw.-Schale ausgelösten Elektrons entsprechender Energie ab. Das im letzteren Fall entstehende Loch wird nun von einem Elektron der nächst höheren Schale aufgefüllt usw., wobei die gesamte Elektronenanordnung des betroffenen Re-Atoms in Unordnung kommen kann, ohne daß der Atomkern einen nennenswerten Rückstoß erleidet. Die Folge kann eine spontane Änderung des chemischen Zustandes sein.

Demgemäß würde die Möglichkeit bestehen, auch Kernisomere, ähnlich einer Szilard-Chalmers-Trennung, die auf dem Rückstoß des emittierten γ-Quants beruht, zu isolieren. Eine solche Trennung konnte an wenigen Beispielen auch beobachtet werden [2, 3, 4].

Bezüglich der radioaktiven Rückstoßatome ^{186}Re und ^{188}Re konnte gezeigt werden, daß es gelingt, diese quantitativ von der Hauptmasse der unveränderten Re-IV-Verbindung abzutrennen [5]. Sie wurden stets in der 7. Wertigkeitsstufe des Re in der Form des ReO_4^--Ions aufgefunden. Es war anzunehmen, daß der isomere Übergang chemisch analog ablaufen würde. Somit war die Aufgabe gestellt, die drei gleichzeitig bei der Neutronenbestrahlung des Re entstehenden radioaktiven Atomarten möglichst schnell und quantitativ in den Verband einer Re-IV-Verbindung einzubauen, und nach dem Zerfall des 18 min-Körpers die Re-VII-Fraktion auf eine neu entstandene Aktivität zu analysieren. Ungünstigerweise ist der Wirkungsquerschnitt der (n, γ)-Reaktion des 18-min-Isomers verglichen mit dem der beiden anderen Isotope sehr klein (er beträgt nur etwa $^1/_{60}$ des ^{187}Re (n, γ) ^{188}Re). Bedenkt man fernerhin, daß bei der Nachbildung etwa des 17-h-Körpers aus dem 18-min-Isomer sich die Aktivitäten umgekehrt wie die Halbwertszeiten verhalten, so folgt daraus, daß eine Anfangsaktivität des 18-min-Körpers von 1000 Teilchen pro Min. nach dessen vollständigem Zerfall höchstens eine Aktivität von 18 Teilchen pro Min. des ^{188}Re ergibt. Daraus wird deutlich, daß die Wahrnehmung einer Nachbildung in der experimentell nicht völlig ausschließbaren Gegenwart der beiden anderen Radioisotope des Rheniums nur durch sorgfältigste Analyse möglich ist.

Ungefähr 400 mg K_2ReCl_6 wurden in Quarz (30 mm Argon) eingeschlossen, 12 Min. mit langsamen Be-Neutronen bestrahlt und die Ampulle sofort nach der Bestrahlung 2½ Min. im elektrischen Ofen (innerhalb eines Kupferblockes) auf 540°C erhitzt. Die Radioisotope werden auf diese Weise bis auf einen sehr kleinen Prozentsatz (unter 0,2%) wieder in den Verband der Re-IV-Verbindung eingebaut [6]. Die Ampulle wurde abgeschreckt und der Inhalt in 10-proz. H_2SO_4, die etwas inaktives Re-VII als Träger enthielt, gelöst und durch ein Membranfilter gesaugt. Die klare Lösung wurde auf Eis gestellt und 1¾ Stdn. stehen gelassen; das entspricht etwa 6 Halbwertszeiten des 18-min-Re. Danach wurde das Re-IV als Tetronverbindung ausgefällt und aus dem Filtrat das Re-VII mit H_2S in 20-proz. HCl als Sulfid gefällt und gemessen.

Gegenüber einem normalen Re-Vergleichspräparat zeigte nun die Aktivität der Re-VII-Fraktion einen reineren 17-h-Abfall. Somit muß geschlossen werden, daß der Isomerenübergang in den 17-h-Körper als Grundzustand erfolgt. Folglich ist dem 18-min-Isomer die Massenzahl 188 zuzuordnen (Abb. 1).

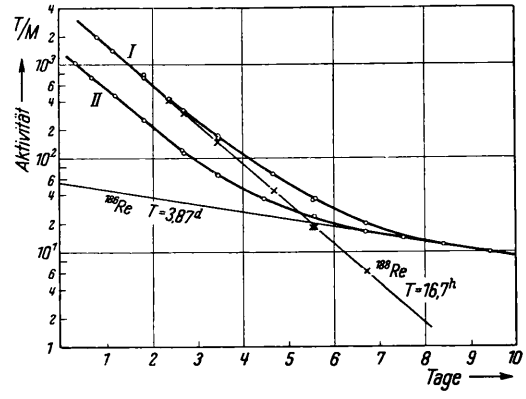


Abb. 1. Zuordnung der Massenzahl 188 zum 18-min-Re-Kernisomer.
Kurve I. Bevorzugte Nachbildung des ^{188}Re, T = 16,7h in der $KReO_4$-Fraktion.
Kurve II. Abfall einer normalen ^{186}Re, ^{188}Re-Vergleichsprobe.

* Instabil, β^--Strahler, $T = 4 \cdot 10^{12}$a.

[1] A. Flammersfeld, Z. Naturforschg., im Druck.
[2] E. Segré, R. Halford u. G. Seaborg, Physic. Rev. **55**, 321 [1939].
[3] D. De Vault u. W. Libby, Physic. Rev. **55**, 322 [1939].
[4] G. Seaborg, G. Friedländer u. J. Kennedy, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1309 [1940].
[5] W. Herr, Z. Naturforschg. **7b**, 55 [1952].
[6] W. Herr, Z. Elektrochem., im Druck.

Weiterhin ließ sich aus der Abfallskurve die Halbwertszeit des ^{188}Re bestimmen, da es jetzt frei von dem die Messung störenden ^{186}Re vorlag. Der bisher geführte Wert von 18,9 h wurde auf 16,7 ± 0,3 h berichtigt und damit auch der kürzlich von Lindner und Coleman[7] angegebene Wert von 16,9 h bestätigt, welcher an einem durch β-Zerfall des ^{188}W erhaltenen ^{188}Re-Präparat gemessen wurde.

Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß bei der Isomerentrennung der Übergang vom Re-IV-Ion zum Re-VII-Ion in der Lösung mit 100% Ausbeute erfolgt.

Wird der Betrag der Rückstoßenergie E_r errechnet, den das Re-Atom bei der Aussendung eines Elektrons von der maximalen Energie 0,06 MeV erhält, so findet man nach der von Wahl und Bonner[8] angeführten Formel

$$E_r = \frac{536\, E_e^2}{M} + \frac{541\, E_e}{M} = 0{,}18 \text{ eV},$$

wo E_e die Energie des Elektrons und M die Masse des Atoms bedeutet.

Dieser Energiebetrag ist im Vergleich zu den Energiebeträgen, die die chemische Bindung beansprucht, so niedrig, daß man geneigt ist, für die Änderung des Bindungszustandes keinen mechanischen Rückstoßeffekt verantwortlich zu machen.

Herrn Dozent Dr. A. Flammersfeld danke ich für private Mitteilung seiner Ergebnisse und für zur vorstehenden Untersuchung anregende Diskussionen.

[7] M. Lindner u. J. S. Coleman, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1610 [1951].

[8] A. Wahl u. N. Bonner, Radioactivity applied to Chemistry, S. 513 (1951), Verlag John Wiley & Sons, New York.

Zur phänomenologischen Theorie der Supraleitung

(Bemerkung zu der gleichlautenden Arbeit H. Koppes)

Von F. Beck

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **7a**, 820–821 [1952]; eingeg. am 16. Oktober 1952)

In dieser Zeitschrift erschien eine Arbeit Koppes[1], die sich mit der Temperaturabhängigkeit der Konstante λ in der London-v. Laueschen Theorie der Supraleitung befaßt. Um die dadurch bedingte explizite Abhängigkeit der Entropie des supraleitenden Zustandes vom elektromagnetischen Feld im Supraleiter zu beseitigen, schlägt Koppe vor, λ als thermodynamische Variable zu behandeln, die von den Feldgrößen abhängt. Dann tritt λ nicht nur in den Feldgleichungen, sondern auch in der freien Umwandlungsenergie zwischen Supra- und Normalleiter auf. Man kommt dadurch zu einer nichtlinearen Form der Theorie, wie sie früher von Koppe[2] im Anschluß an die Heisenbergsche Theorie für einen Spezialfall diskutiert, durch v. Laue[3] allgemein, ohne Spezialisierung auf ein bestimmtes Modell, entwickelt wurde. Ferner führt die Abhängigkeit der Umwandlungsenergie von λ auf eine im Prinzip geänderte Thermodynamik, da nun das Zweiphasensystem Supra-Normalleiter und das elektromagnetische Feld nicht mehr als zwei getrennte Systeme behandelt werden können, die nur über die Londonschen Spannungen in Wechselwirkung miteinander stehen. Da verschiedene, in jüngster Zeit aufgetretene Gesichtspunkte[4] für diese Auffassung sprechen, soll hier auf einen Irrtum in der Koppeschen Arbeit hingewiesen werden, der zwar für den allgemeinen Gedankengang belanglos ist, aber die für weitere Rechnungen grundlegende Beziehung zwischen λ und der Suprastromdichte (Gl. [16] jener Arbeit) falsch ergibt.

Koppe gewinnt seine Gl. [16] aus einem Variationsprinzip und berechnet zu diesem Zweck die freie Energie eines zylindrischen Supraleiters im Innern einer felderzeugenden Spule. Koppe schreibt dafür (Gl. [10] seiner Arbeit, F ist auf eine Schicht der Höhe 1 bezogen)

$$F = \int_C \frac{1}{2}\, \mathfrak{H}^2\, \mathrm{d}v + \int_\gamma \left\{ \frac{1}{2}\, \lambda\, \mathfrak{J}^{l2} + f\,(T, \lambda) \right\} \mathrm{d}v\,.$$

Dabei ist C der Querschnitt der Spule, γ der des Supraleiters.

Die freie Feldenergiedichte des Suprastromes erscheint hier in der Form

$$W^l = \frac{1}{2}\, \lambda\, \mathfrak{J}^{l2}.$$

Das gilt aber nur im linearen Fall, wo λ Temperaturfunktion allein ist. Die nichtlineare Theorie (und auf eine solche führt die Behandlung von λ als Feldgröße) muß dies durch die Form[5]

$$W^l = \int_0^{\mathfrak{G}} (\mathrm{i}^l, \mathrm{d}\,\mathfrak{g}) \qquad (1)^*$$

ersetzen. Daher führt das von Koppe durchgeführte Variationsprinzip nicht auf die richtige Gleichung für λ.

[1] H. Koppe, Z. Naturforschg. **6a**, 284 [1951].
[2] H. Koppe, Z. Naturforschg. **4a**, 74 [1949].
[3] M. v. Laue, Ann. Physik **5**, 197 [1950]; Theorie d. Supraleitung, 2. Aufl. Berlin, Springer 1949.
[4] S. z. B. A. B. Pippard, Philos. Mag. **7**, 273 [1952].
[5] M. v. Laue, l. c.[3], Gl. (20,4).

* $\mathfrak{G}$ ist der v. Lauesche Supraimpuls, der im skalaren Fall mit $\mathfrak{J}^l$ in der Form

$$\mathfrak{G} = \lambda\, (|\, \mathfrak{J}^l\, |)\, \mathfrak{J}^l \qquad (2)$$

verknüpft ist. i^l und $\mathfrak{g}$ sind Integrationsvariable, zwischen denen natürlich derselbe Zusammenhang besteht wie zwischen $\mathfrak{J}^l$ und $\mathfrak{G}$.

Weiterhin ließ sich aus der Abfallskurve die Halbwertszeit des ^{188}Re bestimmen, da es jetzt frei von dem die Messung störenden ^{186}Re vorlag. Der bisher geführte Wert von 18,9 h wurde auf 16,7 ± 0,3 h berichtigt und damit auch der kürzlich von Lindner und Coleman[7] angegebene Wert von 16,9 h bestätigt, welcher an einem durch β-Zerfall des ^{188}W erhaltenen ^{188}Re-Präparat gemessen wurde.

Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß bei der Isomerentrennung der Übergang vom Re-IV-Ion zum Re-VII-Ion in der Lösung mit 100% Ausbeute erfolgt.

Wird der Betrag der Rückstoßenergie E_r errechnet, den das Re-Atom bei der Aussendung eines Elektrons von der maximalen Energie 0,06 MeV erhält, so findet man nach der von Wahl und Bonner[8] angeführten Formel

$$E_r = \frac{536\, E_e^2}{M} + \frac{541\, E_e}{M} = 0{,}18 \text{ eV},$$

wo E_e die Energie des Elektrons und M die Masse des Atoms bedeutet.

Dieser Energiebetrag ist im Vergleich zu den Energiebeträgen, die die chemische Bindung beansprucht, so niedrig, daß man geneigt ist, für die Änderung des Bindungszustandes keinen mechanischen Rückstoßeffekt verantwortlich zu machen.

Herrn Dozent Dr. A. Flammersfeld danke ich für private Mitteilung seiner Ergebnisse und für zur vorstehenden Untersuchung anregende Diskussionen.

[7] M. Lindner u. J. S. Coleman, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1610 [1951].

[8] A. Wahl u. N. Bonner, Radioactivity applied to Chemistry, S. 513 (1951), Verlag John Wiley & Sons, New York.

Zur phänomenologischen Theorie der Supraleitung

(Bemerkung zu der gleichlautenden Arbeit H. Koppes)

Von F. Beck

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **7a**, 820–821 [1952]; eingeg. am 16. Oktober 1952)

In dieser Zeitschrift erschien eine Arbeit Koppes[1], die sich mit der Temperaturabhängigkeit der Konstante λ in der London-v. Laueschen Theorie der Supraleitung befaßt. Um die dadurch bedingte explizite Abhängigkeit der Entropie des supraleitenden Zustandes vom elektromagnetischen Feld im Supraleiter zu beseitigen, schlägt Koppe vor, λ als thermodynamische Variable zu behandeln, die von den Feldgrößen abhängt. Dann tritt λ nicht nur in den Feldgleichungen, sondern auch in der freien Umwandlungsenergie zwischen Supra- und Normalleiter auf. Man kommt dadurch zu einer nichtlinearen Form der Theorie, wie sie früher von Koppe[2] im Anschluß an die Heisenbergsche Theorie für einen Spezialfall diskutiert, durch v. Laue[3] allgemein, ohne Spezialisierung auf ein bestimmtes Modell, entwickelt wurde. Ferner führt die Abhängigkeit der Umwandlungsenergie von λ auf eine im Prinzip geänderte Thermodynamik, da nun das Zweiphasensystem Supra-Normalleiter und das elektromagnetische Feld nicht mehr als zwei getrennte Systeme behandelt werden können, die nur über die Londonschen Spannungen in Wechselwirkung miteinander stehen. Da verschiedene, in jüngster Zeit aufgetretene Gesichtspunkte[4] für diese Auffassung sprechen, soll hier auf einen Irrtum in der Koppeschen Arbeit hingewiesen werden, der zwar für den allgemeinen Gedankengang belanglos ist, aber die für weitere Rechnungen grundlegende Beziehung zwischen λ und der Suprastromdichte (Gl. [16] jener Arbeit) falsch ergibt.

Koppe gewinnt seine Gl. [16] aus einem Variationsprinzip und berechnet zu diesem Zweck die freie Energie eines zylindrischen Supraleiters im Innern einer felderzeugenden Spule. Koppe schreibt dafür (Gl. [10] seiner Arbeit, F ist auf eine Schicht der Höhe 1 bezogen)

$$F = \int_C \frac{1}{2}\, \mathfrak{H}^2\, \mathrm{d}v + \int_\gamma \left\{ \frac{1}{2}\, \lambda\, \mathfrak{J}^{l2} + f\,(T, \lambda) \right\} \mathrm{d}v\,.$$

Dabei ist C der Querschnitt der Spule, γ der des Supraleiters.

Die freie Feldenergiedichte des Suprastromes erscheint hier in der Form

$$W^l = \frac{1}{2}\, \lambda\, \mathfrak{J}^{l2}.$$

Das gilt aber nur im linearen Fall, wo λ Temperaturfunktion allein ist. Die nichtlineare Theorie (und auf eine solche führt die Behandlung von λ als Feldgröße) muß dies durch die Form[5]

$$W^l = \int_0^{\mathfrak{G}} (\mathrm{i}^l, \mathrm{d}\,\mathfrak{g}) \qquad (1)^*$$

ersetzen. Daher führt das von Koppe durchgeführte Variationsprinzip nicht auf die richtige Gleichung für λ.

[1] H. Koppe, Z. Naturforschg. **6a**, 284 [1951].
[2] H. Koppe, Z. Naturforschg. **4a**, 74 [1949].
[3] M. v. Laue, Ann. Physik **5**, 197 [1950]; Theorie d. Supraleitung, 2. Aufl. Berlin, Springer 1949.
[4] S. z. B. A. B. Pippard, Philos. Mag. **7**, 273 [1952].
[5] M. v. Laue, l. c.[3], Gl. (20,4).

* $\mathfrak{G}$ ist der v. Lauesche Supraimpuls, der im skalaren Fall mit $\mathfrak{J}^l$ in der Form

$$\mathfrak{G} = \lambda\, (|\, \mathfrak{J}^l\, |)\, \mathfrak{J}^l \qquad (2)$$

verknüpft ist. i^l und $\mathfrak{g}$ sind Integrationsvariable, zwischen denen natürlich derselbe Zusammenhang besteht wie zwischen $\mathfrak{J}^l$ und $\mathfrak{G}$.

Zur Richtigstellung gehen wir vom elektrodynamischen Potential V[6] aus. Dies ist die für die Aufstellung von Minimalprinzipien bei Gegenwart elektromagnetischer Felder geeignete Funktion, da ihre Abnahme gleich der vom Felde geleisteten Arbeit ist. Es ist dann nicht notwendig, die Betrachtung zu spezialisieren, etwa auf einen supraleitenden Draht in einer felderzeugenden Spule.

Den Zusammenhang zwischen $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{J}^l$ charakterisieren wir nach v. Laue durch Parameter p_n, die dann auch in der freien Umwandlungsenergie $f(T, p_n)$ auftreten. Letztere müssen wir hinzunehmen, da das Feld an dem Zweiphasensystem Supra-Normalleiter Arbeit leistet. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann $\delta G = 0$ mit

$$G = V + \int_s f(T, p_n)\,\mathrm{d}\tau, \tag{3}$$

$$V = \int_r \left\{ \int_0^{\mathfrak{G}} (i^l, \mathrm{d}\mathfrak{g}) + \frac{1}{2}\mathfrak{H}^2 - \frac{1}{c}(\mathfrak{A}, \mathfrak{J}^0) \right\} \mathrm{d}\tau. \tag{4}$$

Wir variieren zunächst frei (aber bei konstant gehaltenen Ohmschen Strömen) und erhalten

$$\delta G = \int_r \left\{ \delta \int_0^{\mathfrak{G}} (i^l, \mathrm{d}\mathfrak{g}) + (\mathfrak{H}, \delta\mathfrak{H}) - \frac{1}{c}(\mathfrak{J}^0, \delta\mathfrak{A}) + \delta f(T, p_n) \right\} \mathrm{d}\tau. \tag{5}$$

Im einzelnen ergibt sich:

$$\int \delta \int_0^{\mathfrak{G}} (i^l, \mathrm{d}\mathfrak{g})\,\mathrm{d}\tau = \int \left\{ (\mathfrak{J}^l, \delta\mathfrak{G}) + \sum_n \left[\int_0^{\mathfrak{G}} \sum_\alpha \left(\frac{\partial i^l_\alpha}{\partial p_n} \right)_{\mathfrak{g}\,=\,\mathrm{const.}} \mathrm{d}\mathfrak{g}_\alpha \right] \delta p_n \right\} \mathrm{d}\tau. \tag{6}$$

Aus der einen Nebenbedingung

$$c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{G} = -\mathfrak{H} = -\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}$$

folgt

$$\mathfrak{G} = -\frac{1}{c}\mathfrak{A} + \frac{1}{c}\,\mathrm{grad}\,\psi$$

und

$$\delta\mathfrak{G} = -\frac{1}{c}\delta\mathfrak{A} + \frac{1}{c}\,\mathrm{grad}\,\delta\psi.$$

Also wird aus (6)

$$\int \delta \int_0^{\mathfrak{G}} (i^l, \mathrm{d}\mathfrak{g})\,\mathrm{d}\tau = \int \frac{1}{c}(\mathfrak{J}^l, \mathrm{grad}\,\delta\psi)\,\mathrm{d}\tau + \int \left\{ -\frac{1}{c}(\mathfrak{J}^l, \delta\mathfrak{A}) + \sum_n \left[\int_0^{\mathfrak{G}} \sum_\alpha \left(\frac{\partial i^l_\alpha}{\partial p_n} \right)_{\mathfrak{g}} \mathrm{d}\mathfrak{g}_\alpha \right] \delta p_n \right\} \mathrm{d}\tau. \tag{7}$$

Das erste Integral rechts entspricht einer Variation der Ringperiode mehrfach zusammenhängender Supraleiter[7]. Da diese konstant gehalten wird, verschwindet es. Weiter wird

$$\int (\mathfrak{H}, \delta\mathfrak{H})\,\mathrm{d}\tau = \int (\mathfrak{H}, \mathrm{rot}\,\delta\mathfrak{A})\,\mathrm{d}\tau = \int (\mathrm{rot}\,\mathfrak{H}, \delta\mathfrak{A})\,\mathrm{d}\tau - \int [\mathfrak{A}, \mathfrak{H}]_n\,\mathrm{d}\sigma. \tag{8}$$

Das Oberflächenintegral kann ins Unendliche abgezogen werden, da $\mathfrak{A}_t$ und $\mathfrak{H}_t$ und somit auch $[\mathfrak{A}, \mathfrak{H}]_n$ stetig sind, verschwindet also. (7) und (8) in (5) eingesetzt, ergibt

$$\delta G = \int_r \left(\left[-\frac{1}{c}\mathfrak{J}^l - \frac{1}{c}\mathfrak{J}^0 + \mathrm{rot}\,\mathfrak{H} \right], \delta\mathfrak{A} \right) \mathrm{d}\tau + \int_r \left\{ \sum_n \left[\int_0^{\mathfrak{G}} \sum_\alpha \left(\frac{\partial i^l_\alpha}{\partial p_n} \right)_{\mathfrak{g}} \mathrm{d}\mathfrak{g}_\alpha + \frac{\partial f(T, p_n)}{\partial p_n} \right] \delta p_n \right\} \mathrm{d}\tau. \tag{9}$$

Wegen der zweiten Nebenbedingung, der zweiten Maxwellschen Gleichung, die das erste Integral zum Verschwinden bringt, erhält man als Gleichgewichtsbedingung ($\delta G = 0$)

$$\frac{\partial f(T, p_n)}{\partial p_n} = -\int_0^{\mathfrak{G}} \sum_\alpha \left(\frac{\partial i^l_\alpha}{\partial p_n} \right)_{\mathfrak{g}} \mathrm{d}\mathfrak{g}_\alpha.$$

Unter Beachtung, daß die Endwerte $\mathfrak{J}^l$ und $\mathfrak{G}$ fest sind, läßt sich dies durch partielle Integration umwandeln in

$$\frac{\partial f(T, p_n)}{\partial p_n} = \int_0^{\mathfrak{J}^l} \sum_\alpha \left(\frac{\partial \mathfrak{g}_\alpha}{\partial p_n} \right)_{i^l} \mathrm{d}\, i^l_\alpha. \tag{10}$$

Dies sind, der Anzahl der den Zusammenhang zwischen $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{J}^l$ charakterisierenden Parameter entsprechend, n Integralgleichungen zur Berechnung der Funktion $\mathfrak{g} = \mathfrak{g}(i^l)$. Sie treten an die Stelle der Koppeschen Gl. [16].

Für skalaren Zusammenhang $\mathfrak{g} = \lambda(|\,i^l\,|)\,i^l$ und wenn die Umwandlungsenergie f außer von der Temperatur nur von dem Funktionswert $\lambda(|\,\mathfrak{J}^l\,|)$ abhängt (dies entspräche dem Gorter-Casimirschen Modell, wenn λ mit der Zahl der Supraleitungselektronen verknüpft wird), läßt sich (10) schreiben

$$\frac{\partial f(T, \lambda(|\,\mathfrak{J}^l\,|))}{\partial \lambda(|\,\mathfrak{J}^l\,|)} \frac{\partial \lambda(|\mathfrak{J}^l|)}{\partial p_n} = \int_0^{\mathfrak{J}^l} \left(\frac{\partial (\lambda(i^l)\, i^l)}{\partial p_n} \right)_{i^l\,=\,\mathrm{const.}} \mathrm{d}\, i^l. \tag{10a}$$

Die weitere Behandlung dieser Gleichung setzt die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen $f(T, \lambda)$ und λ voraus und soll hier nicht weiter verfolgt werden.

[6] Bei Anwesenheit von Supraleitern angegeben von M. v. Laue, Z. Physik **125**, 517 [1949], allgemeiner, für nichtskalaren Zusammenhang zwischen $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{G}$, Theor. d. Supraleitg., 2. Aufl., § 14; f. d. nichtlineare Theorie: F. Beck, Z. Physik **129**, 246 [1951].

[7] F. Beck, l. c.[6], Gl. (2. 20).

Zähigkeit und molekularer Wirkungsdurchmesser des Fluors

Von E. U. Franck und W. Stöber

Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 822–823 [1952]; eingeg. am 10. Oktober 1952)

Die Zähigkeit gasförmigen Fluors bestimmte erstmals Kanda[1] zwischen 87 und 273°K. Hirschfelder, Bird und Spotz[2] (HBS) konnten die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit (η) einer Reihe gasförmiger Elemente wie z. B. Ne, Ar, H_2, N_2, O_2, Cl_2, Br_2, J_2 unter Verwendung des 12:6-Potentialmodells der intermolekularen Wechselwirkung von Lennard-Jones berechnen. Dagegen mißlang das Verfahren beim Fluor. Whalley und Schneider[3] wiederholten vor kurzem die Berechnung nach Fortlassen des ersten und letzten Meßwertes von Kanda (s. Abb. 1) und fanden einen Stoßdurchmesser der F_2-Molekel, der zwar kleiner als der des Chlors, aber größer als der des Sauerstoffs und etwa gleich dem des Stickstoffs ist. Um dies unerwartete Ergebnis zu prüfen, wurde die Zähigkeit von Fluor im Gaszustand in einem größeren Temperaturbereich neu bestimmt.

Die Messung geschah nach dem Prinzip der „schwingenden Scheibe"[4]. Der Apparat bestand im Gegensatz zu dem von Kanda benutzten ganz aus verschmolzenem Quarz. Die notwendigen Hähne und Schliffe enthielten nur durchfluoriertes Schmiermittel[5]. Das Fluor stammte aus der Elektrolyse von KF 3HF nach v. Wartenberg[6] und enthielt nach Reinigung durch Destillation 97,2% F_2 und 2,8% O_2.

T°K	η (Ar) in P·10⁷	η (F_2) in P·10⁷
90,0 ± 0,5	732	767 ± 10
169,3 ± 0,5	1372	1424 ± 18
200,0 ± 1,5	1601	1680 ± 25
289,1 ± 0,5	2211	2345 ± 24
327,1 ± 1,0	2432	2547 ± 23
426,7 ± 1,5	2997	3080 ± 45
471 ± 1,5	3231	3290 ± 60

Tab. 1. Gemessene $\eta(F_2)$-Werte (korrigiert bezügl. des O_2-Gehalts).

Die Fluormessungen wurden bei jeder Temperatur an Argonmessungen angeschlossen und die F_2-Werte auf deren Ergebnisse bezogen. Als Grundlage dienten die nach HBS[2] ausgeglichenen (Ar)-Messungen von Johnston und Grilly und von Trautz und Binkele[7]. Bezugswert war $\eta(\text{Luft}) = 1724 \cdot 10^{-7}$ Poise für trockene Luft bei 273°K. Tab. 1 bringt die bezüglich des Sauerstoffgehalts korrigierten Meßergebnisse zusammen mit den zur Auswertung benutzten Ar-Daten. Abb. 1 zeigt die neuen Werte und die nach HBS[2] berechnete ausgleichende Kurve zugleich mit den Ergebnissen von Kanda.

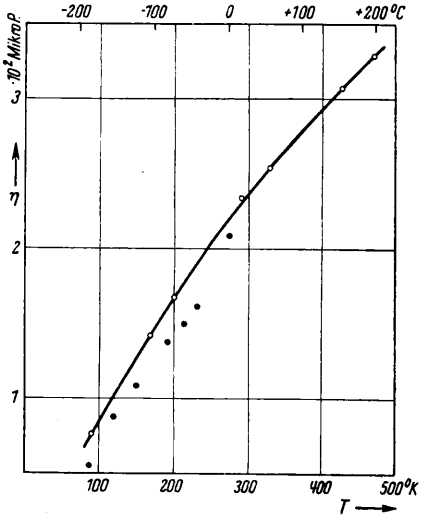


Abb. 1. Die Viskosität gasförmigen Fluors in Abhängigkeit von der Temperatur. o neue Messungen, • Messungen von E. Kanda, — ausgleichende Kurve, ber. nach H.B.S[2].

Aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit läßt sich leicht der Grenzwert des Stoßdurchmessers der Molekeln für sehr hohe Temperaturen, d_∞, ermitteln. Die Berechnung nach HBS[2] liefert d_0, d. h. diejenige mittlere endliche Entfernung der Teilchen voneinander, in der ihre gegenseitige potentielle Energie nach Durchlaufen der Lennard-Jones-Potentialmulde von der Tiefe ε/k gleich Null wird (k = Boltzmann-Konstante). Tab. 2 zeigt d_∞ sowie d_0 und ε/k für Fluor und seine Nachbarn[8]. Eingeklammert stehen die Werte nach Kanda. Der nach den neuen Messungen folgende Gang der d-Werte wird durch die Zahlen aus den kritischen Daten (d_{kr}) und auch durch die Polarisierbarkeiten bestätigt. Die unter Benutzung der neuen η-Messungen berechneten Werte für die Wärmeleitfähigkeit von Fluor-Gas stimmen zwischen 90 und 700°K

[1] E. Kanda, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 463 [1937].

[2] J. O. Hirschfelder, R. B. Bird u. E. L. Spotz, J. chem. Physics **16**, 968 [1948]; Chem. Reviews **44**, 205 [1949].

[3] E. Whalley u. W. G. Schneider, J. chem. Physics **20**, 657 [1952].

[4] Siehe etwa bei K. F. Herzfeld, Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Leipzig 1939 Bd. **3**, II S. 171 ff. sowie H. Braune, R. Basch u. W. Wenzel, Z. physik. Chem. Abt. A **137**, 176, 447 [1928].

[5] Dieses Schmiermittel verdanken wir der freundlichen Vermittlung von Herrn Dr. G. J. Szasz, London.

[6] Siehe H. v. Wartenberg bei G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chem. S. 118, Stuttgart 1951.

[7] H. L. Johnston u. E. R. Grilly, J. physic. Chem. **46**, 948 [1942]. M. Trautz u. E. Binkele, Ann. Physik (5) **5**, 561 [1930].

[8] Siehe auch Landolt-Börnstein, Physikal. Chem. Techn. Zahlenwerte 6. Aufl. **I**, 1 S. 369 [1950].

mit den früher gemessenen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten[9] überein.

	N_2	O_2	F_2	Cl_2	Br_2
d_χ in Å	3,22	3,02	2,96 (3,18)	3,68	3,80
d_0 in Å	3,68	3,43	3,37 (3,63)	4,12	4,17
d_{kr} in Å	3,13	2,93	2,9	3,45	
ε/k in °K	92	113	112 (115)	357	440

Tab. 2. Molekeldurchmesser für Fluor und seine Nachbarn; eingeklammerte Werte nach E. Kanda.

[9] E. U. Franck u. E. Wicke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 643 [1951], E. U. Franck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 636 [1951].

Experimentelle Einzelheiten sowie der Einfluß der Daten für den Stoßdurchmesser auf Wärmeleitfähigkeit, Selbstdiffusion und Polarisierbarkeit des Fluors sollen an anderer Stelle ausführlicher diskutiert werden.

Zusammenfassend zeigt sich, daß sich die Fluormolekel bezüglich ihrer Wirkungssphäre gut an N_2 und O_2 anschließt, sich aber stark vom Cl_2 unterscheidet. Von den bisher untersuchten mehratomigen Gasen besitzt nur Wasserstoff einen kleineren Stoßdurchmesser.

Herrn Prof. E. Wicke möchten wir für die Förderung unserer Arbeit vielmals danken.

Optische Wirkungsdurchmesser in Joddampfmischungen

Von Werner Luck

Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 823 [1952]; eingeg. am 14. Okt. 1952)

Kürzlich wurde in dieser Zeitschrift ein leicht anwendbares Verfahren angegeben, nach dem Linienbreiten von eng benachbarten Spektrallinien aus der Messung der Gesamtabsorption ermittelt werden können[1]. Diese Methode konnten wir an Bromdampf[2] und an Joddampf[3] erproben. Es wurden nun weiterhin nach diesem Verfahren die Linienbreiten der Jodlinien bei 150°C unter dem Zusatz einer Reihe einfacher Gase und organischer Dämpfe bestimmt. Unter Benutzung der einfachen Lorentzschen Stoßtheorie können daraus für diesen optischen Vorgang Wirkungsdurchmesser zwischen einem angeregten Jodmolekül und den verschiedenen zugesetzten Fremdmolekeln errechnet werden.

Bei einem Vergleich mit gaskinetischen Durchmessern zeigt sich für den Quotienten q aus optisch ermitteltem und gaskinetischem Durchmesser ein eindeutiger Zusammenhang mit den zwischenmolekularen Kräften. Dabei wurde für die gaskinetischen Durchmesser, wie häufig in der Literatur, das arithmetische Mittel aus den Einzeldurchmessern gewählt. Ein Vergleich mit bisherigen Beobachtungen der Absorptionslinien verschiedener Stoffe im ultravioletten, ultraroten und cm-Wellen Spektralgebiet zeigt für die von uns zugesetzten Fremdgase in allen diesen Fällen eine ähnliche Reihenfolge in der Überhöhung der optischen Durchmesser gegenüber den gaskinetischen. Berechnen wir für diesen Vergleich die gaskinetischen Durchmesser in den Mischungen nach der Sutherland-Gleichung, so werden die Unterschiede der Quotienten q für die einzelnen Fremdgase kleiner als nach der einfachen Abschätzung. Für das Wechselwirkungspotential zwischen zwei artfremden Molekeln wurde dabei das geometrische Mittel aus den Einzelpotentialen unter Heranziehung der exakten Gastheorie genommen. Wenn so auch für die gaskinetischen Größen die Wechselwirkungsenergien berücksichtigt sind, erhalten wir für die Quotienten q in den Joddampfmischungen folgende Werte:

J_2–He	J_2–H_2	J_2–Ne	J_2–N_2	J_2–Ar	J_2–CCl_4	J_2–C_6H_{12}	J_2–C_6H_6	J_2–$(C_2H_5)_2O$	J_2–C_5H_5N
$1{,}2_0$	$1{,}2_3$	$1{,}2_8$	$1{,}3_7$	$1{,}3_8$	$1{,}3_5$	$1{,}3_6$	$1{,}4_3$	$1{,}5_2$	$1{,}5_3$

Die etwas kleineren q-Werte für Mischungen mit He oder H_2 beruhen wohl teilweise darauf, daß, wie schon wiederholt festgestellt wurde, für diese beiden Gase ein kleinerer Abstoßungsexponent als 12, wie er oben benutzt wurde, gültig ist. Die höheren Quotienten q für die Benzol-, Äther- und Pyridin-Mischungen deuten auf die Besonderheiten der Lösungsmittel hin, die Jod mit brauner Farbe lösen. Dies hat kürzlich Mulliken[4] durch die Annahme von Anlagerungsverbindungen auf Grund von charge-transfer-Kräften gedeutet. Für die dort geforderte Beteiligung von Ionenzuständen bei der Anlagerung spricht unser Befund, daß im Ultrarotspektrum von Jod-Pyridinlösungen neue Linien auftreten, die den Raman-Linien der Pyridinionen in Pyridinhydrochloridlösungen ähneln.

Die ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse erfolgt in der Zeitschrift für Elektrochemie.

[1] W. Luck, Z. Naturforschg. **6a**, 191 [1951].

[2] G. Kortüm u. W. Luck, Z. Naturforschg. **6a**, 305 [1951].

[3] W. Luck, Z. Naturforschg. **6a**, 313 [1951].

[4] R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 811 [1952].

mit den früher gemessenen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten[9] überein.

	N_2	O_2	F_2	Cl_2	Br_2
d_χ in Å	3,22	3,02	2,96 (3,18)	3,68	3,80
d_0 in Å	3,68	3,43	3,37 (3,63)	4,12	4,17
d_{kr} in Å	3,13	2,93	2,9	3,45	
ε/k in °K	92	113	112 (115)	357	440

Tab. 2. Molekeldurchmesser für Fluor und seine Nachbarn; eingeklammerte Werte nach E. Kanda.

[9] E. U. Franck u. E. Wicke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 643 [1951], E. U. Franck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 636 [1951].

Experimentelle Einzelheiten sowie der Einfluß der Daten für den Stoßdurchmesser auf Wärmeleitfähigkeit, Selbstdiffusion und Polarisierbarkeit des Fluors sollen an anderer Stelle ausführlicher diskutiert werden.

Zusammenfassend zeigt sich, daß sich die Fluormolekel bezüglich ihrer Wirkungssphäre gut an N_2 und O_2 anschließt, sich aber stark vom Cl_2 unterscheidet. Von den bisher untersuchten mehratomigen Gasen besitzt nur Wasserstoff einen kleineren Stoßdurchmesser.

Herrn Prof. E. Wicke möchten wir für die Förderung unserer Arbeit vielmals danken.

Optische Wirkungsdurchmesser in Joddampfmischungen

Von Werner Luck

Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **7a**, 823 [1952]; eingeg. am 14. Okt. 1952)

Kürzlich wurde in dieser Zeitschrift ein leicht anwendbares Verfahren angegeben, nach dem Linienbreiten von eng benachbarten Spektrallinien aus der Messung der Gesamtabsorption ermittelt werden können[1]. Diese Methode konnten wir an Bromdampf[2] und an Joddampf[3] erproben. Es wurden nun weiterhin nach diesem Verfahren die Linienbreiten der Jodlinien bei 150°C unter dem Zusatz einer Reihe einfacher Gase und organischer Dämpfe bestimmt. Unter Benutzung der einfachen Lorentzschen Stoßtheorie können daraus für diesen optischen Vorgang Wirkungsdurchmesser zwischen einem angeregten Jodmolekül und den verschiedenen zugesetzten Fremdmolekeln errechnet werden.

Bei einem Vergleich mit gaskinetischen Durchmessern zeigt sich für den Quotienten q aus optisch ermitteltem und gaskinetischem Durchmesser ein eindeutiger Zusammenhang mit den zwischenmolekularen Kräften. Dabei wurde für die gaskinetischen Durchmesser, wie häufig in der Literatur, das arithmetische Mittel aus den Einzeldurchmessern gewählt. Ein Vergleich mit bisherigen Beobachtungen der Absorptionslinien verschiedener Stoffe im ultravioletten, ultraroten und cm-Wellen Spektralgebiet zeigt für die von uns zugesetzten Fremdgase in allen diesen Fällen eine ähnliche Reihenfolge in der Überhöhung der optischen Durchmesser gegenüber den gaskinetischen. Berechnen wir für diesen Vergleich die gaskinetischen Durchmesser in den Mischungen nach der Sutherland-Gleichung, so werden die Unterschiede der Quotienten q für die einzelnen Fremdgase kleiner als nach der einfachen Abschätzung. Für das Wechselwirkungspotential zwischen zwei artfremden Molekeln wurde dabei das geometrische Mittel aus den Einzelpotentialen unter Heranziehung der exakten Gastheorie genommen. Wenn so auch für die gaskinetischen Größen die Wechselwirkungsenergien berücksichtigt sind, erhalten wir für die Quotienten q in den Joddampfmischungen folgende Werte:

J_2–He	J_2–H_2	J_2–Ne	J_2–N_2	J_2–Ar	J_2–CCl_4	J_2–C_6H_{12}	J_2–C_6H_6	J_2–$(C_2H_5)_2O$	J_2–C_5H_5N
$1{,}2_0$	$1{,}2_3$	$1{,}2_8$	$1{,}3_7$	$1{,}3_8$	$1{,}3_5$	$1{,}3_6$	$1{,}4_3$	$1{,}5_2$	$1{,}5_3$

Die etwas kleineren q-Werte für Mischungen mit He oder H_2 beruhen wohl teilweise darauf, daß, wie schon wiederholt festgestellt wurde, für diese beiden Gase ein kleinerer Abstoßungsexponent als 12, wie er oben benutzt wurde, gültig ist. Die höheren Quotienten q für die Benzol-, Äther- und Pyridin-Mischungen deuten auf die Besonderheiten der Lösungsmittel hin, die Jod mit brauner Farbe lösen. Dies hat kürzlich Mulliken[4] durch die Annahme von Anlagerungsverbindungen auf Grund von charge-transfer-Kräften gedeutet. Für die dort geforderte Beteiligung von Ionenzuständen bei der Anlagerung spricht unser Befund, daß im Ultrarotspektrum von Jod-Pyridinlösungen neue Linien auftreten, die den Raman-Linien der Pyridinionen in Pyridinhydrochloridlösungen ähneln.

Die ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse erfolgt in der Zeitschrift für Elektrochemie.

[1] W. Luck, Z. Naturforschg. **6a**, 191 [1951].

[2] G. Kortüm u. W. Luck, Z. Naturforschg. **6a**, 305 [1951].

[3] W. Luck, Z. Naturforschg. **6a**, 313 [1951].

[4] R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 811 [1952].

ZUSAMMENFASSUNG AUS BAND 7b

Nachweis von radioaktivem Kohlenstoff mit der Szintillationsmethode [1]

Von W. Hanle [2], K. Hengst [3] und H. Schneider [2]

In der vorliegenden Arbeit wird radioaktiver Kohlenstoff (^{14}C) mit der Szintillationsmethode nachgewiesen. Die vorläufige Empfindlichkeitsgrenze beträgt 10^{-3} mC Mol CO_2. Zur Messung der β-Teilchen dient ein Anthracenschirm und ein P.S.E.V. vom Typ RCA 1 P 28. Em I 5311 oder RCA 5819. Durch Kühlung kann die Empfindlichkeitsgrenze verbessert werden. Die Szintillationsmethode wird mit der Zählrohrmethode verglichen.

[1] Vgl. diese Z. 7b, 633 [1952].

[2] Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen.

[3] Badische Anilin & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.

BESPRECHUNGEN

Introduction to Electronic Circuits. Von R. Feinberg. Verlag Longmans, Green and Co., London 1952. XIV, 163 S.; Preis geb. sh 18.—.

In der vorliegenden „Introduction to Electronic Circuits" werden die wichtigsten Röhrentypen und ihre wichtigsten Schaltungen nach Aufbau und Verwendungszweck kurz und klar beschrieben. Die theoretischen Zusammenhänge werden mit durchweg elementaren mathematischen Mitteln dargestellt und nur so weit geführt, wie sie für ein deutliches Verständnis der Vorgänge erforderlich sind. Besonders bemerkenswert sind die zahlreichen Anweisungen für praktische Übungen mit den beschriebenen Schaltungen und die gut ausgewählten „Numerical Problems", welche die rechnerische Behandlung einüben sollen. So ist dieses Büchlein nicht als ein rein rezeptiv zu benutzendes Lehrbuch gedacht, sondern als eine Anleitung zu sinnvollem selbständigem Rechnen und Experimentieren. Dem Studierenden der Physik und Elektrotechnik wird es eine wertvolle Hilfe sein, sich zu dem weitverzweigten und praktisch so sehr wichtigen Gebiet der Elektrotechnik einen Zugang zu verschaffen.

Wilhelm Fucks, Aachen.

Das Polarisationsmikroskop. Eine Einführung in die mikroskopische Untersuchungsmethodik durchsichtiger kristalliner Stoffe für Mineralogen, Petrographen, Chemiker und Naturwissenschaftler im allgemeinen. Von Conrad Burri. — Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Wissenschaften 25, Chemische Reihe, Band V, Verlag Birkhäuser, Basel 1950. 308 S.

Ein erster Teil ist den Grundbegriffen der Kristalloptik gewidmet. Es folgt die Beschreibung des Polarisationsmikroskops mit Zusatzapparaturen und der Herstellung mikroskopischer Präparate. Die geschilderten Untersuchungsmethoden umfassen solche im gewöhnlichen und polarisierten Licht. Im orthoskopischen Strahlengang können Interferenzerscheinungen und Schwingungszustände methodisch ausgewertet werden. Entsprechend werden beide Gebiete theoretisch und praktisch berücksichtigt. Die Untersuchungsmethoden in der konoskopischen Betrachtungsweise werden theoretisch und praktisch beleuchtet. Ein weiteres, für die Praxis sehr wichtiges Kapitel bringt die Bestimmung der Lichtbrechung nach der Immersionsmethode. Ein relativ kurzer Überblick über Drehtisch-Methoden folgt. Abschließend wird die Konstruktion und Berechnung der Auslöschungsschiefe für beliebige Flächen und Zonen zweiachsiger Kristalle gezeigt. Als wohltuend wird empfunden, daß viele Stereogramme, Diagramme u. ä. ohne Rücksicht auf den Verbrauch an Publikationsraum in genügender Größe abgebildet sind. Die einschlägige in- und ausländische Literatur ist bis zum Erscheinungsjahr weitgehend berücksichtigt.

Die vom Verfasser gewählte mathematische Darstellung der Zusammenhänge erleichtert dem Lernenden das Eindringen in den oft als spröd empfundenen Wissensstoff und vermittelt dem Fortgeschrittenen reiche Anregungen zum selbständigen Weiterarbeiten. Dem ausgezeichneten, sehr gut ausgestatteten Buch ist eine baldige Neuauflage zu wünschen.

Eine historische Richtigstellung sei gestattet. Die auf S. 235 P. Gaubert (1922) und R. C. Emmons (1929, 1943) zugeschriebene T-Variationsmethode zur Bestimmung von Brechungsquotienten wurde bereits 1912 von R. Nacken (Zbl. Mineralog. **1912**, 546) vorgeschlagen und 1918 zur Untersuchung von Mischkristallen zwischen NaCl und KCl ausführlich in Anwendung gebracht (R. Nacken, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl., S. 192—200 [1918].

Rudolf Mosebach, Tübingen.

Progress in Cosmic Ray Physics. Von J. G. Wilson, M. A., Ph. D., F. Inst. P. North Holland Publishing Company, Amsterdam 1952. 557 S. mit 26 Abb.; Preis geb. hfl 15.— .

Das Buch enthält acht verhältnismäßig unabhängige, aber in der Auswahl wohl aufeinander abgestimmte Beiträge über ebensoviele zum Teil recht weit gesteckte Teilgebiete. Die Autoren, durchweg aktive Forscher, entwerfen ein so weit als möglich abgerun-

detes Bild in kritischer und sehr knapper wissenschaftlicher Darstellung. Die dabei geübte Beschränkung auf die Hauptlinien der experimentellen Weiterentwicklung und kurze Diskussionen der augenblicklichen Lage machen das Buch zur Orientierung vorzüglich geeignet. Für den Fachmann sind ausführliche Tabellen, bereits normierte Kurven des Materials verschiedener Autoren und auch schöne Reproduktionen von Nebelkammerbildern und Spurenbildern von großem Wert. Man wird nur bedauern, daß das immerhin 15 Seiten umfassende Autorenverzeichnis am Schluß des Buches nicht wenigstens für einen gewissen Zeitraum vollständig ist. Sicher hat sich auch hier die raumbedingte „ziemlich drastische Auswahl" ausgewirkt, welche der Herausgeber im Vorwort erwähnt. Doch tröstet er uns mit dem sehr erfreulichen Hinweis auf kommende ergänzende Bände gleicher Art.

Die Kapitel schließen mit dem Stand 1951 ab, doch sind auch noch einige spätere Arbeiten nachträglich eingearbeitet. Nachstehend Verfasser und Titel der einzelnen Kapitel (ins Deutsche übertragen):

U. Camerini, W. O. Lock u. D. H. Perkins, Bristol, Analyse der energiereichen Kernprozesse in photographischen Emulsionen. C. C. Butler, Manchester, Instabile schwere Ultrastrahlungsteilchen. L. Michel, Kopenhagen, Kopplungseigenschaften von Nukleonen, Mesonen und Leptonen. B. Peters, Rochester, Die Natur der primären kosmischen Ultrastrahlung. H. V. Neher, California, Neuere Werte zu den geomagnetischen Effekten. G. Puppi u. N. Dallaporta, Padua, Das Gleichgewicht der verschiedenen Komponenten in der Atmosphäre. E. P. George, London, Beobachtungen an der Ultrastrahlung in großen Tiefen und ihre Deutung. H. Elliot, Manchester, Zeitliche Intensitätsschwankungen der kosmischen Ultrastrahlung.

A. Ehmert, Weißenau.

Cloud Chamber Photographs of the Cosmic Radiation. Von C. D. Rochester und J. G. Wilson. Verlag Pergamon Press Ltd., London 1952, VIII. 128 S. mit 123 Abb., Preis geb. £ 3.10.0.

Seit mehr als einem Jahrzehnt erfreut sich der „Atlas typischer Nebelkammerbilder" von Gentner, Maier-Leibnitz und Bothe jener besonderen Wertschätzung, die der fruchtbaren Gestaltung einer originellen Idee gebührt. Seine fortzeugende Kraft erweist sich in dem vorliegenden Werk, das — nach dem Vorwort der Autoren — durch die Revision des alten Atlas initiiert worden ist und ihn in vorbildlicher Weise auf dem Spezialgebiet der kosmischen Ultrastrahlung ergänzt. *„Only when all known types of events can be recognised will the hitherto unknown be detected"*. Dieser Satz aus dem reizvoll gehaltenen Geleitwort von P. M. S. Blackett kennzeichnet das Bedürfnis, dem die Auswahl der Bilder und ihre Kommentierung entsprechen wollen.

In seiner grundsätzlichen Gestaltung und Ausstattung, seinem Format und Umfang nach entspricht das neue Werk dem bewährten alten Atlas. Die Kommentare sind eher noch etwas ausführlicher gehalten und verraten ebenso die langjährige eigene Erfahrung der Autoren wie die Tradition der Blackettschen Schule in der Nebelkammertechnik.

Der Stoff ist in folgende Abschnitte gegliedert: I. *Technical features of operation*, II. *Electrons and cascade showers*, III. *Slow μ-mesons and their decay*, IV. *Nuclear disintegrations and interaction of secondary particles*, V. *T-Particles*, VI. *A heavy cosmic ray primary at 95.000 ft altitude*.

Abgesehen von Teil I, beginnen die einzelnen Abschnitte mit Pionieraufnahmen, dann folgen z. Tl. schon im alten Atlas verzeichnete klare Typenfälle und schließlich Varianten, die unter Anwendung modernster Technik gewonnen worden sind. Auf eindrucksvolle Details sei nur durch folgende Stichworte hingewiesen: Dichtliegende Elektronenkegel großer Luftschauer und Riesenkaskaden in Vielplattenkammern, Spuren von Elektronen und Mesonen seltener Brillanz bei Gasdrucken bis zu 150 at, speziell von Kernzertrümmerungen ausgelöste Aufnahmen *(Internal Control)* und aktuellste Beispiele vom Zerfall geladener und neutraler V-Teilchen.

Wenn auch die neue Sammlung besonders für die Klassifizierung eigener Aufnahmen des Spezialisten von großem Wert ist, so wird sie darüber hinaus auch weitere Kreise bis zu dem interessierten Laien hin ansprechen. Dieser wird sich vor allem neben einer auch ihm faßbaren Projektion subatomaren Geschehens, nicht zuletzt von ästhetisch-künstlerischen Elementen beeindrucken lassen, die — hier unverkennbar — überhaupt jeder genialen experimentellen Methode eigentümlich sind. G. Pfotzer, Weißenau.

Gegenwärtige Probleme und Aufgaben der Physik des festen Erdkörpers. Von H. Haalck. Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin-Nikolassee 1952. 84 S. mit 12 Abb., Preis DM 8.80.

Das Haalcksche Buch vermittelt einen kurzen, aber ausgezeichneten Überblick über die Hauptprobleme der heutigen Physik des Erdkörpers. Der erste Teil (16 S.) behandelt die Beschaffenheit des tiefen Erdinnern und führt den Leser von den verschiedenen Erfahrungstatsachen über Erdgestalt und physikalischen Zustand der Innenschichten ausgehend, ein in die heute noch lebhafte Diskussion über die stoffliche Natur des Erdinneren, die eng damit zusammenhängende Entstehungsgeschichte der Erde sowie die aus dem wahrscheinlich atomaren Zustand der Erdkernmaterie abzuleitenden Folgerungen elastischer und magnetischer Art. Der zweite Teil (35 S.): „Entwicklungsgeschichte der Erdkruste und ihr heutiger physikalischer Zustand" gibt einen Überblick über die verschiedenen „Krustenprobleme": Physikalisch-tektonische Fragen der Entwicklung, die Hauptprobleme der Seismik, der Isostasie u. a. m. Der dritte Teil (22 S.) ist den vordringlichsten heutigen Aufgaben der theoretischen und praktischen Geophysik gewidmet und behandelt die Probleme des Erdmagnetismus, die Form des Geoids sowie grundsätzliche und meßtechnische Fragen der angewandten Geophysik. Ein Schrifttumskatalog mit 76 Literaturhinweisen schließt das Ganze ab.

Das Werk vermittelt dem Leser eine ausgezeichnete Einführung in das Arbeiten und Denken des Geophysikers. Wenn der Verfasser seinem Vorwort entsprechend eine „Schau auf das Ganze" beabsichtigt, so darf dies als wohl gelungen bezeichnet werden! Das Büchlein wird sich deshalb rasch bei Lernenden und Lehrenden Freunde erwerben.

H. Israël, Buchau.

Leitfaden der Funkortung. Von Walter Stanner und Mitarbeitern. Elektron-Verlag, Garmisch-Partenkirchen 1952. 164 S. mit 85 Abb.; Preis kart. DM 8.50, geb. DM 12.—.

Die vor und vor allem während des letzten Krieges entstandenen Verfahren der Funkortung sind der Gegenstand des Buches. Neben den in Amerika und England entwickelten Methoden sind es die deutschen Anlagen, welche unter einem einheitlichen Prinzip, dem des Laufdreiecks (Primärstrahler, Sekundärstrahler, Aufpunkt), beschrieben werden. Das Buch will, ohne auf Einzelheiten der Entwicklung der Geräte einzugehen, einen Überblick über die geleistete Arbeit vermitteln. Dies ist den Verfassern recht gut gelungen. Der dem Kreis der Funkortung ferner Stehende erkennt, daß auch auf deutscher Seite wesentliche Beiträge zur Physik der Peilungsverfahren entstanden sind. Wesentlich für die Güte einer Ortung ist der Peilungsfehler, welcher bei einer Entwicklung auf etwa $\pm 0{,}015^0$ verringert werden konnte. Ein Sachverzeichnis am Ende des Buches würde den Gebrauch erleichtern.

H. Tischner, Tübingen.

Valence. Von C. A. Coulson. Oxford University Press, Oxford 1952. VII, 338 S. mit mehreren Abb.; Preis geb. sh 25.—.

Dieses Buch ist von einem Mathematiker und theoretischen Physiker für den Chemiker geschrieben. Es behandelt die chemische Valenz vom Standpunkt der Wellenmechanik aus. Es setzt keine Kenntnisse der Wellenmechanik voraus, sondern entwickelt die Welleneigenschaften des Elektrons und den statistischen Charakter seiner Ladungsdichte von Grund auf am Beispiel des Wasserstoffatoms, die Mehrelektronenprobleme an Hand des Hartreeschen Näherungsverfahrens. In den folgenden Hauptkapiteln werden die zwei- und mehratomigen Moleküle sowie die konjugierten und aromatischen Systeme behandelt. Weitere Kapitel befassen sich mit stereochemischen Fragen, mit den „gemischten" Eigenfunktionen, mit der Hyperkonjugation, mit der Wasserstoffbrückenbindung, mit den Metallen und den nichtmetallischen Molekül- bzw. Ionengittern. Ein besonderer Vorzug des Buches besteht darin, daß die beiden grundlegenden Näherungsmethoden der „molecular orbitals" nach Mulliken und der „valence bond theory" nach Heitler und London nacheinander entwickelt, miteinander verglichen und nebeneinander benutzt werden. Entsprechend dem Näherungscharakter dieser Methoden wird mehr Wert auf das qualitative Verständnis als auf die quantitative Rechnung gelegt, so daß auch der Chemiker in der Lage ist, ohne besondere mathematische Vorkenntnisse sowohl das Gemeinsame wie das Verschiedene dieser Methoden zu verstehen. Das Buch kann deshalb jedem Chemiker, der sich über die Grundlagen seiner Wissenschaft näher informieren will, aufs nachdrücklichste empfohlen werden, es dürfte von allen Versuchen, die moderne Entwicklung der Valenztheorie dem Chemiker nahezubringen, der bisher bestgelungene sein.

G. Kortüm, Tübingen.

Instrumentelle Mathematik für den Ingenieur. Von W. Meyer zur Capellen. Verlag Girardet, Essen 1952. 383 S. mit 190 Abb.; Preis geb. DM 27.80.

Während das Werk des Verfassers „Mathematische Instrumente" (B. A. Leipzig 1949) vor allem den Bau und die Konstruktionsgedanken darstellt, werden hier die praktischen Anwendungen instrumenteller Hilfsmittel bei mathematischen Aufgaben der naturwissenschaftlich-technischen Praxis dargestellt. Dabei ist Wert darauf gelegt herauszustellen, wie weit man mit einfachen Instrumenten für viele Zwecke kommen kann; Sonderinstrumente lassen sich oft entbehren, wenngleich sie bei häufig wiederkehrenden Aufgaben erhebliche Abkürzungen des Arbeitsgangs ermöglichen. Im einzelnen sind behandelt: Rechenstäbe und -walzen, Maschinenrechnen (kurz) und verschiedene Instrumente zur Integration (gerade dabei wird die Verwendbarkeit einfacher Instrumente verfolgt), bis zu harmonischen Analysatoren. Zahlreiche durchgeführte Beispiele machen das Buch zu einem handlichen, mathematischen Praktikum.

E. Ullrich, Gießen.

NACHRICHTEN

Battelle Memorial Institut

Am 31. Oktober 1952 fand die Grundsteinlegung zum *Batelle Memorial Institut für Deutschland e.V.*, Frankfurt a. Main, Rheingau-Allee 25 (Dechema-Haus) statt. Das unter Leitung von R. R. Adams stehende Institut soll industrielle Forschung auf vertraglicher Basis treiben und wird vermöge der Stiftung des 1923 verstorbenen Amerikaners Gordon Battelle auf einem von der Stadt Frankfurt zur Verfügung gestellten Gelände errichtet. Der erste Bauabschnitt bietet Raum zur Beschäftigung von 200 Mitarbeitern. Beginnend 1953, gewährt das Institut rund 50 Stipendien zur Unterstützung für den wissenschaftlichen Nachwuchs.

Adreßbuch der deutschen Chemiker

Das von der Gesellschaft Deutscher Chemiker herausgegebene Chemiker-Adreßbuch wird im kommenden Jahr in neuer Auflage erscheinen. Um es möglichst vollständig zu gestalten, werden alle in chemischen und verwandten Berufen Tätigen, gleichviel ob sie Mitglied der GDCh sind oder nicht, gebeten, ihre Anschrift zur kostenlosen Aufnahme in das Adreßbuch mitzuteilen. Das dafür erforderliche Formular wird von der Geschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Grünberg (Hessen), oder dem Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim (Bergstraße), auf Anforderung zugesandt.

Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck H. Laupp jr Tübingen

Sachverzeichnis

Das Sachverzeichnis umfaßt Originalarbeiten, Notizen (N), Berichte (B) und Zusammenfassungen aus Band 7b (Z). Bezüglich des übrigen Inhalts wird auf das Inhaltsverzeichnis, Seite III, verwiesen.

Akustik s. a. Ultraschall

Zur Frage nach dem Impuls einer Schallwelle. A. Schoch 273

Apparatives

Einfache Van de Graaff-Generatoren mit doppelter Randbeladung. A. Flammersfeld und G. Weber 161

Ein Thermostat zur Erreichung von 50° abs ohne Benutzung von flüssigem Wasserstoff. E. Justi 692

Eine Ionenquelle. D. Kamke 341

Neues, hochempfindliches Differentialrefraktometer. G. V. Schulz, O. Bodmann und H. J. Cantow 760

Astrophysik s. a. Kosmische Strahlung

Über den Schweif des Kometen Halley im Jahre 1910. L. Biermann 127

Vergleich solarer Erscheinungen mit der Veränderlichkeit von Sternen in Gasnebeln. H.-J. Binge 440

Lokalisierung der Bartels'schen M-Gebiete. A. Bruzek 708

Das kontinuierliche Emissionsspektrum der Sonnenkorona im fernen Ultraviolett und bei weichen Röntgenstrahlen. G. Elwert . . . . (N) 202

Über die Ionisations- und Rekombinationsprozesse in einem Plasma und die Ionisationsformel der Sonnenkorona. G. Elwert 132

Verallgemeinerte Ionisationsformel eines Plasmas. G. Elwert 703

Die Entwicklung einer um einen Zentralkörper rotierenden Gasmasse. I. Lösungen der hydrodynamischen Gleichungen mit turbulenter Reibung. R. Lüst 87

Zur thermischen Emission der Sonnenkorona im Wellenlängenbereich zehn Zentimeter bis zehn Meter. A. Reule 234

Der Rotationszustand der Sonne. St. Temesváry 103

Zur Entwicklung einer rotierenden Gasmasse. E. Trefftz 99

Turbulenz und Temperatur der Sonnenchromosphäre. A. Unsöld 121

Elektrochemie

Über die Natur der bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen primär entstehenden Radikale. L. Holleck 282

Über die elektrochemische Potentialbildung an der Grenzfläche Metall Elektrolyt. W. Lorenz 750

Die Durchtrittsüberspannung an Redoxelektroden bei mehreren aufeinanderfolgenden potentialbestimmenden Schritten. K. J. Vetter 328

Elektronen

Die Einzelstreuung von Elektronen an Atomkernen. E. Kinzinger und W. Bothe 390

Diskrete Energieverluste von 35-keV-Elektronen bei Wechselwirkung mit Atomen und Molekülen. G. Möllenstedt 465

Einfluß der Absorption auf die Ausbildung der Kikuchi-Bänder und die Hell-Dunkel-Struktur der Gitterquelleninterferenzen. H. Pfister . . 499

Über zweidimensionale Elektroneninterferenzen bei Durchstrahlung dünner Metallschichten. H. Raether . . . . . (N) 210

Beobachtungen an Eisenspitzen im Feldelektronenmikroskop. H.-W. Schleicher 471

Über günstige Betriebszustände des Elektronenzyklotrons. Chr. Schmelzer 808

Über die Streuung von schnellen Elektronen. P. Urban und H. Mitter . . . . . (N) 818

Festkörper

Über gittertheoretische Berechnung der Energie von Störstellen in einfachen Ionenkristallen. P. Brauer 372

Über den Einbau von Mn-Ionen in NaCl und KCl. P. Brauer 741

Zur Frage der Röntgendosimetrie mit Festkörpern. I. Broser, H. Oeser und R. Warminsky 351

Über die Entstehung von Versetzungen. P. Fischer und A. Kochendörfer 735

Ersatzpotentiale mit verwandtem Eigenwertspektrum in Schrödinger-Gleichungen. E. Fues und H. Statz 2

Quantenmechanik der kubisch raumzentrierten Strukturen der Übergangsmetalle. K. Ganzhorn . . . . . (N) 291

Zur Theorie der inneren Feldemission. J. Homilius . . . . . (N) 290

Energiebänder und Zwischenbandterme im gestörten Kronig-Potential. B. Kockel 10

Die Struktur der Hochtemperatur-Modifikationen des CuBr und CuJ. J. Krug und L. Sieg . 369

Einfluß der Absorption auf die Ausbildung der Kikuchi-Bänder und die Hell-Dunkel-Struktur der Gitterquelleninterferenzen. H. Pfister (N) 499

Struktur des amorphen Selens. H. Richter, W. Kulcke und H. Specht 511

Beobachtungen an Eisenspitzen im Feldelektronenmikroskop. H.-W. Schleicher 471

Strukturänderungen an Kristallen durch Beschuß mit α-Teilchen. B. Stech 175

Flüssigkeiten

Der Kerr-Effekt in Onsager-Flüssigkeiten. G. Klages 669

Die elektrischen Dipolmomente in der homologen Reihe der 4-4'-Di-n-alkoxyazoxybenzole. W. Maier und G. Baumgartner 172

Gasdynamik

Eine neue Methode zur Anreicherung von Isotopen im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung. H. D. Beckey und W. E. Groth 474

Der Einfluß von Zweierstößen auf die molekulare Gasströmung. I. Lange, kreiszylindrische Röhre. J. W. Hiby und M. Pahl 533

Der Einfluß von Zweierstößen auf die molekulare Gasströmung. II. Spaltkanal zwischen ebenen Platten; Lochblende; kurze Röhre; poröses Medium. J. W. Hiby und M. Pahl 542

Experimentelle Untersuchungen am Ranque-Wirbelrohr. K. Schmidt 480

Gasentladungen

Messung der Anlagerungswahrscheinlichkeit von Elektronen an Sauerstoff mittels einer Laufzeitmethode. A. Doehring 253

Die Geschwindigkeit des Kathodenstrahls eines Quecksilberdampf-Niederdruckbogens. H. Nöske und E. Schmidt 677

Über chemische Reaktionen als Folge der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung (Toluol, Benzol, Ammoniak). H. Schüler und V. Degenhart 753

Geophysik s. a. Ionosphäre

Zur Frage der Sauerstoff- und Wasserdampf-Bilanz der Atmosphäre. H. Lettau 270

Eine Bemerkung zur Geoid-Undulation. E. Milkutat . . . . . (N) 290

Weitere Bestimmungen der vertikalen Ozonverteilung bei Mondfinsternissen. H.-K. Paetzold 325

Zur Berechnung der Gleichgewichtsmenge β-aktiven Kohlenstoffes in der Atmosphäre aus Daten über Ultrastrahlungsneutronen. G. Pfotzer . . 145

Halbleiter

Über die Störstellen- und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen I. E. Justi und G. Lautz 191

Über die Störstellen- und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen II. E. Justi und G. Lautz 602

Thermokraftmessungen an Kupferoxydul bei hohen Temperaturen. H. Müser und H. Schilling . . . . . (N) 211

Quantenstatistische Behandlung des inneren Photoeffekts. H. Müser 729

Über neue halbleitende Verbindungen. H. Welker 744

Ionosphäre

Über die strahlungslosen Eigenschwingungen einer leitenden Kugel, die von einer Luftschicht und einer Ionosphärenhülle umgeben ist. W. O. Schumann 149

Über die Dämpfung der elektromagnetischen Eigenschwingungen des Systems Erde – Luft – Ionosphäre. W. O. Schumann 250

Kernphysik, experimentelle

Neutronennachweis mit Bortrimethyl und Untersuchung der B^{10} (n, α) Li^7-Reaktion. U. H. Hauser 781

Die Halbwertszeit der RaE. F. Begemann und F. G. Houtermans . . . . . (N) 143

Nachtrag zu der Arbeit „Die Halbwertszeit des RaE". F. Begemann und F. G. Houtermans . . . . . (N) 783

Einfache Van de Graaff-Generatoren mit doppelter Bandbeladung. A. Flammersfeld und G. Weber 161

^{75}Germanium, ein neues Kern-Isomer von T = 42 sec Halbwertszeit. A. Flammersfeld . . (N) 295

Zwei Fälle von Isomerie bei Palladium. A. Flammersfeld . . . . . (N) 296

^{55}Cr, ein neues Chrom-Isotop mit T = 3,52 min Halbwertszeit. A. Flammersfeld und W. Herr 649

Der radioaktive Zerfall des ^{131}Tellur. K. Geiger 579

Die Temperaturabhängigkeit des Streuquerschnittes gebundener Protonen für langsame Neutronen. W. Guber 725

Nachweis von radioaktivem Kohlenstoff mit der Szintillationsmethode. W. Hanle, K. Hengst und H. Schneider . . . . . (Z) 824

Über die Verteilung der radioaktiven Rückstoßatome in verschiedenen Rhenium-Salzen, und über die Gewinnung eines Radio-Rhenium-Präparates von höchster spezifischer Aktivität. W. Herr . . . . . (Z) 302

Zuordnung der Massenzahl 188 zum 18 min-Re-Kernisomer auf chemischem Wege. W. Herr (N) 819

Eine Ionenquelle. D. Kamke 341

Über die Einsatzspannung von Zählrohren. K. H. Lauterjung 344

Natürliche Radioaktivität von Wismut. W. Riezler und W. Porschen . . . . . (N) 634

Strukturänderungen an Kristallen durch Beschuß mit α-Teilchen. B. Stech 175

Kernphysik, theoretische

Über die Ionisation und den Energieverlust eines ionisierenden relativistischen Teilchens in polarisierbarem Material. P. Budini 722

Die Bindungsenergien und Massen der Atomkerne A = 17 bis A = 32. U. Cappeller . . . 573

Mesontheorie und Spin-Bahnkopplung im Kern. H. Gaus 44

Zum Spektrum der Verdampfungsneutronen. G. Lüders 39

Die Lebensdauer isomerer Kerne. B. Stech . . 401

Nichtlineare Terme in Meson-Gleichungen. W. E. Thirring 63

Kosmische Strahlung s. a. Astrophysik, Geophysik

Der Barometereffekt großer Luftschauer. A. Citron 712

Analyse von zwei σ-Sternen. B. Cougnet, J. Roederer und P. Waloschek 201

Über den Zerfall der V⁰-Teilchen. M. Deutschmann . . . . . (N) 142

Über den Ursprung der Einzelspuren mit großer Korndichte von Höhenstrahlteilchen in photographischen Platten. H. Garski 565

Neutronenerzeugung in Blei durch kosmische Strahlung. H. Hogrebe 772

Zur Theorie der Vielfachstreuung geladener Teilchen. G. Molière und F. Sauter 280

Beobachtung eines μ-Mesons mit kurzer Reichweite. W. Riezler und A. Rudloff 570

Über die Absorption der Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in −21° geomagnetischer Breite. J. G. Roederer 765

Zur Theorie der Vielfachstreuung geladener Teilchen. F. Sauter und H. Wanke 33

Erzeugung von Ultrastrahlung in stellaren elektromagnetischen Feldern. A. Schlüter 136

Die Absorption der Nukleonenkomponente der kosmischen Strahlung in Luft zwischen Seehöhe und 4000 m. M. Teucher 61

Das 3. und 4. Maximum der Schauerkurve. H. Thurn . . . . . (N) 497

Lumineszens

Zur Frage der Röntgendosimetrie mit Festkörpern. J. Broser, H. Oeser und R. Warminsky 351

Polarisation der Fluoreszenz dissoziierender Moleküle. W. Hanle und A. Scharmann . (N) 635

Magnetismus

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung IX. Die Atomwärme des Kobalts bei Temperaturen zwischen 15 und 270°K. K. Clusius und L. Schachinger 185

Magnetische Messungen an Eisenamalgam zur Frage: Ferromagnetismus und Korngröße. A. Mayer und E. Vogt 334

Über die Darstellung des Feldes eines Diracschen magnetischen Singulettpoles durch ein Vektorpotential. Th. Neugebauer 154

Zur Theorie der Sättigungsmagnetisierung in binären ferromagnetischen Legierungen. H. Statz 506

Makromoleküle

Die Bestimmung von Relaxationszeiten aus der Rückprallelastizität. E. Jenckel und E. Klein 619

Über die Lösungswärme von Gläsern, insbesondere der hochmolekularen Stoffe. E. Jenckel und K. Gorke 630

Über die Entmischung von Lösungen des Polymethacrylesters II. E. Jenckel und J. Delahaye 682

Die Berechnung freier Schwingungen nach der Maxwellschen Theorie. E. Klein und E. Jenckel 305

Über die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur bei Hochpolymeren. E. Klein und E. Jenckel 800

Massenspektroskopie

Stoßdissoziation von Ionen in Massenspektrographen. A. Henglein 165

Einige Beobachtungen über die Dissoziationsspektren von Ionen. A. Henglein . . . (N) 208

Ein Vergleich der Massenspektren einfach und doppelt geladener Ionen von Kohlenwasserstoffen. A. Henglein . . . . . (N) 297

Massenspektrometrische Bestimmung des Ionisierungspotentials von schwerem Ammoniak ND_3. H. Neuert . . . . . (N) 293

Massenspektrometrische Untersuchung von SH_2, SeH_2, PH_3, SiH_4 und GeH_4. H. Neuert und H. Clasen 410

Metalleitfähigkeit s. a. Supraleitung

Ein Thermostat zur Erreichung von 50° abs ohne Benutzung von flüssigem Wasserstoff. E. Justi 692

Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen I. H. Koppe 17

Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen I. H. Koppe 156

Molekülbau s. a. Spektren, Flüssigkeiten

Die Dissoziation des Schwefeldampfes II. H. Braune und E. Steinbacher 486

Zähigkeit und molekularer Wirkungsdurchmesser des Fluors. E. U. Franck und W. Stöber. (N) 822

Quantentheorie des N_2-Moleküls. I. Problemstellung und Grundlagen der durchzuführenden Untersuchungen. Das N_2-Molekül als Sechselektronenproblem. H.-J. Kopineck 22

Quantentheorie des N_2-Moleküls. II. Behandlung des N_2-Moleküls als Zehnelektronenproblem. H.-J. Kopineck 314

Zweizentrenwechselwirkungsintegrale mit 2p- und wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen. H.-J. Kopineck 785

Die Berechnung der Lichtabsorption der Acene mit Hilfe des verzweigten Elektronengasmodells von H. Kuhn. H.-H. Perkampus 594

Optische Wirkungsdurchmesser in Joddampfmischungen. W. Luck . . . . . (N) 823

Photochemie

Über die Intensitätsabhängigkeit der Quantenbilanz photochemischer Prozesse. K. H. Haußer und U. Wegner 493

Quantentheorie

Ein für die Quantenmechanik bemerkenswerter Satz der Korrelationsrechnung. F. Bopp . . . 82

Formale Korrespondenz, Faktorenreihenfolge und Poisson-Klammern. R. Haag 207

Der korrespondenzmäßige Zugang zur Quantentheorie der Wellenfelder. H. Volz 70

Eine Frage über die Rolle der quadratischen Metrik in der Physik. C. F. von Weizsäcker (N) 141

Relativitätstheorie (klassisch)

Beiträge zur Feldmechanik. E. Groschwitz . 458

Über die Erhaltungssätze der Physik. P. Jordan 78

Über die Erhaltungssätze der Physik II. P. Jordan 701

Avancierte und retardierte Lösungen verallgemeinerter Feldgleichungen. H. Lehmann und H. Steinwedel . . . . . (N) 204

Begründung der Speziellen Relativitätstheorie aus der Hamiltonschen Mechanik. W. Macke . 76

Zur Darstellung physikalischer und geometrischer Größen durch Welttensoren 1. und 2. Stufe. T. Schlomka 637

Zum Energie-Impuls-Tensor linearer, klassischer Feldtheorien. A. Schoch und H. Steinwedel 66

Zur Massenstabilität des Elektrons in linearen Verallgemeinerungen der klassischen Elektrodynamik. H. Steinwedel 205

Über den g-Faktor des Elektrons nach der klassischen Feldmechanik. L. Waldmann 645

Relativistische Quantentheorie

Zur korrespondenzmäßigen Theorie der Spinwellengleichungen. R. Haag 449

Wie kann die unitäre Feldtheorie Strahlungsemission, Selbstenergie und Lambshift erklären? G. Ludwig 248

Bemerkung zum Einsetzen von Selbstenergie-Graphen in äußere Linien. G. Lüders . . (N) 206

π-Mesonen und quantisierte Feldtheorien. G. Lüders, R. Oehme und W. E. Thirring 213

Zerfall neutraler Mesonen. R. Oehme 55

Zur Begründung der Masse-Ladungs-Renormalisierung und ihre Anwendung auf das Maxwell-Feld. H. Salecker 381

Über die Natur von Masse und Ladung des Elektrons. H. Salecker . . . . . (N) 633

„Runaway-Solutions" und Quantenelektrodynamik. H. Steinwedel . . . . . (N) 292

Zur Theorie des Elektrons III. W. Wessel . . . 583

Röntgenstrahlen

Zur Frage der Röntgendosimetrie mit Festkörpern. I. Broser, H. Oeser und R. Warminsky 351

Spektren s. a. Molekülbau

Über die Absorptionsspektren der Chinone. H. Hartmann und E. Lorenz 360

Über ein Spektrum im Sichtbaren beobachtet bei Acetylen, Äthylen und aromatischen Molekülen. H. Schüler und L. Reinebeck 285

Über das Auftreten von gemeinsamen Bruchstücken (mehratomige Radikale?) bei Benzolderivaten in der Glimmentladung. 1. Mitt. Über das V-Spektrum der Monoderivate des Benzols. H. Schüler, L. Reinebeck und R. Köberle 421

Über das Auftreten von gemeinsamen Bruchstücken (mehratomige Radikale?) bei Benzolderivaten in der Glimmentladung. 2. Mitt. Über das Auftreten von Bruchstückleuchten bei disubstituiertem Benzol. H. Schüler, L. Reinebeck und R. Köberle 428

Das Raman-Spektrum des *p*-Benzochinons. H. Stammreich und R. Forneris 756

Statistische Mechanik

Ein für die Quantenmechanik bemerkenswerter Satz der Korrelationsrechnung. F. Bopp . . . 82

Statistische Mechanik der Phasenumwandlungen II. Umwandlungen höherer Ordnung. A. Münster 613

Supraleitung

Zur phänomenologischen Theorie der Supraleitung. F. Beck . . . . . (N) 820

Volumenänderung von Supraleitern. H. Koppe . . . . . (N) 445

Thermodynamik

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung IX. Die Atomwärme des Kobalts bei Temperaturen zwischen 15 und 270° K. K. Clusius und L. Schachinger 185

Der osmotische Druck im Schwerefeld. H. Lang . . . . . (N) 299

Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit reagierender fluider Mischungen. J. Meixner 553

Trennverfahren

Das chemische Isotopentrennverfahren als Rektifikationsproblem. E. W. Becker und K. Bier 651

Erfahrungen mit einer chemischen Austauschanlage zur Anreicherung von ^{13}C. E. W. Becker, K. Bier, S. Scholz und W. Vogell 664

Eine neue Methode zur Anreicherung von Isotopen im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung. H. D. Beckey und W. E. Groth 474

Die Trennung binärer Gemische. A. Klemm . . 417

Der Isotopieeffekt der elektrolytischen Wanderung von Zink-Ionen in geschmolzenem Zinkbromid. A. Klemm, E. Lindholm und A. Lundén 560

Ein neues Verfahren bei der Trennung von gelösten Stoffen durch Thermodiffusion in der Flüssigkeit. H. Korsching . . . . . (Z) 144

Ultraschall

Die Absorption von Ultraschall in verdünnten Lösungen von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff. W. Maier und A. Mez . . . . . (N) 300

Wellen

Die Rolle der Ausstrahlungsbedingung bei komplexer Wellenzahl und ihre Bedeutung für das Problem der Oberflächenwelle. A. Haug . . . 501

Die Kantenbedingung in der Beugungstheorie elastischer Wellen. A.-W. Maue 387

Autorenverzeichnis

Die Seitenzahlen von Originalarbeiten und Notizen sind in Steildruck, diejenigen der übrigen Beiträge sind *kursiv* gesetzt.

Baumgartner, G. 172
Beck, F. 820
Becker, E. W. 651, 664
Beckey, H. D. 474
Begemann, F. 143, 763
Behrens, H. *212*, *500*
Bier, K. 651, 664
Biermann, L. 127
Binge, H. J. 440
Bodmann, O. 760
Bopp, F. 82
Bothe, W. 390
Brauer, P. 372, 741
Braunbek, W. *571*, *636*
Braune, H. 486
Broser, I. 351
Bruzek, A. 708
Budini, P. 722

Cantow, H.-J. 760
Cappeller, U. 573
Citron, A. 712, *763*
Clasen, H. 410
Clusius, K. 185
Cougnet, B. 201

Degenhart, V. 753
Dehlinger, U. *380*
Delahaye, J. 682
Doehring, A. 253

Ehmert, A. *824*
Elwert, G. 202, 432, 703

Fischer, P. 735
Flammersfeld, A. 161, 295, 296, 649
Forneris, R. 756
Franck, E. U. 822
Fucks, W. *824*
Fues, E. 2

Ganzhorn, K. 291
Garski, H. 565
Gaus, H. 44
Geiger, K. 579
Gorke, K. 630
Groschwitz, E. 458
Groth, W. E. 474
Guber, W. 725

Haag, R. 207, 449
Hanle, W. 635, *824*
Hartmann, H. 360
Haug, A. 501
Hauser, U. H. 781
Hausser, K. H. 493
Hellmig, G. *572*
Henglein, A. 165, 208, 297
Hengst, K. *824*
Herr, W. *302*, 649, 819
Heywang, W. *302*
Hiby, J. W. 533, 542
Hönl H. *446*
Hogrebe, K. 772
Holleck, L. 282
Homilius, J. 290
Houtermans, F. G. 143, 763

Israël, H. *699*, *825*

Jenckel, E. 305, 619, 630, 682, 800
Jordan, P. 78, 701
Justi, E. 191, *200*, 602, 692

Kamke, D. 341
Kinzinger, E. 390
Klages, G. 669
Klein, E. 305, 619, 800
Klemm, A. 417, 560, *571*, *699*, *700*, *764*
Kochendörffer, A. 735
Kockel, B. 10
Köberle, R. 421, 428
Kohler, M. *200*
Kopineck, H.-J. 22, 311, 785
Koppe, H. 17, 156, 445
Korsching, H. *144*
Kortüm, G. *446*, *500*, *826*
Kossel, W. *699*
Krug, J. 369, *445*
Kulcke, W. 511

Lang, H. 299
Lauterjung, K. H. 344
Lautz, G. 191, *200*, 602
Lehmann, H. 204
Lettau, H. 270
Lindholm, E. 560
Lorenz, E. 360
Lorenz, W. 750
Luck, W. *447*, *447*, *700*, 823
Ludwig, G. 248
Lüders, G. 39, 206, 213
Lüst, R. 87
Lundén, A. 560

Macke, W. 76
Maier, W. 172, 300
Maue, A.-W. 387
Mayer, A. 334
Meixner, J. *380*, 553
Menzel, E. *572*
Mez, A. 300
Milkutat, E. 290
Mitter, H. 818
Möllenstedt, G. 465
Molière, G. 280, *571*
Mosebach, R. *764*, *824*
Münster, A. 613
Müser, H. 211, 729

Neuert, H. 293, 410
Neugebauer, Th. 154
Nöske, H. 677

Oehme, R. 55, 213
Oeser, H. 351

Paetzold, H.-K. 325
Pahl, M. 533, 542
Perkampus, H.-H. 594
Pfister, H. 499
Pfotzer, G. 145, *825*
Porod, G. *447*
Porschen, W. 634

Raether, H. 210
Reichel, G. *448*
Reinebeck, L. 285, 421, 428
Reule, A. 234
Richter, H. 511
Riezler, W. 570, 634
Roederer, J. 201, 765
Rößler, F. *302*
Rudloff, A. 570
Ryde, N. *500*

Salecker, H. 381, 633
Sauter, F. 33, 280
Schachinger, L. 185
Scharmann, A. 635
Schilling, H. 211
Schleicher, H.-W. 471
Schlomka, T. 637
Schlüter, A. 136
Schmelzer, Ch. 808
Schmidt, E. 677
Schmidt, K. 480
Schneider, H. *824*
Schoch, A. 66, 273
Scholz, S. 664
Schubert, K. *212*, *303*, *304*
Schüler, H. 285, 421, 428, 753
Schulz, G. V. 760
Schumann, W. O. 149, 250, *448*, *448*, *572*, *572*
Sieg, L. 369, *445*
Specht, H. 511
Stammreich, H. 756
Statz, H. 2, 506
Stech, B. 175, 401
Steinbacher, E. 486
Steinwedel, H. 66, 204, 205, 292
Stöber, H. 822

Temesváry, St. 103
Teucher, M. 61
Thirring, W. E. 63, 213, *379*
Thurn, H. 497
Tischner, H. *826*
Trefftz, E. 99

Ullrich, E. *302*, *303*, *448*, *700*, *826*
Unsöld, A. 121
Urban, P. 818

Vetter, K. J. 328
Vogell, W. 664
Vogt, E. 334
Volz, H. 70

Waldmann, L. 645
Waloschek, P. 201
Wanke, H. 33
Warminsky, R. 351
Weber, G. 161
Wegner, U. 493
Weizsäcker, C. *1*, 141
Welker, H. 744
Weller, A. H. *380*
Wessel, W. 583